

PENGARUH KONSENTRASI CTAB DALAM SINTESIS NANOPARTIKEL TiO₂ UNTUK APLIKASI SEL SURYA MENGGUNAKAN METODE SOL GEL

Helga Dwi Fahyuan, Dahyunir Dahlan, Astuti

Jurusan Fisika, FMIPA Universitas Andalas, Padang 25163

Email: helga_dwifahyuan@yahoo.com

ABSTRAK

Sintesis nanopartikel TiO₂ dari prekursor TiCl₄ dan methanol dengan variasi penambahan surfaktan CTAB telah dilakukan dengan metode sol gel. Variasi penambahan konsentrasi CTAB dilakukan pada konsentrasi 0; 0,5; 1; 1,5 dan 2 mM. Karakterisasi XRD menunjukkan ukuran kristal TiO₂ yang dihasilkan berturut-turut adalah 36,60; 32,15; 29,15; 30,11; 31,65 nm untuk variasi penambahan konsentrasi CTAB. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan CTAB mempengaruhi ukuran kristal dan terdapat konsentrasi CTAB optimum untuk memperkecil ukuran kristal yaitu pada penambahan 1 mM. Pengamatan tentang fase kristal menunjukkan bahwa sampel memiliki fase dominan yaitu fase anatase yang sesuai untuk aplikasi DSSC. Karakterisasi morfologi dilakukan menggunakan SEM, memperlihatkan morfologi yang berbeda untuk masing-masing konsentrasi CTAB.

Kata kunci : nanopartikel TiO₂, CTAB, metode sol gel

ABSTRACT

Synthesis of TiO₂ nanoparticle prekursor TiCl₄ and methanol with variation of mixed surfactant of CTAB based of solgel method had been done. The concentration of CTAB were varied from 0; 0.5; 1; 1.5 and 2mM. The result of XRD characterization has shown size of TiO₂ crystal are 36.60; 32.15; 29.15; 30.11; 31.65 nm respectively for variation concentrations of CTAB. This result show that the mixed of CTAB had affected the size of crystal. The optimum concentration of CTAB to reduce the size of crystals is obtained in addition 1 mM of CTAB, after that the size of crystal would have risen. Experiment of crystal phase indicates that the sample has a type of anatase phase that suitable for DSSC application. Morphological characterization is performed by using the SEM, each concentration of CTAB showed the different form shape of morphology.

Keywords: TiO₂ nanoparticles, CTAB, solgel method

1. PENDAHULUAN

TiO₂ merupakan semikonduktor yang digunakan diberbagai industri, seperti industri pemurnian air, sensor gas, pewarna atau cat, sel surya dan kosmetik (Yuan, 2004; Kolmakov, dkk., 2004). Aplikasi TiO₂ bergantung pada fase kristal, dimensi dan morfologi TiO₂. Struktur TiO₂ telah banyak dimodifikasi menjadi ukuran nanometer. Partikel yang berada dalam ukuran nanometer memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan partikel dalam ukuran *bulk*, yaitu memiliki ketahanan partikel terhadap perubahan sifat kimia dan fisik lingkungan, kekerasan mekanik, ketahanan kejutan termal, dan elastisitas yang tinggi (Kartohardjono, 2009). Partikel yang berukuran nanometer lebih dikenal dengan istilah nanopartikel (partikel dengan ukuran lebih kecil dari 100 nm).

Nanopartikel TiO₂ dapat dimodifikasi menjadi beberapa bentuk antara lain *nanotube*, *nanoflakes*, *nanosheet*, dan *nanowire* bergantung pada metode sintesis dan variasi suhu yang digunakan (Sugiarti, M., 2012). Penelitian mengenai modifikasi nanopartikel TiO₂ dan aplikasinya sudah dikembangkan dengan berbagai metode, salah satunya adalah metode

sol gel. Metode ini dilakukan dengan cara menambahkan surfaktan sebagai pereduksi ukuran partikel dan pencetak pori. Metode tersebut mampu menghasilkan partikel TiO_2 dengan struktur nanopori yaitu ukuran pori dalam skala nanometer (Kartini, 2009).

