

DISPERSI TiO₂ KE DALAM SiO₂-MONTMORILLONIT : EFEK JENIS PREKURSOR

Oleh:
Is Fatimah
Staf Pengajar FMIPA UII

Abstract

Dispersion of titanium dioxide into montmorillonite pillared silica (SiO₂-montmorillonite) was performed in order to gain homogeneous dispersion of TiO₂ in solid support having high specific surface area, thermal stability and chemical stability. In this research, effect of titanium precursor to the physicochemical character of material was studied. Three different precursors : TiCl₄, TiOCl₂ and titanium tetraisopropoxide (TTIP) were dispersed on SiO₂-montmorillonite at the concentration of 5% followed by calcination at 400°C for 3 h. Evaluation on material character was studied based on XRD, surface area analyzer and spectrophotometer Diffuse Reflectance UV-Visible (DRUV-Vis) measurements. Result of research show that there is a strong dependency between material properties and titanium precursor. By three kind of precursors, it can be concluded that main factor playing role in determination of dispersion homogeneity is pH of the system in that TiCl₄ cause structure delamination of SiO₂-montmorillonite. Based on physicochemical characters, it can remarkably concluded that the success of dispersion by variation of titanium precursors as follow: TTIP>TiOCl₂>TiCl₄.

Key Words : Pillared Montmorillonite, TiO₂, impregnation.

PENDAHULUAN

Titanium dioksida (TiO₂) adalah material yang dikenal luas sebagai fotokatalis didasarkan pada sifat semikonduktornya. Selain itu, diantara oksida logam yang lain, titanium dioksida dikenal tidak toksik (*non toxic*), memiliki stabilitas termal cukup tinggi, dan kemampuannya dipergunakan berulang kali tanpa kehilangan

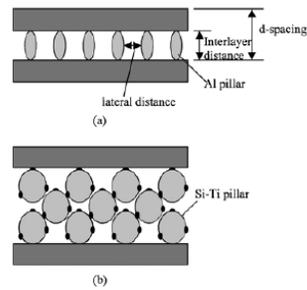
aktivitas katalitiknya. Sebagaimana oksida logam yang lain, peningkatan sifat mekanik, sifat elektronik dan sifat katalitik TiO_2 dapat diupayakan melalui pembentukannya dalam skala molekuler atau dikenal sebagai nanopartikel. Selain dengan cara sintesis titania secara terarah (*templating synthesis*), upaya ini dapat dilakukan dengan dispersi ke dalam material berpori (*porous material*). Untuk kepentingan ini, beberapa material silika alumina telah dilaporkan penggunaannya, antara lain ZSM-5 (Zhang *et al.*, 1998, zeolit (Wijaya *et al.*, 2006, Fatimah *et al.*, 2006), dan lempung (Mogyorosi *et al.*, 2003, Yuan *et al.*, 2006).

Dispersi titanium ke dalam material lempung jenis smektit adalah salah satu yang menarik untuk dipelajari. Sebagaimana dispersi oksida logam yang lain, dispersi titanium ke dalam struktur lempung terjadi melalui mekanisme pilarisasi. Prinsip dasar pilarisasi terdiri dari (i) tahap interkalasi yakni pertukaran oligokation logam dengan ion-ion pada antar lapis silika struktur smektit, dan (ii) dehidroksilasi oligokation membentuk pilar oksida logam yang stabil. Berdasar luas permukaannya yang tinggi, sifat keasaman, kemampuan tukar kationnya serta struktur dasarnya yang mampu mengembang (*swellable*) secara teoritis memberikan kemudahan modifikasi menentukan ukuran pori dan dimensi oksida titanium. Namun, beberapa penelitian mengungkapkan kesulitan dispersi titanium ke dalam smektit disebabkan alasan

stabilitas ionik titanium. Hal utama yang menjadi kendala pilarisasi adalah stabilitas ionik oligokation titanium yang terjadi pada pH sangat rendah (~ 1) sementara pada kondisi tersebut dapat terjadi delaminasi struktur silika alumina pada smektit (Yuan *et al.*, 2006, Kooli dan Jones, 1997, Valverde *et al.*, 2002). Sebagai alternatif dispersi TiO₂ ke dalam matriks lempung, dalam penelitian ini dilakukan dispersi TiO₂ ke dalam lempung terpillar silika. Montmorillonit alam dipilih sebagai jenis lempung smektit didasarkan pada potensinya yang cukup besar di Indonesia.

