

## BAB 2

# LANDASAN TEORI

### 2.1 TEKNOLOGI NANO

Teknologi nano telah diyakini akan menjadi teknologi terobosan untuk kemajuan berbagai bidang, yaitu material, elektronika, IT (*information technology*), energi, lingkungan, bioteknologi, kedokteran dan lain-lain. Teknologi tersebut kini menjadi primadona di dunia penelitian karena menjanjikan masa depan yang sangat cerah. Negara-negara maju kini berlomba-lomba untuk meraih keunggulan di bidang teknologi ini. Pada tahun 2002 Jepang berani menginvestasikan dana sebesar satu milyar dollar AS untuk pengembangan teknologi nano, disusul oleh Amerika Serikat dengan 550 juta dollar dan Uni Eropa dengan 450 juta dollar. Ini membuktikan komitmen negara-negara tersebut untuk pengembangan teknologi nano sekaligus keyakinan mereka akan unggulnya teknologi nano di masa depan.

Potensi yang besar yang ada dari teknologi nano membuat teknologi ini dikenal sebagai kunci teknologi di abad 21. Kecenderungan ini melonjak terutama sejak dikucurkan dana pengembangan teknologi nano pada saat *launching* National Nanotechnology Initiative (NNI), Amerika oleh presiden Bill Clinton tahun 2001, sebagai tanda bahwa teknologi nano telah menjadi program nasional di Amerika. Sejarah menunjukkan bahwa teknologi ini sudah digunakan sejak seabad yang lalu, seperti penggunaan carbon black dengan ukuran yang sangat kecil (bisa sampai ukuran nano meter) sebagai bahan additif dalam polimer adhesive yang digunakan untuk ban kendaraan. Struktur nano telah dikemukakan dan diidentifikasi oleh Mihail C. Rocco dimana struktur nano memiliki sejumlah unsur penting dengan dimensi antara satu hingga 100 nano meter yang didesain melalui proses penyatuan secara kimia atau fisika [3]. Impian para peneliti untuk memproduksi benda-benda berstruktur nano telah digambarkan dalam buku *Enginers of Creations* karya K. Eric Drexler pada tahun 1986, yang isinya antara

lain menyatakan bahwa teknologi nano dimasa depan akan dapat memberikan solusi dari berbagai permasalahan global yang sekarang ini belum terpecahkan, seperti penyakit yang belum dapat disembuhkan, memperpanjang usia dan lainnya [2].

## 2.2 MATERIAL NANOPARTIKEL

Perkembangan teknologi nano tidak terlepas dari riset mengenai material nano. Dalam pengembangannya, material nano diklasifikasikan menjadi tiga kategori, yaitu material nano nol dimensi (*nano particle*), satu dimensi (*nano wire*), dan dua dimensi (*thin films*). Pengembangan metode sintesis nanopartikel merupakan salah satu bidang yang menarik minat banyak peneliti. Nanopartikel dapat terjadi secara alamiah ataupun melalui proses sintesis oleh manusia. Sintesis nanopartikel bermakna pembuatan partikel dengan ukuran yang kurang dari 100 nm dan sekaligus mengubah sifat atau fungsinya.

Orang umumnya ingin memahami lebih mendalam mengapa nanopartikel dapat memiliki sifat atau fungsi yang berbeda dari material sejenis dalam ukuran besar (*bulk*). Dua hal utama yang membuat nanopartikel berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar yaitu:

1. Karena ukurannya yang kecil, nanopartikel memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat nanopartikel bersifat lebih reaktif. Reaktivitas material ditentukan oleh atom-atom di permukaan, karena hanya atom-atom tersebut yang bersentuhan langsung dengan material lain.
2. Ketika ukuran partikel menuju orde nanometer, maka hukum fisika yang berlaku lebih didominasi oleh hukum-hukum fisika kuantum.

Sifat-sifat yang berubah pada nanopartikel biasanya berkaitan dengan fenomena-fenomena berikut ini. Pertama adalah fenomena kuantum sebagai akibat keterbatasan ruang gerak elektron dan pembawa muatan lainnya dalam partikel. Fenomena ini berimbas pada beberapa sifat material seperti perubahan warna yang dipancarkan, transparansi, kekuatan mekanik, konduktivitas listrik, dan magnetisasi. Kedua adalah perubahan rasio jumlah atom yang menempati permukaan terhadap jumlah total atom. Fenomena ini berimbas pada perubahan

titik didih, titik beku, dan reaktivitas kimia. Perubahan-perubahan tersebut diharapkan dapat menjadi keunggulan nanopartikel dibandingkan dengan partikel sejenis dalam keadaan bulk. Para peneliti juga percaya bahwa kita dapat mengontrol perubahan-perubahan tersebut ke arah yang diinginkan.

Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dalam fasa padat, cair, maupun gas. Proses sintesis pun dapat berlangsung secara fisika atau kimia. Proses sintesis secara fisika tidak melibatkan reaksi kimia. Yang terjadi hanya pemecahan material besar menjadi material berukuran nanometer, atau penggabungan material berukuran sangat kecil, seperti kluster, menjadi partikel berukuran nanometer tanpa mengubah sifat bahan. Proses sintesis secara kimia melibatkan reaksi kimia dari sejumlah material awal.

## 2.3. TITANIUM DIOKSIDA ( $\text{TiO}_2$ )

### 2.3.1. Alasan Penggunaan $\text{TiO}_2$

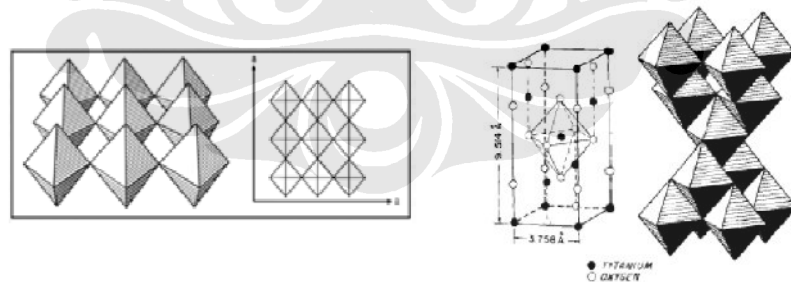
Berbagai macam alasan mengenai kenapa titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) bahan semikonduktor yang menjadi perhatian dalam penelitian ini sebagai fotokatalis.  $\text{TiO}_2$  dipilih dikarenakan keunggulan-keunggulannya dibanding dengan bahan semikonduktor lainnya. Sifat-sifat unggul tersebut yaitu [4]:

1. Mempunyai energi celah pita (*band gap*) yang sesuai untuk proses fotokatalis sehingga memudahkan terjadinya eksitasi elektron ke pita konduksi dan pembentukan *hole* pada pita valensi saat diinduksikan cahaya ultraviolet.
2. Secara umum memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi dibandingkan dengan fotokatalis lain seperti  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ , dan  $\text{SnO}_2$
3. Mampu menyerap sinar ultraviolet dengan baik.
4. Memiliki kestabilan kimia dalam interval pH yang besar (0 sampai 14)
5. Tahan terhadap photodegradasi
6. Bersifat inert dan tidak larut dalam reaksi baik secara biologis maupun kimia.
7. Tidak beracun.

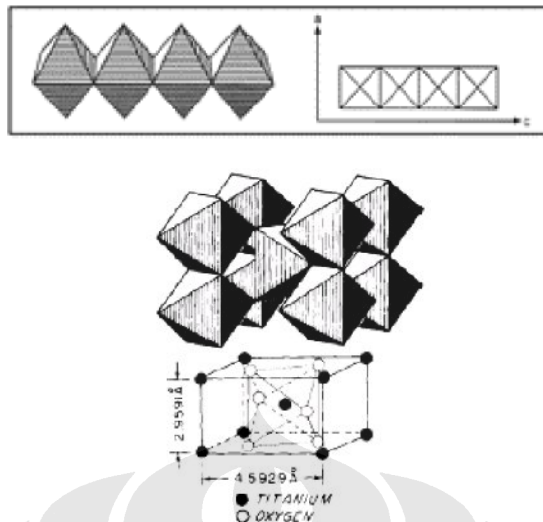
8. Memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi
9. Relatif murah

### 2.3.2 Struktur Kristal TiO<sub>2</sub>

Dilihat dari struktur kristalnya, Katalis TiO<sub>2</sub> memiliki tiga jenis struktur kristal yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite*. Berbeda dengan struktur *anatase* dan *rutile*, struktur kristal *brookite* sulit untuk dipreparasi sehingga biasanya hanya struktur kristal *rutile* dan *anatase* yang umum digunakan pada reaksi fotokatalitik. Secara fotokatalitik, struktur *anatase* menunjukkan aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan struktur *rutile* [5]. Struktur *anatase* merupakan bentuk yang paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur *rutile* dan struktur ini muncul pada rentang suhu pemanasan dekomposisi senyawa titanium (400 - 650 °C). Selain itu *bandgap* energi *anatase* lebih besar daripada *rutile*. Letak pita konduksi *anatase* lebih tinggi sehingga mampu menghasilkan superoksida serta mereduksi hidrogen menjadi air lebih baik. Hal inilah yang tingginya aktivitas fotokatalitik *anatase* [6]. Gambaran struktur *anatase* dan *rutile* dapat dilihat pada Gambar 2.1 dan Gambar 2.2.