Surfaktan terdiri dari dua bagian dengan polaritas yang berbeda yaitu bagian non-polar (hidrofobik) dan bagian polar (hidrofilik). Ketika surfaktan dilarutkan dalam suatu pelarut, maka energi permukaan larutan tersebut akan berkurang sejalan dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan yang diberikan. Pengurangan energi permukaan tersebut akan berhenti ketika konsentrasi kritis / *Critical Micellar Concentration* (CMC) dari surfaktan tercapai, dan energi permukaan akan cenderung konstan dengan penambahan konsentrasi surfaktan. Ketika konsentrasi kritis telah tercapai, maka surfaktan-surfaktan akan membentuk kumpulan surfaktan yang disebut misel.

Pada sel surya *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC), TiO_2 berfungsi sebagai penerima transfer elektron dari *dye*. *Dye* merupakan bahan yang peka cahaya yang berfungsi sebagai *sensitizer*. Dengan adanya *sensitizer* dimungkinkan terjadinya transfer elektron ke material semikonduktor TiO_2 . Agar proses transfer elektron berjalan lancar maka dibutuhkan semikonduktor TiO_2 yang mampu menyerap molekul *dye* lebih banyak.

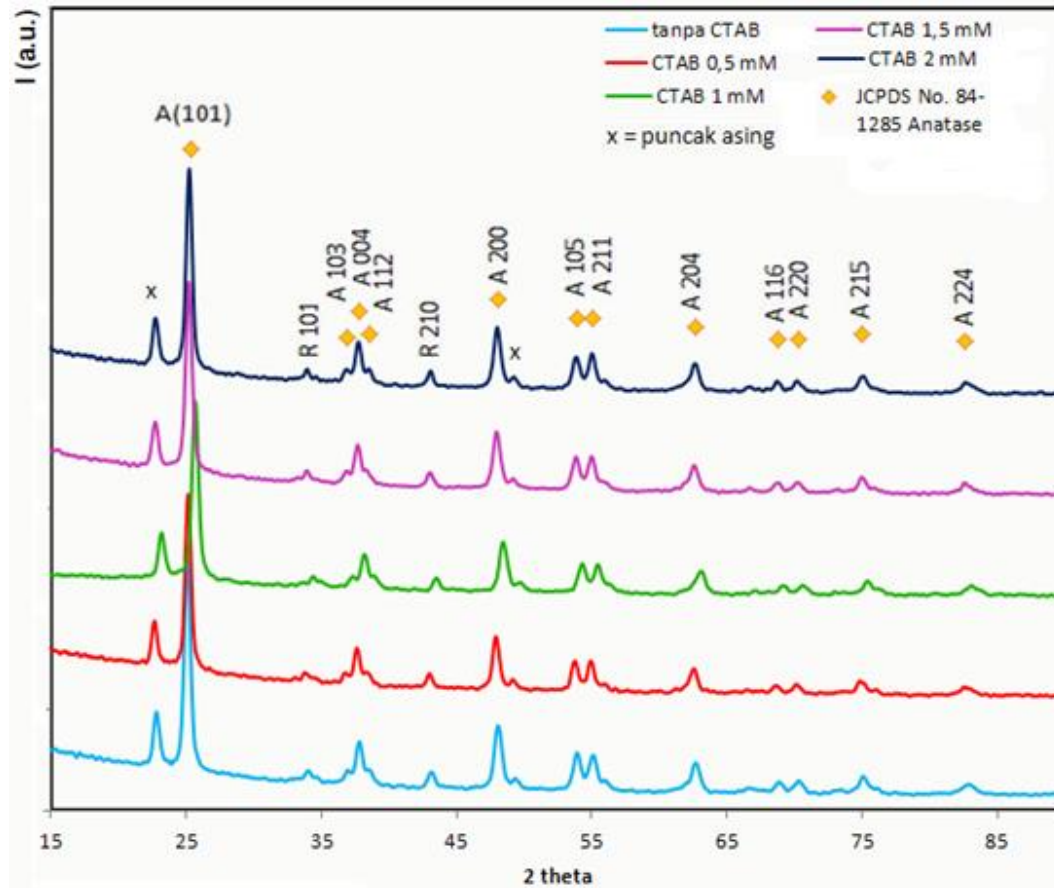
Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis nanopartikel TiO_2 dari TiCl_4 (Titanium tetrachlorida) dengan variasi penambahan konsentrasi surfaktan CTAB (*Cetyl trimethylammonium Bromide*) menggunakan metode sol gel. Variasi konsentrasi CTAB yang ditambahkan merupakan konsentrasi di sekitar *Critical Micellar Concentration* dari CTAB (CMC CTAB 0,9 mM) (Ceotto, dkk., 2000). Penambahan CTAB bertujuan untuk mereduksi ukuran kristal. Semakin kecil ukuran kristal maka pori yang terbentuk akan semakin banyak, sehingga *dye* yang terserap juga akan semakin banyak, hal ini akan menyebabkan foton yang terserap akan semakin banyak pula sehingga proses transfer elektron akan meningkat yang menyebabkan nilai efisiensi DSSC yang optimum (Wongcharee, K., dkk., 2006). Selain itu dibuat juga satu sampel sebagai pembanding yaitu TiO_2 tanpa penambahan CTAB. Hal tersebut bertujuan untuk mengetahui, seberapa besar peran CTAB dalam mereduksi ukuran kristal.

