



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PENGARUH KONSENTRASI NATRIUM HIDROKSIDA DAN  
TEMPERATUR ANIL TERHADAP STRUKTUR NANO DAN  
TINGKAT KRISTALINITAS  $\text{TiO}_2$  NANOTUBES**

**SKRIPSI**

**TEGO HADI PUJIANTO  
04 05 04 0678**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI METALURGI DAN MATERIAL  
DEPOK  
JULI 2009**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PENGARUH KONSENTRASI NATRIUM HIDROKSIDA DAN  
TEMPERATUR ANIL TERHADAP STRUKTUR NANO DAN  
TINGKAT KRISTALINITAS TiO<sub>2</sub> NANOTUBES**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik**

**TEGO HADI PUJANTO  
04 05 04 0678**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI METALURGI DAN MATERIAL  
KEKHUSUSAN LOGAM  
DEPOK  
JULI 2009**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

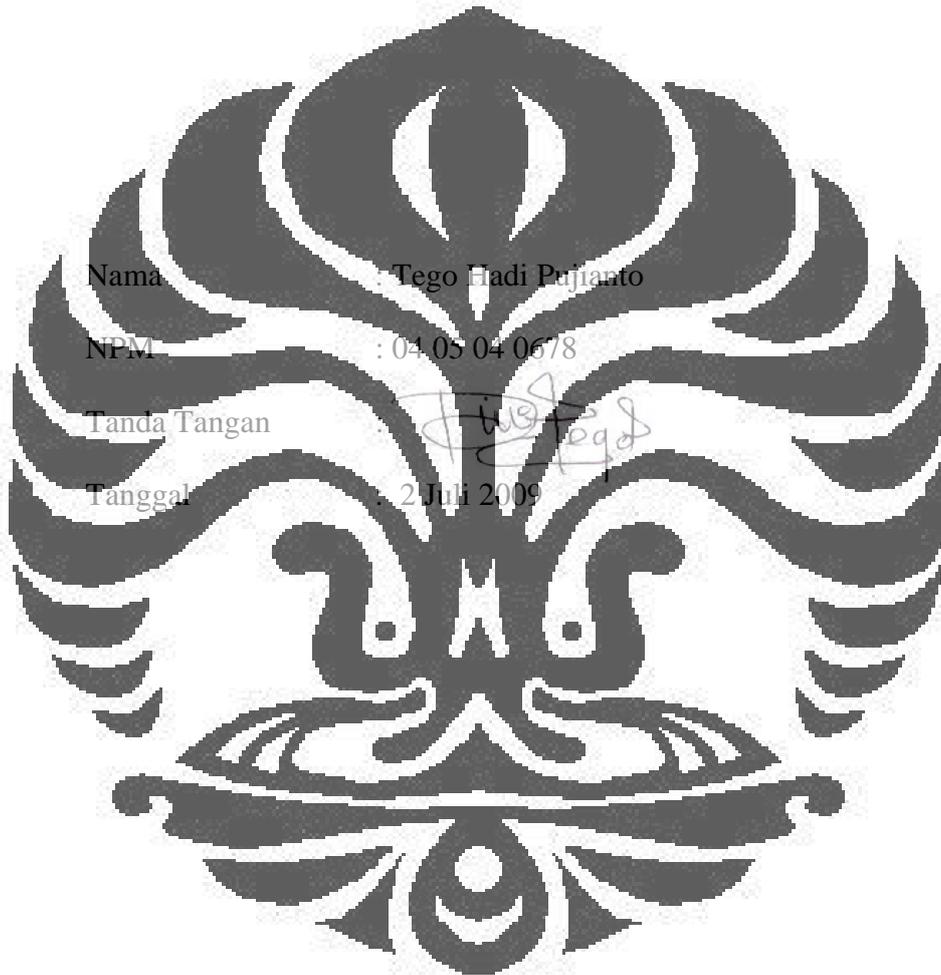
**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Tego Hadi Pujianto

NPM : 04 05 04 0678

Tanda Tangan

Tanggal : 2 Juli 2009



## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Tego Hadi Pujianto  
NPM : 04 05 04 0678  
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material  
Judul Skripsi :

### **Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Temperatur Anil Terhadap Struktur Nano dan Tingkat Kristalinitas TiO<sub>2</sub> Nanotubes**

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

#### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ir. A. Herman Yuwono, M. Phil. Eng. (.....)

Penguji I : Prof. Dr. Ir. Anne Zulfia, M. Phil. Eng. (.....)

Penguji II : Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M. Eng. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 2 Juli 2009

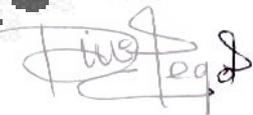
## KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Allah Subhanahu Wa Ta'ala, karena atas berkat dan rahmat-Nya saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Metalurgi dan Material pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa selama masa penelitian sampai pada penyusunan skripsi ini banyak pihak yang telah membantu. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr. Ir. A. Herman Yuwono, M. Phil. Eng. selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
2. Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral; serta
3. Seluruh pihak yang telah membantu saya dalam menyelesaikan skripsi ini.

Akhir kata, saya berharap Allah Subhanahu Wa Ta'ala berkenan membalas kebaikan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian dan penyusunan skripsi ini. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.

Depok, 2 Juli 2009



Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Tego Hadi Pujianto  
NPM : 04 05 04 0678  
Departemen : Metalurgi dan Material  
Fakultas : Teknik  
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Non-eksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Temperatur Anil Terhadap Struktur Nano dan Tingkat Kristalinitas  $\text{TiO}_2$  Nanotubes**

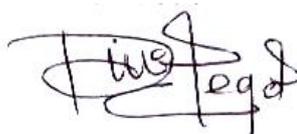
berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 2 Juli 2009

Yang menyatakan



(Tego Hadi Pujianto)

## ABSTRAK

Nama : Tego Hadi Pujianto  
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material  
Judul : **Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Temperatur Anil Terhadap Struktur Nano dan Tingkat Kristalinitas TiO<sub>2</sub> Nanotubes**

Pada penelitian ini, telah dilakukan fabrikasi TiO<sub>2</sub> *nanotubes* menggunakan teknik kimiawi basah dengan variasi konsentrasi pelarut NaOH dan temperatur perlakuan anil. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada konsentrasi NaOH sebesar 3 M belum terjadi pembentukan *nanotubes*. Struktur *nanotubes* dengan diameter luar ~183.06 nm baru didapat pada konsentrasi NaOH 10 M. Hasil pengukuran difraksi sinar-X (XRD) menunjukkan bahwa dengan meningkatnya temperatur anil maka nanokristalinitas fasa TiO<sub>2</sub> juga meningkat. Namun demikian, hal ini disertai dengan hancurnya (*collapse*) struktur *nanotubes* tersebut yang disebabkan oleh tumbuhnya kristalit TiO<sub>2</sub> disepanjang dinding *nanotubes*.

Kata kunci:  
titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>), perlakuan hidrotermal, *nanotubes*, kristalinitas, perlakuan anil.

## ABSTRACT

Name : Tego Hadi Pujianto  
Study Program : Metallurgy and Materials Engineering  
Title : **The Influence of Natrium Hidroxiide Concentration and Annealing Temperatures to the Nanostructures and Crystallinity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes**

In this study, the fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotubes has been carried out using wet chemical methods with various solvent concentrations of NaOH and annealing temperature. The result of investigation shows that in the NaOH concentration of 3 M there was no nanotubes formation yet. The nanotubes structure with external diameter of 183.06 nm was only obtained when the NaOH concentration was increased to 10 M. The X-ray diffraction (XRD) result shows that with an increase in annealing temperature from 300 to 600 °C has enhanced the nanocrystallinity of TiO<sub>2</sub> phase. However, this is unfortunately accompanied with the collapse of the nanotubes structure as a consequence of TiO<sub>2</sub> crystalite growth along the nanotubes wall.

Keywords: titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), hydrothermal treatment, *nanotubes*, crystallinity, annealing treatment.

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....	ii
HALAMAN PENGESAHAN .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH .....	v
ABSTRAK .....	vi
ABSTRACT .....	vii
DAFTAR ISI .....	viii
DAFTAR GAMBAR .....	x
DAFTAR TABEL .....	xiii
DAFTAR SINGKATAN .....	xiv
DAFTAR RUMUS .....	xv
DAFTAR LAMPIRAN .....	xvi
<b>1. PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah .....	3
1.3 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Batasan Masalah .....	4
1.5 Sistematika Penulisan .....	5
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>7</b>
2.1 Titanium Dioksida (TiO <sub>2</sub> ) .....	7
2.2 Keunikan dari Material TiO <sub>2</sub> <i>Nanotubes</i> .....	10
2.3 Sifat dan Aplikasi Material TiO <sub>2</sub> <i>Nanotubes</i> .....	13
2.4 Mekanisme Pembentukan TiO <sub>2</sub> <i>Nanotubes</i> .....	15
2.4.1 Struktur Kimia dari TiO <sub>2</sub> <i>Nanotubes</i> .....	17
2.4.1.1 Gugus Na <sub>x</sub> H <sub>2-x</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .....	18
2.4.1.2 Gugus Na <sub>x</sub> H <sub>2-x</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	19
2.4.1.3 Bukti Pendukung Main dari Pembentukan TiO <sub>2</sub> <i>Nanotubes</i> .....	21
2.4.2 Penggunaan Larutan Alkali dan <i>Precursor</i> Ti .....	22
2.4.3 Penggunaan Temperatur Proses Hidrotermal .....	23
2.4.4 Proses <i>Post-Treatment</i> dari TiO <sub>2</sub> <i>Nanotubes</i> .....	24
2.4.4.1 Pengaruh Pencucian dengan HCl .....	24
2.5 Metode Sol-Gel .....	25
2.5.1 Bahan <i>Prekursor</i> .....	26
2.5.2 Tahap Proses Sol-Gel .....	26
2.6 Proses Hidrotermal .....	28
<b>3. METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>30</b>
3.1 Diagram Alir Penelitian .....	30
3.2 Komposisi Bahan .....	32

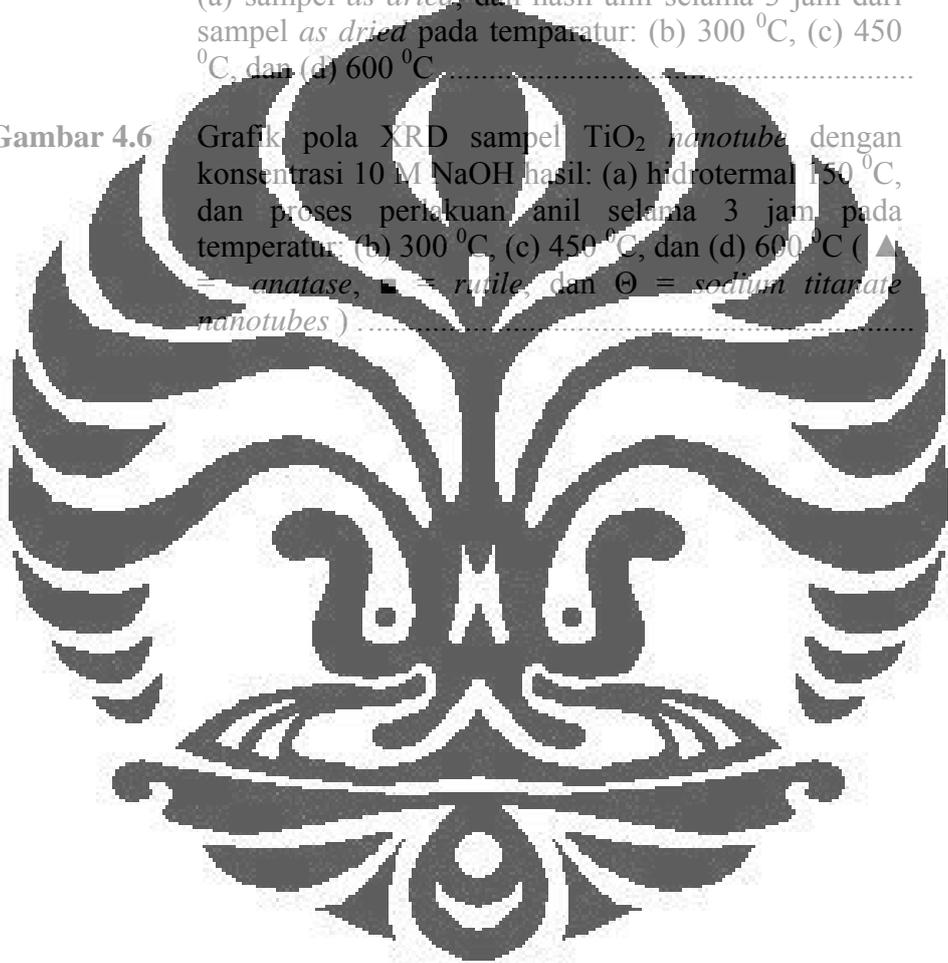
3.2.1 Serbuk Titanium Dioksida .....	32
3.2.2 Larutan NaOH ( 3 M, 30 ml ) .....	32
3.2.3 Larutan NaOH ( 10 M, 30 ml ) .....	32
3.2.4 Larutan HCl 0.1 M .....	32
3.3 Peralatan dan Bahan .....	33
3.3.1 Peralatan .....	33
3.3.2 Bahan-Bahan .....	33
3.3.2.1 Serbuk Titanium Dioksida .....	33
3.3.2.2 Serbuk NaOH .....	33
3.3.2.3 Larutan HCl 32 % .....	33
3.3.2.4 Air Suling .....	33
3.4 Prosedur Penelitian .....	34
3.4.1 Proses Sintesis .....	34
3.4.1.1 Preparasi Sampel .....	34
3.4.1.2 Proses Pencampuran .....	35
3.4.1.3 Proses Hidrotermal .....	35
3.4.1.4 Pencucian Sampel .....	36
3.4.1.5 Pengeringan Sampel .....	37
3.4.2 Proses Anil .....	37
3.4.3 Pengujian Karakterisasi Material .....	38
3.4.3.1 Pengujian <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) .....	38
3.4.3.2 Pengujian <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) .....	39
<b>4. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>42</b>
4.1 Fabrikasi <i>TiO<sub>2</sub> Nanotubes</i> .....	42
4.1.1 Hasil Pencampuran .....	42
4.1.2 Hasil Hidrotermal .....	43
4.1.3 Hasil Pencucian .....	43
4.1.4 Hasil Pengeringan .....	44
4.1.5 Hasil Anil .....	45
4.2 Pengaruh Konsentrasi Larutan NaOH 3 M dan 10 M Terhadap Pembentukan <i>TiO<sub>2</sub> Nanotubes</i> .....	45
4.3 Pengaruh Temperatur Anil Yang Berbeda Terhadap Tingkat Kristalinitas <i>TiO<sub>2</sub> Nanotubes</i> .....	51
<b>5. KESIMPULAN .....</b>	<b>56</b>
<b>DAFTAR REFERENSI .....</b>	<b>58</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>63</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Perspektif struktur kristal <i>anatase</i> .....	8
<b>Gambar 2.2</b>	Perspektif struktur kristal <i>rutile</i> .....	8
<b>Gambar 2.3</b>	Energi celah, posisi pita valensi (bawah), konduksi (atas), dan potensial redoks dari berbagai semikonduktor .....	9
<b>Gambar 2.4</b>	Ilustrasi yang menggambarkan tiga elektroda pada sel elektrokimia yang mana sampel Ti dilakukan anodisasi. Proses fabrikasi meliputi variasi temperatur, voltase, pH, dan komposisi elektrolit .....	11
<b>Gambar 2.5</b>	Penampakan <i>nanotubes</i> hasil karakterisasi dengan menggunakan SEM dari sampel hasil <i>anodizing</i> pada <i>aqueous electrolyte</i> dengan voltase 20 V selama 60 menit dan perbedaan konsentrasi $\text{NH}_4\text{F}$ yaitu 1.25 dan 1.50 wt% .....	12
<b>Gambar 2.6</b>	Mikrografi SEM struktur titanium dioksida <i>nanotubes</i> hasil sintesis serbuk P25 dengan menggunakan larutan $\text{NaOH}$ 10 M pada temperatur $150^\circ\text{C}$ selama 48 jam.....	12
<b>Gambar 2.7</b>	Skema proses konversi cahaya–listrik pada DSSC .....	14
<b>Gambar 2.8</b>	Struktur <i>layer oksida</i> menggunakan $\text{TiO}_2$ <i>nanotubes</i> .....	14
<b>Gambar 2.9</b>	Skenario penelitian dari sintesis <i>titanate nanotubes</i> (TNT) menggunakan perlakuan hidrotermal .....	15
<b>Gambar 2.10</b>	Mekanisme pembentukan <i>nanotubes</i> secara $3\text{D} \rightarrow 2\text{D} \rightarrow 1\text{D}$ .....	16
<b>Gambar 2.11</b>	Mekanisme pembentukan <i>nanotubes</i> .....	16
<b>Gambar 2.12</b>	Modul struktur dari: (a) Model struktur $2 \times 2$ unit sel dari $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pada proyeksi $[0\ 1\ 0]$ dan (b) lapisan dari $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pada bidang $(0\ 0\ 1)$ . Skematis diagram yang menunjukkan: (c) pengantar dari pemindahan vektor AA'' ketika membungkus lembaran untuk membentuk tipe menggulung <i>nanotubes</i> dan (d) struktur dari <i>titanate nanotubes</i> .....	19
<b>Gambar 2.13</b>	Skematis diagram: (a) formasi proses dari $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ dan (b) mekanisme pemutusan dari $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ .....	20

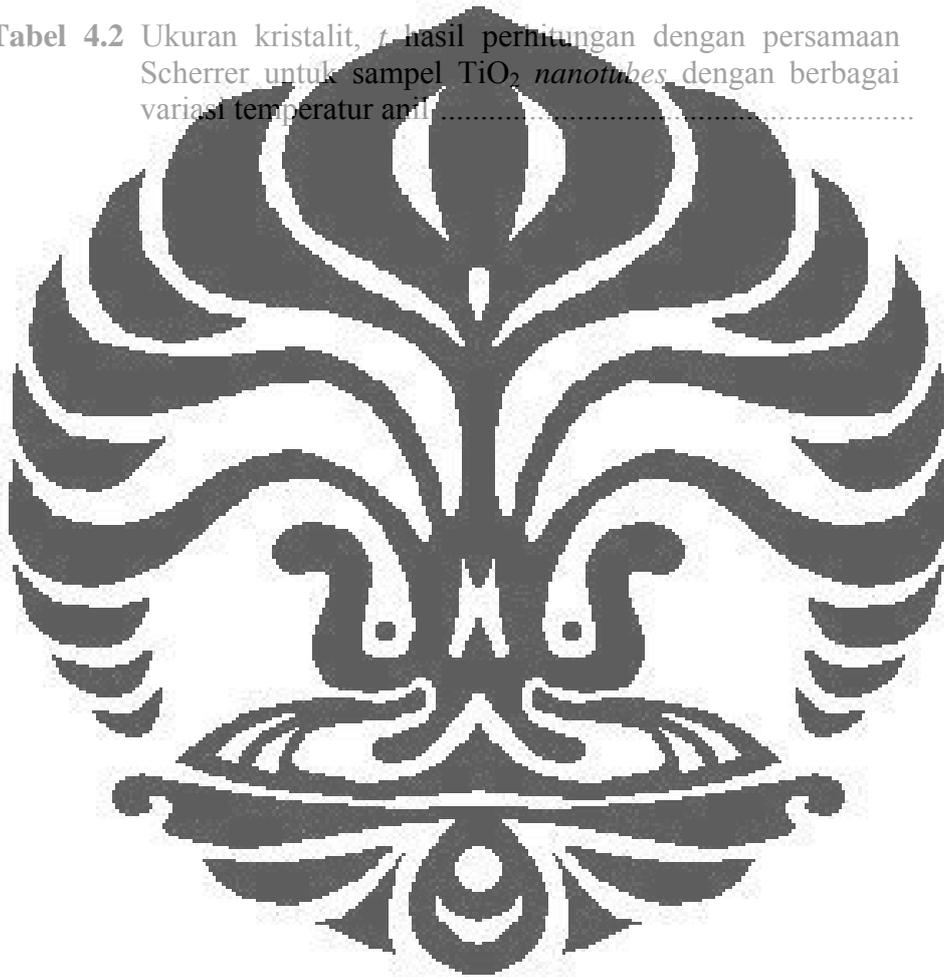
<b>Gambar 2.14</b>	Morfologi dari diagram fasa P25 Degussa yang mengindikasikan daerah dari pembentukan struktur nano pada perlakuan hidrotermal .....	23
<b>Gambar 2.15</b>	Proses sol–gel secara umum .....	27
<b>Gambar 2.16</b>	Proses pengeringan .....	28
<b>Gambar 2.17</b>	Perbedaan partikel dari proses hidrotermal dan teknik <i>ball milling</i> konvensional .....	29
<b>Gambar 3.1</b>	Diagram alir penelitian .....	30
<b>Gambar 3.2</b>	Timbangan digital .....	34
<b>Gambar 3.3</b>	<i>Magnetic stirrer</i> .....	35
<b>Gambar 3.4</b>	Skematis dari <i>Teflon-lined autoclave</i> : (a) bagian-bagian dari <i>Teflon-lined autoclave</i> , dan (b) gambaran dari pemasangan <i>autoclave</i> .....	36
<b>Gambar 3.5</b>	<i>Oven</i> Memmert yang digunakan pada proses pengeringan dan hidrotermal.....	36
<b>Gambar 3.6</b>	Proses pencucian sampel .....	37
<b>Gambar 3.7</b>	Mesin <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) LEO 420i .....	39
<b>Gambar 3.8</b>	Mesin Phillips <i>X-ray diffractometer</i> (XRD) .....	39
<b>Gambar 3.9</b>	Ilustrasi grafik hasil uji XRD dari serbuk P25 TiO <sub>2</sub> .....	40
<b>Gambar 3.10</b>	Grafik interpolasi dari hasil perhitungan XRD .....	41
<b>Gambar 4.1</b>	(a) Serbuk TiO <sub>2</sub> P25 Degussa dan larutan NaOH, (b) Hasil pencampuran dari NaOH 10 M 30 ml dengan serbuk P25 Degussa .....	43
<b>Gambar 4.2</b>	Mikrografi SEM dari struktur mikro: (a) serbuk P25 TiO <sub>2</sub> Degussa perbesaran 5000X, dan TNT perbesaran 7500X hasil hidrotermal 150 °C selama 48 jam serbuk titanium dioksida P25 Degussa menggunakan larutan NaOH dengan konsentrasi: (b) 3 M dan (c) 10 M .....	46
<b>Gambar 4.3</b>	Mikrografi SEM dari struktur TNT hasil hidrotermal 150 °C selama 48 jam serbuk titanium dioksida P25 Degussa menggunakan pelarut NaOH 10 M tanpa pencucian dengan HCl dengan perbesaran: (a) 2500X, (b) 5000X, dan (c) 7500X .....	48

<b>Gambar 4.4</b>	Grafik pola XRD dari: (a) serbuk TiO <sub>2</sub> P25 nano, dan <i>sodium titanate nanotubes</i> yang disintesis melalui perlakuan hidrotermal 150 °C selama 48 jam dengan berbagai variasi larutan NaOH: (b) 3 M NaOH, dan (c) 10 M NaOH ( ▲ = anatase, ■ = rutile, dan ⊖ = <i>sodium titanate nanotubes</i> ) .....	49
<b>Gambar 4.5</b>	Mikrografi SEM perbesaran 7000X dari struktur TNT hasil hidrotermal menggunakan pelarut NaOH 10 M: (a) sampel <i>as dried</i> , dan hasil anil selama 3 jam dari sampel <i>as dried</i> pada temperatur: (b) 300 °C, (c) 450 °C, dan (d) 600 °C .....	52
<b>Gambar 4.6</b>	Grafik pola XRD sampel TiO <sub>2</sub> <i>nanotube</i> dengan konsentrasi 10 M NaOH hasil: (a) hidrotermal 150 °C, dan proses perlakuan anil selama 3 jam, pada temperatur: (b) 300 °C, (c) 450 °C, dan (d) 600 °C ( ▲ = anatase, ■ = rutile, dan ⊖ = <i>sodium titanate nanotubes</i> ) .....	53



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 3.1</b> Hasil pengolahan Peakfit .....	41
<b>Tabel 4.1</b> Ukuran kristalit, $t$ hasil perhitungan dengan persamaan Scherrer untuk sampel $\text{TiO}_2$ <i>nanotubes as dried</i> , hasil perlakuan hidrotermal pada temperatur $150\text{ }^\circ\text{C}$ selama 48 jam dengan variasi konsentrasi NaOH .....	50
<b>Tabel 4.2</b> Ukuran kristalit, $t$ hasil perhitungan dengan persamaan Scherrer untuk sampel $\text{TiO}_2$ <i>nanotubes</i> dengan berbagai variasi temperatur anil .....	55



## DAFTAR SINGKATAN

DSSC	Dye–Sensitized Solar Cell
XRD	X–Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
UV	Ultra Violet
CNT	Carbon Nanotube
TNT	Titanate Nanotube
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscope
SAED	Selected Area Electron Diffraction
TEM	Transmission Electron Microscope
FWHM	Full Width at Half Maximum
B <sub>r</sub>	Broadening

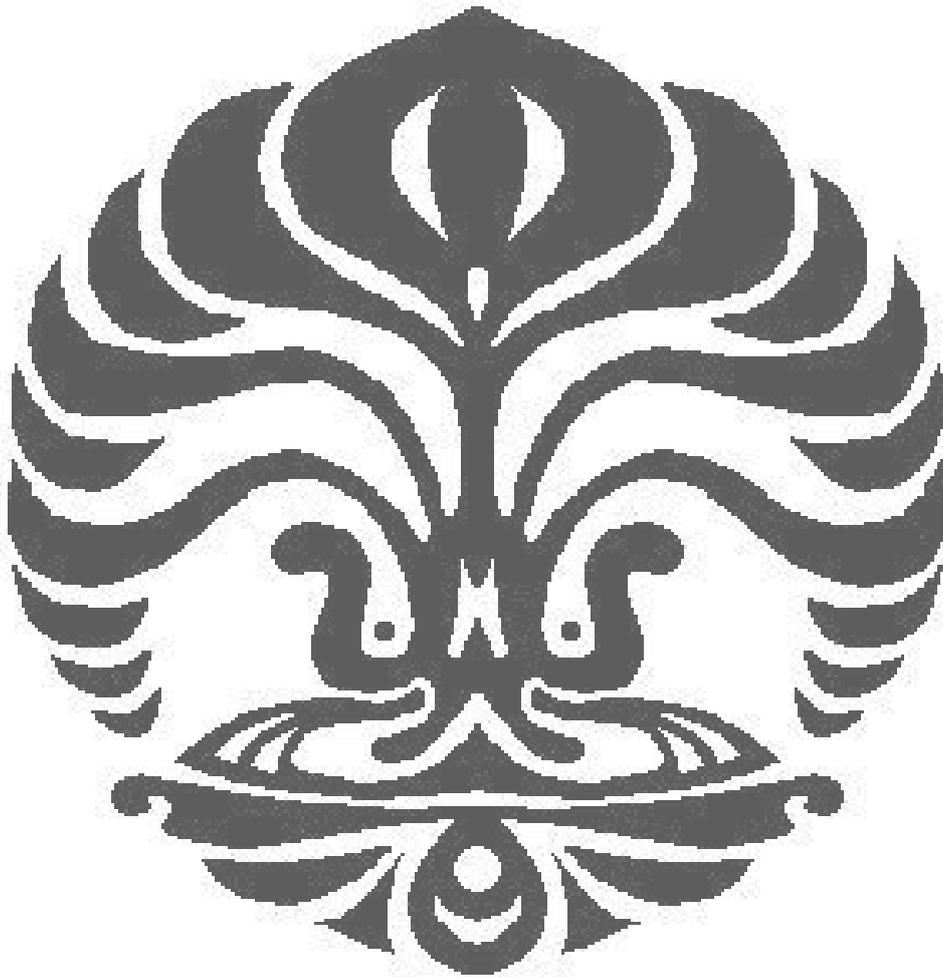
## DAFTAR RUMUS

(2.1) Reaksi hidrolisis .....	26
(2.2) Reaksi kondensasi air .....	27
(2.3) Reaksi kondensasi alkohol .....	27
(3.1) Persamaan Scherrer .....	40
(3.2) Turunan persamaan Scherrer 1 .....	41
(3.3) Turunan persamaan Scherrer 2 .....	41



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Pengukuran diameter luar <i>nanotubes</i> .....	63
Lampiran 2 Pengolahan data XRD .....	64
Lampiran 3 Pengolahan data estimasi besar kristalit .....	70



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Jika melihat tingkat konsumsi energi di seluruh dunia saat ini, penggunaan energi diprediksikan akan meningkat sebesar 50–70 % antara tahun 2005 sampai 2030 [1]. Sumber energi yang berasal dari fosil, yang saat ini menyumbang 87.7% dari total kebutuhan energi dunia diperkirakan akan mengalami penurunan disebabkan tidak lagi ditemukannya sumber cadangan baru. Cadangan sumber energi yang berasal dari fosil diseluruh dunia diperkirakan hanya sampai 40 tahun untuk minyak bumi, 60 tahun untuk gas alam, dan 200 tahun untuk batu bara [2, 3]. Kondisi keterbatasan sumber energi di tengah semakin meningkatnya kebutuhan energi dunia dari tahun ke tahun, serta tuntutan untuk melindungi bumi dari pemanasan global dan polusi lingkungan membuat tuntutan untuk segera mewujudkan teknologi baru bagi sumber energi yang terbarukan.

