



UNIVERSITAS INDONESIA

**Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel dan *Nanotube* TiO₂
untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**WIDIA KURNIA ADI
0806455925**

**PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Widia Kurnia Adi

NPM : 0806455925

Tanda Tangan :



Tanggal : 14 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Widia Kurnia Adi
NPM : 0806455925
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel dan *Nanotube* TiO₂
untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna

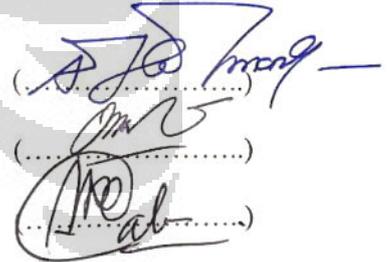
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

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

Penguji : Prof.Dr. Ir. Anne Zulfia, M.Sc.

Penguji : Dr. M. Chalid, S.Si, M.Sc.Eng



(.....)
(.....)
(.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 20 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Segala Puji bagi Allah, Atas berkat rahmat dan pertolongan-Nya akhirnya skripsi ini dapat diselesaikan. Tanpa kehendak dan pertolongan-Nya, mustahil bagi saya untuk dapat menyelesaikan serangkaian kegiatan dalam penelitian ini dengan baik. Adapun penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu persyaratan untuk mendapat gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Ucapan terima kasih juga saya haturkan kepada berbagai pihak atas bimbingan dan bantuannya dalam penelitian dan penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan banyak terima kasih kepada:

- 1) Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono, M.Phil.Eng, terima kasih atas segala sumbangsih yang telah diberikan. Baik waktu, pengalaman, moral maupun materi di dalam penelitian saya ini. Tidak ada ungkapan yang bisa mewakili betapa saya berhutang kepada bapak selain apa yang Rasulullah Shalallahu ‘alaihi wasalaam ajarkan “ Jazakumullah Khoyron” Semoga Allah membalas dengan kebaikan. Aamiin.
- 2) Bapak dan Ibu; atas segala bentuk kasih sayang yang kalian berikan hingga saat ini. Tak ada satu pun hal yang bisa saya lakukan untuk membalas impas semua apa yang telah Bapak dan Ibu lakukan. Semoga saya bisa membalas jasa kalian dengan menjadi anak yang sholeh dan berbakti pada kalian. Aamiin.
- 3) Ust. Abdul Aziz Abdul Ro’uf; atas ilmu yang diajarkan dan kesabaran dalam menerima setoran saya yang masih terbata-bata.
- 4) Teman-teman santri markaz Al-Qur’an, atas do’a dan dukungannya untuk penyelesaian skripsi ini. Semoga saya bisa lekas menyusul kalian menjadi sahabat Qur’an. Aamiin.
- 5) Segenap karyawan Departemen Teknik Metalurgi dan Material; terima kasih telah membantu saya dalam hal-hal yang berkaitan dengan penelitian saya sehingga dapat terselesaikan dengan baik.

- 6) Teman-teman metalurgi 2008; terima kasih atas waktu yang menyenangkan selama masa kuliah perkuliahan ini.

Sebagai penutup ucapan terima kasih saya, hanya do'a yang dapat saya panjatkan atas sumbangsih dari pihak-pihak yang telah membantu saya dalam menyelesaikan skripsi ini. Semoga Allah yang Maha Pengasih dan Maha Penyayang membalas setiap kebaikan dengan sebaik-baik balasan. Akhir kata, semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu dan amal jariyah bagi saya. Aamiin.

Depok, 14 Januari 2012

Widia Kurnia Adi

LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Widia Kurnia Adi
NPM : 0806455925
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Departemen : Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

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

Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel dan *Nanotube* TiO₂ untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, 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 : 14 Januari 2012

Yang menyatakan



(Widia Kurnia Adi)

ABSTRAK

Nama : Widia Kurnia Adi
Program Studi : Departemen Metalurgi dan Material
Judul : Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel dan *Nanotube* TiO₂ untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna

Pada penelitian ini, telah dilakukan sintesis nanopartikel TiO₂ melalui proses sol-gel dengan variasi rasio air terhadap prekursor (R_w) yaitu 0.85, 2.00 dan 3.50 selama proses formulasi yang kemudian diikuti perlakuan termal lanjut berupa pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal. Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengukur besar ukuran kristalit nanopartikel yang dihasilkan. Dari hasil perhitungan, metode pasca-hidrotermal menghasilkan produk dengan ukuran kristalit paling tinggi dibandingkan perlakuan anil dan pengeringan. Ukuran kristalit tertinggi dimiliki sampel $R_w = 3.50$ cair dengan besar ukuran kristalit 8,566 nm, diikuti $R_w = 3.50$ gel sebesar 7,614 nm, $R_w = 2.00$ sebesar 6,853 nm dan $R_w = 0.85$ sebesar 6,527 nm. Lebih jauh lagi, *nanotube* TiO₂ difabrikasi melalui teknik hidrotermal dengan melarutkan nanopartikel TiO₂ hasil perlakuan anil dan serbuk P-25 Degussa ke dalam larutan alkalin sodium hidroksida berkonsentrasi tinggi di dalam otoklaf tersegel. Detil struktur dan morfologi sampel diuji dengan SEM. Hasil investigasi menunjukkan bahwa nanopartikel dengan $R_w = 2.00$ berhasil dibuat menjadi *nanotube* dengan diameter 115–269 nm.

Kata kunci: TiO₂, ukuran kristalit, *nanotube*, perlakuan pasca-hidrotermal

ABSTRACT

Name : Widia Kurnia Adi

Major : Metallurgy and Material Engineering

Title : Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles and Nanotubes for
Dye Sensitized Solar Cell Application

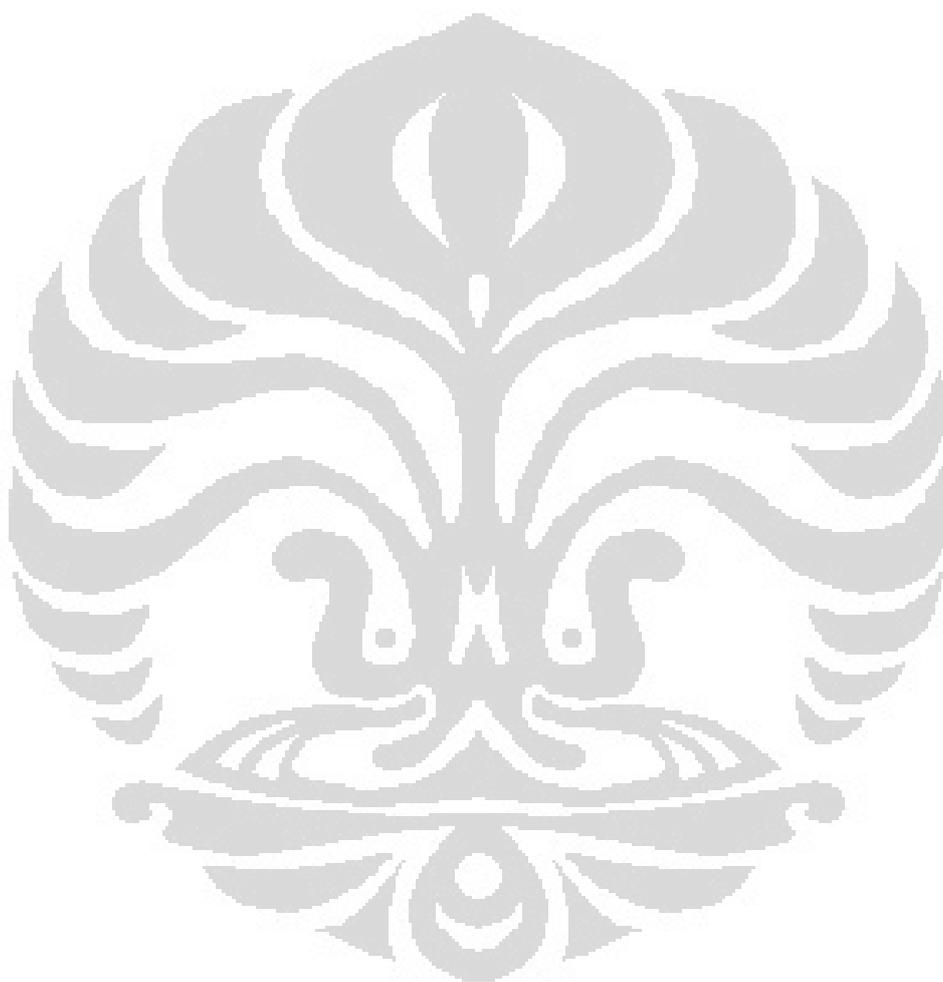
In this study, TiO₂ nanoparticles was synthesized via sol–gel process with various water to inorganic precursor ratio (R_w) of 0.85, 2.00 and 3.50 upon sol preparation, followed with subsequent drying, conventional annealing and post-hydrothermal treatments. The resulting nanoparticles were characterized using XRD to measure the crystallite size. On the basis of results obtained, the post-hydrothermal resulted TiO₂ samples with largest crystallite size in comparison to drying and annealing. The largest crystallite size of hydrothermally treated samples is $R_w = 3.50$ cair with 8,566 nm, followed by $R_w = 3.50$ gel with 7,614 nm, $R_w = 2.00$ with 6,853 nm and $R_w = 0.85$ with 6,527 nm. Furthermore, nanotube TiO₂ have been fabricated through a hydrothermal technique where anneal treated nanopartikel TiO₂ sol-gel and P-25 Degussa nanopowder was dissolved in highly concentrated alkaline solution of sodium hydroxide (NaOH) in a sealed autoclave. The detail of the structure and morphology of the resulting nanotubes were characterized using SEM. The result of investigation showed that nanoparticle with $R_w = 2.00$ can be fabricated became nanotubes with its diameter 155–269 nm.

Keywords: TiO₂, crystallite size, nanotube, post-hydrothermal treatment

DAFTAR ISI

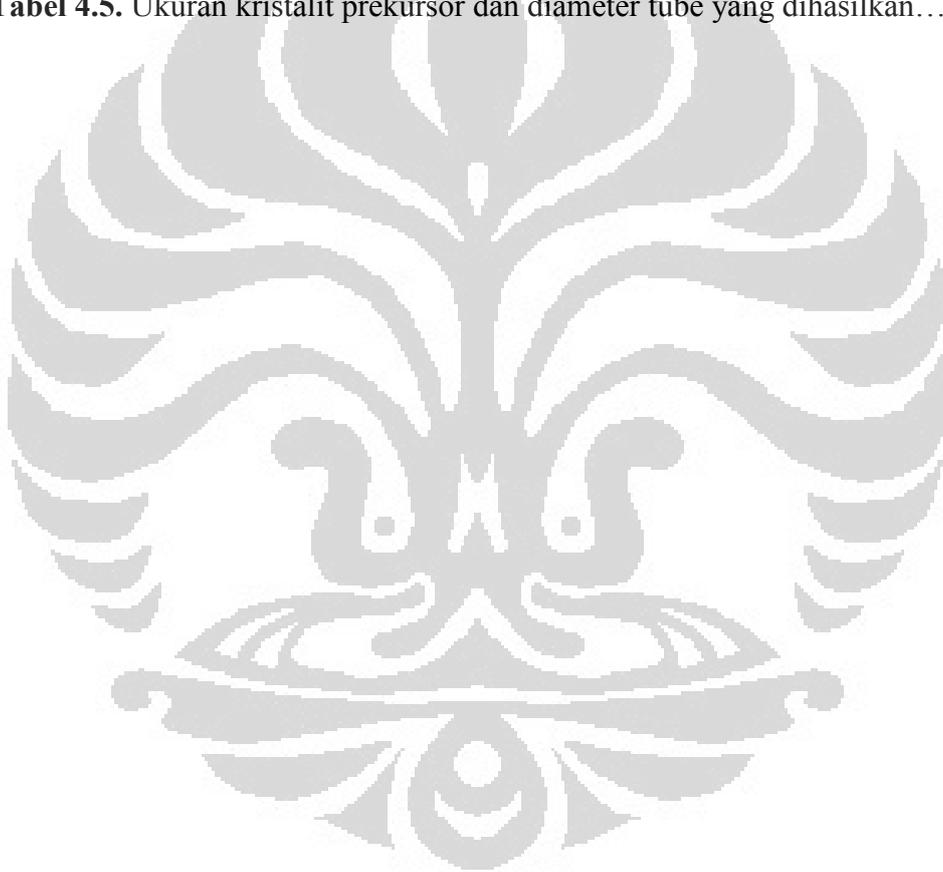
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Penelitian.....	2
1.3 Tujuan penelitian.....	3
1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....	3
1.5 Hipotesis.....	4
1.6 Sistematika Penulisan.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna (DSSC).....	6
2.2 Karakteristik Nanopartikel Titanium dioksida (TiO ₂)	8
2.3 Sintesis Nanopartikel TiO ₂ melalui Metode Sol–Gel.....	10
2.3.1 Tahapan Reaksi Proses Sol–Gel	12
2.3.1.1 Hidrolisis	12
2.3.1.2 Kondensasi.....	13
2.3.1.3 Pematangan (Aging).....	15
2.3.1.4 Pengeringan (Sintering).....	15
2.3.2 Pengaruh Kadar Air dan pH.....	16
2.4 Prekursor	17
2.5 Teknik Hidrotermal	17
2.6 Sintesis <i>Nanotube</i> TiO ₂	19
2.7 Mekanisme Pembentukan <i>Nanotube</i> TiO ₂	20
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	22
3.1 Diagram Alir Penelitian	22
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	22
3.3. Prosedur Penelitian.....	24
3.3.1 Proses Pembuatan Nanopartikel TiO ₂	24
3.3.2 Proses Pengeringan, Anil dan Pasca-hidrotermal	25
3.3.3 Proses Pembuatan <i>Nanotube</i>	27
3.4 Karakterisasi.....	29
3.4.1 XRD (X–ray Diffraction).....	29
3.4.2 Mikroskop Pemindai Elektron (SEM)	33
BAB 4 PEMBAHASAN	34
4.1. Hasil Uji XRD	34
4.2. Hasil Perhitungan Besar Ukuran Kristalit.....	36

4.3	Pengaruh Perlakuan Termal Lanjut terhadap Ukuran Kristalit.....	37
4.4	Pengaruh Variasi Rasio Hidrolisis (R_w) terhadap Ukuran Kristalit	40
4.5	Fabrikasi <i>Nanotubes</i> TiO_2	45
4.6	Hasil Pencampuran Prekursor	45
4.7	Hasil Hidrotermal	46
4.8	Hasil Uji SEM	48
BAB 5 KESIMPULAN		54
DAFTAR PUSTAKA.....		56



DAFTAR TABEL

Tabel 3.1. Prekursor yang digunakan untuk fabrikasi <i>nanotube</i> TiO ₂	24
Tabel 3.2. Komposisi Bahan untuk sintesis nanopartikel TiO ₂	24
Tabel 3.3. Tabulasi pengolahan nilai <i>boardening</i> (B) dan 2θ	31
Tabel 4.1. Bidang anatase pada sudut 2θ tertentu	36
Tabel 4.2 Hasil perhitungan besar ukuran kristalit	37
Tabel 4.3. Prekursor yang digunakan untuk fabrikasi <i>nanotube</i> TiO ₂	45
Tabel 4.4 Prekursor yang digunakan pada proses fabrikasi <i>nanotube</i>	49
Tabel 4.5. Ukuran kristalit prekursor dan diameter tube yang dihasilkan.....	53



DAFTAR GAMBAR

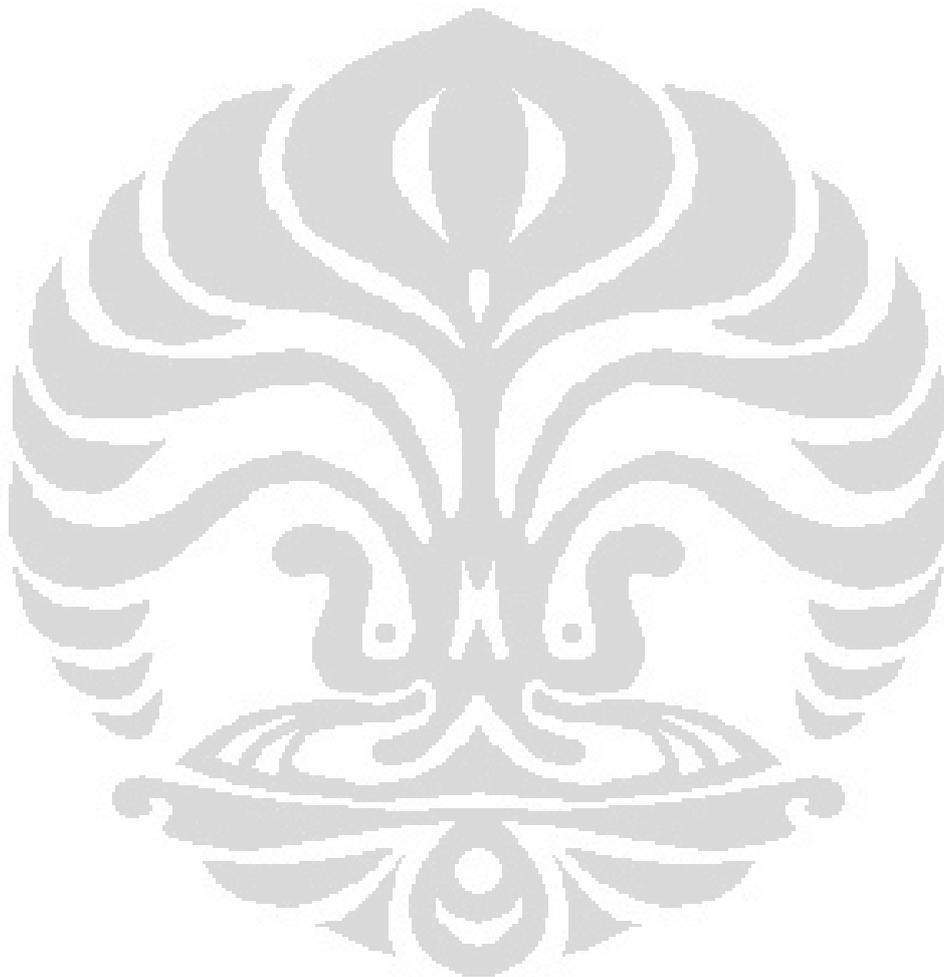
Gambar 2.1.	Interaksi antara komponen dalam divais DSSC [9].....	6
Gambar 2.2.	Efek luas permukaan TiO ₂ terhadap jumlah zat pewarna yang terserap [10]	6
Gambar 2.3.	Ilustrasi energi celah pita TiO ₂	7
Gambar 2.4.	Ilustrasi pergerakan elektron (a) pada nanopartikel TiO ₂ (b) nanotube TiO ₂ [13].....	8
Gambar 2.5.	Proses Sol–gel dan variasi produk yang dihasilkan [18].....	10
Gambar 2.6.	Penambahan nukleofilik pada kation logam oleh atom oksigen dari molekul air menghasilkan grup hidroksil [18].....	13
Gambar 2.7.	Diagram skematis keseluruhan proses sol–gel yang melibatkan tahapan hidrolisis dan kondensasi [18].....	14
Gambar 2.8.	Proses pengeringan jaringan hasil proses sol–gel [23].....	16
Gambar 2.9.	Skema mekanisme pembentukan nanotube secara 3D→2D→1D [31]	21
Gambar 3.1.	Diagram alir penelitian.....	23
Gambar 3.2.	Lapisan TiO ₂ setelah penuangan (Rw = 0.85) dan setelah pengerikan (Rw = 3.50 cair)	26
Gambar 3.3.	Proses pasca-hidrotermal.....	26
Gambar 3.4.	Campuran larutan NaOH dan nanopartikel hasil sol–gel setelah pengadukan dihentikan.....	27
Gambar 3.5.	Skematis dari bagian-bagian dari autoclave (paling kiri teflon-lined).....	28
Gambar 3.6.	Oven Memmert untuk proses anil dan pasca-hidrotermal.....	28
Gambar 3.7.	Contoh penentuan puncak (peak) untuk analisa FWHM pada suatu sampel.....	30
Gambar 3.8.	Ilustrasi nilai FWHW pada suatu puncak.....	31
Gambar 3.9.	Ilustrasi grafik persamaan linear dari hasil perhitungan Br Cos θ dan Sin θ	32
Gambar 3.10.	Mekanisme pembentukan bayangan pada SEM [36].....	33
Gambar 4.1.	Difraktogram XRD sampel standar TiO ₂ [37].....	34
Gambar 4.2.	Difraktogram XRD sampel nanopartikel hasil pengeringan.....	35
Gambar 4.3.	Difraktogram XRD sampel nanopartikel hasil anil.....	35
Gambar 4.4.	Difraktogram XRD sampel nanopartikel hasil pasca-hidrotermal.....	35
Gambar 4.5.	Difraktogram sampel P-25.....	36
Gambar 4.6.	Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel Rw = 0.85.....	37
Gambar 4.7.	Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan Rw = 2.00..	38
Gambar 4.8.	Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan Rw = 3.50 cair.....	38
Gambar 4.9.	Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan Rw = 3.50 gel.....	39

Gambar 4.10.	Perbandingan ukuran kristalit dengan variasi R_w sampel pengeringan.....	40
Gambar 4.11.	Kondisi $R_w = 3.50$ Gel setelah (a) proses striring, (b) penuangan ke atas cawan petri, (c) ditiriskan dalam suhu ruang, (d) pengeringan $60\text{ }^\circ\text{C}$ 24 jam.....	41
Gambar 4.12.	Perbandingan ukuran kristalit berbagai variasi R_w setelah proses anil.....	42
Gambar 4.13.	Grafik perbandingan ukuran kristalit berbagai variasi R_w setelah pasca-hidrotermal.....	43
Gambar 4.14.	Kondisi larutan (a) campuran nanopartikel TiO_2 hasil sol–gel dan larutan NaOH , (b) mengendap setelah di diamkan beberapa saat.....	46
Gambar 4.15.	(a) Teflon-line , (b) autoclave yang telah tersegel.....	47
Gambar 4.16.	kondisi hasil proses hidrotermal (a) prekursor nanopartikel TiO_2 sol–gel, (b) serbuk TiO_2 P-25.....	48
Gambar 4.17.	Hasil SEM sampel A, B, C dan D dengan perbesaran 500X.....	49
Gambar 4.18.	Hasil SEM sampel A, B, C dan D dengan perbesaran 10000X...	50
Gambar 4.19.	Hasil SEM sampel A, B, C dan D dengan perbesaran 20000X...	51
Gambar 4.20.	Hasil SEM sampel A, B, C dan D dengan perbesaran 45000X..	51

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Perhitungan Besar Ukuran Kristalit Sampel

Lampiran 2 Perhitungan Besar Ukuran Kristalit Sampel P-25



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell, DSSC*) adalah divais sel surya yang bekerja dengan menggunakan prinsip elektrokimia, dimana zat pewarna tersensitasi yang terserap pada permukaan fotoelektroda semikonduktor akan menangkap energi foton yang berasal dari cahaya kemudian merubah energi tersebut menjadi energi listrik melalui serangkaian transfer elektron yang sangat cepat dan siklik [1-2]. Pada umumnya, DSSC terdiri dari beberapa komponen utama yaitu anoda lapisan semikonduktor oksida, zat pewarna tersensitasi (*dye*) dan larutan elektrolit. Proses foto-kimiawi yang berlangsung di dalam DSSC yang melibatkan mekanisme penyerapan energi foton sangat ditentukan oleh besarnya energi celah pita dari elektroda yang digunakan dan jumlah zat pewarna yang terserap pada permukaan elektroda semikonduktor.

Dari berbagai kandidat material, nanopartikel TiO_2 telah banyak digunakan sebagai *photo-electrode* di dalam DSSC karena memiliki permukaan yang luas sehingga memungkinkan untuk menyerap molekul zat warna (*dye*) dalam jumlah yang banyak [3-5]. Hal ini menjadi alasan kenapa material nano sebagai elektroda digunakan, dimana jumlah aliran foton yang dihasilkan DSSC sangat bergantung pada keberadaan zat pewarna yang terserap pada permukaan elektroda TiO_2 . Dengan adanya peningkatan luas permukaan dari elektroda nano- TiO_2 akan menyebabkan peningkatan jumlah zat pewarna yang terserap sehingga memungkinkan untuk meningkatkan jumlah aliran foton yang dihasilkan [6]. Tetapi tingginya energi celah pita yang dimiliki material nano merupakan konsekuensi yang tidak bisa diabaikan. Upaya untuk menurunkan nilai energi celah pita pun harus dilakukan, karena semakin rendah energi celah pita dari struktur nanopartikel semikonduktor oksida, maka dibutuhkan energi foton yang lebih sedikit untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi [5, 7].

Selain karena besarnya energi celah pita yang dimiliki nanopartikel TiO_2 , faktor yang menghambat performa dari DSSC adalah gerakan elektron yang lambat karena melalui koneksi antar partikel nano yang terdistribusi secara acak sehingga diperlukan adanya rekayasa struktur untuk mendapatkan kinerja DSSC yang lebih baik [4]. Salah satu usaha rekayasa struktur tersebut adalah dengan merubah nanopartikel menjadi *nanotube* titania (TNT).

Mempertimbangkan pentingnya hubungan antara struktur dari nanopartikel dan performa fungsional yang dihasilkan pada aplikasi DSSC, maka diperlukan penelitian lebih lanjut untuk menurunkan nilai energi celah pita dari TiO_2 nanopartikel melalui proses sintesis dengan metode sol–gel serta pengamatan lebih lanjut mengenai karakteristik hasil fabrikasi *nanotube* TiO_2 berbahan dasar nanopartikel TiO_2 yang telah diperoleh. Berdasarkan penelitian Yuwono dkk. [5], karakteristik sifat nanopartikel berusaha dibuat dengan proses sol–gel dengan variasi rasio mol air terhadap mol prekursor dan variasi perlakuan termal lanjutan. Sedangkan pada penelitian yang dilakukan Li dkk. [4], *nanotube* TiO_2 difabrikasi dengan bahan dasar serbuk komersial TiO_2 P-25 dengan perlakuan hidrotermal dalam larutan NaOH.

Penelitian ini bertujuan untuk konfirmasi hasil penelitian terdahulu [5], serta memfabrikasi *nanotube* titania berbahan dasar nanopartikel TiO_2 yang telah dihasilkan sebagai upaya untuk mengetahui apakah *nanotube* titania dapat dihasilkan dengan bahan dasar nanopartikel TiO_2 hasil sintesis sol–gel.

1.2 Rumusan Penelitian

Penelitian ini difokuskan pada metode kimiawi basah dengan teknik sol–gel untuk mensintesis TiO_2 nanopartikel yang diikuti perlakuan lanjut seperti pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal. Dalam penelitian ini akan dilihat apakah perbedaan rasio air terhadap prekursor (R_w) dan perlakuan selanjutnya berupa pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal terhadap TiO_2 nanopartikel memberikan pengaruh yang berarti terhadap tingkat kristalinitas, besar ukuran kristalit dan nilai energi celah pita dari nanopartikel TiO_2 tersebut. Lebih luas lagi, penelitian ini dimaksudkan

untuk mempelajari dan menghubungkan faktor-faktor yang mempengaruhi sifat nanopartikel TiO_2 yang dihasilkan sebagai bahan dasar untuk fabrikasi *nanotube* TiO_2 dalam upaya untuk meningkatkan efisiensi konversi energi pada aplikasi DSSC.