Penelitian terdahulu telah melaporkan hasil optimasi parameter sintesis montmorillonit terpillar silika. Sifat fisikokimiawinya yang ditunjukkan dengan kristalinitas, distribusi ukuran pori dan kapasitas tukar kationnya menunjukkan potensinya sebagai pendukung titanium dioksida (Fatimah, 2008).

Representasi struktur material dapat dianalogkan dengan pembentukan nanopartikel SiO₂ pada matriks TiO₂-saponit seperti dideskripsikan pada telaah/review Kloprogge (1998) dan Kloprogge *et al.*(1999) yang disajikan pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Representasi Struktur (a) Al₂O₃-montmorillonit dan (b) SiO₂ pada matriks TiO₂-saponit (b) (Kloprogge *et al.*(1999))

Pembentukan partikel TiO₂ dalam dispersi diharapkan tidak menyebabkan kerusakan struktur SiO₂-montmorillonit. Berdasar hal ini, telaah adanya interaksi antara padatan pendukung dengan prekursor selama dispersi perlu dipelajari. Dengan tujuan mempelajari faktor-faktor berperan dalam dispersi titanium dioksida, dalam penelitian ini dipelajari efek prekursor titanium dioksida terhadap sifat fisikokimiawi material yang dihasilkan. Jenis prekursor yang digunakan adalah titanium tetraklorida (TiCl₄), titanium oksid klorida (TiOCl₂) dan titanium isopropoksida (Ti{OCH(CH₃)₂}₄). Keberhasilan dispersi ditunjukkan dengan peningkatan karakter fisikokimiawi padatan meliputi kristalinitas padatan (melalui pengukuran XRD), luas permukaan spesifik dan distribusi ukuran pori serta perubahan energi celah pita (*band gap*

energy) berdasar pengukuran Diffuse Reflectance UV-Visible spectrophotometry (DRUV-Visible).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah alat-alat gelas, ayakan 200 mesh, Oven, pH-meter, tubular furnace (*home made*), Flow meter gas N₂, reaktor kalsinasi serta pengaduk otomatis. Peralatan instrumen meliputi penganalisa luas permukaan spesifik merk NOVA 1000, Data Analysis *package Ver 20*, Diffractometer sinar-X Shimadzu X6000, dan Diffuse Reflectance UV-Visible Spectrophotometer Shimadzu 1700 series.

Bahan-bahan yang akan digunakan meliputi montmorillonit alam (PT. Tunas Inti Makmur, Semarang), akuades (Lab. Kimia Lanjut UII), gas N₂ (Samator). Bahan-bahan kimia dengan kualitas p.a. buatan E. Merck terdiri dari tetra etil orto silikat (TEOS), asam asetat (CH₃COOH), titanium tetraklorida (TiCl₄), titanium oksid klorida (TiOCl₂) dan titanium isopropoksida (TTIP)/ Ti{OCH(CH₃)₂}₄.

Eksperimen Penelitian

Setelah dipreparasi dengan cara pencucian dan aktivasi, lempung montmorillonit alam jenis natrium montmorillonit didispersikan ke dalam aquadest untuk diaduk selama 24 jam. Ke

dalam suspensi yang terbentuk diteteskan perlahan TEOS pada konsentrasi 10 mmol TEOS/gram lempung kemudian dilanjutkan penambahan perlahan 10 mL asam asetat 0,1 M. Campuran diaduk selama 48 jam pada temperatur kamar. Suspensi kemudian disaring, dinetralisasi dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 105-120°C. Setelah kering, selanjutnya sampel padatan montmorillonit digerus, diayak dan dikalsinasi pada laju pemanasan 5°C/menit hingga mencapai 300°C. Setelah temperatur tercapai, temperatur dijaga konstan selama 4 jam. Sampel yang diperoleh dari tahap ini disebut sebagai montmorillonit terpillar silika (SiO₂-montmorillonit).