Saat ini, banyak dikembangkan sumber energi terbarukan seperti tenaga turbin angin, tenaga air (*hydro power*), energi gelombang air laut, tenaga surya, tenaga panas bumi (*geothermal*), tenaga hidrogen, dan bioenergi. Tenaga surya atau *solar cell* merupakan salah satu sumber yang cukup menjanjikan. Indonesia sendiri, sebagai sebuah negara tropis yang dilewati oleh garis khatulistiwa dan menerima panas matahari yang lebih banyak daripada negara lain, memiliki limpahan cahaya matahari yang melimpah dimana potensi energi surya di Indonesia yaitu sekitar 4.8 kWh/m<sup>2</sup>/hari [4]. Dengan alasan ini, Indonesia mempunyai potensi yang sangat besar untuk mengembangkan pembangkit listrik tenaga surya atau energi surya (*solar cell*) sebagai alternatif batubara dan diesel sebagai pengganti bahan bakar fosil yang bersih, tidak berpolusi, aman dan persediaannya tidak terbatas.

Energi surya dalam dunia internasional lebih dikenal sebagai *solar cell* atau *photovoltaic cell*, merupakan sebuah peralatan semikonduktor yang memiliki permukaan yang luas dan terdiri dari rangkaian dioda tipe-*p* dan tipe-*n*, yang mampu merubah energi sinar matahari menjadi energi listrik. Bahan sel surya sendiri terdiri dari kaca pelindung dan material adhesif transparan yang

melindungi bahan sel surya dari keadaan lingkungan, material anti-refleksi untuk menyerap lebih banyak cahaya dan mengurangi jumlah cahaya yang dipantulkan, semi-konduktor *P-type* dan *N-type* (terbuat dari campuran silikon) untuk menghasilkan medan listrik, serta saluran awal dan saluran akhir (terbuat dari logam tipis) untuk mengirim elektron ke perabot listrik [2]. Tipe silikon kristal merupakan jenis *solar cell* yang memiliki efisiensi tinggi meskipun biaya pembuatannya relatif lebih mahal dibandingkan jenis *solar cell* lainnya.

Perkembangan yang menarik dari teknologi sel surya saat ini salah satunya adalah sel surya yang dikembangkan oleh O. Regan dan Michael Grätzel pada tahun 1991. Mereka memperkenalkan tipe baru dari sel surya fotokimia yang merupakan jenis *solar cell exciton* yang terdiri dari sebuah lapisan partikel nano yang diendapkan dalam sebuah perendam (*dye*) yang berfungsi untuk menangkap foton cahaya (menggunakan jenis *ruthenium complex*), yang mana sel surya ini sering juga disebut dengan sel Grätzel atau sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell*, DSSC) [31]. Lapisan partikel nano yang sering digunakan adalah titanium dioksida. Professor Smalley, peraih Nobel bidang kimia atas prestasinya menemukan *fullerene* yang merupakan *allotrope* dari karbon atau dikenal dengan C<sub>60</sub>, menyatakan bahwa teknologi nano menjanjikan peningkatan efisiensi dalam pembuatan sel surya antara 10 hingga 100 kali pada sel surya. Sehingga untuk mendapatkan efektifitas dan efisiensi dari aplikasi sel surya yang tinggi seperti pada sel surya tersensitasi zat pewarna, maka diperlukan material yang memiliki sifat aktinitas fotokatalis yang tinggi dari material TiO<sub>2</sub> dengan memodifikasi ukuran serta bentuk dari material nano TiO<sub>2</sub>.

Penelitian yang lebih luas telah dilakukan mengenai sifat-sifat titanium dioksida sebagai material yang sangat penting untuk dapat diaplikasikan pada sel fotovoltik. Struktur *anatase* elektroda TiO<sub>2</sub> dapat digunakan untuk sel surya, baterai lithium, dan *electrochromic devices* [32]. Nilai *band gap* yang besar yaitu 3.2 eV, kestabilan kimia yang baik, sifat tidak beracun, kesesuaian dengan lingkungan dan harga yang murah merupakan salah satu keuntungan dari material semikonduktor TiO<sub>2</sub>.

*Nanotubes* mendapat perhatian yang sangat besar karena memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang sangat tinggi dan ukurannya yang

berpengaruh terhadap sifat-sifatnya. Dengan struktur yang berbentuk tabung berongga berskala nano, *nanotubes* diharapkan mampu memaksimalkan penyerapan sinar matahari yang nantinya akan dikonversi menjadi energi listrik. Penemuan dari material *carbon nanotubes* dengan berbagai variasi sifat-sifat yang menarik telah mendorong dilakukannya sintesis dari struktur yang berbentuk nano turbular dari bahan yang lainnya dan persenyawaan kimia lainnya. Titanium *nanotubes*, dan struktur *nanotubes* yang teratur, telah dihasilkan dengan berbagai metode yang terdiri dari pendeposisian kedalam *nanoporous alumina template* (reaksi *anodizing*), reaksi sol-gel, dan proses hidrotermal. Pada metode reaksi *anodizing* yang menggunakan *template*, hasil yang diperoleh membutuhkan penghilangan *template* dan harus dilakukan proses kalsinasi pada temperatur yang lebih tinggi, sehingga memberikan pengaruh penurunan luas permukaannya. Hanya dengan metode hidrotermal yang mudah dan cocok untuk membuat struktur *nanotubes* dengan diameter yang lebih kecil dan dinding yang tipis. Seperti diketahui bahwa dimensi yang kecil sangat penting untuk material dengan struktur nano. Oleh karena itu, penelitian ini dimaksudkan untuk merencanakan ukuran dan bentuk dari titanium dioksida untuk dapat diaplikasikan sebagai material oksida semikonduktor pada sel surya tersintesis zat pewarna.

## 1.2. Perumusan Masalah

Untuk mendapatkan efisiensi dari aplikasi sel surya seperti pada sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye sensitized solar cell*, DSSC), maka diperlukan material yang memiliki sifat aktivitas fotokatalis yang tinggi dari material  $\text{TiO}_2$ . Hal ini dapat diperoleh dengan cara memodifikasi struktur dan tingkat kristalinitas dari material ini. Maka yang menjadi permasalahan adalah bagaimana mensintesis material serbuk  $\text{TiO}_2$  menjadi material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*, mengetahui pengaruh konsentrasi dari larutan NaOH terhadap morfologi *nanotubes*, serta bagaimana menghasilkan material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dengan tingkat kristalinitas yang tinggi melalui proses anil dengan berbagai temperatur proses. Untuk menjawab permasalahan tersebut, pada penelitian akan digunakan metode hidrotermal untuk mensintesis material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*. Metode ini diharapkan dapat menghasilkan

partikel *nanotubes* yang berskala nano dan memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi.

### 1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. Memfabrikasi material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dari serbuk  $\text{TiO}_2$  melalui proses sintesis hidrotermal dengan temperatur dan tekanan yang tinggi serta lama waktu pemanasan.
2. Mengetahui pengaruh konsentrasi larutan NaOH terhadap struktur *nanotubes* yang dihasilkan melalui proses hidrotermal yang sama.
3. Mengetahui pengaruh proses temperatur anil terhadap tingkat kristalinitas  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* melalui *X-ray Diffraction* (XRD).

### 1.4. Batasan Masalah

Inti dari penelitian ini adalah mengembangkan nanomaterial yang berbasis  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk *nanotubes* yang memiliki luas permukaan yang lebih besar dan memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi. Dengan memodifikasi nanomaterial  $\text{TiO}_2$  ini diharapkan mampu mengoptimalkan kinerjanya untuk aplikasi sel surya atau sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell*, DSSC). Berikut ini adalah penjabaran ruang lingkup penelitian ini:

1. Sintesis partikel nano  $\text{TiO}_2$ 
  - Penelitian ini menggunakan material serbuk  $\text{TiO}_2$  P25 (Degussa, German).
  - Larutan NaOH yang digunakan adalah pro analis serbuk NaOH Merck.
  - Larutan HCl untuk proses pencucian presipitat dengan persentase HCl 32%.
  - Air suling yang digunakan untuk mencuci material sampel.

### 2. Proses hidrotermal

Proses hidrotermal dilakukan di dalam *Teflon-lined autoclave* selama 24 jam pada temperatur 150 °C.

### 3. Karakterisasi

- Pengamatan *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk melihat morfologi dari  $\text{TiO}_2$  *nanotube* dengan berbeda konsentrasi larutan NaOH dan temperatur anil.
- Pengujian *X-ray Diffraction* (XRD) yang bertujuan untuk mengkonfirmasi fasa yang terbentuk dan melihat tingkat kristalinitas dari sampel.

#### 1.5. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan yang digunakan pada makalah ini adalah:

##### BAB I : PENDAHULUAN

Menjelaskan latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan

##### BAB II : TINJAUAN PUSTAKA

Menjelaskan keunikan dari material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*, sifat dan aplikasi dari material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*, reaksi sol-gel, reaksi hidrotermal yang terjadi dan mekanisme pembentukan  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*.

##### BAB III : METODE PENELITIAN

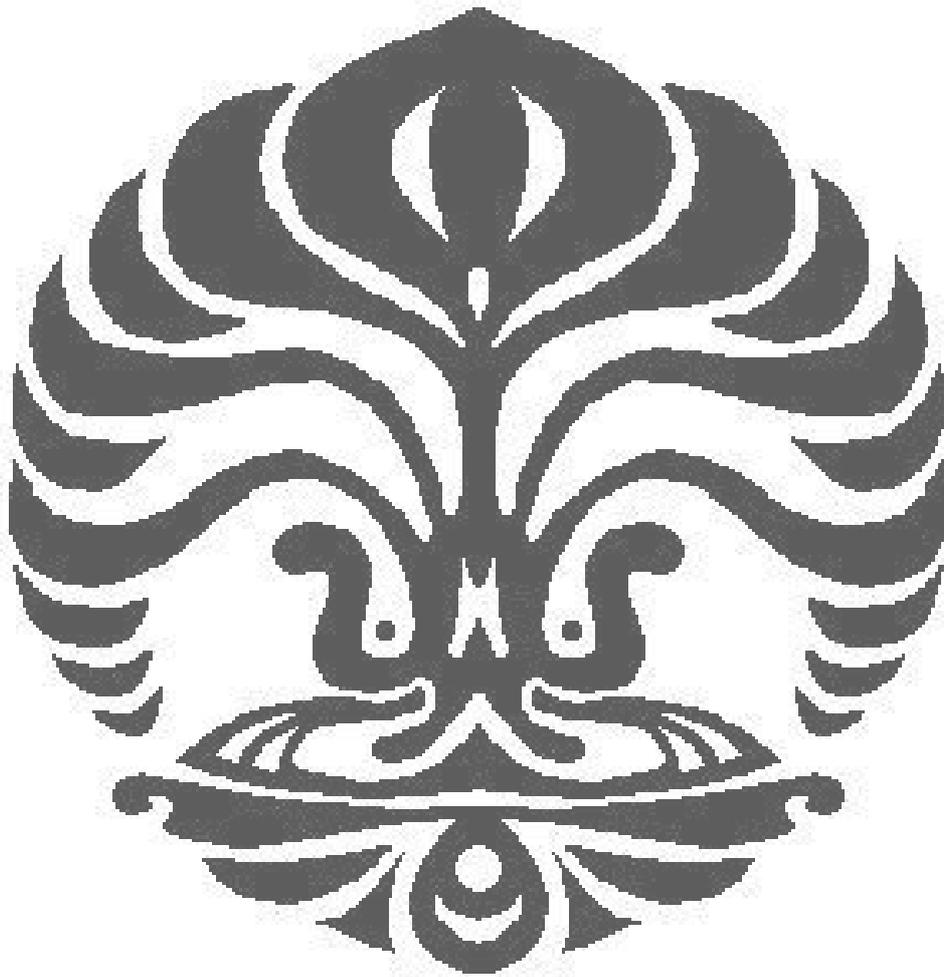
Menjelaskan tentang diagram alir penelitian, peralatan penelitian, bahan penelitian, prosedur penelitian, parameter yang divariasi, data penelitian dan cara pengambilan data.

##### BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Menjelaskan tentang hasil yang didapat selama penelitian dan menganalisisnya, terdiri dari hasil SEM dari struktur  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* yang berbeda konsentrasi NaOH dan temperatur anil, serta *X-Ray Diffraction* untuk mengetahui tingkat kristalinitas dari  $\text{TiO}_2$  *nanotube* dari hasil perlakuan temperatur anil yang berbeda dengan menggunakan *Scherrer's formula* kemudian dihitung besar kristalinitasnya dengan menggunakan program PeakFit.

**BAB V : KESIMPULAN DAN SARAN**

Menjelaskan mengenai kesimpulan yang didapat selama penelitian dan beberapa hal yang disarankan untuk kepentingan pengembangan penelitian.



## BAB 2

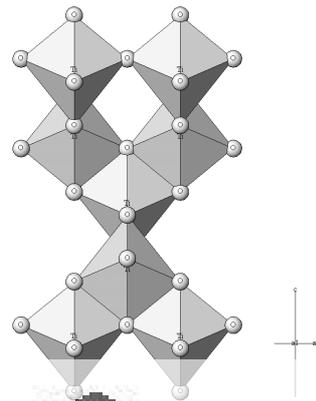
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>)

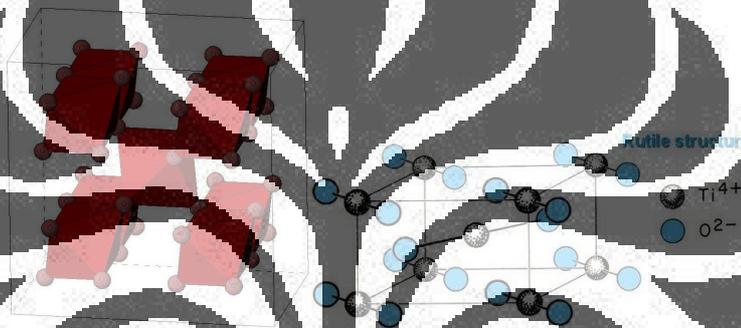
Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) merupakan bentuk dari oksida alami titanium. Material titanium dioksida telah dilakukan penelitian sangat luas pada berbagai area seperti fotokatalisis dan energi surya. Hal ini karena material titanium dioksida memiliki beberapa keuntungan seperti biaya pembuatan yang murah, reaktifitas fotokatalisis yang tinggi dan kestabilan kimia yang baik [25]. TiO<sub>2</sub> memiliki tiga struktur kristal, yaitu *rutile* yang lebih stabil pada temperatur tinggi (mulai terbentuk pada temperatur 700 °C), *anatase*, dan *brookite* yang hanya ditentukan pada mineral [23]. Hanya *rutile* dan *anatase* yang cukup stabil keberadaannya dan biasa digunakan sebagai fotokatalis.

Fotokatalisis merupakan suatu proses gabungan antara proses fotokimia dan katalis, yaitu suatu proses sintesis/transformasi secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut. Katalis yang digunakan disebut fotokatalis karena mempunyai kemampuan dalam mengadsorpsi energi foton (yang juga merupakan fungsi dari fotokatalis). Hal ini dikarenakan bahan-bahan yang dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis adalah bahan yang memiliki daerah energi yang kosong yang disebut celah pita energi (*band gap energy*, E<sub>g</sub>) dimana bahan yang dimaksud adalah semikonduktor. Bahan semikonduktor hanya akan berfungsi sebagai katalis jika cahaya yang mengenainya memiliki energi yang setara atau lebih besar daripada celah pita energi semikonduktor yang bersangkutan. Induksi oleh sinar tersebut akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron (dari pita valensi ke pita konduksi) dalam bahan semikonduktor [23].

Gambar 2.1 dan 2.2 menunjukkan perspektif struktur *anatase* dan *rutile* dari TiO<sub>2</sub>. Dari gambar perspektif tersebut nampak jelas perbedaan kedua struktur yang berakibat pada perbedaan massa jenis (3.89 g/cc untuk *anatase* dan 4.25 g/cc untuk *rutile*), luas permukaan dan sisi aktifnya [9]. Dengan perbedaan inilah yang menjadi salah satu faktor yang mempengaruhi aktivitas TiO<sub>2</sub> sebagai fotokatalis.



Gambar 2.1 Perspektif struktur kristal *anatase* [9]



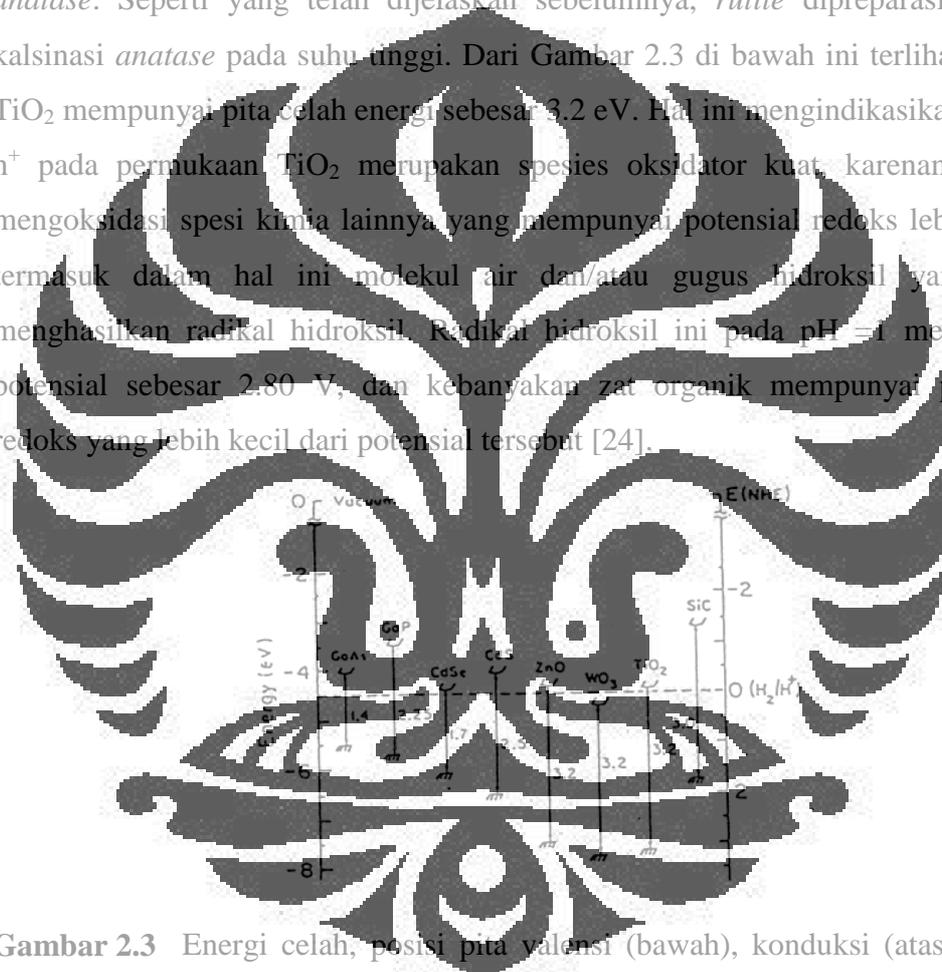
Gambar 2.2 Perspektif struktur kristal *rutile* [9, 10]

Perbedaan struktur kristal tersebut juga mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur pita elektroniknya. Tingkat energi hasil hibridisasi yang berasal dari kulit 3d titanium bertindak sebagai pita konduksi, sedangkan tingkat energi hasil hibridisasi dari kulit 2p oksigen bertindak sebagai pita valensi. Sebagai konsekuensinya posisi tingkat energi pita valensi, pita konduksi, dan besarnya energi gap diantara keduanya akan berbeda bila lingkungan dan/atau penyusunan atom Ti dan O didalam kristal  $\text{TiO}_2$  berbeda, seperti pada struktur *anatase* ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) dan *rutile* ( $E_g = 3.0 \text{ eV}$ ) [24].

*Anatase* secara termodinamika kurang stabil daripada *rutile* tetapi pembentukannya yang terjadi pada temperatur  $< 600 \text{ }^\circ\text{C}$  membuatnya memiliki luas permukaan yang lebih besar dan densitas permukaan aktif yang lebih tinggi untuk adsorpsi dan katalisis. *Anatase* merupakan tipe yang paling aktif karena memiliki *band gap energy* (celah pita energi yang menggambarkan energi cahaya minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron) sebesar 3.2 eV (lebih

dekat ke sinar ultra violet (UV), panjang gelombang maksimum 388 nm), sedangkan *rutile* 3.0 eV (lebih dekat ke sinar tampak, panjang gelombang maksimum 413 nm). Semakin kecil *band gap*, semakin mudah pula fotokatalis menyerap foton dengan tingkat energi lebih kecil, namun semakin besar *band gap*, kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi semakin besar. Sehingga kedua aspek ini perlu dipertimbangkan dalam pemilihan fasa semikonduktor TiO<sub>2</sub>.

Fasa *rutile* TiO<sub>2</sub> menunjukkan fotoaktivitas yang lebih rendah dari fasa *anatase*. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, *rutile* dipreparasi dengan kalsinasi *anatase* pada suhu tinggi. Dari Gambar 2.3 di bawah ini terlihat bahwa TiO<sub>2</sub> mempunyai pita celah energi sebesar 3.2 eV. Hal ini mengindikasikan bahwa h<sup>+</sup> pada permukaan TiO<sub>2</sub> merupakan spesies oksidator kuat, karenanya akan mengoksidasi spesi kimia lainnya yang mempunyai potensial redoks lebih kecil, termasuk dalam hal ini molekul air dan/atau gugus hidroksil yang akan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal hidroksil ini pada pH = 1 mempunyai potensial sebesar 2.80 V, dan kebanyakan zat organik mempunyai potensial redoks yang lebih kecil dari potensial tersebut [24].



**Gambar 2.3** Energi celah, posisi pita valensi (bawah), konduksi (atas), dan potensial redoks dari berbagai semikonduktor [30]

Pada aplikasi sel surya tersintesis zat pewarna (DSSC) umumnya digunakan TiO<sub>2</sub> fasa *anatase*. Hal ini dikarenakan pada fasa tersebut TiO<sub>2</sub> memiliki sifat fotoaktif yang tinggi, antara lain *photovoltaic* dan *photocatalytic* bila dibandingkan dengan fasa *rutile* yang memiliki tingkat energi lebih tinggi dibandingkan fasa TiO<sub>2</sub> lainnya. Fasa *rutile* memiliki pita valensi yang rendah dan *band gap* yang lebih lebar. Untuk aplikasi DSSC digunakan struktur nanopori

TiO<sub>2</sub>, dikarenakan luas permukaan yang tinggi dapat meningkatkan daya serap TiO<sub>2</sub> terhadap molekul *dye*. Hal ini selanjutnya akan meningkatkan daya serap foton oleh DSSC.

## 2.2 Keunikan Dari Material TiO<sub>2</sub> Nanotubes

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi aktivitas fotokatalisis dari TiO<sub>2</sub> yaitu ukuran partikel, permukaan area, dan kristalinitasnya [13]. TiO<sub>2</sub> memiliki pita celah energi sekitar 3.2 eV, yang mana mampu menyerap cahaya terutama pada bagian sinar UV. Oleh karena itu, pengontrolan yang presisi dari parameter ini dapat menjadi faktor yang sangat esensial untuk mendapatkan sifat aktivitas TiO<sub>2</sub> yang sangat tinggi.

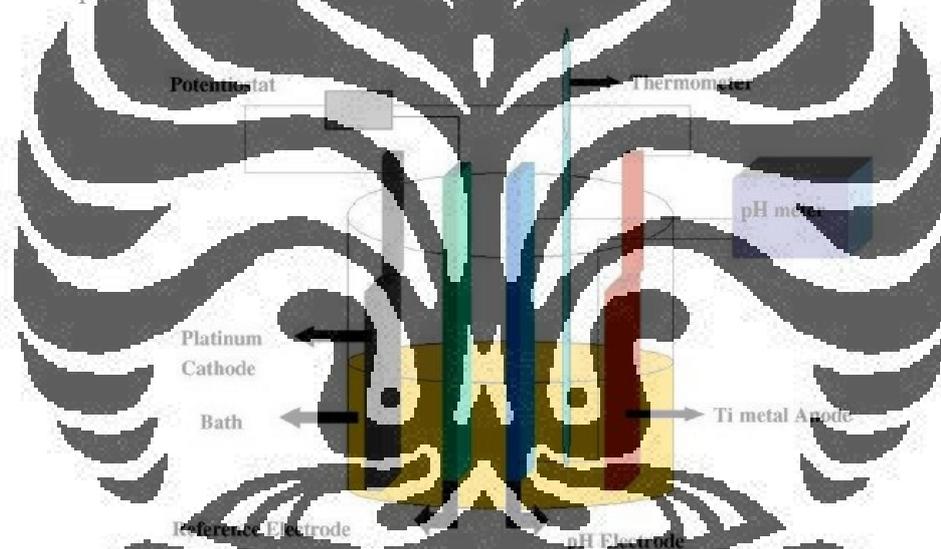
Struktur nano menjadikan material TiO<sub>2</sub> memiliki sifat yang sangat menarik sekali. Sebagai contoh, struktur nano dari TiO<sub>2</sub> dapat berubah sifat dimana material ini mampu memperlihatkan sifat-sifat *superhydrophilic* atau *superhydrophobic*. Nanomaterial TiO<sub>2</sub> yang meliputi partikel nano, *nanorod*, dan *nanotubes* telah dikembangkan dengan berbagai metode.

*Nanotubes* mempunyai sesuatu hal yang menarik untuk diteliti, dimana memiliki rasio yang tinggi dari permukaan terhadap volume dan ukuran yang mengacu kepada sifat-sifatnya. Penemuan dari karbon *nanotube* dengan berbagai macam sifat-sifat yang menarik telah mendorong untuk dilakukannya sintesis dari struktur *nanotubes* dari bahan kimia dan persenyawaan kimia lainnya. Beberapa pembelajaran baru-baru ini telah mengindikasikan bahwa titanium dioksida *nanotubes* dapat meningkatkan sifat-sifat bila dibandingkan dengan bentuk dari serbuk titanium dioksida untuk aplikasi pada *photocatalysis*, *sensing*, *photoelectrolysis*, dan *photovoltaic*.

Struktur TiO<sub>2</sub> *nanotubes* dapat disintesis dengan menggunakan berbagai proses mulai dari metode *templating* hingga *anodic oxidation*. Pada berbagai metode fabrikasi *nanotubes* tersebut, Mor *et al.*, [12] mendemonstrasikan sifat-sifat dari *nanotube* yang teratur dengan menggunakan proses *anodizing* dari lembaran titanium pada *fluoride-based bath* yang mana memiliki struktur yang terkontrol. Keseragaman titanium *nanotubes* yang tersusun teratur dengan ukuran pori (22–110 nm, panjang 200–6000 nm), dan ketebalan dinding (7–34 nm)

sangat mudah untuk tumbuh melalui penyesuaian kondisi elektrokimia pada proses *anodizing* [12]. Berdasarkan berbagai sumber literatur yang ada memberikan bukti dari sifat-sifat yang unik yang dimiliki oleh material ini, sehingga membuat material ini sangat mendorong minat para ilmuwan untuk meneliti lebih lanjut.

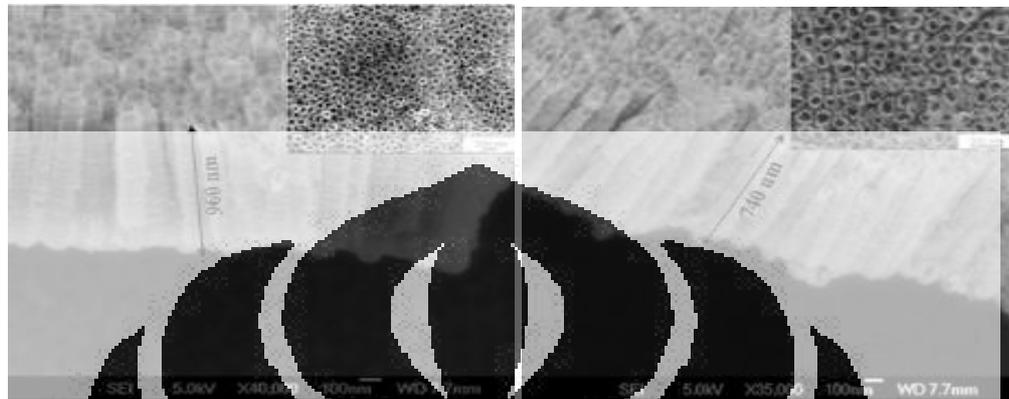
Pada metode *anodizing*,  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dapat dibentuk dengan oksidasi anodik dari *titanium foil* pada larutan elektrolit pada kondisi yang tepat. Biasanya, elektroda Pt digunakan sebagai katoda dan larutan HF atau  $\text{NH}_4\text{F}$  sebagai elektrolit.  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dengan diameter dalam yang memiliki ukuran lebih dari 50 nm dapat diperoleh dengan menggunakan metode ini. Gambar 2.4 di bawah ini menggambarkan sel elektrokimia memanfaatkan metode *anodizing* untuk mendapatkan titanium dioksida *nanotubes*.