1.3 Tujuan penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk :

1. Mengetahui kelayakan proses pembuatan nanopartikel TiO_2 menggunakan metode kimiawi basah sol-gel dengan peralatan sederhana yang tersedia di Laboratorium Nanomaterial Departemen Teknik Metalurgi dan Material FTUI.
2. Mempelajari pengaruh parameter-parameter sintesis saat berlangsungnya proses hidrolisis (variasi R_w) selama sol-gel dan perlakuan lanjutan (*drying*, *annealing*, *post-hydrothermal*) terhadap karakteristik nanopartikel TiO_2 (ukuran kristalit dan tingkat kristalinitas) yang dihasilkan.
3. Memfabrikasi material *nanotube* TiO_2 berbahan dasar serbuk nano TiO_2 hasil proses sintesis sol-gel dengan perbedaan R_w hasil perlakuan lanjutan anil.
4. Menganalisis korelasi antara variasi ukuran nanopartikel TiO_2 hasil sintesis sol-gel dan ukuran *nanotube* TiO_2 yang terbentuk.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini terfokus pada sintesis nanopartikel TiO_2 melalui teknik kimiawi basah sol-gel, yang diikuti dengan perlakuan termal lanjut berupa pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal. Parameter-parameter terkait proses sol-gel (jenis prekursor, rasio air-prekursor, dan tingkat keasaman larutan), serta perlakuan lanjutan berupa pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal (waktu dan temperatur) akan diamati pengaruhnya terhadap karakteristik nanopartikel TiO_2 (besar ukuran kristalit) yang dihasilkan. Pengamatan tersebut dilakukan dengan *X-ray diffraction* (XRD). Selanjutnya, Nanopartikel TiO_2 hasil sol-gel digunakan sebagai

bahan baku untuk pembuatan *nanotube* dengan perlakuan hidrotermal dalam larutan NaOH dengan tujuan melihat apakah *nanotube* bisa dibuat dan adakah korelasi antara besar ukuran nanopartikel dan ukuran *nanotube* yang terbentuk sebagai upaya untuk peningkatan efisiensi kinerja DSSC. Karakterisasi dari *nanotube* yang dihasilkan dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM).

1.5 Hipotesis

Hipotesis yang ingin dibuktikan dalam penelitian ini adalah ukuran kristalit dari nanopartikel dapat direayasa yakni dengan mengatur rasio hidrolisis (R_w) saat formulasi dan perlakuan lanjut berupa pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal terhadap partikel hasil sol–gel dan kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui rata-rata ukuran kristalit yang dihasilkan. Hal lain yang ingin dibuktikan adalah nanopartikel TiO_2 hasil proses sintesis sol–gel dapat dibuat menjadi *nanotube* titania dengan memberikan perlakuan hidrotermal dalam larutan NaOH dengan melakukan pengamatan menggunakan SEM.

1.6 Sistematika Penulisan

BAB 1 PENDAHULUAN

Bab ini berisi latar belakang penelitian, perumusan masalah, tujuan dilakukannya penelitian, batasan masalah, hipotesis, serta sistematika penulisan

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi penjelasan berkenaan karakteristik nanopartikel TiO_2 , metode sintesis sol–gel, *nanotube* TiO_2 , teknik hidrotermal, parameter dan mekanisme pembentukan *nanotube*.

BAB 3 METODE PENELITIAN

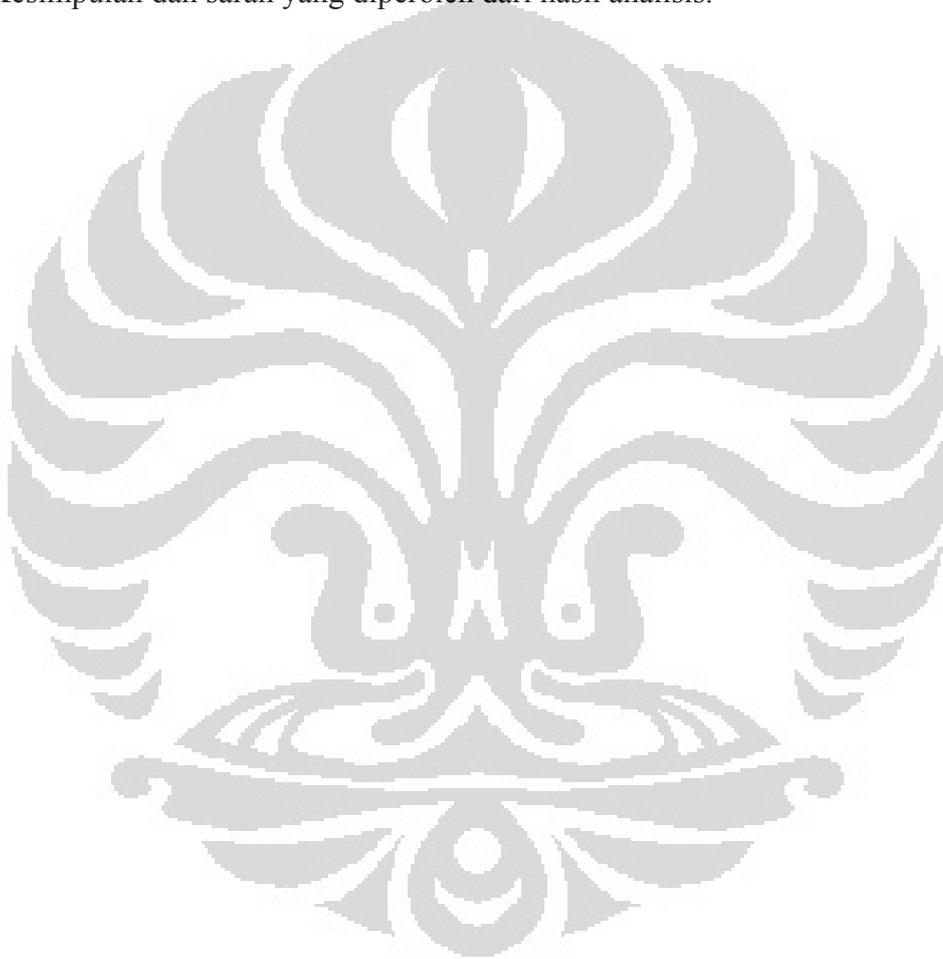
Bab ini berisi tentang diagram alir penelitian, bahan dan peralatan yang digunakan dalam penelitian serta prosedur penelitian.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi hasil pengujian dan pembahasan antara rasio hidrolisis (R_w), pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal dan besar ukuran kristalit nanopartikel TiO_2 yang dihasilkan dan penjelasan berkenaan hasil fabrikasi *nanotube* berbahan dasar nanopartikel TiO_2 hasil sol–gel.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

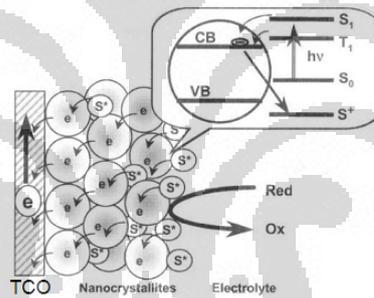
Kesimpulan dan saran yang diperoleh dari hasil analisis.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

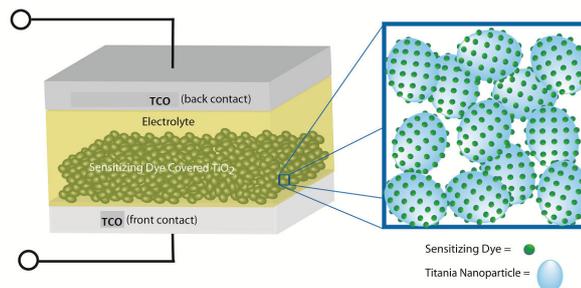
2.1 Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna (DSSC)

Sel surya tersensitasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell, DSSC*) telah banyak menarik perhatian para peneliti sebagai sel surya generasi selanjutnya karena biaya produksi yang rendah dan memiliki efisiensi konversi energi yang cukup bagus, yakni sebesar 11% [6, 8]. DSSC pada umumnya terdiri dari beberapa komponen utama yaitu elektrolit, elektroda, zat pewarna dan TCO (*Transparent Conductive Oxide*) yang merupakan kaca transpara yang konduktif . Beberapa komponen tersebut harus bekerja secara sinergis untuk memberikan kinerja yang baik, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 2.1 berikut:



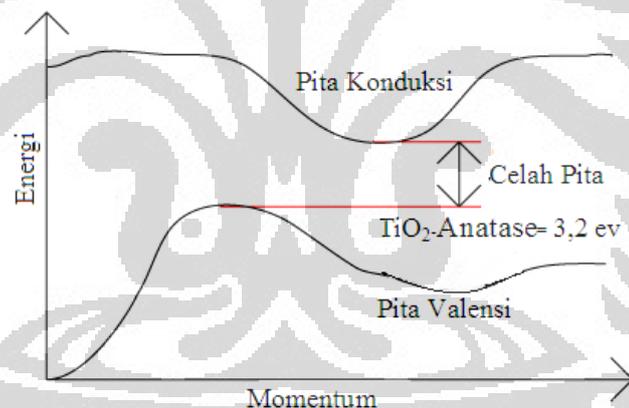
Gambar 2. 1. Interaksi antara komponen dalam divais DSSC [9]

Pada DSSC, absorpsi cahaya dilakukan oleh molekul zat pewarna, sehingga jumlah zat pewarna yang terserap pada elektroda sangat menentukan jumlah aliran foton yang terbentuk. Dalam aplikasinya elektroda dibuat dalam skala nano agar jumlah zat pewarna yang terserap semakin banyak sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2. 2. Efek luas permukaan TiO₂ terhadap jumlah zat pewarna yang terserap [10]

Namun, konsekuensi dari ukuran elektroda berskala nano maka nilai energi celah pita yang dimiliki cukup tinggi sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 2.3. Tingginya energi celah pita mengakibatkan kinerja dari DSSC berkurang karena eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dari elektroda TiO_2 semakin sulit. Salah satu cara untuk mengatasi hal tersebut yaitu dengan memodifikasi lebar celah pita dari nanopartikel TiO_2 yang digunakan. Modifikasi tersebut dapat dilakukan dengan merekayasa struktur nano dari material [5, 11], yaitu dengan dengan meningkatkan tingkat kristalinitas dan besar ukuran kristalit. Dengan peningkatan ukuran kristalit diharapkan energi celah pita dari nanopartikel TiO_2 akan turun sehingga aplikasinya di dalam DSSC dapat mengakomodasi spektrum cahaya matahari dengan intensitas energi foton yang lemah sekalipun [5]. Hal ini karena nilai energi celah pita yang lebih rendah memungkinkan aliran elektron yang berasal dari zat warna tersensitasi ke pita konduksi dari TiO_2 lebih efektif, sehingga menghasilkan voltase yang lebih besar pada aplikasi DSSC.

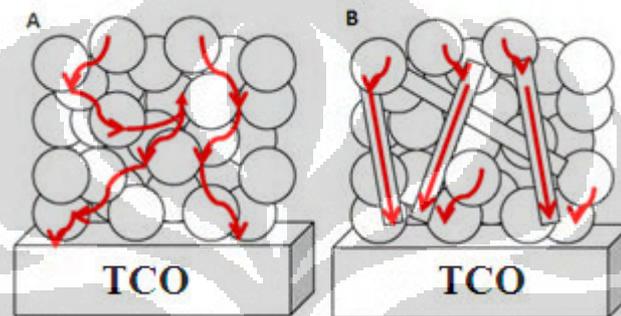


Gambar 2. 3. Ilustrasi energi celah pita TiO_2

Selain karena besarnya energi celah pita yang dimiliki nanopartikel TiO_2 , faktor yang menghambat performa dari DSSC adalah gerakan elektron yang lambat karena melalui koneksi antar partikel nano yang terdistribusi secara acak [4]. Usaha lebih lanjut diperlukan untuk mendapatkan kinerja DSSC yang lebih baik. Salah satu usaha tersebut adalah dengan merubah nanopartikel menjadi *nanotube* titania (TNT). TNT memiliki keunikan struktur dan sifat yang mendorong untuk digunakan di dalam DSSC [12]. Kecepatan transfer elektron, nilai koefisien difusi elektron dan luas permukaan yang dimiliki TNT lebih tinggi dari nanopartikel

TiO₂ merupakan pertimbangan kenapa TNT digunakan. Walaupun demikian, nanopartikel TiO₂ memiliki kestabilan termal yang lebih tinggi dan lebih sedikit mengalami agregasi dibandingkan *nanotube* TiO₂ [4].

Dalam aplikasi DSSC, struktur TNT memfasilitasi elektron bergerak lebih baik dengan mengurangi keacakan fenomena perpindahan (*random walk phenomenon*) dan memberikan efek balistik sehingga memungkinkan DSSC bekerja lebih efisien seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.4.b.



Gambar 2. 4. Ilustrasi pergerakan elektron (a) pada nanopartikel TiO₂ (b) *nanotube* TiO₂ [13]

2.2 Karakteristik Nanopartikel Titanium dioksida (TiO₂)

Titanium dioksida (*titanium dioxide*, TiO₂) adalah salah satu oksida logam transisi yang telah diteliti secara luas dan digunakan pada berbagai aplikasi teknologi terkini. Aplikasi yang sesuai dari TiO₂ ini sangat bergantung terhadap morfologi, dimensi dan bentuk polimorfisme dari TiO₂ tersebut. TiO₂ memiliki tiga jenis struktur kristal yaitu anatase, rutile dan brookite. Dari Ketiga jenis struktur tersebut anatase merupakan fasa yang sering digunakan pada aplikasi DSSC karena luas permukaan yang dimiliki. Anatase merupakan fasa yang metastabil dari titania, anatase mengalami perubahan ke fasa rutile saat perlakuan termal (temperatur) khususnya pada suhu 400-1200 °C [14]. Celah pita dari TiO₂ dilaporkan sebesar 3,2 eV untuk anatase dan 3,0 eV untuk rutile [6, 13]. Ukuran, permukaan, geometri dan fasa kristal dari struktur nano merupakan parameter penting untuk mengontrol sifat kimiawi, optik dan elektik dari material nano tersebut [5, 7, 11].

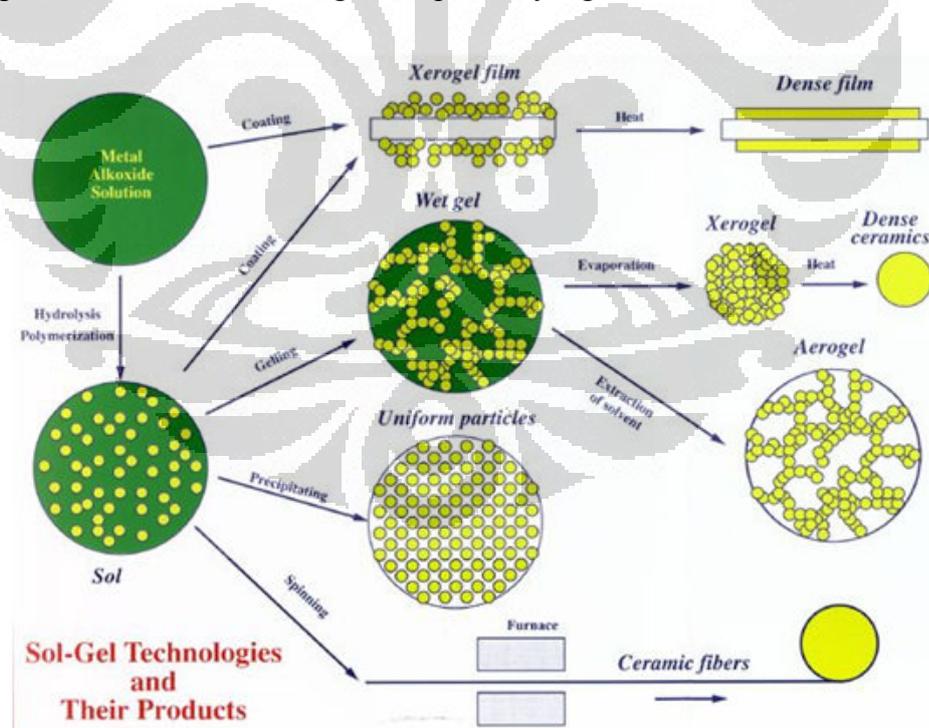
Dibandingkan dengan material ruahnya, material nano memiliki sifat kimia, mekanik, optik, elektrik dan magnetik yang jauh berbeda [15-16]. Perbedaan sifat fungsional dari material nano tersebut dapat dipengaruhi oleh tingkat kristalinitas dan ukuran dari partikel nano [17]. Pada aplikasi DSSC, dengan semakin dibuat kecilnya ukuran suatu material dalam skala nanometer maka rasio antara permukaan terhadap volume (*surface to volume ratio*) akan semakin besar sehingga peluang interaksinya dengan lingkungan sekeliling akan semakin tinggi yang memungkinkan untuk menyerap zat pewarna dalam jumlah yang banyak [5]. Selain karena luas permukaan yang dimiliki, nanopartikel TiO₂ menjadi kandidat utama untuk digunakan sebagai elektroda karena memiliki tingkat efisiensi yang tinggi, harga murah, kestabilan fisik, keberadaan yang melimpah, sifat non-korosif [7], tidak beracun, memiliki daya oksidasi yang kuat [13], memiliki ketahanan terhadap zat kimia dan fotodegradasi karena sifatnya yang *inert* dan tidak larut dalam reaksi baik secara biologis maupun kimia.

Selain memiliki kelebihan di atas, nano-TiO₂ memiliki keterbatasan antara lain lebarnya celah pita yang dimiliki dan ketidak stabilan termal [7]. Sehingga berdampak terhadap berkurangnya efektifitas saat diaplikasikan dalam divais DSSC. Pada dasarnya nanopartikel TiO₂ hanya mampu memanfaatkan 6% dari total penyinaran matahari pada proses fotokatalis karena lebarnya celah pita yang dimiliki anatase nano-TiO₂ (3,2 eV), kelemahan tersebut dapat diatasi dengan menurunkan besar energi celah yang dimiliki salah satunya adalah teknik *doping* yang bisa menggeser aktifitas fotokatalis dari daerah UV ke daerah sinar tampak [7]. Selain teknik *doping*, cara lain untuk menurunkan besar celah pita dapat dilakukan dengan meningkatkan ukuran kristalit dari partikel [5].

Ketidak stabilan termal yang dimiliki anatase tidak boleh diabaikan, fasa anatase rentan untuk berubah ke fasa rutil. Parameter seperti ukuran partikel, kotoran (*impurity*), kondisi reaksi, tingkat kristalinitas dan susunan dari partikel diketahui dapat mempengaruhi kestabilan termal dan perubahan fasa dari material. Ukuran kritis nuklei untuk terjadinya perubahan fasa dipengaruhi oleh *volume free energy*, *energi permukaan*, dan energi regangan, yang akan berbeda-beda pada setiap sintesis material dan proses yang dilakukan [14].

2.3 Sintesis Nanopartikel TiO₂ melalui Metode Sol–Gel

Ukuran, bentuk dan dimensi dari TiO₂ telah banyak disintesis dalam bentuk yang bermacam-macam seperti *spheres, cubes, tubes, wires, rods, sheets, belts, needles, flowers, flakes, urchins*, dan *chestnut* dengan berbagai metode antara lain *sol–gel, hydrothermal*, pemakaian *micelle* dan *inverse micelle, solvothermal, direct oxidation, electro deposition, chemical/physical vapor deposition, emulsion* atau *hydrolysis precipitation, ultrasonic* dan *microwave approaches* [13]. Menanggapi hal tersebut, *titanium dioxide* (TiO₂) telah banyak menarik perhatian karena keunikan sifat yang dihasilkan dari setiap bentuk dan metode sintesis yang digunakan sehingga menjadi pertimbangan ilmuwan untuk diteliti lebih lanjut [11]. Saat ini, metode sol–gel secara intens dipelajari dan dipraktekkan dalam aplikasi untuk menjawab kebutuhan keramik lanjut (*advanced ceramics*) dengan kemurnian yang tinggi, kontrol homogenitas yang baik, dan pengaturan sifat yang dihasilkan pada berbagai macam material nanostruktur [5]. Gambar 2.5 mengilustrasikan metode sol–gel dan produk yang dihasilkan.



Gambar 2. 5. Proses Sol–gel dan variasi produk yang dihasilkan [18]

Proses sol-gel disukai sebagai proses yang sesuai untuk sintesis nanomaterial karena ukuran dari partikel, ketebalan film dan porositas dapat dikontrol dengan menyesuaikan beberapa parameter seperti temperatur hidrotermal, kondisi sintering dan konsentrasi sol. Pada metode sol-gel juga memungkinkan dilakukan pencampuran komposisi dan pengaturan struktur mikro dengan pengontrolan prekursor yang digunakan dan kondisi saat proses berlangsung. Sehingga menghasilkan homogenitas kimiawi yang tinggi dan kemungkinan mendapatkan struktur metastabil yang unik pada temperatur reaksi yang rendah [14].

Sol merupakan suatu partikel halus (1 nm–1 μ m) 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 didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah [19]. Pada proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinyu (gel) [19], yang akhirnya akan berubah menjadi padatan nanostruktur [17]. Pada proses sol-gel prekursor logam yang reaktif seperti metal alkoksida terhidrolisis dengan air, dan senyawa yang terhidrolisis dibiarkan mengalami kondensasi satu sama lain untuk membentuk endapan nanopartikel metaloksida. Endapan tersebut nantinya dibiarkan untuk mengering dan perlu dilakukan kalsinasi pada temperatur tinggi untuk membentuk nanopartikel metal oksida yang kristalin [20].

Material yang dihasilkan melalui proses sol-gel memiliki karakteristik yaitu tingkat stabilitas termal yang baik, luas permukaan yang tinggi, stabilitas mekanik yang tinggi, daya tahan pelarut yang baik serta memungkinkan dilakukan modifikasi permukaan dengan berbagai kemungkinan [19].

Proses sol-gel memiliki beberapa kelebihan-kelebihan dibandingkan proses pembuatan nanopartikel lainnya yaitu konsumsi energi yang rendah karena rendahnya temperatur proses, kemurnian hasil yang tinggi, keleluasaan menerapkan proses-proses lain pasca sol-gel [14]. Selain itu, investasi peralatan untuk proses sintesis dengan metode sol-gel relatif jauh lebih murah

dibandingkan teknik deposisi secara fisika seperti *sputtering*, *molecular beam epitaxy*, *pulse laser deposition* dan sebagainya [21]. Namun sayangnya, dibalik berbagai kelebihan tersebut, rendahnya kristalinitas dari fasa TiO₂ yang dihasilkan merupakan kelemahan metode ini. Hal ini sebagai konsekuensi dari rendahnya temperatur proses sol–gel itu sendiri dan kemungkinan akibat terbentuknya jaringan Ti–O–Ti yang cepat yang selanjutnya menghambat kondensasi dan pengentalan selama pengeringan [5].

2.3.1. Tahapan Reaksi Proses Sol–Gel

Mekanisme-mekanisme yang terlibat dalam rangkaian proses sol–gel terdiri dari empat tahapan, yaitu: hidrolisis, kondensasi [18], pematangan dan pengeringan. Pada proses sol–gel, reaksi hidrolisis dan kondensasi terjadi sangat cepat, sehingga kemungkinan diperoleh ukuran yang halus dan seragam sangat sulit [14]. Sebaliknya, hidrolisis yang terjadi lebih lambat dan terkontrol akan menghasilkan partikel yang lebih kecil, dan sebagai katalis untuk terjadinya kondensasi yang akan menghasilkan partikel yang lebih halus [20]. Tahapan secara detil proses sol–gel sebagai berikut:

2.3.1.1 Hidrolisis

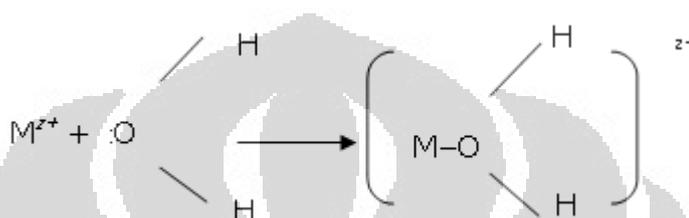
Pada tahap pertama proses sol–gel, prekursor berupa alkoksida logam (M(OR)_n) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid. Hidrolisis ini dapat terjadi karena adanya serangan atom oksigen dari molekul air sehingga gugus (–OR) pada prekursor digantikan dengan gugus hidroksil (–OH) seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi 2.1 berikut [18]:



Secara detil reaksi hidrolisis di atas terjadi melalui beberapa tahapan reaksi sebagai berikut :

1. Kation M^{z+} dari prekursor alkoksida atau garam mengalami serangan nuklofilik oleh atom oksigen dari molekul air.

- Selanjutnya, terjadi transfer proton dari molekul air ke grup –OR pada atom logam dari prekursor.
- Gugus hidroksil menempel ke atom logam dengan menggantikan gugus pada prekursor dan diikuti dengan pelepasan molekul R–OH. Reaksi pada kation logam dapat diilustrasikan pada Gambar 2.6.



Gambar 2. 6. Penambahan nukleofilik pada kation logam oleh atom oksigen dari molekul air menghasilkan grup hidroksil [18] .

Secara skematis tahapan reaksi hidrolisis yang terjadi dapat dituliskan dalam persamaan reaksi 2.1.a-2.1.d sebagai berikut [18]:

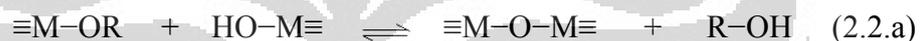


2.3.1.2 Kondensasi

Kondensasi terjadi ketika senyawa hidrolisis saling bereaksi satu sama lain dan melepaskan molekul air atau senyawa yang terhidrolisis bereaksi dengan senyawa yang tak terhidrolisis dan melepaskan molekul alkohol [20]. Pada tahap kondensasi, molekul-molekul prekursor alkoksida yang telah terhidrolisis dalam

bentuk grup-grup hidroksida (M–OH) akan saling terhubung membentuk molekul-molekul logam yang lebih besar melalui reaksi berantai. Bentuk molekul-molekul yang dihasilkan tersebut mirip dengan molekul polimer, sehingga tahap kondensasi ini sering disebut juga dengan reaksi polimerisasi. Proses kondensasi dapat berlangsung melalui salah satu sub-reaksi: *olation* atau *oxolation*. Perbedaan kedua sub-reaksi tersebut dapat diidentifikasi berdasarkan spesies yang terbentuk di antara dua pusat logam. Pada sub-reaksi *olation*, sebuah hidroksi atau “*jembatan ol*” (–OH–) menghubungkan dua atom logam, sementara pada sub-reaksi *oxolation* yang terbentuk adalah “*jembatan oxo*” (–O–) [18]. Pada tahap kondensasi, dapat terjadi pelepasan alkohol atau air melalui sub-reaksi *oxolation*. Seagaimana ditunjukkan pada persamaan 2.2.a-2.2.b sebagai berikut [22]:

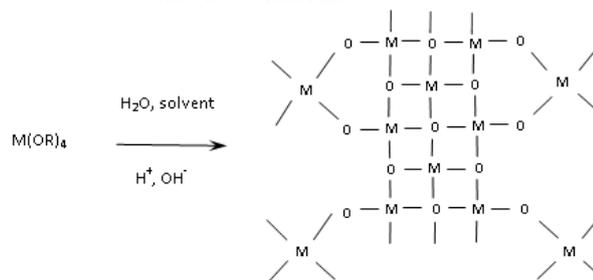
- Kondensasi alkohol:



- Kondensasi air:



Terjadinya kedua sub-reaksi di atas menunjukkan bahwa tahapan kondensasi dapat dimulai tanpa harus menunggu tahap hidrolisis pada reaksi 2.1.a – 2.1.d secara sempurna selesai [18]. Kedua sub-reaksi 2.2.a dan 2.2.b sama-sama akan menghasilkan jembatan $\equiv\text{M-O-M}\equiv$. Oleh sebab itu, kedua tahapan hidrolisis dan kondensasi dapat terjadi secara simultan sesaat setelah hidrolisis dimulai dan menghasilkan $\equiv\text{M-OR}$ dan $\equiv\text{M-OH}$. Keseluruhan reaksi dari hidrolisis dan kondensasi dapat secara sederhana diilustrasikan oleh Gambar 2.7.