Dispersi titanium dioksida dari prekursornya dilakukan pada konsentrasi teoritis 0,5% Ti secara impregnasi. Pada penggunaan TiCl₄ dan TiOCl₂, SiO₂-montmorillonit didispersikan ke dalam aquabidest selama 4 jam dan pH dijaga pada 8.0. Larutan prekursor diteteskan perlahan sambil diaduk kemudian solven diuapkan pada temperatur 60°C. Pada penggunaan TTIP, aquabidest sebagai solven diganti dengan isopropanol. Padatan diperoleh dari tahap ini selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 3 jam. Dari ketiga variasi prekursor ini, material disebut sebagai TiO₂/SiO₂-montmorillonit. Dari variasi prekursor, material diberi kode TiO₂/SiO₂M-TiCl₄, TiO₂/SiO₂M-TiOCl₂, dan TiO₂/SiO₂M-TTIP berturut-turut dari prekursor TiCl₄, TiOCl₂ dan TTIP. Karakterisasi

terhadap ketiga material ini dilakukan menggunakan XRD, *surface area analyzer* dan DRUV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakter fisikokimiawi SiO_2 -montmorillonit sebagaimana dilaporkan sebelumnya (Fatimah, 2008) disajikan pada Tabel 1.

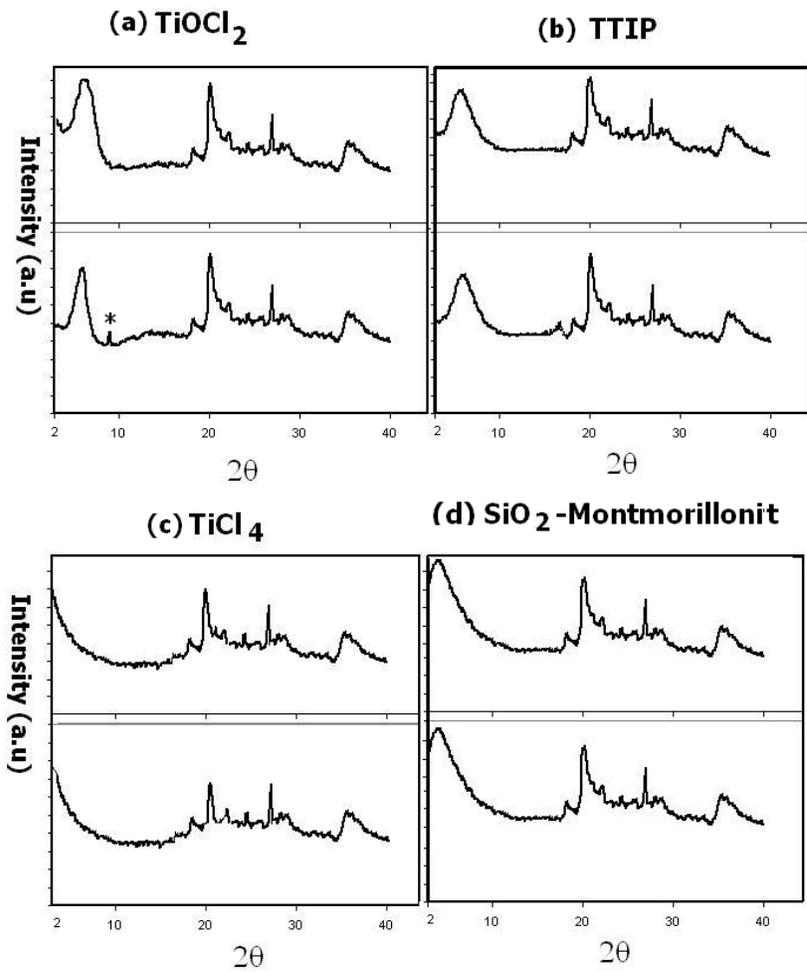
Tabel 1. Karakter fisikokimiawi SiO_2 -montmorillonit

