

## **Preparasi dan Karakterisasi Permukaan Elektroda Berlapis Titanium Dioksida Nanopartikel Menggunakan Atomic Force Microscopy**

**Muh. Nurdin<sup>1)</sup>\***

*1) Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Haluoleo, Kendari, 93232, Indonesia*

### **Abstract**

*Preparation and characterization of electrode surface coated by titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticle has been investigated by Atomic Force Microscopy (AFM). Nanoparticle thin film of TiO<sub>2</sub> was prepared by applying the sol-gel dip-coating technique by means of titanium tetraisopropoxide (TTIP). The resulting of AFM characterization showed that roughness and particle size are 1.596 nm and 9.8 nm, respectively. This result is suitable for practical application as electrode in photoelectrocatalytic system.*

*Keywords: Nanoparticle, AFM, TiO<sub>2</sub>, characterization*

*Received: 19 April 2011*

*Accepted: 30 June 2011*

### **Abstrak**

*Telah dilakukan penelitian tentang preparasi dan karakterisasi permukaan elektroda berlapis nanopartikel titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) dengan menggunakan Atomic Force Microscopy (AFM). Lapis tipis nanopartikel TiO<sub>2</sub> telah dipreparasi dengan menerapkan metode Sol-Gel Dip-Coating menggunakan titanium tetraisopropoksida (TTIP). Hasil karakterisasi AFM menunjukkan roughness 1,596nm dan ukuran partikel 9,8 nm. Hasil yang diperoleh cocok secara praktis untuk penggunaan sebagai elektroda dalam sistem fotoelektrokatalitik.*

**Kata kunci:** *Nanopartikel, AFM, TiO<sub>2</sub>, karakterisasi.*

*Diterima: 19 April 2011*

*Disetujui untuk dipublikasikan: 30 Juni 2011*

---

*\*Penulis Korespondensi/corresponding author: Telp. +62 401 3191929 Fax. +62 401 3190496  
E-mail: mnurdin06@yahoo.com*

## 1. Pendahuluan

Semikonduktor titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) digunakan secara luas sebagai fotokatalis, karena bersifat inert secara kimia maupun biologi, non toksik, dan tidak mahal [1-3]. Pada perkembangan penelitian awal,  $\text{TiO}_2$  digunakan sebagai fotokatalisis dalam sistem suspensi. Pada saat ini penggunaan  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalisis banyak dilakukan dalam bentuk lapisan tipis, yaitu dengan mengimmobilisasikan  $\text{TiO}_2$  pada bermacam-macam material pendukung, di antaranya fiber, pelat titanium, dan gelas silica [4-6].  $\text{TiO}_2$  terilluminasi adalah satu diantara oksidan yang paling kuat oleh karena tingginya potensial oksidasi dari *holes* yang terbentuk pada pita valensi oleh fotoeksitasi. Keaktifan fotokatalisis yang dimiliki, sifat kimia dan stabilitas fotokimia, dan kemampuan oksidasi yang sangat tinggi,  $\text{TiO}_2$  menjadi pilihan para peneliti untuk mengembangkan berbagai metode yang didasarkan pada fotoelektrokatalisis untuk melihat sifat elektrokimia dari senyawa organik [7-10].

Sejumlah catatan riset dalam bidang fotoelektrokatalisis telah dilaporkan, dan banyak aspek fundamental yang dilibatkan dalam proses oksidasi fotoelektrokatalisis masih menyisakan ketidakjelasan [11-14].