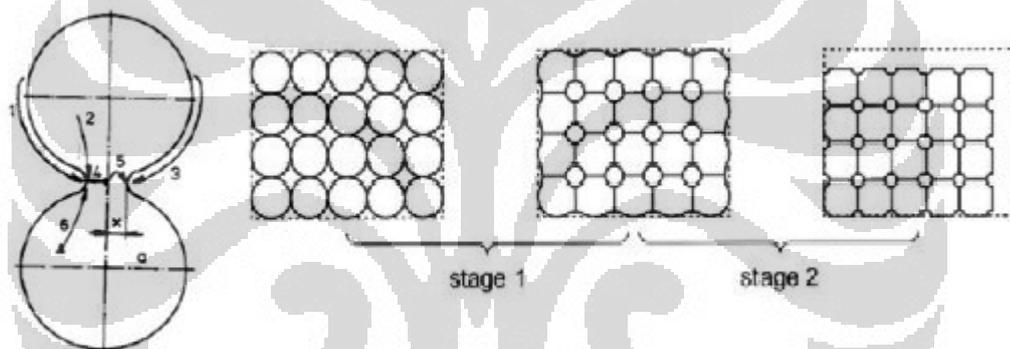
Gambar 2. 7. Diagram skematis keseluruhan proses sol–gel yang melibatkan tahapan hidrolisis dan kondensasi [18].

2.3.1.3 Pematangan (Aging)

Pada tahapan pematangan, gel yang telah terbentuk akan menjadi lebih kaku, kuat dan menyusut di dalam larutan. Proses ini lebih dikenal dengan nama proses *aging*.

2.3.1.4 Pengeringan (Sintering)

Tahap pengeringan merupakan tahapan terakhir dari proses sol-gel dimana terjadi proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol-gel yang memiliki kepadatan yang tinggi sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 2.8.



Gambar 2. 8. Proses pengeringan jaringan hasil proses sol-gel [23]

Mekanisme *sintering* sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 2.4 meliputi tahapan-tahapan berikut:

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

2.3.2 Pengaruh Kadar Air dan pH

Pada proses sol-gel process, air (H_2O) adalah reaktan yang penting. Air mempengaruhi kinetika dan struktur akhir dari material yang dihasilkan. Jumlah air yang diberikan selama reaksi sol-gel biasanya dinyatakan sebagai rasio hidrolisis h atau R_w yang merupakan rasio perbandingan antara mol air terhadap mol prekursor [18], sebagaimana diperlihatkan pada persamaan 2.3 berikut:

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[TiOR_4]} \quad (2.3)$$

Pada proses sol-gel, rasio air terhadap prekursor merupakan parameter sintesis untuk mengontrol kecepatan dari nukleasi dan pertumbuhan kluster [14]. Semakin tinggi perbandingan air terhadap prekursor pada media reaksi lebih menjamin terjadinya hidrolisis dari prekursor secara sempurna. Rasio air terhadap prekursor menentukan keadaan kimiawi dari sol-gel dan karakteristik struktur dari gel yang terhidrolisis (*hydrolyzed gel*). Rasio hidrolisis 2, yakni dua mol air yang ditambahkan terhadap satu mol prekursor alkoksida tetra-fungsional di dalam proses sol-gel merupakan jumlah yang umum untuk terjadinya reaksi hidrolisis yang sempurna, dimana seluruh grup $-OR$ dari alkoksida akan digantikan oleh gugus $-OH$ membentuk $M-OH$, sebagaimana diilustrasikan oleh persamaan 2.1.d. Sebaliknya, jumlah air yang tidak mencukupi (*under-stoichiometric*) akan menghasilkan reaksi hidrolisis parsial membentuk $M(OR)_{4-n}(OH)_n$ sebagaimana ditunjukkan oleh persamaan 2.1.a-2.1.c. Konsekuensi perbedaan kadar air ini akan mempengaruhi struktur akhir nanopartikel yang dihasilkan, dimana hidrolisis sempurna (dengan rasio hidrolisis 2) menghasilkan struktur jaringan yang padat, sementara hidrolisis parsial (rasio hidrolisis > 2) akan memberikan struktur yang cenderung lurus-lurus (*linear*) [18].

Selain perbandingan rasio air terhadap prekursor, pH larutan juga berpengaruh terhadap reaksi. Pada kondisi asam, laju reaksi berkurang sehingga gugus alkoksi yang terhidrolisis lebih lama. Sedangkan pada kondisi basa laju reaksi meningkat sehingga gugus alkoksi yang terhidrolisis semakin cepat [23].

2.4 Prekursor

Nanopartikel TiO_2 biasanya disintesis menggunakan berbagai macam prekursor titania seperti *titanium tetra-iso-propoxide* (TTIP), *tetrabutyl titanate* (TBOT), *titanium tetrachloride* (TiCl_4) disamping senyawa titanium lainnya. Metode sol–gel sangat bergantung dengan penggunaan prekursor koloid sebagai material awal yang digunakan [17]. Prekursor titanium dioksida yang digunakan akan mempengaruhi morfologi dari nanopartikel TiO_2 yang dihasilkan seperti luas spesifik permukaan, tingkat kristalinitas, dan ukuran kristalit produk yang akan sangat berpengaruh terhadap sifat dan kinerja TiO_2 dalam aplikasi [7]. Biaya paling mahal dari proses sol–gel ini adalah harga dari prekursor dan prosedur penanganannya, karena metal oksida sangat mudah menguap sehingga memerlukan penanganan pada lingkungan khusus [9].

Pada proses sol–gel, umumnya reaksi hidrolisis dan kondensasi terjadi sangat cepat, sehingga kemungkinan diperoleh ukuran yang halus dan seragam sangat sulit [14]. Pada penelitian ini *titanium tetra-iso-propoxide* (TTIP) digunakan sebagai prekursor dengan pertimbangan, prekursor yang memiliki gugus alkoxi yang banyak dan bercabang seperti *iso-propoxides* akan memperlambat proses hidrolisis dan kondensasi sehingga memberikan kesempatan pembentukan gugus koloid yang kecil yang berujung pada terbentuknya partikel nano dengan ukuran yang lebih seragam [14].

2.5 Teknik Hidrotermal

Partikel hasil proses sol–gel dengan prekursor pada dasarnya bersifat amorf [14, 21], sehingga memerlukan perlakuan panas lebih lanjut untuk memicu terjadinya kristalisasi. Perlakuan panas berupa kalsinasi seringkali menyebabkan meningkatnya kemungkinan terjadinya penggumpalan (*agglomerasi*) partikel dan pertumbuhan butir bahkan terkadang bisa menyebabkan terjadinya perubahan fasa. Sehingga perlakuan hidrotermal lebih dipilih agar tidak terjadi perubahan fasa dan penggumpalan [14].

Pada penelitian Wang dkk. [14], perlakuan hidrotermal yang dilakukan pada suhu cukup rendah (180°C) mampu menghasilkan 10-nm butir *anatase* dengan kestabilan termal yang baik. Hal ini disebabkan selama proses *aging* saat hidrotermal, hidro-gel yang amorf secara bertahap berkembang menjadi butiran kristal titania karena proses hidrolisis dan reaksi kondensasi lebih lanjut serta mengalami penyusunan ulang struktur menjadi lebih teratur [10]. Dengan proses hidrotermal tersebut, Wang dkk. mampu menghasilkan struktur yang lebih rapi dengan lebih sedikit cacat/kotoran (*impurities*) pada permukaan jika temperatur *aging* dan waktu perlakuan tepat untuk memastikan reaksi sol–gel dan kristalisasi pada media yang sesuai.

Pada teknik hidrotermal telah diketahui bahwa temperatur, tekanan, dan potensial kimia adalah variabel-variabel utama untuk memberikan hasil yang diinginkan. Yuwono dkk. [5], menunjukkan bahwa proses hidrotermal yang dilakukan pada material logam oksida TiO_2 pada rangkaian proses sol–gel dapat menghasilkan tingkat kristalinitas yang tinggi, dengan tetap mempertahankan ukurannya pada skala di bawah 10 nm tanpa terjadi agregasi. 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, kemudahan mengontrol bentuk, dan temperatur operasi yang lebih rendah dengan menggunakan pelarut yang tepat [22].

Pada perlakuan hidrotermal, ukuran butir, morfologi partikel, fasa kristalin dan sifat permukaan bisa di kontrol dengan pengaturan variabel proses seperti komposisi sol dan pH, temperatur reaksi dan tekanan, waktu *aging* dan sifat dari bahan pelarut dan aditif yang digunakan [14].

Dengan menggunakan metode hidrotermal ini diharapkan akan didapati struktur nano dengan tingkat kristalinitas yang lebih baik seperti penelitian yang telah dilakukan Yuwono dkk. [5] dimana material struktur nano TiO_2 yang diberikan

perlakuan hidrotermal menunjukkan tingkat kristalinitas dan aktifitas fotonik pada DSSC yang lebih tinggi. Dalam penelitian tersebut dilaporkan dengan perlakuan pasca-hidrotermal ini, nanokristalin TiO₂ berukuran 10–15 nm dapat dicapai dengan melalui mekanisme pembelahan (*cleavage*) jaringan Ti–O–Ti yang kaku sebagai penyebab tingkat amorfus yang tinggi pada nanopartikel hasil sol–gel, untuk selanjutnya hasil pemotongan tersebut kemudian melakukan penyusunan ulang (*rearrangement*) dan memadat membentuk nanokristalin TiO₂ [5].

2.6 Sintesis *Nanotube* TiO₂

Sintesis dan karakterisasi dari material TiO₂ berstruktur nano satu dimensi (1D) seperti *nanotube*, *nanorods*, *nanowires* telah mendapat perhatian yang sangat besar, hal ini tak lain disebabkan oleh keunikan sifat dan berbagai macam aplikasi yang bisa diperoleh dari material tersebut seperti *photocatalysis*, konversi energi surya, dan *sensor* [24]. Berbagai macam pendekatan dapat dilakukan untuk menghasilkan struktur 1D tersebut seperti oksidasi anoda elektro-kimiawi dari lembar titanium murni [25], *template-assisted*, reaksi sol–gel dan proses hidrotermal [26].

Metode sol–gel dan hidrotermal telah dikenal sebagai metode yang efektif dalam mensintesis *nanotubes* dan *nanorods* TiO₂ [2]. Metode hidrotermal ini memberikan kesederhanaan proses, proses murah [27], kristalinitas tinggi dan kemungkinan mengontrol karakteristik *nanotube* yang dihasilkan dengan menetapkan beberapa parameter. Beberapa parameter yang dimaksud meliputi: konsentrasi pelarut, pH, temperatur operasi, lama waktu perlakuan, *post-treatment* (pencucian, proses kalsinasi, dan perlakuan kimia), dan prekursor yang digunakan (*amorphous*, *crystalline*, *commercial*, *self-prepare*, *anatase*, *rutile*, dan *brookite*) [22, 27-28].

Tetapi metode hidrotermal memiliki beberapa kelemahan antara lain; dibutuhkan waktu reaksi yang lama, memerlukan larutan alkali berkonsentrasi tinggi dan kesulitan untuk mendapatkan ukuran *nanotube* yang seragam [27].

Pada penelitian ini akan digunakan prekursor berupa nanopartikel TiO_2 hasil sintesis sol-gel yang telah mengalami perlakuan anil yang selanjutnya akan diberikan perlakuan hidrotermal dalam larutan NaOH 10 M untuk dilihat apakah *nanotube* TiO_2 bisa dihasilkan dari prekursor tersebut.

Teknik fabrikasi *nanotube* TiO_2 ini mengadaptasi proses yang telah dilakukan Ferreira dkk. [29] dimana mereka melakukan proses hidrotermal terhadap 2 gram TiO_2 (anatase) ke dalam 60ml NaOH 10 M pada temperatur 170°C selama 170 jam. Sedangkan pada penelitian ini, serbuk nano- TiO_2 yang digunakan sebanyak 1 gram dan dilarutkan ke dalam 30 ml NaOH 10 M dengan teknik hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam. Parameter proses ini sama dengan penelitian yang telah dilakukan Ferdiansyah sebelumnya [28].

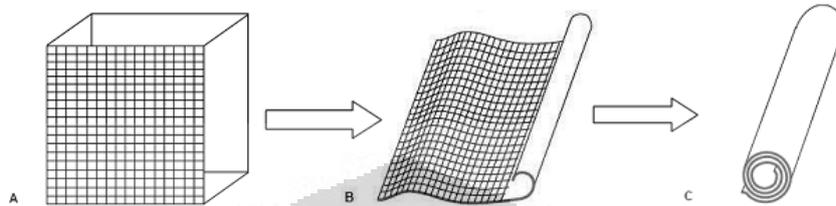
2.7 Mekanisme Pembentukan *Nanotube* TiO_2

Nanotubes berbasis TiO_2 , dengan luas permukaan spesifik $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan diameter $\sim 8 \text{ nm}$, melalui perlakuan hidrotermal pertama kali dilaporkan oleh Kasuga dkk. [26], mereka mendapatkan *nanotube* dalam fasa anatase dengan menggunakan dopan berupa SiO_2 . Selanjutnya, penelitian serupa yang dilakukan oleh Yuan dan Su [30], Kwanchitt [2] melakukan hidrotermal serbuk P-25 (degussa) dan 10 M NaOH, pada *Teflon vessel* 120°C selama 48 jam dan didapati struktur campuran *nanorods* dan *nanotubes*.

Berbagai variasi parameter proses fabrikasi *Nanotube* TiO_2 yang disintesis dengan perlakuan hidrotermal dalam larutan NaOH tersebut telah memicu penelitian lebih lanjut, terutama berkenaan mekanisme pembentukan dan struktur kristal dari *nanotube* tersebut. Banyak hipotesis yang telah diajukan untuk menentukan struktur kristal baku dari *nanotube* dan penjelasan mengenai mekanisme pembentukan dari morfologi tabung yang dihasilkan [3, 12, 24].

Terlepas dari perbedaaan hipotesis yang ada para peneliti sepakat bahwa setelah terjadi pemutusan ikatan kimia pada stuktur TiO_2 (3D), struktur akan mengalami pengelupasan kulit membentuk lembaran *lamellar* (2D), lembaran ini selanjutnya akan berubah menjadi struktur *tube* (1D) melalui mekanisme pelipatan lembaran

tersebut [12, 22, 28]. Proses terbentuknya *nanotube* secara skematis ditunjukkan pada Gambar 2.9. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Wang dkk. [31]. Berikut skema dan penjelasan mekanisme pembentukan *nanotube* yang dimaksud.



Gambar 2. 9 Skema mekanisme pembentukan *nanotube* secara 3D→2D→1D [31]

Tahap 1: Material dasar berupa serbuk TiO_2 anatase (3D) direaksikan dengan NaOH dan membentuk produk *lamellar*. Perubahan struktur 3D dari prekursor membentuk *lamellar* terjadi akibat penyerangan unsur alkalin (NaOH) terhadap struktur kristal dari anatase [32-33]. Secara umum telah diakui bahwa selama perlakuan dengan menggunakan konsentrasi NaOH, beberapa ikatan Ti–O–Ti dari prekursor TiO_2 mengalami pemutusan rantai membentuk struktur lanjutan yang mengandung Ti–O–Na dan Ti–OH, mengakibatkan pembentukan formasi dari potongan-potongan *lamellar*.

Tahap 2: Produk *lamellar* yang terbentuk tersebut memiliki struktur 2D dimana pada bagian tepi terdapat banyak atom dengan ikatan teruntai (*dangling bonds*). Atom-atom tersebut harus memiliki cukup energi untuk menstabilkan diri dalam struktur dua dimensi.

Tahap 3: Selanjutnya produk *lamellar* tersebut mengalami pelengkungan untuk menstabilkan ikatan atom yang teruntai, mengurangi rasio permukaan terhadap volume serta mengurangi energi total [34]. Kemudian pelengkungan lebih lanjut terjadi (penggulungan) sehingga struktur *tube* (1D) terbentuk.

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Secara umum, tahapan dari penelitian yang akan dilakukan terdiri dari tahapan sintesis nanopartikel TiO_2 dengan menggunakan teknik sol-gel. Parameter yang terkait pada bagian ini adalah variasi R_w , perlakuan lanjutan dengan variasi temperatur berupa pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal. Karakterisasi nanopartikel dilakukan dengan teknik karakterisasi difraksi sinar X (XRD).

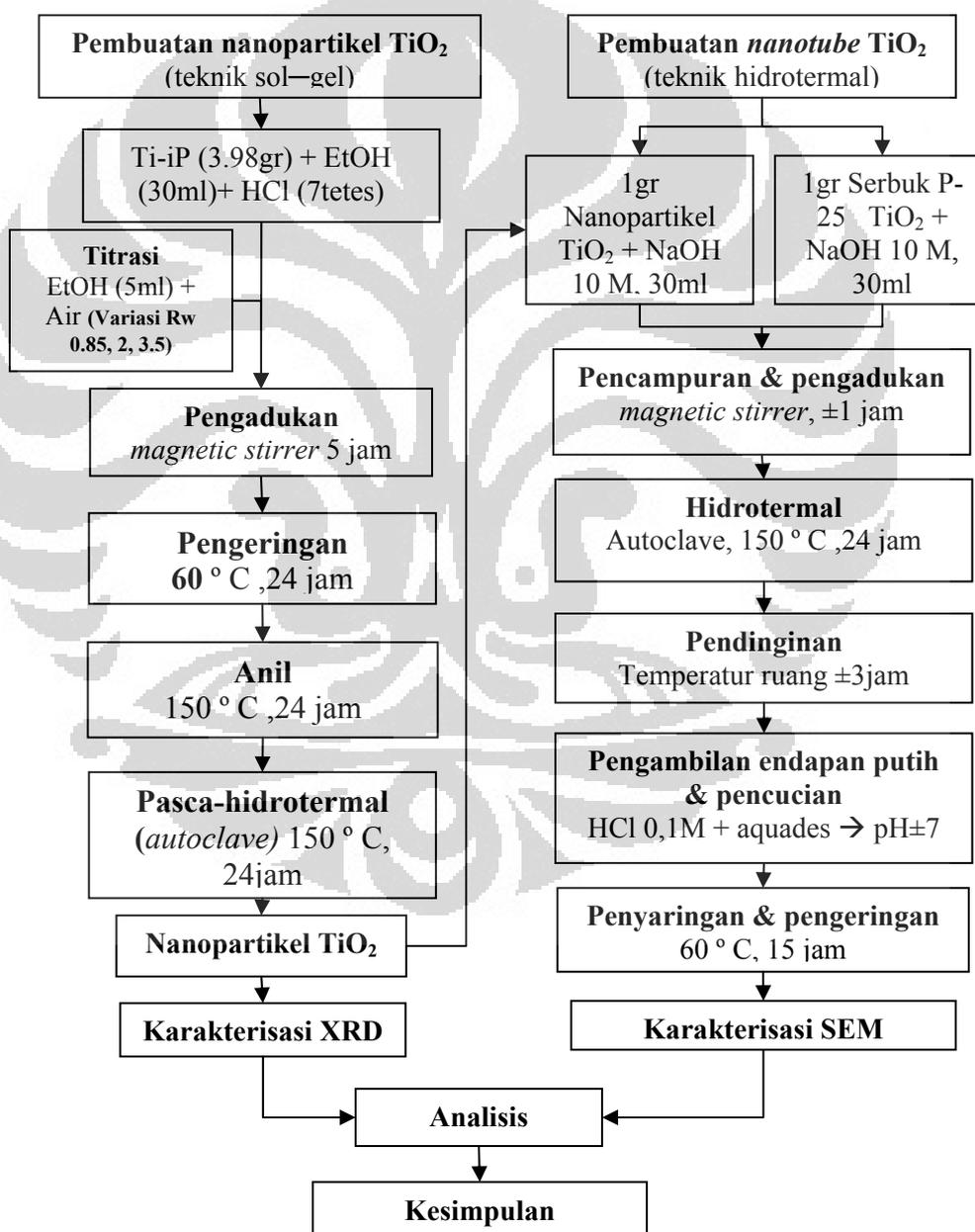
Selanjutnya nanopartikel TiO_2 hasil sintesis tersebut berusaha dibuat menjadi *nanotube* dengan perlakuan hidrotermal dalam larutan NaOH 10 M pada temperatur 150°C selama 24 jam. Pengaruh yang ditimbulkan dari jenis prekursor, rasio hidrolisis (R_w) dan ukuran kristalit nanopartikel TiO_2 terhadap karakter *nanotube* yang terbentuk akan diamati dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM). Keseluruhan tahapan tersebut dapat digambarkan pada Gambar 3.1.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

- ❖ Peralatan Sintesis nanopartikel TiO_2 dan *nanotube* TiO_2
 - Beaker Glass 100 ml
 - Spatula
 - Kertas pH indikator/ pH meter
 - *Autoclave, Teflon Lined* 45ml
 - Parafilm
 - Kertas Saring
 - Pipet tetes
 - Oven (Memmert)
 - Gelas ukur 25ml dan 5 ml
 - *Magnetic Bar*
 - *Magnetic Stirrer*
 - *Erlenmeyer* 100 ml
 - Timbangan digital
 - Pinset
 - Cawan Petri
 - *Mortar dan pestle*

❖ Bahan pembuatan nanopartikel TiO₂

- Ti-iP *Titanium(IV) Isopropoxide*, 97% (Aldrich), Mr 284,26 sebagai prekursor
- *Aquades*
- HCl Pekat 37%
- Ethanol *absolute for analysis* (9,9%) (C₂H₅OH)-(Merck)
- Air suling



Gambar 3. 1. Diagram alir penelitian

❖ Bahan untuk fabrikasi *nanotube* TiO₂

- Nanopartikel TiO₂ hasil perlakuan anil dengan variasi rasio hidrolisis (R_w) @1 gr dan P-25 Degussa 1 gr sebagaimana diperlihatkan pada Tabel 3.1.
- NaOH *pellet* (Merck)
- HCl pekat

Tabel 3. 1. Nanopartikel yang digunakan untuk fabrikasi *nanotube* TiO₂

Sampel	R _w
A	0.85
B	2.00
C	3.50 (gel)
D	P-25

3.3. Prosedur Penelitian

3.3.1 Proses Pembuatan Nanopartikel TiO₂

Sebelum sintesis, terlebih dahulu perlu dilakukan perhitungan komposisi bahan-bahan yang digunakan. Perbandingan mol air terhadap mol Ti-iP merupakan rasio hidrolisis (R_w) dalam sintesis ini. Untuk pembuatan nanopartikel TiO₂ dengan variasi rasio hidrolisis (R_w) dengan menggunakan prekursor Ti-iP *Titanium (IV) Isopropoxide* (Mr 284,26), dengan asumsi akan dibuat larutan 0,4 M dalam 35 ml etanol maka bahan-bahan yang dibutuhkan dapat dilihat pada Tabel 3.2. berikut:

Tabel 3. 2 Komposisi Bahan untuk sintesis nanopartikel TiO₂

R _w	mol Ti	mol air	Volum EtOH [mL]	Massa air [gr]	Massa Ti-iP[gr]
0.85	0.014	0.012	35	0.214	3.980
2.00	0.014	0.028	35	0.504	3.980
3.50	0.014	0.049	35	0.882	3.980

1. Pertama, mengambil secara presisi etanol proanalisis (99,99%) sebanyak 35 ml dengan gelas ukur selanjutnya etanol dibagi kedalam *erlenmeyer* (30ml) dan beaker glass (5 ml).
2. *Erlenmeyer* yang berisi etanol 30 ml kemudian di tambahkan HCl pekat ±7 tetes sehingga pH larutan ± 1. Suasana larutan dijaga cukup asam agar hidrolisis tidak terjadi secara dini sehingga larutan prekursor yang

nantinya ditambahkan (diteteskan) tidak berubah putih (indikasi prekursor sudah berubah dan tidak berukuran *nanometer* lagi).

3. Selanjutnya larutan tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama ± 10 menit agar HCl yang ditambahkan terdistribusi secara merata dalam larutan.
4. Setelah dilakukan pengadukan, langkah selanjutnya adalah menambahkan prekursor *titanium isopropoxide* (Ti-iP) sebanyak 3,98 gr ke dalam *erlenmeyer*. Penambahan Ti-iP dilakukan dengan cara meletakkan *erlenmeyer* berisi larutan dan *magnetic bar* ke atas timbangan digital dengan skala menunjukkan angka nol (0) dan meneteskan Ti-iP secara hati-hati sehingga timbangan menunjukkan angka 3,97 gr.
5. Langkah lain yang perlu dilakukan adalah menambahkan air ke dalam *beaker glass* yang berisi etanol 5 ml. Penambahan air dilakukan dengan meletakkan *beaker glass* ke atas timbangan digital pada kondisi nol, selanjutnya menambahkan air seberat rasio hidrolisis yang diinginkan seperti yang diperlihatkan pada Tabel 3.2 di atas. Untuk $R_w = 0.85$ diperlukan penambahan air 0,214 gr, $R_w = 2.00$ dibutuhkan air 0,504 gr dan $R_w = 3.50$ dibutuhkan air sebanyak 0,882 gr.
6. Langkah selanjutnya adalah meneteskan larutan dari *beaker glass* tetes demi tetes ke dalam *erlenmeyer* yang berisi larutan dan *magnetic bar* sembari terus diaduk di atas *magnetic stirrer*.
7. Setelah larutan dalam *beaker glass* habis, *erlenmeyer* tetap dibiarkan di atas *magnetic stirrer* dan terus di aduk selama ± 5 jam.