No.	Karakter	Hasil Pengukuran
1	Kapasitas pertukaran kation	34,8 mmol/100g
2	Luas permukaan spesifik	165,323 m ² /g
3	Volume total pori	171,638 x 10 ⁻³ cc/g
4	Rerata jejari pori	20,763 Å
5	Basal spacing d ₀₀₁	16,788 Å
6	SiO_2	27,52 % (b/b)
7	Al_2O_3	5,62 % (b/b)

Sebagaimana disampaikan pada pendahuluan, karakter fisikokimiawi SiO_2 -montmorillonit pada Tabel 1 menunjukkan potensi sebagai pendukung TiO_2 , antara lain ditunjukkan dengan tingginya luas permukaan spesifik sebesar 165,323 m²/g dan basal spacing d₀₀₁ dari montmorillonit sebesar 16,788 Å. Besarnya basal spacing ini sekaligus menunjukkan terbentuknya struktur pilar oksida silika. Keberhasilan pilarisasi akan ditunjukkan dengan kenaikan basal spacing d₀₀₁ sebagaimana direpresentasikan pada Gambar 1. Karakterisasi awal terhadap montmorillonit alam yang

digunakan sebagai bahan dasar pada sintesis ini memiliki basal spacing = 14,47 Å. Hal ini berarti terjadi kenaikan jarak antar lapis struktur silika sebesar 2,318 Å. Selanjutnya, parameter d_{001} ini menjadi salah satu parameter keberhasilan dispersi titanium dioksida. Dispersi titania yang homogen tanpa merusak struktur pilar akan ditunjukkan dengan stabilnya spacing d_{001} dari SiO_2 -montmorillonit. Sebaliknya, pada dispersi yang bersifat destruktif, dapat terjadi dealuminasi struktur yang berkorelasi dengan penurunan basal spacing d_{001} .

Hasil analisis XRD terhadap $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{M}$ menggunakan tiga jenis prekursor disajikan pada Gambar 2. Selain jenis prekursor titanium dioksida, efek termal selama kalsinasi secara teoritis berpengaruh terhadap struktur SiO_2 -montmorillonit sebagai pengemban. Untuk itu, data pada Gambar 2 memperlihatkan perbandingan difraktogram material setelah impregnasi prekursor titanium dioksida sebelum kalsinasi (atas) dan setelah kalsinasi (bawah) serta difraktogram SiO_2 -montmorillonit (d).



Gambar 2. (a-c) Difraktogram $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit dari variasi jenis prekursor titanium dioksida dan (d) difraktogram SiO_2 -montmorillonit. (* = puncak tak teridentifikasi)

Berdasar pola refleksi yang ditunjukkan terlihat adanya efek prekursor terhadap struktur material. Adanya destruksi struktur diakibatkan penggunaan TiCl_4 sebagai prekursor diperlihatkan dengan hilangnya puncak spesifik basal spacing d_{001} struktur SiO_2 -montmorillonit pada sekitar $2\theta=4-6^\circ$. Pola serupa terjadi sebelum kalsinasi (atas) dan sesudah kalsinasi (bawah). Pola refleksi sebelum dan sesudah kalsinasi tidak jauh berbeda mengindikasikan bahwa faktor utama destruksi adalah jenis prekursor. Sementara itu, dari jenis prekursor TiOCl_2 dan TTIP pola refleksi yang dihasilkan tidak jauh menyimpang dari pola refleksi SiO_2 -montmorillonit. Efek kalsinasi terhadap struktur sedikit berarti pada penggunaan TiOCl_2 ditunjukkan dengan menurunnya intensitas refleksi d_{001} setelah kalsinasi dibandingkan dengan sebelum kalsinasi.

