

## Pengaruh *Thermal Annealing* terhadap Struktur Kristal dan Morfologi Bubuk Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>)

### *The Thermal Annealing Effect on Crystal Structure and Morphology of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Powder*

Edy Supriyanto<sup>\*1)</sup>, Ashanal Holikin<sup>1)</sup> dan Suwardiyanto<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Jember

<sup>2)</sup>Jurusan Kimia, FMIPA-Universitas Jember

<sup>\*</sup>Email: edysupriyantounej@gmail.com

#### ABSTRACT

In this research, crystal structure and morphology of TiO<sub>2</sub> (powder) has been observed. TiO<sub>2</sub> (powder) was heated by furnace unit at temperature 200 °C - 400 °C to obtain the relation of temperature influences to crystallity and morphology of TiO<sub>2</sub>. Structural characterization has been done using XRD whereas morphology using Scanning Electron Microscope (SEM) method. The result of this research showed that form of the TiO<sub>2</sub> structure was polycrystalline in which mostly dominated by crystal structure (101). Scherrer method used to obtain information that at temperature 300°C, TiO<sub>2</sub> has a real small particle size less than 10 nm and large pore size to serve the purpose of photocatalyst material.

Keywords : Crystal structure, crystalline size, photocatalyst, morphology, SEM, TiO<sub>2</sub>.

#### PENDAHULUAN

Pesatnya perkembangan aktivitas perindustrian akhir-akhir ini berdampak pada penurunan kualitas lingkungan hidup. Hal ini dikarenakan bertambahnya limbah bahan organik berbahaya yang dihasilkan industri tersebut. Untuk itu diperlukan inovasi dan pengembangan teknologi sebagai solusi bagi pencemaran limbah industri.

Teknologi pengolahan limbah yang berkembang saat ini sering kali tidak efektif baik dari segi pembiayaan yang mahal maupun proses pemeliharaan dan pengawasan yang memakan waktu lama. Oleh sebab itu perlu adanya teknologi baru yang mudah, praktis, murah dan efisien sehingga bisa dijangkau oleh masyarakat terutama industri rumah tangga. Salah satu teknologi yang dapat mewakili pengolahan limbah organik tersebut adalah pemanfaatan proses fotokatalis TiO<sub>2</sub>.

Fotokatalisis adalah suatu proses yang dibantu oleh adanya cahaya dan material katalis. Dengan pencahayaan ultra violet ( $\lambda < 405$  nm) permukaan TiO<sub>2</sub> mempunyai kemampuan menginisiasi reaksi kimiawi. Dalam media air, kebanyakan senyawa organik dapat dioksidasi menjadi karbondioksida dan air, berarti proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik. Senyawa-senyawa anorganik seperti sianida dan nitrit yang

beracun dapat diubah menjadi senyawa lain yang relatif tidak beracun. Sementara dengan mengelola sisi reduksi proses tersebut, karbon dioksida dapat diubah menjadi alkohol, suatu cara produksi zat organik yang berguna, mirip dengan proses fotosintesa pada tumbuhan.

Teknologi fotokatalisis merupakan kombinasi dari proses fotokimia dan katalisis yang terintegrasi untuk dapat melangsungkan suatu reaksi transformasi kimia. Reaksi transformasi tersebut berlangsung pada permukaan bahan katalis semikonduktor yang terinduksi oleh sinar. Dari beberapa jenis semikonduktor yang ada hingga saat ini, TiO<sub>2</sub> powder memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil dan tidak beracun. Secara komersial TiO<sub>2</sub> powder juga mudah didapat dan diproduksi dalam jumlah besar (Slamet *et al.* 2003).

Semikonduktor titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) digunakan secara luas sebagai fotokatalis, karena bersifat inert secara kimia maupun biologi, non toksik, dan tidak mahal. Pada perkembangan penelitian awal, TiO<sub>2</sub> digunakan sebagai fotokatalisis dalam sistem suspensi. Pada saat ini penggunaan TiO<sub>2</sub> sebagai fotokatalisis banyak dilakukan dalam bentuk lapisan tipis, yaitu dengan mengimmobilisasikan TiO<sub>2</sub> pada bermacam-macam material pendukung, di antaranya fiber, gelas silika, dan plat titanium (Nurdin, 2007).

Pada perkembangan selanjutnya fotokatalis  $\text{TiO}_2$  digunakan secara luas sebagai antibakteri pada pasta gigi dan kosmetika serta desinfeksi bakteri (Fatimah & Wijaya, 2005).