3.3.2 Proses Pengeringan, Anil dan Pasca-hidrotermal

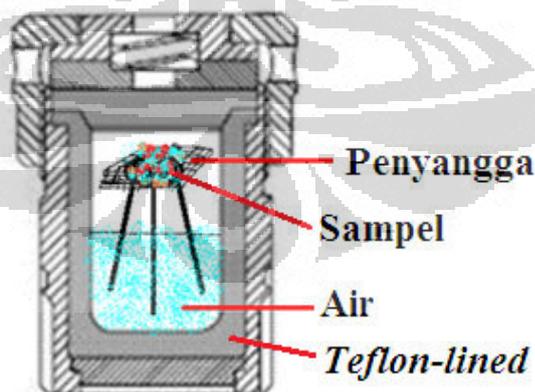
Setelah dilakukan pengadukan selama ± 5 jam, larutan didiamkan selama 24 jam, kemudian larutan yang masih berwarna jernih tersebut dituang secara perlahan ke atas cawan petri secara merata. Penuangan dilakukan setipis mungkin agar penguapan berlangsung lebih cepat dan lapisan TiO_2 yang terbentuk mudah di kerik. Hasil dari pengerikan tersebut dapat berupa serbuk atau pecahan lapisan sebagaimana ditunjukkan Gambar 3.2.



Gambar 3. 2. Lapisan TiO₂ setelah penuangan ($R_w = 0.85$) dan setelah pengerikan ($R_w = 3.50$ cair)

Selanjutnya serbuk dan pecahan lapisan tersebut akan dihaluskan terlebih dahulu baru kemudian dikeringkan pada temperatur 60°C di dalam oven selama 24 jam. Hasil dari pengeringan tersebut selanjutnya dibagi menjadi dua bagian dengan perbandingan satu banding dua (1:2). Dua per tiga ($2/3$) bagian tersebut nantinya akan dilakukan perlakuan anil pada temperatur 150°C di dalam oven.

Setelah proses anil selesai, serbuk hasil anil dibagi menjadi dua bagian sama rata. Setengah bagian tersebut akan dilakukan proses pasca-hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam. Pada proses hidrotermal dimana sampel telah mengalami proses pengeringan dan anil dimasukkan ke dalam *autoclave* untuk dipanaskan (dikukus) dengan tujuan memperbaiki kristalinitas dari nanopartikel TiO₂. Proses hidrotermal ini dapat diilustrasikan pada Gambar 3.3. sebagai berikut.



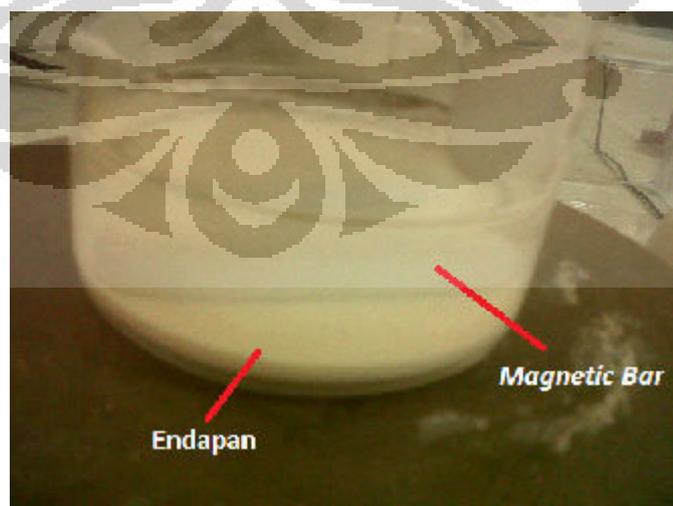
Gambar 3. 3. Proses pasca-hidrotermal

Hasil dari ketiga perlakuan tersebut kemudian dilakukan uji karakterisasi dengan menggunakan XRD untuk dilihat adakah korelasi antara variabel proses yang dilakukan (R_w , pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal) dan sifat karakteristik

TiO₂ yang dihasilkan. Selanjutnya sampel nanopartikel TiO₂ hasil perlakuan anil dengan variasi R_w akan dibuat menjadi *nanotube* TiO₂ dengan melakukan proses hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam dalam 30 ml larutan NaOH 10 M.

3.3.3 Proses Pembuatan *Nanotube*

1. Pertama, menimbang secara presisi satu gram serbuk nanopartikel TiO₂.
2. Mempersiapkan larutan NaOH 10 M. Berdasarkan perhitungan, untuk membuat larutan NaOH 30 ml dengan konsentrasi 10 M dibutuhkan serbuk NaOH sebanyak 12 gram yang kemudian dilarutkan dengan *aquades* kedalam *beaker glass* hingga volumenya mencapai 30 ml.
3. Langkah selanjutnya serbuk nanopartikel TiO₂ ditambahkan ke dalam *beaker glass* yang berisi larutan NaOH 30 ml 10 M dan dilakukan proses pengadukan dengan *magnetic stirrer* selama kurang lebih satu jam. Proses pencampuran dilakukan agar serbuk nanopartikel tersebar merata dalam larutan NaOH dan tidak terjadi penggumpalan. Hasil dari pengadukan tersebut berupa larutan putih susu (*milky suspension*) untuk sampel P-25 dan larutan putih untuk ketiga sampel lainnya. Untuk sampel anil dengan variasi R_w, jika pengadukan dihentikan beberapa menit kemudian terjadi pengendapan di dasar *beaker glass* seperti ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3. 4. Campuran larutan NaOH dan nanopartikel hasil sol–gel setelah pengadukan dihentikan

4. Hasil campuran berupa larutan putih susu dan larutan putih tersebut dimasukkan ke dalam *Teflon-lined autoclave* sebelum dilakukan proses hidrotermal. Ilustrasi *Teflon-lined autoclave* yang digunakan dapat ditunjukkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3. 5. Skematis dari bagian-bagian dari *autoclave* (paling kiri *teflon-lined*)

5. Larutan yang sudah dimasukkan ke dalam *autoclave* selanjutnya dimasukkan kedalam *oven* Memmert pada temperatur 150°C selama 24 jam seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3.6.



Gambar 3. 6. *Oven* Memmert untuk proses anil dan pasca-hidrotermal

6. Setelah 24 jam, *autoclave* dikeluarkan dan *Teflon-lined autoclave* yang berisi sampel didinginkan pada temperatur ruang selama 2–3 jam.
7. Setelah dilakukan proses hidrotermal, didapati endapan putih berbentuk sesuai dengan rongga *teflon vessel*. Endapan putih hasil hidrotermal tersebut diambil dan dinetralisir dengan menggunakan *aquades* kemudian dengan asam yaitu HCl 0.1 M hingga pH mencapai ~ 7 . Sedangkan Proses pencucian dilakukan dengan melarutkan endapan putih kedalam *beaker*

glass berisi HCl 0,1 M dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* kemudian diukur pH larutan hingga mencapai ~ 7 .

8. Kemudian dilakukan proses penyaringan larutan seperti untuk mendapatkan endapan putih yang selanjutnya akan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 15 jam.
9. Setelah dikeringkan, sampel selanjutnya akan dikarakterisasi dengan menggunakan SEM untuk melihat apakah terbentuk stuktur *nanotube* yang diinginkan.

3.4 Karakterisasi

3.4.1 XRD (X-ray Diffraction)

Pengujian XRD ini memiliki dua tujuan utama, yaitu untuk konfirmasi jenis fasa dari material nano dan mengetahui besar rata-rata ukuran kristalit yang dihasilkan. Struktur kristal, fasa dan ukuran kristalit dari nanopartikel TiO_2 dapat ditentukan dari pola difraksi X-ray (XRD) hasil pengujian [6, 24]. Sedangkan untuk menentukan rata-rata ukuran kristalit dapat dilakukan dengan persamaan Scherrer [5, 14-15].

Prinsip kerja dari XRD berdasarkan pola difraksi yang disebabkan oleh adanya hubungan fasa tertentu dengan dua gelombang atau lebih sehingga paduan gelombang tersebut saling menguatkan atau melemahkan. Atom-atom yang ada dalam zat padat dapat menghamburkan sinar X. Ketika sinar X jatuh pada kristal maka akan terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan sinar X ini bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau saling melemahkan.

Menurut *Bragg*, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat dipandang sebagai unsur yang dapat membentuk susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik tertentu antar bidang yang disebut bidang Bragg. Menurut Hukum Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

dimana:

λ = panjang gelombang berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda dari generator penghasil sinar X yang digunakan

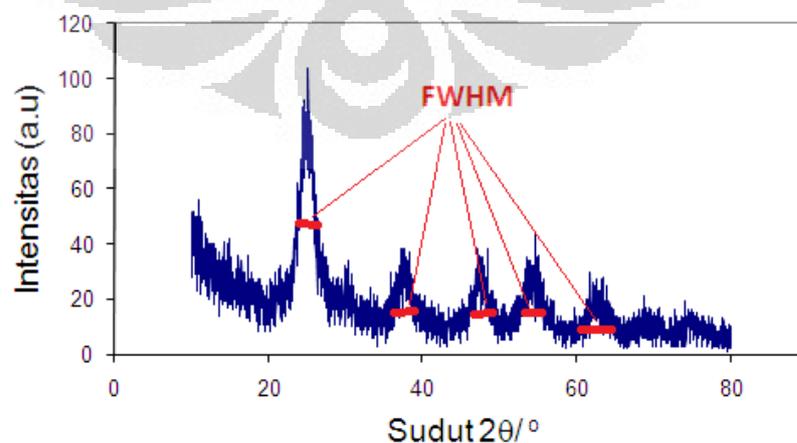
n = bilangan bulat yang menyatakan fasa dimana fraksi menghasilkan terang

d = lebar celah

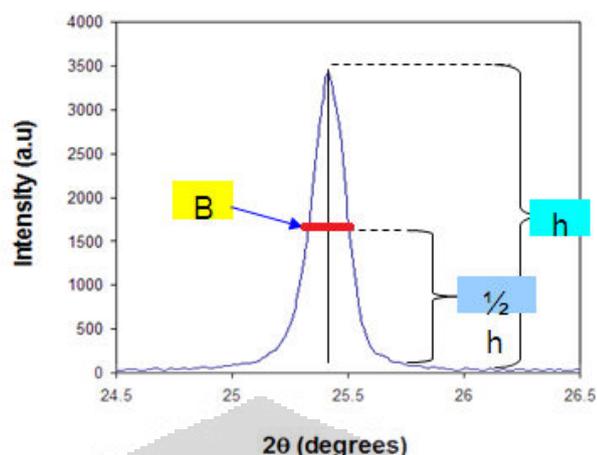
θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.7. Setiap unsur atau senyawa memiliki harga lebar celah (d) dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Dari posisi besar sudut 2θ puncak-puncak yang dihasilkan saat pengujian XRD dan membandingkannya dengan database yang diperoleh dari ICDD (*International Center for Diffraction Data*) bisa ditentukan fasa yang sesuai dengan sampel nanopartikel TiO₂ hasil eksperimen.

Selanjutnya data yang diperoleh dari pengujian XRD akan digunakan untuk mengestimasi ukuran kristalit nanopartikel TiO₂ melalui analisa nilai *broadening* atau pelebaran beberapa titik puncak dari tiap sampel dengan menggunakan perangkat lunak *peakfit* sehingga diperoleh masing-masing nilai FWHM (*full width at half maximum*) dan besar nilai 2θ pada tiap puncak (*peak*). Penentuan analisa puncak-puncak sampel dan nilai FWHM dari suatu data hasil pengujian XRD dapat diilustrasikan pada Gambar 3.7 dan Gambar 3.8.



Gambar 3. 7. Contoh penentuan puncak (*peak*) untuk analisa FWHM pada suatu sampel



Gambar 3. 8. Ilustrasi nilai FWHM pada suatu puncak

Nilai-nilai FWHM dan 2θ yang diperoleh tersebut kemudian dimasukkan ke dalam tabulasi dan diolah dengan *micorsoft excel*. Pengolahan dilakukan dengan tabulasi seperti Tabel 3.3 berikut:

Tabel 3. 3. Tabulasi pengolahan nilai *boardening* (B) dan 2θ

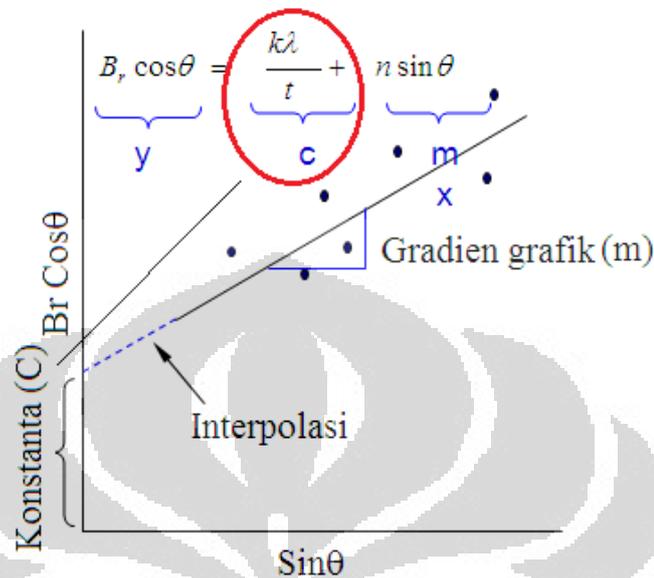
Peak	2θ	FWHM (B)	B (rad)	B ins	Br	θ (rad)	Cos θ	Sin θ	Br cos θ
1									
2									
3									
4									
5									

Pada saat pengolahan data, perlu diperhatikan bahwa nilai FWHM (B) dan 2θ yang diperoleh dari hasil *fitting* menggunakan *peakfit* tersebut terlebih dahulu harus dirubah ke dalam *radian*. Nilai *Bins* (pelebaran dari alat penguji) diketahui sebesar 0.003578 radian. Nilai Br pada tabel di atas diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut:

$$Br = \sqrt{B^2 - Bins^2} \quad (3.2)$$

Kedua nilai B dan *Bins* tersebut harus dalam radian. Untuk perhitungan Sin θ dan Cos θ dengan cara membagi 2 nilai 2θ setelah dirubah kedalam radian. Selanjutnya hasil perhitungan pada kolom Sin θ dan Br Cos θ di plot dalam suatu

grafik untuk dicari persamaan linearnya yaitu $y = mx \pm C$ seperti yang diilustrasikan pada Gambar 3.9 berikut:



Gambar 3. 9. Ilustrasi grafik persamaan linear dari hasil perhitungan $Br \cos \theta$ dan $\sin \theta$

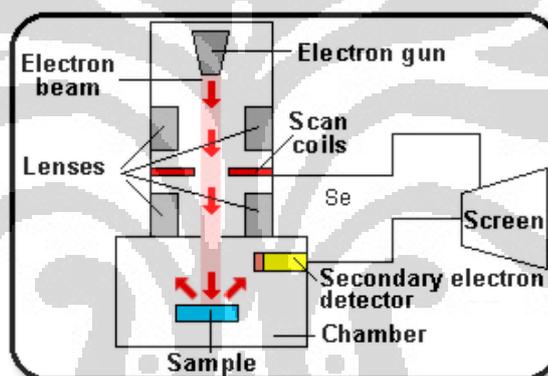
Selanjutnya nilai konstanta (C) dari hasil interpolasi grafik persamaan linear tersebut akan digunakan untuk menghitung rata-rata besar ukuran kristalit rata-rata. Besarnya ukuran kristalit diperoleh dengan dari perhitungan $t = (k\lambda)/C$. Dengan t adalah ukuran kristalit, nilai $k = 0,89$ dan $\lambda = 0,154 \times 10^{-9}$ m dan C adalah konstanta hasil interpolasi sesuai dengan persamaan Scherrer :

$$t = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (3.3)$$

dimana t adalah ukuran diameter kristalit; k adalah konstanta proporsionalitas ($=0.89$); λ adalah panjang gelombang dari difraksi X-ray yang digunakan ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$); β adalah lebar keseluruhan dari puncak difraksi maksimum (*full width at half maximum, FWHM*), dan θ adalah sudut Bragg yang terbaca oleh mesin XRD. Nilai $\beta \cos \theta$ pada persamaan Scherrer di atas sesuai dengan nilai konstanta (C) hasil interpolasi pada grafik. Perhitungan besar ukuran kristalit secara detil dapat dilihat pada bagian Lampiran 1.

3.4.2 Mikroskop Pemindai Elektron (SEM)

Mikroskop pemindai elektron (SEM) digunakan untuk studi detail arsitektur permukaan obyek yang diamati secara tiga dimensi [35]. Pada SEM, gambar dibuat berdasarkan deteksi elektron baru (*secondary electrons*) atau elektron pantul (*backscattered*) yang muncul dari permukaan sampel ketika permukaan sampel dipindai dengan 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*) [22]. Secara skematis, mekanisme pembentukan bayangan pada SEM dapat dilihat pada Gambar 3.10



Gambar 3. 10. Mekanisme pembentukan bayangan pada SEM [36]

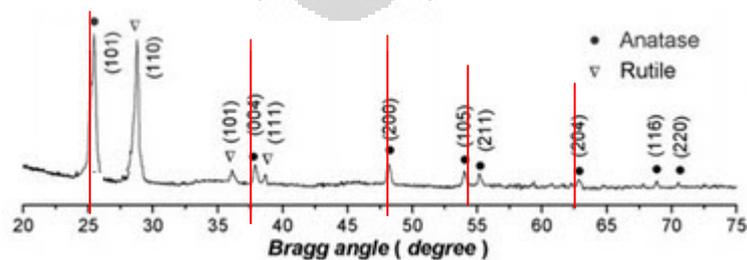
Perlu diperhatikan, saat mengoperasikan SEM, *electron-optical column* dan *sample chamber* harus dalam kondisi vakum agar elektron yang ditembakkan dan dipantulkan tidak berhamburan karena dapat merusak kualitas gambar yang dihasilkan [35].

BAB 4 PEMBAHASAN

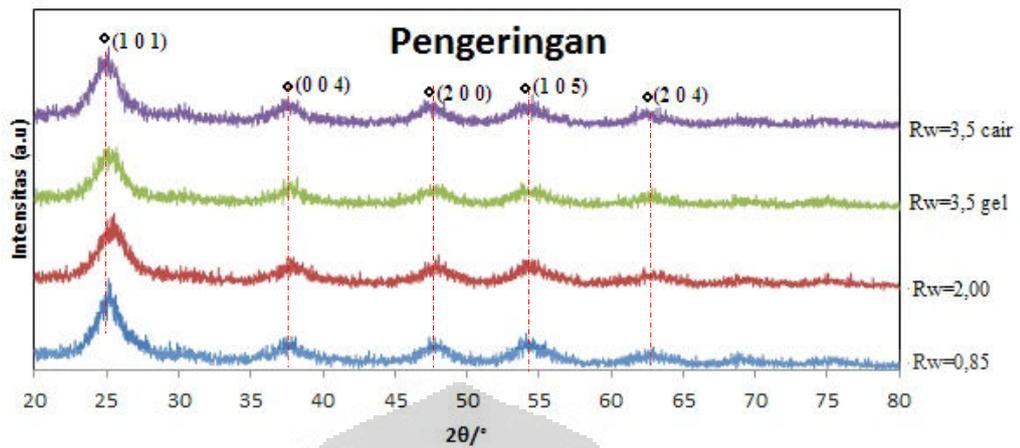
Pada bab ini akan dibahas hasil sintesis nanopartikel TiO₂ melalui metode sol–gel dengan variasi R_w dan perlakuan termal lanjut berupa pengeringan (60°C, 24 jam) anil (150°C, 24 jam) dan pasca-hidrotermal (150°C, 24 jam) serta fabrikasi nanopartikel TiO₂ menjadi *nanotubes* TiO₂ melalui teknik hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam. Hasil karakterisasi sampel diharapkan mampu menjelaskan pengaruh variable (R_w, pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal) terhadap sifat nanopartikel TiO₂ yang terbentuk serta pengaruh perbedaan ukuran kristalit prekursor hasil anil dengan variasi R_w terhadap ukuran *nanotube* yang terbentuk.

4.1. Hasil Uji XRD

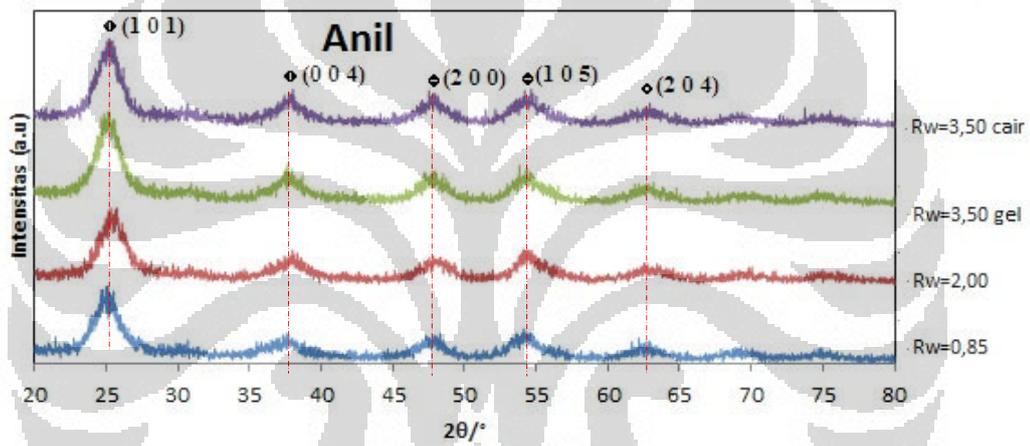
Setelah rangkaian proses proses sol-gel dan perlakuan termal selesai dilakukan, masing-masing sampel dari tiap-tiap variasi R_w pada perlakuan pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal dilakukan karakterisasi dengan menggunakan XRD. Sampel P-25 yang digunakan pada proses fabrikasi *nanotube* juga dilakukan pengujian agar ukuran kristalit dari sampel tersebut dapat diketahui Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu sebagai mana diperlihatkan pada Gambar 4.2-4.5. Untuk mengetahui fasa apa yang terbentuk, perlu dicocokkan dengan data difraksi yang telah ada sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.1



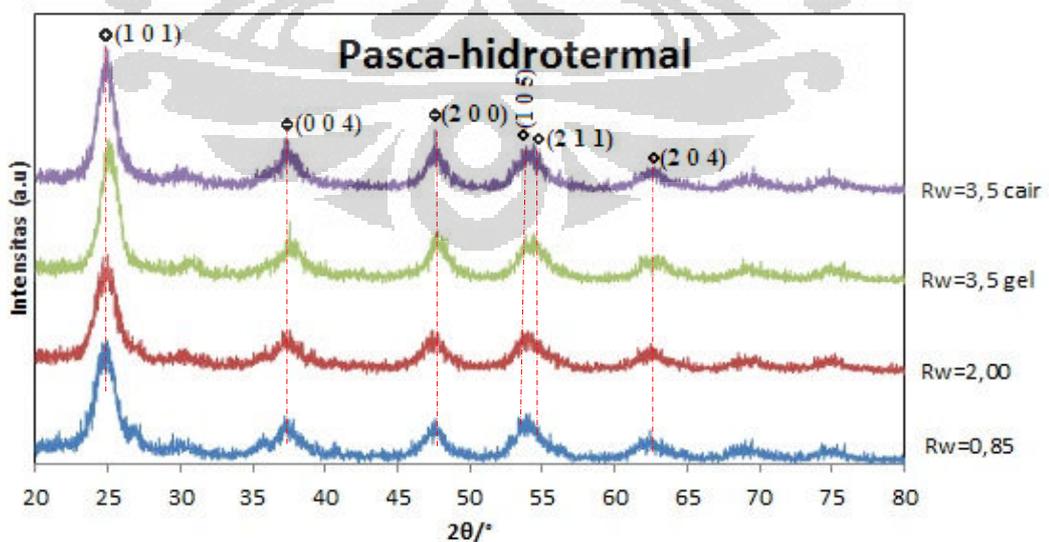
Gambar 4. 1. Difraktogram XRD sampel standar TiO₂ [37]



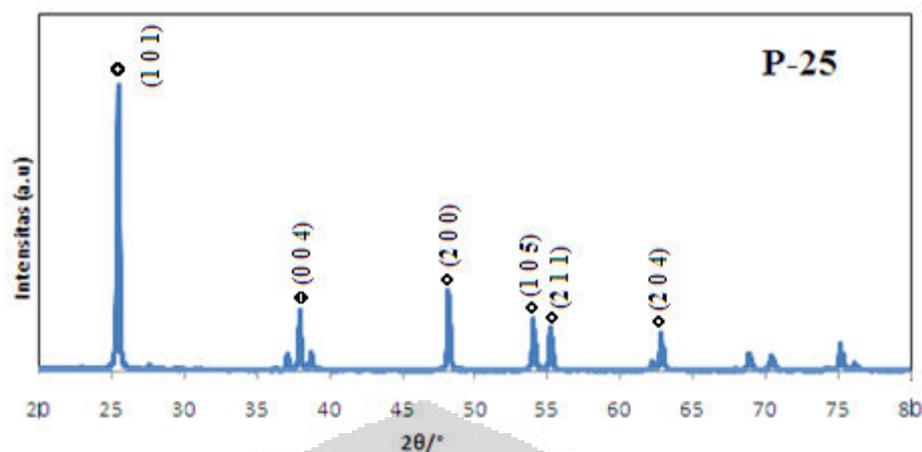
Gambar 4. 2. Difraktogram XRD sampel nanopartikel hasil pengeringan



Gambar 4. 3. Difraktogram XRD sampel nanopartikel hasil anil



Gambar 4. 4. Difraktogram XRD sampel nanopartikel hasil pasca-hidrotermal



Gambar 4. 5. Difraktogram XRD sampel P-25

Berdasarkan Gambar 4.1, hasil uji XRD pada Gambar 4.2-4.5 dapat ditentukan bahwa sampel memiliki fasa anatase dengan bidang kristal sebagaimana ditunjukkan pada tabel 4.1

Tabel 4. 1. Bidang anatase pada sudut 2θ tertentu

Peak	2θ	Bidang Kristal
1	± 25.1533	(1 0 1)
2	± 37.6074	(0 0 4)
3	± 47.8289	(2 0 0)
4	± 54.4041	(1 0 5) dan (2 1 1)
5	± 62.8021	(2 0 4)

Pada Gambar 4.2-4.4, terlihat bahwa puncak-puncak yang terbentuk relatif lebar, dibandingkan Gambar 4.5 mengindikasikan bahwa ukuran kristalit yang terbentuk relatif lebih kecil bila dibandingkan pada sampel P-25. Untuk mengetahui secara detil, perlu dilakukan perhitungan ukuran kristalit dengan menggunakan perangkat lunak *peakfit*.

4.2. Hasil Perhitungan Besar Ukuran Kristalit

Setelah hasil uji XRD dari nanopartikel TiO_2 diolah dengan perangkat lunak *peakfit*, diperoleh nilai FWHM dan 2θ dari beberapa puncak pada sampel. Selanjutnya nilai tersebut diolah menggunakan kombinasi persamaan Scherrer dan interpolasi persamaan linear sehingga didapatkan besar ukuran kristalit tiap

sampel sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 4.2. Detil pengolahan data dapat dilihat pada Lampiran 1.