Gambar 2.4 Ilustrasi yang menggambarkan tiga elektroda pada sel elektrokimia yang mana sampel Ti dilakukan anodisasi. Proses fabrikasi meliputi variasi temperatur, voltase, pH, dan komposisi elektrolit [12]

Kemampuan pengaturan dirinya sendiri pada kondisi satu dimensi dari *nanotubes* menciptakan kesempatan yang lebih baik untuk menangkap sinar cahaya lebih efisien dari pada nanopartikel atau *nanotubes* yang tersusun secara tidak beraturan yang dibuat dengan menggunakan metode sol-gel [14]. Gambar 2.5 dan Gambar 2.6 menggambarkan hasil sintesis dari  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dengan menggunakan metode yang berbeda, yaitu dengan menggunakan metode

proses *anodizing* dan metode hidrotermal, yang mana dapat dilihat bahwa apabila menggunakan metode proses *anodizing* maka struktur yang terbentuk akan lebih teratur jika dibandingkan dengan menggunakan metode hidrotermal dimana susunan *nanotubes* yang terbentuk lebih acak.



**Gambar 2.5** Penampakan *nanotubes* hasil karakterisasi dengan menggunakan SEM dari sampel hasil *anodizing* pada *aqueous electrolyte* dengan voltase 20 V selama 60 menit dan perbedaan konsentrasi  $\text{NH}_4\text{F}$  yaitu 1.25 dan 1.50 wt% [15]



**Gambar 2.6** Mikrografi SEM struktur titanium dioksida *nanotubes* hasil sintesis serbuk P25 dengan menggunakan larutan NaOH 10 M pada temperatur 150 °C selama 48 jam [11]

### 2.3 Sifat Dan Aplikasi Material TiO<sub>2</sub> Nanotubes

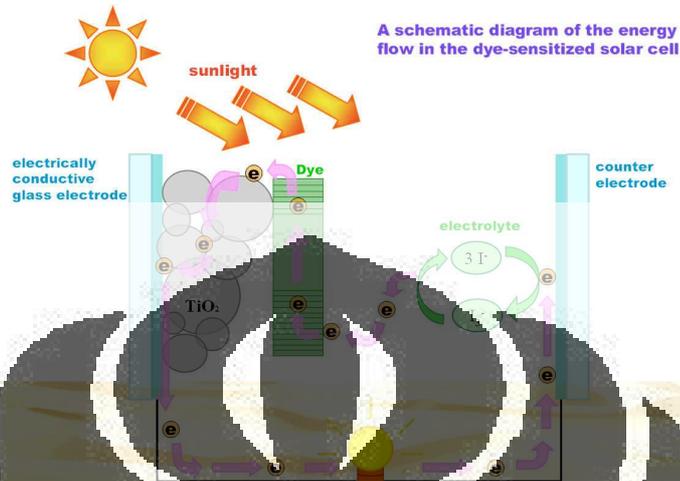
*Carbon nanotubes* (CNT) pertama kali ditemukan pada tahun 1991. Sejak saat itu, beberapa material dengan persenyawaan inorganik berhasil dilakukan sintesis membentuk *nanotubes*, material-material itu diantaranya [8]:

- Lapisan *d-metal dichalcogenide* MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; Ta; X = S, Se) dan bentuk-bentuk yang lain dari *chalcogenide*: InS, ZnS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, CdS, CdSe, Ag<sub>2</sub>S,
- Boron nitrida (BN), boron karbida (BC<sub>x</sub>), dan karbonitrida (B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>),
- Material-material semikonduktor, seperti: SiGe, InGe/GaAs, InGaAs/GaAs, SiGe/Si dan InGeAs/GaAs,
- *Nanotubes* dari logam-logam: Co, Sb, Se, dan Bi.

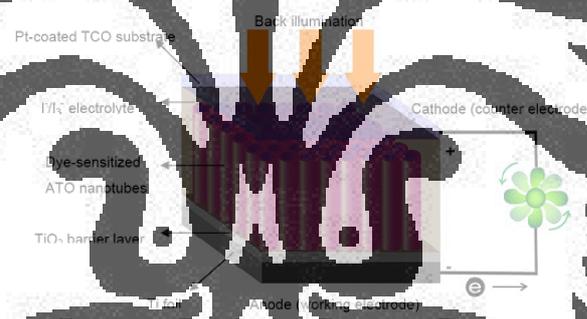
Keuntungan utama dari TiO<sub>2</sub> *nanotubes* adalah kesempatan untuk mendapatkan struktur *tube* dengan diameter ~8 nm dan luas spesifik area yang tinggi. Pada material ini, mampu melumpuhkan enzim-enzim, mikro organisme, obat-obatan, serta mudah membentuk nanokomposit untuk aplikasi biokatalis. Pada penggunaannya untuk sensor hidrogen, TiO<sub>2</sub> *nanotubes* memiliki beberapa kemampuan seperti sifat *photocatalytic* yang luar biasa yang mana material ini memiliki kemampuan untuk *self-clean* (membersihkan dirinya sendiri) dari kontaminasi. Lebih jauh lagi material dengan porositas yang besar pada skala sub-mikro mempunyai kemampuan yang menarik untuk aplikasi pada *organic electronic, microfluidic, molecular filtration, dan drug delivery*. Aplikasi yang belakangan dikembangkan adalah pada *dye sensitized heterojunction solar cell*, dimana bila dibandingkan dengan penggunaan partikel nano, *nanotubes* mampu meningkatkan *photogenerated charge carrier lifetime* dengan baik melalui jarak *nanotubes* yang teratur.

Pertimbangan aplikasi dari *nanotubes* yang tersusun sangat teratur untuk *dye-sensitized solar cell* (DSSC) adalah teknologi sel surya dengan biaya yang relative rendah yang dapat dicapai dengan efisiensi konversi cahaya terhadap listrik mencapai lebih dari 10.6 % seperti yang telah disebutkan sebelumnya [17]. Struktur nanopori dalam *layer oksida* DSSC sangat mempengaruhi kemampuannya dalam menyerap cahaya seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 2.7 dan Gambar 2.8 di bawah ini. Hal ini dikarenakan struktur pori yang

berukuran nano mempunyai karakteristik luas permukaan yang sangat tinggi. Dengan demikian, *dye* yang teradsorpsi semakin banyak sehingga kinerja sistem pun semakin maksimal.



Gambar 2.7 Skema proses konversi cahaya–listrik pada DSSC [18]



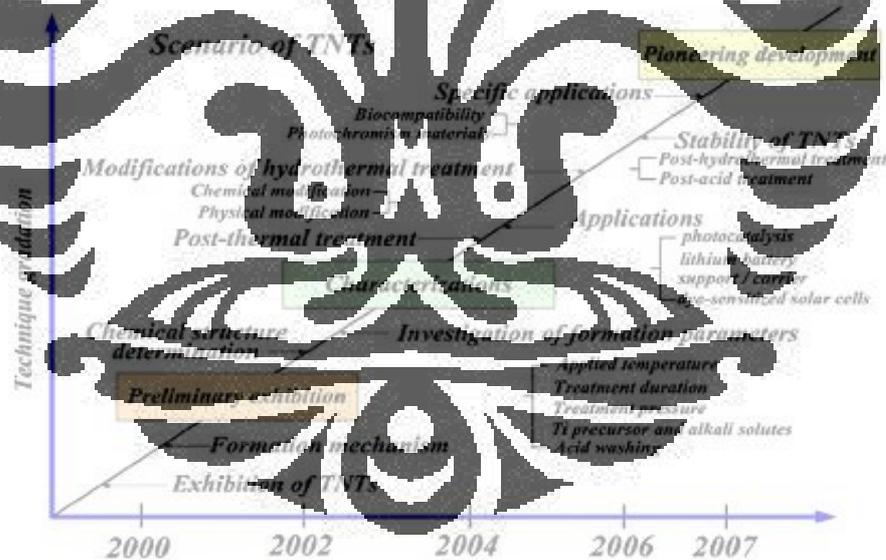
Gambar 2.8 Struktur *layer oksida* menggunakan  $\text{TiO}_2$  nanotubes [19]

Efisiensi pemanfaatan dari sel surya merupakan pencapaian terbesar dari ilmu pengetahuan modern dan *engineering*, dari fakta-fakta penting dengan mengacu kepada pemanasan global dan cadangan bahan bakar fosil yang hampir habis. Dari pengembangan material untuk aplikasi *photoelectrolysis*, titanium dioksida merupakan material yang paling menjanjikan karena memiliki efisiensi yang tinggi, harga yang murah, ketahanan kimia yang bagus dan juga memiliki sifat *photostability*. Bagaimana pun, penggunaan teknologi yang berkembang secara luas dari material titania mengurangi nilai *band gap* yang besar (3.2 eV), yang mana membutuhkan penyinaran dari *ultra violet* (UV) untuk aktivitas *photocatalytic*. Karena sinar UV memiliki nilai fraksi yang kecil (8%) dari energi

matahari jika dibandingkan dengan cahaya tampak (45%), perubahan yang dapat terjadi sebagai respon optik material titanium dioksida dari UV terhadap keseluruhan spektrum cahaya akan memberikan dampak positif pada kegunaan *photocatalytic* dan *photoelectromechanical* dari material ini.

## 2.4 Mekanisme Pembentukan TiO<sub>2</sub> Nanotubes

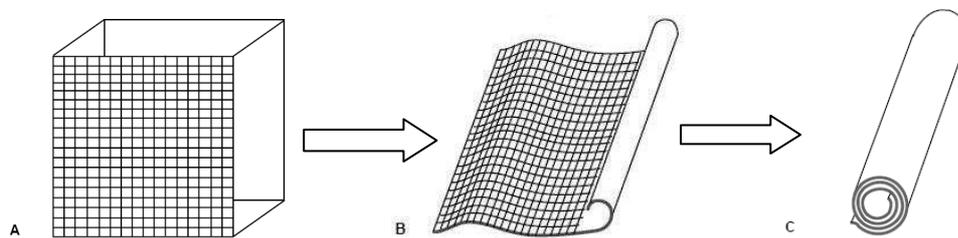
Menurut penelitian yang dilakukan oleh Kasuga *et al.*, [16] terdapat beberapa parameter yang mempengaruhi formasi dari *nanotubes* dan fasa yang terbentuk, yang meliputi: perbedaan konsentrasi yang tinggi dari pelarut, temperatur operasi, lama waktu perlakuan, *post-treatment* (yang meliputi pencucian, proses kalsinasi, dan perlakuan kimia), dan material dasar (*amorphous*, *crystalline*, *commercial*, *self-prepare*, *anatase*, *rutile*, dan *brookite*). Perkembangan penelitian mengenai titanium dioksida *nanotubes* ditunjukkan oleh Gambar 2.9 di bawah ini.



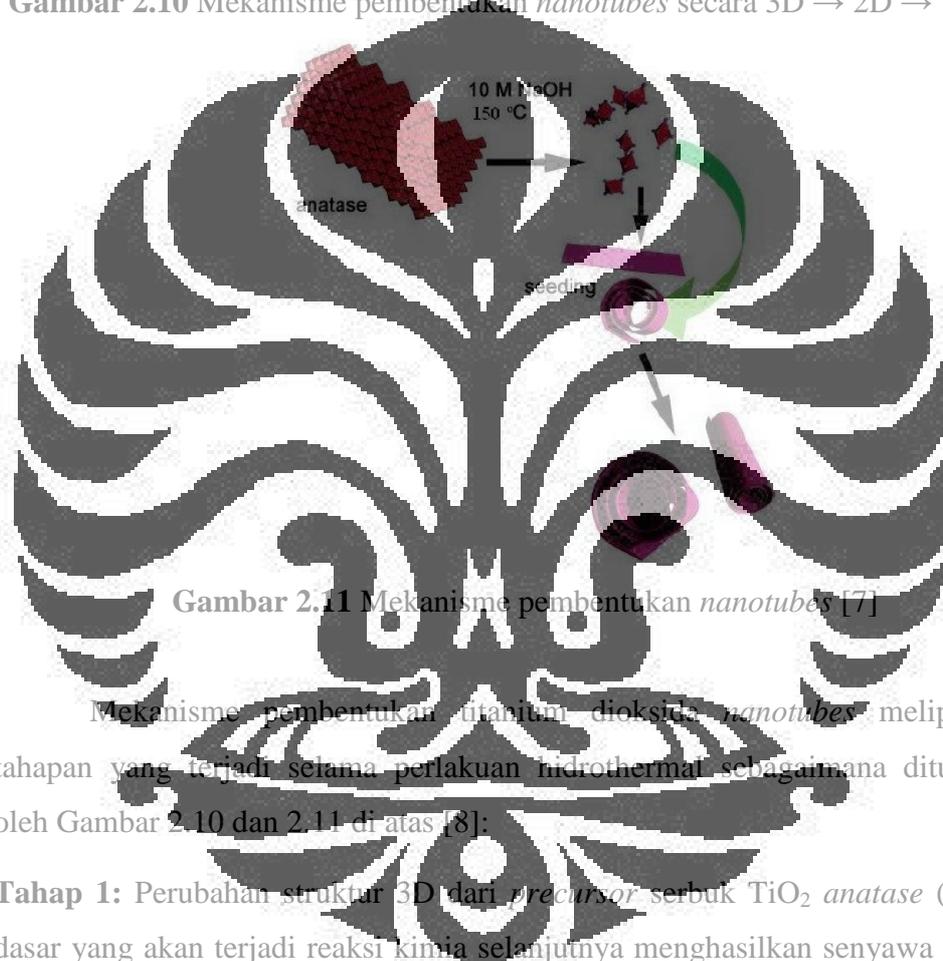
**Gambar 2.9** Skenario penelitian dari sintesis *titanate nanotubes* (TNT) menggunakan perlakuan hidrotermal [21]

Secara umum, mekanisme formasi pembentukan dari *nanotubes* dapat dijelaskan melalui dimensi 3D → 2D → 1D, dimana material dasar berubah menjadi produk lamelar dan bengkok kemudian menggulung untuk membentuk struktur *nanotubes*. Dua-dimensi lamelar TiO<sub>2</sub> merupakan faktor esensial/penting

dalam pembentukan formasi dari  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*. Mekanisme pembentukan *nanotubes* dapat dilihat pada Gambar 2.10 dan 2.11 di bawah ini.



**Gambar 2.10** Mekanisme pembentukan *nanotubes* secara 3D → 2D → 1D [6]



**Gambar 2.11** Mekanisme pembentukan *nanotubes* [7]

Mekanisme pembentukan titanium dioksida *nanotubes* meliputi tiga tahapan yang terjadi selama perlakuan hidrotermal sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 2.10 dan 2.11 di atas [8]:

**Tahap 1:** Perubahan struktur 3D dari *precursor* serbuk  $\text{TiO}_2$  anatase (senyawa dasar yang akan terjadi reaksi kimia selanjutnya menghasilkan senyawa lainnya), akibat penyerangan unsur alkalin, dalam hal ini NaOH membentuk struktur 2D lamelar. Secara umum telah diakui bahwa selama perlakuan dengan menggunakan konsentrasi NaOH, beberapa ikatan Ti–O–Ti dari *precursor*  $\text{TiO}_2$  mengalami pemutusan rantai membentuk struktur lanjutan yang mengandung Ti–O–Na dan Ti–OH, mengakibatkan pembentukan formasi dari potongan-potongan lamelar yang merupakan fasa lanjutan pada proses pembentukan material *nanotubes*.

**Tahap 2:** Batas dari lamelar (*nanosheet*) memiliki ikatan bebas dan energi bebas, dengan adanya unsur alkalin yaitu NaOH, struktur akan berubah menjadi 2D membentuk suatu lembaran yang selanjutnya akan mengalami pelengkungan. Produk lamelar TiO<sub>2</sub> mempunyai struktur lapisan dua dimensi. Bagian tepi dari produk lamelar memiliki banyak atom-atom dengan ikatan yang teruntai, dan atom-atom tersebut harus memiliki banyak energi untuk menstabilkan struktur dua dimensi.

**Tahap 3:** Struktur *tube*, 1D, terbentuk melalui penggulungan *nanosheet* dan penjumlahan dari ikatan bebas yang diperoleh dari batas *nanosheet*. Akhirnya, *nanoscale tubular structure* diperoleh dengan pengerolan lebih lanjut, kemudian struktur 1D *nanotubes* terbentuk. Pada kondisi pertengahan ini, akan mengalami pengaturan kembali untuk membentuk lembaran dari pembagian masing-masing tepi dari oktahedral TiO<sub>6</sub> dengan interkalasi Na<sup>+</sup> dan OH<sup>-</sup> diantara lembaran. Biasanya terdapat dua metode penggulungan dari 2D menjadi 1D, sehingga *nanotubes* memiliki dua kemungkinan struktur yaitu yang satu adalah struktur terkonsentrasi dan yang lainnya adalah struktur tidak terkonsentrasi.

#### 2.4.1 Struktur Kimia dari TiO<sub>2</sub> *Nanotubes*

*Nanotubes* berbasis TiO<sub>2</sub>, dengan luas permukaan spesifik 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> dan diameter ~8 nm, melalui perlakuan hidrotermal pertama kali dilaporkan oleh Kasuga *et al.*, [16] yang mendapatkan *nanotubes* dalam fasa *anatase*. Penelitian mereka berikutnya juga menunjukkan mekanisme pembentukan *nanotubes*.

Beberapa peneliti hingga saat ini masih memperdebatkan terkait pembentukan fasa atau struktur kimia dari *nanotubes* berbasis TiO<sub>2</sub>. Jenis-jenis dari fasa atau struktur kimia yang mungkin terbentuk pada sintesis *nanotubes* TiO<sub>2</sub> diantaranya:

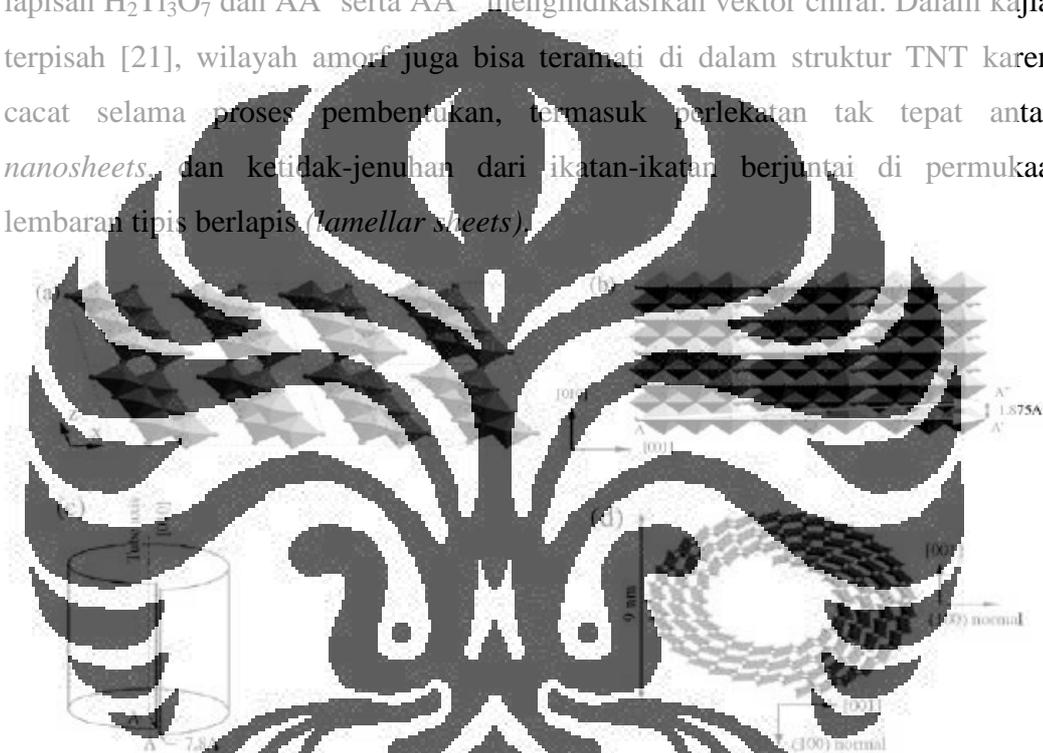
1. Anatase TiO<sub>2</sub> [6,16],
2. Lepidocrocite H<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4</sub>□<sub>x/4</sub>O<sub>4</sub> (x~0.7, □: vacancy) [37],
3. H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [38,39,40],
4. H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>/ Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>/Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O) [41–44],
5. H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(H<sub>2</sub>O) [45].

Dari pengamatan literatur diatas, komposisi kimia dari gugus  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  dan  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})$  lebih diterima dibandingkan struktur yang lain [21]. Oleh karena itu, paparan berikut akan menekankan mekanisme pembentukan dan karakterisasi dari dua struktur tersebut dalam istilah-istilah dari beberapa teknik-teknik baru dan khusus, dimana *nanotubes* berbasis  $\text{TiO}_2$  disingkat sebagai *titanate nanotubes* (TNT) dan tidak merupakan subjek dari struktur manapun yang disebutkan di atas. Meskipun beberapa usaha telah didedikasikan untuk menjelaskan mekanisme pembentukan TNT, tetapi belum diperoleh penjelasan yang eksplisit mengenai pembentukan *nanotubes* karena struktur kimia dari TNT masih kontroversial. Selain itu, beberapa peneliti mengusulkan pembentukan *nanotubes* bisa karena salah satu dari perlakuan dari sebelum atau setelah perlakuan pencucian asam seperti yang dipaparkan oleh Kasuga *et al.*, [16] bahwa pembentukan TNT diperoleh setelah pencucian asam, sedangkan Peng *et al.*, [46] melaporkan bahwa TNT bisa terbentuk selama reaksi  $\text{TiO}_2$  dengan  $\text{NaOH}$  dalam perlakuan hidrotermal.

#### 2.4.1.1 Gugus $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$

Peng *et al.*, [46] memaparkan dua mekanisme pembentukan yang mungkin terjadi dari  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Dalam laporan mereka, lembaran *trititanate*  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$  mungkin tumbuh dalam fasa menengah (*intermediate phase*), disebabkan oleh reaksi antara  $\text{NaOH}$  dan  $\text{TiO}_2$ . *Nanosheets* tumbuh dengan sebuah kecenderungan menggulung yang meningkat, menuju kepada pembentukan *nanotubes*. Juga,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -like *nanocrystal* didalilkan terbentuk di dalam fasa yang tidak teratur ini, dan lapisan *trititanate* tunggal kemudian terkelupas dari *nanocrystal* dan secara alami mengkurva seperti kayu terserut menjadi *nanotubes*. Fenomena ini diduga karena interkalasi berlebih dari ion  $\text{Na}^+$  di antara ruang-ruang kristal. Kajian mereka yang lain memperkuat mekanisme yang telah ditetapkan sebelumnya dimana kekurangan hidrogen di permukaan lapisan  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$  bisa menyediakan tenaga penggerak (tegangan permukaan) untuk pengelupasan lapisan  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$  dan kemudian menghasilkan lapisan yang membengkok membentuk morfologi tabung.

Pada saat bersamaan, sebuah model atomik untuk TNT juga dibuat [21]. Laporan ini menunjukkan bahwa tabung mungkin dapat dikonstruksi melalui penggulungan sebuah bidang (100) sepanjang AA', seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.12 (b) dan (c) yang mengilustrasikan konstruksi dari sebuah *nanotubes* dengan pergeseran A' sebesar 0.78 nm, dan struktur serta potongan melintang dari TNT masing-masing ditunjukkan oleh Gambar 2.12 (a) dan (d) di bawah ini, orientasi kristal mengindikasikan orientasi yang mengacu kepada lapisan  $H_2Ti_3O_7$  dan AA' serta AA'' mengindikasikan vektor chiral. Dalam kajian terpisah [21], wilayah amorf juga bisa teramati di dalam struktur TNT karena cacat selama proses pembentukan, termasuk perlekatan tak tepat antara *nanosheets*, dan ketidak-jenuhan dari ikatan-ikatan berantai di permukaan lembaran tipis berlapis (*lamellar sheets*).

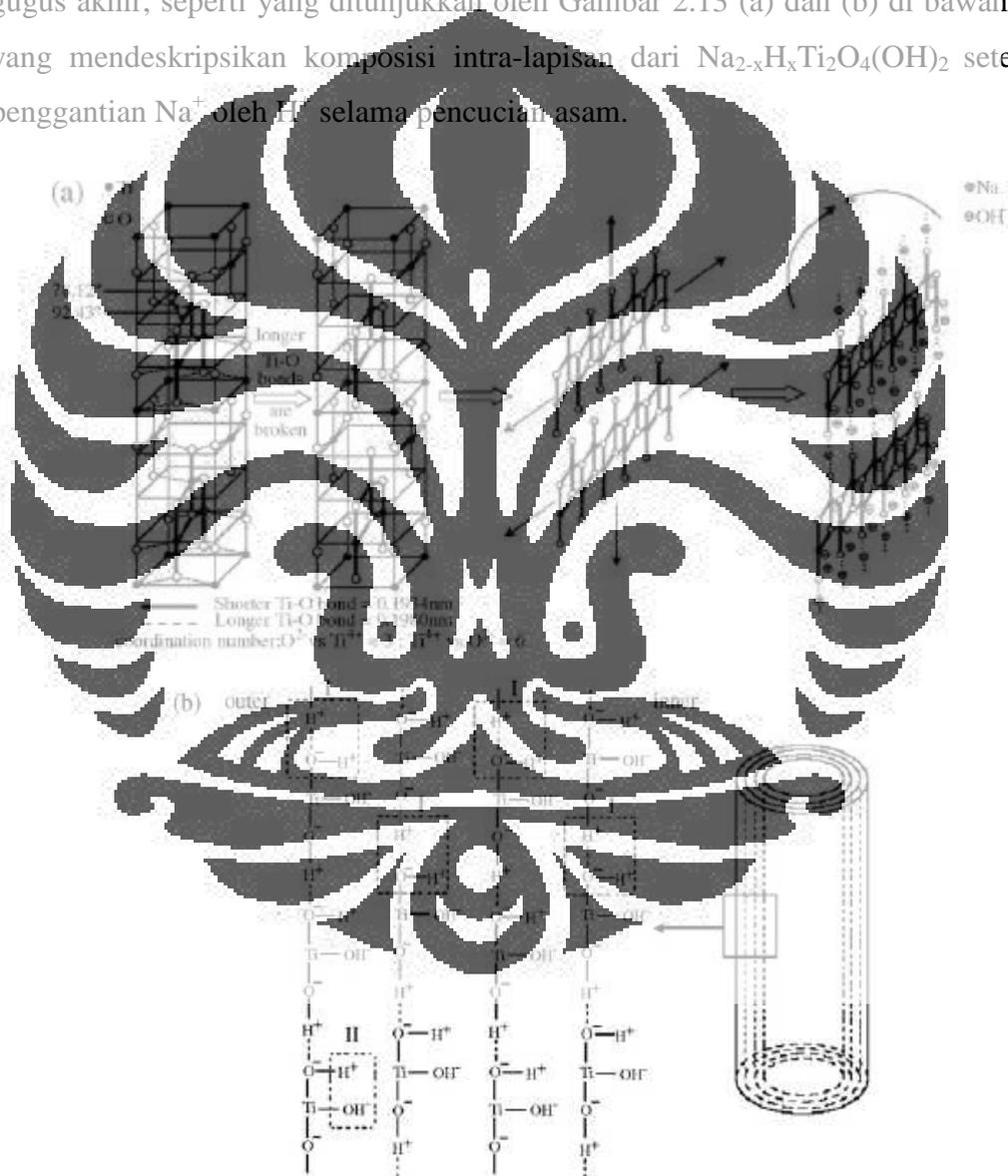


**Gambar 2.12** Modul struktur dari (a) Model struktur  $2 \times 2$  unit sel dari  $H_2Ti_3O_7$  pada proyeksi  $(10 \ 1 \ 0)$  dan (b) lapisan dari  $H_2Ti_3O_7$  pada bidang  $(0 \ 0 \ 1)$ . Skematis diagram yang menunjukkan (c) pengantar dari pemindahan vector AA' ketika membungkus lembaran untuk membentuk tipe menggulung *nanotubes* dan (d) struktur dari *trititanate nanotubes* [46]

#### 2.4.1.2 Gugus $Na_xH_{2-x}Ti_2O_4(OH)_2$

Sebuah dalil mengapa struktur TNT bisa dikatakan  $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$  diberikan oleh Yang *et al.*, [47] dimana mereka berpendapat bahwa hal yang mustahil untuk asam lemah  $H_2Ti_3O_7$  bisa terdapat di dalam NaOH pekat.