Aktivitas fotokatalisis  $\text{TiO}_2$  dipengaruhi oleh beberapa faktor. Faktor yang menentukan aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  adalah morfologi permukaan, luas permukaan, fasa kristal, kristalinitas (Sutrisno *et al*, 2005) dan ukuran kristal terutama dalam skala nano (Kustiningsi *et al*, 2009). Dalam bentuk mikroskopis,  $\text{TiO}_2$  mempunyai dua bentuk utama yaitu kristal dan amorf. Bentuk amorf artinya bahan tidak memiliki keteraturan susunan atom sehingga tidak memiliki keteraturan pita konduksi dan pita valensi, akan tetapi  $\text{TiO}_2$  amorf juga dikenal memiliki kemampuan untuk mendegradasi polutan dalam waktu yang tidak singkat. Hal ini disebabkan  $\text{TiO}_2$  amorf tidak memiliki defek oksigen dan tidak bersifat semikonduktor, sehingga tidak mempunyai kemampuan fotokatalisis. Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  yang berada di alam secara umum yaitu anatase, rutile dan brookite (Tjahjanto & Gunlazuardi, 2001). Perbedaan struktur kristal  $\text{TiO}_2$  ini mengakibatkan perbedaan massa jenis (3,9 g/cc untuk anatase dan 4,2 g/cc untuk rutile). Selain itu, perbedaan struktur kristal mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur pita elektroniknya. Besarnya energi gap ( $E_g$ ) antara anatase dan rutile akan berbeda bila susunan atom Ti dan O dalam kristal  $\text{TiO}_2$  berbeda. Pada struktur anatase memiliki energi gap sebesar 3,2 eV dan rutile memiliki energi gap sebesar 3,0 eV (Arutanti *et al*, 2009). Berdasarkan perbedaan energi gap pada struktur tersebut maka anatase memiliki aktivitas fotokatalis yang baik (Tjahjanto & Gunlazuardi, 2001).

Pada proses fotokatalitik konvensional,  $\text{TiO}_2$  powder digunakan untuk mendegradasi limbah organik. Proses katalisis terjadi pada fasa teradsorpsi (Ibadurrohman & Slamet, 2009). Adsorpsi adalah suatu akibat dari medan gaya pada permukaan padatan (adsorben) yang menarik molekul-molekul gas atau cair (adsorbat) (Greg & Sing, 1967). Faktor utama dalam proses adsorpsi adalah struktur pori. Sedangkan struktur pori-pori bahan mempengaruhi perbandingan antara luas permukaan dan ukuran partikel. Ukuran partikel tidak terlalu mempengaruhi luas permukaan secara total, akan tetapi luas permukaan dipengaruhi pori-pori partikel.

Distribusi ukuran pori menentukan molekul yang masuk dalam partikel untuk diadsorb.

Berdasarkan uraian di atas maka pada penelitian ini akan diinvestigasi pengaruh temperatur annealing terhadap sifat struktur kristal dan morfologi  $\text{TiO}_2$  powder. Dari proses annealing terhadap bahan  $\text{TiO}_2$  diharapkan akan diperoleh perubahan bentuk kristal dan porositas yang dapat diaplikasikan sebagai material fotokatalis.

## METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{TiO}_2$  powder.  $\text{TiO}_2$  powder diletakkan pada kruss alumina selanjutnya dilakukan annealing di dalam furnace selama satu jam dengan suhu yang bervariasi, yaitu 200°C - 400°C. Tahapan tersebut dilakukan untuk mendapatkan karakterisasi hubungan pengaruh temperatur annealing terhadap kristalinitas  $\text{TiO}_2$  dan pengaruh temperatur annealing terhadap morfologi (ukuran pori)  $\text{TiO}_2$ . Karakterisasi struktur kristal dilakukan menggunakan difraksi sinar-X Philip dengan berkas sinar-X dari tube anoda Cu K $\alpha$ , panjang gelombang  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , yang dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA, jarak scanning  $2\theta$  pada range (5° - 90°) dengan interval 0,04°, time per step 1,0 detik. Morfologi sampel dikarakterisasi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) merk JEOL tipe JSM. Hubungan antara ukuran kristalin dengan lebar puncak difraksi sinar-X dapat ditentukan dengan persamaan Scherrer (Tjahjanto & Gunlazuardi, 2001).