Tidak demikian halnya dengan penggunaan TTIP, refleksi sebelum dan sesudah kalsinasi tidak menunjukkan perbedaan berarti. Kuantitasi perubahan refleksi d_{001} dari efek prekursor dan kalsinasi diuraikan melalui data d_{001} berdasar data XRD disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data d_{001} dari SiO_2 -montmorillonit sebelum dan sesudah dispersi TiO_2

Sampel	Sebelum kalsinasi (Å)	Sesudah kalsinasi (Å)
SiO_2 -montmorillonit.	16,788	16,788
$TiO_2/SiO_2M-TiCl_4$	< 14,470	< 14,470
$TiO_2/SiO_2M-TiOCl_2$	15,298	15,199
$TiO_2/SiO_2M-TTIP$	16,576	16,357

Penurunan basal spacing d_{001} dari SiO_2 -montmorillonit menunjukkan bahwa struktur padatan pendukung dipengaruhi oleh adanya TiO_2 dalam pori. Penurunan basal spacing berturut-turut terjadi pada penggunaan $TiCl_4 < TiOCl_2 < TTIP$. Merujuk hasil penelitian Yuan *et al.*(2006) dalam sintesis lempung terpillar titanium dioksida, kerusakan struktur akibat penggunaan prekursor $TiCl_4$ kemungkinan besar disebabkan oleh pH yang sangat rendah yang berakibat pada dealuminasi atau deformasi struktur pilar yang terbentuk. Sementara itu, penggunaan TTIP tidak berpengaruh secara berarti terhadap struktur. Stabilitasnya sebagai kompleks organologam pada pH yang aman terhadap struktur SiO_2 -montmorillonit menyebabkan stabilnya struktur pada dispersi ini.

Untuk memperkuat analisis tersebut, dilakukan analisis menggunakan surface area analyzer meliputi luas permukaan spesifik padatan, rerata jejari pori dan perbandingan distribusi

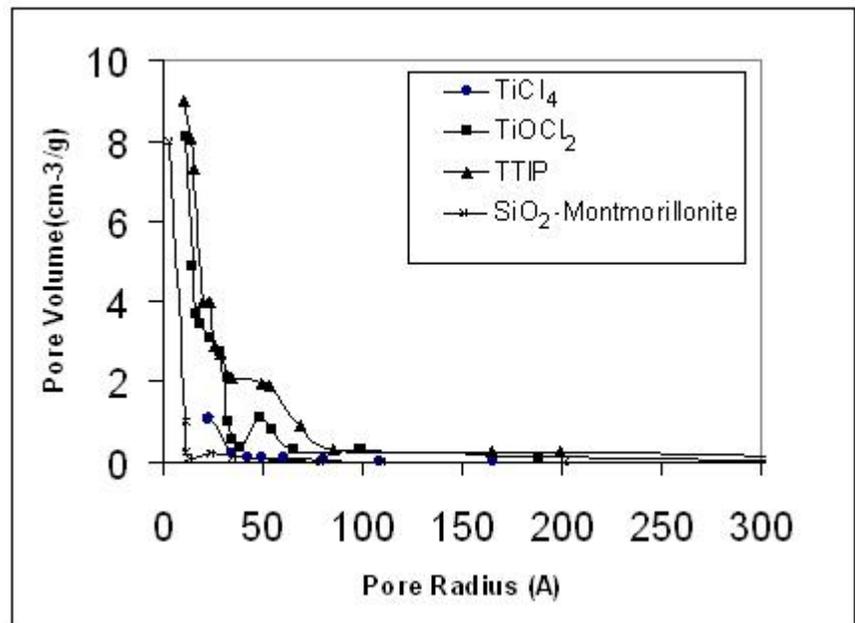
ukuran pori dalam material. Data disajikan pada Tabel 3 dan Gambar 3.

Tabel 3. Hasil analisis surface area analyzer terhadap TiO₂/ SiO₂-Montmorillonit

Sampel	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Volume total pori (cc/g)	Rerata jejari pori (Å)
TiO ₂ /SiO ₂ M-TiCl ₄	21,566	23,788.10 ⁻³	15,49
TiO ₂ /SiO ₂ M-TiOCl ₂	78,901	61,428.10 ⁻³	23,14
TiO ₂ /SiO ₂ M-TTIP	99,786	154,168.10 ⁻³	39,30

