



**TUGAS AKHIR TF141581**

**SINTESIS NANOPARTIKEL  $\text{TiO}_2$  RUTILE DENGAN  
PREKURSOR  $\text{TiCl}_3$  (PROSES HIDROLISIS DAN  
MINERALISASI) DAN PREKURSOR  $\text{TiCl}_4$**

**MABRUROTUL UYUN**  
NRP. 2411 100 027

Dosen Pembimbing  
Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.  
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

JURUSAN TEKNIK FISIKA  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya 2015



**FINAL PROJECT TF141581**

**SYNTHESIS OF  $\text{TiO}_2$  NANOPARTICLES RUTILE  
USING  $\text{TiCl}_3$  PRECURSORS (HYDROLYSIS AND  
MINERALIZATION PROCESS) AND  $\text{TiCl}_4$   
PRECURSORS**

**MABRUROTUL UYUN**  
NRP. 2411 100 027

Supervisor  
Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.  
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS  
Faculty of Industrial Technology  
Sepuluh Nopember Institute of Technology  
Surabaya 2015

**SINTESIS NANOPARTIKEL  $TiO_2$  RUTILE DENGAN  
PREKURSOR  $TiCl_3$  (PROSES HIDROLISIS DAN  
MINERALISASI) DAN PREKURSOR  $TiCl_4$**

**TUGAS AKHIR**

Oleh :

**Mabrurotul Uyun**  
**NRP : 2411 100 027**

**Surabaya, 20 Mei 2015**  
**Mengetahui/Menyetujui**

**Pembimbing I,**



**Dr. - Ing. Doty Dewi R., S.T., M.T.**  
**NIPN. 19740903 199802 2 001**

**Pembimbing II,**



**Dyah Sawitri, S.T., M.T.**  
**NIPN. 19700101 199512 2 001**

**Ketua Jurusan**  
**Teknik Fisika FFI-ITS**



**Dr. Ir. Totok Sochartanto, DEA**  
**NIPN. 19650309 199002 1 001**

**SINTESIS NANOPARTIKEL TiO<sub>2</sub> RUTILE DENGAN  
PREKURSOR TiCl<sub>3</sub> (PROSES HIDROLISIS DAN  
MINERALISASI) DAN PREKURSOR TiCl<sub>4</sub>**

**TUGAS AKHIR**

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik  
pada  
Bidang Studi Rekayasa Bahan  
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Fisika  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

**MABRUROTUL UYUN**  
NRP. 2411 100 027

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr.-Ing. Doty Dewi R., S.T., M.T. .... (Pembimbing I)
2. Dyah Sawitri, S.T., M.T. .... (Pembimbing II)
3. Ir. Zulkifli, M.Sc. .... (Penguji I)
4. Ir. Agung Budiono, M.Eng. .... (Penguji II)
5. Lizda Johar M., S.T., M.T. .... (Penguji III)
6. Bagus Tris Atmaja, S.T., M.T. .... (Penguji IV)

**SURABAYA**  
**MEI 2015**



## **Sintesis Nanopartikel TiO<sub>2</sub> Rutile Dengan Prekursor TiCl<sub>3</sub> (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor TiCl<sub>4</sub>**

**Nama Mahasiswa** : Mabrurutul Uyun  
**NRP** : 2411 100 027  
**Jurusan** : Teknik Fisika FTI-ITS  
**Dosen Pembimbing** : Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.  
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

### **Abstrak**

*Nanopartikel TiO<sub>2</sub> dengan fase anatase dan rutile biasanya digunakan sebagai dye sensitized solar cell (DSSC). Salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi DSSC adalah dengan menambahkan lapisan penghambur. TiO<sub>2</sub> rutile akan menghamburkan cahaya kembali ke lapisan aktif DSSC sehingga memungkinkan lebih banyak cahaya ditangkap dan karena itu akan meningkatkan efisiensi DSSC. Pada penelitian ini dilakukan sintesis menggunakan prekursor TiCl<sub>3</sub> untuk proses hidrolisis dengan penambahan HNO<sub>3</sub> dan proses mineralisasi dengan penambahan NaCl serta dilakukan sintesis menggunakan prekursor TiCl<sub>4</sub> dengan variasi waktu dan temperatur kalsinasi. Di antara metode sintesis yang diteliti, hasil terbaik diperoleh pada sintesis proses mineralisasi dengan ukuran kristal rutile yang besar dan nilai porositas yang baik. Proses mineralisasi pada temperatur kalsinasi 700°C dan waktu 4 jam diperoleh ukuran kristal rutile sebesar 120,89 nm. Untuk nilai porositas, mineralisasi pada temperatur 500°C selama 6 jam menunjukkan porositas mendekati 0,41, hal ini menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> dapat digunakan sebagai fotoanoda yang efektif. Sedangkan untuk nilai roughness factor terbesar diperoleh pada proses mineralisasi yaitu sebesar 262,04 per μm.*

***Kata kunci: sintesis TiO<sub>2</sub>, rutile, lapisan penghambur***

## Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Rutile Using TiCl<sub>3</sub> Precursors (Hydrolysis and Mineralization Process) and TiCl<sub>4</sub> Precursors

**Name** : Mabrurutul Yun  
**NRP** : 2411 100 027  
**Department** : Teknik Fisika FTI-ITS  
**Supervisor** : Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.  
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

### Abstrak

*Anatase and rutile phase of TiO<sub>2</sub> nanoparticles are commonly used as dye sensitized solar cells (DSSC). One way to improve DSSC's efficiency is by adding scattering layer. Rutile TiO<sub>2</sub> offers the possibility to scatter back the incident light into the DSSC active layer resulting in more light being harvested and therefore increasingly the efficient of DSSC. In this research, synthesis using TiCl<sub>3</sub> precursor hydrolysis process with the addition of HNO<sub>3</sub> and mineralization process with the addition of NaCl, also synthesis using TiCl<sub>4</sub> precursor with variations time and temperature calcination. Among the synthesis method studied, mineralization is promising in order to obtain large rutile size and better porosity. Mineralization process at temperature 700°C for 4 hours obtained rutile crystal size of 120.89 nm. For porosity values, mineralization process at 500°C for 6 hours showed porosity approaching 0.41, it indicated that TiO<sub>2</sub> can be used as an effective photoanode. While the biggest of roughness factor values obtained in the mineralization process is 262.04 per μm.*

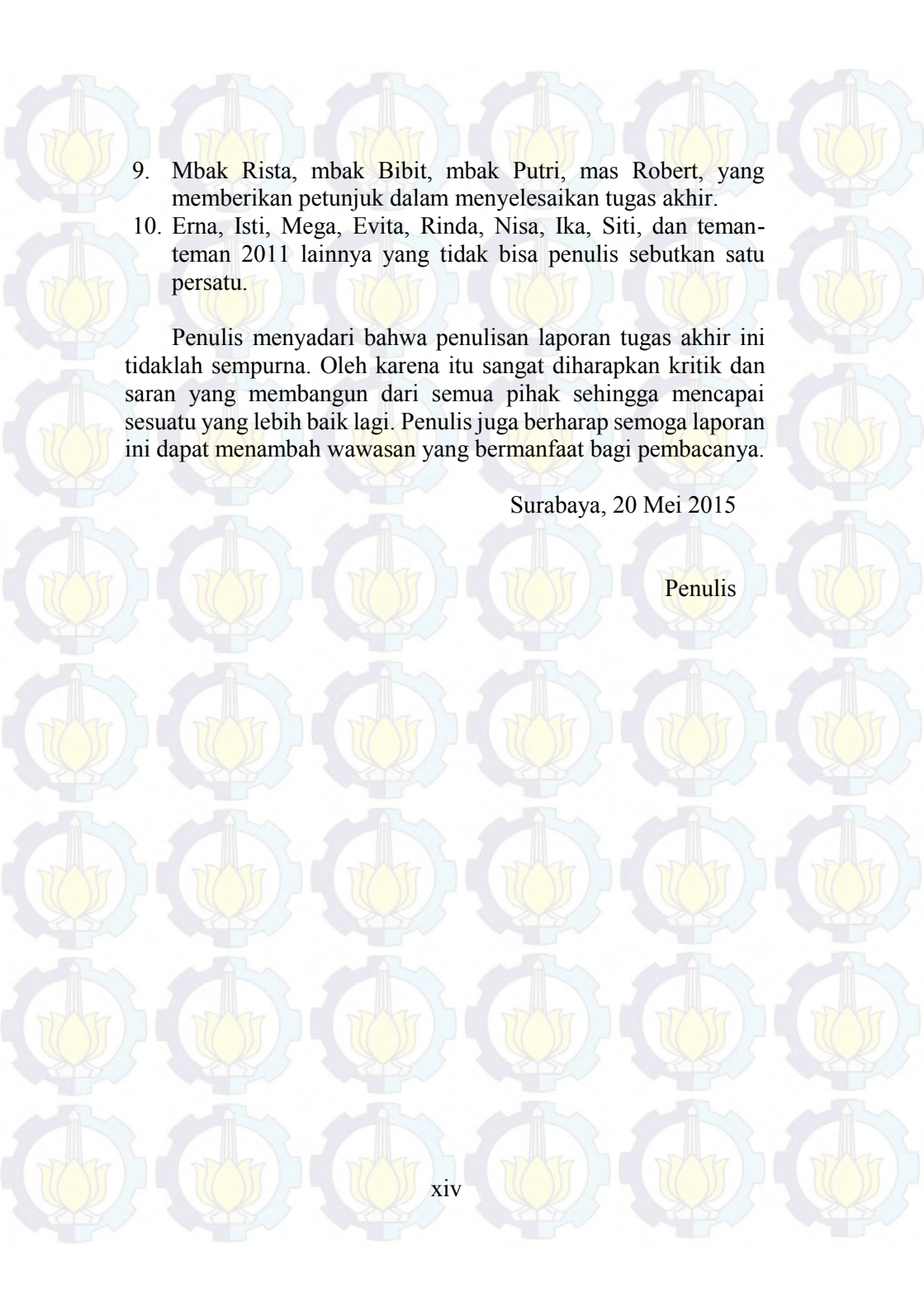
**Keywords:** *synthesis of TiO<sub>2</sub>, rutile, scattering layer*



## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya serta shalawat dan salam kepada Nabi Muhammad SAW sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “**Sintesis Nanopartikel TiO<sub>2</sub> Rutile dengan Prekursor TiCl<sub>3</sub> (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor TiCl<sub>4</sub>**”. Penulis telah banyak mendapatkan bantuan dari berbagai pihak dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Ir. Totok Soehartanto, DEA, selaku Ketua Jurusan Teknik Fisika ITS dan Bapak Agus Muhammad Hatta, Ph.D selaku dosen wali penulis yang telah sabar memberikan petunjuk, bimbingan, serta ilmu yang sangat bermanfaat.
2. Ibu Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, ST, MT. dan Ibu Dyah Sawitri ST., MT. selaku dosen pembimbing yang telah sabar dalam memberikan dukungan, bimbingan dan arahan dalam menyelesaikan tugas akhir ini.
3. Bapak Ir. Tutug Dhanardono, ST, MT selaku Kasie Tugas Akhir Jurusan Teknik Fisika FTI-ITS.
4. Bapak Ir. Zulkifli, MSc selaku kepala Laboratorium Rekayasa Bahan yang telah memberikan dukungan untuk menyelesaikan Tugas Akhir ini.
5. Bapak dan Ibu dosen Teknik Fisika yang telah memberikan ilmu selama kuliah.
6. Bapak Ahmad Solikin, Ibu Khotamah, adek Izzy, dan seluruh keluarga tercinta yang selalu memberi motivasi dan mendoakan penulis dimanapun berada.
7. Laboratorium Energi LPPM ITS, Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia, Laboratorium Pengujian XRD Jurusan Material dan Metalurgi ITS yang telah membantu melakukan pengujian dalam Tugas Akhir ini.
8. Teman-teman seperjuangan dalam mengerjakan Tugas Akhir bidang Rekayasa Bahan, Mariesta, Sayyida, Zuhrotul, Nur Ika, Lugas, Sidiq, Albertus dan Dahry.

- 
9. Mbak Rista, mbak Bibit, mbak Putri, mas Robert, yang memberikan petunjuk dalam menyelesaikan tugas akhir.
  10. Erna, Isti, Mega, Evita, Rinda, Nisa, Ika, Siti, dan teman-teman 2011 lainnya yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa penulisan laporan tugas akhir ini tidaklah sempurna. Oleh karena itu sangat diharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak sehingga mencapai sesuatu yang lebih baik lagi. Penulis juga berharap semoga laporan ini dapat menambah wawasan yang bermanfaat bagi pembacanya.

Surabaya, 20 Mei 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
COVER	iii
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	ix
ABSTRACT	xi
KATA PENGANTAR	xiii
DAFTAR ISI	xv
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR TABEL	xxi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan	3
1.4 Batasan Masalah	3
BAB II DASAR TEORI	5
2.1 Titanium Dioksida ( $\text{TiO}_2$ )	5
2.2 Prekursor Pembentuk $\text{TiO}_2$	10
2.3 Mekanisme Pertumbuhan Partikel	12
2.4 Transformasi Fase $\text{TiO}_2$	13
2.5 Proses Hidrolisis dan Proses Mineralisasi	14
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	15
3.1 Diagram Alir penelitian	15
3.2 Persiapan Alat dan Bahan	16
3.3 Proses Sintesis $\text{TiO}_2$ Rutile	17
3.4 Karakterisasi $\text{TiO}_2$ Rutile	20
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	27
4.1 Hasil dan Analisa Pengujian XRD	27
4.2 Hasil dan Analisa Pengujian BET	44
4.3 Pembahasan	61
BAB V KESIMPULAN	67
DAFTAR PUSTAKA	69



LAMPIRAN A (Kurva Adsorpsi Desorpsi Hasil Pengujian BET) A-1

LAMPIRAN B (*Iupac Classification Of Adsorption Isotherms*) B-1

LAMPIRAN C (Hasil Pengujian XRD TiO<sub>2</sub>) C-1

LAMPIRAN D (Persamaan *Mie Scattering*) D-1



## DAFTAR TABEL

	Halaman	
Tabel 2.1	Parameter Kisi Kristal Anatase, Rutile dan Brookite	7
Tabel 2.2	Sifat Fisik dan Kimia Struktur TiO <sub>2</sub>	10
Tabel 2.3	Sifat Fisika dan Kimia TiCl <sub>3</sub> <i>Material Safety Data Sheet (MSDS)</i>	11
Tabel 2.4	Sifat Fisika dan Kimia TiCl <sub>4</sub> <i>Material Safety Data Sheet (MSDS)</i>	11
Tabel 4.1	Hasil Perhitungan Ukuran Diameter Partikel dan Fraksi Fase Proses Hidrolisis	28
Tabel 4.2	Konstanta k untuk Setiap Waktu Kalsinasi	30
Tabel 4.3	Hasil Perhitungan Ukuran Partikel dan Fraksi Fase Proses Mineralisasi	34
Tabel 4.4	Parameter a dan b Pertumbuhan Kristal Rutile	38
Tabel 4.5	Hasil Perhitungan Ukuran Partikel dan Fraksi Fase Prekursor TiCl <sub>4</sub>	42
Tabel 4.6	Hasil Pengujian BET Proses Hidrolisis	45
Tabel 4.7	Nilai Roughness Factor, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Hidrolisis	45
Tabel 4.8	Nilai dV/dD dan Diameter Pori dari Sintesis Proses Hidrolisis	47
Tabel 4.9	Pengujian BET Proses Mineralisasi	48
Tabel 4.10	Nilai roughness factor, porositas dan derajat aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Mineralisasi	49
Tabel 4.11	Nilai dV/dD dan diameter pori dari Sintesis Proses Mineralisasi	55
Tabel 4.12	Hasil Pengujian BET Prekursor TiCl <sub>4</sub>	59



Tabel 4.13 Nilai Roughness Factor, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) Sintesis Prekursor  $TiCl_4$

59

Tabel 4.14 Nilai  $dV/dD$  dan Diameter Pori dari Sintesis Prekursor  $TiCl_4$

60

## DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 2.1	Struktur kristal rutil, anatase, dan brookite	7
Gambar 2.2	<i>Band alignment</i> anatase dan rutil	9
Gambar 2.3	Pertumbuhan partikel dari anatase ke rutil dengan (a) waktu yang lebih pendek (b) waktu yang lebih lama	12
Gambar 2.4	Transformasi fase TiO <sub>2</sub>	13
Gambar 3.1	Skema diagram alir penelitian	15
Gambar 3.2	Bahan untuk sintesis (a) prekursor TiCl <sub>3</sub> proses hidrolisis (b) prekursor TiCl <sub>3</sub> proses mineralisasi (c) prekursor TiCl <sub>4</sub>	16
Gambar 3.3	Alat untuk sintesis	17
Gambar 3.4	Langkah I dan II sintesis proses hidrolisis	17
Gambar 3.5	Langkah I, II dan III sintesis proses mineralisasi	18
Gambar 3.6	Langkah I dan II sintesis prekursor TiCl <sub>4</sub>	19
Gambar 3.7	Alat XRD Philips X <sup>2</sup> pert MPD	20
Gambar 3.8	NOVA Quantachrome Instrument Version 10.01	24
Gambar 4.1	Hasil karakterisasi XRD proses hidrolisis	27
Gambar 4.2	Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari partikel dan fraksi fase rutil yang dihasilkan pada sintesis proses hidrolisis	29
Gambar 4.3	Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter partikel dalam fungsi logaritmik proses hidrolisis	30



Gambar 4.4	Hasil karkterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 2 jam	31
Gambar 4.5	Hasil karkterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 4 jam	32
Gambar 4.6	Hasil karkterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 6 jam	33
Gambar 4.7	Kurva pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran partikel rutile	35
Gambar 4.8	Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis proses mineralisasi	37
Gambar 4.9	Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter partikel dalam fungsi logaritmik proses mineralisasi	38
Gambar 4.10	Diagram Arrhenius (Hubungan $1/T$ dan $\ln k$ ) pada sintesis proses mineralisasi	40
Gambar 4.11	Hasil karkterisasi XRD dengan prekursor (a) $TiCl_4$ dan (b) $TiCl_3$	41
Gambar 4.12	Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari partikel dan fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis dengan prekursor $TiCl_4$	43
Gambar 4.13	Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter partikel dalam fungsi logaritmik prekursor $TiCl_4$	44
Gambar 4.14	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan waktu kalsinasi	46
Gambar 4.15	Nilai $dV/dD$ terhadap perubahan diameter pori sintesis proses hidrolisis	47
Gambar 4.16	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada	50



	waktu kalsinasi 2 jam sintesis proses mineralisasi	
Gambar 4.17	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam sintesis proses mineralisasi	51
Gambar 4.18	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 6 jam sintesis proses mineralisasi	52
Gambar 4.19	Hubungan temperature kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 2 jam pada sintesis proses mineralisasi	53
Gambar 4.20	Hubungan temperature kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam pada sintesis proses mineralisasi	54
Gambar 4.21	Hubungan temperature kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 6 jam pada sintesis proses mineralisasi	54
Gambar 4.22	Nilai $dV/dD$ terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 2 jam proses mineralisasi	56
Gambar 4.23	Nilai $dV/dD$ terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam proses mineralisasi	56
Gambar 4.24	Nilai $dV/dD$ terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 6 jam proses mineralisasi	57
Gambar 4.25	Derajat aglomerasi untuk setiap waktu pemanasan sintesis proses mineralisasi	58

Gambar 4.26

Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada sintesis prekursor  $TiCl_4$

60

Gambar 4.27

Nilai  $dV/dD$  terhadap perubahan diameter pori dan waktu kalsinasi pada sintesis prekursor  $TiCl_4$

61



# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) merupakan salah satu nanopartikel mesopori yang paling menarik untuk diteliti, karena memiliki sifat optik, dielektrik, dan katalis yang sangat baik. Hal ini menjadikan  $\text{TiO}_2$  memiliki aplikasi yang luas dalam berbagai bidang antara lain sebagai DSSC (Gratzel, 2003; Pandey dan Samaddar, 2006) dan fotokatalis (Kolmakov dan Makovits, 2004).  $\text{TiO}_2$  sebagai material semikonduktor yang digunakan dalam DSSC memiliki tiga struktur kristal yaitu anatase, rutil, dan brookite. Dari ketiga fase tersebut, yang sering digunakan yaitu fase anatase dan rutil. Fase anatase dapat berubah menjadi fase rutil dalam suhu yang tinggi. Transisi perubahan dari fase anatase ke fase rutil terjadi pada suhu  $600^\circ\text{C}$  sampai dengan  $700^\circ\text{C}$  (Avci, dkk., 2009). Sebagian besar DSSC masih menggunakan struktur kristal anatase, karena luas permukaan anatase lebih besar dari pada rutil, padahal  $\text{TiO}_2$  rutil mempunyai beberapa keunggulan dibandingkan dengan anatase, seperti memiliki stabilitas kimia yang tinggi serta indeks bias yang tinggi (Chen, dkk., 2007).

Selain itu  $\text{TiO}_2$  rutil juga dapat digunakan sebagai *scattering layer* pada DSSC (Hore, dkk., 2006; Huang, dkk., 2010). Pada DSSC digunakan pewarna (*dye*) untuk menyerap cahaya atau foton. Pewarna (*dye*) tersebut hanya aktif pada daerah panjang gelombang tertentu. Sedangkan penggunaan partikel  $\text{TiO}_2$  yang berskala nano sebagai elektroda kerja memiliki hamburan cahaya tampak yang sangat lemah. Sehingga sebagian besar cahaya yang memancar di atas DSSC ditransmisikan melewati lapisan  $\text{TiO}_2$  tanpa bereaksi dengan *dye*, radiasi yang hilang akan semakin banyak. Dengan adanya *scattering layer*, maka dapat dipastikan adanya cahaya yang cukup dalam DSSC. Beberapa penelitian menyatakan bahwa *scattering layer* ini dapat meningkatkan efisiensi DSSC, salah satunya yaitu penelitian yang dilakukan oleh Sarmimala Hore (2006) yang dapat meningkatkan efisiensi DSSC dari 3,8% menjadi 6,8% (Hore, dkk., 2006).



Efisiensi dari *light scattering* berhubungan dengan ukuran partikel *scattering*, yang berkaitan dengan panjang gelombang cahaya yang masuk dalam DSSC (Yu, 2010). Ukuran yang efektif digunakan sebagai *back scatterer* adalah partikel yang memiliki jari-jari 50-700 nm (Hore, dkk., 2005).

Banyak penelitian telah dilakukan menggunakan sintesis anatase mulai dengan ukuran 5 nm sampai beberapa mikron dalam berbagai bentuk, untuk berbagai aplikasi. Dengan menggunakan metode sintesis yang hampir sama dengan anatase, fase rutil masih sulit untuk didapatkan. Beberapa penelitian sebelumnya dengan berbagai metode untuk mendapatkan  $\text{TiO}_2$  fase rutil telah dilakukan, antara lain menggunakan metode *hydrothermal* dari prekursor larutan  $\text{TiCl}_3$  0,15 M dan penambahan NaCl dengan peningkatan konsentrasi pada pH asam didapatkan fasa rutil murni (Bae, 2008). Metode sintesis untuk  $\text{TiO}_2$  rutil dengan prekursor  $\text{TiCl}_3$  dan penambahan asam nitrat dengan suhu kalsinasi  $400^\circ\text{C}$  selama 3 jam menghasilkan rutil dengan ukuran kristal 16 nm. Adapun sintesis nanopartikel  $\text{TiO}_2$  rutil dari prekursor  $\text{TiCl}_3$  dengan variasi fraksi penambahan NaCl sebesar 0,83, 0,91, dan 0,94, menunjukkan bahwa ukuran partikel dan fraksi rutil paling besar diperoleh pada fraksi NaCl 0,83 dengan temperatur kalsinasi  $1000^\circ\text{C}$  yaitu sebesar 96,72 nm dengan fraksi rutil sebesar 0,87 (Budiarti, 2014).

Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, salah satu usaha untuk memperbesar ukuran kristal adalah dengan menaikkan temperatur kalsinasi dan lama waktu pemanasan. Oleh karena itu pada penelitian ini akan disintesis  $\text{TiO}_2$  rutil dengan prekursor  $\text{TiCl}_3$  untuk proses hidrolisis dan mineralisasi serta sintesis menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  dengan variasi temperatur dan waktu pemanasan untuk mengetahui ukuran kristal yang dihasilkan.

## 1.2 Permasalahan

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, permasalahan yang akan dibahas pada penelitian tugas akhir ini adalah sebagai berikut :

- a. Bagaimana pertumbuhan partikel  $\text{TiO}_2$  rutil dengan prekursor  $\text{TiCl}_3$  untuk hidrolisis, mineralisasi dan prekursor  $\text{TiCl}_4$  dengan variasi temperatur dan waktu pemanasan terhadap ukuran kristal dan fraksi rutil yang dihasilkan ?
- b. Bagaimana karakteristik dari nanopartikel  $\text{TiO}_2$  rutil yang sesuai digunakan sebagai *scattering layer* ?

### 1.3 Tujuan

Tujuan dilakukannya penelitian tugas akhir ini adalah sebagai berikut :

- a. Untuk mengetahui pengaruh sintesis proses hidrolisis dan mineralisasi dari prekursor  $\text{TiCl}_3$ , dan sintesis dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  terhadap ukuran kristal dan fraksi rutil yang dihasilkan dari  $\text{TiO}_2$ .
- b. Untuk menentukan karakteristik terbaik dari sintesis nanopartikel  $\text{TiO}_2$  rutil yang sesuai digunakan sebagai *scattering layer*.

### 1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam pelaksanaan penelitian tugas akhir ini antara lain sebagai berikut :

- a. Penelitian yang dilakukan tidak sampai perakitan DSSC, hanya sampai sintesis  $\text{TiO}_2$  rutil dengan metode *co-precipitation* (Marlap, 2004).
- b. Tidak membahas fase  $\text{TiO}_2$  anatase dan brookite lebih dalam, hanya membahas fase  $\text{TiO}_2$  rutil yang disintesis dalam suasana asam menggunakan  $\text{HNO}_3$  (Bidaye, 2013) dan suasana basa menggunakan  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Bae, 2008).



**“Halaman ini memang dikosongkan”**



## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Titanium Dioksida

Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) adalah semikonduktor tipe-n yang banyak digunakan pada berbagai jenis aplikasi. Antara lain pada sel surya (Gratzel, 2003; Pandey dan Samadar, 2006), fotokatalis, sensor biologis dan kimia (Kolmakov dan Moskovits, 2004), produk kesehatan hingga pigmentasi cat (Timuda, 2010). Bahan semikonduktor ini memiliki sifat tidak beracun, *biocompatible*, tersedia dalam bentuk yang banyak, serta biaya pembuatannya yang relatif rendah. Titanium dioksida memiliki fotoaktivitas dan stabilitas kimia yang tinggi serta tahan terhadap fotokorosi dalam semua kondisi larutan kecuali pada larutan yang sangat asam atau mengandung fluoride (Purnama, 2013).

Kelebihan semikonduktor titanium dioksida adalah tidak beracun, tersedia secara luas dan biaya proses pembuatannya cukup rendah (Grätzel, 2003). Sehingga titanium dioksida digunakan dalam berbagai aplikasi. Antara lain sebagai fotokatalis contohnya adalah *self cleaning*, sebagai sel surya untuk menghasilkan energi listrik, sebagai sensor biologi dan kimia, sebagai pengendalian korosi dengan menggunakan metode pelapisan, sebagai pigmen putih untuk cat atau produk kosmetik, sebagai pelapis optik, sebagai campuran keramik dan sebagai piranti elektrik (Diebold, 2003), sebagai campuran pasta gigi, sebagai lotions kulit, sebagai kapasitor dan pewarna makanan (Bryanvand, dkk., 2013).

Titanium dioksida digunakan pada sel surya jenis baru atau yang lebih dikenal dengan DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*). Pada sel surya jenis ini penyerapan foton dari cahaya tampak dilakukan oleh bahan pewarna alami yang peka terhadap cahaya (*dye*) yang berfungsi sebagai *sensitizer*. Dengan adanya *sensitizer* maka memungkinkan untuk terjadi transfer elektron ke material semikonduktor  $\text{TiO}_2$ . Material semikonduktor  $\text{TiO}_2$  harus mampu menyerap molekul *dye* sebanyak mungkin agar semakin banyak elektron yang bisa diterima. Dengan demikian  $\text{TiO}_2$  harus

memenuhi beberapa kriteria antara lain ukuran partikel dalam skala nanometer dan memiliki morfologi yang berpori agar molekul *dye* bisa terserap ke permukaan partikel  $\text{TiO}_2$ . Dengan luas permukaan partikel yang besar, memungkinkan untuk terjadinya penyerapan molekul *dye* yang lebih banyak (Timuda, 2010).

Untuk mendapatkan Titanium dioksida bisa dilakukan dengan menggunakan proses sintesis. Ada beberapa metode sintesis yang bisa digunakan. Diantaranya yaitu metode sintesis *hydrothermal* (Zhang, dkk., 2003), metode *co-precipitation*, metode sol gel (Wu, dkk., 2008), metode sonokimia (Timuda, 2010), dan metode *solvothetmal* (Kim, dkk., 2005).

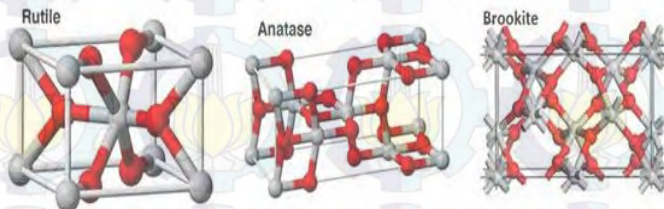
### 2.1.1 Struktur kristal $\text{TiO}_2$

Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  dibagi menjadi tiga fase yaitu rutile, anatase, dan brookite. Anatase memiliki struktur tetragonal dengan densitas sebesar  $3830 \text{ kg/m}^3$ . Rutile memiliki struktur tetragonal dengan densitas sebesar  $4240 \text{ kg/m}^3$ , sedangkan brookite memiliki struktur orthorhombic dengan densitas sebesar  $4170 \text{ kg/m}^3$  (Diebold, 2003).

Pembentukan ketiga fase tersebut bergantung pada jenis oktahedral kompleks penyusunnya, sesuai dengan tingkat keasaman dan konsentrasi  $\text{Cl}^-$  dalam larutan. Fase  $\text{TiO}_2$  anatase lebih fotoaktif dibandingkan dengan fase rutile, hal ini dikarenakan luas permukaan anatase lebih besar dari pada rutile sehingga sisi aktif anatase lebih besar. Sedangkan fase brookite merupakan fase yang paling tidak stabil (Narayan, 2011). Dari ketiga fase anatase, rutile dan brookite, rutile adalah fase yang paling stabil. Fase rutile merupakan fase hasil sintesis mineral *ilmenite* dengan proses becher. Pada proses tersebut, oksida besi yang terkandung dalam *ilmenite* dipisahkan dengan bantuan gas sulfat pada temperatur yang tinggi, sehingga menghasilkan struktur rutile dengan kemurnian 91-93% (Dewan, 2010). Sedangkan anatase dan brookite merupakan fase metastabil *polymorph*. Kedua fase, anatase dan brookite dapat menjadi rutile saat mencapai suhu diatas  $700^\circ\text{C}$ , dalam keadaan murni, tidak ada



aditif yang ditambahkan. Beberapa penelitian menyatakan bahwa pada suhu  $500^{\circ}\text{C}$ , anatase sudah bisa bertransformasi menjadi rutile dengan adanya perlakuan panas. Anatase stabil pada ukuran partikel kurang dari 4,9 nm, rutile stabil pada ukuran partikel lebih dari 30 nm, sedangkan brookite stabil pada ukuran partikel 4,9 nm -30 nm (Zhu, 2005).



**Gambar 2.1** Struktur kristal rutile, anatase, dan brookite (Woodley, 2009)

Pada Gambar 2.1 menunjukkan struktur kristal yang berbeda dari anatase, rutile dan brookite. Atom titanium ditunjukkan dengan warna abu-abu, sementara atom oksigen ditunjukkan dengan warna merah. Pada struktur rutile setiap oktahedron dikelilingi oleh sepuluh oktahedron tetangga, sedangkan anatase setiap oktahedronnya hanya dikelilingi oleh delapan oktahedron tetangga. Tabel 2.1 merupakan parameter kisi dari ketiga struktur kristal Titanium dioksida.

**Tabel 2.1** Parameter Kisi Kristal Anatase, Rutile dan Brookite ([ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html](http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html)).

	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>	<b>Brookite</b>
<b>Bentuk Kristal</b>	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
<b>a(Å)</b>	4.5845	3.7842	9.184
<b>b(Å)</b>	-	-	5.447
<b>c(Å)</b>	2.9533	9.5146	5.145

Perbedaan dari ketiga struktur  $\text{TiO}_2$  tersebut dapat dikaitkan dengan tekanan dan proses pemanasan yang dilakukan. Pada suhu



yang lebih rendah anatase dan fase brookite lebih stabil, tetapi keduanya akan kembali ke fase rutile saat mengalami suhu tinggi (700°C untuk tahap anatase dan 750 °C untuk fase brookite )

Transformasi fase TiO<sub>2</sub> tergantung pada ukuran butir relatif antara anatase dan brookite. Hubungan ukuran butir brookite saat energi bebas brookite dan anatase sama besar dengan ukuran butir anatase dapat ditentukan dengan persamaan (Zhu,2005) :

$$D_c = \frac{192,55D_a}{5,67D_a + 165,01} \quad (2.1)$$

dengan :

$D_c$  : ukuran butir brookite saat  $G_b = G_a$

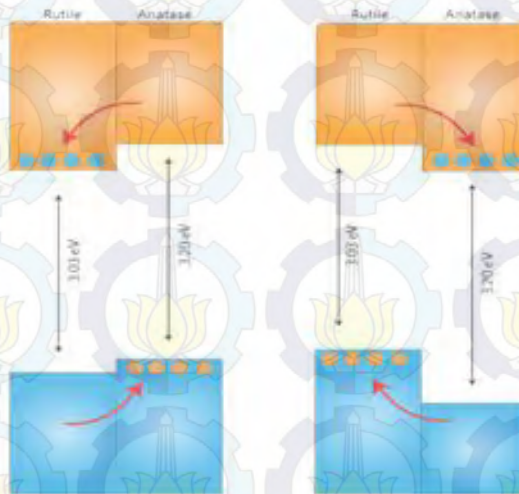
$D_a$  : ukuran butir anatase

Jika nilai dari  $D_b = D_c$ , maka energi bebas brookite dan anatase sama besar sehingga brookite dan anatase akan langsung berubah menjadi rutile ketika dipanaskan.

Bentuk kristal anatase terjadi pada pemanasan TiO<sub>2</sub> bubuk mulai dari suhu 120°C dan mencapai sempurna pada suhu 500°C. Kristal rutile mulai terbentuk pada suhu 700°C.

### 2.1.2 Struktur energi TiO<sub>2</sub>

Gambar 2.2 menunjukkan kristal rutile memiliki tegangan pita 3,03 eV pada penyerapan 413 nm dan anatase memiliki tegangan pita 3,2 eV pada penyerapan 388 nm, sehingga keduanya akan menyerap sinar ultraviolet (Scanlon, dkk., 2013). Panah warna merah pada Gambar 2.2 menunjukkan aliran elektron pada pita konduksi (pita valensi), sedangkan titik warna biru dan warna orange menggambarkan elektron dan *hole*. Anatase memiliki tegangan pita datar 0,2 eV lebih negatif dibandingkan rutile, ini menunjukkan bahwa pita konduksi anatase 0,2 eV lebih besar dibandingkan rutile.



**Gambar 2.2** Mekanisme perpindahan elektron pada pita konduksi dan pita valensi untuk antarmuka (Scanlon, dkk.,2013)

Kristal rutile dapat menyerap sinar yang mendekati cahaya tampak, sehingga dapat menyerap sinar dengan jangkauan yang lebih besar. Dengan demikian, kristal rutile akan lebih baik digunakan sebagai fotokatalis. Tetapi pada kenyataannya anatase memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan struktur energinya. Pada kedua tipe kristal anatase dan rutile tersebut memiliki kedudukan pita valensi yang sama, sehingga kekuatan oksidasi dari hole relatif sama. Sedangkan kedudukan pita konduksi untuk keduanya dekat dengan potensial reduksi oksidasi hidrogen yang menunjukkan bahwa kekuatan reduksi relatif lemah. Tetapi kedudukan pita konduksi pada anatase lebih dekat ke arah negatif dibanding rutile sehingga kekuatan reduksi anatase lebih kuat. Dengan demikian secara keseluruhan tipe kristal *anatase* memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih besar (Muarip, 2013).



Ketiga bentuk TiO<sub>2</sub> memiliki nilai indeks bias yang tinggi yaitu, 2,609 untuk rutile, 2,488 untuk anatase, serta 2,583 untuk brookite (Diebold, 2003). Sifat fisik dan kimia dari ketiga struktur kristal TiO<sub>2</sub> akan terlihat seperti pada tabel 2.2.

**Tabel 2.2** Sifat Fisik dan Kimia Struktur TiO<sub>2</sub> (Rodai dalam Al-Eqaby., 2012)

<b>Properties</b>	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>	<b>Brookite</b>
<b>Molecular Formula</b>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>Molar mass (g/mol)</b>	79,866	-	-
<b>Crystal System</b>	Tetragonal	Tetragonal	Orthorombic
<b>Energy gap (eV)</b>	3.0	3.2	-
<b>Color</b>	White solid	White solid	White solid
<b>Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,27	3,90	4,13
<b>Melting point (°C)</b>	1855	Transformed into rutile	Transformed into rutile
<b>Boiling point</b>	2972		
<b>Refractive index</b>	2,609	2,488	2,583
<b>Dielectric constant</b>	110-117	48	78
<b>Hardness</b>	7,0-7,5	5,5-5,6	-

## 2.2 Prekursor Pembentuk TiO<sub>2</sub>

Prekursor merupakan zat atau bahan kimia tertentu yang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk melakukan sintesis dengan bahan lainnya. Beberapa kriteria yang harus dimiliki oleh prekursor antara lain, reaktif, mudah berubah menjadi zat lain, dan mudah menjadi radikal jika diberi perlakuan termal maupun akibat proses kimiawi. Prekursor yang sering digunakan untuk mensintesis TiO<sub>2</sub> adalah TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TTIP (Titanium Tetra Iso



Propoxide). Jenis prekursor titanium dioksida yang digunakan akan mempengaruhi morfologi  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan, seperti luas spesifik permukaan, tingkat kristalinitas, dan ukuran kristal produk.

$\text{TiCl}_3$  merupakan prekursor yang paling banyak digunakan untuk mensintesis  $\text{TiO}_2$ . Sifat fisika dan kimia dari prekursor  $\text{TiCl}_3$  dinyatakan seperti pada Tabel 2.3

**Tabel 2.3** Sifat Fisika dan Kimia  $\text{TiCl}_3$  *Material Safety Data Sheet* (MSDS)

No.	Sifat	Ket.
1.	Massa atom relatif	154,225 (g/mol)
2.	Kelarutan dalam air	Larut (25°C)
3.	Densitas	1,12 g/cm <sup>3</sup>
4.	Titik Lebur	425

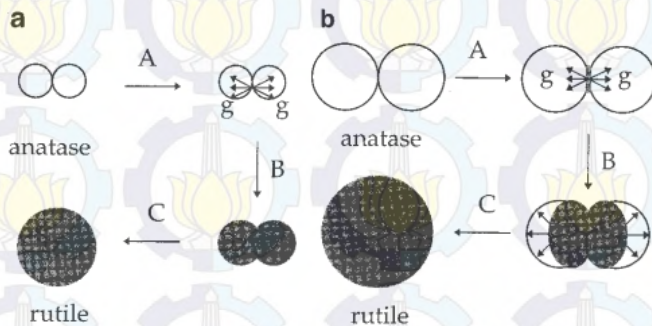
$\text{TiCl}_4$  merupakan senyawa atsiri (volatile), senyawa ini dapat dimurnikan dengan mudah melalui penyulingan dan kemudian dapat dioksidasi menjadi titanium dioksida murni. Senyawa ini bersifat korosif dan harus disimpan pada suhu 15°C sampai dengan 25°C. Proses sintesis titania nanopartikel dengan menggunakan  $\text{TiCl}_4$  berdasarkan prinsip hidrolisis. Tahap awal proses adalah hidrolisis  $\text{TiCl}_4$  sehingga menghasilkan  $\text{Ti(OH)}_2$  dan HCl. Tahapan selanjutnya adalah perubahan  $\text{Ti(OH)}_2$  menjadi  $\text{TiO}_2$ . Cara lain untuk membentuk  $\text{TiO}_2$  adalah dengan mengoksidasi  $\text{TiCl}_4$ . Sifat fisika dan kimia dari prekursor  $\text{TiCl}_4$  dinyatakan seperti pada Tabel 2.4

**Tabel 2.4** Sifat Fisika dan Kimia  $\text{TiCl}_4$  *Material Safety Data Sheet* (MSDS)

No.	Sifat	Ket.
1.	Massa atom relatif	189,73 (g/mol)
2.	Kelarutan dalam air	-
3.	Densitas	1,73 g/cm <sup>3</sup>
4.	Titik Lebur	-24,1°C (-11.4°F)

### 2.3 Mekanisme Pertumbuhan Partikel

Mekanisme pertumbuhan partikel  $\text{TiO}_2$  dengan menggabungkan kedua nukleasi antarmuka anatase dan rutile dapat dilihat pada Gambar 2.3



**Gambar 2.3** Pertumbuhan partikel dari anatase ke rutile dengan (a) waktu yang lebih pendek (b) waktu yang lebih lama (Zhang, 1999)

Mekanisme proses dari Gambar 2.3 adalah sebagai berikut :

#### A. Langkah A (Nukleasi)

Nukleasi rutile dimulai ketika lapisan antarmuka antara dua partikel anatase saling bersentuhan. Jumlah rutile yang terbentuk bergantung pada jumlah partikel anatase dalam volume tertentu. Jumlah partikel anatase nukleasi ( $N$ ) dalam satuan waktu, dapat dinyatakan dalam persamaan (2.2) :

$$-\frac{dN_a}{dt} = kN_a^2 \quad (2.2)$$

di mana  $k$  adalah konstanta kinetik terkait dengan antarmuka nukleasi.

#### B. Langkah B (Peningtihan)

Pada setiap nukleasi, pembentukan inti yang stabil tergantung pada energi antarmuka. Ukuran kritis untuk rutile adalah pada ukuran partikel 10 nm dan fase anatase pada ukuran partikel 14 nm (Gribb dan Banfield 1997). Transformasi dapat berlangsung cepat jika ukuran partikel kritis rutile telah tercapai. Namun pertumbuhan dapat



menjadi lambat jika pada saat yang sama anatase juga tumbuh.

- C. Langkah C (Pembentukan partikel rutile)  
Langkah ini kelanjutan dari langkah B, yang meliputi pertumbuhan antar partikel melalui pembentukan leher (*neck*) akibat difusi permukaan. Partikel yang memiliki necking akan mengalami pengkasaran (*Coarsening*) sehingga terbentuk partikel baru yang memiliki ukuran partikel yang lebih besar.

Jika ukuran partikel anatase pada awal pertumbuhannya berukuran besar, maka akan lebih memudahkan untuk berubah menjadi *rutile*, membutuhkan energi yang besar untuk berubah dari anatase ke rutile. Partikel anatase yang besar, merupakan gaya dorong (*driving force*) transformasi dari anatase ke rutile (Renade, 2001).

#### 2.4 Transformasi Fase TiO<sub>2</sub>

Biasanya nanopartikel TiO<sub>2</sub> mempunyai fase campuran yaitu anatase dan brookite atau bisa juga tiga fase sekaligus yaitu anatase, rutile dan brookite. Transformasi TiO<sub>2</sub> dapat mengikuti skema di bawah ini :



**Gambar 2.4** Transformasi fase TiO<sub>2</sub>

Berawal dari fase anatase, terdapat dua reaksi yang berkelanjutan yaitu anatase ke brookite kemudian dari brookite menjadi rutile, dan satu reaksi langsung dari anatase ke rutile. Begitu juga yang berawal dari fase brookite, juga terdapat dua reaksi yang berkelanjutan yaitu brookite ke anatase kemudian anatase ke rutile, dan satu reaksi langsung dari brookite ke rutile (Zhu, dkk., 2005). Faktor yang mempengaruhi transisi fase TiO<sub>2</sub> antara lain impuritas, ukuran butir, serta suasana reaksi dan kondisi sintesis.



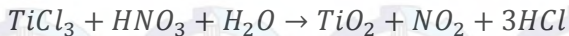
## 2.5 Proses Hidrolisis dan Proses Mineralisasi

Hidrolisis merupakan jenis reaksi kimia yang terjadi antara air dan senyawa lain. Selama reaksi, ikatan kimia tersebut rusak di kedua molekul, mengakibatkan molekul tersebut pecah. Molekul air ( $H_2O$ ) terpecah membentuk ion hidrogen bermuatan positif ( $H^+$ ) dan hidroksida bermuatan negatif ( $OH^-$ ). (Yanto, 2014)

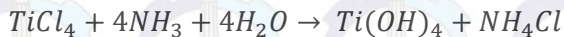
Reaksi hidrolisis pada pembentukan  $TiO_2$  menggunakan prekursor  $TiCl_3$  adalah sebagai berikut.



$TiCl_3$  bereaksi dengan air sehingga membentuk  $TiO_2$  dan  $HCl$ , karena reaksi yang dihasilkan terdapat ion asam kuat, klorida ( $HCl$ ), maka larutan yang dihasilkan bersifat asam. Pada proses sintesis hidrolisis dengan penambahan  $HNO_3$ , reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.



Sedangkan proses sintesis dengan menggunakan prekursor  $TiCl_4$  dan penambahan  $NH_3$ , reaksi kimia yang terjadi seperti dibawah ini.

