

Pengaruh Waktu Penambahan Doping Fluor terhadap Luas Permukaan dan Struktur Nanotitania dengan Menggunakan Metode Sol-Gel

Puji Lestari^{(a)*}, Posman Manurung^(b) dan Pulung Karo-Karo^(c)

Jurusan Fisika FMIPA, Universitas Lampung, Bandar Lampung, Indonesia, 35141
Email : ^{(a)*}pujil0327@gmail.com, ^(b)posman65@unila.ac.id, ^(c)pkkkacaribu@yahoo.com

Diterima (19 Agustus 2019), Direvisi (2 Oktober 2019)

Abstract. *F-doped TiO₂ has been synthesized using the sol-gel method using NH₄F as a source of fluorine. This study aims to determine the effect of adding variations in the rate of doping fluorine during 0, 30, 60, 90 and 120 minutes using an injection pump to the formation and change of crystal structure and specific surface area of TiO₂. Titanium isopropoxide (TTIP), tween-80, isopropyl alcohol and NH₄F are used as the main ingredients in the synthesis of nanotitania. The F-TiO₂ powder was then calcined at 450 °C for 5 hours. The powder was tested for characterization using x-ray diffraction (XRD) and surface area analyzer (SAA). The XRD characterization results showed that all samples had purely anatase phases. XRD analysis on sample F-01 with a drop rate of 0 minutes obtained the largest particle diameter of 14.21 nm. Whereas the sample F-04 with a dropping rate of 90 minutes obtained the smallest particle diameter of 11.60 nm. The results of the SAA characterization in sample F-01 with a drop rate of 0 minutes obtained the smallest surface area of 68.845 m²/g. Whereas in sample F-04 with a dropping rate of 90 minutes the largest surface area was 103,585 m²/g.*

Keywords: *fluor-doped, SAA, TiO₂, XRD.*

Abstrak. F-doping TiO₂ telah disintesis melalui metode sol-gel menggunakan NH₄F sebagai sumber fluor. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan variasi laju penetes doping fluor selama 0, 30, 60, 90 dan 120 menit menggunakan alat pompa injeksi terhadap pembentukan dan perubahan struktur kristal serta luas permukaan spesifik dari TiO₂. Titanium isopropoxide (TTIP), tween-80, isopropyl alcohol dan NH₄F digunakan sebagai bahan utama dalam melakukan sintesis nanotitania. Serbuk F-TiO₂ kemudian dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 5 jam. Serbuk diuji karakterisasi menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) dan *surface area analyzer* (SAA). Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa semua sampel memiliki fasa murni anatase. Analisa XRD pada sampel F-01 dengan laju penetes 0 menit memperoleh diameter partikel terbesar yaitu 14,21 nm. Sedangkan pada sampel F-04 dengan laju penetes 90 menit memperoleh diameter partikel terkecil yaitu 11,60 nm. Hasil karakterisasi SAA pada sampel F-01 dengan laju penetes 0 menit memperoleh luas permukaan terkecil 68,845 m²/g. Sedangkan pada sampel F-04 dengan laju penetes 90 menit memperoleh luas permukaan terbesar 103,585 m²/g.

Kata kunci: doping fluor, SAA, TiO₂, XRD.

PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi dan pemanfaatannya memang tidak bisa dipungkiri lagi terkait erat dengan berkembangnya peningkatan teknologi di

suatu negara. Peningkatan pengetahuan dan penguasaan terhadap teknologi baru sangat dibutuhkan untuk memenangkan persaingan di era perdagangan global baik oleh pemerintah maupun industri. Salah satu

contoh teknologi yang sedang banyak diperbincangkan adalah nanoteknologi.

Nanoteknologi didefinisikan sebagai suatu *design* produksi dan penerapan dari struktur, peralatan dan sistem melalui pengendalian bentuk dan ukuran material pada skala nanometer (10^{-9} m) [1,2] dan sifat-sifat bahan pada rentang ukuran nanometer, yaitu dalam ukuran antara 1 sampai 100 nm [3]. Bahkan nanoteknologi boleh dikatakan merupakan pengembangan konsep gabungan antara keberadaan material pada versi skala nano dengan golongan material yang baru [4].