2. METODE

Sintesis nanopartikel TiO_2 dilakukan menggunakan metode sol gel dengan mencampurkan surfaktan CTAB dengan variasi konsentrasi (0; 0,5; 1; 1,5; dan 2 mM) ke dalam pelarut metanol dan diaduk dengan kecepatan 5 rpm selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan 3,5 ml TiCl_4 , diaduk dengan kecepatan 5 rpm selama 30 menit sehingga terbentuk larutan (Metanol + CTAB + TiCl_4). Kemudian larutan dipanaskan pada suhu 40°C selama 3 x 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam, sehingga terbentuklah serbuk TiO_2 . Kemudian serbuk TiO_2 dikarakterisasi menggunakan XRD merek Philips tipe APD 3520 dan menggunakan SEM merek JOEL JSM-6510LA.

3. HASIL DAN DISKUSI

Pada penelitian ini dihasilkan lima serbuk TiO_2 yang disintesis dengan metode sol gel yang diberi nama “tanpa CTAB, CTAB 0,5 mM, CTAB 1 mM, CTAB 1,5 mM dan , CTAB 2 mM” yang masing-masing dengan variasi penambahan CTAB 0 ; 0,5; 1; 1,5 dan 2 mM. Karakterisasi struktur Kristal dilakukan menggunakan XRD seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi serbuk TiO₂ hasil sintesis

Pada Gambar 1 terlihat lima jenis serbuk TiO₂ yang memiliki puncak-puncak pada sudut 2-theta disekitar 25°, 36°, 37°, 38°, 48°, 53°, 55°, 62°, 68°, 70°, 75° dan 82° yang bersesuaian dengan puncak-puncak yang dimiliki oleh fase anatase berdasarkan data JCPDS No. 84-1285. Puncak-puncak tersebut bersesuaian dengan orientasi kristal pada bidang (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), dan (224). Puncak tertinggi dimiliki oleh orientasi bidang (101). Selain fase anatase, terbentuk juga fase rutile pada sudut 2-theta disekitar 35° dan 43° yang bersesuaian dengan orientasi bidang (101) dan (210), hal tersebut sesuai dengan data JCPDS No. 77-0446. Pada sudut 2-theta disekitar 22° dan 49° untuk kelima sampel baik itu tanpa penambahan CTAB maupun dengan penambahan CTAB muncul sebuah puncak yang belum dapat diidentifikasi fase dan bidang kristalnya.

Komposisi kandungan fase rutile terhadap anatase bisa ditentukan secara kuantitatif menggunakan bobot rutile yang terkandung (W_R) melalui persamaan (Yu, J., dkk., 2003):

$$W_R = \frac{A_R}{0.886A_A + A_R} \quad (1)$$

dengan A_R adalah jumlah luas daerah terintegrasi dari semua puncak rutile, sedangkan A_A adalah jumlah luas daerah terintegrasi dari semua puncak anatase. Dari persamaan tersebut didapatkan hasil kandungan fase rutile seperti yang terlihat pada Tabel 1. Terlihat bahwa kandungan fase rutile pada sampel tanpa penambahan CTAB lebih besar dibandingkan dengan sampel dengan penambahan CTAB. Pada sampel dengan penambahan CTAB, ditemukan fase rutile yang makin mengecil dengan bertambah