Pada saat ini, kebanyakan artikel penelitian yang dipublikasikan pada bidang fotoelektrokatalisis ini berfokus pada studi sifat fotokatalisis dari satu atau lebih tipe senyawa organik. Sifat fotokatalisis dari senyawa yang berbeda juga telah dipelajari, tetapi sering dalam kondisi berbeda dengan metode yang berbeda [15-17]. Hal ini membuat sangat sulit untuk menggambarkan kesimpulan informasi dari laporan sebagai petunjuk umum untuk meningkatkan kinerja dari sistem fotoelektrokatalisis yang ada [18-22]. Bahkan dalam upaya mengembangkan sistem fotoelektrokatalisis barupun, data yang ada tidak dapat dibandingkan dan dijadikan sebagai acuan pengembangan. Situasi ini dapat ditandai pada kurangnya methodology penelitian yang tersedia. Pada saat ini, tidak ada metodologi sistematis yang dapat digunakan untuk mengevaluasi secara objektif kinerja dari fotoelektrokatalis untuk mempelajari sifat-sifat dari senyawa organik.

Kenyataan yang diuraikan di atas memberikan arah perlunya karakterisasi secara sistematis permukaan elektroda berlapis nanopartikel  $\text{TiO}_2$  yang telah difabrikasi sebagai evaluasi awal dari serangkaian proses sistematis metode fotoelektrokatalisis. Salah satu instrumen

yang dapat digunakan untuk karakterisasi dalam ukuran nano adalah *Atomic Force Microscopy (AFM)*. Instrumen ini mempunyai kemampuan tinggi untuk mempelajari sifat-sifat dan struktur material yang berskala nano [23-25]. Sehingga pada penelitian ini dikaji tentang bagaimana cara sintesis, preparasi dan karakterisasi elektroda lapis tipis nanopartikel  $\text{TiO}_2$  dengan menggunakan AFM, yang kedepannya dapat digunakan untuk penentuan degradasi senyawa organik.

## 2. Bahan dan Metode

### 2.1. Material dan Bahan Kimia

ITO yang terlapisan dengan  $\text{TiO}_2$  nanopartikel digunakan sebagai substrat penghantar elektroda. Bahan kimia yang digunakan adalah titanium isopropoksida (97%), Aldrich), dan  $\text{HNO}_3$ , p.a. Semua larutan dipreparasi dengan air yang dideionisasi berkemurnian tinggi (aquabides).

### 2.2 Sintesis Koloid $\text{TiO}_2$ dan Prosedur Immobilisasi

Tipe prosedur sintesis  $\text{TiO}_2$  koloid dikembangkan dan dimodifikasi sesuai yang digunakan oleh Gratzel dan Jiang [10],[13]. Campuran dari 15mL titanium isopropoksida ditambahkan secara perlahan

pada suhu kamar ke 150mL 0,1M larutan asam nitrat dengan mengaduk rata. Hidrolisis ion titanium terjadi secara cepat, membentuk *nonstoichiometric* titanium oksida dan hidroksida *slurry* (serbuk). Setelah hidrolisis serbuk, dipanaskan hingga  $80^\circ\text{C}$  dan diaduk selama 3 x 24jam untuk mendestruksi dari *agglomerate* dan redispersi ke dalam partikel primer. Koloid yang diperoleh digunakan untuk preparasi elektroda lapisan nanopartikel  $\text{TiO}_2$ .

*ITO glass* digunakan sebagai substrat untuk immobilisasi partikel  $\text{TiO}_2$ . Untuk memperoleh permukaan yang bersih, ITO glass diperlakukan awal dengan mencucinya dengan detergen, air, kloroform, dan etanol. Dengan tujuan menghindari dissolusi asam dari lapisan yang terbentuk, waktu pencucian dijaga kurang dari 30 detik. Konduktan dari substrat diukur sebelum dan setelah perlakuan untuk meyakinkan tidak ada perubahan konduktivitas yang diamati selama pengukuran. Setelah pra perlakuan, ITO glass di *dip-coating* dengan larutan koloid dan dikeringkan pada udara bebas. ITO yang terlapisi selanjutnya dikalsinasi di dalam *muffle furnace* pada suhu  $450^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Selanjutnya dikarakterisasi dengan AFM.