Mekanisme pembentukan fasa  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  juga diberikan oleh Yang *et al.*, [47] dimana partikel  $\text{TiO}_2$  yang mengembang dianggap sebagai tahap awal. Mekanisme detilnya adalah sebagai berikut: ikatan-ikatan Ti–O yang lebih pendek di dalam unit-unit  $\text{TiO}_6$  oktahedral diharapkan terpisah di bawah larutan NaOH pekat, dan menghasilkan pengembangan yang tak biasa. Fragmen linear yang dihasilkan akan saling terhubung oleh ikatan  $\text{O}^- - \text{Na}^+ - \text{O}^-$  membentuk fragmen bidang yang fleksibel. *Nanotubes* bisa didapatkan melalui ikatan kovalen dari gugus akhir, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.13 (a) dan (b) di bawah ini yang mendeskripsikan komposisi intra-lapisan dari  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  setelah penggantian  $\text{Na}^+$  oleh  $\text{H}^+$  selama pencucian asam.



**Gambar 2.13** Skematis diagram: (a) formasi proses dari  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  dan (b) mekanisme pemutusan dari  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  [21]

Mekanisme tersebut kemudian ditekankan oleh Tsai dan Teng [42], yang mengindikasikan bahwa penggantian  $\text{Na}^+$  oleh  $\text{H}^+$  menyebabkan pengelupasan lapisan-lapisan individual dari partikel-partikel  $\text{TiO}_2$  yang menyebabkan variasi muatan permukaan. Dukungan-dukungan selanjutnya, termasuk parameter kisi dan beberapa kesimpulan yang diperoleh dari hasil XRD, berhubungan dengan penetapan fasa  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$  juga dilaporkan dalam penelitian ini. Cacat energi yang disebabkan oleh ikatan yang berantai pada lapisan  $\text{TiO}_2$  harus digantikan untuk menstabilkan struktur. Selanjutnya,  $\text{TiO}_2$  lamelar membengkok membentuk struktur tabung non-konsentrik.

#### 2.4.1.3 Bukti Pendukung Lain dari Pembentukan $\text{TiO}_2$ Nanotubes

Dalam penelitian Kasuga *et al.*, [16] mempertimbangkan reaksi  $\text{Ti-O-Na}$  dengan asam akan menuju ke pembentukan lembaran, seiring dengan penebaran panjang ikatan-ikatan  $\text{Ti-O-Na}$ . Gaya tolak elektrostatis sisa dari ikatan  $\text{Ti-O-Na}$  mungkin menyebabkan sebuah hubungan antara lembaran  $\text{Ti-O-Ti}$  dan selanjutnya menuju ke pembentukan struktur tabung. Pertumbuhan kristal terarah yang berhubungan dengan pembentukan TNT juga diindikasikan oleh Kukovecz *et al.*, [48]. Beberapa material mengelupas dari partikel-partikel anatase meninggalkan petak-petak pada permukaan, dan mengkristal kembali sebagai lembaran-lembaran trititanate. Lembaran-lembaran tersebut selanjutnya melengkung menjadi nanoloop, yang diyakini sebagai cikal bakal pada proses pembentukan TNT, dan kelengkungan dari loop menentukan morfologi dari penampang melintang TNT mulai dari tipe spiral, bawang, dan multiple spiral. Dalam sebuah kajian terpisah, mekanisme menggulung dari nanosheets menjadi nanotubes juga dilaporkan oleh Ma *et al.*, [21] yang mengindikasikan bahwa *de-intercalation* dari ion-ion  $\text{Na}^+$  yang disebabkan oleh substitusi  $\text{H}_3\text{O}^+$  akan mengurangi interaksi antara lembaran-lembaran terlapis. Lapisan paling atas akan terkelupas karena penurunan interaksi elektrostatis dengan lapisan di bawahnya dan secara bertahap menggulung menjadi struktur tabung. Kajian lain yang menyoroti reaksi-reaksi kimia lunak juga diajukan berkaitan dengan mekanisme pembentukan. Dalam laporan tersebut,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , yang digunakan sebagai

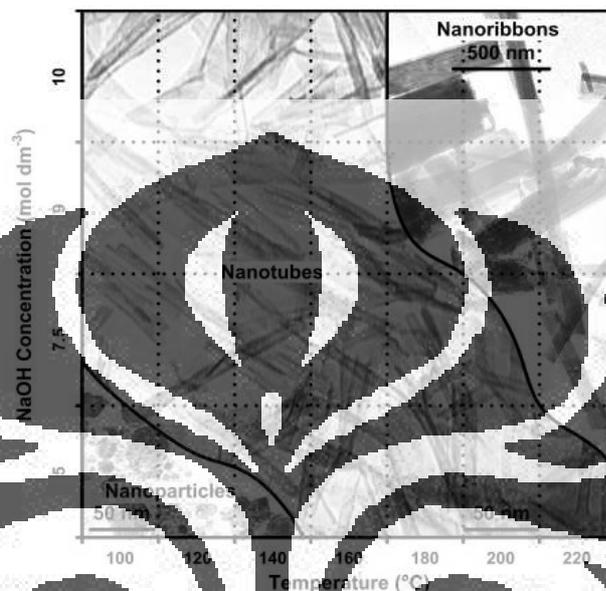
prekursor Ti dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2$ , mampu menghasilkan TNT tanpa kehadiran NaOH. Juga terdapat indikasi bahwa lapisan-lapisan  $[\text{TiO}_6]$  bisa saling menahan memberikan interaksi statik yang kuat antara unit-unit  $[\text{TiO}_6]$  di dalam  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Penggantian  $\text{Na}^+$  oleh  $\text{H}_2\text{O}$  selama perlakuan hidrotermal akan memperlemah interaksi statik, menghasilkan pengelupasan lapisan-lapisan  $[\text{TiO}_6]$  dari partikel-partikel  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Sebuah perpanjangan intrinsik hadir memberikan pembalikan simetri dari lembaran-lembaran tersebut yang menuju ke proses penggulungan menjadi struktur tabung.

#### 2.4.2 Penggunaan Larutan Alkali dan *Precursor* Ti

Pengaruh dari konsentrasi NaOH, temperatur kerja, dan *precursor* (Degussa P25, *anatase* dan *amorphous*  $\text{TiO}_2$ ) pada pembentukan TNT juga telah diteliti oleh Yuan and Su [21], yang menyimpulkan bahwa pada temperatur 100–160 °C menghasilkan TNT berupa *nanofiber* dengan fasa  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ketika memakai prekursor *amorphous*  $\text{TiO}_2$ . Lebih jauh lagi, struktur *nanoribbon* terbentuk pada konsentrasi NaOH 5–15N pada kondisi temperatur 180–250 °C, yang membentuk fasa  $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})$ . *Nanowire* hanya terbentuk pada larutan KOH dan menyusun  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_7$ . *Non-hollow nanofibers/nanoribbons* juga dapat diperoleh melalui prosedur hidrotermal yang sama [21]. Struktur *ribbon-like* dengan lebar 30–200 nm diperoleh pada kondisi hidrotermal dari 10 N NaOH selama 24 jam pada temperatur 200 °C. *Nanoribbon* ini menunjukkan struktur dari *anatase*  $\text{TiO}_2$  [21].

Banyak sumber literatur yang mengindikasikan bahwa fasa *anatase* merupakan fasa yang lebih disukai dengan energi permukaan yang lebih tinggi pada sintesis TNT [21]. Hal ini juga dikonfirmasi yang mengacu pada karakteristik kristalannya. Sebagai pembanding, Tsai dan Teng [42] telah menguraikan bahwa fasa *rutile* lebih semangat dari pada fasa *anatase* pada penyusunan kembali, yang mana merupakan fasa selanjutnya dari pembentukan TNT. Untuk fasa *rutile* sebagai *precursor* dari TNT, peningkatan temperatur hidrotermal dan lamanya proses menghasilkan *single-crystalline nanorod* dengan stabilitas termal yang baik.

Terdapat hubungan yang kompleks antara konsentrasi dengan temperatur yang mempengaruhi formasi yang berbeda-beda yang berupa *nanotubes* dan *nanoribbons*. Gambar morfologi dari diagram fasa pada Gambar 2.14 di bawah ini sangat berguna untuk mensintesis 1–dimensi dari titanium pada struktur nano dan mengontrol morfologi dari produk.



**Gambar 2.14** Morfologi dari diagram fasa P25 Degussa yang mengindikasikan daerah dari pembentukan struktur nano pada perlakuan hidrotermal [49]

#### 2.4.3 Penggunaan Temperatur Proses Hidrotermal

Seo *et al.*, [50] mengungkapkan bahwa jumlah dan panjang dari TNT meningkat secara bertahap seiring dengan meningkatnya temperatur (100–200 °C), dimana luas spesifik permukaan area yang paling besar dengan diameter dalam yang lebih besar pada TNT terbentuk pada kondisi temperatur 150 °C. Pada pembelajaran yang terpisah, struktur poros dari TNT relevant dengan pemakaian temperatur serta penggunaan konsentrasi dari HCl pada proses pencucian, yang juga diungkapkan oleh Tsai and Teng [21].

Pada kondisi rentang temperatur dari 110–150 °C, volume maksimum dari poros dan luas permukaan terjadi pada sintesis TNT dimana kondisi temperatur mencapai 130 °C. Konsep yang layak diusulkan bahwa temperatur di bawah 130 °C mudah untuk terjadi pemecahan ikatan Ti–O–Ti, yang mana merupakan

tahapan awal dalam sintesis TNT. Perlakuan pada temperatur tinggi ( $> 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) akan menghancurkan lamelar  $\text{TiO}_2$  pada tahapan proses selanjutnya dari pembentukan TNT. Sedangkan Poudel *et al.*, [51] pertama kali menghubungkan fraksi pengisian dan tekanan dari *autoclave* pada karakterisasi dari TNT. Disebutkan bahwa kondisi dari fraksi pengisian atau pencucian dengan larutan asam berpengaruh atas kinerja pembentukan dari kristalinitas, dimana fraksi pengisian yang optimum adalah 86% dari volume *vessel* dan 0.1 N HCl pada proses pencucian merupakan kondisi yang optimum untuk pembentukan kristalin.

#### 2.4.4 Proses *Post-Treatment* dari $\text{TiO}_2$ *Nanotubes*

##### 2.4.4.1 Pengaruh Pencucian dengan HCl

Meskipun Kasuga *et al.*, [11] sementara mengusulkan bahwa pencucian dengan menggunakan asam merupakan satu tahapan dari formasi proses pembentukan dari TNT, namun para peneliti selanjutnya telah mengusulkan bahwa pencucian dengan asam hanya bertujuan untuk proses pertukaran ion [46]. Meskipun mekanisme formasi masih ambigu, proses pencucian dengan asam memberikan pengaruh yang sangat besar terhadap TNT dengan jumlah yang relatif dari atom Na dan H pada struktur TNT. Dianjurkan adanya penggunaan konsentrasi yang optimum dari HCl (0.2 N) selama proses pencucian, karena penghilangan cepat dari muatan elektrostatis yang diakibatkan oleh konsentrasi asam yang tinggi dapat mengakibatkan gangguan formasi dari TNT [20]. Senyawa  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ini akan terbentuk ketika terjadi pertukaran  $\text{Na}^+$  dengan  $\text{H}^+$  setelah perlakuan pencucian dengan asam. Pertukaran ini akan menghasilkan variasi tegangan permukaan yang mengarah kepada pengelupasan lembaran *titanate* kemudian menggulung menjadi lapisan *nanotubes*. Berkaitan dengan perlakuan ini, Menzel *et al.*, [34] menyebutkan bahwa prosedur pencucian dengan menggunakan asam tidak mempengaruhi keseluruhan morfologi dari produk akhir tetapi hanya menghilangkan ion *sodium* ( $\text{Na}^+$ ) dari struktur, sehingga meningkatkan luas permukaan spesifik dari struktur lapisan dan memungkinkan perubahan panas atau perilaku anil dari fasa *anatase*. Hal yang berlawanan disebutkan oleh Tsai dan Teng, [35] yang menganggap bahwa kondisi dari

pencucian dengan menggunakan HCl pada tahapan *post-treatment* mengarah pada formasi dari produk akhir berupa *nanotubes*.

## 2.5 Metode Sol–Gel

Proses sol–gel merupakan proses yang banyak digunakan untuk membuat keramik dan material gelas. Pada umumnya, proses sol–gel melibatkan transisi sistem dari suatu fasa *liquid*/sol menjadi fasa *solid*/gel. Material yang digunakan dalam proses sol–gel biasanya adalah garam logam inorganik atau campuran logam organik misalnya *metal alkoxide*. Pada proses sol–gel, *precursor* menjadi subjek pada reaksi hidrolisis dan polimerisasi untuk membentuk suspensi koloid, atau sol.

Berbagai macam metode dapat digunakan untuk mempersiapkan  $\text{TiO}_2$  dalam ukuran nano seperti presipitasi kimia, mikro emulsi, kristalisasi hidrotermal dan sol–gel. Sol–gel merupakan salah satu metode yang paling sukses dalam mempersiapkan material oksida logam berukuran nano dan memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi [26].

Metode sol–gel memiliki beberapa keuntungan, antara lain [27]:

1. Tingkat stabilitas termal yang baik,
2. Luas permukaan yang tinggi,
3. Stabilitas mekanik yang tinggi,
4. Daya tahan pelarut yang baik,
5. Modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan berbagai kemungkinan.

Istilah sol merupakan suatu partikel halus yang terdispersi (dengan ukuran 1 nm to 1  $\mu\text{m}$ ) dalam suatu fasa cair membentuk koloid sedangkan gel merupakan padatan yang tersusun dari fasa cair dan padat dimana kedua fasa ini saling terdispersi dan memiliki struktur jaringan internal. Sedangkan proses sol–gel itu sendiri didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah. Dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair yang berkelanjutan (gel).

Proses sol–gel banyak diaplikasikan secara luas belakangan ini. Sebagian besar produk sol–gel adalah bahan keramik dan gelas dalam berbagai bentuk seperti bubuk *ultrafine* atau *spherical*, lapisan film tipis, serat keramik, dan bahan *aerogel* berpori.

### 2.5.1 Bahan Prekursor

Prekursor yang digunakan pada umumnya ialah logam inorganik atau senyawa logam organik. Dalam proses sol–gel, prekursor mengalami proses hidrolisis dan polimerisasi untuk membentuk suspensi koloidal (sol). Proses selanjutnya sol mampu menghasilkan bahan keramik dalam bentuk yang berbeda menjadi *wet gel*. Dengan perlakuan pengeringan dan pemanasan, gel dikonversi menjadi keramik atau gelas. Jika cairan dalam gel basah dihilangkan pada kondisi superkritikal, maka akan diperoleh bahan yang memiliki porositas tinggi dan densitas rendah yang disebut *aerogel*.

### 2.5.2 Tahap Proses Sol–Gel

Tahap-tahap dalam proses sol–gel dapat dilihat pada Gambar 2.15 di bawah ini yang meliputi:

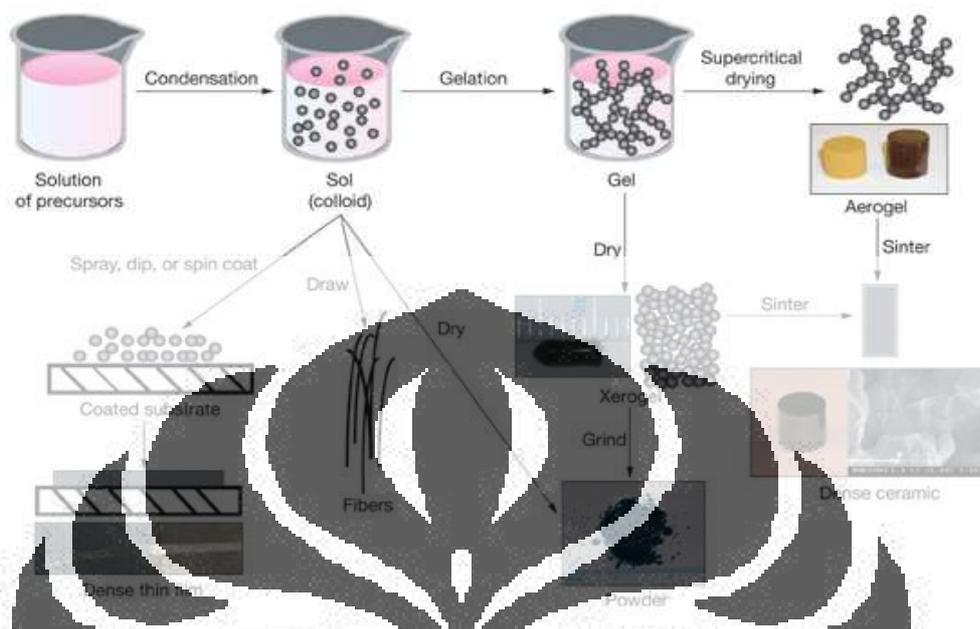
#### a. Hidrolisis

Pada tahapan ini, logam prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid seperti yang terlihat pada reaksi hidrolisis 2.1 di bawah ini. Hidrolisis terjadi karena serangan nukleofilik atom oksigen pada molekul air sehingga ligan (–OR) prekursor digantikan dengan gugus hidroksil (–OH) dengan reaksi sebagai berikut:



Faktor yang berpengaruh terhadap proses hidrolisis adalah rasio air/prekursor dan jenis katalis hidrolisis yang digunakan. Peningkatan rasio pelarut/prekursor akan meningkatkan reaksi hidrolisis. Reaksi berlangsung cepat sehingga waktu gelasi lebih cepat. Katalis yang digunakan pada proses hidrolisis adalah jenis katalis asam atau katalis basa, namun proses hidrolisis juga dapat

berlangsung tanpa menggunakan katalis. Dengan adanya katalis maka proses hidrolisis akan berlangsung lebih cepat dan konversi menjadi lebih tinggi.



Gambar 2.15 Proses sol-gel secara umum [28]

#### b. Kondensasi

Pada tahapan kondensasi, terjadi proses transisi dari sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan ligan hidroksil menghasilkan ikatan M–O–M. Reaksi ini juga dapat menghasilkan produk samping berupa air atau alkohol dengan persamaan reaksi secara umum ditunjukkan pada reaksi kondensasi 2.2 dan 2.3 di bawah ini:

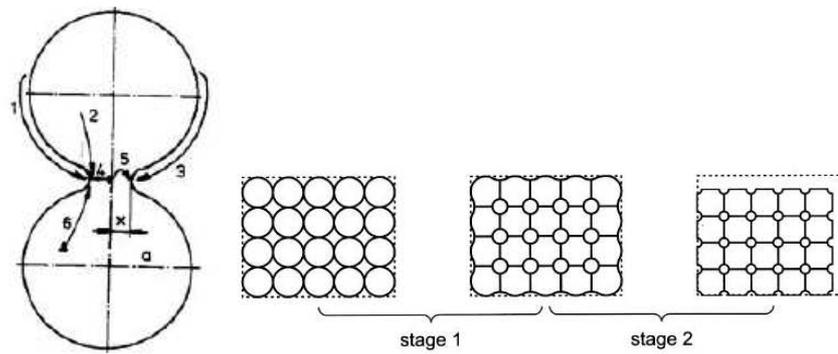


#### c. Pematangan (*Aging*)

Pada tahapan ini, terjadi pematangan gel yang terbentuk. Proses ini lebih dikenal dengan nama proses *aging*. Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat dan menyusut di dalam larutan.

#### d. Pengeringan (*Sintering*)

Tahap ini merupakan tahapan terakhir pada proses sol-gel dimana terjadi proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol-gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi



Gambar 2.16 Proses pengeringan [20]

Mekanisme *sintering* meliputi [20] seperti yang diperlihatkan Gambar 2.16 di atas:

1. Evaporasi-kondensasi dan pematuan endapan,
2. Terjadi difusi volume,
3. Difusi permukaan,
4. Difusi batas butir,
5. Difusi volume dari batas butir,
6. Difusi volume dari dislokasi.

## 2.6 Proses Hidrotermal

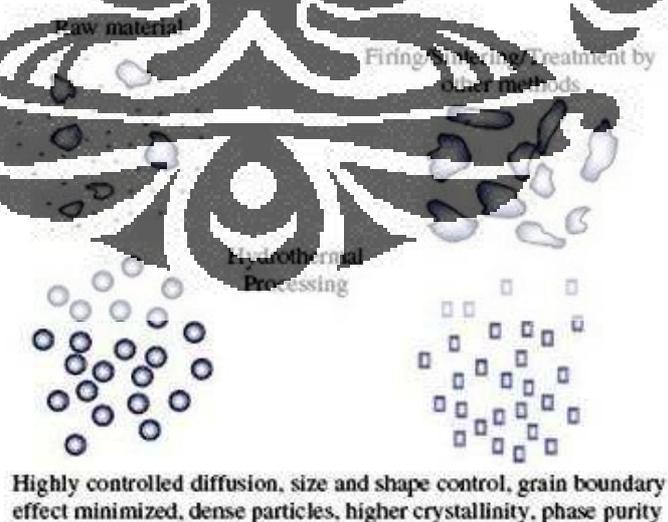
Istilah hidrotermal berasal dari istilah geologi. Istilah ini pertama kali digunakan oleh ahli geologi berkebangsaan Inggris Sir Roderick Murchison (1792–1871) untuk menggambarkan reaksi dari air pada temperatur dan tekanan yang tinggi, yang membawa perubahan pada kulit bumi sehingga menghasilkan pembentukan formasi dari berbagai batuan dan mineral [5].

Proses hidrotermal dapat didefinisikan sebagai reaksi berbagai keseragaman (nanopartikel) atau ketidakseragaman (*bulk material*) yang terjadi dengan adanya pelarut yang encer dibawah kondisi temperatur dan tekanan yang tinggi agar terjadi reaksi dan terjadi rekristalisasi material yang mana tidak larut pada kondisi yang biasa. Byrappa and Yoshimura [22], menjelaskan hidrotermal sebagai keseragaman atau ketidakseragaman reaksi kimia sebagai akibat dari

adanya bahan pelarut di atas temperatur dan tekanan yang sangat tinggi di atas 1 atm pada sistem tertutup.

Teknik hidrotermal memudahkan fabrikasi bahkan pada material kompleks dengan sifat fisik maupun kimia yang ekstrim. Metode ini memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan proses konvensional lainnya seperti penghematan energi, kesederhanaan proses, efisiensi biaya, kontrol nukleasi yang lebih baik, bebas polusi (ketika reaksi dilakukan pada sistem tertutup), dispersi yang lebih tinggi, tingkat reaksi yang tinggi, lebih mudah untuk mengontrol bentuk, dan temperatur operasi yang lebih rendah dengan menggunakan pelarut yang tepat [5]. Gambar 2.17 di bawah ini menggambarkan perbedaan partikel dari proses hidrotermal dan teknik *ball milling* konvensional.

Hal yang paling penting adalah lingkungan kimia dapat disesuaikan dengan kecocokannya. Meskipun proses ini memiliki waktu reaksi yang lebih lama jika dibandingkan dengan proses pendeposisian pada fasa uap, atau *milling*, proses ini menghasilkan partikel dengan tingkat kristalinitas yang tinggi dengan pengontrolan yang lebih baik dari ukuran dan bentuk. Sekarang ini, hidrotermal telah membuka babak baru pada pemrosesan material. Karena pada teknik hidrotermal, para peneliti hanya memfokuskan pada temperatur, tekanan, dan potensial kimia sebagai tiga variabel utama pada pemrosesan material dan permasalahan termodinamika telah dimengerti lebih dalam lagi.

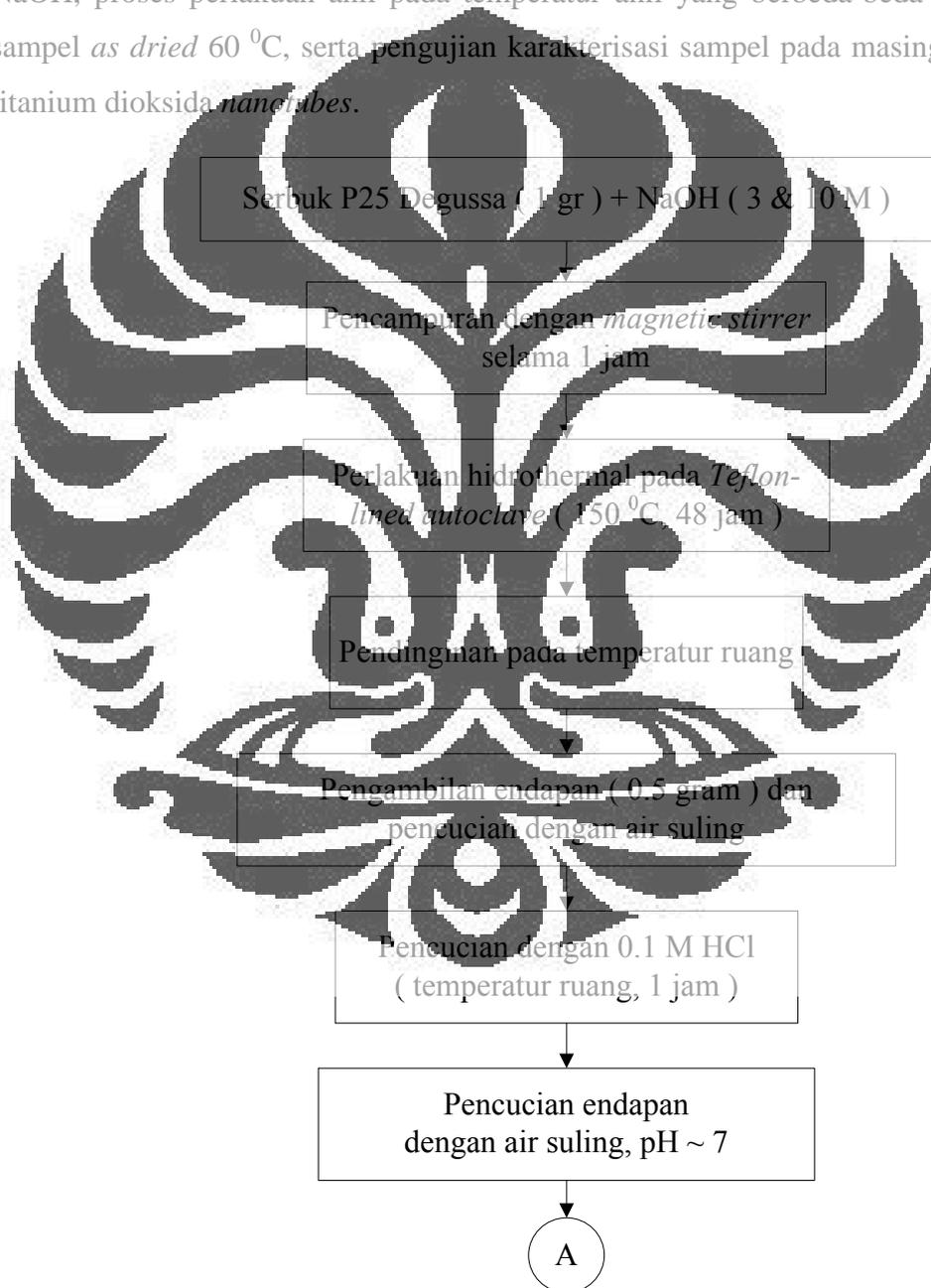


**Gambar 2.17** Perbedaan partikel dari proses hidrotermal dan teknik *ball milling* konvensional [5]

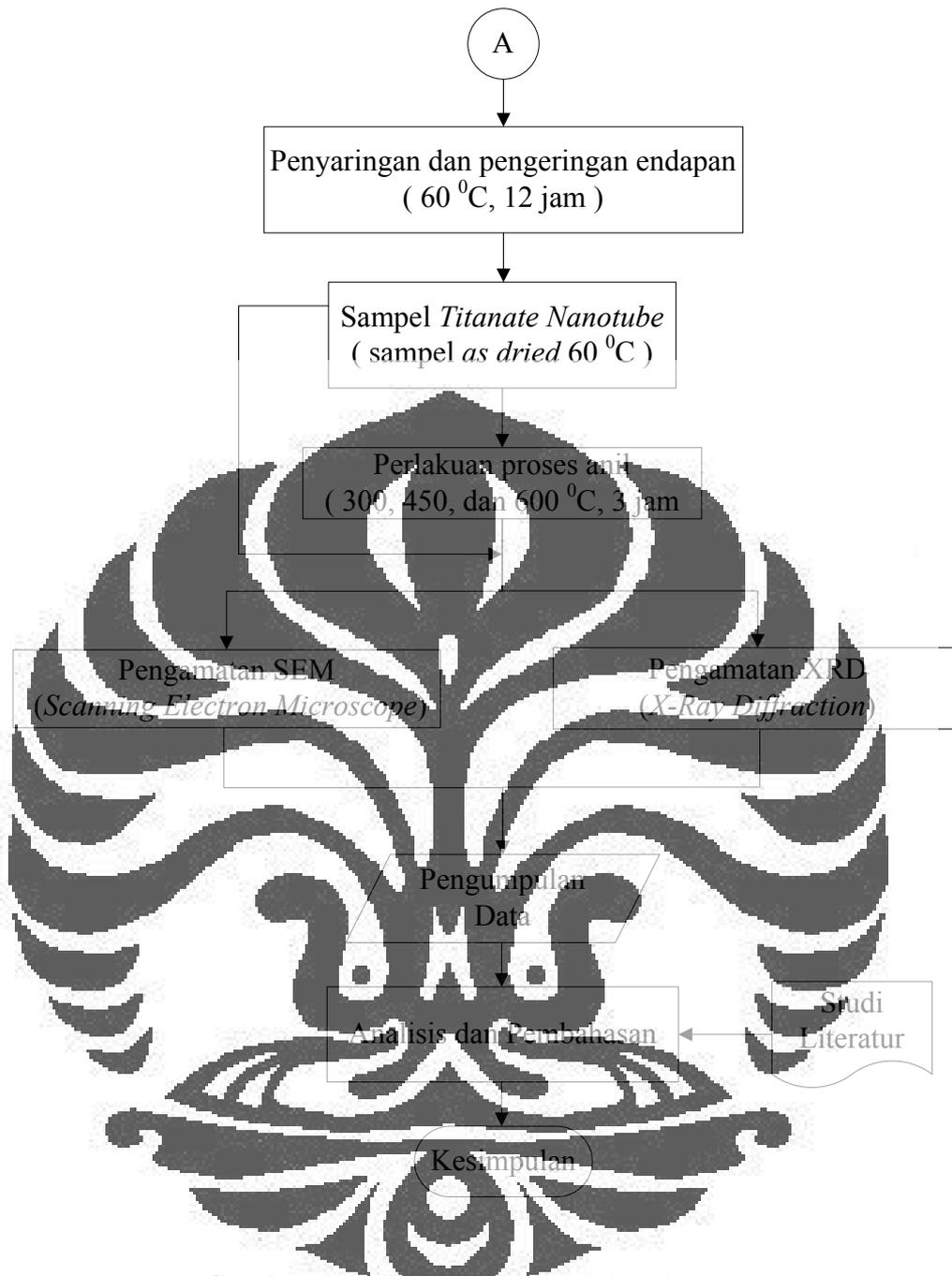
## BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Diagram Alir Penelitian

Gambar 3.1 di bawah ini menunjukkan diagram alir proses persiapan dan fabrikasi sampel titanium dioksida *nanotubes* dengan perbedaan dari konsentrasi NaOH, proses perlakuan anil pada temperatur anil yang berbeda-beda terhadap sampel *as dried* 60 °C, serta pengujian karakterisasi sampel pada masing-masing titanium dioksida *nanotubes*.