besarnya konsentrasi CTAB yang diberikan. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi CTAB yang ditambahkan akan menghasilkan fase rutil yang semakin kecil, dengan arti kata fase anatase yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dapat diperkuat oleh pernyataan Afrozi (2010) “ bahwa secara umum, penambahan dopan dapat memperlambat terjadinya perubahan fase anatase menjadi fase rutil. Dengan kata lain, penambahan dopan akan meningkatkan stabilitas termal dari fase anatase ”. Hal ini lah yang menyebabkan dengan penambahan CTAB sebagai bahan dopan, akan menghasilkan fase rutil yang semakin mengecil dengan semakin banyaknya CTAB yang ditambahkan, karena stabilitas termal dari fase anatase akan semakin meningkat dengan meningkatnya bahan dopan yang diberikan.

Tabel 1. Kandungan fase rutil pada serbuk TiO₂ hasil sintesis

Sampel	Kandungan rutil (%)
Tanpa CTAB	7,3
CTAB 0,5 mM	7,0
CTAB 1 mM	6,5
CTAB 1,5 mM	6,1
CTAB 2 mM	5,6

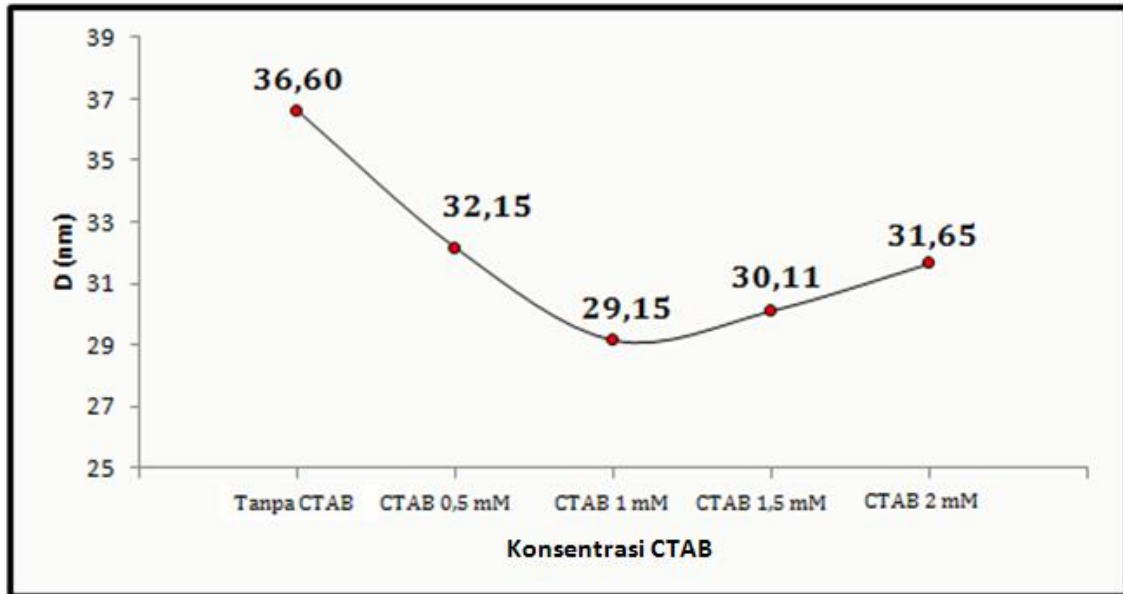
Ukuran kristal (*Apparent Crystal Size*) dari sampel, bisa dihitung dengan menggunakan Metode Scheerer (Han, H., dkk., 2004; Abdullah, M., 2009):

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

dengan D adalah ukuran kristal, k adalah konstanta sebesar 0,9 dan λ adalah panjang gelombang sumber sinar-X (dalam hal ini digunakan Cu k sebesar 1,542 Å), dan θ adalah setengah lebar puncak difraksi (dalam satuan radian). Nilai β yang digunakan dalam hal ini adalah nilai puncak maksimum yang dimiliki puncak anatase pada orientasi bidang (101).

Melalui perhitungan kuantitatif menggunakan rumus pada persamaan (2), didapatkan data ukuran kristal untuk kelima sampel seperti yang terlihat pada Gambar 2.