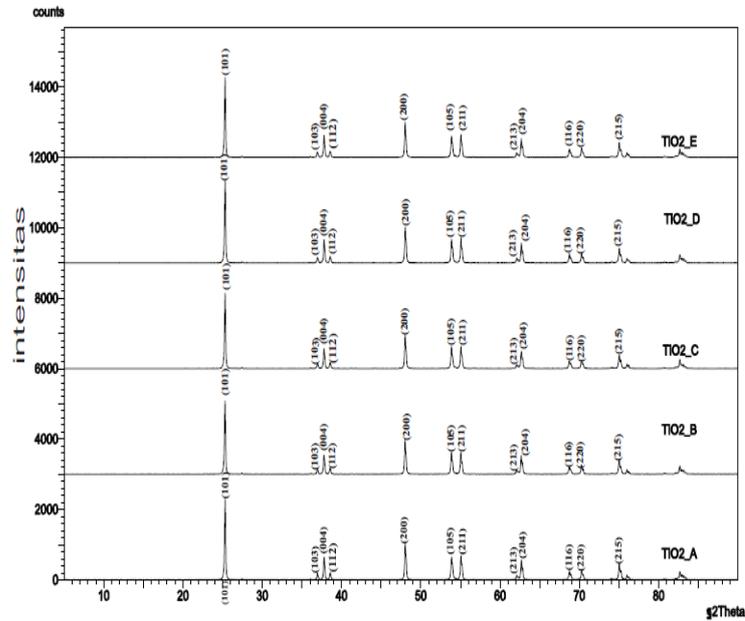
$$D \approx K \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

dengan  $D$  adalah ukuran (diameter) kristal,  $\lambda$  panjang gelombang sinar-X yang digunakan,  $\theta_B$  adalah sudut Bragg,  $B$  adalah FWHM (Full Width at Half Maximum) yang dipilih, dan  $K$  adalah konstanta material yang nilainya kurang dari satu. Nilai yang umumnya dipakai untuk  $K$  adalah ~0,9 (Abdullah & Khairurrijal, 2009).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 menunjukkan pola XRD sampel  $\text{TiO}_2$  powder yang di-annealing pada pada temperatur 200°C - 450°C.  $\text{TiO}_2$  powder yang di-annealing membentuk bidang polikristal dengan struktur anatase sintesis, dengan pola difraksi untuk setiap sampel adalah sama, yang membedakan adalah besarnya intensitas. Bidang kristal yang terbentuk meliputi bidang : Anatase (101), Anatase (103), Anatase (004), Anatase (112), Anatase (200), Anatase (105), Anatase (211), Anatase (213), Anatase (204), Anatase (116), Anatase (220) dan Anatase

(215). Bidang kristal (101) pada TiO<sub>2</sub> powder ini memiliki intensitas paling tinggi dibandingkan dengan bidang yang lain, hal ini membuktikan bahwa bidang kristal (101) paling dominan di dalam bahan TiO<sub>2</sub> powder.



Gambar 1. Pola difraksi dari Titanium Dioksida pada suhu: A= 200°C, B = 250°C, C = 300°C, D = 350°C dan E = 400°C.

Ukuran kristalin masing-masing sampel TiO<sub>2</sub> dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer (persamaan 1). Ukuran kristal untuk masing-masing bidang kristal pada setiap sampel TiO<sub>2</sub> pada penelitian ini ditunjukkan pada tabel 1. Berdasarkan hasil perhitungan ukuran kristalin tersebut, didapatkan informasi sebagai berikut: (a) pada bidang kristal (101), (004), (200), dan (204) semakin tinggi temperatur aneling maka ukuran kristalin dari TiO<sub>2</sub> adalah sama, (b) pada bidang bidang kristal (103), (112), dan (211) semakin tinggi temperatur aneling maka ukuran kristalin TiO<sub>2</sub> semakin kecil, (c) pada bidang kristal (220) semakin tinggi temperatur aneling maka ukuran kristalin TiO<sub>2</sub> semakin besar, (d) pada bidang kristal (213), (116) ukuran kristalin dari TiO<sub>2</sub> adalah sama pada temperatur 200°C, 250°C, dan 400°C sedangkan pada temperatur 300°C, 350°C semakin kecil ukuran kristalinnya artinya pada bidang ini perubahan fase amorf ke anatase belum terjadi secara sempurna.