**Gambar 3.1** Diagram alir penelitian



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian (lanjutan)

### 3.2 Komposisi Bahan

3.2.1 Serbuk titanium dioksida (P25 Degussa, dengan komposisi 70% *anatase* dan 30 % *rutile*) dengan berat 1 gram.

3.2.2 Larutan NaOH ( 3 M, 30 ml )

$$M = \frac{n}{V}$$

$$3 = \frac{n}{0.030ml}$$

$$n = 0.09$$

$$\text{massa} = (n \times Mr) \text{ gr}$$

$$\text{massa} = (0.09 \times 40) \text{ gr}$$

$$\text{massa} = 3.6 \text{ gram, dilarutkan dengan air suling hingga mencapai 30 ml.}$$

3.2.3 Larutan NaOH ( 10 M, 30 ml )

$$M = \frac{n}{V}$$

$$10 = \frac{n}{0.030ml}$$

$$n = 0.3$$

$$\text{massa} = (n \times Mr) \text{ gr}$$

$$\text{massa} = (0.3 \times 40) \text{ gr}$$

$$\text{massa} = 12 \text{ gram, dilarutkan dengan air suling hingga mencapai 30 ml.}$$

3.2.4 Larutan HCl 0.1 M dengan persediaan HCl 32 %

$$M = \frac{10.6\%}{Mr}$$

$$M = \frac{10.(1.18 \text{ gram / ml}).32}{37.5}$$

$$M = 10.07 \text{ M}$$

$$V_1.M_1 = V_2.M_2$$

$$V_1. 10.07 \text{ M} = 100\text{mL}. 0.1 \text{ M}$$

$$V_1 = 10/10.7$$

$$V_1 = 0.9 \text{ mL, diencerkan dengan air suling hingga mencapai 30 ml.}$$

### 3.3 Peralatan dan Bahan

#### 3.3.1 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

1. *Teflon-lined autoclave* atau *container hydrothermal*
2. *Magnetic stirrer*
3. Tabung *pyrex* Erlenmeyer
4. *Oven*
5. Dapur Nabeterm
6. Saringan
7. Gelas ukur
8. Spatula
9. Pipet
10. Cawan petri
11. Timbangan digital
12. Kertas pH atau pH meter

#### 3.3.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

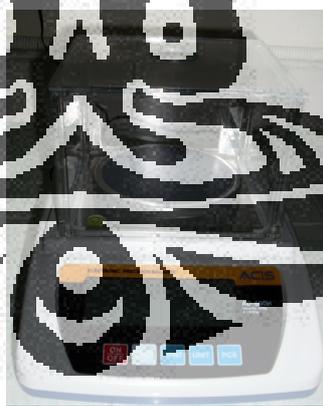
- 3.3.2.1 Serbuk titanium dioksida, P25 Degussa German sebanyak 1 gram.
- 3.3.2.2 Serbuk NaOH, sebanyak 3,6 gram yang dilarutkan dengan air suling sampai 30 ml dalam erlenmeyer untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi 3 M, dan serbuk NaOH sebanyak 12 gram yang dilarutkan dengan air suling sampai 30 ml dalam erlenmeyer untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi 10 M.
- 3.3.2.3 Larutan HCl 32 %, sebanyak 0,9 ml yang diencerkan dengan air suling sampai 100 ml dalam erlenmeyer untuk mendapatkan larutan HCl dengan konsentrasi 0,1 M.
- 3.3.2.4. Air suling, untuk pengenceran dan pencucian sampel.

### 3.4 Prosedur Penelitian

#### 3.4.1 Proses Sintesis

##### 3.4.1.1 Preparasi Sampel

Pada proses persiapan sampel, digunakan material serbuk titanium dioksida P25 dan juga larutan NaOH. Serbuk titanium dioksida P25 Degussa German, tanpa mengalami proses perlakuan pemurnian atau purifikasi terlebih dahulu, digunakan sebagai material awal untuk mempersiapkan material titanium dioksida *nanotubes* dengan metode hidrotermal. Pertama, menimbang secara presisi satu gram dari serbuk titanium dioksida P25 Degussa dengan menggunakan timbangan digital yang terlihat pada Gambar 3.2 di bawah ini. Selanjutnya mempersiapkan dua larutan NaOH dengan beda konsentrasi yaitu 3 M dan 10 M. Berdasarkan perhitungan pada komposisi bahan, maka untuk membuat 3 M larutan NaOH dibutuhkan serbuk 3.6 gram NaOH yang selanjutnya dilarutkan kedalam erlenmeyer sampai volumenya mencapai 30 ml dengan air suling. Sedangkan untuk membuat larutan NaOH dengan konsentrasi 10 M dibutuhkan serbuk 12 gram NaOH yang kemudian akan dilarutkan kedalam erlenmeyer sampai volumenya mencapai 30 ml dengan air suling.



**Gambar 3.2** Timbangan Digital

Setelah itu, didapatkan hasil penimbangan material titanium dioksida dan juga larutan NaOH, kemudian serbuk titanium dioksida ditambahkan ke dalam erlenmeyer yang terdiri dari dua larutan yang berbeda. Bagian pertama dimasukkan kedalam larutan NaOH dengan konsentrasi 3 M dan yang kedua

dimasukkan ke dalam konsentrasi 10 M. Selanjutnya dilakukan proses pencampuran dengan *magnetic stirrer*.

### 3.4.1.2 Proses Pencampuran

Hasil pencampuran kemudian dilakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* yang terlihat pada Gambar 3.3 di bawah ini, dimana pada *erlenmeyer* dimasukkan magnet putih yang berfungsi untuk mencampurkan larutan dengan bantuan alat tersebut. Proses pencampuran tersebut dilakukan selama kurang lebih satu jam yang berfungsi agar partikel serbuk dari material awal tersebar merata dan lebih homogen, serta tidak terjadi penggumpalan atau aglomerasi. Hasil dari pengadukan tersebut yaitu berupa larutan putih susu (*milky suspension*).

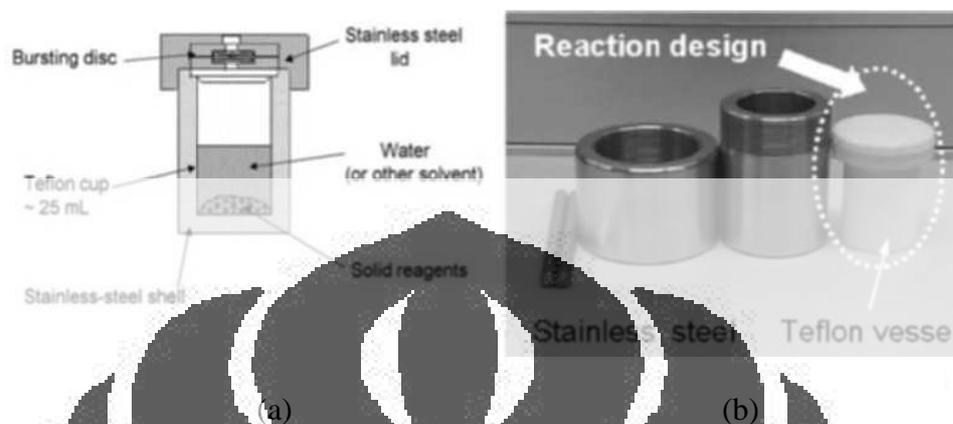


Gambar 3.3 *Magnetic stirrer*

### 3.4.1.3 Proses Hidrotermal

Hasil campuran yang berupa larutan putih susu tersebut dimasukkan ke dalam *Teflon-lined autoclave* dengan kapasitas 25 ml seperti yang terlihat pada Gambar 3.4 di bawah ini dimana bagian-bagiannya terdiri dari *teflon vessel* yang terbuat dari bahan keramik dan *stainless steel* pada bagian luar sebagai bagian wadah untuk *teflon vessel*. Setelah itu, sampel ditutup dengan rapat kemudian dimasukkan ke dalam *oven* Memmert seperti yang terlihat pada Gambar 3.5 di bawah ini dengan pengaturan temperatur yaitu 150 °C selama 48 jam. Setelah

sampel selesai di *oven* atau dilakukan hidrotermal, kemudian *Teflon-lined autoclave* yang berisi sampel dikeluarkan dari *oven* dan didinginkan pada temperatur ruang.



Gambar 3.4 Skematis dari *Teflon-lined autoclave*: (a) bagian-bagian dari *Teflon-lined autoclave*, dan (b) gambaran dari pemasangan *autoclave*

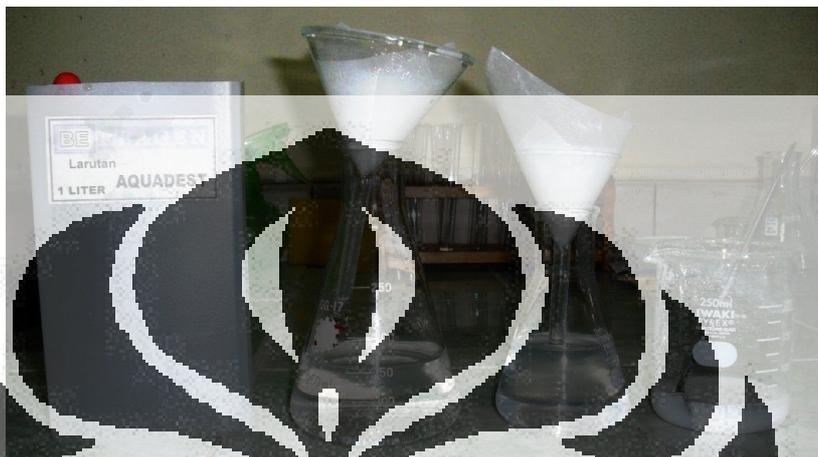


Gambar 3.5 *Oven Memmert* yang digunakan pada proses pengeringan dan hidrotermal

#### 3.4.1.4 Pencucian Sampel

Presipitat atau endapan hasil hidrotermal yang telah didinginkan pada temperatur ruang diambil kira-kira sebanyak 0.5 gram kemudian dilakukan pencucian berulang-ulang (kurang lebih sebanyak tujuh kali) sampai pH  $\sim 7$  dengan menggunakan air suling. Hasil dari pencucian dengan menggunakan air suling kemudian di-*treatment* dengan menggunakan larutan HCl 0.1 M selama kurang lebih satu jam untuk menghilangkan unsur natrium yang nantinya akan

menjadi garam NaCl. Setelah selesai dilakukan perlakuan tersebut, kemudian endapan dicuci kembali secara berulang-ulang sampai didapatkan pH ~ 7 dengan menggunakan air suling. Kemudian dilakukan proses penyaringan seperti yang terlihat pada Gambar 3.6 di bawah ini untuk mendapatkan endapan yang selanjutnya akan dikeringkan.



Gambar 3.6 Proses pencucian sampel

#### 3.4.1.5 Pengeringan Sampel

Hasil dari pencucian selanjutnya akan di masukkan kedalam oven untuk pengeringan selama 12 jam pada temperatur  $60^{\circ}\text{C}$ . Setelah selesai dikeringkan kemudian sampel dilakukan proses karakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) yang berfungsi untuk melihat struktur mikro dari *nanotubes* dan *X-Ray Diffraction* (XRD) yang berfungsi untuk melihat tingkat kristalinitas pada material tersebut dan sebagai pembanding untuk sampel yang akan dilakukan proses anil selanjutnya.

#### 3.4.2 Proses Anil

Sampel yang telah dikeringkan pada temperatur  $60^{\circ}\text{C}$  selama 12 jam (sampel *as dried*) kemudian dilakukan proses anil dengan menggunakan variasi temperatur yang berbeda. Pada proses ini digunakan Dapur Nabetrem, dimana sampel *as dried* dibagi menjadi tiga bagian yang selanjutnya akan dianil dengan beda temperatur.

Bagian yang pertama diletakkan pada cawan alumina kemudian dimasukkan ke dalam Dapur Nabotrem dengan pengaturan temperatur anil 300 °C selama 3 jam. Kemudian untuk bagian yang kedua dan yang ketiga dilakukan hal yang sama tetapi terdapat perbedaan temperatur anil, dimana untuk bagian kedua pengaturan temperatur anil 450 °C dan bagian ketiga 600 °C masing-masing selama 3 jam.

Setelah itu, kita akan mendapatkan tiga sampel hasil anil dimana ketiganya memiliki temperatur anil yang berbeda-beda. Sampel hasil dari proses anil selanjutnya akan dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM untuk melihat perubahan struktur *nanotubes* dan karakterisasi berikutnya dengan menggunakan XRD untuk melihat perbedaan tingkat kristalinitas hasil percobaan dengan hasil temperatur anil.

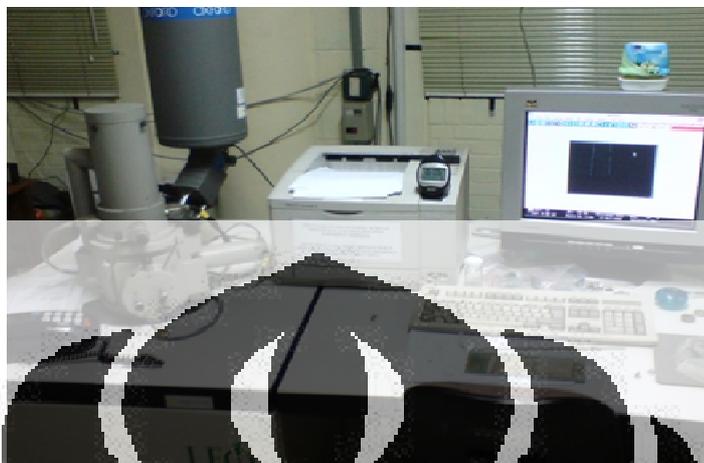
### 3.4.3 Pengujian Karakterisasi Material

#### 3.4.3.1 Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Uji SEM dilakukan di laboratorium SEM Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia. Pengujian SEM menggunakan SEM *LEO 420i* milik Departemen Metalurgi dan Material seperti yang terlihat pada Gambar 3.7 di bawah ini. Mikroskop pemindai elektron (SEM) yang digunakan untuk studi detail arsitektur permukaan sel (atau struktur jasad renik lainnya), dan obyek diamati secara tiga dimensi. Pada SEM, gambar dibuat berdasarkan deteksi elektron baru (elektron sekunder) atau elektron pantul yang muncul dari permukaan sampel ketika permukaan sampel tersebut dipindai dengan sinar elektron. Elektron sekunder atau elektron pantul yang terdeteksi selanjutnya diperkuat sinyalnya, kemudian besar amplitudonya ditampilkan dalam gradasi gelap-terang pada layar monitor CRT (*cathode ray tube*). Di layar CRT inilah gambar struktur obyek yang sudah diperbesar bisa dilihat.

Agar dapat mengamati sampel hasil proses pengeringan dan juga hasil proses anil dengan baik, diperlukan persiapan sampel dengan melakukan fiksasi, yang bertujuan untuk agar tidak mengubah struktur serbuk yang akan diamati, fiksasi dapat dilakukan dengan menggunakan senyawa perekat carbon. Setelah itu

sampel baru dapat dimasukkan ke dalam *camber*. Untuk mendapatkan hasil yang bagus maka dibutuhkan harus diperhatikan pengaturan perbesaran dan kontras gambar.



**Gambar 3.7** Mesin *Scanning Electron Microscope* (SEM) LEG 420i

#### 3.4.3.2 Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD)

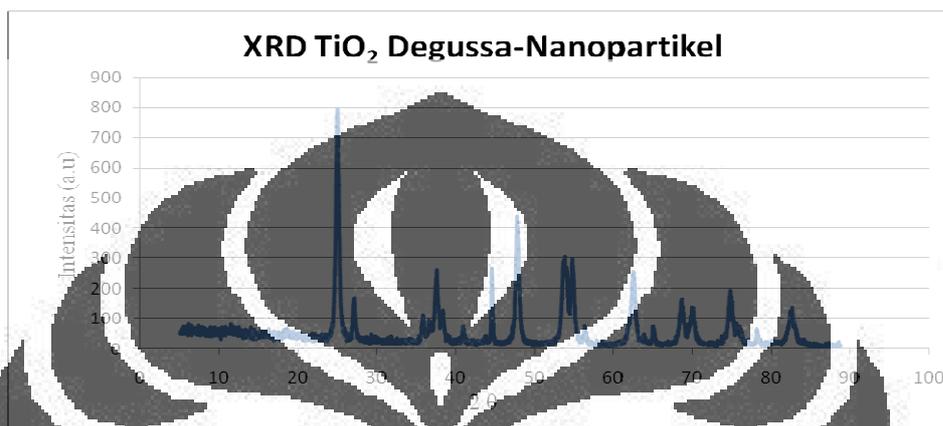
Uji XRD dilakukan di laboratorium XRD Departemen Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia. Menggunakan mesin Phillips *X-ray diffractometer*, dengan radiasi monokromatik CuK ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Gambar mesin XRD ditunjukkan pada Gambar 3.8 di bawah ini:



**Gambar 3.8** Mesin Phillips *X-ray diffractometer* (XRD)

Uji XRD dilakukan untuk mengetahui ukuran partikel dari sampel  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* yang meliputi sampel *as dried* serta hasil anil pada temperatur 300, 450 dan 600 °C yang dihitung dari besar kristalinitasnya. Untuk pengujian XRD

membutuhkan sampel berupa serbuk minimal 0.5 gram dengan proses preparasi sampel yang cukup mudah yaitu dengan menempatkan serbuk dalam suatu wadah kemudian diratakan dengan menggunakan kaca. Hasil dari uji XRD berupa grafik difraksi partikel sampel pada Gambar 3.9 di bawah ini, dimana sumbu X menunjukkan sudut  $2\theta$  (tetha) dan sumbu Y menunjukkan intensitas tiap titik.



Gambar 3.9 Ilustrasi grafik hasil uji XRD dari serbuk P25 TiO<sub>2</sub>

Uji XRD dilakukan untuk mengetahui nilai *broadening* atau pelebaran dari tiap sampel kristal. Untuk setiap lima *peak* tertinggi dari tiap sampel akan dihitung nilai *full width at half maximum* (FWHM). Nilai FWHM akan dimasukkan ke dalam persamaan *Scherrer* yang ditunjukkan pada persamaan 3.1 di bawah ini untuk mendapatkan nilai pelebarannya (*Br*) yang selanjutnya akan didapat nilai besar kristalit.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

dimana:

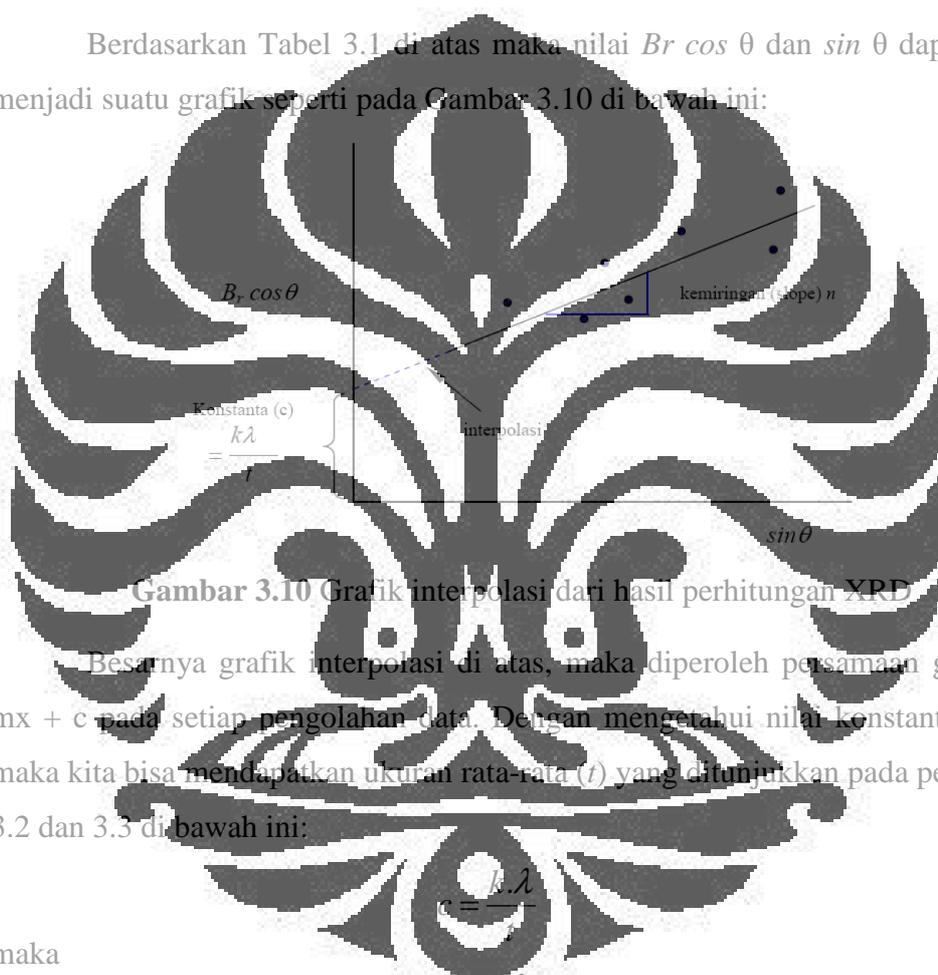
- t = besar dari ukuran kristal rata-rata
- k = faktor bentuk dari kristalit (dengan rentang 0.89-1)
- $\lambda$  = panjang gelombang radiasi sinar X yang digunakan (1.54 Å)
- $\beta$  = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi (FWHM)
- $\theta$  = posisi puncak difraksi

Nilai besar sudut difraksi dan FWHM yang diperoleh kemudian dimasukkan pada Tabel 3.1 di bawah ini:

**Tabel 3.1** Hasil pengolahan Peakfit

Peak	$Br$	$\theta$	$\cos \theta$	$\sin \theta$	$Br \cos \theta$
1					
2					

Berdasarkan Tabel 3.1 di atas maka nilai  $Br \cos \theta$  dan  $\sin \theta$  dapat diplot menjadi suatu grafik seperti pada Gambar 3.10 di bawah ini:



**Gambar 3.10** Grafik interpolasi dari hasil perhitungan XRD

Besarnya grafik interpolasi di atas, maka diperoleh persamaan garis  $y = mx + c$  pada setiap pengolahan data. Dengan mengetahui nilai konstanta dari  $c$ , maka kita bisa mendapatkan ukuran rata-rata ( $t$ ) yang ditunjukkan pada persamaan 3.2 dan 3.3 di bawah ini:

$$c = \frac{k \cdot \lambda}{t} \quad (3.2)$$

maka

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{c} \quad (3.3)$$

dimana:

- $t$  = besar dari ukuran kristal rata-rata
- $k$  = faktor bentuk dari kristalit (dengan rentang 0.89-1)
- $\lambda$  = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan (1.54 Å)
- $c$  = konstanta persamaan garis grafik interpolasi

## BAB 4

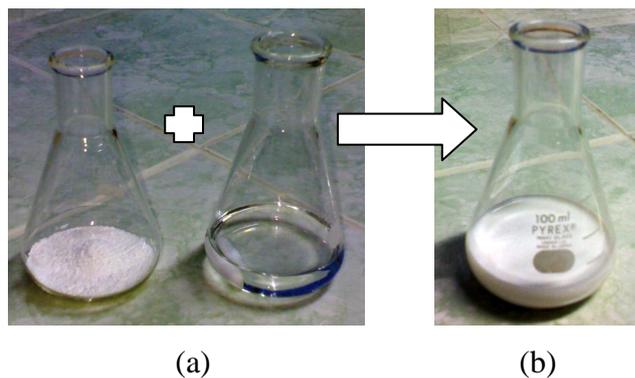
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas hasil fabrikasi material titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) *nanotubes* dari serbuk  $\text{TiO}_2$  Degussa melalui proses sintesis hidrothermal pada temperatur  $150\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 jam, pengaruh konsentrasi larutan NaOH 3 M dan 10 M terhadap pembentukan *nanotubes*, dan pengaruh proses temperatur anil terhadap tingkat kristalinitas  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dengan menghubungkan antara hasil *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *X-ray Diffraction* (XRD).

#### 4.1 Fabrikasi $\text{TiO}_2$ *Nanotubes*

##### 4.1.1 Hasil Pencampuran

Pada penelitian ini dilakukan pencampuran menggunakan serbuk P25 Degussa dan variasi konsentrasi larutan NaOH yaitu 3 M dan 10 M yang bertujuan untuk melihat pengaruh konsentrasi pelarut NaOH terhadap pembentukan struktur *nanotubes*. Pada Gambar 4.1 bagian (a) di bawah ini memperlihatkan bahan dasar yang digunakan berupa serbuk P25 dan larutan NaOH, bahan-bahan ini selanjutnya akan dilakukan pengadukan selama satu jam. Setelah dilakukan pengadukan, diperoleh larutan yang mirip seperti susu (*milky suspension*) seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 4.1 bagian (b) di bawah ini. Berkaitan dengan fenomena ini, hasil penelitian terdahulu oleh Niu *et al.*, [29] mengindikasikan bahwa perubahan akibat pencampuran antara serbuk P25 dengan larutan NaOH di bawah kondisi pengadukan menghasilkan campuran putih susu yang mengindikasikan bahwa terjadi pencampuran yang merata antara keduanya dan tidak terjadi penggumpalan partikel.



**Gambar 4.1** Serbuk P25 Degussa dan larutan NaOH, (b) Hasil pencampuran dari NaOH 10 M 30 ml dengan serbuk P25 Degussa

#### 4.1.2 Hasil Hidrotermal

Setelah dilakukan pencampuran, kemudian dilakukan proses hidrotermal pada *Teflon-lined autoclave* pada temperatur 150 °C selama 48 jam. Untuk larutan dengan konsentrasi NaOH 3 M, didapatkan campuran yang agak mengeras seperti agar-agar, tetapi untuk larutan 10 M didapatkan campuran yang keras seperti agar-agar lebih keras dibandingkan dengan konsentrasi 3 M, dan juga larutan dengan konsentrasi NaOH masih mengandung larutan bening NaOH yang lebih banyak dibandingkan dengan konsentrasi NaOH 10 M. Selain itu, pada konsentrasi NaOH 10 M, membuat partikel material dasar TiO<sub>2</sub> mengalami pengembangan struktur. Seperti yang disebutkan oleh Chen *et al.*, [33] dimana hal ini terjadi diakibatkan adanya batas butir-cairan dari partikel TiO<sub>2</sub> yang mengalami penyerangan oleh NaOH untuk membentuk kepingan-kepingan/potongan terlepas dari sisi bagian pinggir dari bidang *anatase*. Hal ini menunjukkan bahwa akibat adanya temperatur dan juga tekanan yang tinggi pada proses hidrotermal, mengakibatkan serbuk P25 yang berukuran nano yang berupa struktur *anatase* mengalami pemecahan rantai struktur Ti–O–Ti yang mengakibatkan terjadinya perubahan dimensi luas area yang lebih besar dibandingkan dengan bentuk serbuk.