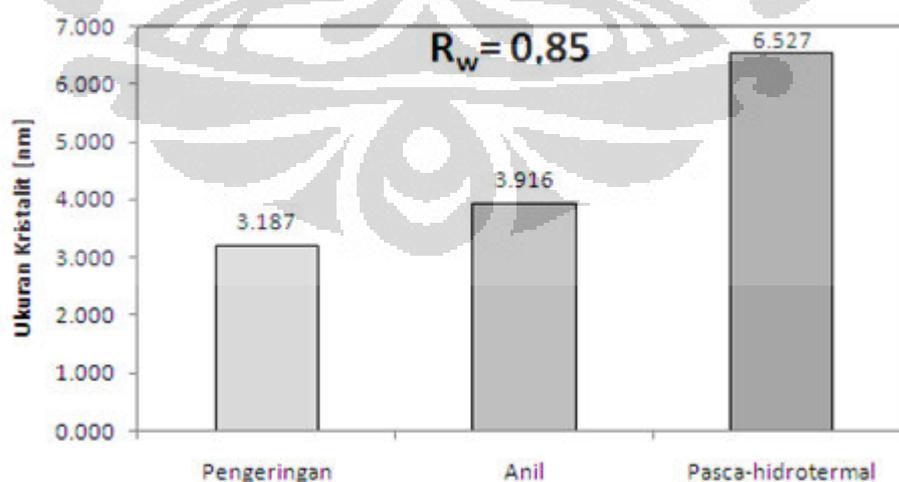
Tabel 4. 2 Hasil perhitungan besar ukuran kristalit

Perlakuan \ R_w	0.85	2.00	3.50 gel	3.50 cair
Pengeringan	3.187 nm	4.153 nm	3.916 nm	4.895 nm
Anil	3.916 nm	5.272 nm	4.726 nm	6.853 nm
Pasca-hidrotermal	6.527 nm	6.853 nm	7.614 nm	8.566 nm

Dari Tabel 4.2 di atas dapat dilihat bahwa perbedaan rasio hidrolisis (R_w) dan perbedaan perlakuan termal lanjut dapat memberikan hasil ukuran kristalit yang berbeda-beda. Hasil yang bervariasi tersebut diharapkan dapat menjelaskan pengaruh dari perbedaan R_w dan perlakuan termal lanjut yang dilakukan terhadap karakteristik nanopartikel yang dihasilkan dengan metode sol–gel sebagaimana pembahasan pada bab ini.

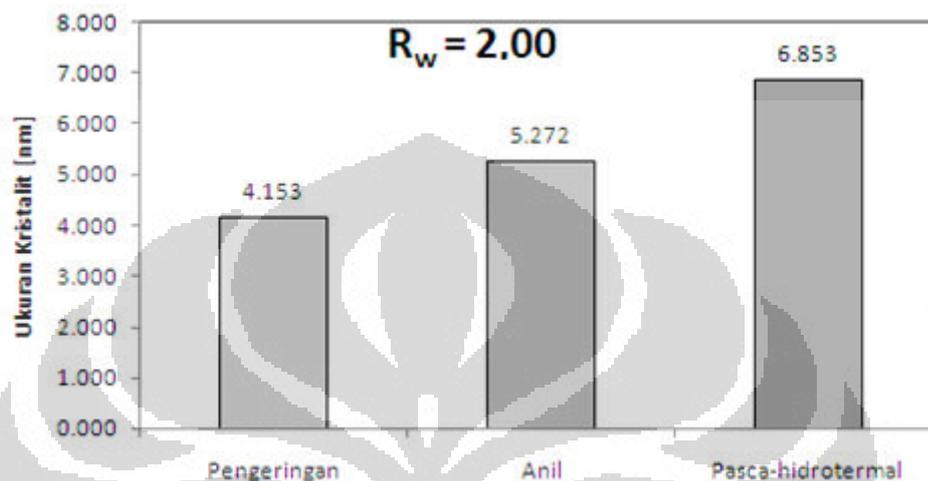
4.3 Pengaruh Perlakuan Termal Lanjut terhadap Ukuran Kristalit

Gambar 4.6–4.9 adalah hasil pengolahan data pengukuran besar kristalit dengan menggunakan persamaan Scherrer dan interpolasi. Berikut data peningkatan rata-rata besar ukuran kristalit pada masing-masing variasi R_w setelah mengalami proses pengeringan, anil dan pasca-hidrotermal.



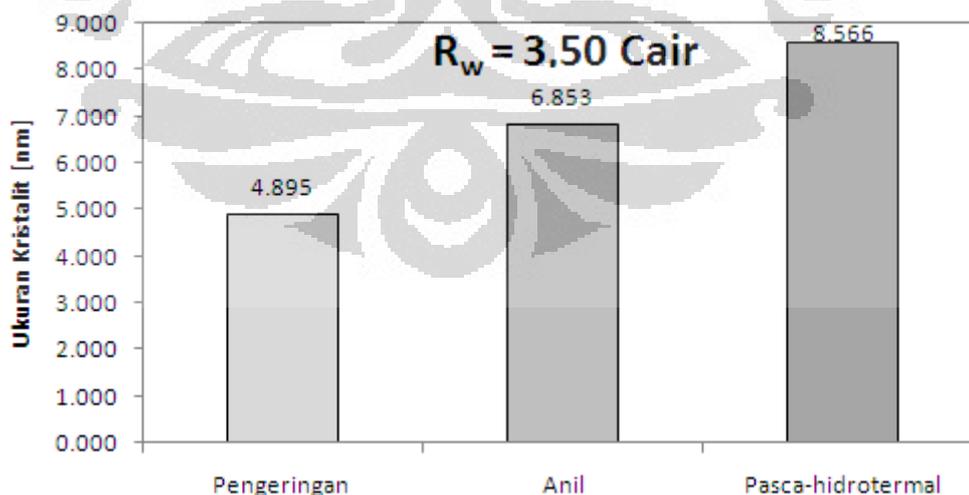
Gambar 4. 6. Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan $R_w = 0.85$

Sampel dengan rasio hidrolisis (R_w) 0.85, terjadi peningkatan besar ukuran kristalit dari 3,187 nm menjadi 3,916 nm setelah proses anil, dan 6,527 nm setelah pasca-hidrotermal. Dapat dilihat pada grafik telah terjadi peningkatan ukuran kristalit yang cukup signifikan setelah dilakukan pasca-hidrotermal pada sampel.



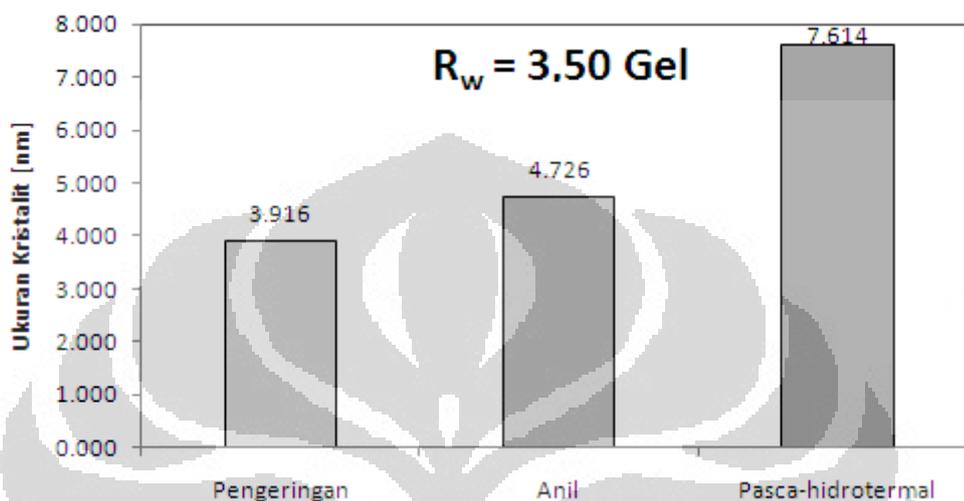
Gambar 4. 7. Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan $R_w = 2.00$

Sampel dengan rasio hidrolisis (R_w) 2, terjadi peningkatan besar ukuran kristalit dari 4,153 nm menjadi 5,272 nm setelah proses anil, dan 6,853 nm setelah pasca-hidrotermal.



Gambar 4. 8. Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan $R_w = 3.50$ cair

Sampel dengan rasio hidrolisis (R_w) 3.50 cair, terjadi peningkatan besar ukuran kristalit dari 4,895 nm menjadi 6,853 nm setelah proses anil, dan 8,566 nm setelah pasca-hidrotermal dan peningkatan ukuran kristalit terjadi cukup konstan setelah anil dan pasca-hidrotermal.



Gambar 4. 9. Grafik peningkatan ukuran kristalit sampel dengan $R_w = 3.50$ gel

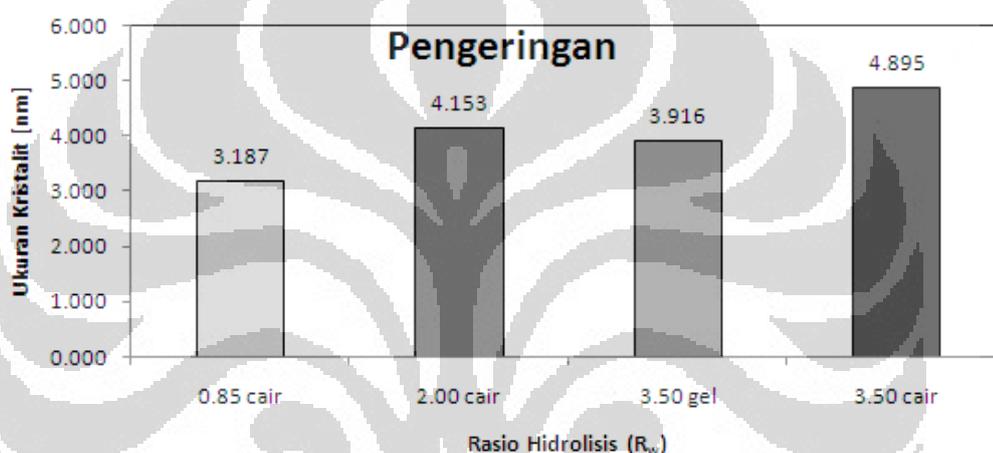
Sampel dengan rasio hidrolisis (R_w) 3.50 gel, terjadi peningkatan besar ukuran kristalit dari 3,916 nm menjadi 4,726 nm setelah proses anil, dan 7,614 nm setelah pasca-hidrotermal.

Dari keempat grafik pada Gambar 4.6—4.9 di atas dapat dilihat bahwa perlakuan termal berupa anil dan pasca hidrotermal yang diberikan pada partikel nano TiO_2 mampu memperbesar ukuran kristalit dari masing-masing sampel.

Pada perlakuan anil, peningkatan ukuran kristalit terjadi karena sampel mengalami pertumbuhan butir [38]. Sebagaimana diketahui untuk partikel, ukuran kristalit merupakan ukuran butir pada material tersebut. Jika butir mengalami pertumbuhan, maka ukuran kristalit akan meningkat. Sedangkan pada pasca-hidrotermal, peningkatan ukuran kristalit terjadi karena pemotongan ikatan $Ti-O-Ti$ yang kaku kemudian mengalami penyusunan ulang dan memadat membentuk nanopartikel TiO_2 diikuti dengan peningkatan ukuran kristalit [5, 21].

4.4 Pengaruh Variasi Rasio Hidrolisis (R_w) terhadap Ukuran Kristalit

Pada penelitian ini, perbedaan rasio hidrolisis diberikan dengan memvariasikan perbandingan jumlah mol air yang diberikan terhadap jumlah mol prekursor (Ti-IP). Hal ini dimaksud untuk dilihat apakah perbedaan rasio hidrolisis memberikan pengaruh yang cukup berarti terhadap karakteristik (besar ukuran kristalit) nanopartikel hasil sol–gel tersebut. Dari hasil karakterisasi dan pengolahan data uji XRD diperoleh bahwa ukuran kristalit dari sampel pengeringan bervariasi sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.10.

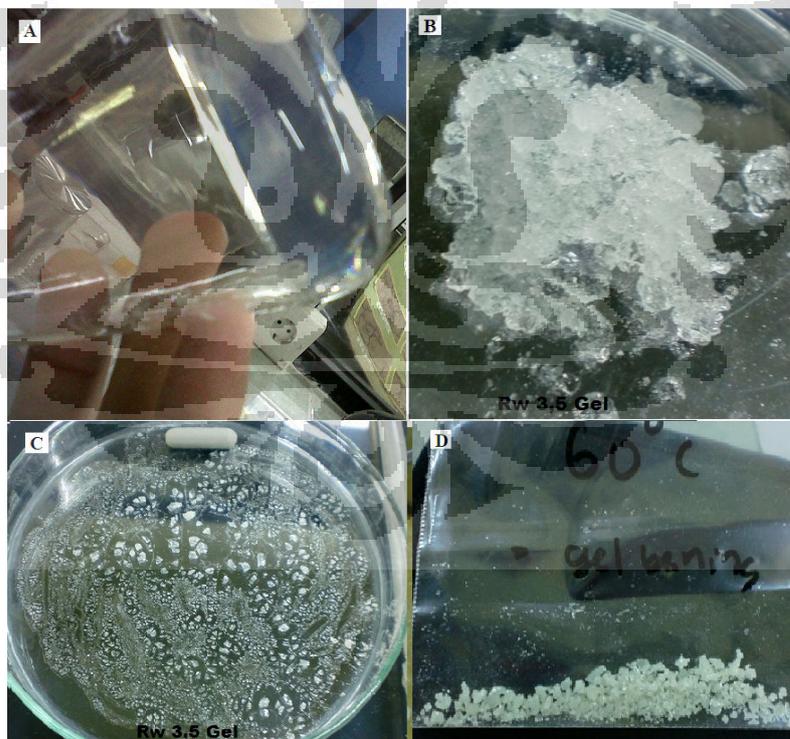


Gambar 4. 10. Perbandingan ukuran kristalit dengan variasi R_w sampel pengeringan

Pada sampel pengeringan, didapati perbedaan R_w mempengaruhi rata-rata ukuran kristalit yang terbentuk. $R_w = 2.00$ memberikan hasil rata-rata ukuran kristalit yang lebih tinggi dari pada $R_w = 0.85$ dan $R_w = 3.50$ gel. Hasil yang diperoleh ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Yuwono dkk. [5]. Pada penelitian tersebut telah dibuat material nanopartikel dengan variasi $R_w = 0.85$, $R_w = 2.00$ dan $R_w = 3.50$ gel. Pada sampel $R_w = 0.85$, rasio jumlah air terhadap prekursor sangat sedikit sehingga jumlah gugus hidroksil ($-OH$) yang ada sedikit. Jumlah gugus hidroksil yang sedikit tersebut mengakibatkan jumlah $Ti-OH$ yang terbentuk dari proses hidrolisis lebih sedikit. $Ti-OH$ yang ada selanjutnya akan saling terhubung membentuk molekul-molekul logam yang lebih besar melalui proses kondensasi, membentuk ikatan $Ti-O-Ti$. Karena keterbatasan jumlah $Ti-OH$, maka molekul logam yang akan terbentuk pun terbatas. Hal ini

menjelaskan kenapa pada $R_w = 0.85$ ukuran kristalit lebih kecil daripada sampel dengan $R_w = 2.00$ dan $R_w = 3.50$.

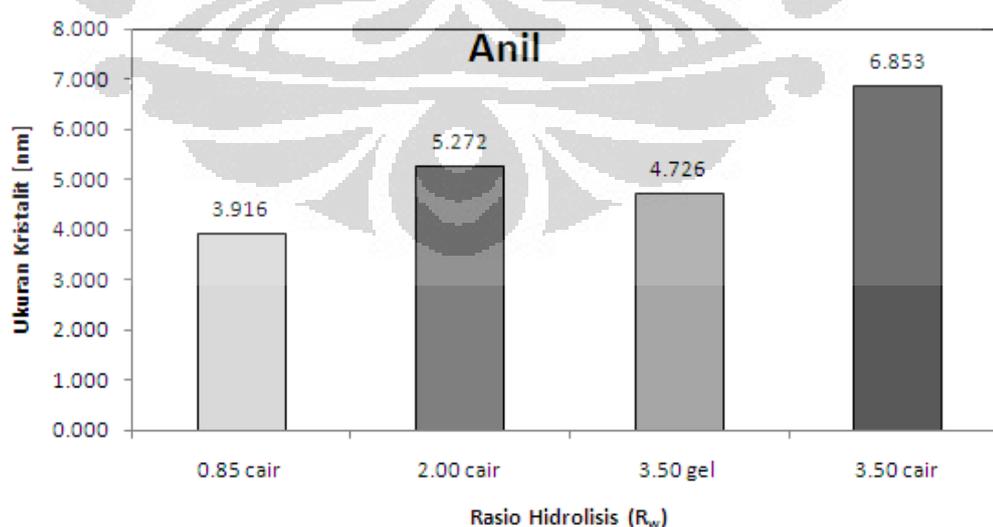
Sampel $R_w = 3.50$ cair pada penelitian ini ada karena didapati bahwa perbedaan kondisi sampel 3.50 berupa gel dan cair akibat adanya perbedaan tingkat kerapatan penyegelan dengan *parafilm* setelah pengadukan (*stirring*) sehingga memberi peluang terjadinya *evaporasi* (penguapan) saat kondensasi. Dimana telah diketahui bahwa dari proses kondensasi, akan diikuti pelepasan molekul air atau alkohol. pelepasan molekul alkohol yang terjadi lebih dini tersebut mengakibatkan pembentukan jaringan Ti—O—Ti berlangsung lebih cepat dan kaku sehingga terbentuk sampel yang relatif amorf dengan ukuran kristalit yang lebih kecil daripada $R_w = 3.50$ cair. Untuk sampel $R_w = 3.50$ cair, kondisi sampel hampir serupa dengan kondisi sampel $R_w = 0.85$ dan $R_w = 2.00$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.2. Berbeda dengan kondisi sampel $R_w = 3.50$ gel yang ditunjukkan pada Gambar 4.11 berikut: .



Gambar 4. 11. Kondisi $R_w = 3.50$ Gel setelah (a) proses *stirring*, (b) penuangan ke atas cawan petri, (c) ditiriskan dalam suhu ruang, (d) pengeringan $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 jam

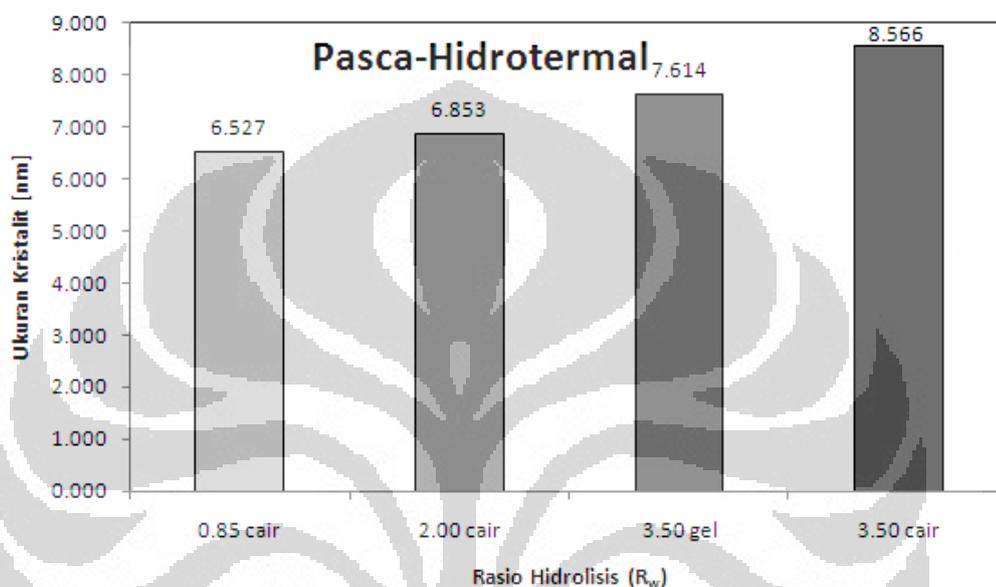
Pada sampel $R_w = 3.50$ cair, didapati rata-rata ukuran kristalit yang terbentuk lebih besar dari ketiga sampel lainnya. Hal ini mungkin terjadi karena proses hidrolisis dan kondensasi yang berlangsung lebih lambat yang diwakili dengan kondisi sampel masih berupa cairan. Proses hidrolisis dan kondensasi yang berlangsung lambat memberikan peluang yang lebih lama untuk proses pembentukan ikatan Ti—O—Ti dan penataan yang lebih teratur.

Pada penelitian sebelumnya [5], didapati bahwa dengan bertambahnya ukuran kristalit suatu material berbanding terbalik dengan besarnya nilai energi celah pita. Sehingga dengan peningkatan besar ukuran kristalit diharapkan energi celah pita dari TiO_2 akan berkurang. Berkurangnya energi celah pita dari TiO_2 akan sangat bermanfaat pada aplikasi solar sel tersensitasi zat pewarna (DSSC) dimana proses injeksi elektron dari zat pewarna ke pita konduksi elektroda TiO_2 dan eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi TiO_2 semakin mudah [5]. Kemudahan proses injeksi dan eksitasi elektron tersebut diharapkan akan mengarah kepada peningkatan efisiensi konversi energi dari divais DSSC. Karena alasan tersebut maka peningkatan ukuran kristalit secara lebih lanjut perlu dilakukan. Di antara cara peningkatan ukuran kristalit tersebut yakni dengan memberikan perlakuan termal lanjutan berupa anil dan pasca-hidrotermal dan diperoleh hasil sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.12 dan Gambar 4.13:



Gambar 4. 12. Perbandingan ukuran kristalit berbagai variasi R_w setelah proses anil

Pada Gambar 4.12, dapat dilihat bahwa sampel hasil anil menunjukkan pola urutan besar ukuran kristalit yang serupa dengan hasil pengeringan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.11 sebelumnya, berbeda dengan sampel hasil pasca-hidrotermal yang menunjukkan pola urutan yang berbeda seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.13 berikut:



Gambar 4. 13. Grafik perbandingan ukuran kristalit berbagai variasi R_w setelah pasca-hidrotermal

Perubahan pola urutan besar ukuran kristalit setelah perlakuan pasca-hidrotermal tersebut akibat adanya pengaruh temperatur dan tekanan yang dialami masing-masing sampel. Pada saat perlakuan pasca-hidrotermal adanya tekanan dari uap air dan temperatur akan memecah ikatan Ti—O—Ti yang sudah terbentuk yang selanjutnya akan mengalami penyusunan ulang untuk membentuk ikatan Ti—O—Ti yang lebih rapi [5]. Hal ini berujung pada meningkatnya kristalinitas dan rata-rata ukuran kristalit sampel.

Pada sampel $R_w = 0.85$, rasio jumlah air terhadap prekursor sangat sedikit sehingga jumlah gugus hidroksil (—OH) yang ada sedikit. Jumlah gugus hidroksil yang sedikit tersebut mengakibatkan jumlah Ti—OH yang terbentuk dari proses hidrolisis lebih sedikit. Ti—OH yang ada selanjutnya akan saling terhubung membentuk molekul-molekul logam yang lebih besar melalui proses kondensasi,

membentuk ikatan Ti—O—Ti. Hal ini berujung pada terbentuknya ikatan Ti—O—Ti yang cenderung pendek diikuti dengan ukuran kristalit yang relatif kecil serta amorf. Ukuran dan tingkat kristalinitas yang rendah tersebut karena proses kondensasi belangsung cepat sehingga nuklei tidak dapat menata diri dengan baik. Keberadaan uap air dan tekanan yang dihasilkan saat perlakuan pasca-hidrotermal mengakibatkan ikatan Ti—O—Ti yang telah ada mengalami pemotongan dan disusun ulang menjadi ikatan Ti—O—Ti yang lebih panjang dan proses penyusunan antar nuklei bisa berlangsung lebih lama. Hal ini diindikasikan dengan peningkatan ukuran kristalit tersebut.

Sedangkan untuk sampel $R_w = 3.50$ gel, rasio mol air terhadap mol prekursor sudah cukup tinggi sehingga nuklei yang terbentuk lebih banyak dibandingkan $R_w = 0.85$ dan $R_w = 2.00$. Dengan jumlah nuklei yang lebih banyak, $R_w = 3.50$ gel memiliki potensi untuk terjadinya pemecahan ikatan Ti—O—Ti dan penyusunan ulang nuklei yang lebih baik dibandingkan $R_w = 0.85$ dan $R_w = 2.00$. Hal ini menjelaskan kenapa setelah dilakukan pasca-hidrotermal besar ukuran kristalit $R_w = 3.50$ gel cukup signifikan.

Berdasarkan Gambar 4.13, terlihat bahwa setelah sampel mengalami perlakuan pasca-hidrotermal, didapati perubahan perbandingan besar ukuran kristalit dari bila dibandingkan dengan sampel hasil pengeringan dan anil. Perbandingan besar ukuran kristalit tersebut berbanding lurus dengan perbandingan rasio hidrolisis (R_w) yang digunakan dimana didapati $R_w = 0.85$ memiliki besar ukuran kristalit 6,527 nm, $R_w = 2,00$ memiliki besar ukuran kristalit 6,853 nm, $R_w = 3.50$ gel sebesar 7,614 nm dan $R_w = 3.50$ cair sebesar 8,566 nm. Terlihat meskipun sampel $R_w = 3.50$ gel dan $R_w = 3.50$ cair memiliki rasio hidrolisis yang sama, kondisi gel dan cair memberikan variasi ukuran yang berbeda dimana kondisi cair akan menghasilkan ukuran kristalit yang lebih besar daripada kondisi gel. Hal ini karena proses kondensasi yang berlangsung lebih lama pada sampel cair dibandingkan pada sampel gel sehingga memberi waktu lebih lama bagi nuklei yang telah terbentuk untuk menyusun diri.

4.5 Fabrikasi *Nanotubes* TiO₂

Pada proses fabrikasi *nanotube* ini digunakan prekursor berupa nanopartikel TiO₂ hasil sintesis metode sol–gel dengan variasi $R_w = 0.85$, $R_w = 2.00$ dan $R_w = 3.50$ gel. Ketiga sampel tersebut telah mengalami perlakuan termal berupa pengeringan dan anil. Pada fabrikasi ini digunakan serbuk P-25 Degussa (Jerman) sebagai pembanding. Pemilihan ke-empat sampel yang digunakan dalam fabrikasi *nanotube* tersebut karena telah diketahui bahwa rata-rata ukuran kristalit tiap sampel berbeda satu sama lain sebagaimana diperlihatkan pada Tabel 4.3. Detil perhitungan ukuran kristalit sampel nanopartikel hasil sol-gel yang digunakan pada fabrikasi *nanotube* ini dapat dilihat pada Lampiran 1. Untuk detil perhitungan ukuran kristalit sampel P-25 dapat dilihat pada Lampiran 2.

Tabel 4. 3. Prekursor yang digunakan untuk fabrikasi *nanotube* TiO₂

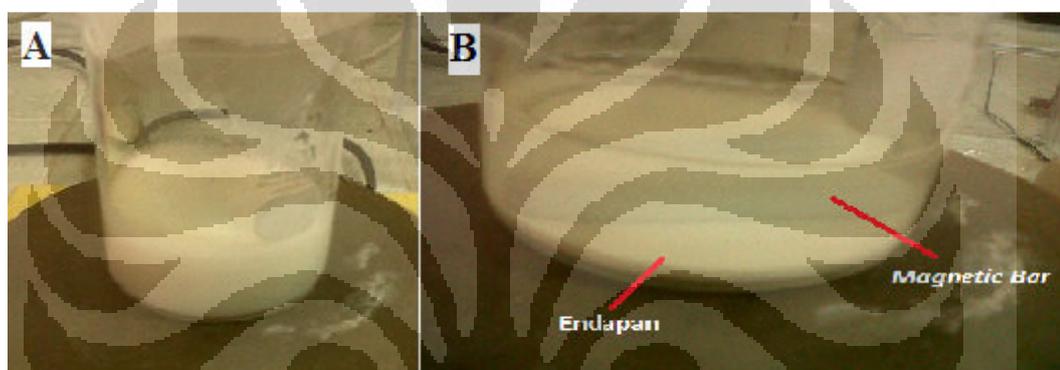
R_w	0.85	2.00	3.50 (gel)	P-25
Ukuran [nm]	3.916 nm	5.272 nm	4.726 nm	22,843 nm

Perlu diingat bahwa ukuran kristalit berbeda dengan ukuran partikel. Partikel dapat terdiri dari satu kristalit atau lebih. Untuk material serbuk, ukuran kristalit sering kali serupa dengan ukuran butir kristal [39].