Salah satu diantara cakupan nanoteknologi yang sedang berkembang pesat adalah nanomaterial. Nanomaterial memiliki beberapa jenis, yaitu logam nano, bubuk nano, keramik nano dan polimer nano [2]. Nanomaterial yang telah banyak diproduksi secara pasaran adalah nanosilika, nanotitania, nanoaluminia, *fullerenes* dan tabung nano berbasis karbon atau *carbon nanotubes* (CNTs).

Pendahuluan Nanotitania atau titanium dioksida (TiO_2) adalah salah satu material yang telah menarik banyak perhatian para peneliti terutama berkaitan dengan ukuran partikelnya, karena ukuran partikel suatu material merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi tingkat efektifitas perfoma dari material tersebut terutama pada partikel yang berukuran kurang dari 100 nanometer [5]. TiO_2 mempunyai tiga jenis bentuk kristal yaitu rutil (tetragonal), anatase (tetragonal) dan brookite (ortorombik) [6,7,8]. Diantara ketiganya, TiO_2 kebanyakan berada dalam bentuk rutil dan anatase yang keduanya mempunyai struktur tetragonal. Secara termodinamika, kristal anatase lebih stabil dibandingkan rutil [9]. Berdasarkan ukuran, fasa anatase secara termodinamika stabil pada ukuran kristal kurang dari 11 nm, brookite antara 11 sampai 35 nm, dan rutil lebih dari 35 nm [10]. Rutil mempunyai stabilitas fasa pada suhu tinggi dan

mempunyai *band gap* sebesar 3,0 eV (415 nm), sedangkan anatase yang terbentuk pada suhu yang rendah memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV (380 nm) [6].

TiO_2 memiliki beberapa keunggulan diantaranya memiliki sifat optik yang baik [11], memiliki aktivitas fotokatalis yang baik [12], memiliki luas permukaan yang besar [13], sifat optik yang baik [9], *biocompatible* [9] dan stabilitas kimia tinggi [6]. Dengan berbagai keunggulan tersebut, TiO_2 banyak diaplikasikan sebagai sensor [14], alat optik [8], penghalau dan penghalang ultraviolet (UV) [15], antibakteri [15], fotokatalis [16] dan adsorben [17].

Pembuatan TiO_2 biasanya menggunakan metode sol-gel. Metode sol-gel merupakan metode preparasi padatan yang dilakukan pada suhu rendah yang melibatkan adanya transisi dari suatu sistem dengan partikel-partikel mikroskopik yang mengalami dispersi dalam cairan (sol) menjadi material mikroskopik (gel) yang mengandung cairan. Ketika cairan menguap akan meninggalkan material keras seperti gelas. Metode sol gel merupakan metode yang sering digunakan untuk melakukan sintesis material dalam skala nanometer [18].

Pada penelitian ini dilakukan sintesis terhadap nanotitania dengan menggunakan doping fluor. Fluor adalah unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang F dan nomor atom 9. Kelebihan dari bahan fluor adalah mengakibatkan kristalinitas nanotitania meningkat [19], menaikkan porositas, ukuran pori dan partikel serta mempengaruhi luas permukaan nanotitania [20]. Fluor telah banyak menjadi dopan sebagai pembuatan nanotitania seperti yang dilakukan oleh Yu membuat nanotitania menggunakan bahan titanium tetraisopropoxide yang di doping dengan $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$, dimana hasil penelitiannya menunjukkan bahwa pada uji XRD dengan pengeringan 100 °C