### 2.3 Metode Karakterisasi

Mikrostruktur, ukuran partikel dan topografi lapisan TiO<sub>2</sub> dipelajari dengan menggunakan AFM. Untuk pengukuran AFM telah digunakan tapping mode untuk tujuan investigasi topografi permukaan dari TiO<sub>2</sub>. AFM yang digunakan adalah Nanoscope IIIa (Digital Instrument, Veeco, Metrology Group) menggunakan *optical beam deflection* untuk memonitor penempatan silicon cantilever yang mempunyai *spring constant* 42 Nm<sup>-1</sup> dan *resonance frequency* sebesar 300kHz. Hal itu telah dilakukan dengan *silicon probes* yang berada di atas cantilever pada tapping mode. Metode ini secara signifikan menunjukkan perbaikan resolusi lateral pada permukaan dan resolusi pengamatan lapisan tipis. Gambar AFM diperoleh pada kondisi laboratorium pada *scan rate* 1 Hz dan semua scan dalam ukuran 1,0 x 1,0 μm<sup>2</sup>. *Roughness* dari permukaan telah dilakukan dengan mengukur *roughness* parameter (*RMS*), yang didefinisikan sebagai rata-rata *RMS* dari tinggi (*Z*) yang diperoleh dari *mean data plane*.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}$$

Dimana *Z<sub>i</sub>* adalah nilai *Z* pada saat pengukuran dan *N* adalah jumlah titik di

antara kursor. Metode yang digunakan untuk partikel analisis dapat dilakukan dengan ketinggian. Analisis tipe ini bekerja dengan baik pada material dengan menentukan ukuran partikel yang dihubungkan ke tinggi.

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Sintesis dan Immobilisasi TiO<sub>2</sub>

Sintesis TiO<sub>2</sub> yang dilakukan menggunakan metode sol gel. Proses sol gel diartikan sebagai preparasi material keramik dengan cara pembuatan sol, mengubah sol menjadi gel, dan penghilangan pelarut. Sol dapat dipreparasi dari zat anorganik maupun zat organik. Gel akan terbentuk bila molekul-molekul prekursor berpolimerisasi membentuk rantai-rantai yang saling berikatan silang pada titik-titik tertentu menjadi makromolekul hingga pelarut terjebak di dalamnya. Wujud akhir adalah fasa padat makromolekul dan fasa cair pelarut yang kontinu [10],[13]. Substrat untuk immobilisasi TiO<sub>2</sub> yang digunakan pada penelitian ini adalah konduktif gelas (ITO) yang memiliki nilai hambatan rendah. Untuk meyakinkan bahwa konduktif gelas tidak mengalami kerusakan sebelum dan sesudah pelapisan TiO<sub>2</sub> maka perlu diukur nilai hambatannya. Nilai

hambatan ITO sebelum dan sesudah pelapisan dapat dilihat pada Table 1.

**Tabel 1. Nilai hambatan ITO**

Yang diukur	Hambatan ( $\Omega$ )
ITO-ITO (1)	28,2
ITO-ITO (2)	26,2
ITO-ITO (3)	27,8
ITO- kawat tembaga	47,6
ITO-TiO <sub>2</sub>	802
TiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	8380000

Nilai hambatan pada ITO sebelum dan sesudah pelapisan tidak mengalami perubahan yang nyata dan masih cukup kecil, ini menunjukkan bahwa ITO yang digunakan tetap baik dan tidak mengalami kerusakan. Nilai hambatan antar permukaan TiO<sub>2</sub> yang tinggi menunjukkan bahwa lapisan ITO telah tertutup oleh lapisan semikonduktor TiO<sub>2</sub>, sehingga arus yang dihasilkan pada permukaan ini adalah arus *photocurrent* bukan arus karena proses elektrokimia murni akibat adanya kontak langsung antara larutan dengan ITO. Data pelapisan ini juga diperkuat dengan semakin bertambahnya berat ITO, yang berasal dari lapisan tipis TiO<sub>2</sub>. Kenaikan berat ITO setelah pelapisan dapat dilihat pada Tabel 2, dengan rata-rata kenaikan

berat TiO<sub>2</sub> sebesar 0,14%, loading rata-rata 0,4653 mg/cm<sup>2</sup>.