Data pada Tabel 3 menunjukkan bahwa terjadi penurunan luas permukaan spesifik akibat dispersi TiO₂ ke dalam SiO₂-montmorillonit pada penggunaan semua jenis prekursor. Adanya kerusakan struktur oleh prekursor TiCl₄ didukung dengan data penurunan luas permukaan spesifik yang sangat drastis dari sebesar 165,323 m²/g (Tabel 1) menjadi sebesar 21,566 m²/g. Selain itu, pola distribusi ukuran pori juga mendukung asumsi ini (Gambar 3). Dibandingkan jenis prekursor lainnya, dispersi TiCl₄ menyebabkan penurunan volume pori dari range mikropori hingga mesopori. Sebaliknya, pada penggunaan TiOCl₂ dan TTIP diperlihatkan pembentukan modal pore pada kisaran 50Å. Hal ini yang menyebabkan tingginya rerata jejari pori pada kedua sampel. Berdasar beberapa telaah dari beberapa penelitian sebelumnya, adanya modal pore ini dapat diakibatkan oleh adanya agregasi

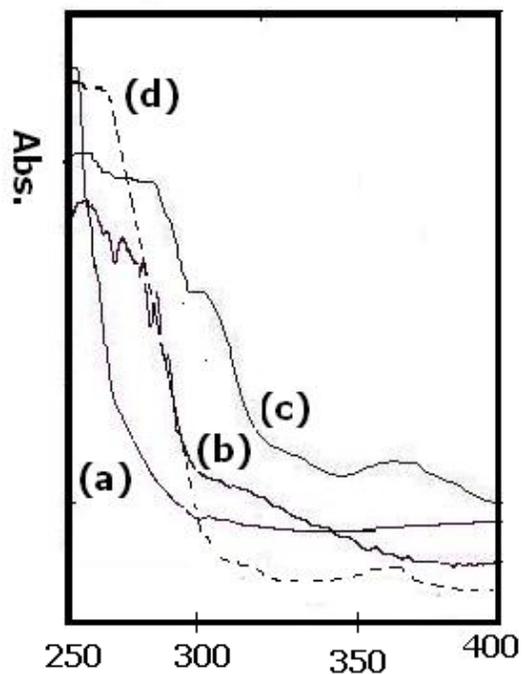
oksida logam yang diimbangkan atau dapat pula disebabkan oleh delaminasi struktur pilar yang terbentuk. Adanya agregasi titanium dioksida pada dispersi secara teoritis akan ditunjukkan dengan munculnya refleksi yang menunjukkan kristal TiO_2 pada $2\theta = 25, 32^\circ$ yang berkaitan dengan anatase atau pada $27, 52^\circ$ yang berkaitan dengan adanya rutile.



Gambar 3. Kurva Distribusi Ukuran Pori TiO_2/SiO_2 -montmorillonit

Selanjutnya, perkiraan homogen tidaknya titanium di dalam matriks SiO_2 -montmorillonit diidentifikasi menggunakan spektrofotometri DRUV-Visible. Adanya pembentukan

nanopartikel TiO_2 dalam matriks akan ditunjukkan dengan pergeseran merah bilangan gelombang tepi (*edge wavelength*) yang berkorelasi dengan peningkatan energi celah pita (*band gap energy*) dari TiO_2 . Spektrum absorpsi yang diperoleh dari ketiga sampel $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit dibandingkan dengan spektrum absorpsi dari TiO_2 (E.Merck) disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum DRUV-Visible (a) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{M}$ - TTIP (b) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{M}$ - TiOCl_2 (c) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{M}$ - TiCl_4 (d) TiO_2 (E.Merck)