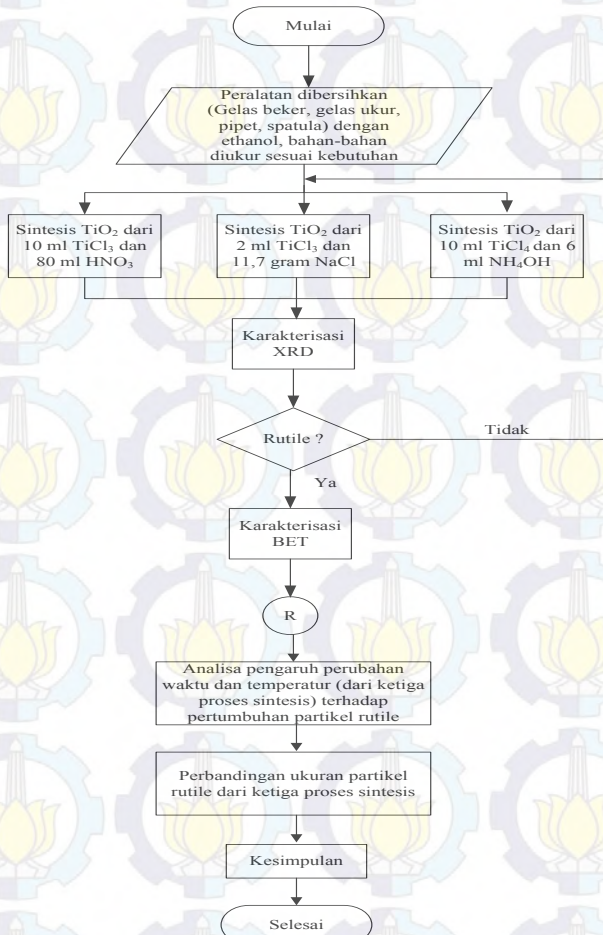


Mineralisasi merupakan proses pengendapan mineral dari media yang membawanya akibat perubahan kimia (Arifai, 2011). Mineral-mineral yang digunakan untuk sintesis beberapa diantaranya yaitu  $SnCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaCl$  dan  $SnO_2$ . Pada penelitian yang dilakukan dengan proses sintesis mineralisasi, mineral yang digunakan yaitu  $NaCl$ .  $NaCl$  dalam sintesis ini berfungsi sebagai katalisator yang bersifat sebagai *template* (cetakan), sehingga  $NaCl$  tidak ikut bereaksi.

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

### 3.1 Diagram Alir Penelitian

Secara umum tahapan penelitian tugas akhir ini dapat digambarkan dalam diagram gambar 3.1.

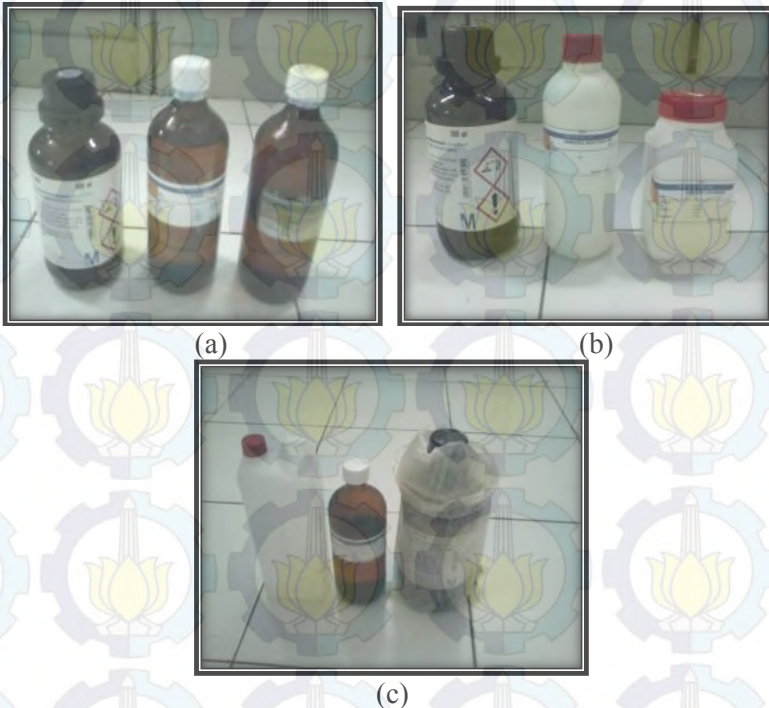


Gambar 3.1 Skema diagram alir penelitian



### 3.2 Persiapan Alat dan Bahan

Bahan yang diperlukan untuk sintesis  $\text{TiO}_2$  rutil (ditunjukkan pada gambar 3.2) adalah *titanium trichloride* ( $\text{TiCl}_3$ ; 7,8 M), *titanium tetrachloride* ( $\text{TiCl}_4$ ), *Nitric Acid* ( $\text{HNO}_3$ ), *hydrochloric acid* ( $\text{HCl}$ ; 37%), *sodium chloride* ( $\text{NaCl}$ ; SAP, 99,7%), *ammonia* ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 10%), *ammonia* ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 25%), etanol 96%, *aquades*, *demineralized water* (DM water) dan air es *demineralized water* (DM water).



**Gambar 3.2** Bahan untuk sintesis (a) prekursor  $\text{TiCl}_3$  proses hidrolisis (b) prekursor  $\text{TiCl}_3$  proses mineralisasi (c) prekursor  $\text{TiCl}_4$

Alat yang digunakan pada penelitian tugas akhir meliputi *hot plate* Yellow MAG HS7, *magnetic stirrer*, gelas ukur 10 ml dan 100 ml, gelas beker 500 ml, pipet, spatula, mortar, *crucible* 50 ml,

oven dan furnace. Alat untuk sintesis ditunjukkan pada gambar 3.3.



**Gambar 3.3** Alat untuk sintesis

### 3.3 Proses Sintesis TiO<sub>2</sub> Rutile

#### 3.3.1 Sintesis TiO<sub>2</sub> rutile proses hidrolisis

Nanopartikel TiO<sub>2</sub> rutile disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan tahapan sebagai berikut:

- Sebanyak 10 ml TiCl<sub>3</sub> (7,8 M) diaduk dengan 90 ml *aquades* dan 15 ml HCl 37% menggunakan *magnetic stirrer* selama 5 menit pada suhu 200°C.
- Kemudian ditambahkan *nitric acid* (HNO<sub>3</sub>) sebanyak 40 ml dalam posisi terus diaduk. Larutan terus diberi HNO<sub>3</sub> hingga larutan berwarna putih dan mulai menghasilkan endapan.



**Gambar 3.4** Langkah I dan II sintesis proses hidrolisis



- c. Setelah menghasilkan endapan, penambahan  $\text{HNO}_3$  dihentikan dan larutan terus diaduk selama 5 jam.
- d. Setelah 5 jam, proses dihentikan dan larutan dibiarkan hingga mengendap.
- e. Selanjutnya endapan dan cairan  $\text{HNO}_3$  dipisahkan, dan endapan dicuci dengan menggunakan etanol 96% dan *aquades* secara bergantian sampai tidak berbau.
- f. Kemudian endapan ditempatkan pada *crucible* dan dikalsinasi pada suhu  $200^\circ\text{C}$  dengan variasi waktu selama 3 jam, 4 jam dan 5 jam.
- g. Setelah  $\text{TiO}_2$  dikalsinasi, serbuk  $\text{TiO}_2$  dihaluskan dengan menggunakan mortar.

### 3.3.2 Sintesis $\text{TiO}_2$ rutile proses mineralisasi

Nanopartikel  $\text{TiO}_2$  rutile disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan tahapan sebagai berikut:

- a. Sebanyak 2 ml  $\text{TiCl}_3$  (7,8 M) diaduk dengan 98 ml *aquades* dan ditambahkan larutan  $\text{NaCl}$  dari 11,7 gram  $\text{NaCl}$  1 M dalam 188,3 ml *aquades* menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit pada suhu  $45^\circ\text{C}$ .
- b. Kemudian larutan dimasukkan oven pada suhu  $200^\circ\text{C}$  selama 5 jam.
- c. Larutan yang telah dioven, ditambahkan dengan *ammonia* ( $\text{NH}_4\text{OH}$  10% ) sebanyak 40 ml dan diaduk pada suhu  $45^\circ\text{C}$  sampai menghasilkan endapan.



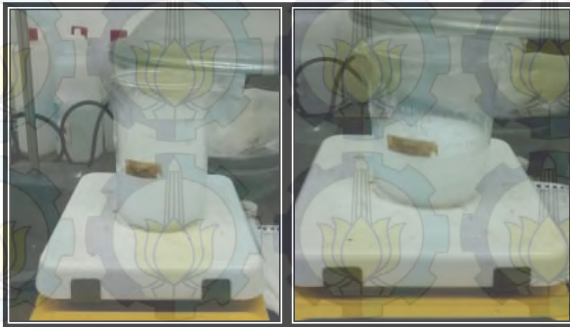
**Gambar 3.5** Langkah I, II dan III sintesis proses mineralisasi

- d. Selanjutnya proses dapat dihentikan dan larutan tersebut dibiarkan hingga mengendap.
- e. Endapan yang dihasilkan, dicuci dengan menggunakan *aquades* sampai tidak berbau.
- f. Kemudian endapan ditempatkan pada *crucible* dan dikalsinasi pada suhu 300°C, 500°C, 700°C masing-masing dengan variasi waktu 2 jam, 4 jam, dan 6 jam.
- g. Setelah TiO<sub>2</sub> dikalsinasi, serbuk TiO<sub>2</sub> dihaluskan dengan menggunakan mortar.

### 3.3.3 Sintesis TiO<sub>2</sub> rutile prekursor TiCl<sub>4</sub>

Nanopartikel TiO<sub>2</sub> rutile disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan tahapan sebagai berikut:

- a. Sebanyak 10 ml TiCl<sub>4</sub> diaduk dengan 200 ml *demineralized water* (DM *water*) dan 6 ml NH<sub>4</sub>OH 25% selama 30 menit sampai kabut putih dalam larutan menghilang.
- b. Selanjutnya terus diaduk selama 4 jam pada suhu 50°C sampai menghasilkan endapan



**Gambar 3.6** Langkah I dan II sintesis prekursor TiCl<sub>4</sub>

- c. Endapan dan cairan NH<sub>4</sub>OH dipisahkan, endapan yang telah dihasilkan dicuci dengan menggunakan ethanol 96%.
- d. Kemudian endapan ditempatkan pada *crucible* untuk dikalsinasi pada suhu 800°C selama 4 jam, 6 jam dan 8 jam.

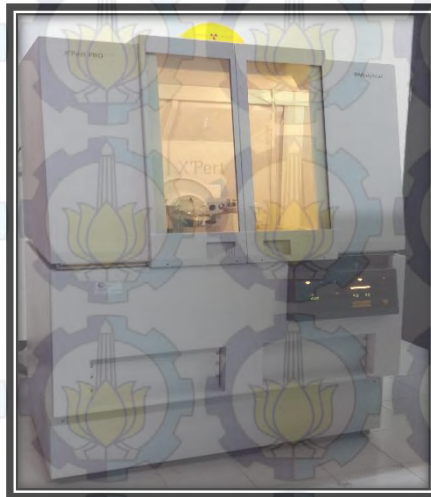


### 3.4 Karakterisasi TiO<sub>2</sub> Rutile

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

*X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengetahui karakterisasi dari struktur kristal suatu material dengan memanfaatkan prinsip difraksi sinar-X. Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) bertujuan untuk mengidentifikasi fasa kristalin material, dalam hal ini presentasi fase dari TiO<sub>2</sub> rutile serta untuk mendapatkan ukuran partikel.

Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) ini menggunakan alat Philips X'pert MPD (30 kV, 40 MA) yang terdapat di Laboratorium Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI ITS (seperti pada Gambar 3.10). Sudut yang digunakan dalam pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) ini yaitu sudut 15° sampai 70°.



**Gambar 3.7** Alat XRD Philips X'pert MPD

Prinsip kerja pengujian material menggunakan XRD yaitu suatu tabung sinar X berisi katoda dapat memanaskan filamen, sehingga menghasilkan elektron. Elektron tersebut ditumbukkan pada permukaan logam (Cu) dengan kecepatan tinggi, sehingga menghasilkan sinar X. Ketika berkas sinar-X berinteraksi dengan suatu material, maka sebagian berkas akan diabsorpsi,

ditransmisikan, dan sebagian lagi dihamburkan. Berkas sinar X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasanya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasanya sama. Berkas sinar X yang saling menguatkan itulah yang disebut sebagai berkas difraksi dengan memenuhi persaratan hukum bragg.

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

dengan:

$n$  = bilangan bulat (1, 2, 3,...)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X yang digunakan

$d$  = jarak antar dua bidang kisi

$\theta$  = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Hasil dari pengujian XRD ini menghasilkan grafik yang berupa besar intensitas terhadap sudut difraksi ( $2\theta$ ). Dari sudut difraksi tersebut, dapat diketahui jenis material apa saja yang terkandung didalam sample uji. Dari sudut difraksi tersebut juga dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal dari  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan dengan menggunakan persamaan Scherrer (Sardela, 2008)

$$D = \frac{k \lambda}{\cos(\theta) \text{ FWHM}} \quad (3.2)$$

dengan:

$D$  = ukuran kristal suatu bahan (nm)

$k$  = konstanta ( $k=0,89$ )

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) bernilai 0,154 nm

FWHM = *full Width Half Maximum* (dalam radian)

$\theta$  = sudut difraksi

Selain itu juga dapat dilihat puncak difraksi. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X  $\text{TiO}_2$  untuk mengetahui fase yang dihasilkan yaitu *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) 21-1272 untuk anatase, 21-1276 rutile dan 29-1360 untuk fase brookite. Sedangkan untuk menghitung fraksi



fase yang dihasilkan dari pengujian XRD dapat menggunakan persamaan berikut (Zhang dalam Zhu, 2005).

$$W_A = \frac{0,884 A_A}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B} \quad (3.3)$$

$$W_R = \frac{A_R}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B} \quad (3.4)$$

$$W_B = \frac{2,721 A_B}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B} \quad (3.5)$$

dengan:

$W_A, W_R, W_B$  = fraksi fase anatase, rutile, dan brookite

$A_A, A_R, A_B$  = intensitas fase anatase (101), rutile (110) dan brookite (121)

Laju pertumbuhan partikel  $TiO_2$  dapat diketahui dengan menggunakan persamaan Gibbs-Thomson (Coronado, 2008).

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8 \gamma D V_m^2 C_\infty}{9 RT} t \quad (3.6)$$

Nilai  $\frac{8 \gamma D V_m^2 C_\infty}{9 RT}$  didefinisikan sebagai k.

dengan:

$\bar{r}$  = jari-jari rata-rata partikel pada waktu t

$\bar{r}_0$  = jari-jari rata-rata partikel awal (t=0)

$\gamma$  = energi permukaan pada antar muka larutan padat

D = koefisien difusi

$V_m$  = volume molar dari bahan padat

$c_\infty$  = kelarutan pada permukaan datar

t = waktu tahan

R = konstanta gas ideal (8,314 J/mol.K)

T = temperatur

Dengan mengetahui nilai k, maka dapat dihitung energi aktivasi yang diperlukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius (Zhang dan Banfield, 1999).

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (3.7)$$

dengan:

$E_a$  = energi aktivasi

$k_0$  = konstanta sifat material

R = konstanta gas umum (8,314 J/mol.K)  
T = temperatur mutlak

Model Johnson Mehl Avrami (JMA) menggambarkan kinetika kristalisasi selama proses isothermal. Nukleasi dan pertumbuhan muncul pada temperatur konstan, yang disebut dengan kristalisasi isothermal. Nukleasi berlangsung secara acak disebagian besar sample. Persamaan Avrami dinyatakan dengan (Grzmil, 2004) :

$$D = at^b \quad (3.8)$$

Nilai a dan b merupakan parameter model yang bergantung pada mekanisme nukleasi dan pertumbuhan. Dari nilai b yang didapatkan, maka bisa ditentukan mekanisme pertumbuhan partikel yang terjadi pada sampel, yaitu dengan menentukan nilai  $n$  yang didapatkan dengan menggunakan persamaan (Gilbert, 2003):

$$D(t) = D_0 + kt^{1/n} \quad (3.9)$$

### 3.4.2 Pengujian BET (*Brunauer Emmett Teller*)

BET (*Brunauer Emmett Teller*) merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, dan diameter pori dari sampel yang diuji. Pengujian BET pada penelitian Tugas Akhir ini menggunakan alat NOVA Quantachrome Instrument Version 10.01 yang terdapat di Laboratorium Elektrokimia dan korosi, Jurusan Teknik Kimia ITS (seperti pada Gambar 3.11)





**Gambar 3.8** NOVA Quantachrome Instrument Version 10.01

Pengujian BET dilakukan dengan menggunakan mekanisme adsorpsi gas nitrogen pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada suhu didih dari gas nitrogen yang digunakan. Dengan mengukur jumlah gas yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu.

Prinsip kerja dari pengujian ini adalah dengan terlebih dahulu melakukan persiapan sampel sebelum dianalisa, yaitu dengan melakukan degassing, untuk menghilangkan gas-gas yang terjerap. Tabung sel dikondisikan dalam keadaan vakum sebelum sampel dimasukkan ke dalam mantel pemanas. Dilakukan degassing melalui PC. Setelah degassing selesai, ditimbang berat sample sebenarnya yang telah dibersihkan. Langkah selanjutnya yaitu dialirkan gas nitrogen sebagai adsorbat pada sampel uji. Kemudian diatur kondisi analisa. Dari banyaknya volume gas nitrogen yang dapat diserap oleh suatu permukaan sampel pada suhu dan tekanan tertentu inilah yang akan dianalisa dan dapat diketahui luas permukaan, volume, dan distribusi ukuran pori (Rianto, dkk., 2007).

Waktu analisa yang dibutuhkan tergantung dari apa yang ingin didapatkan dari proses analisa BET. Jika hanya ingin mengetahui lusa permukaan, maka hanya dibutuhkan 3-5 titik isotherm sehingga proses analisa menjadi singkat. Namun jika ingin mengetahui distribusi pori, maka dibutuhkan 44 titik isotherm yang membutuhkan waktu 2-3 hari untuk satu kali analisa.

Dari hasil pengujian BET didapatkan data luas permukaan, volume pori, diameter pori serta grafik adsorpsi dan desorpsi. Dari data tersebut dapat dilakukan perhitungan ukuran partikel rata-rata BET (Tanaka dan Suganuma, 2001).

$$S = \frac{n}{\rho D_{av}} \quad (3.10)$$

dengan:

- S = luas permukaan partikel ( $m^2/g$ ),
- n = partikel faktor ( $n=6$ ),
- $\rho$  = massa jenis  $TiO_2$  ( $4,23 \text{ g/cm}^3$ )
- $D_{av}$  = ukuran partikel rata-rata

Rasio ukuran partikel dari hasil XRD dengan ukuran partikel dari hasil BET menunjukkan rata-rata jumlah partikel utama di setiap aglomerasi. Jumlah aglomerasi dapat dicari dengan menggunakan persamaan berikut (Hsiang dan Lin, 2007)

$$AN(50) = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3} \quad (3.11)$$

dengan:

- $D_{BET}$  = ukuran partikel dari pengujian BET
- $D_{XRD}$  = ukuran partikel dari pengujian XRD

Porositas dari lapisan semikonduktor sangat mempengaruhi performansi dari DSSC. Hal ini dikarena porositas mempengaruhi koefisien absorpsi cahaya ( $\alpha$ ) dan koefisien difusi elektron (D) sehingga akan mempengaruhi arus dan tegangan (I-V) yang dihasilkan (Ni, dkk., 2005).

Untuk mengetahui nilai porositas dari sebuah semikonduktor nanopartikel dapat menggunakan persamaan berikut (Benkstein, dkk., 2003).



$$P = \frac{V_P}{(\rho^{-1} + V_P)} \quad (3.12)$$

dengan:

$V_P$  = Volume pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$\rho^{-1}$  = Invers dari massa jenis  $\text{TiO}_2$

Untuk mengetahui besar atau kecilnya luas permukaan internal dari lapisan nanopartikel dapat menggunakan *roughness factor*. *Roughness factor* sendiri adalah total luas lapisan per luas substrat ( $\mu\text{m}$ ). Berikut persamaan *roughness factor* (Benkstein, dkk., 2003).

$$R = \rho (1 - P)S \quad (3.13)$$

dengan:

$P$  = Porositas (%)

$\rho$  = Massa jenis  $\text{TiO}_2$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )

$S$  = Luas permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

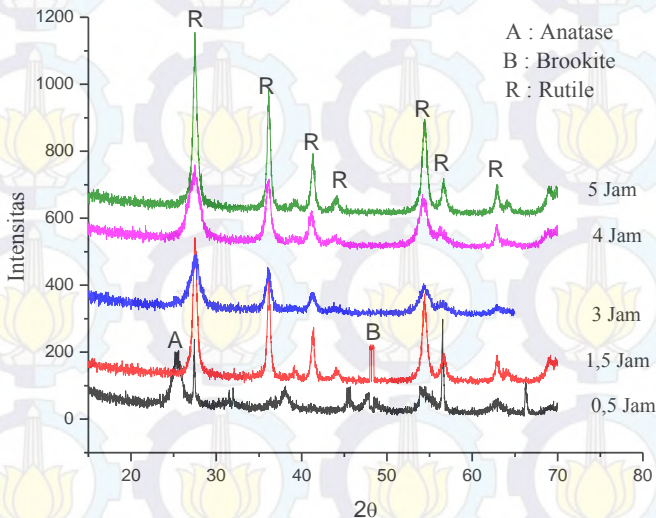
## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Hasil dan Analisa Pengujian XRD

Dari hasil pengujian XRD, didapatkan grafik dengan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif tertentu sepanjang nilai  $2\theta$ . Dengan membandingkan hasil XRD dan JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) maka dapat diketahui fase yang dihasilkan. JCPDS yang digunakan yaitu JCPDS 00-021-1272 (Anatase), JCPDS 00-021-1276 (Rutile), dan JCPDS 00-029-1360 (Brookite).

#### 4.1.1 Sintesis dengan prekursor $TiCl_3$ proses hidrolisis

Hasil pengujian XRD dari sintesis nanopartikel proses hidrolisis ditunjukkan oleh Gambar 4.1



**Gambar 4.1** Hasil karkterisasi XRD proses hidrolisis

Gambar 4.1 menunjukkan pola difraksi sinar-X dari bahan  $TiO_2$  yang disintesis menggunakan prekursor  $TiCl_3$  dan katalis



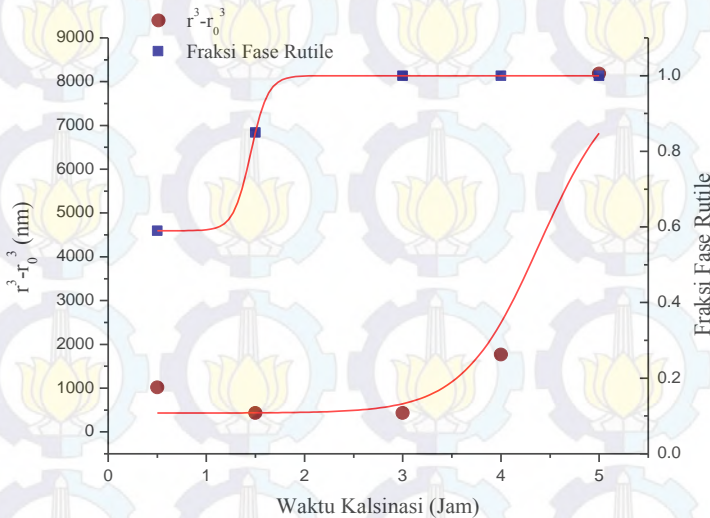
$\text{HNO}_3$  (asam nitrat) dengan variasi waktu kalsinasi 0,5 jam, 1,5 jam, 3 jam, 4 jam, dan 6 jam. Pada sampel dengan waktu kalsinasi 0,5 jam dan 1,5 jam mayoritas fase yang dihasilkan adalah rutile, namun masih terdapat fase anatase (110) dan brookite (121) yang cukup tinggi. Sedangkan untuk sampel dengan waktu kalsinasi 3 jam, 4 jam dan 5 jam diperoleh hasil fase rutile murni (101) tanpa adanya fase brookite (121) maupun fase anatase (110).