4.6 Hasil Pencampuran Prekursor

Prekursor yang digunakan pada penelitian ini secara garis besar terbagi menjadi 2 yakni nanopartikel TiO₂ hasil sintesis sol–gel dan serbuk komersial (P-25). Perbedaan yang cukup mendasar dari kedua sumber prekursor tersebut membawa pada perbedaan kondisi (warna, homogenitas) ketika dicampurkan kedalam 30 ml NaOH 10 M. Hal ini tidak bisa dipungkiri karena serbuk komersial memiliki ukuran partikel yang lebih seragam dibandingkan ukuran nanopartikel hasil sintesis sol–gel yang masih memungkinkan terjadinya ketidak seragaman ukuran karena mengandalkan kekuatan tangan untuk proses penggerusan serbuk sebelum proses pencampuran.

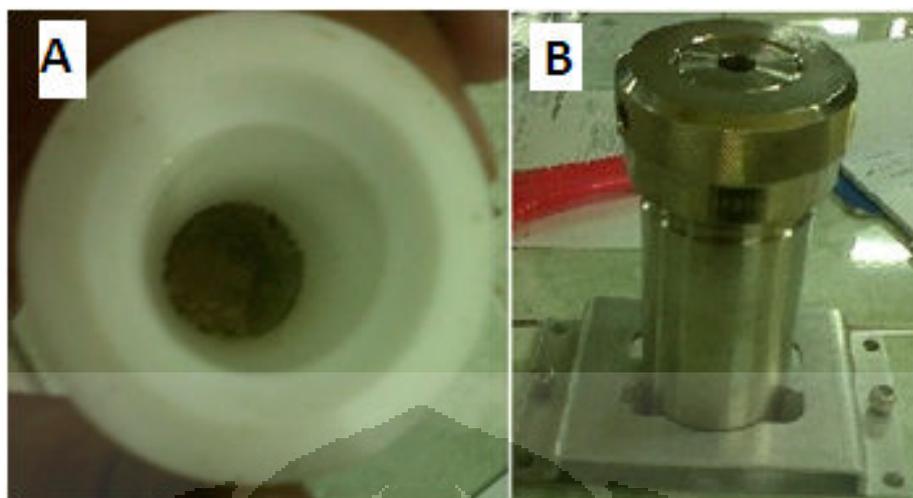
Sampel sol–gel dan serbuk P-25 dilarutkan dalam kedalam *beaker glass* berisi 30 ml NaOH 10 M kemudian diaduk dengan *magnetic stirring* selama ± 1 jam. Setelah proses pengadukan, diperoleh larutan kental berwarna putih yang mirip seperti susu (*milky suspension*). Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Niu dkk. [40], penampakan larutan kental berwarna putih susu yang dihasilkan dari pencampuran antara nanopartikel TiO₂ serbuk P-25 dengan larutan NaOH mengindikasikan bahwa telah terjadi pencampuran yang merata antara keduanya. Namun untuk sampel nanopartikel TiO₂ sol–gel ketika pengadukan dihentikan beberapa menit kemudian partikel mengendap, berbeda dengan P-25 yang masih tetap berwarna putih sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4. 14. Kondisi larutan (a) campuran nanopartikel TiO₂ hasil sol–gel dan larutan NaOH, (b) mengendap setelah di diamkan beberapa saat

4.7 Hasil Hidrotermal

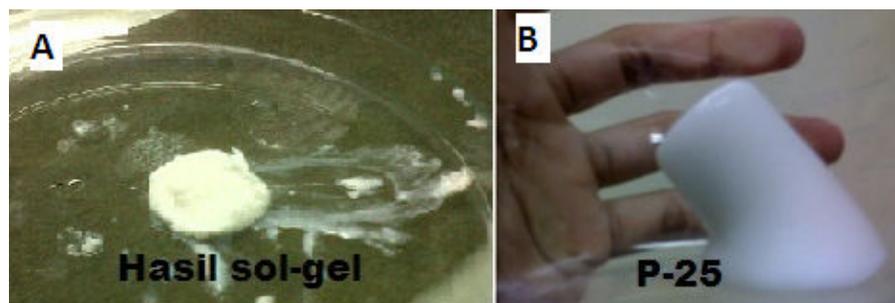
Proses hidrotermal dilakukan pada temperatur 150°C selama 24 jam dengan menggunakan *Teflon-lined autoclave*. Larutan berwarna putih susu (*milky suspension*) hasil pencampuran nanopartikel TiO₂ dan NaOH 10 M tersebut dituang ke dalam *teflon-lined*. Selanjutnya *teflon-lined* yang telah berisi larutan tersebut dimasukkan kedalam *autoclave* dan disegel sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.15. Setelah *autoclave* tersegel rapat, selanjutnya dimasukkan ke dalam oven untuk proses hidrotermal.



Gambar 4. 15. (a) *Teflon-line* , (b) *autoclave* yang telah tersegel

Setelah proses hidrotermal selesai, terlebih dahulu *autoclave* yang masih tersegel tersebut dikeluarkan dari oven dan didinginkan pada temperatur ruang selama ± 2 jam. Sesaat setelah proses hidrotermal selesai, panas dan tekanan yang ada di dalam *autoclave* masih cukup tinggi sehingga memberikan tekanan pada segel. Untuk itu proses pendinginan diperlukan agar tekanan didalam *autoclave* berkurang dan memungkinkan untuk membuka segel. Hasil yang diperoleh setelah proses hidrotermal tidak lagi berupa fasa larutan sebagaimana ketika pencampuran, akan tetapi berupa material lumpur berwarna putih untuk sampel P-25, sedangkan sampel nanopartikel sol-gel berupa endapan putih pada dasar *teflon-lined* dengan sisa larutan di atas.

Untuk kondisi sampel P-25 yang berupa lumpur berwarna putih, hasil ini serupa dengan apa yang diperoleh oleh Ferreira dkk. ketika memfabrikasi *nanotubes* [29]. Pada penelitian tersebut, mereka melakukan proses hidrotermal terhadap 2 gram serbuk TiO_2 (anatase) ke dalam 60 mL NaOH 10 M, pada temperatur $170\text{ }^\circ\text{C}$ selama 170 jam. Setelah proses hidrotermal dilakukan, *milky suspension* yang dituangkan kedalam *teflon-lined* didapati telah berubah menjadi lumpur putih (*white mud*). Sedangkan untuk sampel nanopartikel hasil sol-gel terbentuk endapan putih yang lebih padat di dasar *teflon-lined*. Perbandingan kondisi sampel sol-gel dan P-25 setelah proses hidrotermal dapat dilihat pada Gambar 4.16.

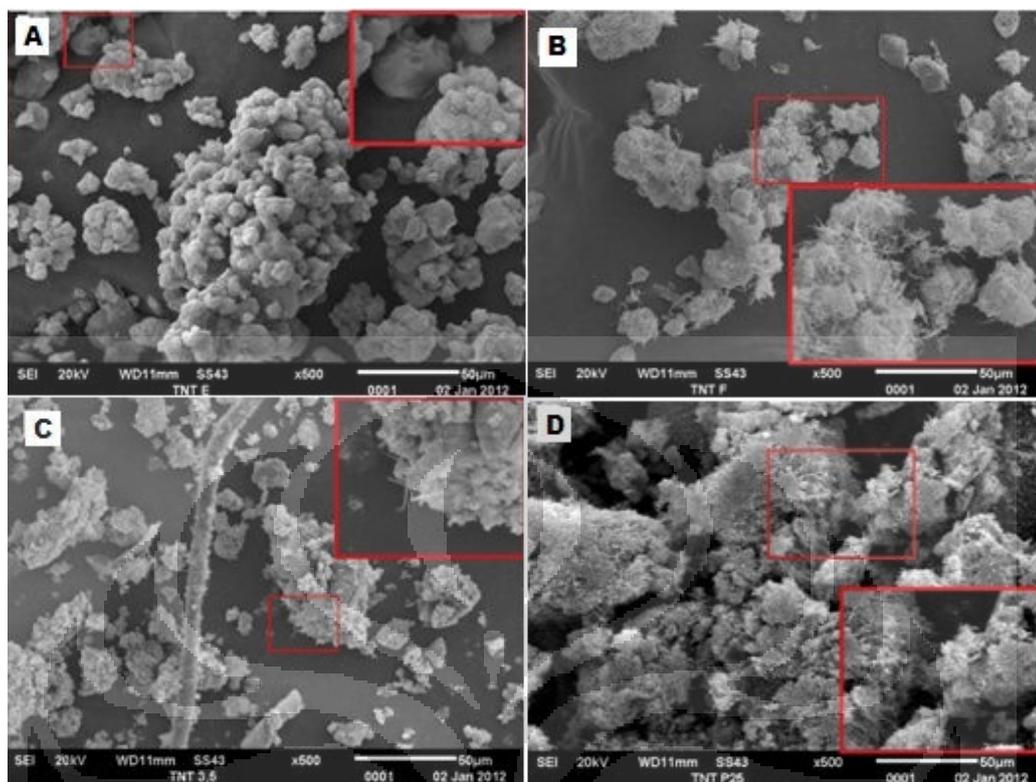


Gambar 4.16. kondisi hasil proses hidrotermal (a) prekursor nanopartikel TiO_2 sol-gel, (b) serbuk TiO_2 P-25

Berdasarkan Gambar 4.16 di atas, terlihat untuk sampel P-25 terbentuk lumpur putih yang lebih banyak dari pada sampel nanopartikel sol-gel. Hal ini merupakan indikasi awal bahwa sampel nanopartikel sol-gel memiliki kerapatan yang lebih tinggi dibandingkan sampel P-25. Perbedaan kerapatan tersebut mengindikasikan bahwa sampel P-25 telah memiliki struktur berongga (*tube*) lebih banyak dibandingkan endapan sampel nanopartikel hasil sol-gel. Untuk mengkonfirmasi hal tersebut diperlukan pengujian SEM terhadap ke-empat sampel. Sebelum melakukan uji SEM endapan putih dan lumpur putih tersebut perlu dinetralisir terlebih dahulu. Proses netralisir dapat dilakukan dengan mencuci endapan dengan *aquades* kemudian dilanjutkan dengan melarutkan endapan kedalam HCl 0,1 M dan diaduk hingga $\text{pH} \pm 7$. Setelah $\text{pH} \pm 7$, endapan kemudian dikeringkan ke dalam oven pada temperatur 60°C selama ± 15 jam.

4.8 Hasil Uji SEM

Untuk membuktikan hipotesis bahwa *nanotube* TiO_2 dapat difabrikasi dengan bahan dasar nanopartikel TiO_2 hasil sintesis metode sol-gel, karakterisasi dengan menggunakan mikroskop elektron perlu dilakukan. Hal ini bertujuan pula untuk mengetahui adakah korelasi antara jenis prekursor yang digunakan sesuai Tabel 4.4 dan karakteristik *nanotube* yang dihasilkan. Hasil SEM ke-empat sampel ditunjukkan pada Gambar 4.17.



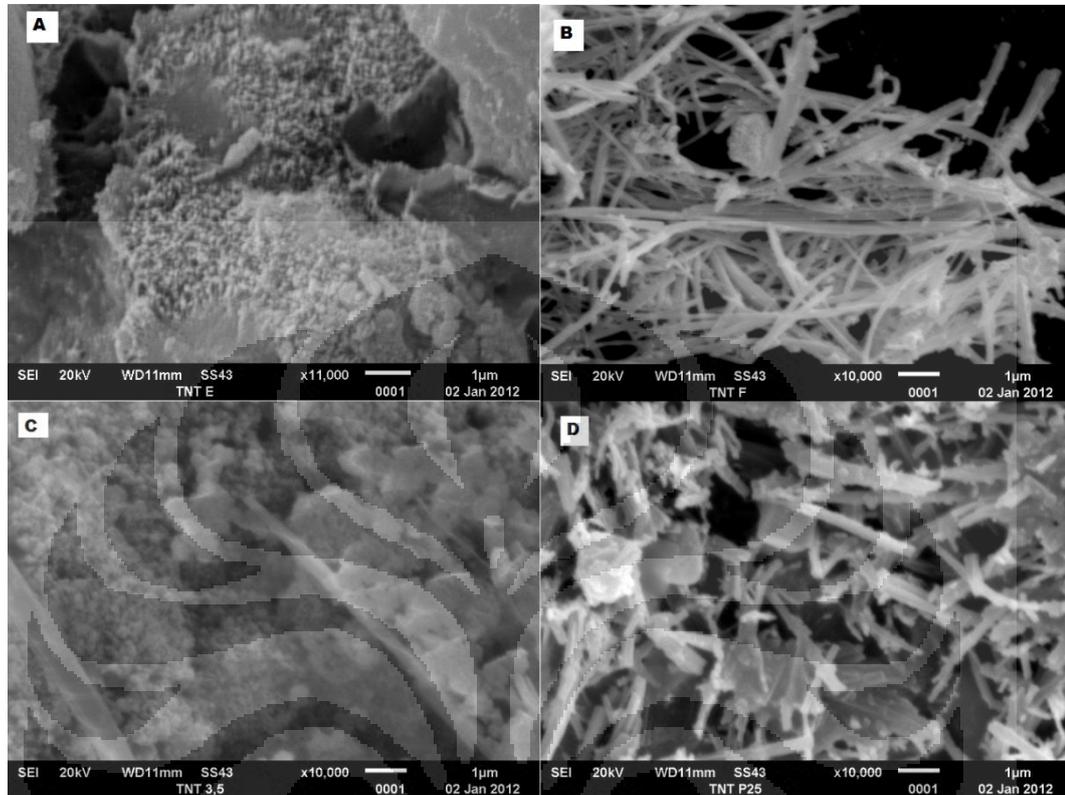
Gambar 4. 17. Hasil SEM sampel A, B, C dan D dengan perbesaran 500X

Tabel 4. 4 Prekursor yang digunakan pada proses fabrikasi *nanotube*

Sampel	R_w	Ukuran Kristalit [nm]
A	0.85	3,916
B	2.00	5,272
C	3.50 (gel)	4,726
D	P-25	22,843

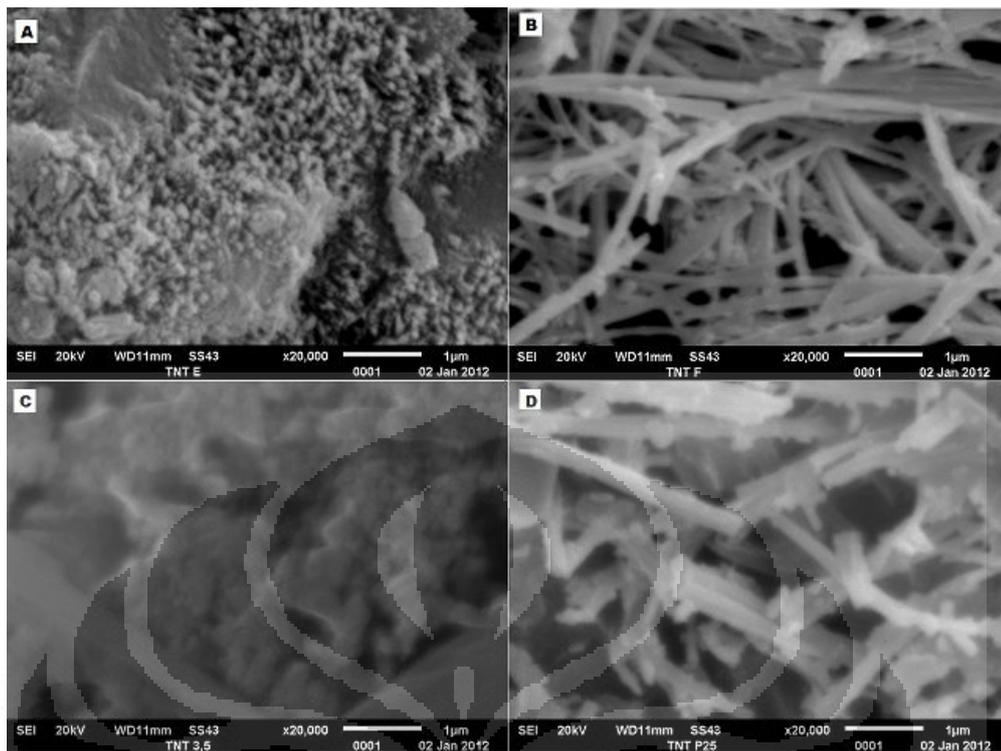
Sampel A,B,C merupakan sampel hasil sintesis sol-gel yang telah mengalami perlakuan anil. Sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.17. di atas, hasil SEM dengan perbesaran 500X untuk ke-empat sampel (A, B, C dan D) menunjukkan morfologi yang sangat berbeda satu sama lain. Untuk sampel A ($R_w = 0.85$) tidak terlihat sama sekali adanya morfologi seperti serabut, justru terlihat jelas masih berupa gumpalan partikel (*agglomerat*). Pada sampel C ($R_w = 3.50$ gel) pada inset kanan atas terlihat ada morfologi seperti serabut, tetapi jumlahnya terlampau sedikit. Sedangkan untuk sampel B ($R_w = 2.00$) dan D (P-25) terlihat jelas adanya morfologi berserabut, keberadaan morfologi seperti serabut merupakan indikasi awal keberadaan struktur *tube*. Untuk mempermudah interpretasi, dilakukan

perbesaran lebih lanjut beberapa kali yaitu sebesar 10.000 kali, 20.000 kali dan 45.000 kali sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 4.18., 4.19. dan 4.20.

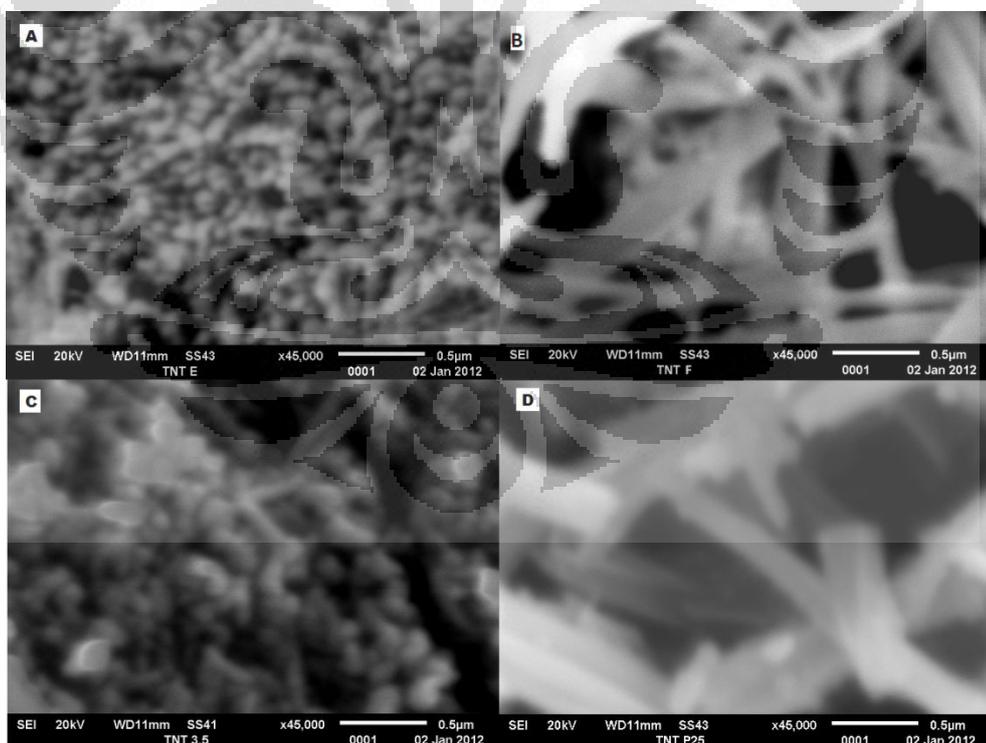


Gambar 4. 18. Hasil SEM sampel A, B, C dan D dengan perbesaran **10000X**

Dari hasil pengamatan dengan perbesaran 10.000 kali, didapati untuk sampel B dan D jelas terlihat adanya struktur memanjang yang bisa berupa *tube*, *rod* atau *ribbon*. Untuk menentukan apakah struktur yang terbentuk berupa *tube*, maka pengamatan lebih lanjut perlu dilakukan. Sedangkan untuk sampel A dan C, kedua hasil SEM masih belum menunjukkan adanya struktur berserabut.



Gambar 4. 19. Hasil SEM sampel A, B, C dan D pada perbesaran 20000X



Gambar 4. 20. Hasil SEM sampel A, B, C dan D pada perbesaran 45000X

Berdasarkan pengamatan pada Gambar 4.19 dan Gambar 4.20, belum dapat dipastikan bahwa struktur yang terlihat pada sampel B dan D adalah struktur berongga. Untuk memastikan hal tersebut pengamatan dengan TEM perlu dilakukan, namun pada penelitian ini tidak dilakukan pengujian dengan TEM karena pertimbangan lamanya waktu pengujian.

Pada sampel A dan C mulai terlihat morfologi seperti kapsul pada perbesaran 45.000 kali. Hal ini mengindikasikan kemungkinan *nanotube* mulai terbentuk, tetapi tidak berjalan dengan baik. Kondisi yang terjadi pada sampel A dan C terjadi kemungkinan akibat tekanan yang diberikan pada saat proses hidrotermal kurang mencukupi. Sebagaimana diketahui, proses hidrotermal sangat bergantung terhadap temperatur dan tekanan yang dihasilkan saat proses. Tekanan yang dihasilkan di dalam *autoclave* disebabkan oleh uap larutan yang akan mengisi ruang *autoclave*, semakin banyak larutan yang menjadi uap, tekanan di dalam *autoclave* semakin besar. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Poudel dkk. [41], rasio volume larutan yang dituang terhadap volume *autoclave* (fraksi pengisian) turut menentukan kristalinitas dari *nanotubes* yang dihasilkan. Poudel dkk. menggunakan fraksi pengisian sebesar 50% dan 84% dan didapati bahwa fraksi pengisian sebesar 84% memberikan kristalinitas yang lebih baik dibandingkan dengan 50%. Untuk teknik hidrotermal dengan bahan dasar serbuk berukuran nano maka sebaiknya dilakukan fraksi pengisian lebih dari 90%, hal ini dikarenakan material berukuran nano membutuhkan tekanan lebih besar dibandingkan material berukuran mikro untuk terbentuknya *nanotube* [41]. Pada penelitian ini, *autoclave* yang digunakan memiliki volume 45 ml sedangkan NaOH yang digunakan sebanyak 30 ml. Ini berarti fraksi pengisian yang telah dilakukan hanya sebesar 66,7%. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Poudel dkk. [41], fraksi pengisian pada proses hidrotermal yang telah dilakukan belum memadai untuk mendorong terbentuknya *nanotube*.

Adapun untuk sampel B dan D terlihat telah terbentuk struktur berserabut. Hal ini terjadi kemungkinan akibat perbedaan ukuran kristalit dari ke-empat prekursor yang digunakan. Sebagaimana diketahui, material dasar berupa serbuk TiO₂

anatase ketika direaksikan dengan NaOH akan cenderung membentuk produk *lamellar*. Perubahan struktur 3D (partikel) dari prekursor membentuk *lamellar* (2D) terjadi akibat adanya serangan unsur alkalin (NaOH) terhadap struktur kristal dari anatase [32-33]. Secara umum telah diakui bahwa selama perlakuan dengan menggunakan konsentrasi NaOH, beberapa ikatan Ti–O–Ti dari prekursor TiO₂ mengalami pemutusan rantai membentuk struktur lanjutan yang mengandung Ti–O–Na dan Ti–OH, mengakibatkan pembentukan formasi dari potongan-potongan *lamellar*. Dengan semakin besarnya ukuran kristalit, kecenderungan produk *lamellar* yang dihasilkan tentu akan semakin banyak dan lebar yang pada tahap selanjutnya akan menggulung membentuk *nanotube*. Hal ini menunjukkan bahwa untuk ukuran kristalit yang lebih besar memungkinkan terbentuknya struktur *tube* dimana keberadaan NaOH pada saat sintesis akan menyerang kisi kristal dari *anatase* yang kemudian berubah menjadi lembaran dan akhirnya akan menggulung. Dengan kata lain, semakin besar ukuran kristalit, lebih memungkinkan didapati lembaran-lembaran hasil pemotongan ikatan Ti–O–Ti oleh NaOH dengan ukuran yang lebih luas sehingga mendorong pada proses terbentuknya sktruktur *tube* yang lebih mudah dan memungkinkan diperoleh ukuran *tube* yang lebih besar. Setelah dilakukan pengukuran diameter dari *tube* pada sampel B dan D dan besar ukuran kristalit telah diketahui, diperoleh besar diameter sampel B dan D seperti yang diperlihatkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4. 5. Ukuran kristalit prekursor dan diameter tube yang dihasilkan

Prekursor	Ukuran Kristalit [nm]	Diameter Tube [nm]
R _w = 2.00	5,272	115–269
P-25	22,843	178–384

Pada Tabel 4.5. di atas besar ukuran kristalit sampel B (R_w = 2.00) 5,272 nm dan besar diameter *tube* berkisar antara 115–269 nm, sedangkan sampel D (P-25) dengan ukuran kristalit 22,843 nm memperlihatkan diameter *tube* sebesar 178–384 nm. Hal ini memperkuat bahwa besar ukuran kristalit prekursor yang digunakan digunakan mempengaruhi besar diameter *tube* yang dihasilkan.

BAB 5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan diambil kesimpulan sebagai berikut.

1. Variasi R_w berpengaruh terhadap tingkat kristalinitas dan besar ukuran kristalit yang terbentuk. Variasi R_w hasil pengeringan menunjukkan ukuran kristalit yang bervariasi pada sampel dengan $R_w = 3.50$ cair sebesar 4.895 nm, $R_w = 2.00$ sebesar 4.153 nm, $R_w = 3.50$ gel sebesar 3.916 nm dan $R_w = 0.85$ sebesar 3.187 nm.
2. Perlakuan termal lanjut berupa anil dan pasca-hidrotermal memberikan pengaruh yang cukup berarti terhadap peningkatan rata-rata ukuran kristalit semua sampel. Hasil pengujian difraksi sinar-X menunjukkan bahwa sampel hasil proses pasca-hidrotermal memberikan peningkatan ukuran kristalit nanopartikel TiO_2 yang lebih tinggi dibandingkan sampel hasil proses anil dan pengeringan dengan nilai besar ukuran kristalit hasil pasca-hidrotermal pada sampel $R_w = 3.50$ cair sebesar 8.566 nm, $R_w = 2.00$ sebesar 6.853 nm, $R_w = 3.50$ gel sebesar 7.614 nm dan $R_w = 0.85$ sebesar 6.527 nm.
3. Nanopartikel TiO_2 hasil anil dengan $R_w = 2.00$ dapat difabrikasi dengan baik menjadi *nanotube* TiO_2 berdiameter berkisar antara 115–269 nm dengan menggunakan teknik hidrotermal pada temperatur 150°C dalam larutan NaOH 10M selama 24 jam.
4. Variasi penggunaan bahan dasar (prekursor) dan fraksi pengisian (perbandingan larutan campuran serbuk nano dan NaOH terhadap volume *autoclave*) saat pembuatan *nanotube* memberikan pengaruh yang berarti terhadap morfologi dan tingkat keberhasilan pembentukan *nanotube*.