Pada Gambar 2 dapat diamati bahwa sampel tanpa penambahan CTAB menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan dengan sampel dengan penambahan CTAB. Hal tersebut disebabkan karena dengan penambahan CTAB, terdapat efek *pressure*/ tekanan untuk memadatkan kristal lebih tinggi, akibatnya jarak antar bidang menjadi lebih dekat dan ukuran kristal menjadi lebih kecil, sehingga dengan penambahan CTAB dihasilkan ukuran kristal yang lebih kecil dibandingkan dengan sampel tanpa penambahan CTAB.

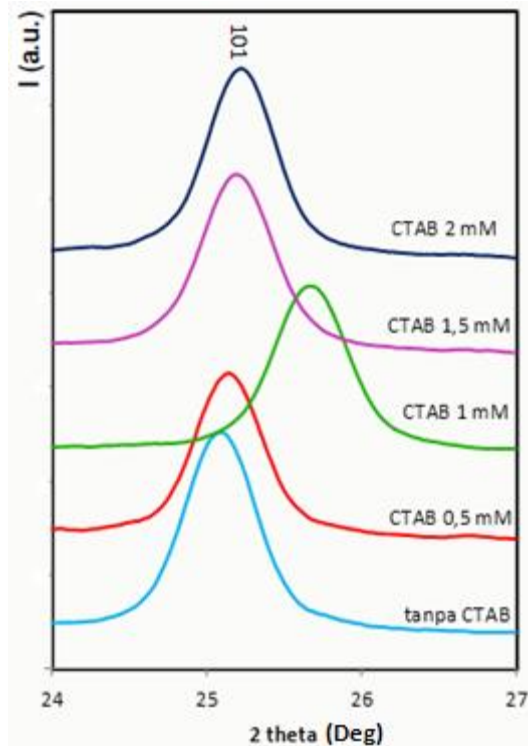


Gambar 2. Grafik ukuran kristal vs konsentrasi CTAB

Penambah CTAB 0,5 mM (yaitu penambahan di bawah titik CMC CTAB 0,9 mM) menghasilkan ukuran kristal lebih besar dibandingkan dengan penambahan CTAB 1, 1,5 dan 2 mM (di atas titik CMC CTAB). Hal tersebut dikarenakan penambahan surfaktan di bawah titik CMC-nya, misel dari surfaktan tersebut belum terbentuk, sehingga peran surfaktan sebagai pereduksi ukuran kristal tidak berfungsi secara optimum. Suatu surfaktan akan membentuk misel jika batas kritis/ titik CMC dari surfaktan tersebut telah tercapai.

Jika dibandingkan penambahan CTAB 1, 1,5 dan 2 mM, penambahan CTAB 1 mM menghasilkan ukuran kristal paling kecil. Hal tersebut dikarenakan penambahan CTAB 1 mM dekat dengan batas CMC dari CTAB, sedangkan penambahan yang lebih besar yaitu 1,5 dan 2 mM menghasilkan ukuran kristal yang bertambah besar dengan bertambahnya CTAB yang diberikan. Hal ini mengindikasikan terdapatnya batas optimum penambahan CTAB agar diperoleh ukuran kristal yang semakin mengecil. Setelah batas optimum ini dicapai, maka penambahan CTAB yang diberikan mengakibatkan terjadinya emulsi balikan, sehingga ukuran kristal yang terbentuk menjadi semakin besar.

Pola difraksi kelima serbuk TiO_2 yang dihasilkan, tampak jelas terjadi pergeseran sudut (2-theta) akibat penambahan CTAB yang diberikan (seperti yang terlihat pada Gambar 3). Pergeseran sudut ini terjadi karena dengan penambahan CTAB ukuran kristalnya berubah, sehingga parameter kisi juga berubah yang menyebabkan terjadinya pergeseran sudut. Secara keseluruhan terjadi pergeseran sudut sebagaimana terlihat pada puncak anatase dengan bidang (101) dengan 2-theta TiO_2 tanpa CTAB $25,0238^\circ$ menjadi $25,1221^\circ$, $25,6484^\circ$, $25,1741^\circ$, $25,1995^\circ$ secara berturut-turut dengan penambahan konsentrasi CTAB. Sehingga dimungkinkan jarak bidang dan parameter kisi menjadi berubah.



