

Studi Pengaruh Rasio Mol Silika terhadap Titania dalam Pembentukan Koordinasi Titanium Tetrahedral dalam Silika-Titania dengan Metoda Solid State

Amelinda Yuliani¹, Silvi Veronita², Niza Lian Pernadi³, Umar Kalmar Nizar^{*4}

^{1,2,3,4}Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Indonesia

*umar_kn@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Titanium in tetrahedral coordination shows high activity as a catalyst so that it attracts attention to be researched and developed. In this study, tetrahedral titanium coordination was studied and produced through the Si-O-Ti bond between solid silica precursors and solid titania. Both precursors were mixed in toluene and sonicated for homogeneity. The resulted mixture was calcined at a temperature of 400°C for 8 hours and then characterized with DRS UV-Vis, XRD and FESEM. The results showed that the synthesis sample experienced an increase in tetrahedral titanium fraction from 27% to almost 34%. Characterization with XRD indicated that the diffraction pattern of the resulting sample is very similar to the titania precursor with a crystalline pattern with an anatase and rutile phases. The morphology of the resulting sample showed that silica samples that did not react with titania experienced agglomeration.

Keywords — Silica-titania, solid-state, Titanium Tetrahedral

I. PENDAHULUAN

Silika-titania (SiO₂-TiO₂) merupakan salah satu material oksida biner yang penting di dunia industri dan akademik. Material ini banyak diaplikasikan sebagai katalis, semikonduktor, lapisan kaca anti kotoran, plastik biodegradasi, tinta cetak optikal, kosmetik dan lain-lain. Hal ini tidak terlepas dari keunggulan sifat yang dimiliki seperti kestabilan termal, hidrofobik, dan luas permukaan dibanding titania murni (TiO₂) [1]-[2]. Selain itu, titania-silika memiliki titanium dalam koordinasi tetrahedral dan lebih aktif dibanding anatase dan rutile dalam TiO₂ yang memiliki koordinasi oktahedral [3].

Sebagai katalis, koordinasi tetrahedral titanium dalam titania-silika sangat penting karena bertindak sebagai pusat aktif. Hal ini dibuktikan oleh aktifitas katalitik (titanium silika-1) TS-1 yang memiliki titanium dalam koordinasi tetrahedral [4]-[6]. Namun TS-1 memiliki keterbatasan dalam mengkatalisis molekul yang memiliki ukuran yang lebih besar dari ukuran pori-pori mikro [4]-[6]. Berdasarkan hasil aktifitas katalitik dari TS-1 tersebut, beberapa peneliti mulai mengembangkan katalis titania-silika dengan koordinasi tetrahedral dan struktur mesopori [5], [7].

Beberapa metoda telah dilaporkan dalam upaya mensintesis titania-silika yang memiliki titanium dalam koordinasi tetrahedral [8]-[10]. Secara umum metoda yang digunakan tergantung dengan prekursor yang tersedia. Sol-gel merupakan metoda yang paling umum dan paling banyak digunakan [3], [13] - [14]. Namun demikian, dalam sintesis silika-titania prekursor-prekursor yang digunakan seperti TTiP (Titanium isopropoksida) dan TEOT (sumber Ti) (Tetraetil

Ortotitanat) dan TEOS (tetraetil ortosilikat) (sumber Si) relative kurang tersedia dibanding prekursor Si dan Ti dalam bentuk padatan. Selain itu prekursor-prekursor baik Si dan Ti dalam bentuk cair *relative* mahal dibanding dengan prekursor padat. Prekursor-prekursor Si dan Ti dalam bentuk *powder relative* lebih murah dan mudah diperoleh [13]-[16].