**Gambar 2. 1** Struktur kristal *anatase* TiO<sub>2</sub> [6]



**Gambar 2. 2** Struktur kristal *rutile* TiO<sub>2</sub> [6]

Pengaruh struktur fotokatalis terhadap aktivitas laju reaksi fotokatalitik sangat tergantung dari struktur fotokatalis itu sendiri. Untuk memperoleh struktur fotokatalis *anatase* dan *rutile* perlu diperhatikan beberapa hal seperti pemilihan bahan awal, tahap preparasi katalis dan metode yang digunakan.

#### 2.4 Metode Sol–Gel

Sintesis nanopartikel TiO<sub>2</sub> dapat dilakukan melalui sebuah proses yang disebut dengan metode sol–gel yang merupakan salah satu metode yang paling sukses dalam mempreparasi material oksida logam berukuran nano. Sol merupakan suatu partikel halus yang terdispersi 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.

Proses sol–gel sendiri didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah di mana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinyu (gel).

Metode sol–gel memiliki beberapa keuntungan antara lain tingkat stabilitas termal yang baik, stabilitas mekanik yang tinggi, daya tahan pelarut yang baik, modifikasi permukaan dapat dilakukan dengan berbagai kemungkinan [7].

Prekursor yang digunakan pada umumnya ialah logam inorganik atau senyawa logam organik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti logam alkoksida ( $M(OR)_z$ ), dimana R menunjukkan grup alkil ( $C_nH_{2n+1}$ ). Logam alkoksida banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air.

### 2.4.1 Tahapan Proses Sol–Gel

Metode sol–gel sendiri meliputi hidrolisis, kondensasi, pematangan dan pengeringan. Proses tersebut akan dibahas satu persatu.

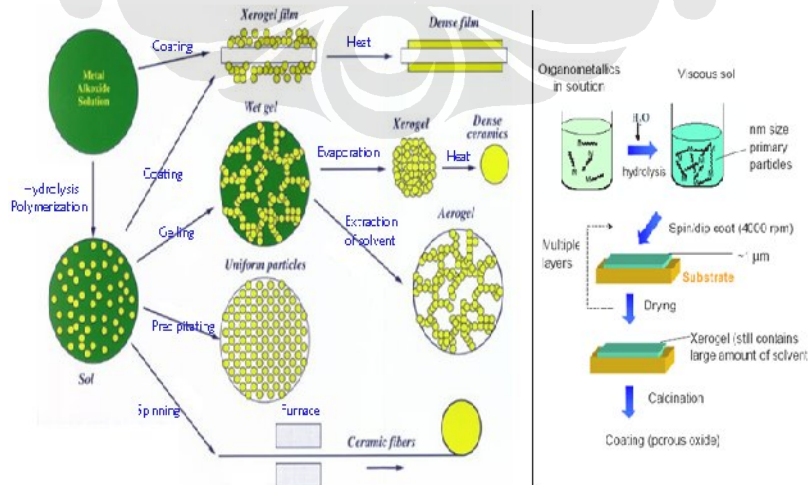
#### A. Hidrolisis

Pada tahap pertama logam prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alcohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid. Hidrolisis menggantikan ligan (-OR) dengan gugus hidroksil (-OH) dengan reaksi sebagai berikut:



Faktor yang sangat berpengaruh terhadap proses hidrolisis adalah rasio air/prekursor dan jenis katalis hidrolisis yang digunakan. Peningkatan rasio pelarut/prekursor akan meningkatkan reaksi hidrolisis yang mengakibatkan 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 2.3** Tahapan preparasi dengan metode sol-gel [8]

## B. Kondensasi

Pada tahapan ini terjadi proses transisi dari sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan ligan hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Pada berbagai kasus, reaksi ini juga menghasilkan produk samping berupa air atau alkohol dengan persamaan reaksi secara umum ialah:



## C. Pematangan (*Aging*)

Setelah reaksi hidrolisis dan kondensasi, dilanjutkan dengan proses 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 didalam larutan.