dihasilkan fasa anatase yang lebih dominan dibandingkan dengan fasa brookite. Pada pengeringan 400 °C ke 600 °C puncak fasa anatase meningkat pada titik (101) dengan $2\theta = 25,4^\circ$, dimana fasa rutil terjadi pada suhu 600 °C. Pada suhu 700 °C fasa rutil lebih dominan dan fasa brookite menghilang. Sedangkan untuk hasil Braunauer-Emmett-Teller (BET) pada pengeringan 100 °C luas permukaan nilainya sangat besar yaitu 270,9 m²/g. Semakin ditingkatkan suhu kalsinasinya maka luas permukaan, *porosity* dan volume porinya akan semakin menurun, sementara itu ukuran diameter porinya meningkat disebabkan oleh pertumbuhan kristal dari TiO₂. Pada suhu 700 °C luas permukaannya menurun yaitu 4,7 m²/g [21]. Menurut Elena Serbuk TiO₂ dan F-TiO₂ dibuat dengan metode hidrolisis. Hasil penelitiannya yang dianalisis XRD, memiliki fasa anatase 99% dan fasa rutil 1% pada TiO₂(H₂O), sedangkan pada TiO₂(NH₄F) memiliki fasa anatase 100%. Untuk hasil BET pada TiO₂(H₂O) luas permukaannya 40 m²/g, sedangkan pada TiO₂(NH₄F) luas permukaannya 46 m²/g [20]. Menurut Sari sintesis nanotitania dengan metode sol-gel doping fluor divariasikan dan diuji karakterisasi XRD. Menghasilkan fasa murni anatase dengan ukuran partikel masing-masing sebesar 16,8 nm dan 23,8 nm untuk sampel TiO₂ dan F-TiO₂ [19]. Pompa injeksi merupakan alat yang digunakan untuk memasukan cairan atau obat dengan sistem berkala dan teratur

secara otomatis. Dengan perhitungan yang tepat, pompa injeksi dapat meminimalkan *human error* yang kerap terjadi [22]. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilihat bagaimana pengaruh penambahan doping fluor dengan variasi laju penetesannya menggunakan alat pompa injeksi terhadap luas permukaan dan struktur TiO₂ dengan uji karakterisasi menggunakan XRD dan luas permukaan spesifik material *surface area analyzer* (SAA) yang menggunakan metode BET.

METODE PENELITIAN

Alat yang digunakan pada sintesis nanotitania adalah pipet mikro (1-10) ml, gelas sampel, gelas ukur, batang magnet, magnetik stirrer, neraca, spatula kaca, botol plastik sampel, lemari asam, kertas lakmus, *plastic wrap*, aluminium foil, *Syringe pump*, suntikan, tisu, *hair drayer*, oven, mortar dan pastel akrilik, furnace dan alat untuk uji karakterisasi menggunakan XRD dan SAA. Sedangkan bahan yang digunakan adalah tween-80 (C₆₄H₁₂₄O₂₆), *isopropyl alcohol* (i-PrOH/C₃H₈O), titanium isopropoxide (Ti (OCH (CH₃)₂)₄), ammonium florida (NH₄F), air deionisasi dan asam klorida (HCL).

Pembuatan bubuk F-doping nanotitania dapat dilihat pada **Tabel 1**. Mula-mula tween-80 ditimbang sebanyak 20 gram di dalam gelas sampel, kemudian diaduk selama ± 3 menit di dalam lemari asam.

Tabel 1. Variasi lamanya penginjeksian doping fluor pada sampel

Nama Sampel	Tween-80 (gr)	I-PrOH (gr)	TTIP (ml)	Laju Penginjeksian NH ₄ F 0,4 ml (menit)
F-01	40	80	8	0
F-02	40	80	8	30
F-03	40	80	8	60
F-04	40	80	8	90
F-05	40	80	8	120

Selanjutnya menambahkan *isopropyl alcohol* sebanyak 80 ml diaduk selama ± 20 menit. Dilanjutkan dengan penambahan TTIP sebanyak 8 ml secara tetes demi tetes (*dropwise*) untuk reaksi hidrolisis. Larutan terus diaduk selama ± 30 menit, dilanjutkan dengan penambahan doping larutan NH_4F sebanyak 0,4 ml dengan variasi laju penetes (0, 30, 60, 90 dan 120) menit dengan menggunakan alat pompa injeksi sembari tetap diaduk selama ± 24 jam.