**Tabel 2. Kenaikan berat ITO dilapisi TiO<sub>2</sub>**

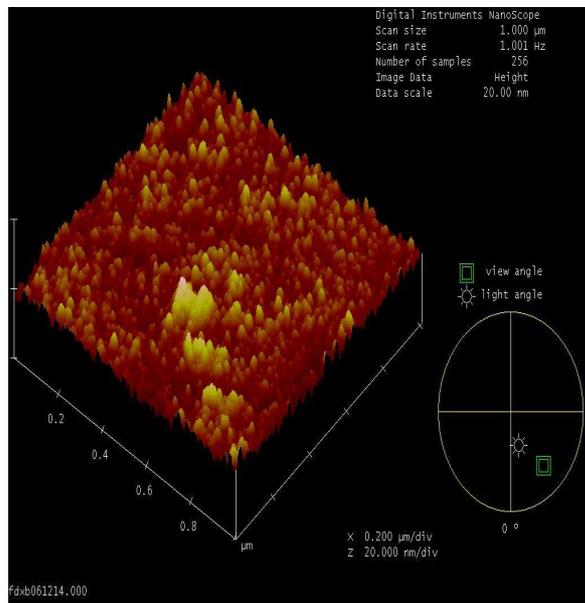
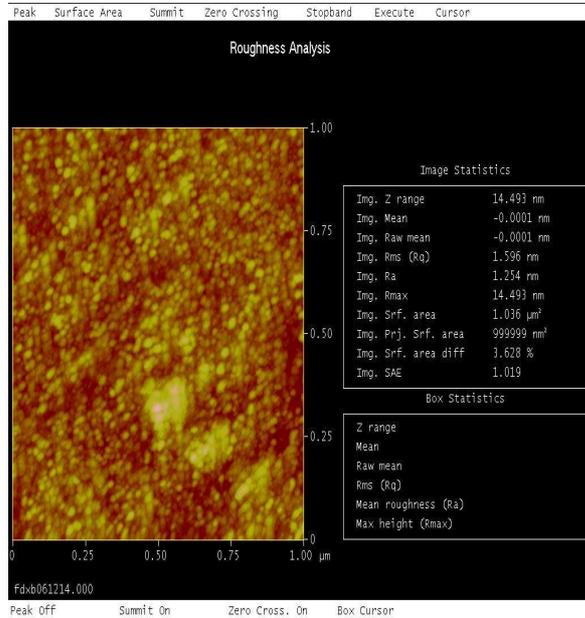
Brt awal (mg)	Brt 5X lpsn (mg)	Selisih berat (mg)	% Kenaikan brt	Luas permukaan (cm <sup>2</sup> )	Loading (mg/cm <sup>2</sup> )
833,2	834,3	1,1	0,13	0.8 x3.0	0,583
853,0	854,2	1,2	0,14	0.8 x3.2	0,688
857,9	869,1	1,2	0,14	0.8 x3.2	0,688