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

1. Sintesis *nanotube* berbahan dasar nanopartikel TiO_2 hasil sol–gel sebaiknya dengan dilakukan dengan fraksi pengisian larutan campuran NaOH dan nanopartikel TiO_2 terhadap volume autoclave sebesar 100%.
2. Perlu dilakukan karakterisasi TEM untuk memastikan bahwa struktur yang terbentuk berupa tabung berongga bukan batang (*rod*) serta untuk mengetahui diameter dan panjang *nanotube* yang terbentuk secara lebih seksama.
3. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh nanostruktural dari *nanotube* TiO_2 dan nanopartikel TiO_2 terhadap sifat-sifat elektronik fundamental berupa energi celah pita dan tingkat absorpsi pada spektrum cahaya tampak dan ultraviolet sebagai upaya peningkatan efisiensi kinerja divais DSSC.

DAFTAR PUSTAKA

1. Flores, I.C., et al., *Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **189**(2-3): p. 153-160.
2. Wongcharee, K. and V. Meeyoo, *Improvement of TiO₂ properties for dye-sensitized solar cell by hydrothermal and sol-gel processes*, in *Technology and Innovation for Sustainable Development Conference*. 2008: Khon Kaen University, Thailand. p. 485-488.
3. Kasuga, T., *Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties*. Thin Solid Films, 2006. **496**(1): p. 141-145.
4. Li, X.D., D. W.Zhang, S.Chen, Z. A.Wang, Z.Sun, X. J.Yin, S. M.Huang, *Enhancing efficiency of dye-sensitized solar cells by combining use of TiO₂ nanotubes and nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **124**(1): p. 179-183.
5. A. H. Yuwono, Badrul Munir, Alfian Ferdiansyah, Arif Rahman, Wulandari Handini, *Dye Sensitized Solar Cell with Conventionally Annealed and Post-hydrothermally Treated Nanocrystalline Semiconductor Oxide TiO₂ Derived from Sol-Gel Process*. Makara Teknologi, 2010. **14**(2): p. 53-60.
6. Ngamsinlapasathian Supachai, S.S., Pavasupree Sorapong, Kitiyanan Athapol, Sreethawong Thammanoon, Suzuki Yoshikazu, Yoshikawa Susumu, *Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **164**(1-3): p. 145-151.
7. Yong Nian Tan, Chung Leng Wong, Abdul Rahman Mohamed, *An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants* School of Chemical Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia: Pulau Pinang. p. 3-4.
8. Wenjiang Li, T.F., Fei Xie, Shaofeng Yu, Sailing He, *The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability*. Materials Letters, 2007. **61**(3): p. 730-735.
9. R. H. J. Hannink, A. J. Hill, *Nanostructure control of materials*. 2006, Woodhead Publishing and Maney Publishing: Cambridge. p. 319.
10. Hardin, B.E., *Behind the Scenes of "Sunny Memories"*. 2010, Stanford University: San Francisco.

11. Alivov, Y. and Z.Y. Fan, *A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles*. Nanotechnology, 2009. **20**(40): p. 405610.
12. Tsai, C.-C. and H. Teng, *Nanotube Formation from a Sodium Titanate Powder via Low-Temperature Acid Treatment*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3434-3438.
13. Nguyen-Phan, T.-D. and E.W. Shin, *Morphological effect of TiO₂ catalysts on photocatalytic degradation of methylene blue*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011. **17**(3): p. 397-400.
14. Chen-Chi Wang, Jackie Y. Ying, *Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(11): p. 3113-3120.
15. Karami, A., *Synthesis of TiO₂ Nano Powder by the Sol-Gel Method and Its Use as a Photocatalyst*. JOURNAL OF THE Iranian Chemical Society 2010. **7**.
16. Hari Singh Nalwa, M.Sc, Ph.D., *Nanostructured Materials and Nanotechnology*. 2000, Academic Press California. p. 2.
17. Mingwei Chen, En Ma, and Kevin Hemker *Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals*, in *Nanomaterials Handbook*. 2006, Taylor & Francis Group.
18. Yuwono, A.H., *Teknik Sintesis Bottom-Up: Fabrikasi Nanopartikel Oksida Inorganik dengan Proses Sol–Gel dan Surfactant Templating*, in *Workshop MNI*. 2010, Dept.Metalurgi & Material-University of Indonesia.
19. Ferdiansyah, A., *Aplikasi Lapisan Tipis Titanium Dioksida (TiO₂) sebagai Agen Pembersih Mandiri pada Panel Kaca Bangunan*, in *Teknik Metalurgi dan Material*. 2009, Universitas Indonesia: Depok.
20. Skandan, G. and A. Singhal, *Perspectives on the Science and Technology of Nanoparticle Synthesis*, in *Nanomaterials Handbook*. 2006, Taylor & Francis Group. p. 11.
21. Akhmad Herman Yuwono, N.S.P., Sri Harjanto, Slamet, Wahyu Bambang Widayatno, Nurul Taufiqu Rochman, *Investigasi Pertumbuhan Nanopartikel TiO₂ dalam Proses Sol-Gel dan Perlakuan Lanjutan Pengeringan-Anil-Pasca Hidrotermal*, in *Seminar Nasional Metalurgi dan Material (SENAMM)*. 2010, Departemen Teknik Metalurgi & Material FTUI dan Pusat Penelitian Fisika-LIPI: UNTIRTA.
22. Pujiyanto, T.H., *Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Temperatur Anil terhadap Struktur Nano dan Tingkat Kristalinitas TiO₂*

Nanotubes in Teknik Metalurgi dan Material 2009, Universitas Indonesia: Depok.

23. *Sol-gel methods*. 5 Januari 2012; Available from: http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf.
24. Zhang, D.R., Kim, Chang Woo, Kang, Young Soo, *A Study on the Crystalline Structure of Sodium Titanate Nanobelts Prepared by the Hydrothermal Method*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(18): p. 8294-8301.
25. Maiyalagan, T., B. Viswanathan, and U.V. Varadaraju, *Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method*. Bulletin of Materials Science, 2006. **29**(7): p. 705-708.
26. T Kasuga, M.H., Akihiko Hoson, Toru Sekino, Koichi Niihara, *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir, 1998. **14**(12): p. 3160-3163.
27. Ou, H.-H. and S.-L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*. Separation and Purification Technology, 2007. **58**(1): p. 179-191.
28. Ferdiansyah, A., *Fabrikasi Nanotubes TiO₂ Dengan Tingkat Nanokristalinitas Tinggi untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna Melalui Teknik Hidrotermal*, in *Teknik Metalurgi dan Material FTUI*. 2011, Universitas Indonesia: Depok.
29. Ferreira, O.P., et al., *Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. **17**: p. 393-402.
30. Yuan, Z.-Y. and B.-L. Su, *Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 173-183.
31. Wang, Y.Q., Hu, G. Q., Duan, X. F., Sun, H. L., Xue, Q. K., *Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2002. **365**(5-6): p. 427-431.
32. Seo, H.-K., et al., *A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(11): p. 1533-1539.
33. Yao, B.D., et al., *Formation mechanism of TiO₂ nanotubes*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(2).

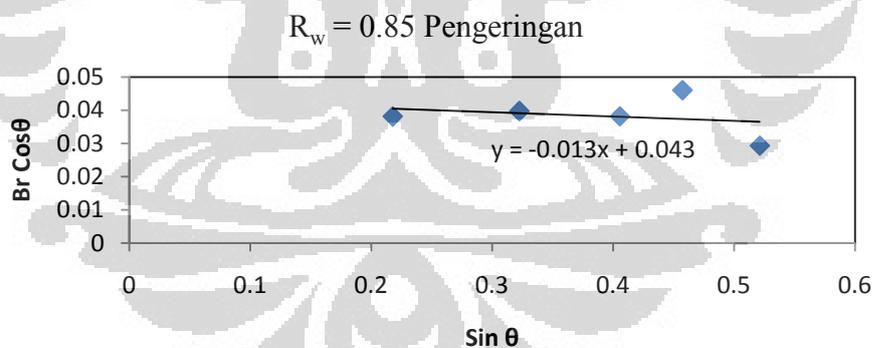
34. Wang, W., et al., *A study on the growth and structure of titania nanotubes*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(2): p. 417-422.
35. Jaya, D.M.N., *SEM*, in *Materials Characterization 2*. 2005, Departemen Teknik Metalurgi dan Material: Depok.
36. *The Electron Microscope*. [cited 2011 26 Desember]; Available from: <http://www.physchem.co.za/>.
37. [cited 2012 20 Januari]; Available from: Arindhaprimesti.blogspot.com.
38. Jang-Yul Kim, T.S., Dong Jin Park, Shun-Ichiro Tanaka, *Morphology modification of TiO₂ nanotubes by controlling the starting material crystallite size for chemical synthesis*. J Nanopart Res, 2010.
39. Scott A Speakman, P.D., *Estimating Crystallite Size Using XRD*, MIT Center for Materials Science and Engineering.
40. Niu, L., et al., *Titanate nanotubes: preparation, characterization, and application in the detection of dopamine*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(5): p. 1510-1514.
41. Poudel, B., et al., *Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires*. Nanotechnology, 2005. **16**(9): p. 1935-1940.

Lampiran 1. Perhitungan Besar Ukuran Kristalit Sampel Hasil Proses Sol-gel

Dari pengolahan data dengan menggunakan peakfit akan diperoleh nilai 2θ dan FWHM (*full width at half maximum*) atau *boardening* (B). Nilai 2θ dan B tersebut masih berada dalam $^\circ$ (derajat). Untuk perhitungan, kedua hasil tersebut harus dirubah ke dalam *radian*. Nilai *Bins* (pelebaran *instrument* diketahui 0.003578 (radian). Nilai Br didapat dari $\sqrt{B^2 - Bins^2}$ Kemudian hasil perhitungan pada kolom $\sin \Theta$ dan $Br \cos \Theta$ diplot dalam sebuah grafik untuk dicari persamaan linear grafik tersebut, yaitu $y = m x \pm C$. Besarnya ukuran kristalit diperoleh dari perhitungan $t = (kx\lambda)/C$. Dengan t adalah ukuran kristalit, nilai $k = 0,89$ dan $\lambda = 0,154 \times 10^{-9}$.

Tabel L1.1. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 0.85$ pengeringan

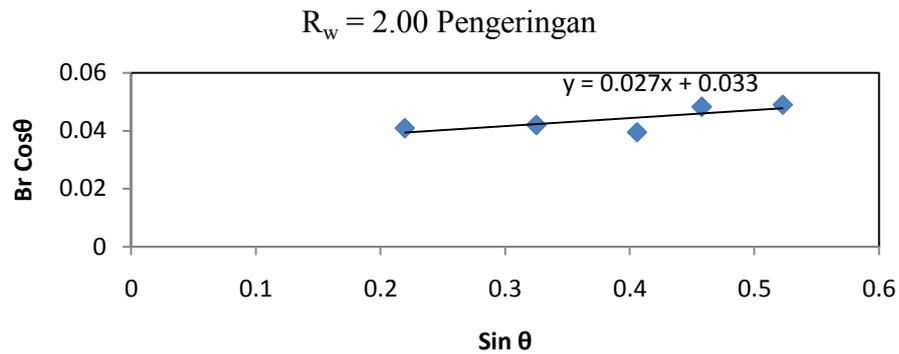
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	$Br \cos \Theta$
1	0.039216	0.039053	0.219504279	0.976006	0.217746	0.038116
2	0.042118	0.041966	0.328186603	0.946628	0.322327	0.039726
3	0.041884	0.041731	0.417385853	0.914152	0.405372	0.038149
4	0.051886	0.051762	0.474765142	0.8894	0.45713	0.046037
5	0.034513	0.034327	0.548051527	0.853541	0.521025	0.029299



Gambar L1.1. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 0.85$ pengeringan

Tabel L1. 2. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 2.00$ pengeringan

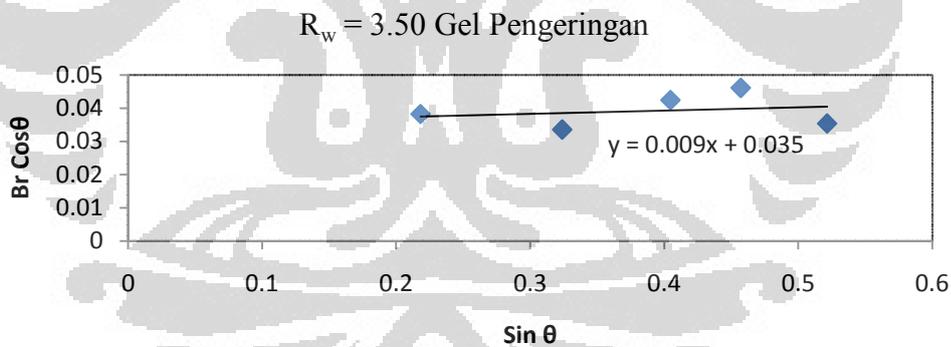
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	$Br \cos \Theta$
1	0.042093	0.04194	0.221481	0.975573	0.219675	0.040916
2	0.044576	0.044432	0.331088	0.945689	0.325072	0.042019
3	0.043411	0.043264	0.417919	0.913935	0.40586	0.03954
4	0.054423	0.054306	0.47538	0.889119	0.457676	0.048284
5	0.057556	0.057444	0.549963	0.852544	0.522656	0.048974



Gambar L1.2. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 2.00$ pengeringan

Tabel L1.3. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Gel pengeringan

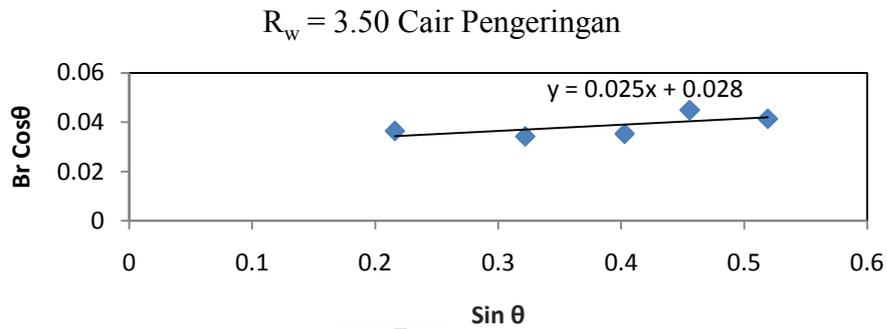
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	cos Θ	sin Θ	Br cos Θ
1	0.039287	0.039124	0.219784928	0.975944	0.21802	0.038183
2	0.035594	0.035413	0.329673299	0.946148	0.323734	0.033506
3	0.046475	0.046337	0.416496467	0.914512	0.404559	0.042375
4	0.051894	0.051771	0.474614799	0.889469	0.456996	0.046049
5	0.041561	0.041406	0.548484752	0.853316	0.521395	0.035333



Gambar L1.3. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Gel pengeringan

Tabel L1.4. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Cair pengeringan

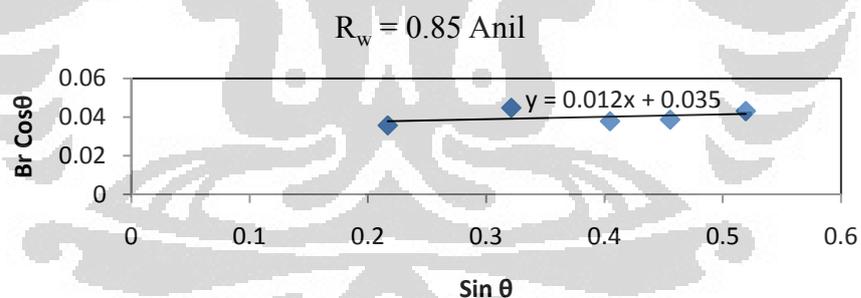
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	cos Θ	sin Θ	Br cos Θ
1	0.03755	0.037379	0.217815043	0.976372	0.216097	0.036496
2	0.036387	0.03621	0.327909151	0.946718	0.322064	0.034281
3	0.038785	0.038619	0.414654219	0.915256	0.402873	0.035346
4	0.050625	0.050499	0.473298433	0.89007	0.455825	0.044947
5	0.048589	0.048457	0.545992987	0.854612	0.519267	0.041412



Gambar L1.4. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Cair pengeringan

Tabel L1.5. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 0.85$ anil

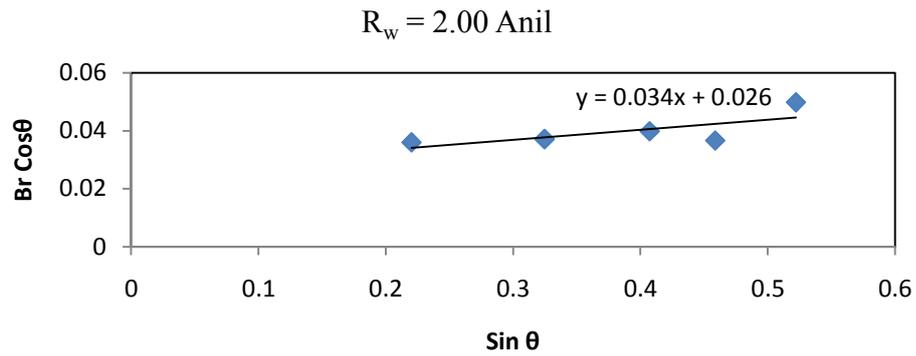
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	Br $\cos \Theta$
1	0.036721	0.036546	0.218367455	0.976252	0.216636	0.035678
2	0.047375	0.04724	0.326807953	0.947072	0.321022	0.04474
3	0.041491	0.041336	0.416500095	0.91451	0.404562	0.037802
4	0.043566	0.043419	0.47283943	0.890279	0.455416	0.038655
5	0.050502	0.050375	0.546144694	0.854533	0.519397	0.043047



Gambar L1.5. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 0.85$ anil

Tabel L1.6. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 2.00$ anil

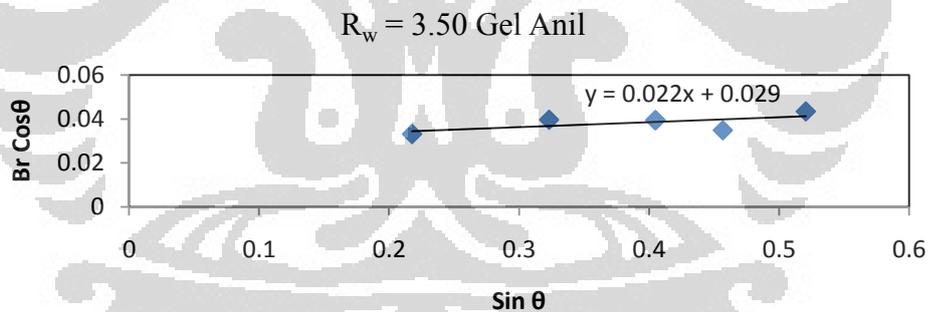
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	Br $\cos \Theta$
1	0.037056	0.036883	0.221998	0.97546	0.220179	0.035978
2	0.039405	0.039243	0.330667	0.945826	0.324674	0.037117
3	0.043705	0.043558	0.41941	0.913329	0.407221	0.039783
4	0.041348	0.041193	0.476536	0.888589	0.458704	0.036604
5	0.058461	0.058351	0.549324	0.852878	0.52211	0.049767



Gambar L1.6. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 2.00$ anil

Tabel L1.7. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Gel anil

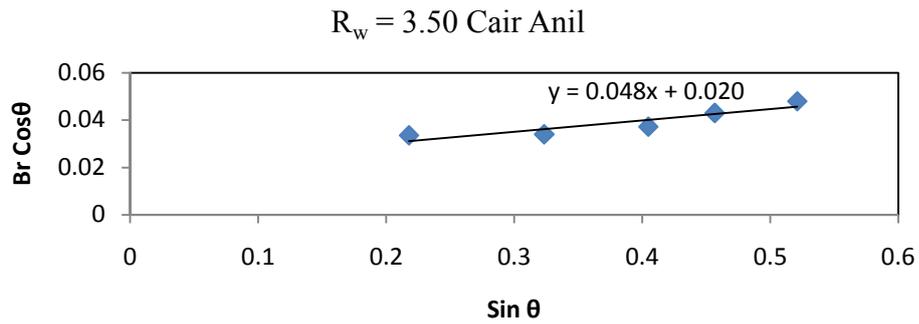
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	Br $\cos \Theta$
1	0.034199	0.034011	0.219411624	0.976026	0.217655	0.033196
2	0.042109	0.041957	0.328930286	0.946388	0.323031	0.039707
3	0.043315	0.043167	0.416791781	0.914392	0.404829	0.039472
4	0.039413	0.03925	0.474204199	0.889656	0.456631	0.034919
5	0.050981	0.050856	0.547362817	0.8539	0.520437	0.043426



Gambar L1.7. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Gel anil

Tabel L1.8. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Cair anil

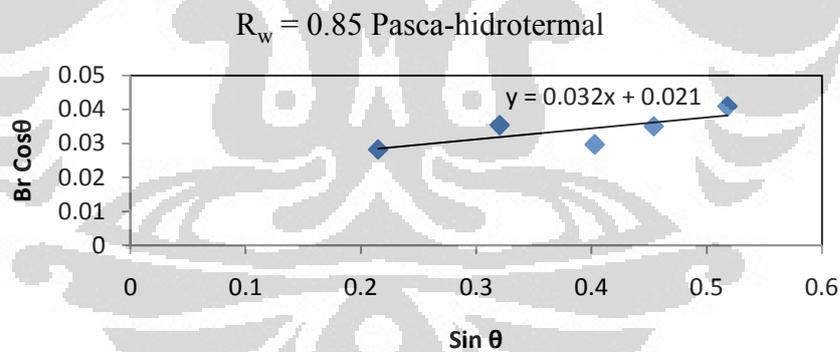
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	Br $\cos \Theta$
1	0.03454	0.034354	0.219533872	0.975999	0.217775	0.033529
2	0.036098	0.03592	0.329378713	0.946243	0.323455	0.033989
3	0.040806	0.040649	0.416830327	0.914377	0.404864	0.037169
4	0.048431	0.048299	0.474340161	0.889594	0.456752	0.042967
5	0.056234	0.05612	0.54831114	0.853406	0.521247	0.047893



Gambar L1.8. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Cair anil

Tabel L1.9. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 0.85$ pasca-hidrotermal

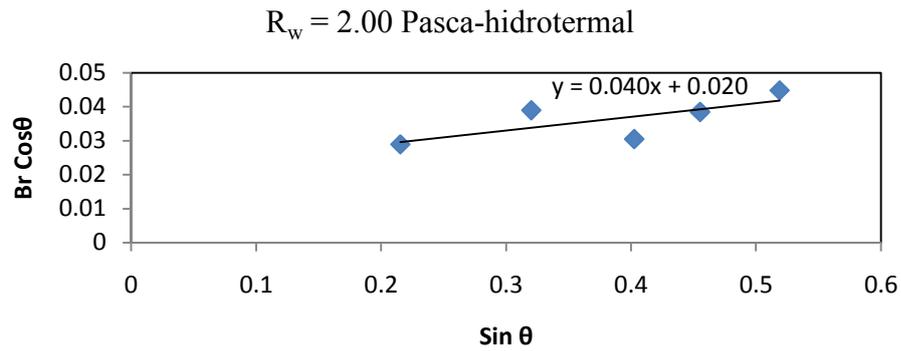
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	cos Θ	sin Θ	Br cos Θ
1	0.029101	0.02888	0.216535235	0.976648	0.214847	0.028206
2	0.037521	0.03735	0.326004336	0.94733	0.32026	0.035383
3	0.032661	0.032465	0.414548031	0.915298	0.402776	0.029715
4	0.039484	0.039322	0.471220289	0.891015	0.453974	0.035036
5	0.047959	0.047825	0.544361127	0.855458	0.517872	0.040912



Gambar L1.9. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 0.85$ pasca-hidrotermal

Tabel L1.10. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 2.00$ pasca-hidrotermal

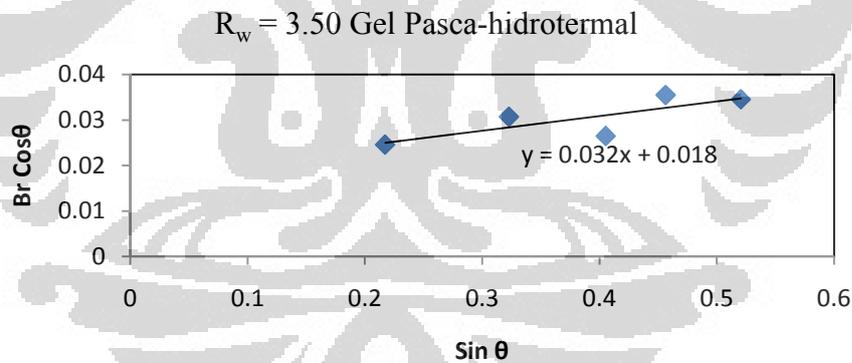
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	cos Θ	sin Θ	Br cos Θ
1	0.029809	0.029593	0.217019	0.976544	0.21532	0.028899
2	0.041252	0.041097	0.325779	0.947402	0.320047	0.038935
3	0.033444	0.033252	0.414283	0.915405	0.402534	0.030439
4	0.043335	0.043187	0.472598	0.890389	0.455201	0.038453
5	0.052525	0.052403	0.54549	0.854873	0.518837	0.044798



Gambar L1.10. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 2.00$ pasca-hidrotermal

Tabel L1.11. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Gel pasca-hidrotermal

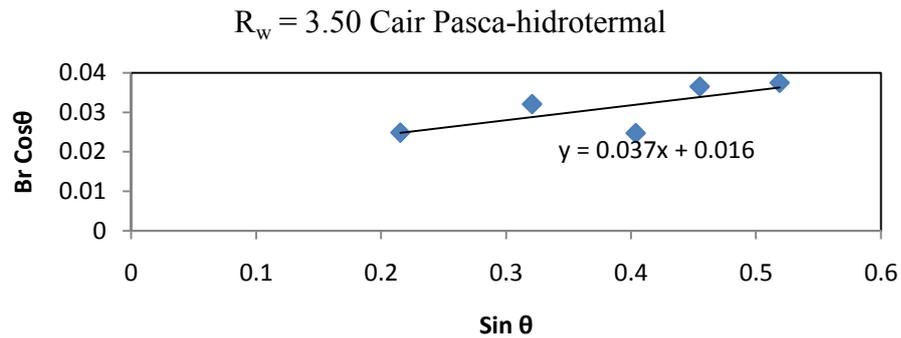
Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	Br $\cos \Theta$
1	0.025429	0.025176	0.21903267	0.976108	0.217286	0.024574
2	0.032617	0.03242	0.328779181	0.946437	0.322888	0.030683
3	0.029176	0.028956	0.417364207	0.914161	0.405352	0.02647
4	0.040011	0.039851	0.474032155	0.889735	0.456478	0.035457
5	0.040569	0.040411	0.547483784	0.853837	0.52054	0.034504