#### 4.1.3 Hasil Pencucian

Setelah mengalami hidrotermal, kemudian endapan dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit yang bertujuan untuk mencegah

terjadinya aglomerasi atau penggumpalan. Hasil pengadukan tersebut kemudian dicuci dengan menggunakan air suling sebanyak kurang lebih tujuh kali. Hasil pencucian untuk kedua larutan tersebut hampir sama yaitu seperti bubur putih, tetapi kuantitas untuk larutan dengan konsentrasi NaOH 10 M lebih banyak dibandingkan dengan larutan dengan konsentrasi NaOH 3 M. Hal ini menunjukkan dengan perbedaan konsentrasi yang ekstrim, struktur *anatase* lebih mudah mengalami pemecahan rantai Ti–O–Ti dibandingkan dengan larutan dengan konsentrasi yang lebih rendah. Endapan yang telah dicuci dengan air suling kemudian dicuci dengan menggunakan HCl 0.1 M selama satu jam. Tahapan pencucian ini menjadi sangat penting seperti yang telah disebutkan Tsai dan Teng, [35] yang menganggap bahwa kondisi dari pencucian dengan menggunakan HCl pada tahapan *post-treatment* mengarah pada formasi dari produk akhir berupa *nanotubes*.

#### 4.1.4 Hasil Pengeringan

Hasil pencucian kemudian sampel ditempatkan pada cawan petri selanjutnya dilakukan pengeringan dengan menggunakan *oven* selama 12 jam pada temperatur 60 °C. Hasil pengeringan untuk masing-masing konsentrasi hampir sama, yaitu berupa serbuk putih yang berserabut. Serbuk yang didapat tidak seperti serbuk pada material dasar P25, akan tetapi serbuknya berbentuk seperti berserabut dan merata disepanjang cawan. Hal ini dikarenakan dihasilkan bentuk *tube* yang berukuran nano, sehingga masing-masing *tube* menempel satu dengan yang lainnya. Sampel yang diperoleh sedikit berbeda dengan konsentrasi yang lebih kecil, dimana sampel yang dihasilkan hampir mirip dengan material serbuk P25 yaitu berupa serbuk halus. Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi pelarut NaOH yang lebih rendah mengakibatkan sulit untuk membuat struktur *anatase* berubah bentuk menjadi *tube* dibandingkan dengan konsentrasi yang lebih tinggi.

#### 4.1.5 Hasil Anil

Pada proses anil ini, digunakan sampel yang berasal dari sampel hasil pengeringan serbuk P25 Degussa dengan larutan NaOH dengan konsentrasi 10 M. Sampel ini dipilih karena pada kondisi ini merupakan kondisi yang optimum untuk mendapatkan struktur *nanotubes*. Pada proses anil ini menggunakan tiga kondisi yang berbeda, yaitu yang pertama adalah pada temperatur anil 300 °C dengan waktu selama 3 jam. Diperoleh sampel yang berubah warna yang tadinya berwarna agak putih menjadi agak gosong. Sedangkan untuk temperatur anil 450 °C, diperoleh sampel lebih putih dibandingkan sebelumnya. Kemudian untuk temperatur anil 600 °C, sampel yang diperoleh serbuk yang lebih putih dan lebih halus lagi dibandingkan dengan serbuk lainnya. Perubahan ini timbul karena semakin tinggi temperatur anil yang diberikan maka serbuk akan mengalami perubahan bersifat lebih kristalin dan juga terjadi perubahan fasa yang tadinya fasa *anatase* memiliki intensitas yang lebih rendah menjadi semakin meningkat, hal ini dikarenakan terjadinya pemutusan gugus Ti–OH dan Ti–O–Na kemudian membentuk gugus Ti–O–Ti. Hal ini diperkuat oleh Seo *et al.*, [36] dimana disebutkan bahwa semakin meningkatnya temperatur anil maka akan mengurangi intensitas dari H<sub>2</sub>O dan –OH, sedangkan ikatan Ti–O akan meningkat yang menunjukkan bahwa perlakuan anil menghilangkan ikatan kimia seperti H<sub>2</sub>O, –OH dari TNT dan juga ikatan TNT menjadi titania.

#### 4.2 Pengaruh Konsentrasi Larutan NaOH 3 M dan 10 M Terhadap Pembentukan TiO<sub>2</sub> *Nanotubes*

Menurut penelitian yang dilakukan oleh Kasuga *et al.*, [16] terdapat beberapa parameter yang mempengaruhi formasi dari pembentukan *nanotubes* dan fasa yang terbentuk diantaranya: perbedaan konsentrasi yang tinggi, temperatur operasi, lama waktu perlakuan, *post-treatment* (yang meliputi pencucian, proses kalsinasi, dan perlakuan kimia), dan material dasar yang digunakan. Salah satu parameter kunci yang dapat mempengaruhi pembentukan struktur TNT adalah kandungan NaOH. Seo *et al.*, [36] mengungkapkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi pelarut NaOH, terjadi perubahan morfologi dari

partikel *spherical* serbuk material dasar  $\text{TiO}_2$  menjadi 2–dimensi lembaran nano kemudian berubah menjadi 1–dimensi *nanotubes*. Berangkat dari pemahaman tersebut, pada penelitian ini mempergunakan dua beda konsentrasi pelarut NaOH yaitu 3 M dan 10 M, dimana material awal yang sudah dicampur dengan beda konsentrasi tersebut dilakukan perlakuan hidrotermal pada *autoclave* pada temperatur  $150\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 jam yang diikuti dengan pencucian dengan menggunakan larutan HCl 0.1 M. Hasil dari sintesis hidrotermal dapat dilihat pada Gambar 4.2 di bawah ini.



**Gambar 4.2** Mikrografi SEM dari struktur mikro: (a) serbuk P25  $\text{TiO}_2$  Degussa perbesaran 5000X, dan TNT perbesaran 7500X hasil hidrotermal  $150\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 jam serbuk titanium P25 Degussa menggunakan larutan NaOH dengan konsentrasi: (b) 3 M dan (c) 10 M

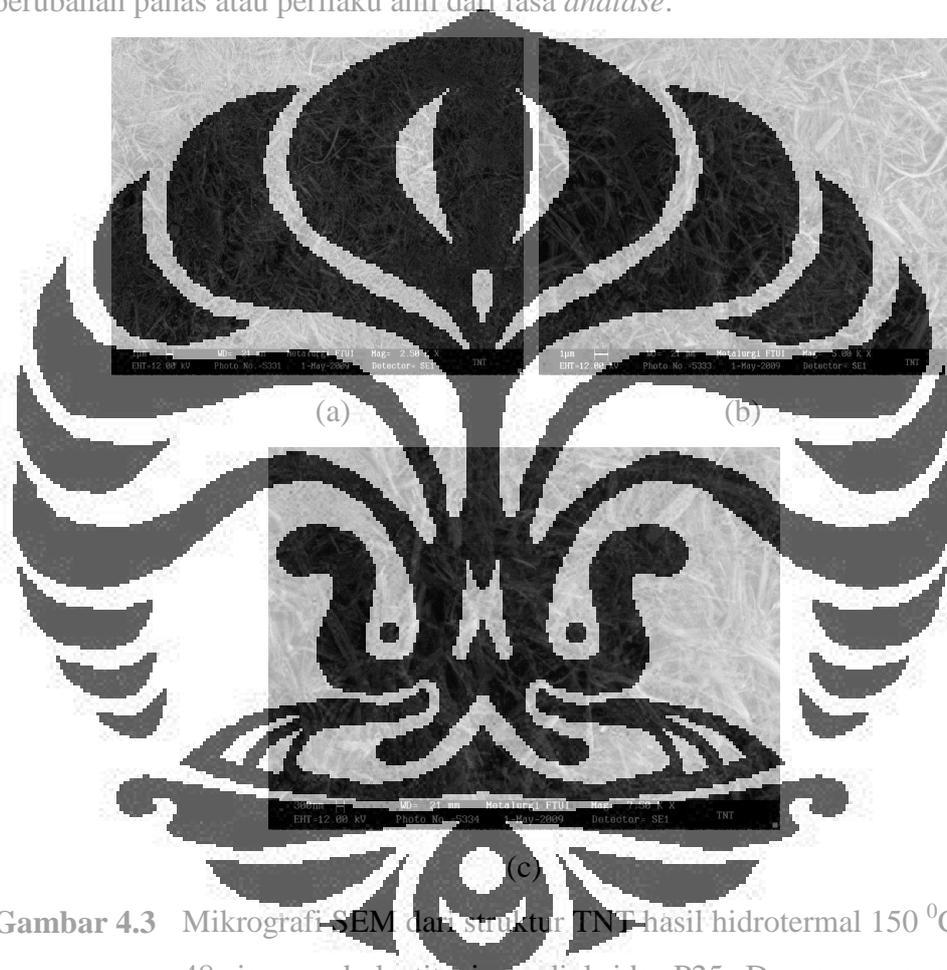
Gambar 4.2c hasil karakterisasi SEM dari struktur TNT hasil hidrotermal  $150\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 jam serbuk titanium P25 Degussa menggunakan pelarut NaOH

10 M diikuti pencucian HCl konsentrasi 0.1 M menunjukkan adanya struktur yang berserabut. Berbeda dengan apa yang terlihat pada Gambar 4.2b, yang menunjukkan gambaran dari partikel yang diperoleh dari larutan NaOH 3 M dengan perlakuan yang sama. Banyak partikel-partikel kecil, bahkan seluruhnya, dengan bentuk *spherical* yang terbentuk dari keadaan dimana terjadi pengumpulan. Oleh karena itu, partikel dengan bentuk berserabut tidak dapat dilihat pada kondisi reaksi ini. Akan tetapi, pada kondisi konsentrasi larutan NaOH yang lebih tinggi lagi atau dengan semakin meningkat konsentrasi pelarut yang digunakan terbentuk partikel dengan bentuk berserabut dan aspek rasio dari partikel semakin meningkat. Sehingga dapat disimpulkan bahwa konsentrasi dari NaOH merupakan salah satu faktor penting untuk menentukan keseluruhan morfologi aspek rasio dari material serabut.

Adapun formasi yang terbentuk dari gugus  $\text{TiO}_2$  hasil penelitian ini lebih mengacu kepada gugus  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  seperti yang telah disebutkan oleh Yang *et al.* [47]. Seperti diketahui, bahwa *anatase*  $\text{TiO}_2$  tetragonal dapat dihyatakan melalui rantai dari perubahan  $\text{TiO}_2$  oktahedral. Setiap  $\text{Ti}^{4+}$  dikelilingi oleh enam ion  $\text{O}^{2-}$  oktahedron. Pada perlakuan NaOH, beberapa ikatan  $\text{Ti-O-Ti}$  mengalami pemutusan rantai membentuk struktur lanjutan yang mengandung  $\text{Ti-O-Na}$  dan  $\text{Ti-OH}$ . Pada kondisi pertengahan ini, akan mengalami pengaturan kembali untuk membentuk lembaran dari pembagian masing-masing tepi dari oktahedral  $\text{TiO}_6$  dengan interkalasi  $\text{Na}^+$  dan  $\text{OH}^-$  diantara lembaran. Senyawa  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  ini akan terbentuk ketika terjadi pertukaran  $\text{Na}^+$  dengan  $\text{H}^+$  setelah perlakuan pencucian dengan asam. Pertukaran ini akan menghasilkan variasi tegangan permukaan yang mengarah kepada pengelupasan lembaran *titanate* kemudian menggulung menjadi lapisan *nanotubes*.

Berdasarkan hasil pengolahan data pengukuran diameter luar *nanotubes*, maka pada penelitian kali ini diperoleh diameter luar sebesar 183.06 nm dengan panjang *nanotubes* sebesar beberapa ratus mikrometer. Hal ini berbeda dengan apa yang diperoleh oleh Kasuga *et al.*, [16] yang menyebutkan bahwa diperoleh ukuran  $\sim 8\text{nm}$  dan panjang  $\sim 100\text{nm}$ . Sementara Seo *et al.*, [36] didapat diameter struktur seperti serat atau *tube* sebesar  $\sim 10\text{--}20\text{ nm}$  dan panjang beberapa ratus nanometer.

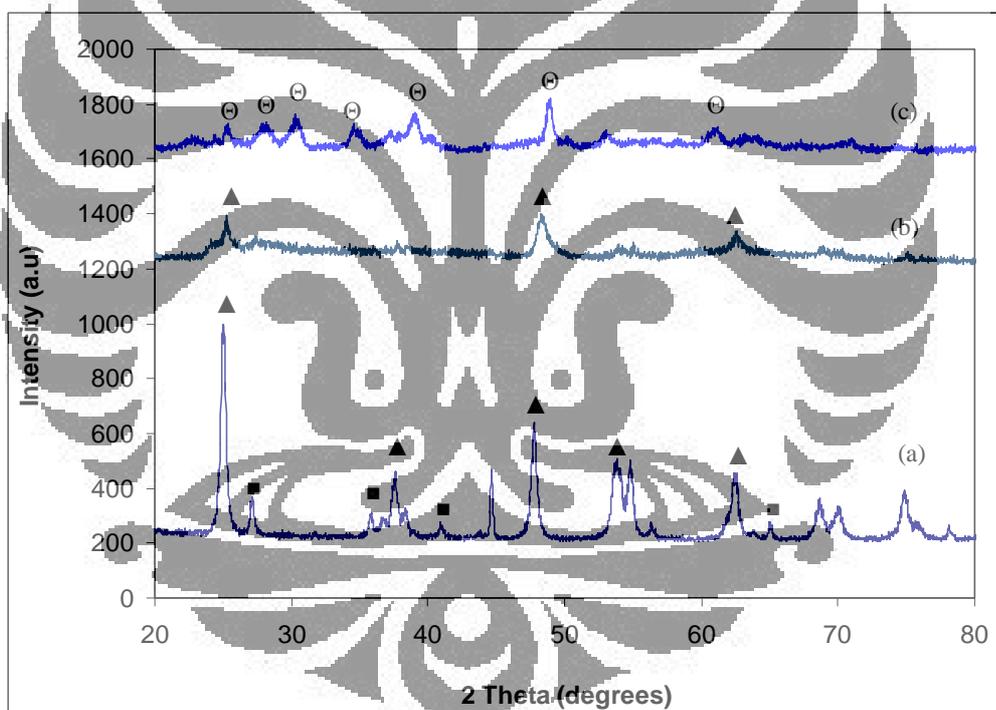
Telah dijelaskan pula pada Bab 2 mengenai pengaruh pencucian sampel dengan menggunakan larutan asam terhadap pembentukan TNT. Para peneliti masih berdebatan mengenai perlakuan pencucian yang berpengaruh terhadap pembentukan TNT. Menzel *et al.*, [34] menyebutkan bahwa prosedur pencucian dengan menggunakan asam tidak mempengaruhi keseluruhan morfologi dari produk akhir tetapi hanya menghilangkan ion natrium ( $\text{Na}^+$ ) dari struktur, sehingga meningkatkan luas permukaan spesifik dari struktur lapisan dan memungkinkan perubahan panas atau perilaku anil dari fasa *anatase*.



**Gambar 4.3** Mikrografi SEM dari struktur TNT hasil hidrotermal  $150^{\circ}\text{C}$  selama 48 jam serbuk titanium dioksida P25 Degussa menggunakan pelarut NaOH 10 M tanpa pencucian dengan HCl dengan perbesaran: (a) 2500X, (b) 5000X, dan (c) 7500X

Sedangkan berdasarkan hasil penelitian yang diperlihatkan pada Gambar 4.3a-c di atas, dimana sampel hasil hidrotermal dengan menggunakan pelarut NaOH 10 M yang tidak diikuti dengan pencucian dengan menggunakan HCl terlihat pembentukan yang tidak sempurna dari *nanotubes*. Hal tersebut sejalan

dengan apa yang diungkapkan oleh Tsai dan Teng [35] yang menganggap bahwa kondisi dari pencucian dengan menggunakan HCl pada tahapan *post-treatment* mengarah pada formasi dari produk akhir berupa *nanotubes*. Perlu disadari bahwa pentingnya jumlah kandungan dari *sodium* (Na) yang bergabung dengan struktur *nanotubes*. Dinding-dinding dari *nanotubes* memiliki struktur yang berlapis-lapis. Meskipun struktur memiliki kemiripan dengan *sodium titanate*, secara keseluruhan tingkat kristalinitas menjadi lebih buruk dengan adanya penggabungan dari *sodium*. Dengan jelas, kehadiran dari *sodium* pada ukuran nano material TNT terjadi penurunan sifat yang membuat efisiensi dari material TNT ini menjadi menurun untuk penggunaan aplikasi. Oleh karena itu, sangat penting untuk menghilangkan interkalasi dari Na untuk meningkatkan stabilitas dan tingkat kristalinitas.



**Gambar 4.4** Grafik pola XRD dari: (a) serbuk  $\text{TiO}_2$  P25 nano, dan *sodium titanate nanotubes* yang disintesis melalui perlakuan hidrotermal  $150^\circ\text{C}$  selama 48 jam dengan berbagai variasi larutan NaOH: (b) 3 M NaOH, dan (c) 10 M NaOH ( ▲ = anatase, ■ = rutile, dan ⊖ = *sodium titanate nanotubes* )

Pengaruh konsentrasi pelarut NaOH yang berbeda juga dapat dilihat dari hasil XRD yang diperlihatkan oleh Gambar 4.4 di atas. Berdasarkan grafik XRD

tersebut, terlihat perbandingan antara material awal serbuk  $\text{TiO}_2$ , *nanotubes* yang disintesis dengan perlakuan hidrotermal dengan menggunakan 3 M NaOH dan 10 M NaOH. Pada saat penggunaan larutan NaOH 3 M, yang ditunjukkan grafik XRD pada Gambar 4.4b di atas, bersifat lebih amorf dibandingkan dengan penggunaan larutan NaOH 10 M yang lebih bersifat kristalin dan juga terlihat mulai terjadi pengurangan puncak *anatase* menjadi tiga puncak pada rentang 24-26, 48, dan 61-63 °. Pada penggunaan larutan NaOH 10 M, yang ditunjukkan grafik XRD pada Gambar 4.4c di atas, muncul *peak-peak* baru yang tidak bersesuaian dengan puncak difraksi fasa *anatase* yaitu pada rentang antara 28–30 dan 34 °. Hal ini mengindikasikan bahwa dengan meningkatnya larutan NaOH yang digunakan, beberapa karakteristik puncak difraksi *anatase* dari serbuk P25 menghilang dan *peak-peak* baru memiliki kecocokan dengan tampilan *sodium titanate nanotube*. Kondisi inilah yang terjadi pada larutan 10 M NaOH, dimana intensitas *peak* dari fasa *anatase* serbuk P25 mengalami penurunan dan keberadaan *sodium titanate nanotubes* semakin meningkat. Hal ini berarti bahwa serbuk P25 mengalami perubahan yang menyeluruh menjadi *sodium titanate nanotubes* yang mengacu kepada gugus  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ .

Dari hasil XRD, kita juga dapat mengestimasi besar kristalit. Dengan menggunakan persamaan Scherrer, maka dapat diperoleh besar kristal yang ditunjukkan pada Tabel 4.1 di bawah ini.

**Tabel 4.1** Ukuran kristalit,  $t$  hasil perhitungan dengan persamaan Scherrer untuk sampel  $\text{TiO}_2$  *nanotubes as dried*, hasil perlakuan hidrotermal pada temperatur 150 °C selama 48 jam dengan variasi konsentrasi NaOH

Sampel $\text{TiO}_2$	Ukuran kristalit, $t$ (nm)
Serbuk P25 Degussa	27.42
<i>As dried</i> hidrotermal 3 M NaOH	6.23
<i>As dried</i> hidrotermal 10 M NaOH	8.06

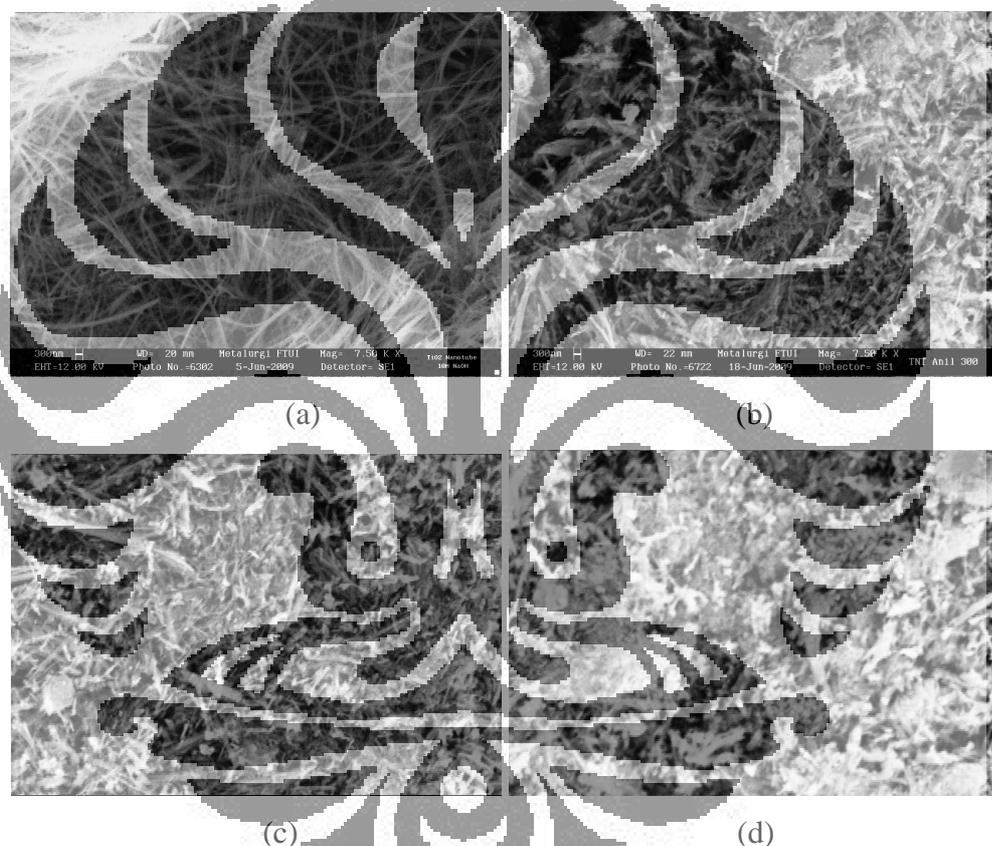
Berdasarkan Tabel 4.1 diatas, material awal serbuk P25 Degussa memiliki ukuran kristal sebesar 27.42 nanometer, sedangkan setelah dilakukan proses hidrotermal pada *autoclave* selama 48 jam pada temperatur 150 °C maka sampel TiO<sub>2</sub> dengan penggunaan larutan NaOH 3 M diperoleh ukuran kristal sebesar 6.23 nanometer sedangkan dengan penggunaan larutan NaOH 10 M diperoleh ukuran kristal 8.06 nanometer. Terjadi penurunan besar kristalit dari serbuk P25 pada saat proses hidrotermal dengan menggunakan larutan 3 M NaOH yang diakibatkan karena adanya pembentukan interkalasi dari atom Na pada struktur *nanotubes* saat bereaksi dengan larutan NaOH. Akan tetapi terjadi peningkatan besar kristalit kembali saat proses hidrotermal dengan menggunakan 10 M NaOH yang diakibatkan tingginya konsentrasi NaOH pada kondisi operasi yang ekstrim yang memicu timbulnya nukleasi/pertumbuhan butir. Hal ini sesuai dengan yang ditampilkan pada grafik XRD pada Gambar 4.4 di atas, dimana pada penggunaan larutan 3 M NaOH menunjukkan grafik yang bersifat lebih amorf dibandingkan dengan yang lainnya, sehingga diperoleh nilai FWHM yang lebih besar, karena dengan semakin besar nilai FWHM maka nilai besar kristalit yang diperoleh lebih kecil. Pada kondisi ini, perlu diketahui juga bahwa besar nilai kristalit tidak sama dengan nilai diameter luar *nanotube* seperti yang telah disebutkan sebelumnya dimana berdasarkan perhitungan diperoleh diameter luar sebesar 183.06 nm. Nilai yang dihasilkan ini tentu lebih besar jika dibandingkan dengan besar kristalit, jadi kemungkinan letak kristal TiO<sub>2</sub> tersebar pada struktur *tube* dari TiO<sub>2</sub>.

#### 4.3 Pengaruh Temperatur Anil Yang Berbeda Terhadap Tingkat Kristalinitas TiO<sub>2</sub> Nanotubes

Untuk mengetahui pengaruh temperatur anil terhadap tingkat kristalinitas dan besar kristalit yang terbentuk, material *as dried* yang diperoleh dari hasil perlakuan hidrotermal 150 °C selama 48 jam diikuti pencucian dengan 0.1 M HCl dilakukan proses anil pada dapur Nabeterm dengan variasi temperatur anil yaitu 300, 450, dan 600 °C selama 3 jam. Setelah selesai dilakukan proses anil, sampel dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM yang bertujuan untuk mengetahui perubahan struktur *tube* yang terjadi serta karakterisasi dengan menggunakan XRD yang bertujuan untuk mengetahui perubahan tingkat

kristalinitas dan juga besar kristalit *nanotubes* akibat perbedaan temperatur anil yang tinggi.

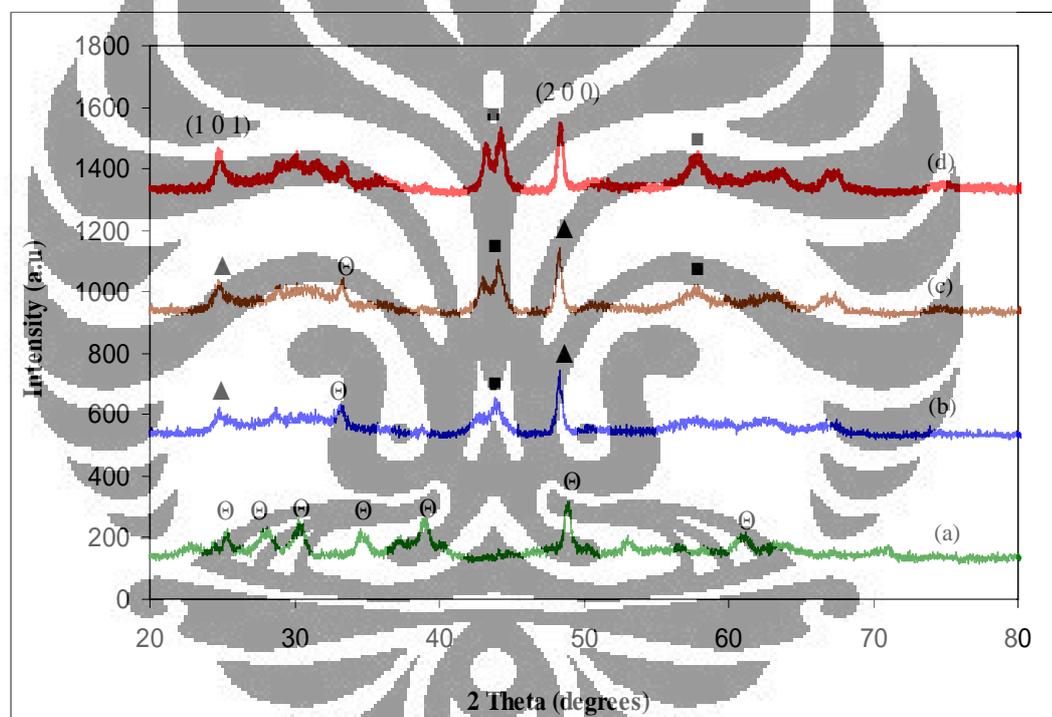
Kalsinasi pada temperatur dibawah  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dapat mengubah *hydrous* titania menjadi  $\text{TiO}_2$ . Kerugian dari proses ini adalah terbentuknya partikel yang *aggregate* dan *agglomerate*. Seperti yang telah disebutkan dalam penelitian ini, serbuk akan dianil pada variasi temperatur yang berbeda ( $300\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yang akan membantu menghindari terjadinya formasi dari *hydrous* dan/atau fasa *sodium titanate*. Hal yang sama, Kim et al., [11] mengungkapkan bahwa Na dapat dihilangkan dengan menggunakan proses elektrodeposisi.



**Gambar 4.5** Mikrografi SEM perbesaran 7000X dari struktur TNT hasil hidrotermal menggunakan pelarut NaOH 10 M: (a) sampel *as dried*, dan hasil anil selama 3 jam dari sampel *as dried* pada temperatur: (b)  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dan (d)  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Seperti diperlihatkan pada Gambar 4.5 di atas, dimana struktur *tube* dari hasil sintesis hidrotermal pada Gambar 4.5a mengalami perubahan struktur saat dilakukan anil dari  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampai  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  yang ditunjukkan pada Gambar 4.5b-d.