Sampel dikeringkan menggunakan oven sampai benar-benar kering ± 1 minggu dengan suhu mulai dari 80°C sampai suhu 200°C . Kemudian setelah sampel benar-benar kering, lalu digerus menggunakan mortar dan pastel akrilik sampai halus [19].

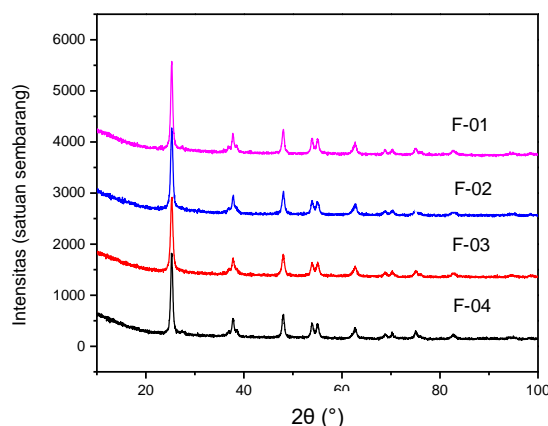
Selanjutnya dilakukan kalsinasi untuk menghilangkan zat-zat yang tidak dibutuhkan dalam bubuk F-doping TiO_2 . Kalsinasi dilakukan mula-mula pada suhu 30°C yang dinaikan ke suhu 250°C dengan kecepatan $3,67^\circ\text{C}/\text{menit}$ selama 1 jam, lalu suhu 250°C didiamkan secara konstan selama 2 jam. Kemudian suhu dinaikan menjadi 450°C dengan kecepatan $3,33^\circ\text{C}/\text{menit}$ selama 1 jam, lalu suhu 450°C didiamkan secara konstan selama 5 jam. Serbuk yang diperoleh kemudian diuji karakterisasi menggunakan XRD dan SAA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

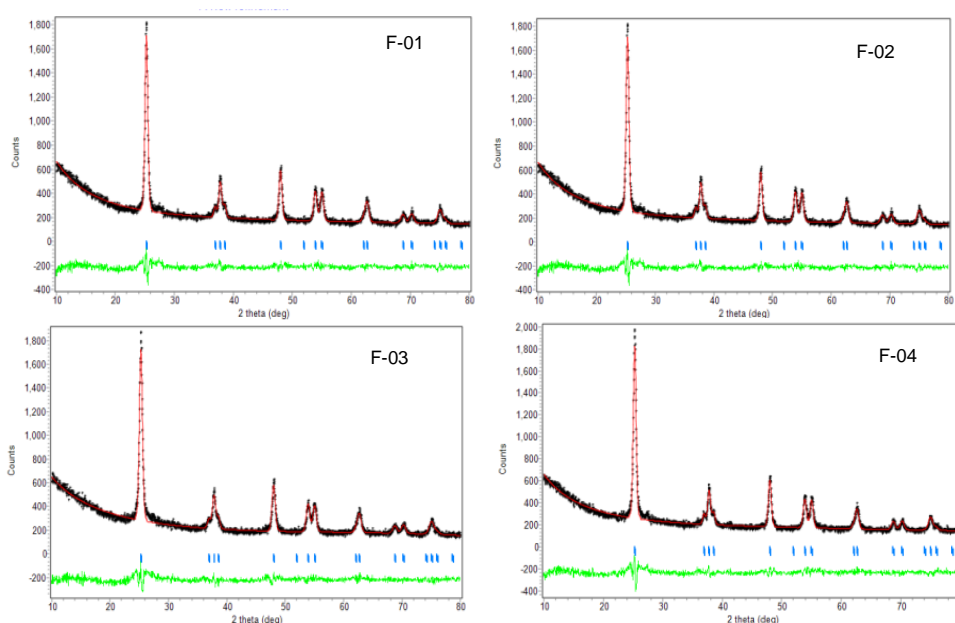
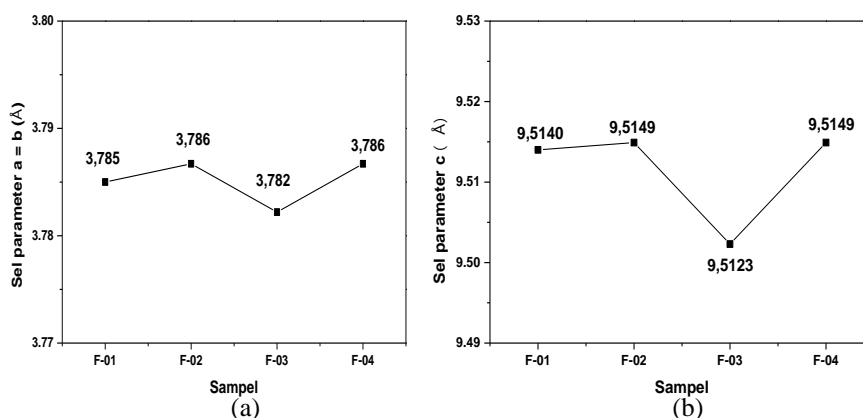
Analisis XRD