Gambar L1.11. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Gel pasca-hidrotermal

Tabel L1.12. Hasil *fitting* dan perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Cair pasca hidrotermal

Peak	B (rad)	Br	Θ (rad)	$\cos \Theta$	$\sin \Theta$	Br $\cos \Theta$
1	0.025678	0.025428	0.216965229	0.976555	0.215267	0.024832
2	0.034023	0.033834	0.326475842	0.947178	0.320707	0.032047
3	0.027254	0.027018	0.4155379	0.914899	0.403682	0.024719
4	0.041119	0.040963	0.472310239	0.89052	0.454945	0.036478
5	0.043924	0.043779	0.545484561	0.854876	0.518832	0.037425

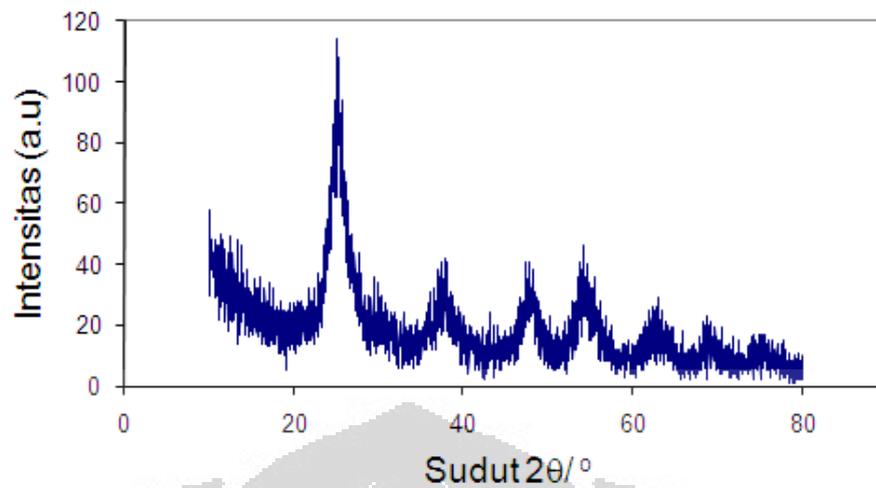


Gambar L1.12. Persamaan linear perhitungan besar kristalit sampel $R_w = 3.50$ Cair pasca-hidrotermal

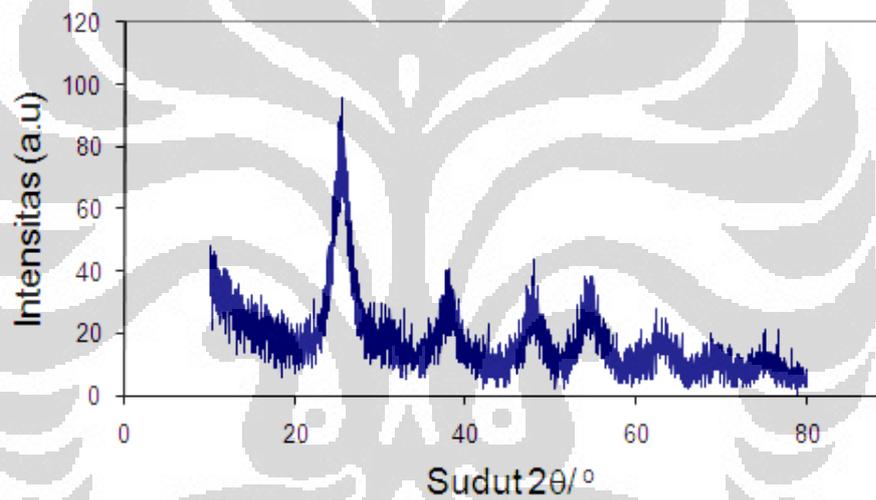
Tabel L1.13. Perhitungan besar ukuran kristalit

No	Sampel (R_w -Perlakuan)	Persamaan linear	C	K	λ [10^{-9} m]	Ukuran Kristalit [nm]
1	0.85-Pengeringan	$y = -0.013x + 0.043$	0.043	0.89	0.154	3.187
2	2.00-pengeringan	$y = 0.027x + 0.033$	0.033	0.89	0.154	4.153
3	3.50 Gel-pengeringan	$y = 0.009x + 0.035$	0.035	0.89	0.154	3.916
4	3.50 Cair-pengeringan	$y = 0.025x + 0.028$	0.028	0.89	0.154	4.895
5	0.85-anil	$y = 0.012x + 0.035$	0.035	0.89	0.154	3.916
6	2.00-anil	$y = 0.034x + 0.026$	0.026	0.89	0.154	5.272
7	3.50 Gel-anil	$y = 0.022x + 0.029$	0.029	0.89	0.154	4.726
8	3.50 Cair-anil	$y = 0.048x + 0.020$	0.02	0.89	0.154	6.853
9	0.85-pasca-hidrotermal	$y = 0.032x + 0.021$	0.021	0.89	0.154	6.527
10	2.00-pasca-hidrotermal	$y = 0.040x + 0.020$	0.02	0.89	0.154	6.853
11	3.50 Gel-pasca-hidrotermal	$y = 0.032x + 0.018$	0.018	0.89	0.154	7.614
12	3.50 Cair-pasca-hidrotermal	$y = 0.037x + 0.016$	0.016	0.89	0.154	8.566

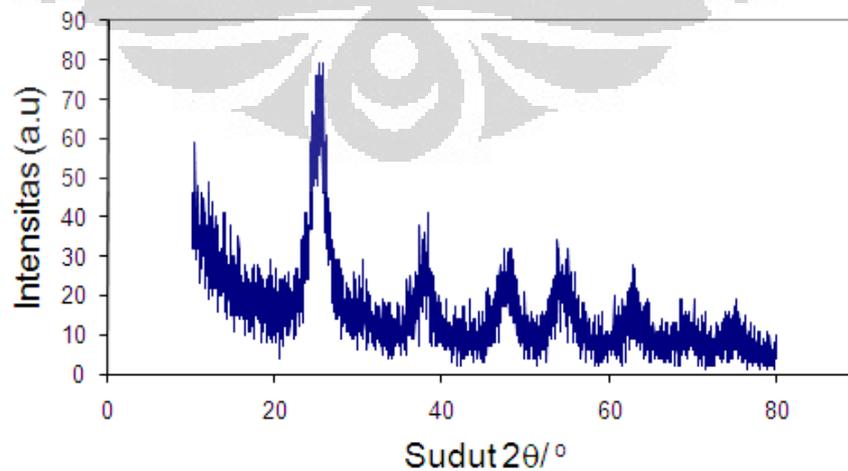
Difraktogram XRD masing-masing sampel dapat dilihat pada Gambar L1.13-L1.24 berikut



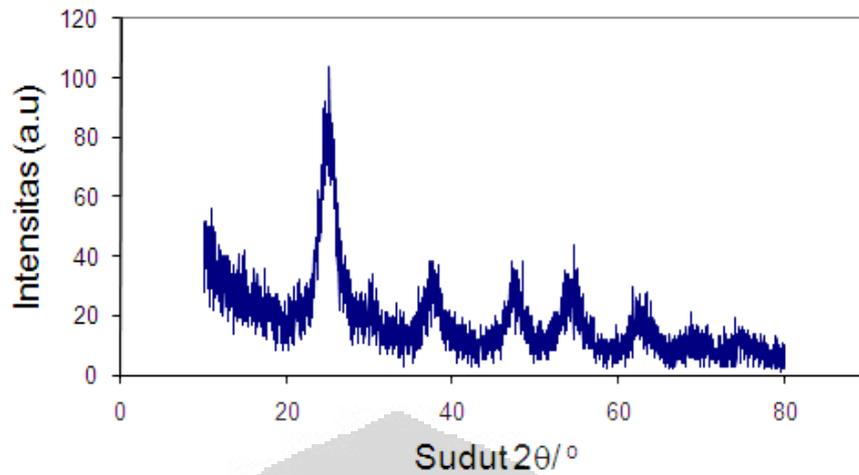
Gambar L1.13. Difraktogram XRD sampel $R_w = 0.85$ pengeringan



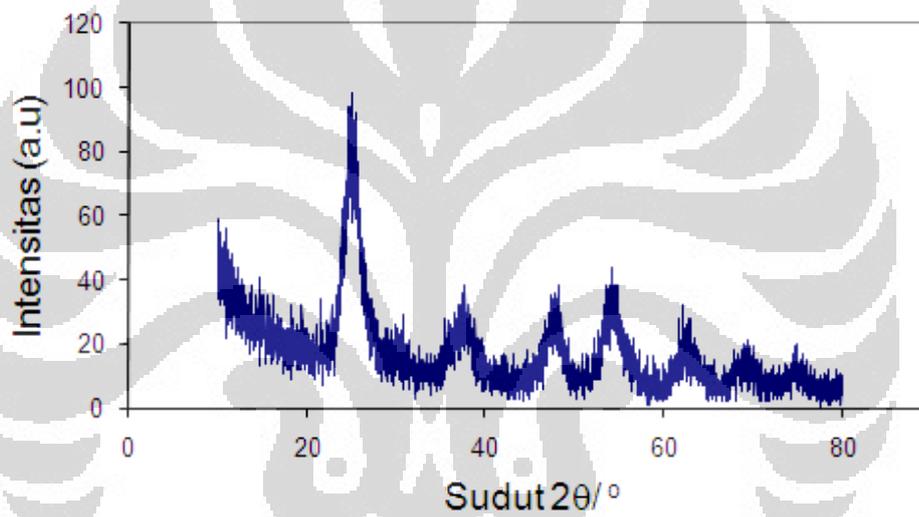
Gambar L1.14. Difraktogram XRD sampel $R_w = 2.00$ pengeringan



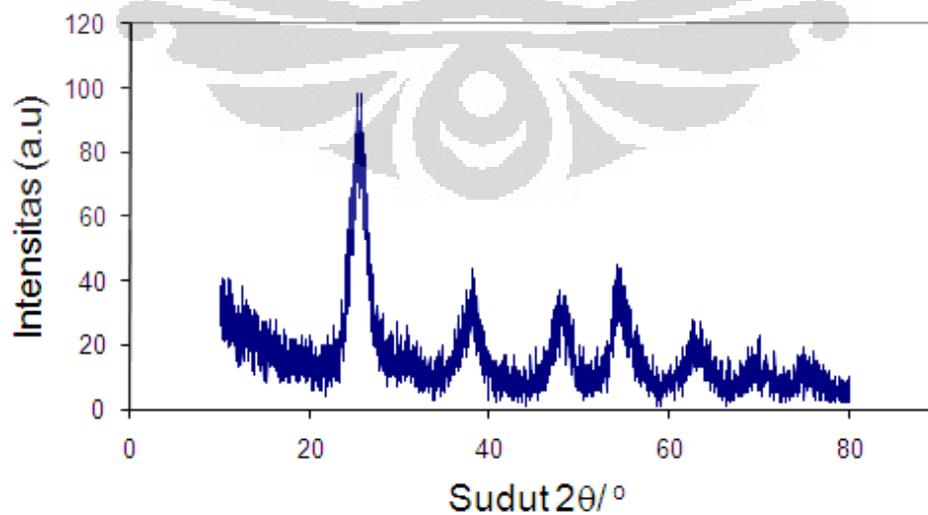
Gambar L1.15. Difraktogram XRD sampel $R_w = 3.50$ Gel pengeringan



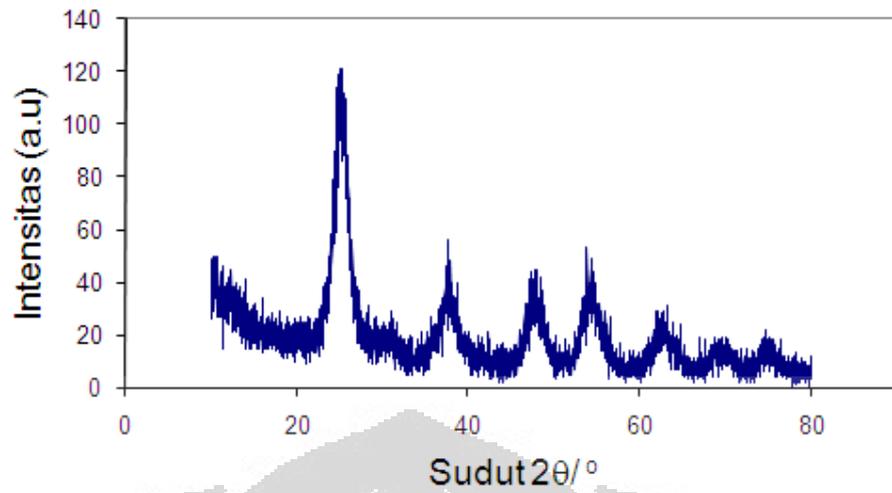
Gambar L1.16. Difraktogram XRD sampel $R_w = 3.50$ Cair pengeringan



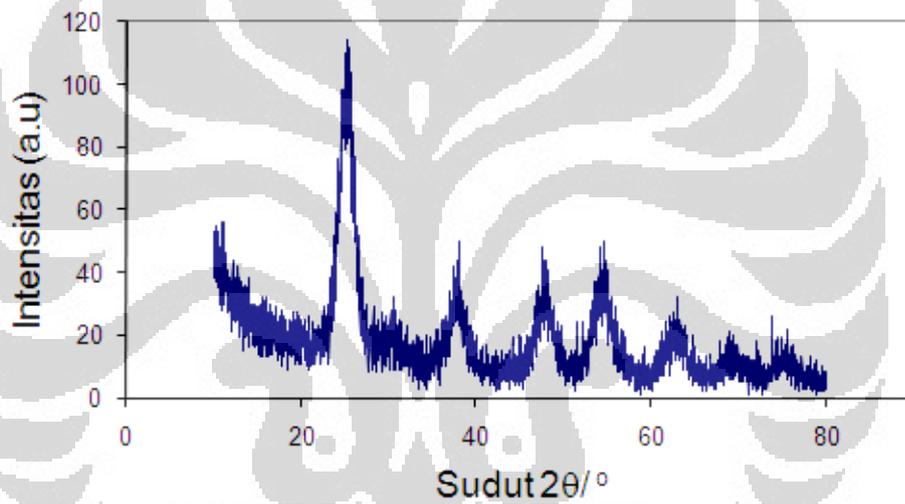
Gambar L1.17. Difraktogram XRD sampel $R_w = 0.85$ anil



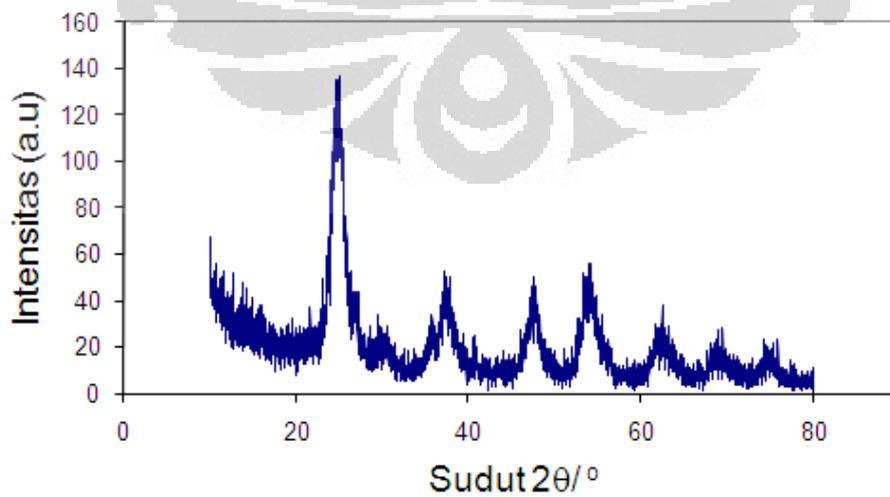
Gambar L1.18. Difraktogram XRD sampel $R_w = 2.00$ anil



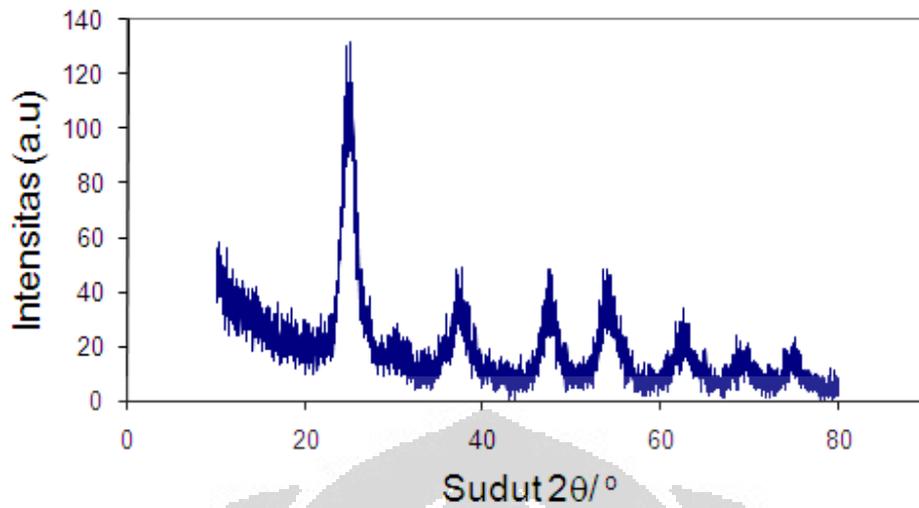
Gambar L1.19. Difraktogram XRD sampel $R_w = 3.50$ Gel anil



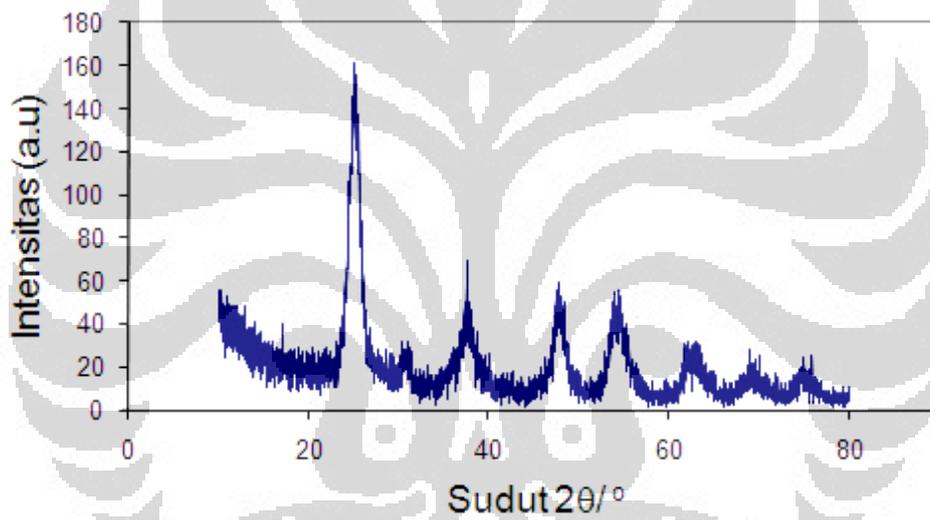
Gambar L1.20. Difraktogram XRD sampel $R_w = 3.50$ Cair anil



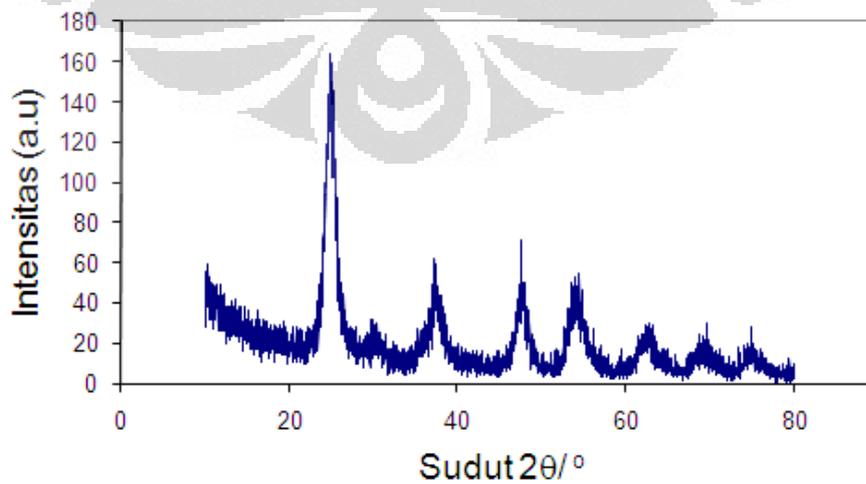
Gambar L1.21. Difraktogram XRD sampel $R_w = 0.85$ pasca-hidrotermal



Gambar L1.22. Difraktogram XRD sampel $R_w = 2.00$ pasca-hidrotermal



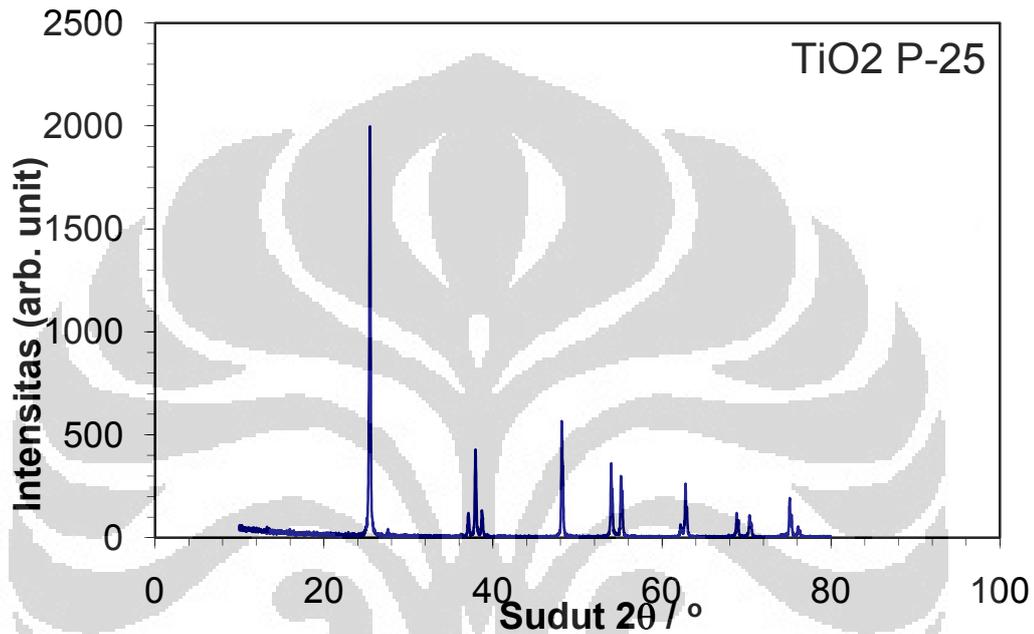
Gambar L1.23. Difraktogram XRD sampel $R_w = 3.50$ Gel pasca-hidrotermal



Gambar L1.24. Difraktogram XRD sampel $R_w = 3.50$ Cair pasca-hidrotermal

Lampiran 2. Perhitungan Besar Ukuran Kristalit Sampel P-25

Untuk menghitung besar ukuran kristalit, terlebih dahulu perlu mencari nilai 2θ dan FWHM (*full width at half maximum*) atau *boardening* (B) dari hasil Uji XRD P-25 seperti yang ditunjukkan pada gambar L2. 1. Setelah memperoleh kedua nilai tersebut, dilakukan pengolahan data dengan tabulasi pada tabel L2.1.

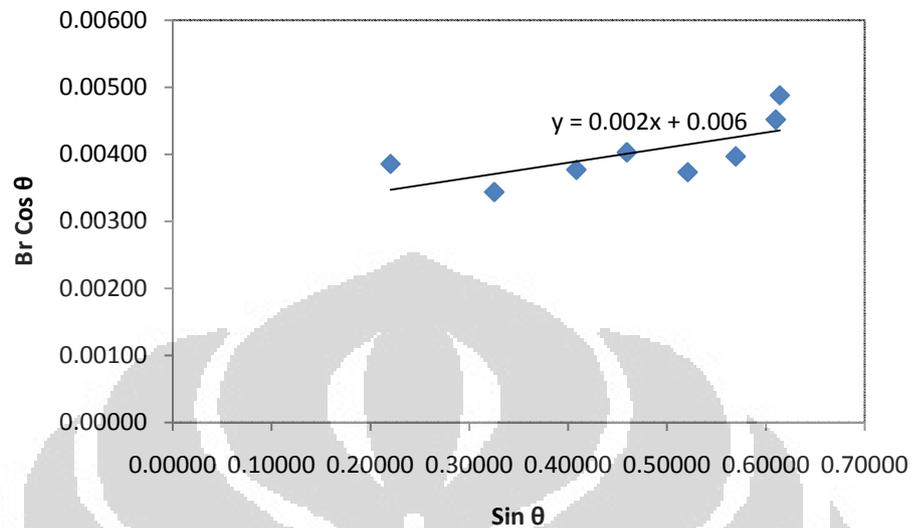


Gambar L2.25. Hasil uji XRD sampel P-25

Tabel L2.14. Tabulasi pengolahan besar ukuran kristalit P-25

Peak	2θ	B	B (rad)	θ (rad)	$\cos \theta$	$\sin \theta$	B $\cos \theta$
1	25.450	0.2264	0.00395	0.22209	0.97544	0.22027	0.00385
2	37.948	0.2081	0.00363	0.33116	0.94567	0.32514	0.00344
3	48.188	0.2364	0.00413	0.42052	0.91288	0.40823	0.00377
4	54.676	0.2597	0.00453	0.47714	0.88831	0.45924	0.00403
5	62.778	0.2504	0.00437	0.54784	0.85365	0.52085	0.00373
6	69.416	0.2764	0.00482	0.60577	0.82206	0.56939	0.00397
7	75.749	0.3540	0.00618	0.66103	0.78936	0.61393	0.00488
8	75.171	0.3264	0.00570	0.65599	0.79244	0.60995	0.00451

Perhitungan di atas dengan mengasumsikan pelebaran yang diakibatkan instrument (*Bins*) sebesar nol (0). Dari kolom $\sin \theta$ dan B $\cos \theta$ akan diplot dalam suatu grafik linear untuk dicari konstanta (C) dari persamaan $Y = mx \pm C$.



Gambar L2.26. Grafik persamaan linear untuk perhitungan besar ukuran kristalit

Dari Grafik di atas diperoleh persamaan linear $y = 0.002x + 0.006$, sehingga nilai konstanta (C) sebesar 0.006. Untuk menghitung besar ukuran kristalit digunakan gabungan persamaan Sherrer dan interpolasi sehingga didapat besarnya ukuran kristalit diperoleh dari perhitungan $t = (kx\lambda)/C$. Dengan t adalah ukuran kristalit, nilai $k = 0,89$ dan $\lambda = 0,154 \times 10^{-9}$. Sehingga besar ukuran kristalit dari P-25 diperoleh sebesar 22,843 nm.