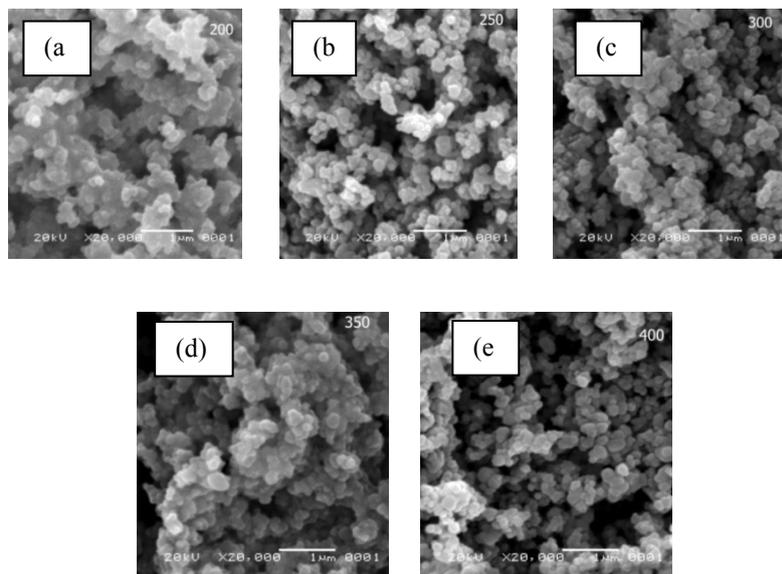
Pada gambar 2 diperlihatkan morfologi dari sampel TiO<sub>2</sub> yang di-annealing di dalam furnace selama satu jam. Perbesaran karakterisasi morfologi SEM yang digunakan dalam range 20.000 kali. Pada gambar (2a) sampel di-annealing pada temperatur 200°C, batas butiran partikel belum tampak jelas. Pada gambar (2b) sampel di-annealing pada temperatur 250°C dengan sifat: batas butiran partikel sudah tampak jelas dibandingkan dengan annealing pada temperatur 200°C, ukuran butiran kristalin setiap bidang semakin besar, dan pori-pori butiran partikel sudah mulai terbentuk. Butiran partikel TiO<sub>2</sub> mengalami gaya tarik antar atom dan membentuk ukuran butiran partikel semakin kecil. Pada temperatur 300°C (gambar (2c)) sampel memiliki pori-pori yang besar dan ukuran kristalin semakin besar seperti yang ditunjukkan pada tabel 1. Pada temperatur tersebut, TiO<sub>2</sub> memiliki aktivitas fotokatalis yang paling tinggi. Hal serupa juga pernah dilakukan oleh Krysa, *et al* (2004), pada penelitiannya diperoleh hasil bahwa pada

temperature 300°C TiO<sub>2</sub> memiliki ukuran partikel sekitar 10 nm dan pori-pori partikel yang besar sehingga substrat organik terserap dengan baik sesuai dengan meningkatnya laju degradasi. Penelitian lain juga pernah dilakukan oleh Xu, *et al* (1999) dengan hasil bahwa tingkat adsorpsi akan meningkat dengan menurunnya ukuran partikel serta aktivitas fotokatalis mengalami peningkatan pada

ukuran partikel TiO<sub>2</sub> kurang dari 10 nm. Pada temperatur 350°C sampel TiO<sub>2</sub> mengalami aglomerasi antar partikel tetangganya, sehingga ukuran partikel membesar kembali karena penggabungan antar partikel tetangganya. Pembesaran ukuran partikel dengan diameter seperti yang ditunjukkan pada tabel 1 terjadi pada temperatur 400 °C.

Tabel 1. Data bidang dan ukuran kristalin TiO<sub>2</sub> yang dipanaskan pada suhu 200°C, 250°C, 300°C, 350°C dan 400°C

No	$d_{hkl}$	D (dalam nm)				
		200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
1	101	8,88	8,88	8,88	8,88	8,88
2	103	9,14	9,14	7,31	7,31	7,31
3	004	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33
4	112	9,18	7,34	9,18	7,34	6,12
5	200	6,32	6,32	6,32	6,32	6,32
6	105	5,55	5,55	7,78	6,48	7,78
7	211	9,77	9,77	7,82	7,82	7,82
8	213	13,53	13,53	10,14	10,14	13,53
9	204	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
10	116	14,13	14,13	10,60	10,60	14,13
11	220	10,92	14,56	14,56	10,92	14,57



Gambar 2. Citra SEM dari sampel TiO<sub>2</sub> yang telah mengalami proses annealing pada (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 35 °C dan (e) 400°C