Kemudian dari hasil XRD juga dilakukan perhitungan ukuran kristal (diameter) dengan menggunakan persamaan *scherrer* (3.2) dan fraksi fase dari  $\text{TiO}_2$  baik anatase, rutile maupun brookite yang dihasilkan menggunakan persamaan (3.3), (3.4), dan (3.5). Dari hasil perhitungan, diperoleh data seperti pada Tabel 4.1 berikut.

**Tabel 4.1** Hasil Perhitungan Ukuran Diameter Kristal dan Fraksi Fase Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Fase	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Fase
0,5	anatase	15,4	0,41
	rutile	20,1	0,59
	brookite	-	0
1,5	anatase	-	0
	rutile	15,11	0,85
	brookite	162,04	0,15
3	anatase	-	0
	rutile	15,11	1
	brookite	-	0
4	anatase	-	0
	rutile	24,17	1
	brookite	-	0
5	anatase	-	0
	rutile	40,30	1
	brookite	-	0

Berdasarkan Tabel 4.1 dapat diketahui pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran kristal rutile (jari-jari kristal) dan fraksi fase rutile yang dihasilkan seperti pada Gambar 4.2



**Gambar 4.2** Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari kristal dan fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis proses hidrolisis

Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa distribusi ukuran kristal rutile semakin meningkat dengan semakin bertambahnya waktu kalsinasi. Pada waktu kalsinasi 3 jam dan 4 jam, diperoleh jari-jari kristal sebesar 7,55 nm dan 12,08 nm. Ukuran kristal tersebut meningkat menjadi 20,15 nm ketika waktu pemanasan 5 jam. Selain mempengaruhi ukuran kristal, waktu pemanasan juga mempengaruhi fraksi fase yang dihasilkan. Berdasarkan Gambar 4.2, pada waktu kalsinasi 3 jam fraksi rutile yang dihasilkan sebesar 0,85. Sedangkan pada waktu kalsinasi 4 jam dan 5 jam fraksi fase rutile yang dihasilkan sama, yaitu 1. Sehingga dapat dikatakan pada waktu kalsinasi 4 jam dan 5 jam fase yang dihasilkan adalah fase rutile murni. Tidak ada fase lain dalam



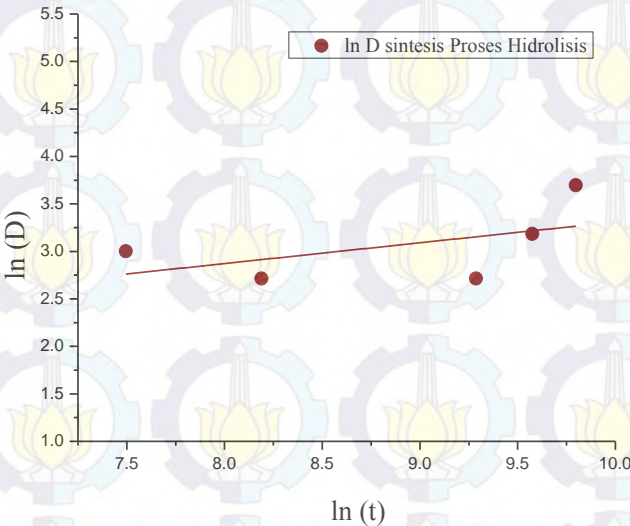
sampel tersebut. Semakin lama waktu kalsinasi, fase rutile yang dihasilkan akan semakin tinggi.

Berdasarkan nilai jari-jari rutile yang dihasilkan untuk beberapa variasi waktu kalsinasi dapat dihitung nilai  $k$  yang diperoleh dari persamaan Gibbs-Thomson (3.6). Didapatkan nilai  $k$  seperti pada Tabel 4.2.

**Tabel 4.2** Konstanta  $k$  untuk Setiap Waktu Kalsinasi

Waktu Kalsinasi (Jam)	Konstanta $k$
0,5	0,58
1.5	0,08
3	0,04
4	0,12
5	0,45

Hubungan antara ukuran diameter kristal dengan waktu pemanasan dalam fungsi logaritmik seperti pada Gambar 4.3.

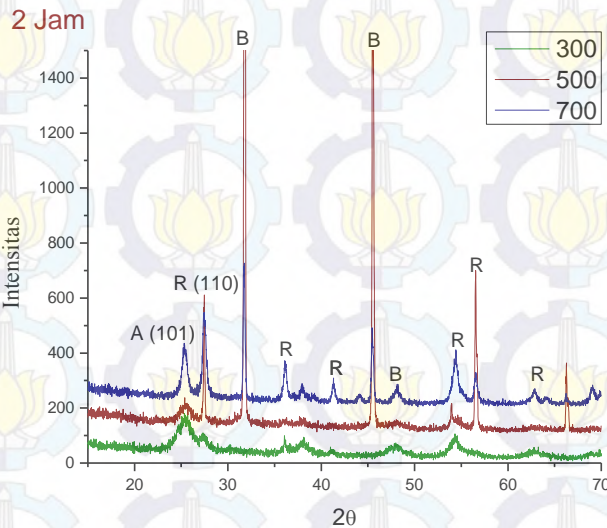


**Gambar 4.3** Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter kristal dalam fungsi logaritmik proses hidrolisis

Melalui grafik tersebut didapatkan persamaan (3.8). Nilai  $a$  yang didapatkan sebesar 0,9105, sedangkan nilai  $b$  yaitu sebesar 0,554. Dengan demikian dapat ditentukan batas pertumbuhan kristal yang terjadi. Mekanisme pertumbuhan kristal ( $n$ ) ditentukan dengan menggunakan persamaan (3.9), dengan nilai  $b$  sebesar 0,554 didapatkan nilai  $n$  yaitu 1,8. Maka mekanisme pertumbuhan partikel terjadi secara difusi (*Parabolic Law*) pada permukaan partikel, dikarenakan nilai  $n$  yang dihasilkan  $\approx 2$  (Gibert, dkk., 2003).

#### 4.1.2 Sintesis dengan prekursor $\text{TiCl}_3$ proses mineralisasi

Hasil pengujian XRD untuk sintesis proses mineralisasi seperti pada Gambar 4.4, Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.

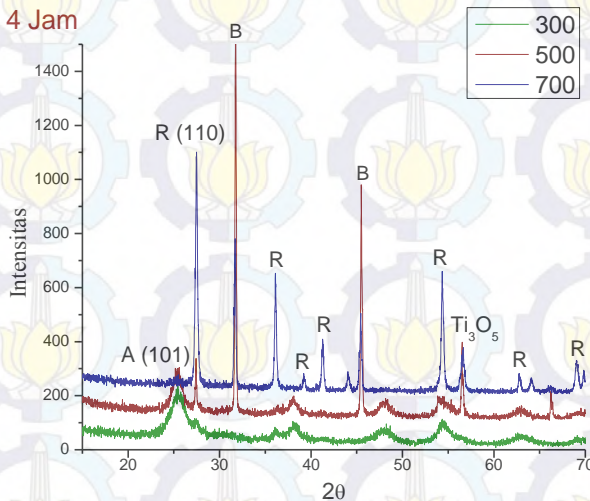


**Gambar 4.4** Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 2 jam

Berdasarkan Gambar 4.4, dalam waktu 2 jam pada temperatur kalsinasi 300°C menunjukkan mayoritas fase yang dihasilkan adalah fase rutile (101), serta mulai muncul fase



brookite yang masih sangat lemah dan bukan merupakan puncak utama brookite (121). Sedangkan pada temperatur kalsinasi 500°C fase rutile (101) mengalami sedikit penurunan, dan fase brookite yang dihasilkan semakin tinggi, namun bukan merupakan puncak utama brookite (121). Kemudian pada temperatur 700°C, fase rutile (101) yang dihasilkan semakin tinggi, sementara fase brookite mengalami penurunan yang sangat signifikan. Sama seperti pada temperatur 300°C dan 500°C, fase brookite yang dihasilkan bukan merupakan fase puncak utama brookite (121).

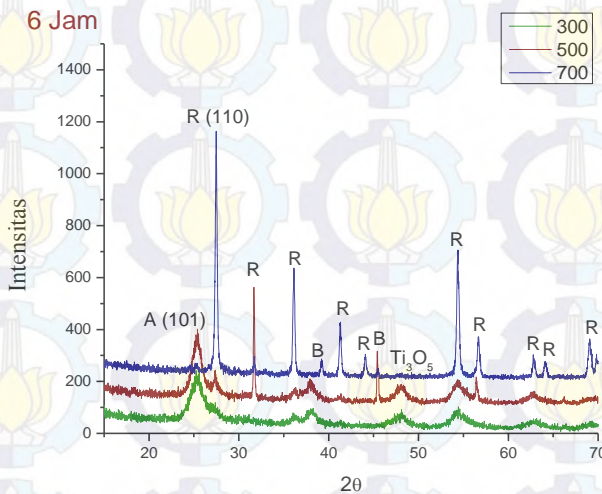


**Gambar 4.5** Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 4 jam

Pada hasil pengujian sampel waktu kalsinasi 4 jam, Gambar 4.5 dengan temperatur kalsinasi 300°C, fase yang dihasilkan adalah fase rutile (101), serta didapatkan fase anatase (110) yang cukup tinggi. Sedangkan untuk fase brookite (121) tidak didapatkan pada sampel ini. Dengan temperatur kalsinasi 500°C juga didapatkan fase anatase (110), serta mulai muncul fase brookite yang cukup tinggi, namun bukan merupakan puncak utama brookite (121). Sementara untuk fase rutile (101)

mengalami penurunan. Selanjutnya dengan temperatur kalsinasi 700°C, fase rutile (101) mengalami peningkatan yang signifikan fase anatase (110) dan fase brookite (121) yang dihasilkan lemah. Namun mulai muncul fase baru yaitu  $Ti_3O_5$  (anosovite) yang cukup tinggi.

Selanjutnya pada Gambar 4.6 dengan waktu pemanasan 6 jam untuk temperatur kalsinasi 300°C, didapatkan mayoritas fase rutile (101), serta muncul fase anosovite  $Ti_3O_5$  yang lemah. Pada temperatur kalsinasi 500°C, didapatkan fase anatase (110) seperti sebelumnya, namun pada sampel ini fase rutile mengalami peningkatan dengan diikuti oleh mulai munculnya fase brookite (121). Sedangkan pada temperatur kalsinasi 700°C, fase rutile mengalami peningkatan yang tinggi pada puncak utama rutile (101) dan mayoritas fase yang dihasilkan adalah rutile.



**Gambar 4.6** Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 6 jam

Kemudian dari hasil XRD juga dilakukan perhitungan ukuran kristal (diameter) dengan menggunakan persamaan *scherrer* (3.2) dan fraksi fase dari  $TiO_2$  baik anatase, rutile maupun brookite yang dihasilkan menggunakan persamaan (3.3),

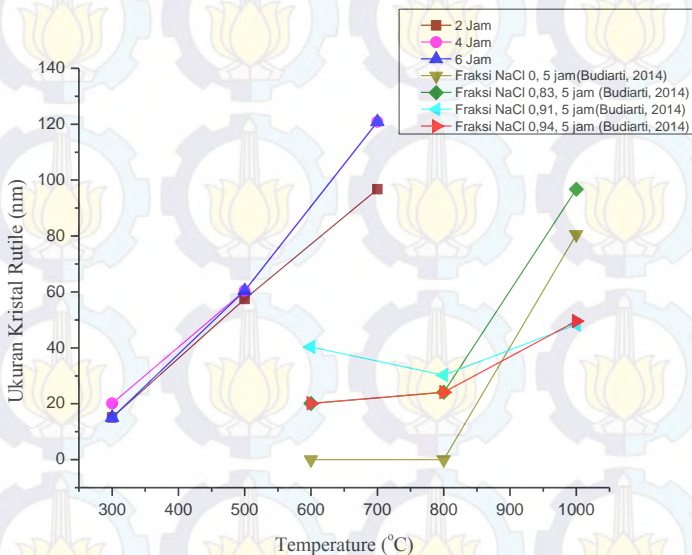


(3.4), dan (3.5). Dari hasil perhitungan, diperoleh data seperti pada Tabel 4.3.

**Tabel 4.3** Hasil Perhitungan Ukuran Kristal dan Fraksi Fase Proses Mineralisasi

Temp. Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Fase	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Fase
300	2	Anatase	12,03	0,69
		Rutile	15,11	0,31
		Brookite	-	0
	4	Anatase	-	0
		Rutile	20,15	1
		Brookite	-	0
	6	Anatase	-	0
		Rutile	15,11	1
		Brookite	-	0
500	2	Anatase	40,13	0,02
		Rutile	57,46	0,17
		Brookite	100,13	0,81
	4	Anatase	15,04	0,41
		Rutile	60,44	0,59
		Brookite	-	0
	6	Anatase	30,09	0,11
		Rutile	60,44	0,89
		Brookite	-	0
700	2	Anatase	96,32	0,37
		Rutile	96,72	0,63
		Brookite	66,71	0
	4	Anatase	20,05	0,02
		Rutile	120,89	0,98
		Brookite	48,67	0
	6	Anatase	24,06	0,02
		Rutile	120,89	0,98
		Brookite	81,34	0

Berdasarkan Tabel 4.3 dapat diketahui pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran kristal rutil yang dihasilkan seperti pada Gambar 4.7. Pada waktu kalsinasi 2 jam ukuran kristal mengalami kenaikan yang signifikan dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Pada temperatur 300°C, ukuran kristal yang dihasilkan sebesar 15,11 nm, ukuran kristal semakin besar menjadi 57,46 nm pada temperatur kalsinasi 500°C, dan pada temperatur 700°C, ukuran kristal yang dihasilkan sebesar 96,72 nm.



**Gambar 4.7** Kurva pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran kristal rutil (Budiarti, 2014)

Pada kalsinasi 4 jam, temperatur kalsinasi 300°C ukuran kristal yang dihasilkan masih tergolong kecil, yaitu sekitar 20,15 nm, namun pada saat temperatur 500°C dan 700°C, ukuran kristal rutil mengalami peningkatan yang sangat signifikan yaitu sebesar 60,44 nm dan 120,89 nm. Begitu juga dengan ukuran partikel pada waktu 6 jam yang terus meningkat dari temperatur

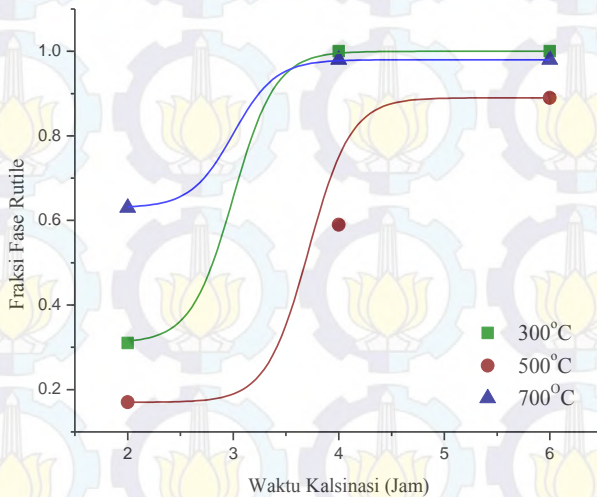


300°C, 500°C, dan 700°C. Pada temperatur 300°C ukuran kristal sebesar 15,11 nm, meningkat menjadi 120,88 nm pada temperatur 700°C. Dengan semakin meningkatnya temperatur, maka ukuran kristal yang dihasilkan akan semakin besar.

Pada Gambar 4.7 dari hasil sintesis yang telah dilakukan melalui dua kali proses kalsinasi, dengan variasi temperatur kalsinasi akhir 300, 500, dan 700 dibandingkan dengan hasil sintesis dengan dua kali pemanasan, dengan variasi temperatur kalsinasi awal 600, 800, dan 1000 (Budiarti, 2014) menunjukkan ukuran kristal yang didapatkan pada proses sintesis dengan variasi temperatur kalsinasi diakhir yang lebih besar. Pada temperatur kalsinasi akhir 500°C, dapat menghasilkan ukuran kristal sebesar 60 nm. Sedangkan pada kalsinasi awal dengan temperatur 600°C selama 5 jam (Budiarti, 2014), ukuran kristal yang dihasilkan lebih kecil yaitu sekitar 40 nm.

Sintesis dengan dua kali proses kalsinasi dengan temperatur kalsinasi akhir yang lebih tinggi, mampu menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan dengan temperatur kalsinasi di awal. Hal ini dikarenakan sebelum kalsinasi akhir, larutan NaCl ditambahkan dengan NH<sub>4</sub>OH. Penambahan NH<sub>4</sub>OH secara langsung dapat mendorong pertumbuhan dan meningkatkan ukuran kristal rutile pada temperatur kalsinasi dibawah 1000°C (Budiarti, 2014). Sehingga pada kalsinasi akhir didapatkan ukuran prtikel rutile yang cukup besar. Ukuran kristal rutile pada kalsinasi 2 jam, 4 jam dan 6 jam, memiliki pola distribusi yang hampir sama. Kristal anatase yang besar menjadi gaya dorong transformasi dari anatase ke rutile (Renade, 2001).

Berdasarkan ukuran kristal rutile yang diperoleh, maka dapat diketahui pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran jari-jari rutile dan fraksi fase rutile yang dihasilkan, seperti pada Gambar 4.8.

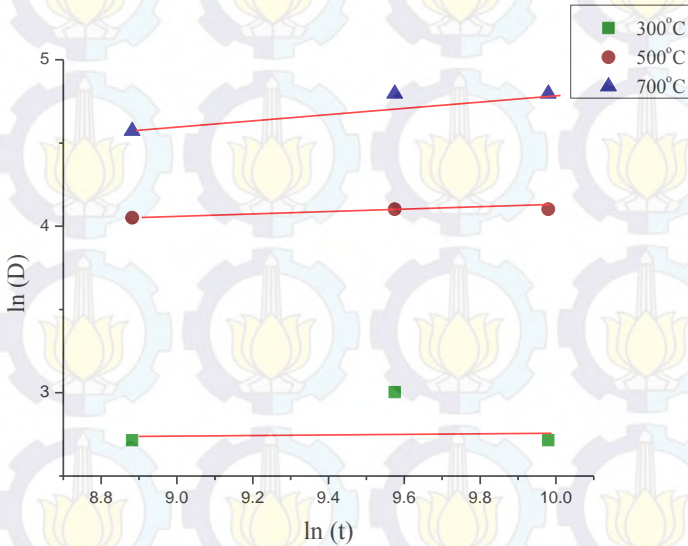


**Gambar 4.8** Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis proses mineralisasi

Pada Gambar 4.8, fraksi fase rutile dengan temperatur 300°C dan 700°C, menunjukkan pola distribusi yang hampir sama untuk fraksi fase rutile yang dihasilkan. Pada temperatur 500°C, pertumbuhan rutile terhambat. Fraksi fase rutile yang dihasilkan kecil jika dibandingkan dengan fraksi fase rutile pada temperatur 300°C. Pada waktu 4 jam dan 6 jam dengan temperatur kalsinasi sebesar 300°C fraksi fase rutile yang dihasilkan 1. Sedangkan pada waktu 6 jam dengan temperatur 500°C fraksi fase rutile yang dihasilkan sebesar 0,89. Pertumbuhan partikel yang terhambat dikarenakan ruang gerak partikel terhalang oleh adanya NaCl.

Hubungan antara ukuran diameter kristal dengan waktu pemanasan dalam fungsi logaritmik seperti pada Gambar 4.9.





**Gambar 4.9** Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter kristal dalam fungsi logaritmik proses mineralisasi

Dari Gambar 4.9 didapatkan nilai parameter  $a$  dan parameter  $b$  dari persamaan (3.8), seperti pada Tabel 4.4. Nilai  $a$  dan  $b$  merupakan parameter model pertumbuhan kristal, nilai  $a$  menunjukkan batas laju konstanta, sedangkan nilai  $b$  dapat digunakan untuk menentukan nilai  $n$  yang merupakan eksponen yang menunjukkan mekanisme pertumbuhan partikel yang terjadi dalam larutan, persamaan (3.9).

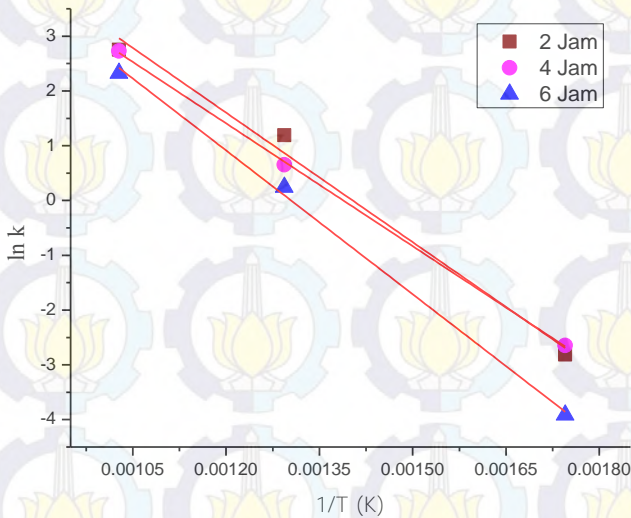
**Tabel 4.4** Parameter  $a$  dan  $b$  Pertumbuhan Kristal Rutile

Temperatur Kalsinasi (°C)	Parameter $a$	Parameter $b$	$n$
300	1,952	0,162	6,17
500	2,165	0,113	8,85
700	1,772	0,435	2,29

Dengan menggunakan mekanisme pertumbuhan partikel (*coarsening*) *ostwald ripening*, pada temperatur 700°C nilai  $n$  yang didapatkan yaitu 2,29 ( $n \approx 2$ ), maka pertumbuhan partikel yang terjadi yaitu secara difusi pada permukaan partikel. Sedangkan pada temperatur 300°C dan 500°C nilai  $n$  yang dihasilkan adalah sebesar 6,17 dan 8,85. Jika nilai  $n > 4$ , maka pertumbuhan kristal dalam larutan mengalami *interface dissolution* (larut di permukaan), yaitu adanya disolusi antarmuka partikel (Gilbert, dkk., 2003 dan Huang, dkk., 2003). Dengan nilai  $n$  yang besar ( $n > 4$ ), pertumbuhan kristal bisa terjadi tidak melalui model kinetika *Ostwald Ripening* (OR), namun melalui model kinetika *Oriented Attachment* (OA). Dalam OA, dua nanopartikel kecil bergabung untuk membentuk partikel yang lebih besar tanpa adanya salah satu partikel yang larut. Dengan demikian, pertumbuhan melalui OA dikendalikan oleh probabilitas kontak antara nanopartikel, dalam hal ini yaitu antarmuka nukleasi transformasi fase nanokristal TiO<sub>2</sub> (Huang, dkk., 2003 dan Zhang, dkk., 2009).