### 3.2 Karakterisasi Lapis Tipis dengan AFM

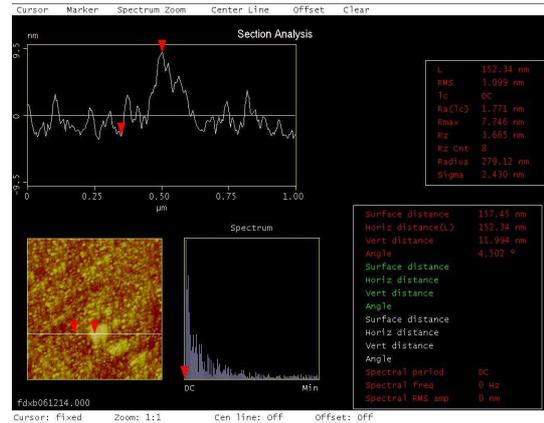
Gambar 1 menunjukkan gambar AFM dari lapisan tipis yang dibuat. Gambar tersebut merupakan tampilan dari arah atas dari *roughness analysis*. Hasil pengukuran dari parameter yang dianalisis dapat dilihat pada Tabel 3. Dengan perlakuan hidrolisis hidrotermal TTIP selama 3 x 24 jam pada suhu 80 °C memungkinkan lapisan *nanopartikel* dapat dievaluasi dengan beberapa parameter, seperti *surface roughness analysis*, *root mean square* (RMS), *mean roughness* (Ra), *height of particle* (Rmax), *surface area* dan *surface area difference* antara image dua dimensi dan image tiga dimensi yang dapat dilihat pada Tabel 3.

Parameter lainnya adalah *section analysis* termasuk *height distance*, *surface*

distance, horizontal distance, RMS dan Ra yang ditandai dengan tanda garis, yang dapat dilihat pada Gambar 2 dan Tabel 3.



**Gambar 1.** Gambar AFM pada penampakan dari atas dua dan tiga dimensi (*tapping mode*) dari lapisan  $\text{TiO}_2$  sol-gel (scan range  $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ , vertical scale: 20 nm) dikalsinasi pada  $450^\circ\text{C}$ .



**Gambar 2.** Gambar AFM:Topografi dan Section analysis dari lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  (scan range  $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$ , vertical scale: 20 nm) yang dikalsinasi pada  $450^\circ\text{C}$ .

**Tabel 3.** Roughness dan Section Analysis dari permukaan  $\text{TiO}_2$

Parameter	Roughness	Section
<b>RMS (nm)</b>	1,596	3,099
<b>Ra (nm)</b>	1,524	1,771
<b>Rmax (nm)</b>	14,493	7,746
<b>Surf. Area (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	1,036	-
<b>Surf. Area.</b>	3,628	-
<b>Diff(%)</b>		
<b>Surface dist (nm)</b>	-	157,45
<b>Horizont distance (nm)</b>	-	152,34

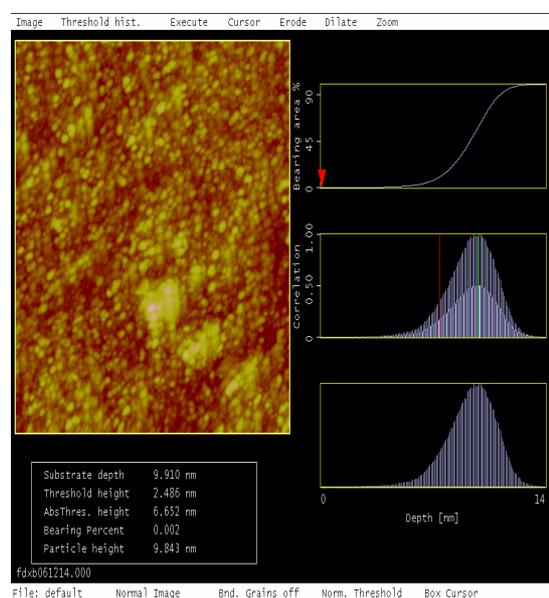
*Hydrolysis alkoxide* mengikuti reaksi umum berikut  $\text{M}(\text{OR})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_4 + 4\text{ROH}$  [dalam hal ini, M= Ti dan R=  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]. Pada keadaan ini, sol yang terbentuk ditransformasikan secara perlahan menjadi gel (*sol-gel process*). Proses terbentuknya gel dapat diikuti

dengan pengamatan secara visual. Hal ini penting untuk memperoleh lapisan transparan dan lapisan yang rata.