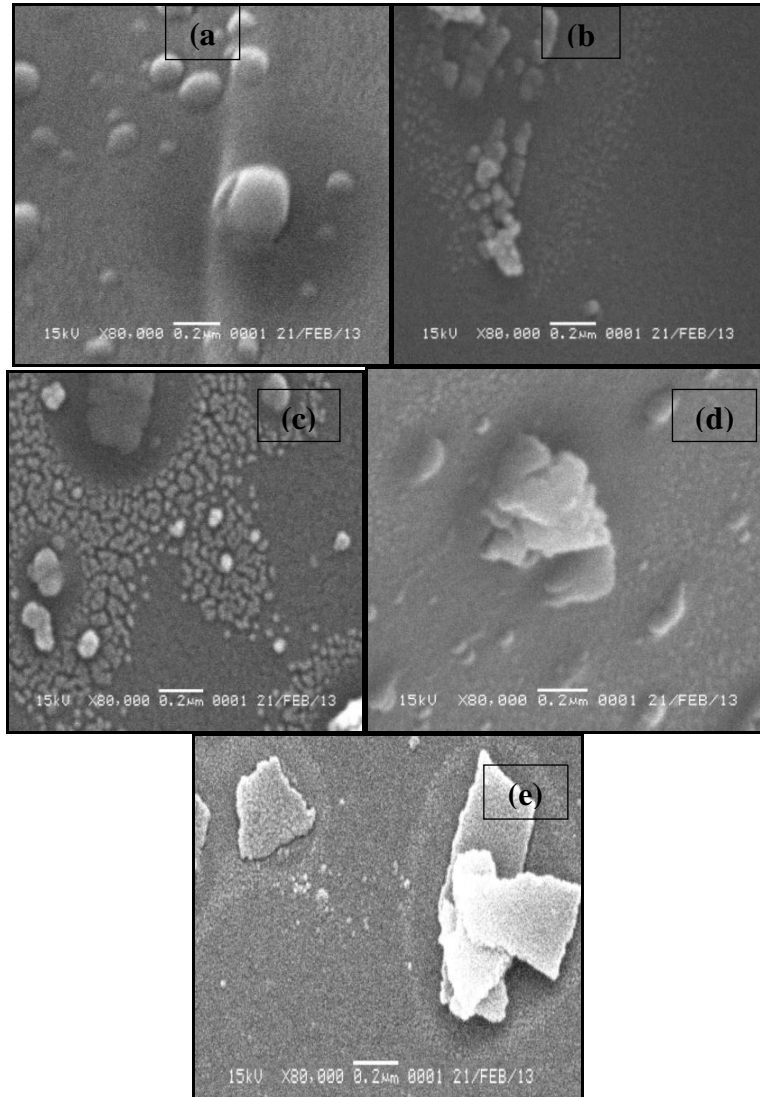
Gambar 3. Pergeseran sudut 2-theta dari serbuk TiO_2

Fase anatase maupun rutile dari partikel TiO_2 memiliki struktur tetragonal (Khanna, PK., dkk., 2007; Arami, H., dkk., 2007). Penentuan nilai parameter kisi dari struktur tetragonal bisa dilakukan dengan menggunakan metode analitik (Cullity, BD., 1956). Hasil perhitungan ditampilkan pada Tabel 2. Dari tabel tersebut dapat diamati nilai parameter kisi a dan c yang paling kecil baik untuk fase rutile maupun fase anatase dimiliki oleh sampel CTAB 1 mM. Hasil ini menunjukkan karakter yang sama dengan karakter ukuran kristal, yaitu memiliki ukuran kristal terkecil pada penambahan konsentrasi CTAB 1 mM. Sehingga dapat dianalisis terdapat konsentrasi CTAB optimum yang mempengaruhi parameter kisi.