Berdasar Gambar 4 dapat dilihat adanya kerusakan struktur material pendukung SiO₂-montmorillonit oleh TiCl₄ tidak disertai dengan pembentukan partikel TiO₂. Hal ini diperlihatkan oleh pergeseran panjang gelombang tepi (*edge wavelenght*) ke arah lebih tinggi. Pada penggunaan TiOCl₂ sebagai prekursor, tidak diperlihatkan adanya pembentukan nanopartikel secara tegas oleh berhimpitnya spektrum dengan spektrum dari TiO₂ (E.Merck). Sebaliknya, pembentukan nanopartikel TiO₂ diperlihatkan oleh penggunaan prekursor TTIP bersesuaian dengan adanya pergeseran merah. Berdasar konfirmasi data distribusi ukuran pori (Gambar 4), dari data ini dapat ditarik simpulan bahwa pada penggunaan prekursor TiOCl₂ modal pore tidak berkaitan dengan delaminasi struktur, tetapi disebabkan aregasi titanium dioksida pada pori material. Asumsi yang sama tidak dapat digunakan untuk menjelaskan fenomena yang terjadi pada penggunaan TTIP karena berdasar data XRD dan DRUV-Visibel tidak diindikasikan adanya agregasi titanium dan juga delaminasi struktur sementara dari distribusi ukuran pori terindikasi pembentukan modal pore. Namun demikian secara umum dapat ditarik simpulan bahwa pada konsentrasi Ti 0,5%, penggunaan TTIP seagai prekursor menghasilkan karakter fisikokimiawi material yang lebih baik dibandingkan penggunaan TiCl₄ dan TiOCl₂ berdasar data XRD, distribusi ukuran pori serta homogenitas nanopartikel. Penelitian

detail untuk menjawab faktor yang berpengaruh pada adanya pembentukan pori yang tidak seragam perlu dikaji lebih lanjut.

SIMPULAN

Berdasar penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa dispersi TiO_2 ke dalam SiO_2 -montmorillonit sangat dipengaruhi oleh jenis prekursor titanium. Meskipun stabilitas termal padatan pendukung relatif stabil, namun dari variasi jenis prekursor terindikasi bahwa pH sistem sangat berpengaruh pada stabilitas struktur SiO_2 -montmorillonit. Dari ketiga jenis prekursor yang digunakan, karakter fisikokimiawi material yang dihasilkan berdasar data XRD, distribusi ukuran pori dan spektrum DRUV-Visible secara berurutan adalah $\text{TTIP} > \text{TiOCl}_2 > \text{TiCl}_4$.

DAFTAR PUSTAKA

- Fatimah, I., Sugiharto, E., Wijaya, K., Tahir, I., Kamalia, 2006, Titanium Oxide Dispersed on Natural Zeolite and Its Application for Congo Red Photodegradation, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 6., No. 1., ISSN 1441-9420, Accredited No: 23a/DIKTI/Kep/2004. 38-42.
- Fatimah, I., 2008, Pilarisasi Montmorillonit Dengan Sol Silika: Peranan Variabel Rasio Mol Si Terhadap Karakter Fisikokimiawi Material, *Prosiding Seminar Nasional MIPA dan Pendidikan MIPA*, ISBN : 978-979-99314-3-6, diselenggarakan oleh Fakultas MIPA Universitas Negeri Yogyakarta.

- Kloprogge, J.T., Frost, R. dan Fry, R., 1999, Infrared emission study of the thermal transformation mechanism of Al₁₃-pillared clay, *Analyst*, 1999, **124**, 381–384.
- Kloprogge, J.T., 1998, Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *J. Por. Mat*, **5**, 5-41.
- Kooli, F., Bovey, J. and Jones, W., 1997, Dependence of the properties of titanium pillared clays on the host matrix: a comparison of montmorillonite, saponite and rectorite pillared materials. *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 153-158.
- Mogyorósi, K., De´ka´ny dan Fendler, J.H., 2003, Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles, *Langmuir*, **19**, 2938-2946.
- Valverde, J.L., Sánchez, P., Dorado, F., Molina, C.B. and Romero, A., 2002 Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *MicroMeso Mat*, **54**, 155-165.
- Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Tahir, I., Rudatiningsih, 2006, Photodegradation of Alizarin S Dye using TiO₂-zeolite and UV Radiation, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 6., No. 1., ISSN 1441-9420, Accredited No : 23a/DIKTI/Kep/2004, 32-37.
- Yuan, Peng, Yin, Xiaolin He, Hongping, Yang, Dan, Wang, Linjiang Zhu, Jianxi, 2006, Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method., *Micro. Meso. Mat*, **93(1-3)**: 240-247.

Zhang, S., Fujii, N., Nosaka, Y., 1998, The dispersion effect of TiO₂ loaded over ZSM-5 zeolite, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 219–224.