Dari nilai diameter rutil untuk beberapa variasi temperatur kalsinasi (Tabel 4.2) dapat diketahui kinetika transformasi menjadi rutil dengan menggunakan persamaan Arrhenius. Dari persamaan Arrhenius dapat diketahui energi aktivasi yang diperlukan. Energi aktivasi merupakan energi yang dibutuhkan partikel untuk melakukan proses nukleasi sampai dengan batas maksimum pertumbuhan partikel (Zhang, 1999). Energi aktivasi ini dihitung dengan menggunakan nilai  $k$  pada persamaan Gibbs-Thomson (3.6). Nilai  $k$  tersebut diperoleh dari jari-jari partikel yang dihasilkan. Dari nilai  $k$  yang telah dihasilkan, diperoleh kurva hubungan  $1/T$  dan  $\ln k$  pada Gambar 4.10. Sehingga melalui *plot* kurva tersebut dapat dihitung energi aktivasi dengan menggunakan persamaan (3.7).





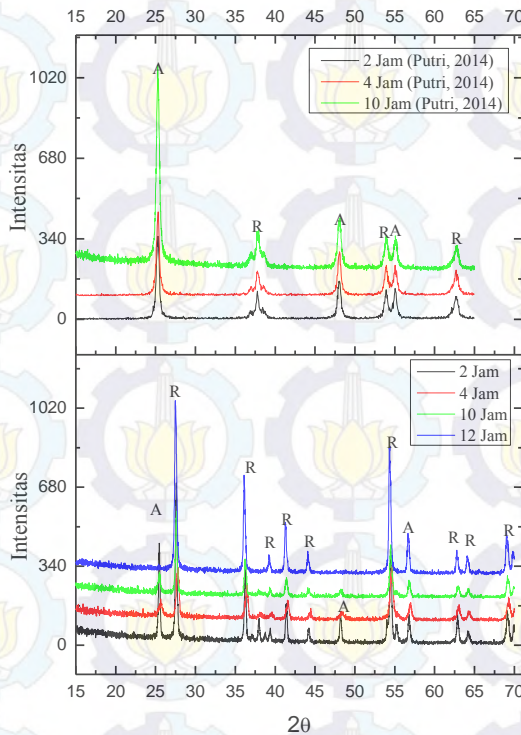
**Gambar 4.10** Diagram Arrhenius (Hubungan  $1/T$  dan  $\ln k$ ) pada sintesis proses mineralisasi

Nilai energi aktivasi yang diperlukan pada sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam adalah sebesar 65,25 kJ/mol. Sedangkan untuk sampel dengan lama waktu kalsinasi 4 jam dan 6 jam, memiliki energi aktivasi sebesar 61,78 kJ/mol dan 72,39 kJ/mol. Dengan demikian energi aktivasi paling rendah adalah pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam. Sehingga dapat diartikan bahwa pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam mengalami laju pertumbuhan yang tinggi dan ukuran butir meningkat dengan cepat. Suatu reaksi dapat berlangsung lebih cepat jika memiliki energi aktivasi yang lebih rendah (LaMer, 1954 dalam Mehranpour, 2011).

#### 4.1.3 Sintesis dengan prekursor $\text{TiCl}_4$

Hasil pengujian XRD untuk sintesis dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  seperti pada Gambar 4.11. Pada Gambar 4.11, menunjukkan pola XRD untuk proses sintesis dengan prekursor  $\text{TiCl}_3$  (Putri, 2014) dengan variasi waktu 2 jam, 4 jam dan 10 jam

dan prekursor  $\text{TiCl}_4$  dengan variasi waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam, 10 jam, dan 12 jam pada temperatur yang sama yaitu  $800^\circ\text{C}$ .



**Gambar 4.11** Hasil karakterisasi XRD dengan prekursor (a)  $\text{TiCl}_4$  dan (b)  $\text{TiCl}_3$  (Putri, 2014)

Sintesis dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_3$ , dengan ketiga variasi waktu kalsinasi yaitu 2 jam, 4 jam dan 10 jam menghasilkan mayoritas fase anatase (110), sementara fase rutile yang dihasilkan masih lemah, tidak diperoleh puncak utama rutile (101). Sedangkan sintesis dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  pada waktu kalsinasi selama 2 jam sudah didapatkan fase rutile dengan puncak utama rutile (101). Mayoritas fase yang dihasilkan untuk sintesis dengan prekursor  $\text{TiCl}_3$  adalah fase rutile. Semakin lama waktu kalsinasi, fase anatase yang dihasilkan melemah dan



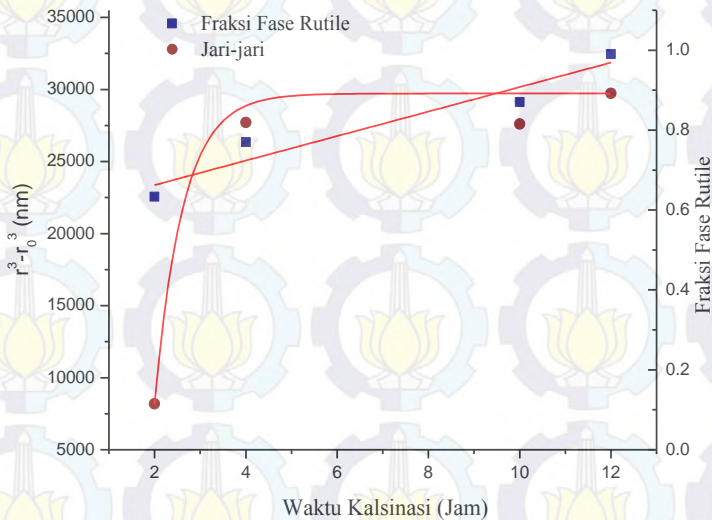
fraksi fase rutil yang dihasilkan semakin tinggi. Dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  pertumbuhan rutil yang dihasilkan lebih cepat.

Kemudian dari hasil XRD juga dapat dilakukan perhitungan untuk ukuran kristal (diameter) dengan menggunakan persamaan *scherrer* persamaan (3.2) dan dapat ditentukan fraksi fase dari  $\text{TiO}_2$  baik anatase, rutil maupun brookite yang dihasilkan menggunakan persamaan (3.3), (3.4), dan (3.5). Dari hasil perhitungan, diperoleh data seperti pada Tabel 4.5 berikut.

**Tabel 4.5** Hasil Perhitungan Ukuran Kristal dan Fraksi Fase Prekursor  $\text{TiCl}_4$

Waktu Kalsinasi (Jam)	Fase	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Fase
2	Anatase	43,77	0,37
	Rutil	40,3	0,63
	Brookite	-	0
4	Anatase	-	0,23
	Rutil	60,45	0,77
	Brookite	-	0
10	Anatase	24,08	0,13
	Rutil	60,51	0,87
	Brookite	-	0
12	Anatase	48,15	0
	Rutil	61,95	0,99
	Brookite	-	0

Berdasarkan Tabel 4.5 dapat diketahui pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran kristal rutil (jari-jari kristal) dan fraksi fase rutil yang dihasilkan seperti pada Gambar 4.12



**Gambar 4.12** Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari kristal dan fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis dengan prekursor  $\text{TiCl}_4$

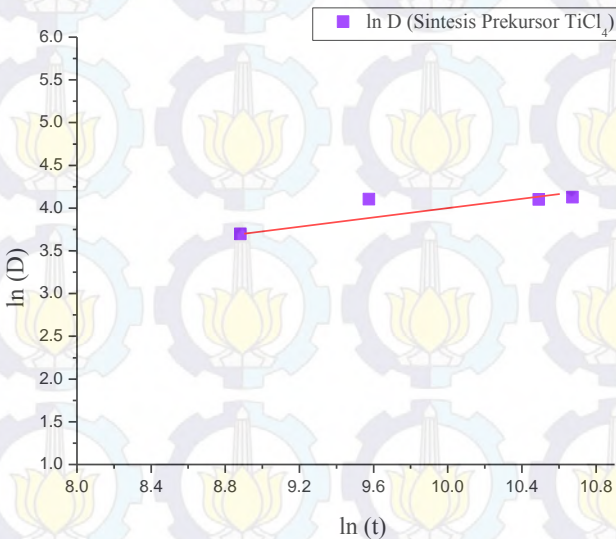
Pada Gambar 4.12 tersebut, terlihat peningkatan ukuran kristal terhadap waktu kalsinasi. Semakin lama waktu kalsinasi, maka ukuran kristal yang dihasilkan semakin besar, diikuti dengan meningkatnya fraksi fase rutile. Perbedaan ukuran kristal untuk waktu kalsinasi 4 jam, 10 jam, dan 12 jam tidak terlalu jauh.

Berdasarkan nilai jari-jari rutile yang dihasilkan untuk beberapa variasi waktu kalsinasi dapat dihitung nilai  $k$  yang diperoleh dari persamaan Gibbs-Thomson (3.6). Didapatkan nilai  $k$ (2 jam) sebesar 1,136, nilai  $k$ (4 jam) sebesar 1,917 dan  $k$ (10 jam) dan  $k$ (12 jam) sebesar 0,769 dan 0,688.

Hubungan antara ukuran diameter kristal dengan waktu pemanasan dalam fungsi logaritmik seperti pada Gambar 4.13. Dari grafik 4.13 didapatkan persamaan (4.1). Nilai  $a$  yang didapatkan sebesar 0,9105, sedangkan nilai  $b$  yaitu sebesar 0,554. Nilai  $a$  menunjukkan batas laju konstanta, sedangkan nilai  $b$  dapat



digunakan untuk menentukan nilai  $n$ , sesuai dengan kinetika pertumbuhan partikel pada persamaan *Ostwald Ripening* (4.2). Nilai  $n$  yang didapatkan sebesar 1,9, karena nilai  $n \approx 2$ , maka pertumbuhan partikel terjadi secara difusi pada permukaan partikel.



**Gambar 4.13** Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter kristal dalam fungsi logaritmik prekursor  $\text{TiCl}_4$

## 4.2 Hasil dan Analisa Pengujian BET

### 4.2.1 Sintesis dengan prekursor $\text{TiCl}_3$ proses hidrolisis

Hasil yang diperoleh dari pengujian BET adalah luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari sampel  $\text{TiO}_2$  yang diujikan. Tabel 4.6 menunjukkan nilai ketiga parameter di atas untuk setiap variasi sampel dari sintesis proses hidrolisis dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_3$ . Sedangkan untuk ukuran partikel BET didapatkan dari persamaan (3.10).

**Tabel 4.6** Hasil Pengujian BET Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume Pori ( $\text{cc/g}$ )	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
3	26,86	0,103	3,77	52,79
4	46,85	0,101	3,27	30,28
5	24,40	0,061	3,75	58,12

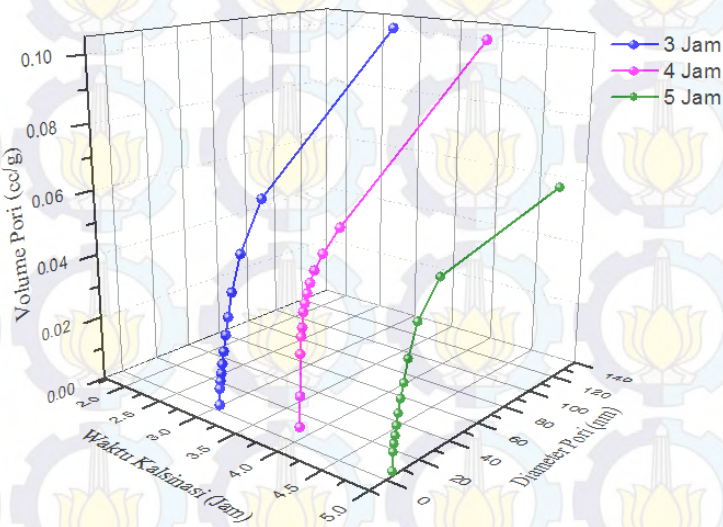
Dari hasil uji BET juga bisa ditentukan nilai porositas, *roughness factor*, serta derajat aglomerasi. Nilai dari derajat aglomerasi dapat ditentukan dengan membandingkan ukuran partikel yang didapatkan dari hasil uji BET dan ukuran partikel yang didapatkan dari hasil uji XRD, dengan menggunakan persamaan (3.11). Untuk mengetahui besar atau kecilnya luas permukaan internal dari lapisan nanopartikel dapat menggunakan *roughness factor*, yang dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (3.13) yang didapatkan dari nilai porositas (3.12) dan luas permukaan. Nilai porositas, *roughness factor*, dan derajat aglomerasi dinyatakan pada Tabel 4.7.

**Tabel 4.7** Nilai Roughness Factor, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (per $\mu\text{m}$ )	AN (50)
3	30,35	79,16	42,65
4	29,93	138,85	1,96
5	20,51	82,05	2,99

Berdasarkan Tabel 4.7 diperoleh hubungan antara diameter pori dan volume pori terhadap waktu kalsinasi, Gambar 4.14.





**Gambar 4.14** Hubungan waktu kalsinasi terhadap volume pori dan diameter pori proses hidrolisis

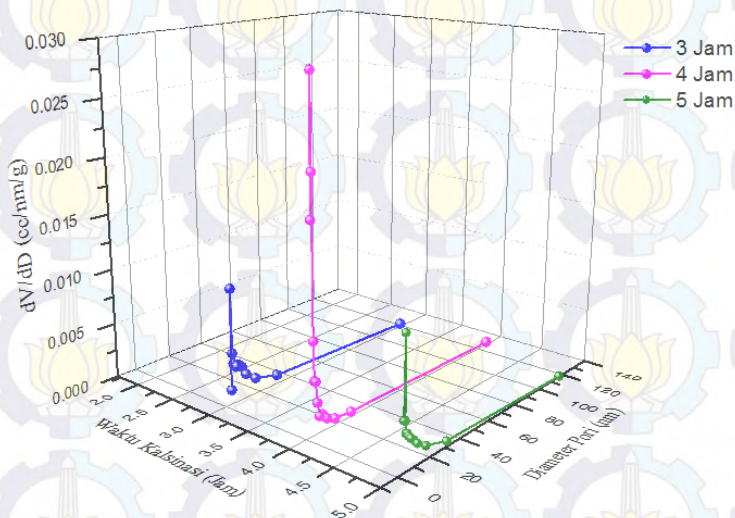
Pada Gambar 4.14 dapat dilihat bahwa volume pori mengalami penurunan dengan semakin bertambahnya waktu kalsinasi. Volume pori tertinggi pada waktu kalsinasi 3 jam, yaitu sebesar 0,103 cc/g. Sementara pada waktu 5 jam volume pori turun menjadi 0,061 cc/g. Sedangkan untuk diameter pori menunjukkan nilai yang tidak jauh berbeda dari ketiga sampel tersebut. Pada sampel dengan waktu kalsinasi 3 jam ukuran diameter pori yang didapatkan sebesar 3,77 nm. Sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam dan 5 jam menunjukkan ukuran diameter pori sebesar 3,27 nm dan 3,75 nm.

Selain itu juga dapat dibuat kurva distribusi ukuran volume pori dalam fungsi temperatur yang dinyatakan dalam  $dV/dD$ . Nilai  $dV/dD$  dinyatakan dalam Tabel 4.8

**Tabel 4.8** Nilai  $dV/dD$  dan Diameter Pori dari Sintesis Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\max}$ (cc/nm/g)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\min}$ (cc/nm/g)
3	3,7698	0,0103	118,7127	0,000278
4	3,2732	0,0292	127.1257	0,000237
5	3.7544	0,0112	117.0061	0,0000783

Gambar 4.15 menunjukkan nilai  $dV/dD$  dari sintesis proses hidrolisis. Nilai  $dV/dD|_{\max}$  paling tinggi didapatkan pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam. Sedangkan untuk sampel dengan waktu kalsinasi 3 jam dan 5 jam diperoleh nilai  $dV/dD|_{\max}$  yang hampir sama.



**Gambar 4.15** Nilai  $dV/dD$  terhadap perubahan diameter pori sintesis proses hidrolisis



#### 4.2.2 Sintesis dengan prekursor $\text{TiCl}_3$ proses mineralisasi

Hasil yang diperoleh dari pengujian BET adalah luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari sampel  $\text{TiO}_2$  yang diujikan. Tabel 4.9 menunjukkan nilai ketiga parameter di atas untuk setiap variasi sampel dari sintesis proses mineralisasi dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_3$ . Sedangkan untuk ukuran partikel BET didapatkan dari persamaan (3.10).

**Tabel 4.9** Hasil Pengujian BET Proses Mineralisasi

Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi ( $^{\circ}\text{C}$ )	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume Pori ( $\text{cc/g}$ )	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	300	770,52	2,70	3,41	1,83
	500	50,74	0,13	6,54	27,96
	700	29,26	0,12	7,04	48,48
4	300	20,72	0,12	17,07	63,57
	500	4,55	0,01	3,32	311,40
	700	1,22	0,01	3,33	1165,52
6	300	55,94	0,40	6,07	25,36
	500	22,31	0,04	5,67	63,57
	700	8,31	0,01	3,06	170,77

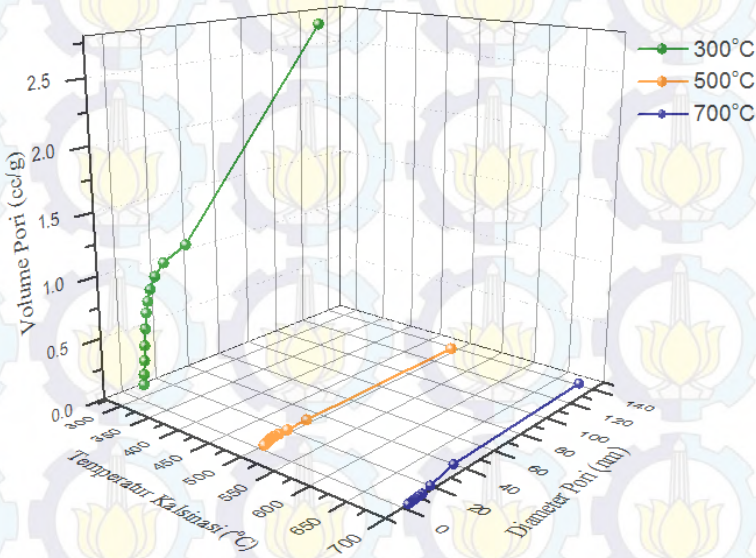
Selain dari beberapa parameter di atas, dari hasil uji BET juga bisa ditentukan nilai porositas, *roughness factor*, serta derajat aglomerasi. Nilai dari derajat aglomerasi dihitung dengan menggunakan persamaan (3.11). Sedangkan untuk nilai *roughness factor* dan nilai porositas di hitung dengan menggunakan persamaan (3.12) dan persamaan (3.13). Nilai porositas, *roughness factor*, dan derajat aglomerasi dinyatakan pada Tabel 4.10. Porositas tertinggi didapatkan pada waktu kalsinasi 2 jam dengan temperatur  $300^{\circ}\text{C}$  yaitu sebesar 91,65%. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, nilai porositas yang dihasilkan akan semakin turun.

**Tabel 4.10** Nilai *Roughness Factor*, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Mineralisasi

Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi (°C)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (per $\mu\text{m}$ )	AN (50)
2	300	91,96	262,04	1,81
	500	34,59	81,63	0,06
	700	34,59	57,34	0,35
4	300	4,45	33,58	608,74
	500	2,48	18,79	136,77
	700	0,84	5,10	896,17
6	300	62,62	88,45	4,73
	500	35,48	138,47	0,10
	700	15,09	80,15	1,35

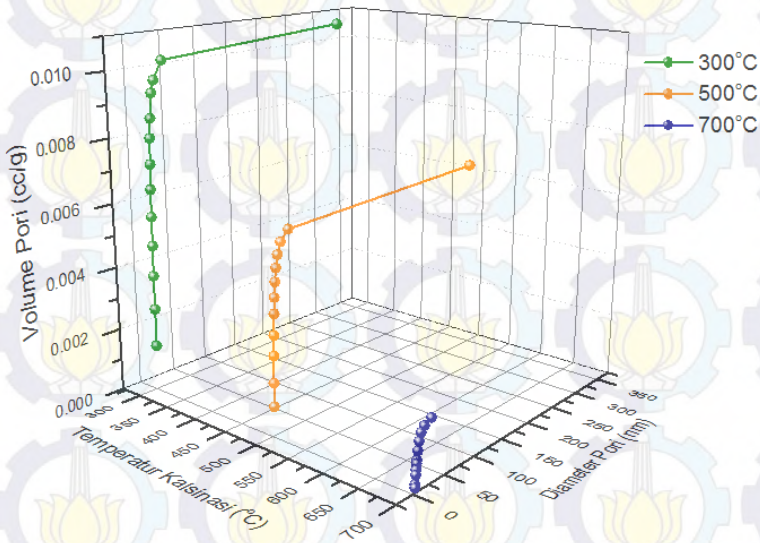
Berdasarkan Tabel 4.10 diperoleh hubungan antara diameter pori dan volume pori terhadap temperatur kalsinasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.16. Pada Gambar 4.16 untuk waktu kalsinasi 2 jam, volume pori mengalami penurunan dengan semakin tingginya temperatur kalsinasi. Pada temperatur kalsinasi 300°C volume pori yang didapatkan sebesar 2,704 cc/g, sedangkan pada temperatur kalsinasi 500°C dan 700°C volume pori yang dihasilkan adalah sebesar 0,042 cc/g dan 0,125 cc/g. Pada sampel dengan temperatur kalsinasi 500°C dan 700°C menunjukkan pola distribusi volume pori yang sama. Hal ini dapat dikarenakan pada temperatur tersebut volume pori sudah mencapai titik jenuh.





**Gambar 4.16** Hubungan temperatur kalsinasi dengan volume pori dan diameter pori pada waktu kalsinasi 2 jam pada sintesis proses mineralisasi

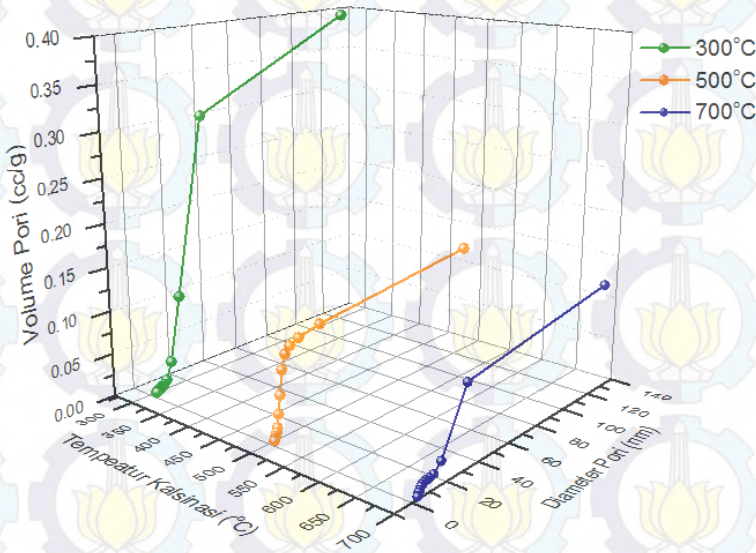
Hubungan volume pori dan diameter pori terhadap temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam dapat dilihat pada Gambar 4.17. Pada Gambar 4.17 volume pori mengalami penurunan dengan semakin tingginya temperatur kalsinasi, sama halnya pada Gambar 4.15 sebelumnya. Volume pori mengalami penurunan dari 0,011 cc/g menjadi 0,002 cc/g. Sedangkan untuk diameter pori dari setiap temperatur kalsinasi menunjukkan nilai yang hampir sama antara ketiganya.