Pada penelitian sebelumnya telah dilaporkan sintesis silika-titania dengan kerangka tetrahedral titanium untuk produksi biodiesel berdasarkan variasi waktu, rasio mol Si terhadap Ti dan pengaruh suhu kalsinasi [13]-[15]. Prekursor yang digunakan adalah titania dan silika padat. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan metoda *solid state*, silika-titania dapat terbentuk melalui ikatan Si-O-Ti dari reaksi SiO₂ dan TiO₂ padat. Hal ini ditunjukkan dengan peningkatan fraksi titanium tetrahedral yang dihitung melalui dekonvolusi spectra UV-Vis sampel silika-titania dan titania murni.

Pada penelitian ini sintesis silika-titania dilanjutkan dengan melakukan variasi mol titania terhadap mol silika dalam upaya menghasilkan titanium dengan kerangka tetrahedral. Sampel yang dihasilkan dikarakterisasi dengan DRS UV-Vis (*Diffuse Reflectance Spektroskopi Ultra Violet-Visible*), XRD (*X-ray Diffraction*) dan FESEM (*Fourier emission Scanning Electron Microscope*).

II. METODE PENELITIAN

A. Pelaratan dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini semuanya produk komersial dari Merck, yaitu TiO₂, SiO₂,

toluene dan methanol. Peralatan-peralatan yang dalam penelitian ini terbagi atas peralatan untuk sintesis dan karakterisasi. Peralatan untuk sintesis adalah peralatan gelas di laboratorium, timbangan digital 4 digit, ultrasonic bath, cawan penguap, lumpang, alu, spatula, furnace dan oven. Peralatan untuk karakterisasi yang dipakai adalah DRS UV-Vis, XRD dan FESEM

B. Sintesis dan Karakteisasi

Silika-titania disintesis menggunakan metoda solid-state dengan prekursor TiO₂ dan SiO₂. Berdasarkan penelitian sebelumnya, prekursor silika dan titania dimasukkan ke dalam beker gelas yang berisi 10 mL toluene. Pada penelitian ini, divariasikan mol SiO₂ terhadap TiO₂ yang itu 1, 0,5 dan 0,25 mol. Mol TiO₂ yang digunakan adalah 1 mol. Campuran SiO₂ dan TiO₂ dalam toluene kemudian diultrasonik selama 1 jam dan suhu medium dijaga konstan pada suhu kamar. Campuran SiO₂ dan TiO₂ kemudian dicuci dengan metanol untuk menghilangkan toluene yang terperangkap dalam sampel dan selanjutnya dikeringkan pada fumehood selama 24 jam. Sampel selanjutnya dikalsinasi berdasarkan penelitian sebelumnya yaitu pada suhu 400°C selama 8 jam. Setelah 8 jam dihasilkan padatan berbentuk tepung dan berwarna putih, disimpan dalam desikator dan setelah mencapai suhu kamar dikarakterisasi dengan DRS UV-Vis, XRD dan FESEM. Spektra DRS UV-Vis yang dihasilkan didekonvolusi dengan fungsi Gaussian sehingga diperoleh fraksi titanium dalam kerangka tetrahedral.