Pembesaran dan mengecilnya ukuran kristal seperti yang ditunjukkan pada tabel 1 mempengaruhi ukuran pori-pori partikel. Distribusi ukuran pori akan mempengaruhi distribusi ukuran molekul adsorbat yang masuk ke dalam partikel adsorben. Adsorben dengan porositas yang besar mempunyai kemampuan menyerap yang lebih tinggi dibandingkan dengan adsorben yang memiliki porositas kecil. Kemampuan suatu semikonduktor fotokatalis oksida logam transisi dilaporkan dapat mengalami peningkatan apabila memiliki ukuran partikel dalam kisaran nanometer. Menurut Tanaka, *et al* (dalam Xu, *et al* 1999), ukuran partikel TiO<sub>2</sub> sangat mempengaruhi proses fotokatalisis untuk mendegradasi limbah organik. Hal ini dikarenakan luas permukaan yang sama pada TiO<sub>2</sub> namun ukuran partikel yang semakin kecil menghasilkan ukuran pori-pori TiO<sub>2</sub> semakin besar. Ukuran pori semakin besar ketika suhu yang diberikan lebih tinggi. Pori-pori ditunjukkan sebagai warna gelap/hitam dan butiran dengan warna terang atau putih, sebagai contoh perbedaan yang kontras untuk suhu 200°C dengan 400°C (gambar (2e)). Pembesaran ukuran pori diikuti penggabungan butiran (partikel TiO<sub>2</sub>) yang satu dengan lainnya mulai terlihat dengan adanya kenaikan suhu. Pada suhu 300°C mempunyai pori-pori paling besar.

### KESIMPULAN

Pada penelitian ini, TiO<sub>2</sub> powder telah dilakukan annealing pada temperatur 200°C sampai 400°C di dalam furnace. Bentuk struktur kristal TiO<sub>2</sub> powder adalah polikristal dan tidak terjadi perbedaan yang signifikan meskipun dipanaskan pada temperatur 200°C sampai dengan 400°C. Bidang kristal (101) adalah bidang Kristal yang paling dominan. Bentuk kristal TiO<sub>2</sub> powder memiliki bentuk kristal yang optimum sebagai bahan katalis pada saat di-annealing pada temperatur 300°C dan memiliki ukuran partikel yang kecil (kurang dari 10 nm) dan ukuran pori yang besar sehingga dihasilkan aktivitas fotokatalis yang baik.

### DAFTAR PUSTAKA

Abdullah M dan Khairurrijal K. 2009. Review: Karakterisasi Nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Teknologi*. ISSN 1979-0880. Vol. 2 (1): 1-9.

- Arutanti O, Abdullah M, Khairurrijal K dan Mahfudz H. 2009. Penjernihan Air Dari Pencemaran Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>). *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*: 53-55.
- Fatimah I, dan Wijaya K. 2005. Sintesis TiO<sub>2</sub>/Zeolit Sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi. *TEKNOIN*, 10 (4): 257-267
- Gregg SJ and Sing KSW. 1967, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London and New York, pp.197, 221
- Ibadurrohman M dan Slamet. 2009. Air Purification From Cigar Smoke Pollutant Using Combination Of Adsorption-Photocatalysis Processes Over Nanocomposite Of TiO<sub>2</sub>-Activated Carbon. *Jurnal Penelitian Hibah bersaing*.
- Krysa, Keppert, Jirkovsky, Stengl dan Subrt. 2004. The Effect of Thermal Treatment on The Properties of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Materials Chemistry and Physics*. (86): 333-339
- Kustiningsih, Slamet, Mulia, dan Purwanto. 2009. Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Nanotubes Dengan Metode Kombinasi Hydrothermal dan Sonikasi. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia.
- Nurdin M. 2007. Degradasi Fotoelektrokatalitik pada Potassium Hydrogen Phthalate. *Jurnal Teknologi Pengolahan Limbah*, 10 (2): 47-53.
- Slamet, Syakur R dan Danumulyo W. 2003. *Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) Dengan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>*. Makara, *Teknologi*, 7 (1): 27-32.
- Sutrisno H, Arianingrum R dan Ariswan. 2005. Silikat dan Titanium Silikat Mesopori-Mesostruktur Berbasis Struktur Heksagonal dan Kubik. *Jurnal Matematika dan Sains*, 10 (2): 69-74.
- Tjahjanto RT dan Gunlazuardi J. 2001. Preparasi Lapisan Tipis TiO<sub>2</sub> Sebagai Fotokatalis: Keterkaitan Antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalis. Makara, *Jurnal Penelitian Universitas Indonesia*, 5 (2): 81-91.
- Xu, Shi, Fan, Dong, Shi, dan Hu. 1999. Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Chemical Reviews*, (38): 373-379.