**Gambar 4.17** Hubungan temperatur kalsinasi dengan volume pori dan diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam pada sintesis proses mineralisasi

Pada sampel dengan waktu kalsinasi 6 jam juga menunjukkan keadaan yang sama, volume pori mengalami penurunan dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Ditunjukkan seperti pada Gambar 4.18, pada temperatur 300°C, volume pori yang dihasilkan sebesar 0,396 cc/g. Pada temperatur 500°C dan 700°C, volume pori mengalami penurunan menjadi 0,130 cc/g dan 0,122 cc/g.

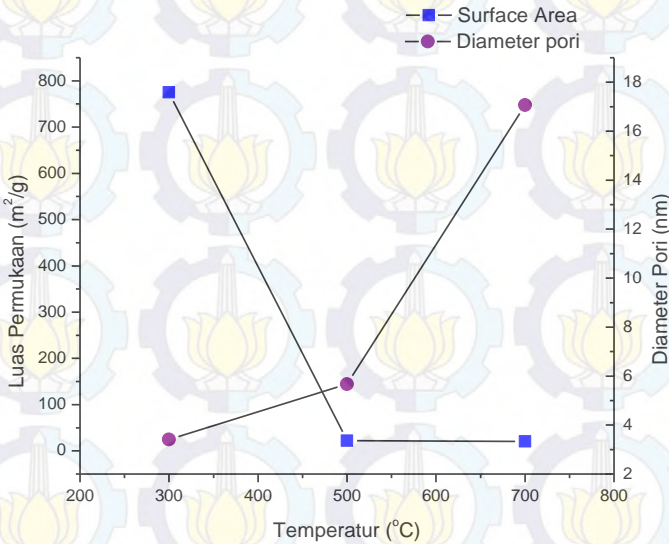




**Gambar 4.18** Hubungan temperatur kalsinasi dengan volume pori dan diameter pori pada waktu kalsinasi 6 jam pada sintesis proses mineralisasi

Pada Gambar 4.16, Gambar 4.17 dan Gambar 4.18, dengan waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam, dan 6 jam menunjukkan bahwa diameter pori mengalami kenaikan dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka diameter pori yang dihasilkan juga semakin besar.

Nilai diameter pori berbanding terbalik dengan luas permukaan. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka diameter pori yang dihasilkan akan semakin besar. Sedangkan luas permukaan yang dihasilkan akan semakin kecil, seperti yang dihasilkan pada Gambar 4.19 sampai dengan Gambar 4.21.

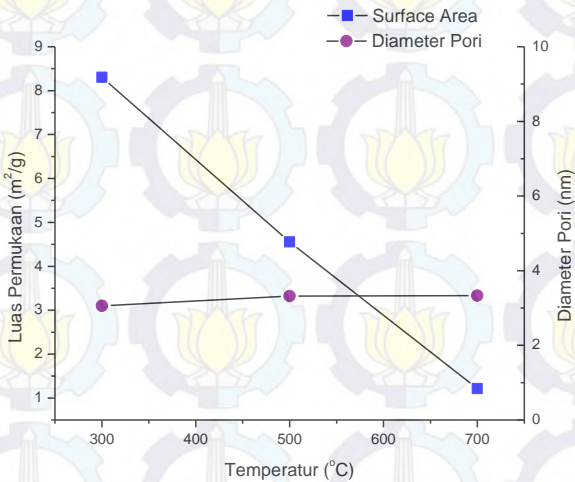


**Gambar 4.19** Hubungan temperatur kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 2 jam pada sintesis proses mineralisasi

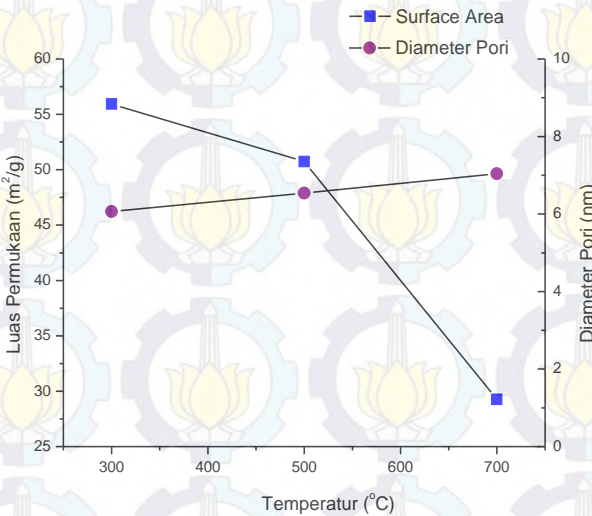
Pada Gambar 4.19 untuk waktu kalsinasi 2 jam, luas permukaan mengalami penurunan yang signifikan yaitu dari 775,052 m<sup>2</sup>/g menjadi 22,314 m<sup>2</sup>/g dan 20,722 m<sup>2</sup>/g. Untuk diameter pori yang dihasilkan mengalami peningkatan dengan semakin meningkatnya temperatur kalsinasi.

Sedangkan dengan waktu kalsinasi 4 jam, luas permukaan mengalami penurunan yang tidak terlalu signifikan, berdasarkan Gambar 4.20, luas permukaan pada waktu 4 jam mengalami penurunan yang mendekati linier jika dibandingkan dengan hasil luas permukaan dari waktu kalsinasi 2 jam dan 6 jam. Diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam tidak menunjukkan peningkatan yang signifikan. Pada temperatur 300°C, diameter pori yang dihasilkan 3,06 nm. Mengalami peningkatan pada temperatur 500°C dan 700°C menjadi 3,322 nm dan 3,329 nm.





**Gambar 4.20** Hubungan temperatur kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam pada sintesis proses mineralisasi



**Gambar 4.21** Hubungan temperatur kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 6 jam pada Sintesis Proses Mineralisasi

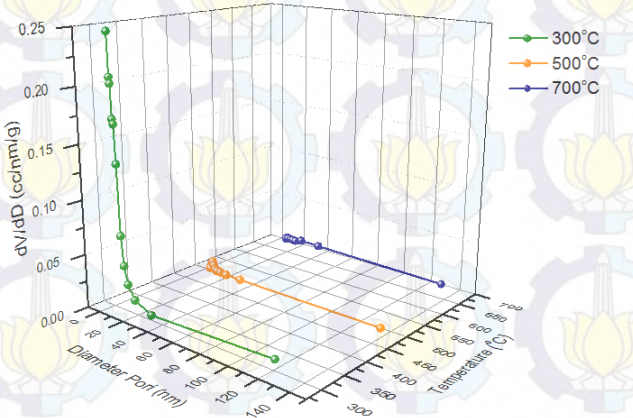
Pada Gambar 4.21, luas permukaan mengalami penurunan yang signifikan. Sedangkan untuk diameter pori mengalami kenaikan namun tidak begitu jauh perbedaannya. Pada temperatur 300°C memiliki diameter pori 6,066 nm, pada temperatur 500°C dan 700°C memiliki diameter pori 6,539 nm dan 7,041 nm. Selain itu dapat dibuat kurva distribusi ukuran volume pori dalam fungsi temperatur yang dinyatakan dalam  $dV/dD$  terhadap diameter pori. Nilai  $dV/dD$  dan diameter pori dinyatakan dalam Tabel 4.11

**Tabel 4.11** Nilai  $dV/dD$  dan Diameter Pori dari Sintesis Proses Mineralisasi

Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi (°C)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\max}$ (cc/nm/g)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\min}$ (cc/nm/g)
2	300	3,4108	0,24623	30,896	0,00469
	500	5,6684	0,00959	133,202	0,0000339
	700	4,9186	0,00221	126,908	0,0002137
4	300	3,0602	0,00419	312,669	0,00000072
	500	3,322	0,00235	345,251	0,00000041
	700	3,3292	0,00048	27,899	0,00000712
6	300	18,0658	0,00998	3,3801	0
	500	6,5394	0,02221	125,988	0,000125
	700	4,9482	0,00469	9,7258	0,000203

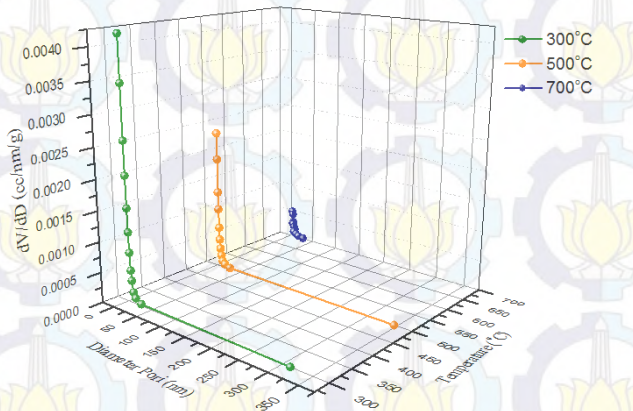
Gambar 4.22 menunjukkan nilai  $dV/dD$  untuk sampel yang dengan waktu kalsinasi selama 2 jam.





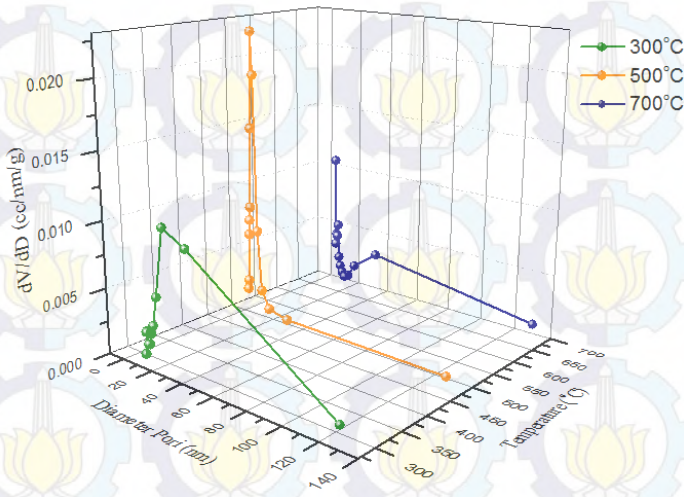
**Gambar 4.22** Nilai  $dV/dD$  terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 2 jam proses mineralisasi

Gambar 4.23 menunjukkan nilai  $dV/dD$  untuk sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam.



**Gambar 4.23** Nilai  $dV/dD$  terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam proses mineralisasi

Gambar 4.24 menunjukkan nilai  $dV/dD$  untuk sampel dengan waktu kalsinasi 6 jam.



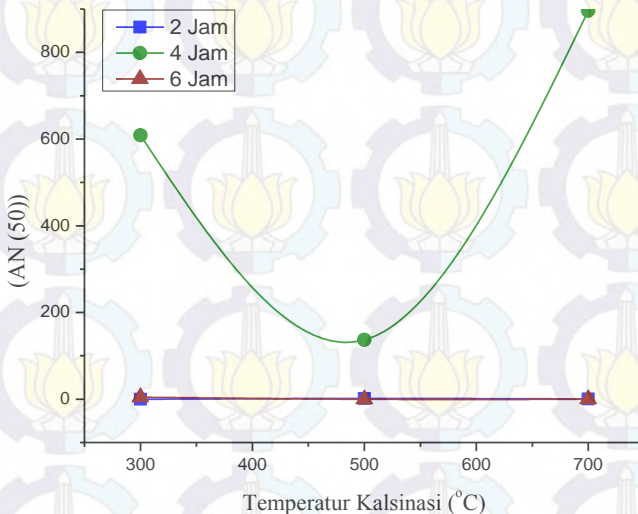
**Gambar 4.24** Nilai  $dV/dD$  terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 6 jam proses mineralisasi

Berdasarkan pengujian sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam, dan 6 jam menunjukkan perbedaan pergeseran dan nilai puncak yang signifikan. Jika dianalisa nilai puncak  $dV/dD$  terhadap temperatur kalsinasi untuk setiap waktu kalsinasi, maka nilai perubahan puncak  $dV/dD$  akan semakin kecil dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka puncak  $dV/dD$  akan semakin kecil.

Dari hasil pengujian BET didapatkan nilai luas permukaan yang dapat digunakan untuk menghitung ukuran partikel BET. Perbandingan antara ukuran partikel BET dengan ukuran partikel XRD digunakan untuk menentukan nilai rasio aglomerasi (AN(50)), seperti pada Tabel 4.8. Nilai aglomerasi tertinggi pada sintesis dengan proses mineralisasi ini terdapat pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam pada temperatur 700°C, sebesar 896,168. Sedangkan nilai aglomerasi terendah didapatkan pada



sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam pada temperatur 300°C. Perbandingan nilai aglomerasi untuk setiap waktu kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.25.



**Gambar 4.25** Derajat aglomerasi untuk setiap waktu pemanasan sintesis proses mineralisasi

Pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam memiliki nilai luas permukaan yang kecil jika dibandingkan dengan sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam dan 6 jam. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar (Hsiang, 2007).

#### 4.2.3 Sintesis dengan prekursor $\text{TiCl}_4$

Hasil yang diperoleh dari pengujian BET adalah luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari sampel  $\text{TiO}_2$  yang diujikan. Tabel 4.12 menunjukkan nilai ketiga parameter di atas untuk setiap variasi sampel dari sintesis dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$ . Sedangkan untuk ukuran partikel BET didapatkan dari persamaan (3.10).

**Tabel 4.12** Hasil Pengujian BET Prekursor  $\text{TiCl}_4$ 

Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume Pori ( $\text{cc/g}$ )	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	14,74	0,05	3,75	96,25
4	14,31	0,07	3,75	99,09
10	8,23	0,04	3,31	172,37
12	6,64	0,04	3,35	213,65

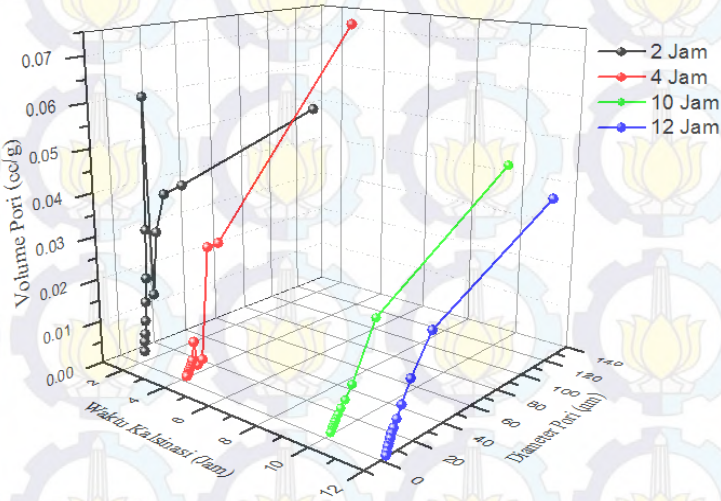
Dari hasil uji BET didapatkan nilai porositas, *roughness factor*, serta derajat aglomerasi dengan menggunakan persamaan (3.11), persamaan (3.12), dan persamaan (3.13). Nilai porositas, *roughness factor*, dan derajat aglomerasi dinyatakan pada Tabel 4.13

**Tabel 4.13** Nilai *Roughness Factor*, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) Sintesis Prekursor  $\text{TiCl}_4$ 

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (per $\mu\text{m}$ )	AN (50)
2	17,46	51,45	13,62
4	23,59	46,26	24,53
10	15,39	23,76	44,02
12	14,16	29,88	21,54

Berdasarkan Tabel 4.11 diperoleh hubungan antara diameter pori dan volume pori terhadap waktu kalsinasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.26.





**Gambar 4.26** Hubungan volume pori dan diameter pori terhadap temperatur kalsinasi pada sintesis prekursor  $\text{TiCl}_4$

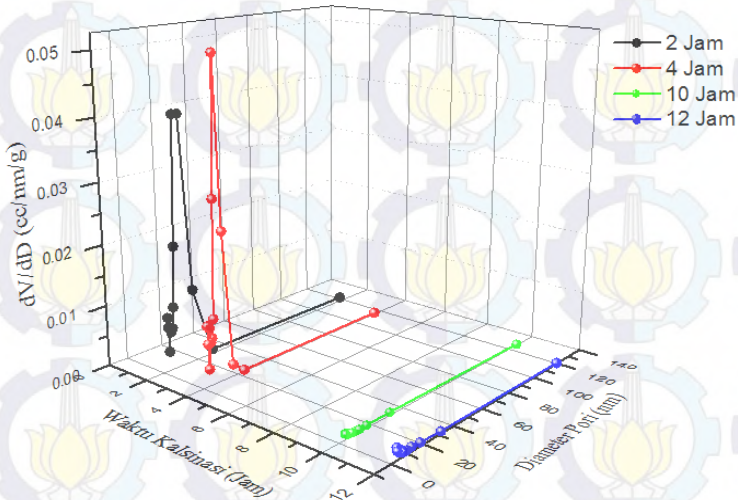
Selain itu juga dapat dibuat kurva distribusi ukuran pori dalam fungsi temperatur yang dinyatakan dalam  $dV/dD$ . Nilai  $dV/dD$  dinyatakan dalam Tabel 4.14

**Tabel 4.14** Nilai  $dV/dD$  dan Diameter Pori dari Sintesis Prekursor  $\text{TiCl}_4$

Waktu Kalsinasi (Jam)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\max}$ (cc/nm/g)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\min}$ (cc/nm/g)
2	9,75	0,0406	117,68	0,00068
4	9,75	0,0505	114,63	0,00025
10	3,35	0,0009	126,46	0,00013
12	3,31	0,0019	119,52	0,00011

Gambar 4.27 menunjukkan nilai  $dV/dD$  dari sintesis menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$ . Nilai  $dV/dD|_{\max}$  paling tinggi didapatkan pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam.

Sedangkan nilai  $dV/dD_{\max}$  pada waktu kalsinasi 10 jam dan 12 jam mengalami penurunan yang signifikan.



**Gambar 4.27** Nilai  $dV/dD$  terhadap perubahan diameter pori dan waktu kalsinasi pada sintesis prekursor  $TiCl_4$

### 4.3 Pembahasan

Pertumbuhan  $TiO_2$  rutil dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya yaitu temperatur kalsinasi, waktu tahan, dan pH larutan. Pada proses sintesis hidrolisis dengan penambahan  $HNO_3$ , fase rutil murni sudah bisa ditemukan pada temperatur kalsinasi  $200^\circ C$  selama 3 jam sampai 5 jam. Namun ukuran kristal yang didapatkan masih sangat kecil yaitu  $\sim 15$  nm. Penambahan  $HNO_3$  mendorong pembentukan fase  $TiO_2$ . Rutil  $TiO_2$  terbentuk dalam keadaan larutan yang asam (Zhou dalam Bidaye, 2013)

Sedangkan untuk sintesis proses mineralisasi dengan menggunakan  $NaCl$  untuk katalisator yang bersifat sebagai *template*. Karena adanya *template* pada proses ini, maka proses ini dinamakan sebagai pengintian heterogen. Pada sintesis proses mineralisasi ini didapatkan 3 fase  $TiO_2$  yaitu anatase, rutil dan brookite, serta didapatkan fase puncak untuk  $Ti_3O_5$ . Penelitian yang dilakukan Budiarti (2014), juga didapatkan puncak  $Ti_3O_5$



yang merupakan hasil oksidasi dari anatase dan rutile pada kondisi tertentu (Murray dan Wriedt, 1987). Penambahan NaCl pada konsentrasi pH asam didapatkan fasa rutile murni (Bae, 2009). Penambahan NaCl akan meningkatkan konsentrasi Cl<sup>-</sup> yang akan mendorong pertumbuhan rutile, sehingga fraksi rutile yang dihasilkan akan meningkat dan fraksi anatase akan berkurang. Pada tahun 2010, widaryanti melakukan penelitian dengan metode yang sama pada temperatur akhir sebesar 200°C selama 6 jam, didapatkan fraksi fase rutile ~0,99 tetapi ukuran kristal yang didapatkan masih kecil yaitu ~15 nm. Pada penelitian ini didapatkan ukuran kristal paling besar pada temperatur kalsinasi 700°C selama 4 jam, yaitu sebesar ~120 nm dengan fraksi fase rutile sebesar 0,98 atau 98%. Efek *scattering* bergantung pada ukuran kristal dan indeks bias. Jari-jari ukuran kristal yang dapat digunakan secara efektif untuk DSSC berkisar antara 50-700 nm (Hore, dkk., 2005). Dengan demikian ukuran kristal ~120 nm memenuhi kriteria untuk digunakan sebagai *scattering layer* pada DSSC, yaitu sebagai penghambur cahaya kembali ke lapisan aktif, sehingga akan lebih banyak cahaya yang tertangkap dalam lapisan aktif DSSC dan radiasi yang hilang akan semakin sedikit. Dengan demikian dapat meningkatkan efisiensi dari DSSC (Huang, dkk., 2010). Beberapa penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dengan menggunakan *scattering layer* dapat meningkatkan efisiensi DSSC dari 3,8% menjadi 6,8% (Hore, dkk., 2005). Jika ukuran partikel sebanding dengan panjang gelombang cahaya yang masuk maka terjadi *scattering mie* (Xu, dkk., 2012). Peningkatan penyerapan cahaya dalam DSSC akan semakin meningkat dengan indeks bias yang lebih tinggi, hal ini sesuai dengan persamaan *mie scattering* (Lampiran D).

Pada proses sintesis TiCl<sub>4</sub> dengan menggunakan NH<sub>4</sub>OH didapatkan fase rutile murni pada temperatur 800°C selama 12 jam. Penggunaan NH<sub>4</sub>OH ini mengakibatkan meningkatnya pH, sehingga fase yang didapatkan dalam kondisi basa. Pada proses tersebut didapatkan ukuran kristal rutile yang hampir sama untuk waktu kalsinasi 4 jam, 10 jam, dan 12 jam. Jika dibandingkan

dengan penelitian sebelumnya, Putri (2014) dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_3$  pada temperatur kalsinasi  $800^\circ\text{C}$  belum didapatkan fase rutil, mayoritas fase yang didapatkan adalah anatase. Fase rutil baru diperoleh pada temperatur kalsinasi  $1000^\circ\text{C}$  dengan ukuran kristal  $\sim 55$  nm. Pada sintesis  $\text{TiCl}_3$  ini, transisi fase dari anatase ke rutil kemungkinan terjadi pada temperatur kalsinasi  $800-900^\circ\text{C}$  dengan waktu kalsinasi yang lebih lama. Sedangkan untuk sintesis dengan prekursor  $\text{TiCl}_4$  pada temperatur kalsinasi  $600^\circ\text{C}$  fase yang dihasilkan adalah anatase, transisi fase dari anatase ke rutil berlangsung pada temperatur  $600^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ . Penelitian lain dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$  didapatkan fase rutil pada temperatur kalsinasi  $600^\circ\text{C}$  dengan ukuran kristal sebesar  $25 \pm 2$  nm (Ba-Abbad, dkk., 2013). Dengan demikian, pertumbuhan rutil lebih cepat terjadi dengan menggunakan prekursor  $\text{TiCl}_4$ .