Pada temperatur anil 300 °C yang ditunjukkan oleh Gambar 4.5b, struktur *tube* mengalami penghancuran struktur tetapi masih terlihat adanya struktur berserabut. Kemudian dengan peningkatan temperatur anil sampai 600 °C yang ditunjukkan pada Gambar 4.5d, menghasilkan struktur seperti bentuk serbuk akibat penghancuran struktur *tube*. Proses anil mengakibatkan penurunan yang signifikan dari luas area *nanotube*. Pada temperatur yang lebih tinggi lagi, bentuk seperti serbuk TiO<sub>2</sub> yang menggumpal, menghasilkan partikel silindrik dengan ukuran partikel yang lebih besar. Dengan jelas, perlakuan hidrotermal mengubah fasa *rutile* dari P25 menjadi fasa *anatase*, pada temperatur anil yang mencapai temperatur tinggi, perubahan dari fasa metastabil *anatase* menjadi fasa *rutile* yang lebih stabil dapat diperoleh.



**Gambar 4.6** Grafik pola XRD sampel TiO<sub>2</sub> *nanotubes* dengan konsentrasi 10 M NaOH hasil: (a) hidrotermal 150 °C, dan proses perlakuan anil selama 3 jam pada temperatur: (b) 300 °C, (c) 450 °C, dan (d) 600 °C ( ▲ = *anatase*, ■ = *rutile*, dan Θ = *sodium titanate nanotubes* )

Pengaruh temperatur anil yang berbeda juga dapat dilihat dari hasil XRD yang diperlihatkan oleh Gambar 4.6 di atas. Terlihat bahwa sampel hasil perlakuan hidrotermal yang ditunjukkan pada Gambar 4.6a, tidak memiliki puncak-puncak difraksi yang signifikan dengan fasa *anatase* TiO<sub>2</sub> dibandingkan dengan hasil anil. Sedangkan pada saat peningkatan temperatur anil yang ditunjukkan pada Gambar 4.6b-d, menunjukkan bahwa mulai terjadi perubahan fasa menjadi *anatase* dan menghilangnya fasa *sodium* yang mengakibatkan peningkatan puncak fasa *anatase*. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan fasa *anatase* TiO<sub>2</sub> ini telah memiliki fasa kristal walaupun kristalintasnya masih berada pada tingkat yang rendah. Sampel hasil perlakuan anil (pola “b” sampai “d”) juga menunjukkan peningkatan kristalinitas yang tidak terlalu signifikan, sebagaimana ditunjukkan oleh intensitas puncak-puncak difraksi yang mulai meningkat.

Sampel hasil perlakuan anil pada temperatur 600 °C selama 3 jam yang ditunjukkan pada Gambar 4.6d mulai memperlihatkan puncak-puncak difraksi yang mengalami pelebaran pada rentang 25–26 dan 48.25° bersesuaian dengan bidang kristal (101), dan (200) dari fasa *anatase* TiO<sub>2</sub> dan juga mulai terlihat adanya fasa *rutile* pada rentang 41–46°. Puncak-puncak difraksi sinar-X yang dihasilkan dari pengujian berkaitan erat dengan tingkat pertumbuhan kristalit di dalam material *nanotubes*.

Pada kondisi temperatur anil yang berbeda, secara keseluruhan kristalinitas dari *nanotubes* mengalami peningkatan tingkat kristalinitas dengan meningkatnya temperatur anil. Pada temperatur yang lebih tinggi lagi, yaitu pada temperatur anil 600 °C, mengalami transformasi fasa menjadi titania (TiO<sub>2</sub>) dengan fasa *anatase*. Menurut Kim *et.al.*, [11] menunjukkan bahwa terjadi *dehydration* dari gugus *interlayered* Ti–OH yang menghasilkan perubahan struktur kristalin dari titanium dioksida *nanotube* menjadi *pure titania anatase* yang memiliki ikatan Ti–O–Ti secara merata, dan juga struktur *nanotubular* hancur selama proses pemanasan pada temperatur tinggi yang menyebabkan inisiasi pembentukan fasa *rutile*.

Dari hasil XRD pada Gambar 4.6 di atas pula, kita bisa mengestimasi ukuran kristalit (*t*) dari keempat jenis sampel dengan persamaan Scherrer berdasarkan pelebaran garis difraksi atau *full-width at half maximum* (FWHM). Hasil perhitungan ukuran kristalit keempat jenis sampel dapat dilihat pada Tabel

4.2 di bawah ini. Material awal serbuk P25 Degussa memiliki ukuran kristal sebesar 27.42 nanometer, sedangkan setelah dilakukan proses hidrotermal pada *autoclave* selama 48 jam pada temperatur 150 °C maka sampel TiO<sub>2</sub> dengan menggunakan larutan NaOH 10 M (sampel *as dried*) diperoleh ukuran kristal 8.06 nanometer. Setelah dilakukan perlakuan anil terjadi peningkatan nilai besar kristalit seiring dengan peningkatan temperatur anil. Nilai ukuran kristalit sampel hidrotermal *as dried* sebesar 8.06 nm meningkat pada perlakuan anil 300 °C yakni diperoleh ukuran kristalit sebesar 9.79 nm. Kemudian terjadi peningkatan pula pada temperatur anil 450 °C dan 600 °C dimana diperoleh ukuran kristalit berturut-turut sebesar 12.46 nm dan 27.41 nm. Jika hasil ukuran kristalit ini dikaitkan dengan yang diperoleh dari hasil SEM, maka terlihat bahwa dengan meningkatnya temperatur anil, maka bentuk dari *tube* mengalami penghancuran sampai pada temperatur tertinggi yaitu 600 °C dimana struktur *tube* kembali ke bentuk semula yaitu berupa serbuk seperti pada material awal. Hal ini diperkuat dengan hasil perhitungan ukuran kristal dimana diperoleh nilai yang hampir sama antara serbuk P25 dengan hasil anil 600 °C yaitu sekitar 27 nm.

**Tabel 4.2** Ukuran kristalit,  $t$  hasil perhitungan dengan persamaan Scherrer untuk sampel TiO<sub>2</sub> *nanotubes* dengan berbagai variasi temperatur anil

Sampel TiO <sub>2</sub>	Ukuran kristalit, $t$ (nm)
Serbuk P25 Degussa	27.42
Hidrotermal <i>as dried</i>	8.06
Anil 300 °C	9.79
Anil 450 °C	12.46
Anil 600 °C	27.41

## BAB 5

### KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Fabrikasi material  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dari serbuk  $\text{TiO}_2$  P25 dengan diameter luar *tube* sebesar 183.06 nm telah berhasil dilakukan melalui proses sintesis hidrothermal pada temperatur  $150\text{ }^\circ\text{C}$  selama 48 jam dengan menggunakan pelarut NaOH 10 M yang diikuti dengan pencucian dengan asam.
2. Penggunaan pengaruh konsentrasi larutan NaOH telah diterapkan untuk mengetahui pengaruh struktur *nanotubes* yang dihasilkan melalui proses hidrothermal yang sama. Hasil analisis dengan menggunakan SEM menunjukkan bahwa pada konsentrasi larutan NaOH 3 M, belum terbentuk struktur *tube* jika dibandingkan dengan penggunaan konsentrasi larutan NaOH 10 M. Sedangkan dari hasil XRD menunjukkan bahwa sampel dengan konsentrasi yang lebih rendah mengakibatkan lebih bersifat amorfus yang ditunjukkan dengan nilai ukuran kristalit yang lebih rendah yaitu sebesar 6.23 nm untuk penggunaan larutan 3 M NaOH dan 8.06 nm untuk penggunaan larutan 10 M NaOH.
3. Pengaruh proses temperatur anil juga telah diterapkan untuk mengetahui pengaruh tingkat kristalinitas  $\text{TiO}_2$  *nanotubes*. Dari hasil SEM menunjukkan bahwa semakin meningkatnya temperatur anil dari  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sampai  $600\text{ }^\circ\text{C}$  terjadi penghancuran struktur *tube* menjadi *spherical*. Pada pembelajaran melalui hasil XRD menunjukkan bahwa dengan meningkatnya temperatur anil, maka puncak-puncak fasa *anatase* mulai terbentuk dan juga nilai ukuran kristalit juga semakin meningkat yaitu sebesar 9.79 nm untuk temperatur anil  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 12.46 nm untuk temperatur anil  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , dan 27.41 nm untuk temperatur anil  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Adapun saran yang dapat dikemukakan untuk kepentingan penelitian lebih lanjut antara lain:

1. Perlakuan hidrotermal dari serbuk *as dried nanotubes* pada rentang temperatur 100–150 °C dengan variasi waktu.
2. Perlu dilakukan percobaan lebih lanjut untuk mengetahui nilai tingkat efisiensi dari struktur *nanotubes* pada sel surya jika dibandingkan dengan penggunaan material serbuk.
3. Dilakukan karakterisasi BET untuk pengukuran luas permukaan lebih lanjut sehingga dapat mengkonfirmasi luas permukaan yang besar untuk aplikasi sel surya.



## DAFTAR REFERENSI

- [1] Overview of World Energy, Year of Energy 2009.  
<http://energy.sigmaxi.org/?p=551> diakses pada 26/05/09.
- [2] Brian, Yulianto. *Energi Surya : Alternatif Sumber Energi Masa Depan Indonesia. Berita Iptek*. 16 Februari 2006.  
[http://indeni.org/index.php?view=article&catid=43%3Asolar-energy&id=60%3Aenergi-surya-alternatif-sumber-energi-masa-depan-di-indonesia&option=com\\_content&Itemid=65](http://indeni.org/index.php?view=article&catid=43%3Asolar-energy&id=60%3Aenergi-surya-alternatif-sumber-energi-masa-depan-di-indonesia&option=com_content&Itemid=65) diakses pada 14/05/09.
- [3] Solar Energy International, Renewable Energy for a Sustainable Future.  
<http://www.solarenergy.org/resources/energyfacts.html> diakses pada 26/05/09.
- [4] Septiana, Wilman, Dimas F. , dan Mega A , “Pembuatan Prototipe Solar Cell Murah dengan Bahan Organik-Inorganik” Laporan Penelitian Bidang Energi ITB, 2007.  
[http://pub.bhaktiganesha.or.id/itb77/files/Penelitian%20mahasiswa%20ITB/SOLAR\\_CELL\\_MURAH.pdf](http://pub.bhaktiganesha.or.id/itb77/files/Penelitian%20mahasiswa%20ITB/SOLAR_CELL_MURAH.pdf) diakses pada 26/05/09.
- [5] Yoshimura, M dan K. Byrappa, “Hydrothermal processing of materials: past, present and future.”  
<http://www.springerlink.com/content/r367n732203j6231/fulltext.pdf> diakses pada 16/03/09.
- [6] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun dan Q. K. Xue, “Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes.”  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6TFN-4728BCV-2\\_1&\\_cdi=5231&\\_user=4888429&\\_orig=search&\\_coverDate=11%2F13%2F2002&\\_sk=996349994&\\_view=c&\\_wchp=dGLbVlWzSkWz&md5=4513ea608fefe310f1335918bebdfcf&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TFN-4728BCV-2_1&_cdi=5231&_user=4888429&_orig=search&_coverDate=11%2F13%2F2002&_sk=996349994&_view=c&_wchp=dGLbVlWzSkWz&md5=4513ea608fefe310f1335918bebdfcf&_ie=/sdarticle.pdf) diakses pada 16/04/09.
- [7] kos Kukovecz, Mria Hodos, Endre Horvth, Gyrgy Radnczi, Zoltn Knya, dan Imre Kiricsi, “Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes.”  
<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp054320m> diakses pada 19/05/09.
- [8] S. Preda, A.Rusu, C. Andronescu, V.S. Teodorescu, dan M. Zaharescu, “Titanate-Based Nanotubes.”  
[http://www.romnet.net/ro/seminar27aprilie2009/lucrari/sesiunea%202/2\\_Maria\\_ZAHARESCU.pdf](http://www.romnet.net/ro/seminar27aprilie2009/lucrari/sesiunea%202/2_Maria_ZAHARESCU.pdf) diakses pada 16/05/09.
- [9] Crystal Structures Gallery, <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> diakses pada 26/05/09.

[10] <http://www.geol.lsu.edu/henry/Geology7900/Rutile/images/> diakses pada 26/05/09.

[11] Gil-Sung Kim, Young-Soon Kim, Hyung-Kee Seo dan Hyung-Shik Shin, "Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process." <http://www.springerlink.com/content/1430233t04540602/fulltext.pdf> diakses pada 15/04/09.

[12] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes "A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications." [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6V51-4K48N9K-1-4K&\\_cdi=5773&\\_user=4888429&\\_orig=search&\\_coverDate=09%2F06%2F2006&\\_sk=999099985&\\_view=c&\\_wchp=dGLzVtb-zSkzS&md5=06b2743250a909b33f4f459b7ea09009&ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6V51-4K48N9K-1-4K&_cdi=5773&_user=4888429&_orig=search&_coverDate=09%2F06%2F2006&_sk=999099985&_view=c&_wchp=dGLzVtb-zSkzS&md5=06b2743250a909b33f4f459b7ea09009&ie=/sdarticle.pdf) Diakses pada 15/04/09.

[13] Hiroshi Kominami, Shin-ya Murakami, Jun-ichi Kato, Yoshiya Kera, dan Bunsho Ohtani, "Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some Probe Reactions in Aqueous Systems." <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0147224> diakses pada 01/06/09.

[14] Susanta K. Mohapatra, Mano Misra, Vishal K. Mahajan, dan Krishnan S. Raja, "Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub> Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO<sub>2</sub> Nanotubes as a Cathode." <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp071906v> diakses pada 15/04/09.

[15] Ammar Elsanousi, Jun Zhang, H. M. H. Fadlalla, Feng Zhang, Hui Wang, Xiaoxia Ding, Zhixin Huang, dan Chengcun Tang, "Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes with controlled dimensions by anodic oxidation." <http://www.springerlink.com/content/d4950346380621mu/fulltext.pdf> Diakses pada 16/04/09.

[16] Tomoko Kasuga, Masayoshi Hiramatsu, Akihiko Hoson, Toru Sekino, dan Koichi Niihara." Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160-3163.

[17] Martin A. Green, Keith Emery, David L. King, Yoshihiro Hisikawa dan Wilhelm Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 27), Progress in Photovoltaics: Research and Application 14 (2006) Hal. 45–51." <http://www.physike.com/%E8%B5%84%E6%96%99%E4%B8%8B%E8%BD%BD/%E5%A4%AA%E9%98%B3%E8%83%BD%E7%94%B5%E6%B1%A0/Solar%20Efficiency%20Tables%20Version%2027.pdf> diakses pada 08/06/09.

- [18] Synthesis of the Hybrid Molecules of Metal Complex, <http://www.postech.ac.kr/chem/mras/eunju.htm> diakses pada 01/06/09.
- [19] Liu YanBiao, Zhou BaoXue, Xiong BiTao, Bai Jing, dan Li LongHai. "TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and TiO<sub>2</sub>-nanotube-array based dye-sensitized solar cell." <http://www.springerlink.com/content/vr8jp42w63261140/fulltext.pdf> diakses pada 15/04/09.
- [20] Sol-gel methods  
[http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol\\_gel.pdf](http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf) diakses pada 16/05/09.
- [21] Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo. "Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application." *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 179–191.
- [22] Byrappa , B dan Masahiro Yoshimura. "HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY : A Technology for Crystal Growth and Materials Processing."
- [23] Slamet, Setijo Bismo, dan Rita Arbianti. "Modifikasi Zeolit Alam dan Karbon Aktif dengan TiO<sub>2</sub> serta Aplikasinya sebagai Bahan Adsorben dan Fotokatalis untuk Degradasi Polutan Organik."
- [24] Gunlazuardi, Jarnuzi. "Fotokatalisis pada permukaan TiO<sub>2</sub>; Aspek fundamental dan aplikasinya."
- [25] Masaaki Kitano, Ryo Mitsui, Diana Rakhmawaty Eddy, Zeinhom M. A. El-Bahy, Masaya Matsuoka, Michio Ueshima, Masakazu Anpo. "Synthesis of Nanowire TiO<sub>2</sub> Thin Films by Hydrothermal Treatment and their Photoelectrochemical Properties."
- [26] C. Su, B.-Y. Hong, C.-M. Tseng, "Sol-gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide." *Catal.Today.* 96 (2004) 119 -126.
- [27] Chen,Wei, and Junying Zhang. "Sol-gel preparation of thick titania coatings aided by organic binder materials." *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 195–199.
- [28] <http://www.solgel.com/> , diakses pada tanggal 5 juni 2009, pukul 14.00WIB.
- [29] Liling Niu, Mingwang Shao, Sheng Wang, Lei Lu, Huazhong Gao, dan Jun Wang. "Titanate nanotubes: preparation, characterization, and application in the detection of dopamine."
- [30] A.L. Linsebigler, G. Lu dan J.T. Yates. Jr. "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surface: principles, mechanism, and selected results." *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.

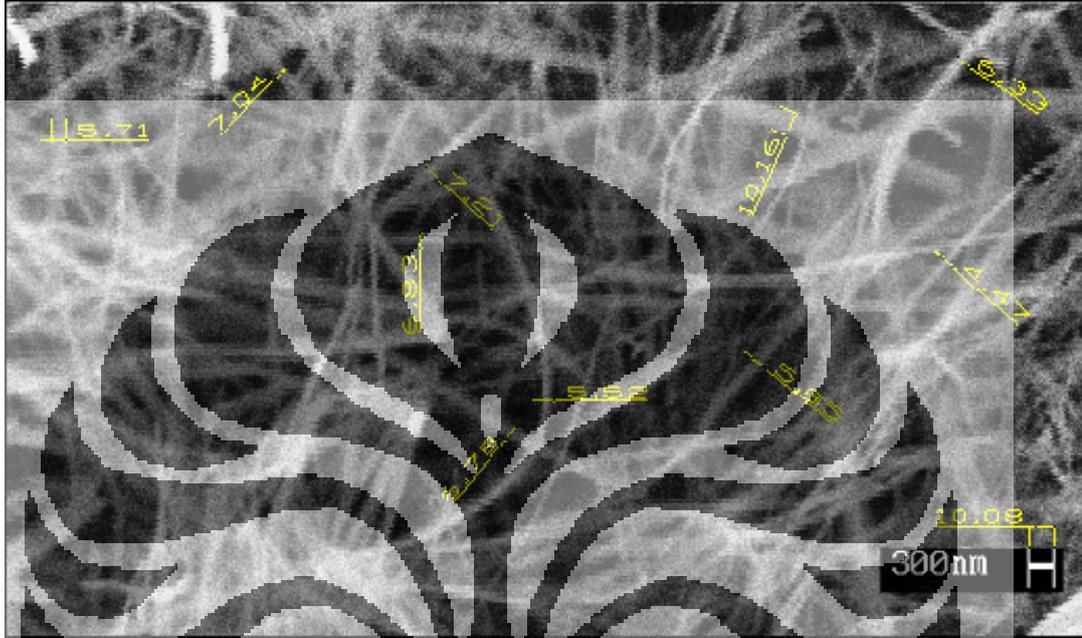
- [31] Regan B O dan Grätzel M. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloid  $\text{TiO}_2$  films." *Nature* 353, 737 (1991).
- [32] T MAIYALAGAN, B VISWANATHAN dan U V VARADARAJU. "Fabrication and characterization of uniform  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays by sol-gel template method." *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29, No. 7, December 2006.
- [33] Weiping Chen, Xinyong Guo, Shunli Zhang dan Zhensheng Jin. "TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes." *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9:1173–1180.
- [34] Robert Menzel, Ana M. Peiro, James R. Durrant, dan Milo S. P. Shaffer. "Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructures." *Chem. Mater.* 2006, 18, 6059-6068.
- [35] Chien-Cheng Tsai dan Hsisheng Teng. "Nanotube Formation from a Sodium Titanate Powder via Low-Temperature Acid Treatment." *Langmuir* 2008, 24, 3434-3438.
- [36] Hyung-Kee Seo, Gil-Sung Kim, S.G. Ansari, Young-Soon Kim, Hyung-Shik Shin, Kyu-Hwan Shim, dan Eun-Kyung Suh. "A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures." *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1533–1539.
- [37] Renzhi Ma, Katsutoshi Fukuda, Takayoshi Sasaki, Minoru Osada, dan Yoshio Bando. "Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations." *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 6210-6214.
- [38] S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, dan W. Z. Zhou. "Formation Mechanism of  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Nanotubes." *PHYSICAL REVIEW LETTERS VOLUME 91, NUMBER 25*.
- [39] Alistair Thorne, Angela Kruth, David Tunstall, John T. S. Irvine, dan Wuzong Zhou. "Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity." *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 5439-5444.
- [40] Dmitry V. Bavykin, Jens M. Friedrich, Alexei A. Lapkin, dan Frank C. Walsh. "Stability of Aqueous Suspensions of Titanate Nanotubes." *Chem. Mater.* 2006, 18, 1124-1129.
- [41] Chien-Cheng Tsai and Hsisheng Teng. "Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment." *Chem. Mater.* 2004, 16, 4352-4358.
- [42] Chien-Cheng Tsai and Hsisheng Teng. "Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on  $\text{TiO}_2$  with Different Post-Treatments." *Chem. Mater.* 2006, 18, 367-373.

- [43] Jun-Nan Nian and Hsisheng Teng. "Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods with Nanotubes as the Precursor." *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4193-4198.
- [44] Chien-Cheng Tsai, Jun-Nan Nian, Hsisheng Teng. "Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO<sub>2</sub> with NaOH." *Applied Surface Science* 253 (2006) 1898–1902.
- [45] A. NAKAHIRA, W. KATO, M. TAMAI, T. ISSHIKI, K. NISHIO. "Synthesis of nanotube from a layered H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · H<sub>2</sub>O in a hydrothermal treatment using various titania sources." *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 39 (2004) 4239 – 4245.
- [46] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, dan L.M. Peng. "Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes." *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3702–3704.
- [46] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, dan L.M. Peng, "The structure of trititanate nanotubes." *Acta Cryst. B* 58 (2002) 587–593.
- [47] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang. "Study on composition, structure and formation process of nanotube Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>." *Dalton Trans.* (2003) 3898–3901.
- [48] A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya, dan I. Kúrcsi. "Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes." *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17781–17783.
- [49] Dana L. Morgan, Huai-Yong Zhu, Ray L. Frost, dan Eric R. Waclawik. "Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25." *Chem. Mater.* 2008, 20, 3800–3802.
- [50] D.S. Seo, J.K. Kim, dan H. Kim, "Preparation of nanotube-shaped TiO<sub>2</sub> powder." *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 428–432.
- [51] B. Poudel, W.Z. Wang, C. Dames, J.Y. Huang, S. Kunwar, D.Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, dan Z.F. Ren. "Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires." *Nanotechnology* 16 (2005) 1935–1940.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1

#### Pengukuran diameter luar *nanotubes*



Hasil pengukuran diameter pada beberapa titik dengan program AutoCad

Tabel perhitungan diameter luar *nanotubes*

Titik	Panjang sampel terukur (mm)	Skala (nm)	Panjang skala terukur (mm)	Diameter luar <i>nanotubes</i> (nm)
1	5.71	300	10.8	158.61
2	7.04	300	10.8	195.56
3	7.21	300	10.8	200.28
4	6.83	300	10.8	189.72
5	6.78	300	10.8	188.33
6	5.52	300	10.8	153.33
7	5.85	300	10.8	162.50
8	10.16	300	10.8	282.22
9	4.47	300	10.8	124.17
10	6.33	300	10.8	175.83
			rata-rata =	183.06

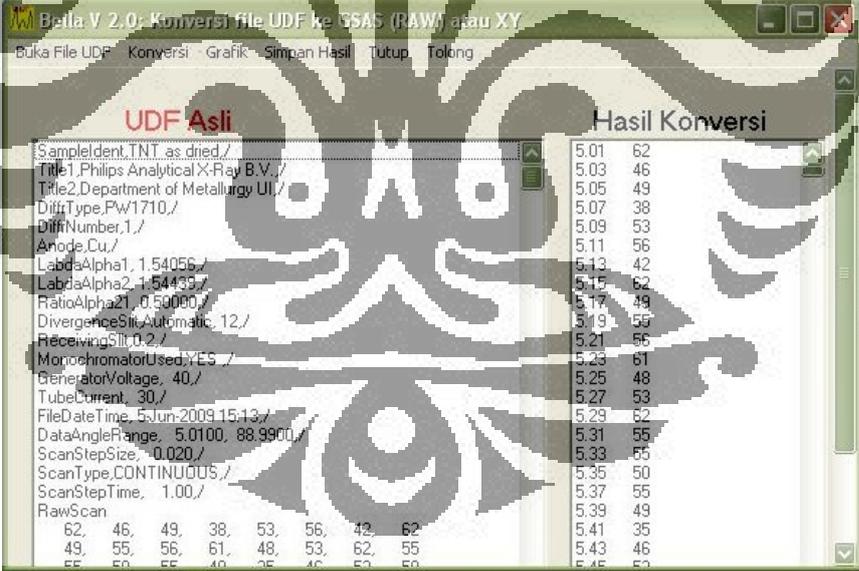
## Lampiran 2

### Pengolahan Data XRD

#### 2.1 Pengolahan Data XRD dengan Program PeakFit

Hasil data XRD diolah dengan menggunakan program Peakfit v4.12 untuk mendapatkan nilai *broadening* atau pelebaran dari tiap sampel kristal, kemudian untuk setiap *peak* dari sampel akan didapat nilai *full width at half maximum* (FWHM). Nilai FWHM ini selanjutnya akan dimasukkan dalam formula *Scherrer* untuk mendapatkan nilai pelebaran sampel (*Br*).

Sebelum menggunakan program PeakFit v4.12, terlebih dahulu kita melakukan konversi file hasil XRD yang memiliki format .udf dengan menggunakan program Bella V2.0. Konversi file UDF ke GSAS (RAW) atau XY yang ditunjukkan oleh gambar di bawah ini. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan data excel hasil XRD dan memudahkan untuk pengambilan data dari tiap *peak-peak* yang paling tinggi yang selanjutnya didapatkan nilai pelebarannya.



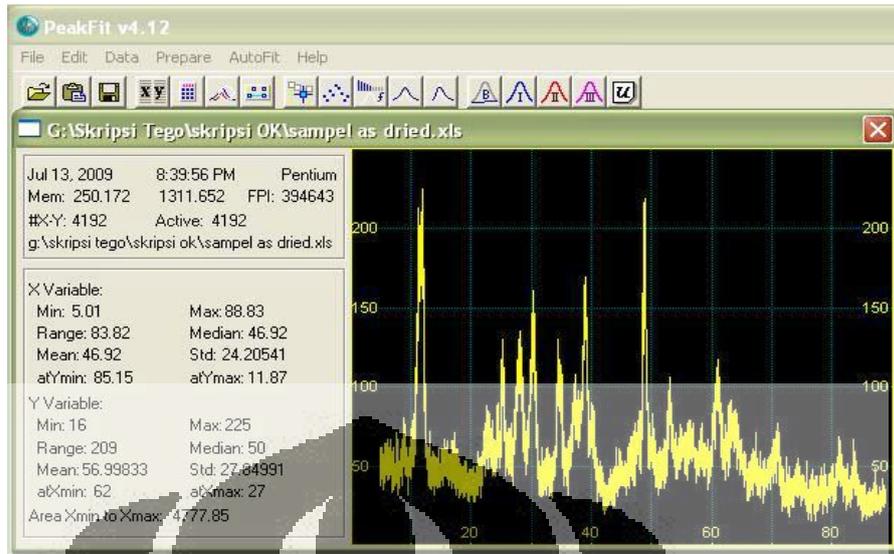
The screenshot shows the Bella V 2.0 software window with two main sections: 'UDF Asli' and 'Hasil Konversi'. The 'UDF Asli' section lists various parameters for the XRD scan, and the 'Hasil Konversi' section shows a table of peak data.