Gambar 1 merupakan hasil difraktogram XRD pada semua sampel. Dapat dilihat bahwa pada keempat sampel tidak ada perubahan puncak yang signifikan. Tiga puncak tertinggi pada setiap sampel dapat dilihat pada posisi *hkl* (101), (004) dan (200), untuk sampel F-01 teridentifikasi pada sudut difraksi $2\theta = 25,25^\circ$; $2\theta = 37,83^\circ$ dan $2\theta = 48,06^\circ$, sampel F-02 teridentifikasi pada sudut difraksi $2\theta = 25,27^\circ$; $2\theta = 37,73^\circ$ dan $2\theta = 48,04^\circ$, sampel F-03 teridentifikasi pada sudut difraksi $2\theta = 25,31^\circ$; $2\theta = 37,87^\circ$ dan $2\theta = 48,04^\circ$, dan sampel f-04 teridentifikasi pada sudut difraksi $2\theta = 25,28^\circ$; $2\theta = 37,75^\circ$ dan $2\theta = 48,05^\circ$. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa pengaruh laju penetes menggunakan alat pompa injeksi terhadap F- TiO_2 tidak menambah fasa baru dan tidak terjadi pergeseran puncak.

Setelah itu dilakukan penghalusan sampel menggunakan *software rietica* dengan metode *rietveld* yaitu dengan membuat model data terhitung yang dipilih dari data struktur kristal ICDD yang sesuai dengan fasa nanotitania yaitu anatase.



Gambar 1. Difraktogram XRD

Gambar 2. Plot *refinement*Gambar 3. (a) sel parameter $a = b$ (b) sel parameter c

Hasil yang diperoleh dari penghalusan data menggunakan *software rietica* dengan metode *rietveld* yaitu dengan membuat model data terhitung yang dipilih dari data struktur Kristal ICDD yang sesuai dengan fasa nanotitania yaitu anatase. Plot hasil *output* penghalusan data ditunjukkan pada **Gambar 2**. Warna hitam menunjukkan data pengamatan, warna merah menunjukkan hasil perhitungan, warna biru titik puncak hkl dan warna hijau menunjukkan selisih data pengamatan dan perhitungan. **Tabel 2** menunjukkan hasil *output refinement* dari data yang sudah diolah. Memperoleh bahwa nilai *figures-of-merit (Fom)* kurang dari

20% dan *godnes of fit (GoF)* kurang dari 4 %. Dari hasil *refinement* ini dapat dilihat juga hasil sel parameternya. **Gambar 3** menunjukkan sel parameter dari F-TiO₂ yang memiliki struktur anatase tetragonal dan memiliki perubahan nilai parameter kisi yang tidak signifikan.

Dari hasil pengujian XRD dapat menentukan ukuran diameter partikel dengan menggunakan persamaan Scherrer. Hasil perhitungannya dapat dilihat pada **Tabel 3**.