Hasil pengujian BET yang didapatkan berupa kurva volume gas nitrogen pada keadaan STP terhadap tekanan relative pada saat adsorpsi dan desorpsi (Lampiran A). Pada proses sintesis hidrolisis, pola kurva BET pada waktu kalsinasi 3 jam, 4 jam, dan 5 jam tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan, hampir sama antara ketiganya (Lampiran A, Gambar 1 - Gambar 3). Pola yang didapatkan mirip dengan pola kurva adsorpsi isotherm IUPAC untuk tipe V dengan pola histeresis H3. Kurva jenis ini dihasilkan dari interaksi yang rendah antara adsorben dan adsorbat. Dihasilkan dari padatan adsorben berbentuk mesopori, sesuai dengan hasil karakterisasi untuk diameter pori yang didapatkan sebesar 3-4 nm.

Kurva pengujian BET proses mineralisasi pada waktu 2 jam pada temperatur  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  dan  $700^\circ\text{C}$  (Lampiran A, Gambar 4, Gambar 5 dan Gambar 6) pola yang didapatkan hampir sama seperti pola kurva IUPAC V dengan pola histeresis H3 yang tergolong adsorben mesopori dengan ukuran pori 3-17 nm. Kurva pengujian BET dengan waktu 4 jam pada temperatur  $300^\circ\text{C}$  dan  $500^\circ\text{C}$  didapatkan kurva hampir sama dengan IUPAC I dan histeresis 4 (Lampiran A, Gambar 7 dan Gambar 8). Pada temperatur  $700^\circ\text{C}$ , pola yang didapatkan sama dengan IUPAC I



dan histeresis H2 (Gambar 9). Pada waktu kalsinasi 6 jam pola kurva yang didapatkan untuk semua variasi temperatur menunjukkan pola yang hampir sama dengan pola kurva IUPAC V dan histeresis H3 (Lampiran A, Gambar 10 – Gambar 12). Dihilangkan dari padatan adsorben berbentuk mesopori, hal ini sesuai dengan diameter pori yang  $\sim 3$  nm.

Dari hasil karakterisasi BET yang didapatkan, karakterisasi menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi luas permukaan partikel yang terukur juga semakin kecil. Luas permukaan yang dihasilkan pada pengujian BET dari sintesis proses mineralisasi ini untuk waktu 4 jam dengan temperatur  $300^{\circ}\text{C}$  adalah 8,306, sementara pada temperatur  $500^{\circ}\text{C}$  sebesar 4,555 dan pada temperatur  $700^{\circ}\text{C}$  sebesar 1,217. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka luas permukaan yang didapatkan juga semakin kecil. Karena luas permukaan yang kecil maka derajat aglomerasi yang dihasilkan juga semakin besar. Derajat aglomerasi yang dihasilkan pada proses mineralisasi 4 jam untuk masing-masing temperatur adalah sebesar 42,49 , 17,09 dan 896,1. Aglomerasi partikel terjadi karena fenomena tertariknya partikel berukuran kecil menuju partikel dengan ukuran yang lebih besar, karena ukuran partikel yang lebih besar memiliki energi yang lebih rendah. Temperatur yang tinggi meningkatkan difusi antar partikel sehingga aglomerasi menjadi besar. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar (Hsiang, 2008).

Nilai *roughness factor* terbesar yang dihasilkan untuk sintesis proses hidrolisis yaitu  $138,85 \mu\text{m}$  didapatkan pada waktu kalsinasi 4 jam. Sedangkan untuk sintesis proses mineralisasi didapatkan nilai *roughness factor* terbesar yaitu  $263,579 \mu\text{m}$  pada temperatur  $300^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam. Hal ini dikarenakan pada sampel tersebut memiliki luas permukaan yang paling besar. Dan untuk proses  $\text{TiCl}_4$  nilai *roughness factor* terbesar pada waktu kalsinasi 2 jam sebesar  $51,45 \mu\text{m}$ . Dari kesemua proses sintesis, nilai *roughness factor* terbesar didapatkan pada proses mineralisasi. Lapisan nanopartikel yang baik memiliki nilai

roughness factor  $\sim 1000$ , karena pada rentang nilai tersebut lapisan nanopartikel dapat menjebak atau menjebak pewarna yang cukup agar menghasilkan absorpsi cahaya daerah UV-Vis. Dengan nilai *roughness factor* yang kecil tersebut, maka akan sulit untuk dapat mengadsorpsi cahaya (Law, dkk., 2005).

Porositas dari lapisan semikonduktor sangat mempengaruhi performansi dari DSSC. Hal ini dikarena porositas mempengaruhi koefisien absorpsi cahaya dan koefisien difusi elektron sehingga akan mempengaruhi arus dan tegangan (I-V) yang dihasilkan. Semakin kecil nilai porositas maka koefisien absorpsi cahaya semakin meningkat. Ketika koefisien absorpsi cahaya meningkat maka arus dan tegangan yang dihasilkan juga akan meningkat, sedangkan ketika koefisien difusi elektron meningkat maka arus yang dihasilkan akan meningkat akan tetapi tegangan yang dihasilkan akan menurun. Nilai porositas (P) yang baik digunakan untuk DSSC adalah sekitar 0,41, karena pada porositas 0,41 daya maksimum yang dihasilkan lebih besar (Ni, dkk., 2006). Jika nilai porositas melebihi 0,5, maka arus mengalami penurunan dan tegangan mengalami sedikit peningkatan. Nilai porositas yang mendekati 0,41 adalah nilai porositas dari sintesis proses mineralisasi dengan temperatur pemanasan  $500^{\circ}\text{C}$  selama 6 jam yaitu sebesar 0,35. Dengan demikian nilai porositas tersebut cukup baik jika digunakan untuk DSSC. Sedangkan untuk nilai porositas sintesis proses hidrolisis dan sintesis dari prekursor  $\text{TiCl}_4$  didapatkan nilai porositas sebesar 0,30 dan 0,23.

Dari keseluruhan proses sintesis yang telah dilakukan, hasil sintesis  $\text{TiO}_2$  rutil proses mineralisasi memenuhi kriteria jika digunakan untuk DSSC, baik dari ukuran partikel yang dapat digunakan sebagai *scattering layer* maupun dari nilai porositas dan *roughness factor*.





**“Halaman ini memang dikosongkan”**

## BAB V KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian, analisa, dan pembahasan yang telah dilakukan, maka kesimpulan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Fase rutile murni cepat didapatkan pada konsentrasi pH asam yaitu pada proses hidrolisis dengan penambahan  $\text{HNO}_3$ .
- Ukuran kristal terbesar didapatkan pada proses mineralisasi dengan temperatur  $700^\circ\text{C}$  selama 4 jam, yaitu sebesar 120,89 nm. Nilai porositas terbaik didapatkan pada proses mineralisasi yaitu sebesar 35% dan untuk nilai *roughness factor* yaitu sebesar 263,579 per  $\mu\text{m}$ .



**“Halaman ini memang dikosongkan”**



## DAFTAR PUSTAKA

- Al-Eqaby, Haidar, H.H., 2012 “Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Using Electrochemical Anodization” **Scientific Research University of Baghdad College of Science**
- Arifai, Muhammad., 2011 “Mineralisasi dan Alterasi”. <<https://pillowlava.wordpress.com/2011/10/11/mineralisasi-dan-alterasi-porphry-copper/>>
- Avcı, N., Smet, P.H., Poelman, H., Velde, N.V.D., Buysser, K. D., Driessche, I.V., Poelman, D., 2009. “Characterization of TiO<sub>2</sub> powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques”. **J Sol-Gel Sci Technol**
- Ba-Abbad, Muneer M., Kadhum, Abdul A.H., Mohamad, A.B., Takriff, Mohd.S., Sopian, Kamaruzzaman., Al-Shamali, Salmin.S, 2013. “Kinetics Transformation of Anatase to Rutile Phase for Titanium Dioxide Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method”. **Materials Science Forum**, Vol 756, hal 11-15
- Bae, Eunyoung., Murakami, Naoya., Ohno, Teruhisa., 2008. “Exposed crystal surface-controlled TiO<sub>2</sub> nanorods having rutile phase from TiCl<sub>3</sub> under hydrothermal conditions”. **Journal of Molecular Catalyst A : Chemical**, hal 1-18
- Benkstein, K.D., Kopodakis, N., Lagemaat, J.V.D., Frank, A.J., 2003. “Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells”. **J. Phys. Chem. B**, Vol. 107, No. 31, hal 7759-7767
- Bidaye, P.P., Fernandes, J.B., 2013. “A Rapid and Facile Synthesis Method for Nanosize Rutile Phase TiO<sub>2</sub> with High Photocatalytic Activity”.
- Budiarti, H.A., 2014. “Pengaruh penambahan garam (NaCl) pada pertumbuhan nanopartikel TiO<sub>2</sub> rutile dari precursor TiCl<sub>3</sub>”
- Byranvand, M.M., Kharat, A.N., Fatholahi, L., Beiranvand, Z.M., 2013. “A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods”. **JNS**, vol 3, hal 1-9



- Callister, William D., 2007. "Material Science and Engineering – An introduction, 7<sup>th</sup> edition". John Wiley & Sons, Inc:USA
- Cellikbilek, Miray., Ersundu, A.E., Suhaila, Aydin., 2012. "Crystallization Kinetics of Amorphous Materials". **InTech Europe**, hal 127-158
- Chen, Xiaobo., Mao, S.S., 2007. "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications". **J Phys.Chem**, vol 111, hal 2709-2714
- Coronado, Reyes., Gattorno, D.Rodriguez., Pesqueira., G. Espinosa., Cab, M.E., 2008. "Phase-pure TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile". **Nanotechnology**, Vol 19,145605, hal 10
- Dewan, M.A.R., Zhang, G., Ostrovski, O., 2010. "Phase Development in Carbothermal Reduction of Ilmenite Concentrates and Synthetic Rutile". **ISIJ International**, Vol 50, hal 647–653
- Diebold, U., 2003." The Surface Science Of Titanium Dioxide". **Surface Science Reports**, vol 48, hal 53-229
- Grätzel, M., 2003. "Dye-sensitized solar cells". **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol 4, hal 145–153
- Gilbert, Benjamin., Zhang, Hengzhong., Huang, Feng., Finnegan, Michael.P., Waychunas, Glenn.A., Banfield, Jillian.F., 2003. "Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles". **Geochem Trans**, Vol 4, hal 20–27
- Grzmil, B., Kic, B., Rabe, M., 2004. "Inhibition of the Anatase—Rutile Phase Transformation with Addition of K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Li<sub>2</sub>O". **Chem Pep**, Vol 58, hal 410-414
- Hore, S., Nitz, P., Vetter, C., Prahl, C., Niggemann, M., and Kern, R., 2005. "Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells". **Chem. Commun**, hal 2011-2013
- Hore, S., Vetter, C., Kern, R., Smit, H., and Hinsch, A., 2005. "Influence of scattering layer on efficiency of dye-sensitized

- solar cells". **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol 90 (2006), hal 1176-1188
- Hsiang, H., Lin, S.C., 2008." Effects of Aging on Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Phase Transformation Kinetics". **Ceramics International**, vol 34, hal 557–561
- Huang, Feng., Zhang, Hengzhong., Banfield, F., 2003. "Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS". **American Chemical Society**, Vol 3, hal 373-378
- Huang, F., Chen, D., Zhang, X. L., Caruso, R. A., and Cheng, Y. B, 2010. "Dual-Function Scattering Layer of Submicrometer-Sized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Beads dor High-Efficiency Dye-Sensitized Soalr Cells". **Adv. Funct. Mater**, vol 20, hal 1301-1305
- Kolmakov, A., Moskovits, M., 2004. "Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. **Annu Rev Mater Research**, vol 34, hal 151
- Kim, Eun Yi., Choi, Hyorim., Whang, C.M., 2010. "Controlled growth of TiO<sub>2</sub> nanorods capped with carboxylate groups by the solvothermal process". **J Mater Sci**, vol 45, hal 3895-3900
- Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R., Yang, p., 2005." Nanowire Dye Sensitized Solar Cells" **Nature materials**, vol 4, hal 455-459
- Marlap. 2004. Precipitation and Co-precipitation. <[http://www.epa.gov/safewater/radionuclides/training/resources/MARLAP\\_14\\_8.pdf](http://www.epa.gov/safewater/radionuclides/training/resources/MARLAP_14_8.pdf)>
- Mehranpour, H. Askari, Masoud. Ghamsari, M Sasani. 2011. "Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles". **Nanomaterials** ISBN 978-953-307-913-4
- Muarip, Samsul., 2013. "Titanium Dioksida (TiO<sub>2</sub>)". < <http://al-chemi.blogspot.com/2012/07/titanium-dioksida-tio2.html>>
- Murray, J.L. and Wriedt, H.A., 1987. "The O-Ti (Oxygen-Titanium) System". **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, Vol 8



- Narayan, M.R., 2011. "Dye Sensitized Solar Cells Based on Natural Photosensitizers". **Renewable and Sustainable Energy Reviews** vol.16, issue 1, hal. 208-215
- Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K., 2006." An Analytical Study of The Porosity Effect on Dye-Sensitized Solar Cell Performance". **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol 90, hal 1331–1344
- Pandey, A., Samaddar, AB., 2006. "Dye sensitized photo voltaic devices: an answer to the daunting challenge of future energy crisis. **Advanced in Energy Research**, hal 497-502
- Purnama, Angga., 2013. "Sintesis Ni-TiO<sub>2</sub> dengan metode sol-gel dan uji aktivitasnya untuk dekomposisi air"
- Renade, M R. Navrotsky, A. Zhang, H Z. Banfield, J F. Elder, S H. Zaban, A. Borse, P H. Kulkarni, S K. Doran, G S. Whitfield, H J. 2002. "Energetics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>" **PNAS** Vol. 99, pp.6476-6481.
- Sardela, M., 1998. "X-ray Analysis Methods. Advanced Materials Characterization Workshop". **The Frederick Seitz Materials Research Laboratory** – University of Illinois at Urbana-Champaign
- Scanlon, D., Dunnill, C., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G., Keal, T.W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A.A., 2013." Band Alignment of Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub>". **Nature materials**, vol 12, hal 798-801
- Tanaka, Y., Suganuma, M., 2001. "Effect of Heat Treatment on Photocatalytic Properties of Sol-Gel Derived Polycrystalline". **J. Sol-gel Sci and Tech**, Vol 22, hal 83-89
- Thanh, Nguyen T. K., Maclean, N., Mahiddine., S., 2013. "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution". **Chemical Reviews**, hal A-U
- Woodley, S.M., 2009. "Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm". **Computational Materials Science**, vol 45, hal 84-95

- Wu, Chengtie., Ramaswamy, Yogambha., Gale, David., 2008. “Novel sphene coatings on Ti-6Al-4V for orthopedic implants using sol-gel method”. **Acta Biomaterialia**, vol 4, hal 569-576
- Yanto, Budi., 2014 “Pengertian Hidrolisis dan Penggunaannya” <<http://www.sridianti.com/pengertian-hidrolisis-dan-penggunaannya.html>>
- Zhu, Ke-R., Zhang, Ming-S., Hong, Jian-M., and Yin, Z, 2005. “Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal”. **Materials Science & Engineering A**, vol 403, hal 87-93
- Zhang, H., Banfield, J.F., 1999. “New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles”. **American Mineralogist**, vol 84, hal 528-535
- Zhang, H., Banfield, J.F., 1999. “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>”. **J. Phys. Chem. B**, vol 104, hal 3481-3487

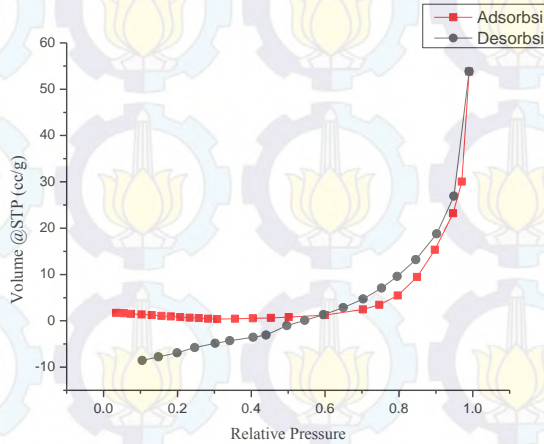




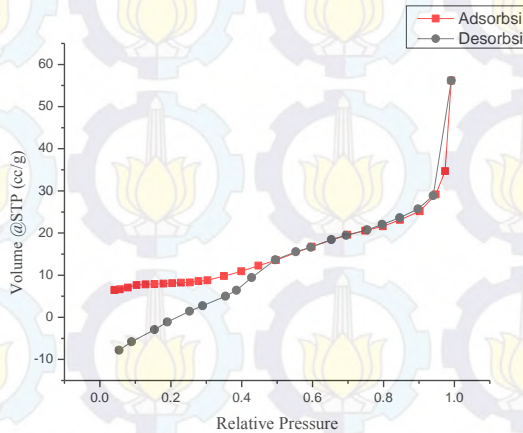
**“Halaman ini memang dikosongkan”**

LAMPIRAN A  
KURVA ADSORBSI DESORBSI HASIL PENGUJIAN BET

- Sintesis dari Prekursor  $TiCl_3$  Proses Hidrolisis

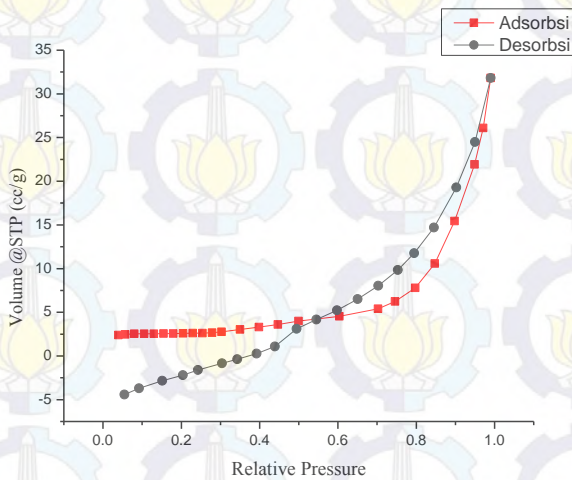


Gambar 1. Kurva adsorpsi-desorpsi  $TiO_2$  proses hidrolisis waktu kalsinasi 3 jam



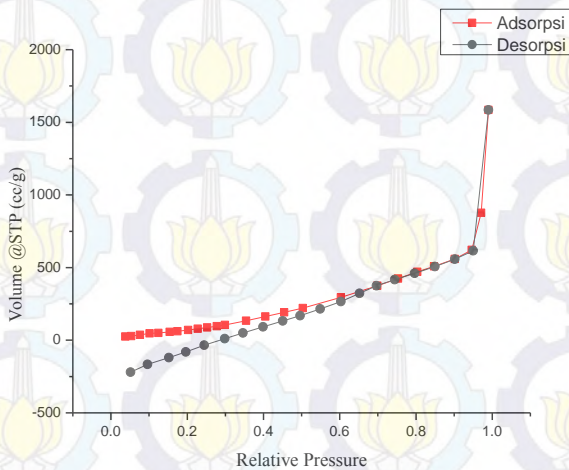
Gambar 2. Kurva adsorpsi-desorpsi  $TiO_2$  proses hidrolisis waktu kalsinasi 4 jam



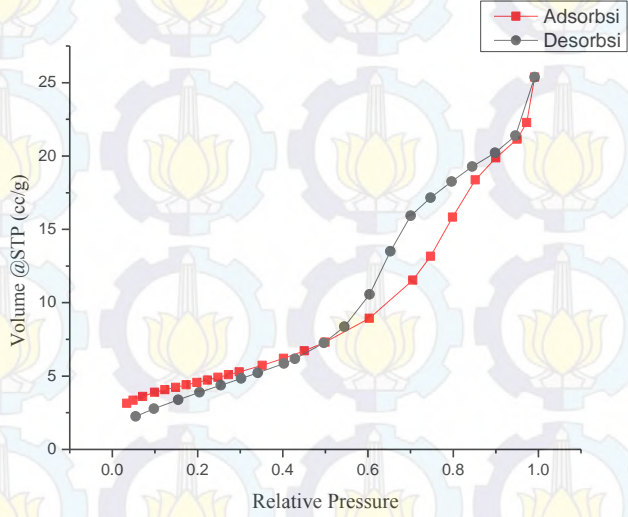


**Gambar 3.** Kurva adsorpsi-desorpsi  $\text{TiO}_2$  proses hidrolisis waktu kalsinasi 5 jam

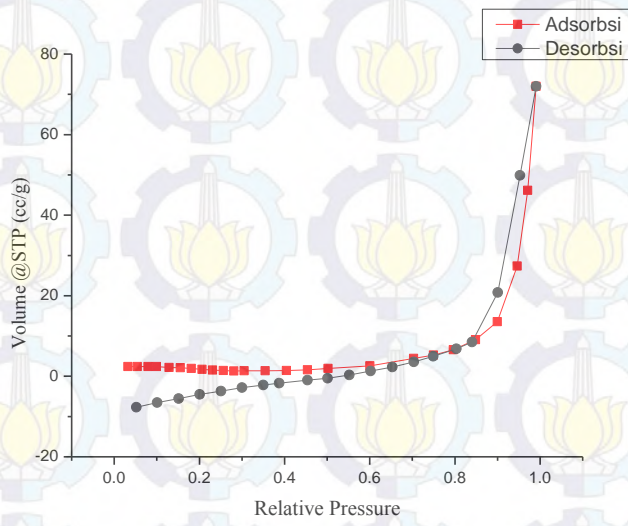
- **Sintesis dari prekursor  $\text{TiCl}_3$  Proses Mineralisasi**