## D. Pengeringan

Tahap terakhir ialah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol-gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi.

## 2.5 HIDROTHERMAL

### 2.5.1 Sejarah

Pada tahun 1839, ahli kimia Jerman Robert Wilhelm Bunsen menggunakan larutan encer sebagai media dan menempatkannya dalam tabung pada keadaan temperatur di atas 200oC dan pada tekanan di atas 100 bar [9]. Hal tersebut digunakan untuk proses hidrotermal pada suatu material. Material yang digunakan adalah barium karbonat dan stronsium karbonat. Kristal yang terbentuk pada material dalam kondisi tersebut merupakan proses hidrotermal yang pertama kali dilakukan dengan menggunakan larutan encer sebagai media. Penelitian Bunsen diteruskan oleh Schafhault pada tahun 1845 dan Sénarmont pada tahun 1851. Riset mereka menyimpulkan bahwa proses hidrotermal berhasil mendapatkan pertumbuhan kristal secara mikroskopik [10]. Kemudian riset G. Spezzia pada tahun 1905 mendapatkan bahwa proses hidrotermal berhasil mendapatkan pertumbuhan kristal secara makroskopik [11]. Spezzia mendapatkan pertumbuhan kristal baru dengan ukuran mencapai 15 mm. Spezzia melakukan

proses hidrotermal pada temperatur 320-350°C. Riset hidrotermal terus dilakukan oleh Acken (1946), Hale (1948), Brown (1951), Walker (1950) and Kohman (1955) [12].

### **2.5.2 Kegunaan**

Telah banyak senyawa yang telah disintesis dengan menggunakan metode hidrotermal, seperti oksida-oksida sederhana atau rumit, tungsten, molibdenum, karbonat, silika dan lain-lain karena keunggulannya dalam menghasilkan produk kristalit yang tinggi hanya dalam temperatur reaksi yang rendah ( $< 150^{\circ}\text{C}$ ) [13]. Metode ini telah dikembangkan untuk mendapatkan senyawa dengan karakteristik khusus dengan menggunakan variabel temperatur dan tekanan.

### **2.5.3 Post-Hidrotermal**

*Post-Hidrotermal* merupakan perlakuan pada material setelah mengalami proses sol-gel dengan tujuan meningkatkan kristalinitas dari partikel tersebut. Pada proses ini material M-O-M yang terbentuk pada tahapan polimerisasi diputus ikatannya oleh uap air, kemudian hasil dari aksi tersebut menghasilkan semakin banyaknya Ti-OH yang lebih flexible dan memicu terjadinya proses penyusunan ikatan Ti-O-Ti kembali yang lebih teratur sehingga memfasilitasi terbentuknya kristal) [14].

## **2.6 X-RAY POWDER DIFFRACTION (XRD)**

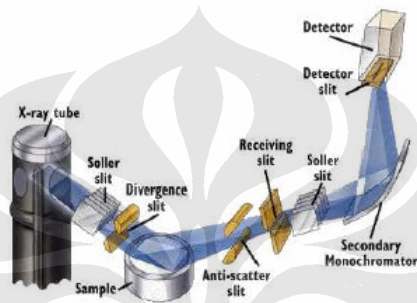
Ukuran dari butir merupakan parameter mikrostruktur terpenting untuk menjelaskan material nanokristal. Ada berbagai macam teknik pengukuran yang telah digunakan untuk mengetahui ukuran butir seperti *transmission electron microscopy* (TEM), *scanning probe microscopy* (SPM), *scanning electron microscopy* (SEM), dan *x-ray diffraction* (XRD). Dibandingkan dengan alat-alat lainnya, XRD memiliki kelebihan yaitu dengan preparasi yang lebih sederhana dan informasi dari lebar setengah puncak dapat diketahui besar rata-rata dari ukuran kristalit [13]. Berbagai model teoritis seperti persamaan Scherrer, integral breadth analisis, dan metode dari Warrant dan Averbach juga Wiliamson dan Hall, dikembangkanlah metode perhitungan ukuran kristalit dari hasil XRD



### 2.6.1 Prinsip Kerja XRD

Tahapan kerja *X-ray diffraction* (XRD) terdiri dari empat tahap, yaitu: produksi, difraksi, deteksi dan interpretasi. Untuk dapat melakukan fungsinya, *X-ray diffraction* (XRD) dilengkapi oleh komponen-komponen penting seperti: tabung sinar-X, *monochromator*, *detector* dan lain-lain.