Tabel 3 menunjukkan hasil perhitungan diameter partikel. Hasil diameter terkecil ditunjukkan pada sampel

ke F-04 dengan *error* 20% yaitu 11,60 nm. sedangkan hasil diameter terbesar ditunjukkan pada sampel F-01 yaitu 14,21 nm.

Analisis SAA

Data diperoleh dari penembakan gas nitrogen pada sampel dengan tekanan yang sangat tinggi sehingga teradsorpsi dan diperoleh data luas permukaannya. Hasil luas permukaan dapat dilihat pada **Gambar 4**. Dimana untuk sampel F-01 memperoleh

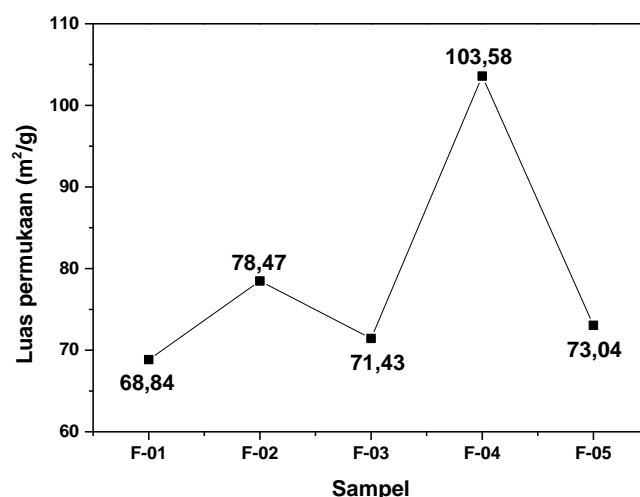
luas permukaan sebesar 68,845 m²/g. Sampel F-02 memperoleh luas permukaan yang lebih besar dari sampel F-01 sebesar 78,470 m²/g. Luas permukaan sampel F-03 menurun yaitu sebesar 71,436 m²/g. Luas permukaan sampel F-04 meningkat sebesar 103,585 m²/g. Luas permukaan sampel F-05 menurun yaitu sebesar 73,046 m²/g. Pada kelima sampel, sampel F-04 memperoleh luas permukaan yang paling besar dibandingkan dengan yang lainnya.

Tabel 2. Output refinement Gof dan FoM

Sampel	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_b (%)	X^2 (%)
F-01	5,41	6,89	6,21	1,02	1,23
F-02	5,41	6,90	6,20	1,04	1,23
F-04	5,45	7,02	5,97	1,24	1,38
F-04	5,75	7,37	6,14	1,46	1,44

Tabel 3. Hasil perhitungan diameter partikel

Sampel	k	Panjang gelombang λ (nm)	2θ (°)	θ (°)	$\cos \theta$	$FWHM$ (°)	$FWHM$ (rad)	t (nm)
F-01	0,94	0,15	25,25	12,63	0,9975	0,58	0,0102	14,21
F-02	0,94	0,15	25,27	12,63	0,9976	0,68	0,0119	12,19
F-03	0,94	0,15	25,31	12,63	0,9973	0,65	0,0114	12,65
F-04	0,94	0,15	25,28	12,63	0,9977	0,57	0,0100	14,50