Tabel 2. Parameter kisi serbuk TiO_2 hasil sintesis

Sampel	Parameter kisi fase anatase		Parameter kisi fase rutile	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
Tanpa CTAB	3,786	9,999	4,689	3,184
CTAB 0,5 mM	3,791	9,902	4,699	3,208
CTAB 1 mM	3,772	8,832	4,649	3,149
CTAB 1,5 mM	3,787	9,826	4,697	3,190
CTAB 2 mM	3,789	9,698	4,694	3,193

Pengamatan morfologi partikel dilakukan dengan menggunakan SEM. Hasil citra SEM ditampilkan pada Gambar 4 dengan perbesaran sampai 80.000 kali. Dimana terlihat morfologi permukaan TiO_2 tanpa penambahan CTAB membentuk agregat-agregat bulat dengan ukuran yang lebih besar jika dibandingkan dengan agregat yang terbentuk dengan penambahan CTAB 0,5 mM dan 1 mM. Sedangkan untuk penambahan CTAB 1,5 mM agregat berbentuk cakram, dan penambahan CTAB 2 mM morfologi yang terlihat membentuk lempengan tipis.



Gambar 4. Foto SEM dari sampel TiO_2 dengan perbesaran 80.000 kali (a) tanpa penambahan CTAB, (b) penambahan 0,5 mM, (c) penambahan 1 mM, (d) penambahan 1,5 mM, (e) penambahan 2 mM

4. KESIMPULAN

Metode sol gel mampu menghasilkan partikel TiO_2 dalam skala nanometer, menggunakan TiCl_4 dengan variasi penambahan konsentrasi CTAB. Penambahan CTAB mampu mereduksi ukuran kristal TiO_2 yaitu 36,60; 32,15; 29,15; 30,11; 31,65 nm berturut-turut dengan penambahan konsentrasi CTAB 0; 0,5; 1; 1,5 dan 2 mM. Batas optimum penambahan konsentrasi CTAB adalah pada penambahan 1 mM. Setelah batas optimum terlewati, maka penambahan CTAB yang dilakukan akan menimbulkan emulsi balik, yaitu dengan semakin membesarnya ukuran kristal yang dihasilkan seiring dengan semakin besarnya penambahan CTAB yang dilakukan. Morfologi partikel TiO_2 yang dihasilkan memperlihatkan morfologi yang berbeda untuk masing-masing konsentrasi penambahan CTAB.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih kepada Hibah Program Pascasarjana Unand 2013, atas kesempatan yang diberikan kepada tim kami untuk melakukan studi topik ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Abdullah, M., 2009, Pengantar Nanosains, Penerbit ITB, Bandung.
2. Afrozi, 2010. *Sintesis Dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania Untuk Produksi Hidrogen Dari Gliserol Dan Air*, Chemical Engineering. Universitas Indonesia, Depok.
3. Arami, H., dkk., 2007, Sadrnezhaad, Sonochemical preparation of TiO₂ nanoparticles, *Material Letters*; 61: 4559 – 4561
4. Ceotto, dkk., 2000, Ionic surfactant films imaged by atomic force microscopy, Departamento de Fisica, Universidade Federal de Vicosa, 36571-000 Vicosa, MG, Brazil.
5. Cullity, B.D., 1956, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc. USA.
6. Han, H., Zan, L., Zhong, J., Zhang, L., Zhao, X., 2004, The preparation of high-surface area nanocrystalline TiO₂ films using easy-reggregation particles in solution, *Material Science and Engineering B*; 110:227-232
7. Kartini, 2009, Sel Surya Berbasis Sistem Sandwich Nanokristal semikonduktor celah lebar dan zat warna alam (Natural Dye Sensitized Solar Cell, DSSC), Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
8. Kartohardjono, 2009, Pengaruh Ukuran Nano Terhadap Sifat Mekanik Partikel, Bandung, ITB Press.
9. Khanna, P.K., dkk., 2007, Synthesis of nano-particles of anatase-TiO₂ and preparation of its optically transparent film in PVA, *Materials Letters*; 61: 4725–4730
10. Kolmakov, A dan Moskovits, M., 2004, Chemical sensing and catalysis by onedimensional metal-oxide nanostructures, *Annu Rev Mater Res*; 34: 151–80
11. Sugiarti, M., 2012, Sintesis Hidrotermal dan Karakterisasi Kristal Titanium Dioksida (TiO₂), Skripsi departemen kimia FMIPA, Bogor, IPB.
12. Wongcharee, V. Meeyoo, dan S. Chavadej., 2006, Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers, *J Solmat*.
13. Yu, J., dkk., 2003, Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania, *Journal of Catalysis*; 217: 69–78
14. Yuan, 2004, Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241: 173–183 [25 Mei 2004]