**Gambar 4.** Kurva adsorpsi-desorpsi  $\text{TiO}_2$  proses mineralisasi  $300^\circ\text{C} - 2$  jam

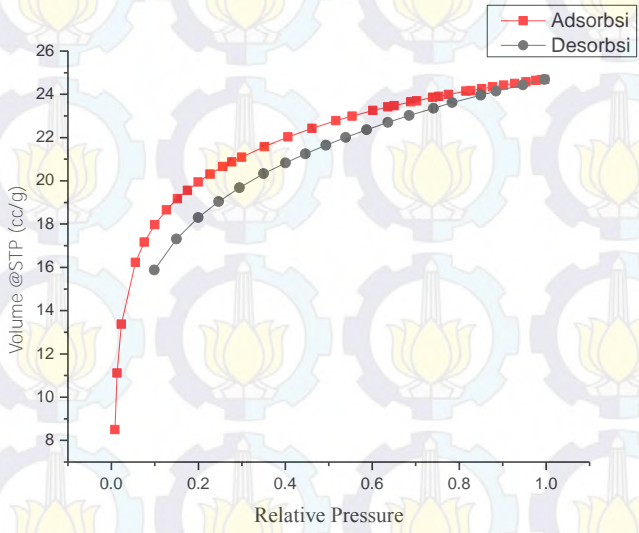


**Gambar 5.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 500°C – 2 jam

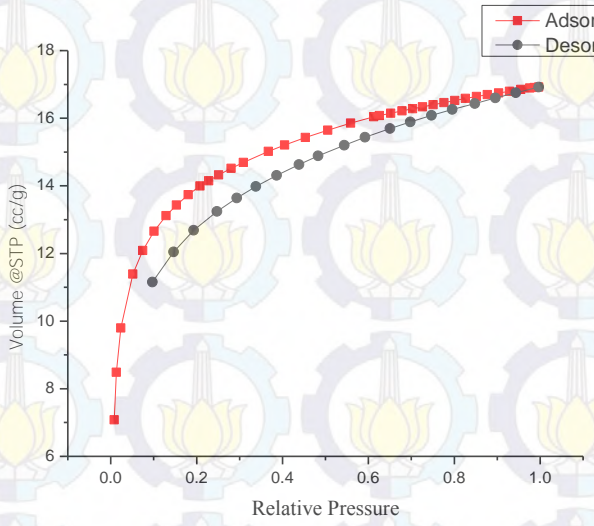


**Gambar 6.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 700°C – 2 jam

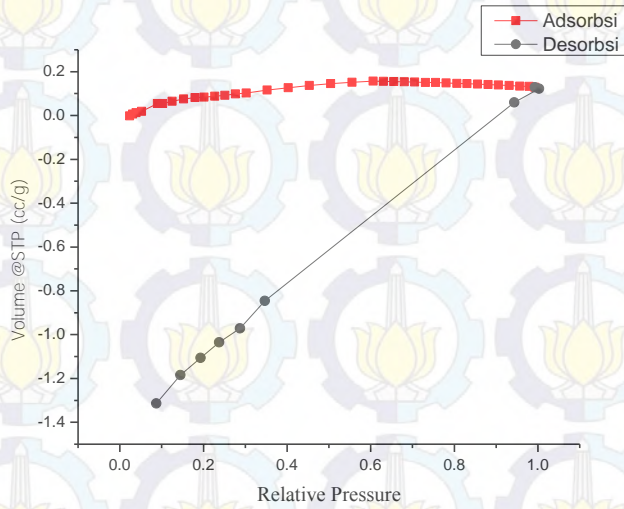




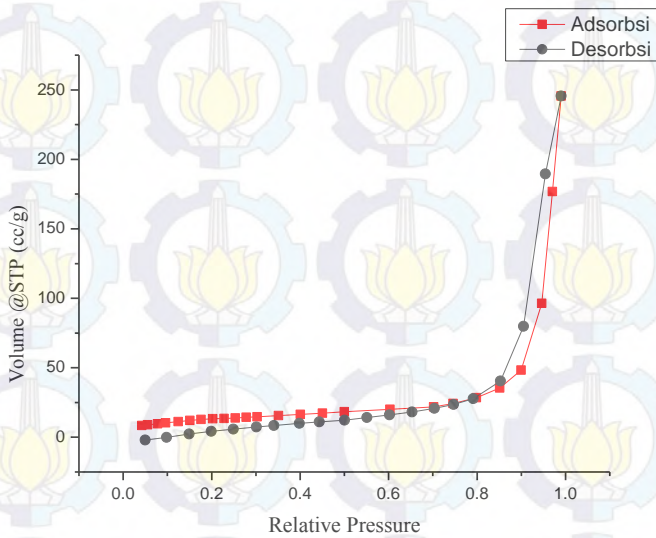
**Gambar 7.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 300°C – 4 jam



**Gambar 8.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 500°C – 4 jam

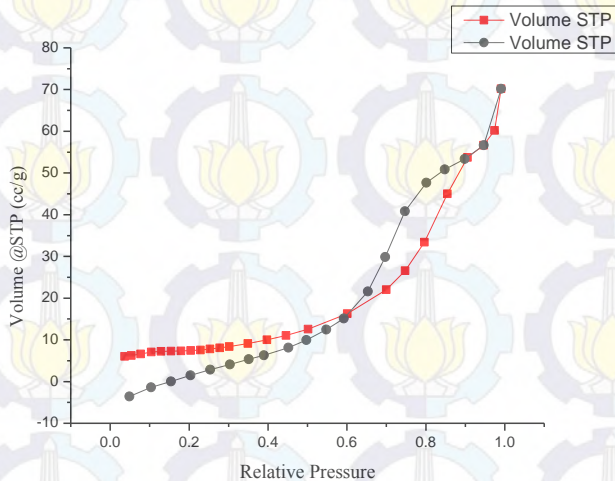


**Gambar 9.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 700°C – 4 jam

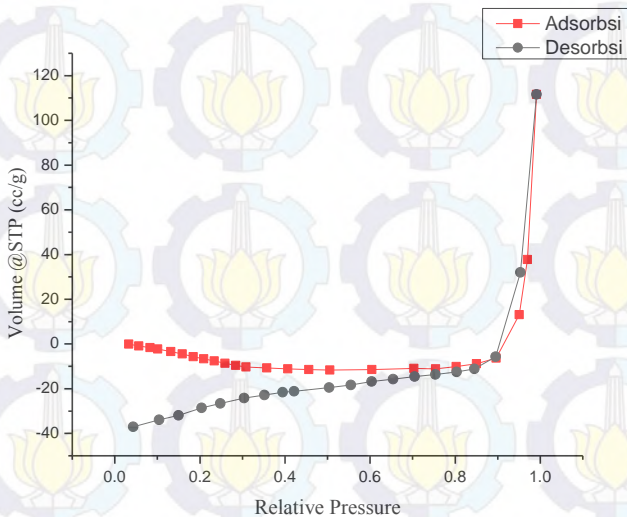


**Gambar 10.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 300°C – 6 jam



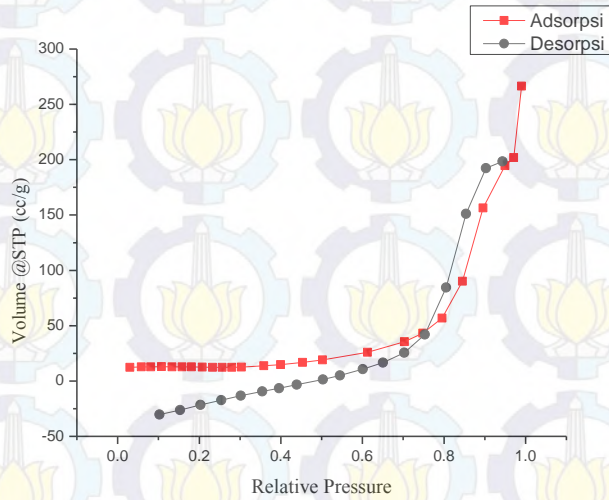


**Gambar 11.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 500°C – 6 jam

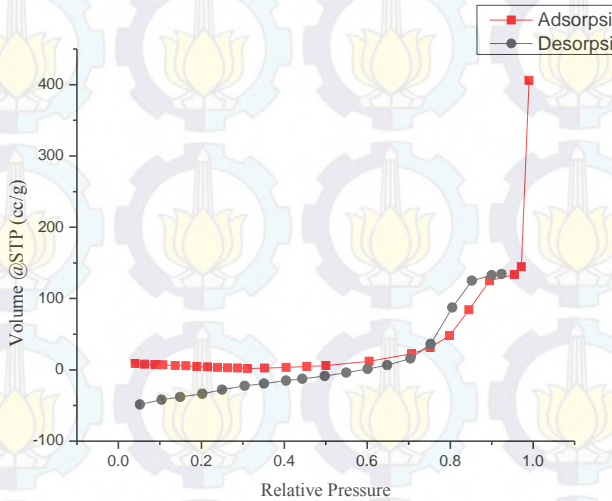


**Gambar 12.** Kurva adsorpsi-desorpsi TiO<sub>2</sub> proses mineralisasi 700°C – 6 Jam

- Sintesis dari Prekursor  $\text{TiCl}_4$

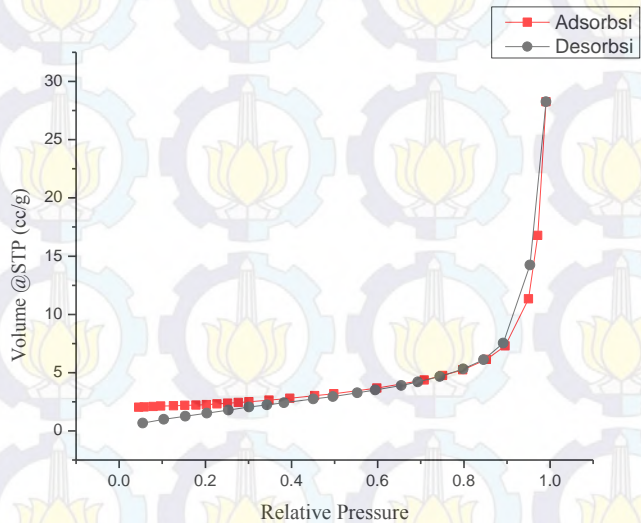


**Gambar 13.** Kurva adsorpsi-desorpsi  $\text{TiO}_2$  Prekursor  $\text{TiCl}_4$   $800^\circ\text{C}$ - 2 Jam

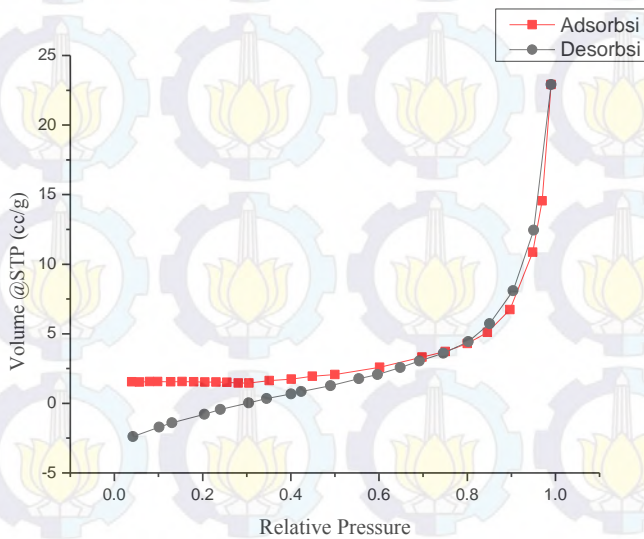


**Gambar 14.** Kurva adsorpsi-desorpsi  $\text{TiO}_2$  Prekursor  $\text{TiCl}_4$   $800^\circ\text{C}$ - 4 Jam





**Gambar 15.** Kurva adsorpsi-desorpsi  $\text{TiO}_2$  Prekursor  $\text{TiCl}_4$   $800^\circ\text{C}$ -10 Jam



**Gambar 16.** Kurva adsorpsi-desorpsi  $\text{TiO}_2$  Prekursor  $\text{TiCl}_4$   $800^\circ\text{C}$ -12 Jam

## LAMPIRAN B

### IUPAC CLASSIFICATION OF ADSORPTION ISOTHERMS

- **Classification of Adsorption Isotherms**

The IUPAC recommends a classification based on six types of isotherms these are shown in Figure 1. Types I to V were proposed by Brunauer, Deming, Deming, and Teller (Brunauer et al., 1940) and they are referred to as BDDT. Type VI was subsequently added (Gregg & Sing, 1982). There are a considerable number of borderline cases that are difficult to assign to one group rather than another.

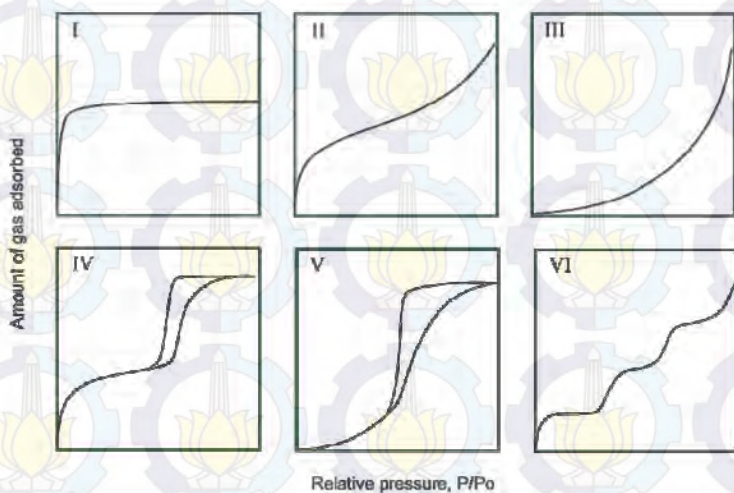


Figure 1. Types of adsorption isotherms according to IUPAC classifications.



Type I	Isotherms are characteristics of the existence of only strong interactions between the adsorbate and adsorbent, which explains the high adsorption at low relative pressure.
Type II	The isotherms of type II are generally associated to non-porous solids (Gregg & Sing, 1982). But, if the activated carbon has a wide distribution of pore widths (i.e., micropores and mesopores of different widths), the isotherm obtained can be similar to type II but with higher gas adsorption (Yates, 2003).
Type III	Isotherms types III and V are characteristics for systems where the adsorbent-adsorbate interaction is weak compared with adsorbate-adsorbate interactions.
Type IV	Type IV is an isotherm characteristic of a mesoporous solid and the hysteresis is due to capillary condensation into mesopores.
Type V	Isotherms types III and V are characteristics for systems where the adsorbent-adsorbate interaction is weak compared with adsorbate-adsorbate interactions.
Type VI	The same condition applies to type VI which is of theoretical interest but relatively rare in activated carbons.

- **Adsorption Hysteresis**

Hysteresis appearing in the multilayer range of physisorption isotherms is usually associated with capillary condensation in mesopore structures. Such hysteresis loops may exhibit a wide variety of shapes.

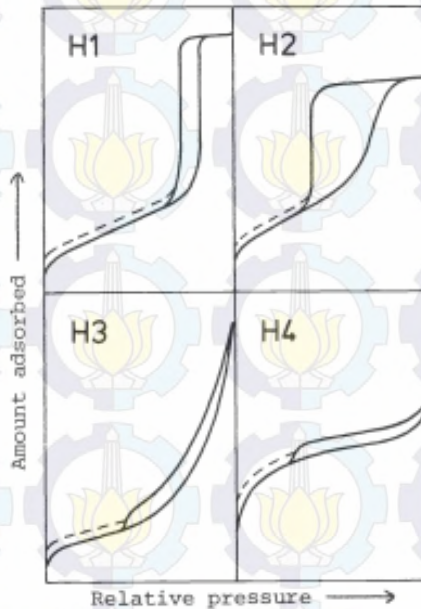
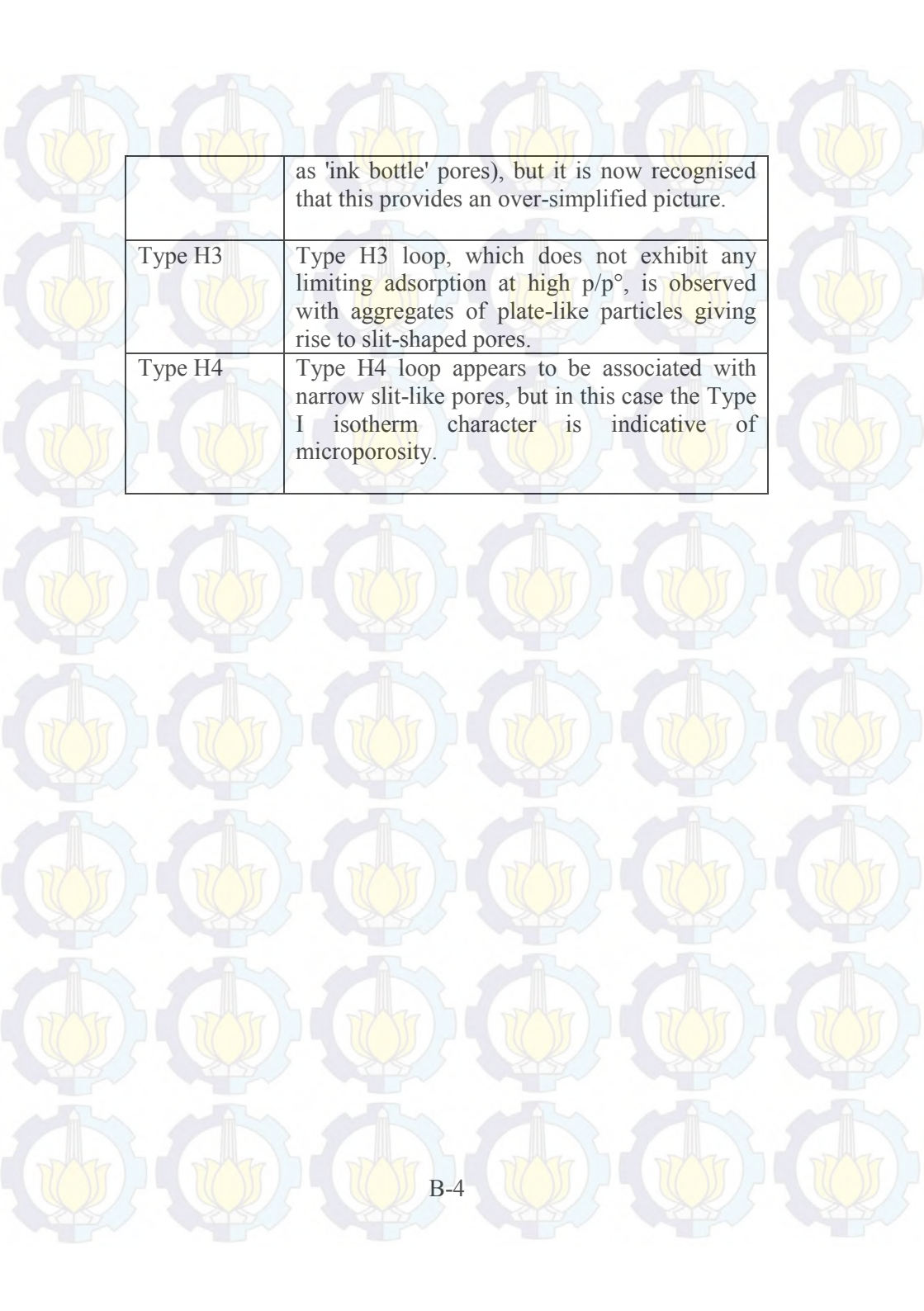


Figure 2. Types of hysteresis loops.

The shapes of hysteresis loops have often been identified with specific pore structures.

Type H1	Type H1 is often associated with porous materials known, from other evidence, to consist of agglomerates or compacts of approximately uniform spheres in fairly regular array, and hence to have narrow distributions of pore size.
Type H2	Type H2 loop is especially difficult to interpret: in the past it was attributed to a difference in mechanism between condensation and evaporation processes occurring in pores with narrow necks and wide bodies (often referred to





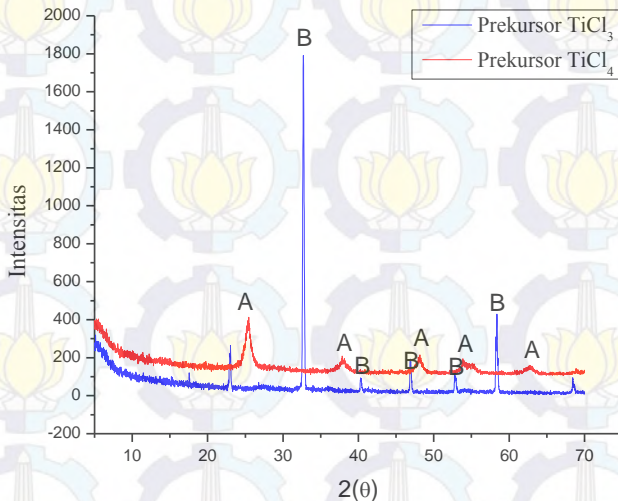
	as 'ink bottle' pores), but it is now recognised that this provides an over-simplified picture.
Type H3	Type H3 loop, which does not exhibit any limiting adsorption at high $p/p^{\circ}$ , is observed with aggregates of plate-like particles giving rise to slit-shaped pores.
Type H4	Type H4 loop appears to be associated with narrow slit-like pores, but in this case the Type I isotherm character is indicative of microporosity.

## LAMPIRAN C

### HASIL PENGUJIAN XRD TiO<sub>2</sub>

- **Pengujian XRD TiO<sub>2</sub> dari Prekursor TiCl<sub>3</sub> dan TiCl<sub>4</sub>**  
Telah dilakukan pengujian XRD untuk memperoleh TiO<sub>2</sub> dari prekursor TiCl<sub>3</sub> dan prekursor TiCl<sub>4</sub> murni tanpa adanya penambahan zat lain.

Berdasarkan hasil pengujian XRD yang dilakukan, didapatkan grafik seperti Gambar 1.



Gambar 1. Hasil pengujian XRD prekursor TiCl<sub>3</sub> murni dan prekursor TiCl<sub>4</sub> murni

Berdasarkan grafik XRD tersebut, dengan menggunakan persamaan *scherrer* (3.2) didapatkan ukuran kristal sedangkan untuk menentukan fraksi fase yang terkandung dalam TiO<sub>2</sub> tersebut dengan menggunakan persamaan (3.3), persamaan (3.4) dan persamaan (3.5). Didapatkan data sebagai berikut.



**Tabel 1.** Ukuran kristal dan Fraksi Fase pada TiO<sub>2</sub> dari prekursor TiCl<sub>3</sub> dan prekursor TiCl<sub>4</sub>

	Prekursor TiCl <sub>3</sub>			Prekursor TiCl <sub>4</sub>		
	Anatase	Rutile	Brookite	Anatase	Rutile	Brookite
Ukuran Kristal (nm)	-	-	81,55	30,1	80,56	-
Fraksi Fase	-	-	1	0,92	0,07	-

## LAMPIRAN D PERSAMAAN MIE SCATTERING

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

$$a_n = \frac{\psi'_n(mx)\psi_n(x) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\psi'_n(mx)\zeta_n(x) - m\psi_n(mx)\zeta'_n(x)}$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(mx)\psi_n(x) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(mx)\zeta_n(x) - \psi_n(mx)\zeta'_n(x)}$$

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

dengan :

$a_n$  dan  $b_n$  = koefisien mie

$\psi$  dan  $\zeta$  = fungsi Ricatti – Bessel

$m$  = indeks bias partikel

$r$  = jari-jari partikel

$\lambda$  = panjang gelombang cahaya





**“Halaman ini memang dikosongkan”**

## BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Kabupaten Gresik pada tanggal 13 Mei 1993 dari ayah yang bernama Ahmad Solikin dan Ibu bernama Khotamah. Penulis merupakan anak sulung dari dua bersaudara. Saat ini penulis tinggal di Desa Ambeng-Ambeng Rt.08 Rw.03 No.45 Kec. Duduk Sampeyan Kab. Gresik. Pada tahun 2005, penulis menyelesaikan pendidikannya di SDN Ambeng-Ambeng watang Rejo. Tahun 2008, telah menyelesaikan pendidikan tingkat menengah pertama di SMPN 2 Kebomas. Tahun 2011 berhasil menyelesaikan pendidikan tingkat menengah atas di SMAN 1 Kebomas. Dan pada tahun 2015 ini, penulis mampu menyelesaikan gelar sarjananya di Jurusan Teknik Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Tepat bulan April 2015, penulis mengikuti seminar nasional pertamanya dengan judul makalah “Sintesis Nanopartikel  $\text{TiO}_2$  Rutil dengan Prekursor  $\text{TiCl}_3$  (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor  $\text{TiCl}_4$ ” pada acara Seminar Nasional Himpunan Fisika Indonesia Jawa Tengah di universitas Sanata Darma.