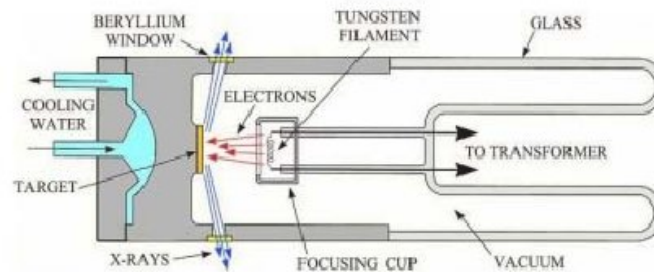
Gambar 2.4 merupakan gambar komponen-komponen *X-ray diffraction* (XRD).



**Gambar 2.4.** Komponen-komponen *X-ray diffraction* (XRD) [15].

### 2.6.2. Produksi

Pada tahap ini, elektron yang dihasilkan ketika *filamen* (katoda) dipanaskan akan dipercepat akibat perbedaan tegangan antara *filamen* (katoda) dan logam target (anoda) sehingga terjadi tumbukan dengan logam target. Tumbukan antara elektron yang dipercepat tersebut dengan logam target akan menghasilkan radiasi sinar-X yang akan keluar dari tabung sinar-X dan berinteraksi dengan struktur kristal material yang diuji. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.5.



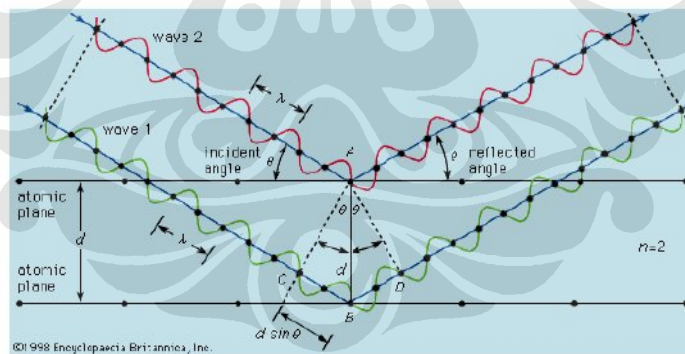
**Gambar 2.5** Tabung sinar-X [15].

### 2.6.3 Difraksi

Pada tahap ini, radiasi sinar-X yang telah dihasilkan oleh tabung sinar-X akan berinteraksi dengan struktur kristal material yang diuji. Material yang akan dianalisis struktur kristalnya harus berada dalam fasa padat karena dalam kondisi tersebut kedudukan atom-atomnya berada dalam susunan yang sangat teratur sehingga membentuk bidang-bidang kristal. Ketika suatu berkas sinar-X diarahkan pada bidang-bidang kristal tersebut, maka akan timbul pola-pola difraksi ketika sinar-X melewati celah-celah kecil di antara bidang-bidang kristal tersebut. Gambar 2.6 menunjukkan difraksi yang terjadi. Pola-pola difraksi tersebut sebenarnya menyerupai pola gelap dan terang. Pola gelap terbentuk ketika terjadi interferensi destruktif, sedangkan pola terang terbentuk ketika terjadi interferensi konstruktif dari pantulan gelombang-gelombang sinar-X yang saling bertemu. Interferensi konstruktif tersebut terjadi sesuai dengan Hukum Bragg berikut ini :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

dimana,  $n$  = urutan difraksi;  $\lambda$  = panjang gelombang sinar-X;  $d$  = jarak antar bidang kristal; dan  $\theta$  = sudut difraksi.

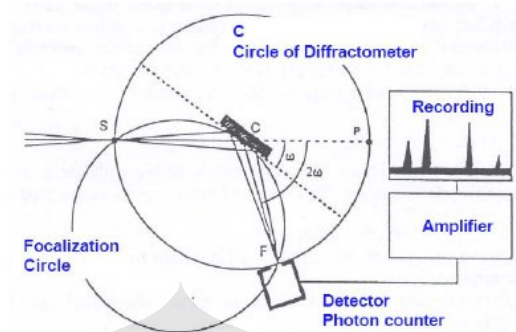


**Gambar 2.6.** Difraksi radiasi sinar-X dalam struktur kristal [15].

### 2.6.4 Deteksi

Interferensi konstruktif radiasi sinar-X hasil difraksi struktur kristal material yang diuji selanjutnya akan dideteksi oleh detektor. Agar detektor dapat mendeteksi interferensi konstruktif radiasi sinar-X hasil difraksi struktur kristal material yang diuji dengan tepat, maka posisinya harus berada tepat pada arah

sudut pantul radiasi sinar-X tersebut. Gambar 2.7 merupakan ilustrasi deteksi dan interpretasi sinar-X.