Gambar 4. Grafik luas permukaan

KESIMPULAN

Berisi Analisis XRD menunjukkan bahwa semua sampel memiliki fasa murni anatase. Analisa XRD pada sampel F-01 dengan laju penetasan 0 menit memperoleh diameter partikel terbesar yaitu 14,21 nm. Sedangkan pada sampel F-04 dengan laju penetasan 90 menit memperoleh diameter partikel terkecil yaitu 11,60 nm. Analisis SAA pada sampel F-01 dengan laju penetasan 0 menit memperoleh luas permukaan terkecil 68,845 m²/g. Sedangkan pada sampel F-04 dengan laju penetasan 90 menit memperoleh luas permukaan terbesar 103,585 m²/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kepala Laboratorium Fisika Inti jurusan fisika dan Laboratorium LTSIT jurusan kimia FMIPA Universitas Lampung untuk memfasilitas laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] IFST, "Functional Materials in Food Nanotechnology," vol. 71, no. 9, pp. 107–116, 2006.
- [2] V. Morris, "U . S . Environmental Protection Agency Nanotechnology White Paper," Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2007, pp. 1–119.
- [3] Svedberg and N. J. Burton, "Ri/RjI," *Bull, Mater, Sci.*, vol. 45, pp. 2910–2917, 1918.
- [4] T. N. Science and T. Policy, *No Title*. Washington D.C: U.S. Government, 2006.
- [5] D. E. A. Kiswanti and S. Paratapa, "Sintesis Titanium Dioksida (TiO₂) Menggunakan Metode Logam-Terlarut Asam," *J. Sains dan Seni Pomits*, vol. 3, no. 2, pp. 18–21, 2013.
- [6] T. K. Kim, M. N. Lee, S. H. Lee, Y. C. Park, C. K. Jung, and J. Boo, "Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification," *Solid Film.*, vol. 475, pp. 171–177, 2005.
- [7] S. Shahini, M. Askari, and S. K. Sadrnezhad, "Gel – sol synthesis and aging effect on highly crystalline anatase nanopowder," *Bull, Mater, Sci.*, vol. 34, no. 6, pp. 1189–1195, 2011.
- [8] F. Chekin, S. Bagheri, S. Bee, and A. Hamid, "Sensors and Actuators B : Chemical Synthesis of Pt doped TiO₂ nanoparticles : Characterization and application for electrocatalytic oxidation of l -methionine," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 177, pp. 898–903, 2013.
- [9] D. Dastan and N. B. Chaure, "Influence of Surfactants on TiO₂ Nanoparticles Grown by Sol-Gel Technique," *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, vol. 2, no. 1, pp. 21–24, 2014.
- [10] J. Wang, S. Li, W. Yan, S. D. Tse, and Q. Yao, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by premixed stagnation swirl flames," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 1925–1932, 2011.
- [11] B. Wei, L. Zhao, T. Wang, H. Gao, H. Wu, and Y. Jin, "Photo-stability of TiO₂ particles coated with several transition metal oxides and its measurement by rhodamine-B degradation," *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 708–713, 2013.
- [12] A. Habib, T. Shahadat, N. M. Bahadur, I. M. I. Ismail, and A. J. Mahmood, "Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts," *Int. Nano Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 1–8, 2013.

- [13] S. C. Pang, S. Y. Kho, and S. F. Chin, "Fabrication of Magnetite / Silica / Titania Core-Shell Nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [14] S. Sagadevan, "Synthesis and electrical properties of TiO₂ nanoparticles using a wet chemical technique," *American J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 27–30, 2013.
- [15] H. Pan, X. Wang, S. Xiao, L. Yu, and Z. Zhang, "Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles surface-modified by octadecyltrimethoxysilane," *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 561–567, 2013.
- [16] M. M. Ba-abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, and M. S. Takriff, "Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation," *Int. J. Electrochem Sci.*, vol. 7, pp. 4871–4888, 2012.
- [17] R. Vijayalakshmi and V. Rajendran, "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods," *Arch. Appl. Sci. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 1183–1190, 2012.
- [18] Z. Li, L. Li, H. Zhu, H. Liao, and H. Zhang, "Author's Accepted Manuscript," *Mater. Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 1–11, 2016.
- [19] L. M. Sari, "No Title," Universitas Lampung, 2017.
- [20] F. Elena, S. Anastasiia, and S. Elena, "of Titanium Tetraisopropoxide," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1085, pp. 95–100, 2015.
- [21] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, "Effects of F - Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders," *Chem. Mater*, no. 14, pp. 3808–3816, 2002.
- [22] I. Saidi, L. El, A. Ouni, and M. Benrejeb, "Design of an Electrical Syringe Pump Using a Linear Tubular Step Actuator," *Int. J. Sci. Tech. Autom. Control Comput. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 1388–1401, 2010.