Fundamental dari proses kimia yang terlibat dalam sol-gel didasarkan pada reaksi hidrolisis dan kondensasi, yang mengantarkan pada terbentuknya *macromolecular network*. Jika hidrolisis berjalan lambat (misalnya pada larutan encer) atau pada perlakuan proses dipping pada tahap awal, hasil lapisannya sangat tipis, relatif halus, tidak ada serapan sinar dan memungkinkan untuk berbagai macam aplikasi. Pada sisi lain, kecepatan hidrolisis yang tinggi adalah tidak dikehendaki ketika membentuk agregat yang besar sehingga konsekuensinya akan mempercepat proses pengendapan. Selanjutnya, dengan maksud seperti ini, pembentukan sol mencapai tahap gelas sangat cepat, yang tidak dikehendaki pada aplikasi coating pada industri (*low "self life"*). Pengamatan ini secara jelas menunjukkan bahwa sifat lapisan dan surface roughness diperoleh dari keseimbangan beberapa faktor yang memainkan peranan penting.

Gambar 3 secara umum menunjukkan bahwa lapisan TTIP memberikan karakteristik permukaan dari kedalaman atau tinggi yang tidak merata dan mempunyai kedalaman substrat maksimum

sekitar 9,9 nm dengan ukuran partikel 9,8 nm. Distribusi kedalaman/ketinggian maksimum dari TTIP menunjukkan lebar maksimum. Perbedaan seperti ini dapat direfleksikan dalam nilai *roughness* RMS (standar deviasi dari nilai Z), Z adalah batasan tinggi total yang dianalisis dari lapisan.



**Gambar 3. Gambar AFM:Topografi dan particle size/height dari lapisan tipis TiO<sub>2</sub> (scan range 1,0 × 1,0 μm<sup>2</sup>, vertical scale: 20 nm) yang dikalsinasi pada 450 °C.**

Pada kenyataannya, dengan kondisi preparasi yang dilakukan, lapisannya terdiri dari nanopartikel dengan ukuran partikel 9,8 nm telah diukur dengan AFM untuk lapisan TiO<sub>2</sub> sol-gel TTIP yang dikalsinasi pada 450 °C.

#### 4. Kesimpulan

Hasil karakterisasi TiO<sub>2</sub> dengan AFM menunjukkan roughness 1,596nm, kedalaman/ketinggian maksimum pembentukan partikel sekitar 9,9nm dengan ukuran partikel rata-rata 9,8nm.

#### 5. Ucapan Terima kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Atsushi Ikai (*Dynamic and Chemical Resources Laboratory*, Tokyo Institute of Technology) atas diskusi dan pengukuran sample (Karakterisasi AFM). Dirjen Dikti melalui DP2M atas dana riset ini.

#### 6. Pustaka

1. Bahnemann, D.W., Kholuiskaya, S.N., Dillert, R., Kulak, A.I., Kokorin, A.I., 2002, Photodestruction of Dichloroacetic Acid Catalyzed by Nano-sized TiO<sub>2</sub> Particles. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 161-169.
2. Blount, M.C., Kim, D.H., and Falconer, J.L., 2001, Transparent Thin-Film TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with High Activity. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2988-2994.
3. Chang, H.D., Wu, N.M., and Zhu, F. A., 2000, Kinetic Model for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in A Thin-Film TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Wat.Res.* Vol. 34, No.2, 407-416.
4. Dijkstra, M.F.J., Ponneman, H.J., Wilkenman, J.G.M., Kelly, J.J., & Beenackers, A.A.C.M., 2002, Modeling The Photocatalytic Degradation of Formic Acid in A Reactor with Immobilized Catalyst, *Chem. Engin. Sci.*, 57, 4895-4907.
5. Dingwang, C., Fengmei, L., & Ray, A.K., 2001, External and Internal Mass Transfer Effect on Photocatalytic Degradation, *Cat. Today*, 66, 475-485.
6. Elangovan.E., and Ramamurthi, K., 2003, Effect of Substrate Temperatur on Electrical and Optical Properties of Spray Deposited SnO<sub>2</sub>:Sb Thin Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Vol.5, No. 2. June, 415-420.
7. Burgeth, G., Kisch, H., 2002, Photocatalytic and photo-electrochemical properties of titania chloroplatinate (IV). *Coordination Chemistry Reviews* 230, 41-47.
8. Waldner,G., Pourmodjib, M., Bauer.M., Neumann-Spallart., 2003, Photoelectrocatalytic degradation of