**Gambar 2.7.** Deteksi dan interpretasi difraksi sinar-X [15].

### 2.6.5 Interpretasi

Interferensi konstruktif radiasi sinar-X (Gambar 2.7) yang telah dideteksi oleh detektor selanjutnya akan diperkuat gelombangnya dengan menggunakan *amplifier*. Lalu interferensi konstruktif radiasi sinar-X tersebut akan terbaca secara spektroskopi sebagai puncak-puncak grafik yang ditampilkan oleh layer komputer. Dengan menganalisis puncak-puncak grafik tersebut struktur kristal suatu material dapat diketahui.

### 2.6.6 Perhitungan Besar Kristalit Hasil Uji XRD

Kristal dikatakan sempurna apabila dapat tumbuh ke segala arah tanpa batas tertentu, oleh karena itu tidak akan mungkin ada kristal yang sempurna dikarenakan keterbatasan ukurannya. Ukuran kristalit belum tentu sama dengan ukuran partikel akibat kehadiran kristal polikristalin yang mendifraksi agregat-agregat domain.

Adanya fakta bahwa sebuah kristal yang kecil dapat memperbesar terjadinya pelebaran pada puncak difraksi dikemukakan Scherrer pada tahun 1918. Dari hasil tersebut diturunkanlah persamaan terkenal hingga saat ini dengan nama formula Scherrer yang merupakan suatu cara untuk menghubungkan antara besar ukuran kristalit dengan lebar puncak difraksi. Dimana persamaan tersebut yaitu:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.5)$$

Dimana  $t$  merupakan ukuran rata-rata kristalit;  $k$  merupakan konstanta Scherrer, 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, dan  $\theta$  adalah posisi puncak difraksi. Dari persamaan ini maka didapatkanlah besar ukuran kristalit.

Ada beberapa hal yang perlu diperhatikan agar tidak terjadinya kesalahan dalam penggunaan formula Scherrer ini. Pelebaran yang terjadi pada suatu hasil XRD bukan semata disebabkan oleh ukuran kristalit yang sangat kecil, tetapi juga ada kontribusi dari regangan yang tidak seragam didalam material yang menyebabkan difraksi sinar-X dari bidang-bidang kristal menjadi tidak koheren. Selain itu pelebaran hasil uji difraksi sinar-X bisa disebabkan juga oleh instrumen pada mesin itu sendiri

Secara ringkas pelebaran pada hasil uji sinar-X yaitu:

$$B_{\text{total}} = B_{\text{kristal}} + B_{\text{regangan}} + B_{\text{instrumen}} \quad (2.6)$$

Pada hasil pengujian XRD notasi  $B_r$  berarti  $B_{\text{total}}$  yang telah dikurangi dengan  $B_{\text{instrumen}}$ . Selain itu juga pada perhitungan ini perlu diperhatikan apakah kurva yang dihasilkan setelah proses XRD menunjukkan tipikal Lorentzian, Gaussian, atau campuran dari keduanya. Ketiga tipikal tadi memiliki perbedaan perhitungan yaitu:

Lorentzian:

$$B_r = B_{\text{total}} - B_{\text{instrumen}} \quad (2.7)$$

Gaussian:

$$B_r^2 = B_{\text{total}}^2 - B_{\text{instrumen}}^2 \quad (2.8)$$

Campuran:

$$B_r^2 = (B_{\text{total}} - B_{\text{instrumen}})(B_{\text{total}}^2 - B_{\text{instrumen}}^2)^{0,5} \quad (2.9)$$

Dari penggabungan semua rumus yang dibahas sebelumnya, akhirnya bisa didapatkan persamaan

$$B_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{t} + n \sin \theta \quad (2.10)$$

Dimana ini merupakan persamaan garis lurus dengan  $B_r \cos \theta$  adalah  $y$ ;  $n \sin \theta$  adalah  $m x$ ; dan  $k\lambda/t$  adalah suatu konstanta ( $c$ ). Nilai konstanta tersebut yang didapat pada pengolahan beberapa data sehingga akhirnya bisa didapatkan ukuran kristalit rata-rata ( $t$ ).

$$t = \frac{k\lambda}{c} \quad (2.11)$$