UDF Asli	Hasil Konversi
SampleIdent, TNT.as.dried./	5.01 62
Title1, Philips Analytical X-Ray B.V./	5.03 46
Title2, Department of Metallurgy UI./	5.05 49
DiffType, PW1710./	5.07 38
DiffNumber, 1./	5.09 53
Anode, Cu./	5.11 56
LabdaAlpha1, 1.54056./	5.13 42
LabdaAlpha2, 1.54439./	5.15 62
RatioAlpha21, 0.50000./	5.17 49
DivergenceSlt, Automatic, 12./	5.19 55
ReceivingSlt, 0.2./	5.21 56
MonochromatorUsed, YES./	5.23 61
GeneratorVoltage, 40./	5.25 48
TubeCurrent, 30./	5.27 53
FileDateTime, 5-Jun-2009 15:13./	5.29 62
DataAngleRange, 5.0100, 88.9960./	5.31 55
ScanStepSize, 0.020./	5.33 55
ScanType, CONTINUOUS./	5.35 50
ScanStepTime, 1.00./	5.37 55
RawScan	5.39 49
62, 46, 49, 38, 53, 56, 42, 62	5.41 35
49, 55, 56, 61, 48, 53, 62, 55	5.43 46
55, 50, 55, 40, 35, 40, 50, 50	5.45 50

Tampilan program Bella V 2.0

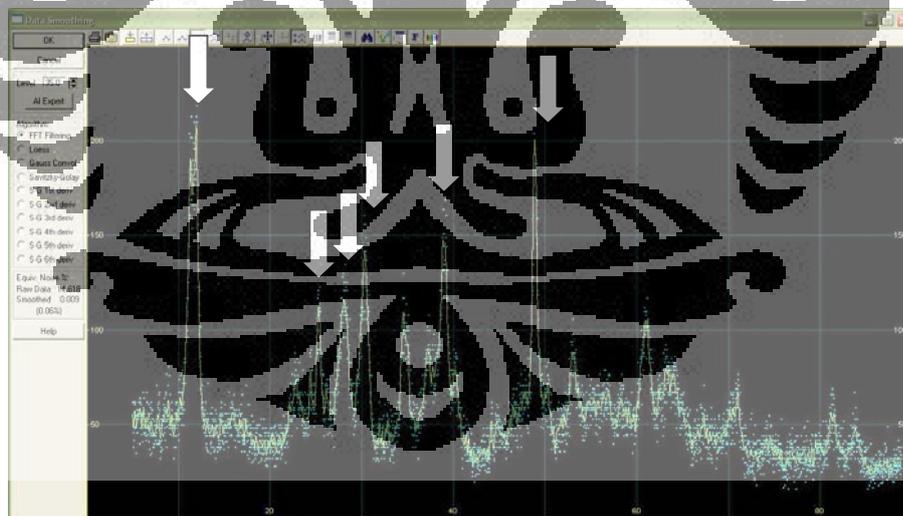
Berikut ini adalah tahapan-tahapan penggunaan program Peakfit:

1. Membuka program PeakFit v4.12, kemudian memasukkan data excel hasil konversi dari program Bella dengan meng-klik **file**→**import**, pilih file yang akan dibuka bisa dengan format excel atau txt, kemudian klik **OK**. Didapatkan hasil grafik seperti gambar di bawah ini.



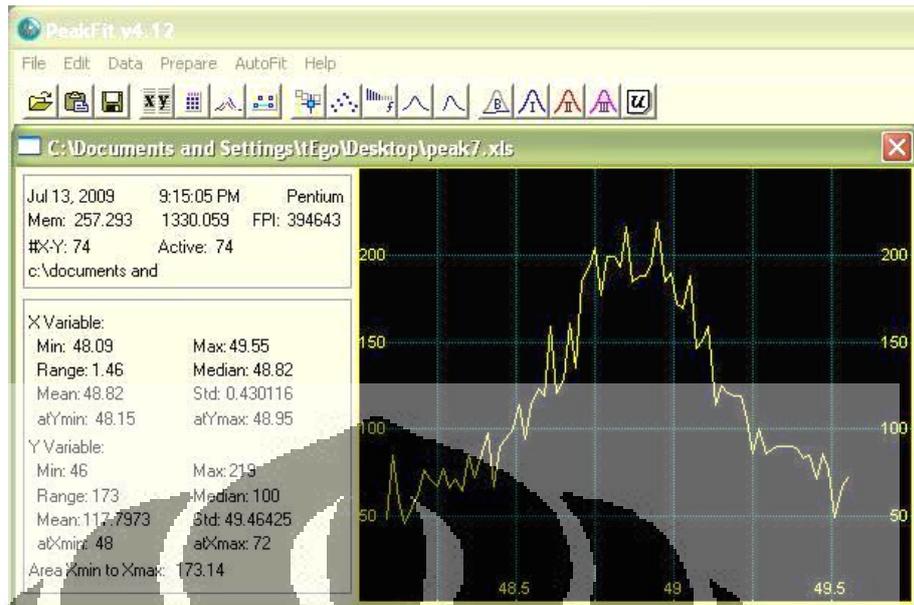
### Proses PeakFit

2. Kemudian kita lakukan proses smoothing untuk mempermudah menentukan peak-peak tertinggi dengan meng-klik **prepare** → **smooth** → **AI Expert**. Selanjutnya tentukan peak-peak tertinggi dan catat tiap sudut-sudut yang memiliki peak tertinggi yang ditunjukkan oleh anak panah gambar di bawah ini.



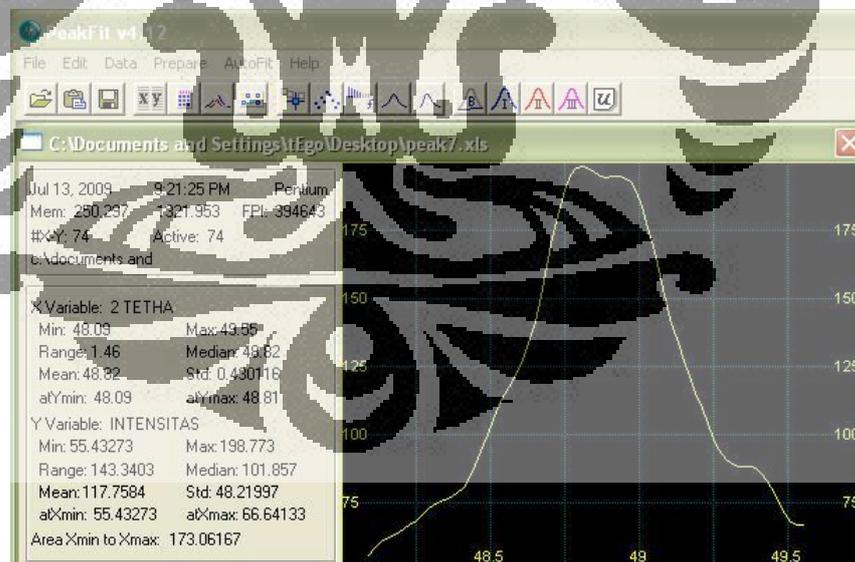
### Proses PeakFit 2

3. Setelah menentukan nilai sudut dengan puncak tertinggi, kemudian kita mengambil rentang tiap titik yang menunjukkan nilai *peak* tertinggi dari data excel yang awal misalnya pada rentang sudut 48.09-49.55 (*peak* ke-7). Selanjutnya, hasil dari excel tiap puncak kita masukkan pada program PeakFit dan akan dihasilkan pada gambar di bawah ini:



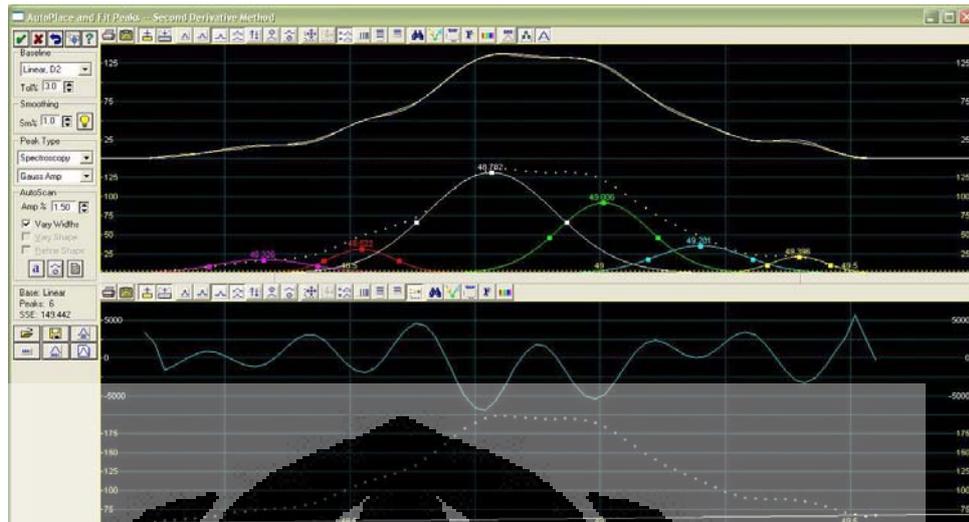
Proses PeakFit 3

4. Kemudian melakukan proses *smoothing* dengan meng-klik **prepare**→**smooth**→**AI Expert**→**inspect 2nd Derivative** (untuk melihat hasil dari turunan fungsinya), dihasilkan grafik yang ditunjukkan oleh gambar di bawah ini.



Proses PeakFit 4

5. Selanjutnya klik kiri **autofit peak II Second Derivative** kemudian lakukan perbaikan grafik dengan menghapus grafik yang tidak perlu hingga muncul grafik pada gambar di bawah ini:



### Proses PeakFit 5

6. Kemudian klik kiri pada bagian kiri bawah simbol yang bertuliskan **Full Peak Fit with Graphical Update**, setelah yakin grafik yang dihasilkan sudah benar, klik **review fit** hingga muncul gambaran seperti pada gambar dibawah ini. Nilai  $r^2$  yang mendekati harga 1 menunjukkan kesempurnaan dari grafik hasil *fitting* yang mendekati grafik hasil XRD sebenarnya.



### Proses PeakFit 6

7. Setelah dilakukan **review fit**, hal yang harus dilakukan adalah dengan meng-klik **Numeric** untuk mendapatkan nilai **full width at half maximum** (FWHM) dari tiap-tiap *peak* seperti yang ditunjukkan oleh gambar di bawah ini:

Review Fit

Export Peak Summary

File Edit Style Options

Numeric

Date Description: C:\Documents and Settings\Tego\Desktop\peak7.xls  
X Variable: 2 TETHA  
Y Variable: INTENSITAS  
Eval File Source: c:\documents and settings\tego\desktop\peak7.xls

Residuals

Fitted Parameters

R <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj R <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99992323	0.99990261	0.47144369	40190.3054		

Peak	Type	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>
1	Gauss Amp	17.6712904	48.3478459	0.12376489
2	Gauss Amp	31.7597849	48.5356316	0.07081377
3	Gauss Amp	130.926045	48.7790345	0.11981384
4	Gauss Amp	91.2681959	48.9916845	0.09001334
5	Gauss Amp	44.7580631	49.1709500	0.10058292
6	Gauss Amp	19.4126507	49.3941867	0.06117325
B	Linear Bg	-289.20273	7.15678786	

Measured Values

Peak	Type	Amplitude	Center	FWHM	Asym50	FW Base	Asym10
1	Gauss Amp	17.6712904	48.3478459	0.28144405	0.99999999	0.53332596	1.00000000
2	Gauss Amp	31.7597849	48.5356315	0.16675368	1.00000262	0.33379221	1.00000143
3	Gauss Amp	130.926045	48.7790345	0.28214003	1.00000000	0.56476203	1.00000000
4	Gauss Amp	91.2681959	48.9916845	0.21196521	0.99999996	0.42429251	0.99999998
5	Gauss Amp	44.7580631	49.1709503	0.23685467	0.99999608	0.47411564	0.99999785
6	Gauss Amp	19.4126507	49.3941868	0.14405200	0.99999762	0.28835007	0.99999870

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	Gauss Amp	5.48221009	6.42733103	5.38018855	6.31954237	48.3478459	0.01360385
2	Gauss Amp	5.63748222	6.65937179	5.63748222	6.65937179	48.5356316	0.00501459
3	Gauss Amp	39.3214575	46.1003905	39.3214575	46.1003905	48.7790345	0.01435535
4	Gauss Amp	20.5928410	24.1430016	20.5928410	24.1430016	48.9916845	0.00810240
5	Gauss Amp	11.2845913	13.2800169	11.2845913	13.2800169	49.1709500	0.01010438
6	Gauss Amp	2.97670870	3.4888875	2.97670870	3.4888875	49.3941867	0.00399208
Total		85.2952807	100.00000	85.1761649	100.00000		

Parameter Statistics

Peak #	Gauss Amp	Value	Std Error	t-value	95
1	Amp	17.6712904	1.15429746	15.3091304	19.9855175

### Proses Peakfit 7

8. Proses yang sama dilakukan untuk *peak-peak* lainnya yang muncul pada hasil XRD.

## 2.2 Perhitungan Besar Kristalit Hasil XRD

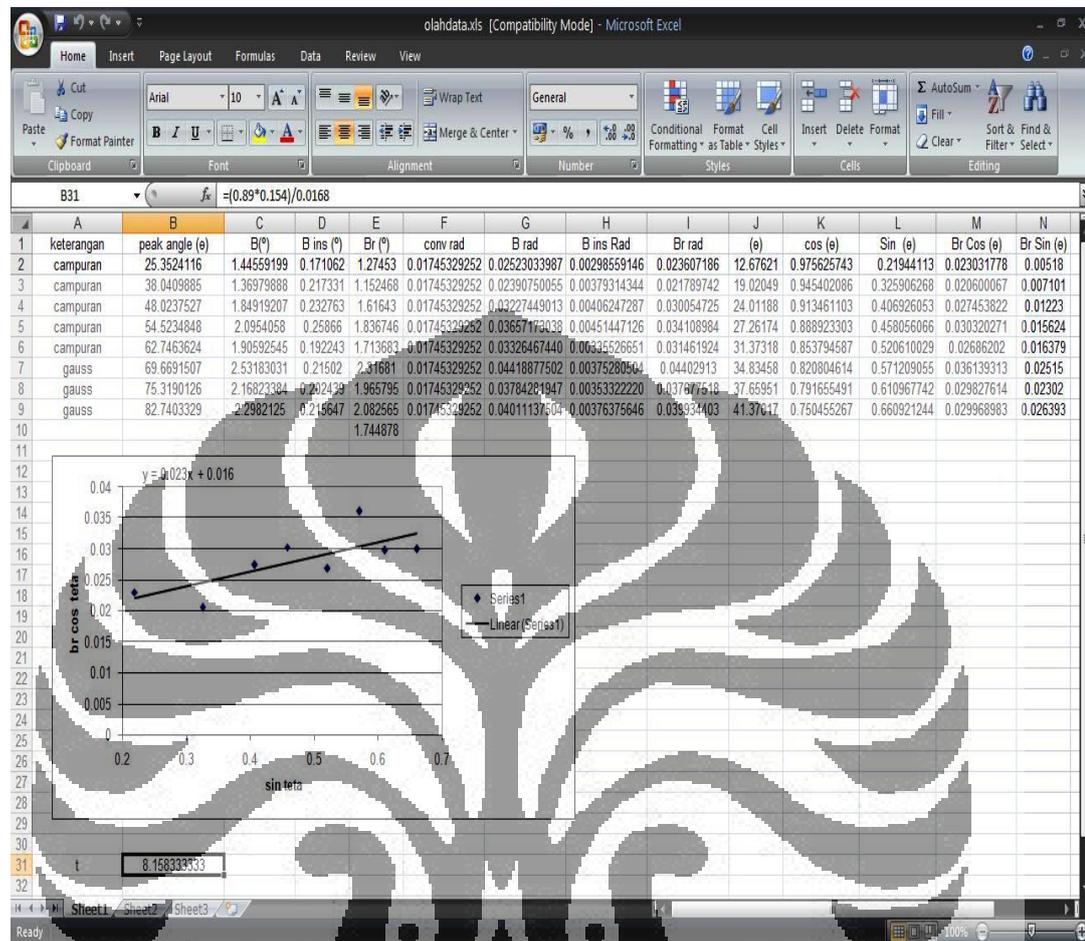
Hasil pengolahan data dengan menggunakan program PeakFit diatas kemudian akan diolah kembali dengan menggunakan excel dengan memasukkan nilai sudut  $\theta$  dan juga nilai FWHM sebagai  $B(\theta)$ . Nilai FWHM akan dimasukkan kedalam persamaan *Scherrer* untuk mendapatkan nilai pelebarannya ( $B$ ).

Selanjutnya, setelah dilakukan oleh data, nilai pelebaran akan dimasukkan kedalam diagram *scatter* untuk mendapatkan nilai konstanta ( $c$ ) hasil dari *peak-peak* tertinggi. Setelah mendapatkan nilai konstanta, maka ukuran kristalit rata-rata dapat diperoleh dengan memasukkan formulasi di bawah ini.

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

Dimana  $t$  merupakan ukuran rata-rata kristalit;  $k$  merupakan konstanta *Scherrer* yang memiliki nilai rentang sembarang dalam rentang 0,87-1 dimana nilai 0,89 yang sering digunakan,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X; dan  $B$  adalah besarnya pelebaran pada ketinggian setengah dari puncak maksimum difraksi atau *full width at half maximum* (FWHM) dihitung dalam radian, nilai  $B$

dapat diperoleh dari konstanta nilai  $c$  dari diagram *scatter*, dan  $\theta$  adalah posisi puncak difraksi.



Pengolahan data excel untuk menentukan besar kristalit

### Lampiran 3

#### Pengolahan Data Estimasi Besar Kristal

#### 3.1 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristal Sampel 3 M NaOH

keterangan	peak angle (e)	Br(°)	B ins (°)	Br (°)	conv Rad	B rad	B ins Rad	Br rad
gauss	48.3258168	0.80560029	0.219872885	0.585727405	0.01745329252	0.01406037752	0.00383750578	0.013526558
gauss	53.9021932	0.39469713	0.219872885	0.174824245	0.01745329252	0.00688876447	0.00383750578	0.005720894
gauss	54.3283823	0.34132873	0.219872885	0.121455845	0.01745329252	0.00595731047	0.00383750578	0.004556654
gauss	55.0132713	0.35223454	0.219872885	0.132361655	0.01745329252	0.00614765246	0.00383750578	0.00480283
gauss	62.6023758	0.56311154	0.219872885	0.343238655	0.01745329252	0.00982615043	0.00383750578	0.009047988

(e)	cos (e)	Sin (e)	Br Cos (e)	Br Sin (e)	cos	sin
24.1629084	0.912385297	0.40933247	0.012341432	0.005536859	0.421722306	0.912385297
26.9510966	0.891393692	0.45324934	0.005099569	0.00269288	0.470385373	0.891393692
27.1641912	0.889701878	0.45654197	0.004054063	0.002080304	0.474704574	0.889701878
27.5066357	0.88695735	0.46185134	0.004259906	0.002218194	0.480081358	0.88695735
31.3011879	0.854448059	0.51953683	0.007731036	0.004700763	0.516308789	0.854448059

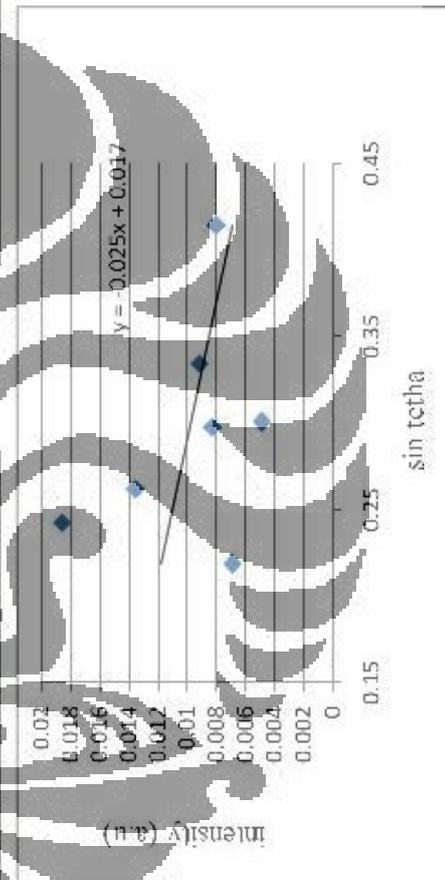
$$t = 6.23$$



### 3.2 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristal Sampel 10 M NaOH

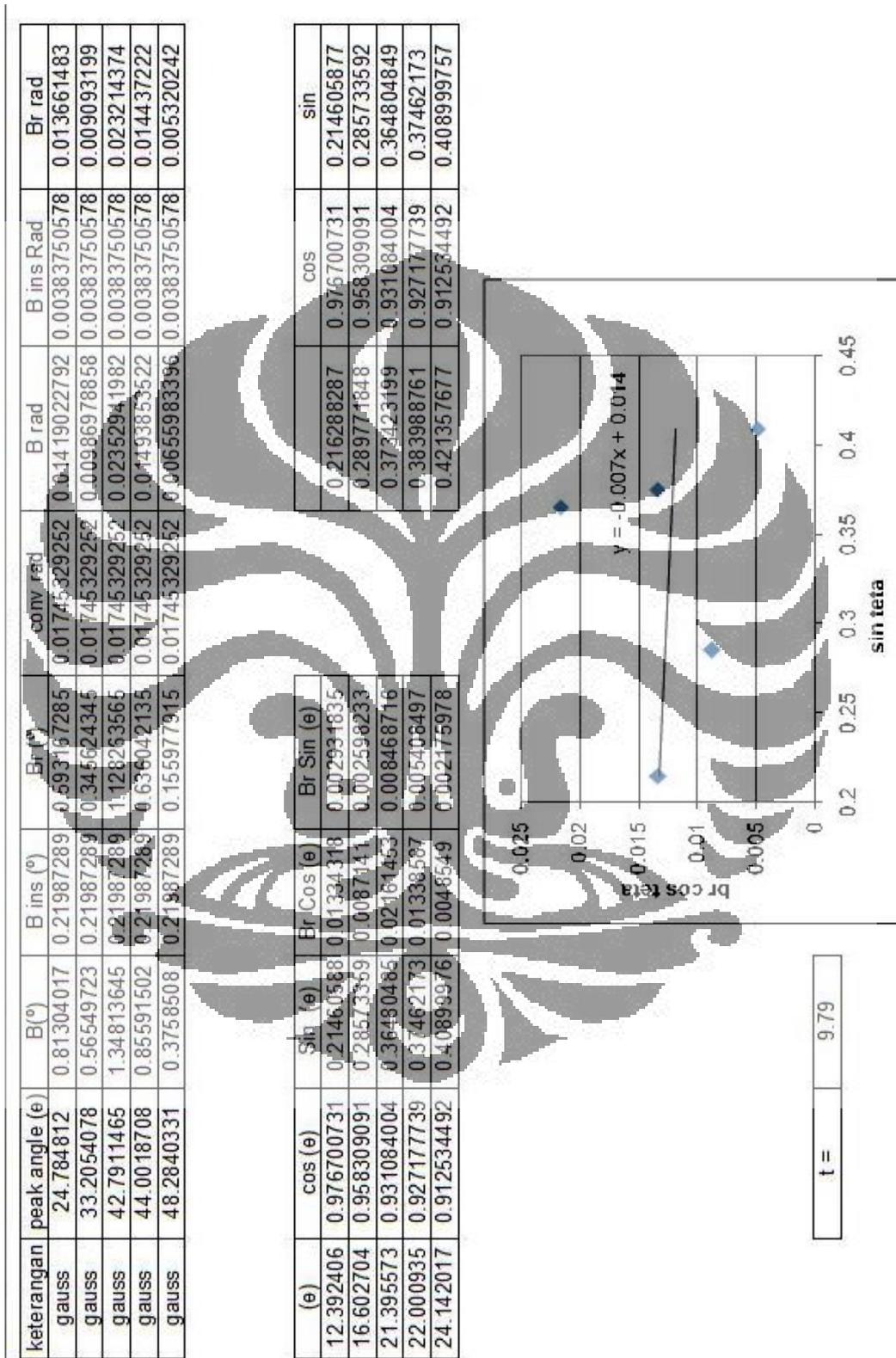
keterangan	peak angle (e)	Br (°)	B ins (°)	Br (°)	conv-rad	B rad	B ins Rad	Br rad
gauss	25.3070835	0.46218782	0.219872885	0.212314935	0.01745329252	0.00806669922	0.00383750578	0.007095434
gauss	28.0521599	1.12277353	0.219872885	0.902900645	0.01745329252	0.01959609486	0.00383750578	0.019216672
campuran	30.3369816	0.93098572	0.219872885	0.711112835	0.01745329252	0.01624876611	0.00383750578	0.013998669
gauss	34.539788	0.53995346	0.219872885	0.320080575	0.01745329252	0.00942396569	0.00383750578	0.008607246
gauss	35.0205152	0.36834412	0.219872885	0.148471235	0.01745329252	0.00642981768	0.00383750578	0.005157833
campuran	38.9957004	0.6931058	0.219872885	0.473232915	0.01745329252	0.01209697828	0.00383750578	0.009734166
gauss	48.8754528	0.54737267	0.219872885	0.327499785	0.01745329252	0.00955345533	0.00383750578	0.008748832

(e)	cos (e)	Sin (e)	Er Cos (e)	Br Sin (e)	cos	sin
12.663642	0.975712485	0.21905412	0.096928104	0.001554291	0.975712485	0.219055121
14.02608	0.970185507	0.24236353	0.018643737	0.00465742	0.970185508	0.242363531
15.168491	0.965160536	0.261658438	0.043510963	0.00366287	0.965160537	0.261658439
17.269894	0.954916923	0.296873155	0.006219205	0.00255526	0.954916923	0.296873155
17.510258	0.9536631	0.300876537	0.004918835	0.001551871	0.9536631	0.300876538
19.49785	0.942654015	0.33377149	0.0917495	0.003248987	0.942654015	0.33377149
24.437726	0.910411454	0.413703979	0.007965037	0.003619427	0.910411455	0.41370398

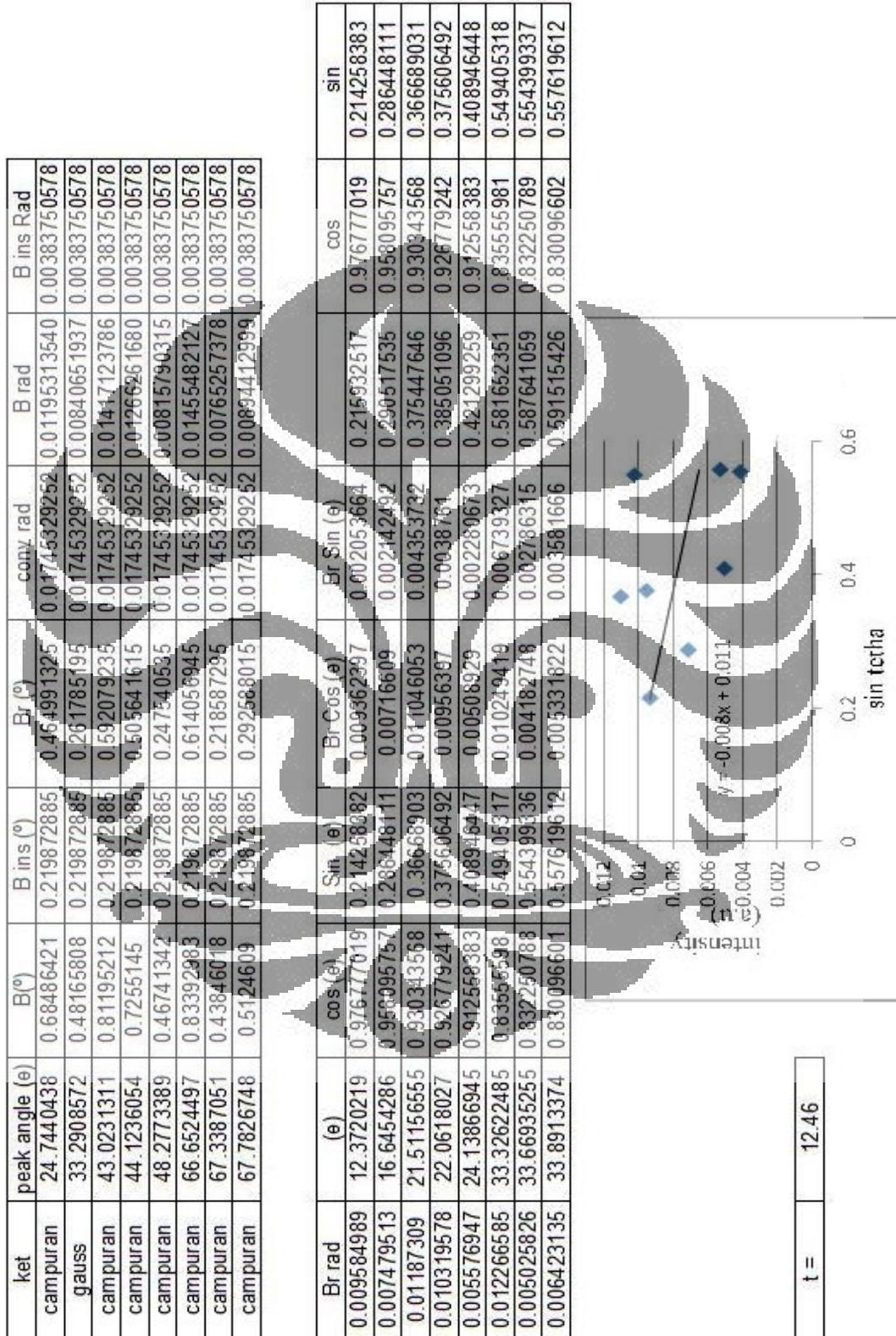


$$t = 8.062352941$$

### 3.3 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristal Sampel 10 M NaOH Dengan Temperatur Anil 300 °C Selama 3 Jam



### 3.4 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristal Sampel 10 M NaOH Dengan Temperatur Anil 450 °C Selama 3 Jam



### 3.5 Pengolahan Data Estimasi Besar Kristal Sampel 10 M NaOH Dengan Temperatur Anil 600 °C Selama 3 Jam