- 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes. *Chemosphere* 50, 989–998.
9. Gunlazuardi, J and Lindu, W.A., 2005, Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol in aqueous Solution Employing Immobilized TiO<sub>2</sub> Supported on Titanium Metal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 173, 51-55
  10. Hagfeldt, A, and Gratzel, M., 1995, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* 95, 49-68.
  11. Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A., & Scott, K., 2001, Mass Transport Characterization of a Novel Gas Sparged Photoelectrochemical Reactor, *J. App. Electrochem.*, 31, 267-273.
  12. Harper, J.C., Christensen, P.A., Egerton, T.A., Curtis, T.P., Gunlazuardi, J., 2001, Effect of Catalyst Type on the Kinetics of the Photoelectrochemical Disinfection of Water Inoculated with *E.coli*. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 623-628.
  13. Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S, and John, R., 2003, Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose. *J. Phys. Chem. B.* 107, 12774-12780.
  14. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Kazuhito Hashimoto, and Isao Karube, I., 2000, Relationship between Theoretical Oxygen Demand and Photocatalytic Chemical Oxygen Demand for Specific Classes of Organic Chemicals. *Analyst* 125, 1915-1918.
  15. Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., and Karube, I., 2002, A Flow Method with Photocatalytic Oxidation of Dissolved Organic Matter Using a Solid-Phase (TiO<sub>2</sub>) Reactor Followed by Amperometric Detection of Consumed Oxygen. *Anal. Chem* 74, 3858-3864.
  16. Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, Jr, J.T., 1995, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735-758.
  17. Mc Murray, T.A., Byrne, J.A., Dunlop, P.S.M., Winkelmann, J.G.M., Eggins, B.R., & Mc Adams, E.T., 2004, Intrinsic Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Formic Acid and Oxalic Acid on Immobilised TiO<sub>2</sub>

- Films, *App. Catal. A: General*, 262, 105-110.
18. Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., and Esplugas, S., 2004, Degradation of Chlorophenol by Means of Advance Oxidation Processes: a General Review, *App. Cat. B: Environmental*, 47, 219-256.
  19. Triandi, T.R., & Gunlazuardi, J., 2001, Preparasi Lapisan Tipis TiO<sub>2</sub> sebagai Fotokatalisis: Karakterisasi antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalisis, *Makara*, 5, 81-91.
  20. Wang, Y., Pillay, D., and Hwang, G.S., 2004, Dynamics of Oxygen Species on reduced TiO<sub>2</sub> (110) rutile. *Physical Review B*. 70: 193410, 1-4.
  21. Zhang, Z., Anderson, W.A., & Moo-Young, M., 2004, Experimental Analysis of a corrugated Plate Photocatalytic Reactor, *Chem. Engin. J.*, 99, 145-152.
  22. Zhao, H., Jiang, D., Zhang, S., Catterall Kylie, and John, R., 2004, Development of Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand. *Anal. Chem.* 76, 155-160.
  23. Binnig, G., Quate, F., and Gerver, C., 1986, Atomic force microscope. *Phys. Rev.Lett.*, 56, 930-933.
  24. Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., and Elings, V.B., 1993, Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters*, 290, L688-L692.
  25. Hansma, P. K., Cleveland, J. P., Radmacher, M., Walters, D. A., Hillner, P. E., Bezanilla, M., Fritz, M., Vie, D., Hansma, H. G., Prater, C. B., J. Massie, L. F., Gurley, J., and Elings, V., 1994, Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1738-1740.