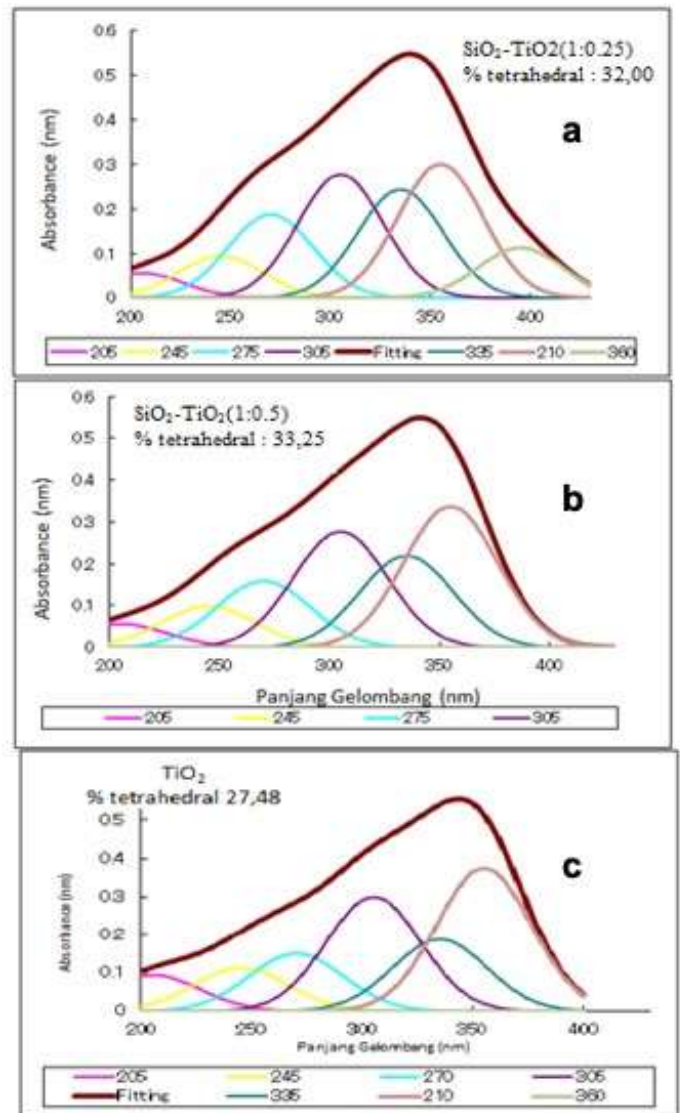
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampel silika-titania yang dihasilkan dengan metoda solid-state dikarakterisasi dengan DRS UV-Vis, XRD dan FESEM. Karakterisasi dengan DR UV-Vis bertujuan untuk menentukan jumlah titanium yang memiliki kerangka tetrahedral dalam matrik silika-titania sedangkan karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mempelajari pola difraksi silika-titania. Titania memiliki pola difraksi kristalin sedangkan dengan digantinya satu Ti dengan Si membentuk Si-O-Ti menyebabkan pola difraksi menjadi amorfous.

Hasil spektra dekonvolusi sampel silika-titania yang dihasilkan, dapat dilihat pada Gambar 1. Berdasarkan Gambar 1, pita-pita dekonvolusi dengan puncak pada 205, 250 dan 275 nm merupakan daerah serapan titanium dengan koordinasi tetrahedral [3]. Sedangkan pita deconvolusi >275 hingga 400 nm merupakan daerah serapan titanium dalam koordinasi octahedral [3][13], [15]. Koordinasi titanium dalam struktur octahedral memiliki dua fasa yaitu anatase dan rutile. Anatase memiliki serapan pada daerah 280–330 nm sedangkan 330-400 nm merupakan daerah titania dalam fasa rutile [17].

Berdasarkan hasil dekonvolusi, terdapat peningkatan fraksi titanium tetrahedral dari 27,48% hingga 33,55 %. Pada titania murni, diperoleh fraksi titanium tetrahedral sebesar 27,48%. Setelah direaksikan dengan metoda solid-state dengan silika, terjadi peningkatan fraksi titanium tetrahedral sebesar 33,25% (perbandingan mol Si dan Ti 1:0,5) dan 33,55% (perbandingan mol Si dan Ti 1:0,25). Peningkatan fraksi

titanium tetrahedral terjadi karena adanya reaksi antara silika dan titania saat proses kalsinasi melalui ikatan Si-O-Ti. Hasil yang diperoleh menunjukkan jika konsentrasi silika lebih kecil dari titania atau titania terlalu banyak menyebabkan fraksi tetrahedral menjadi turun. Hal terjadi karena pembentukan titanium tetrahedral melalui ikatan Si-O-Ti terhalang akibat terbentuknya ikatan Ti-O-Ti. Ikatan Ti-O-Ti merupakan kerangka dari titania (titanium oksida) [1], [3], [15].

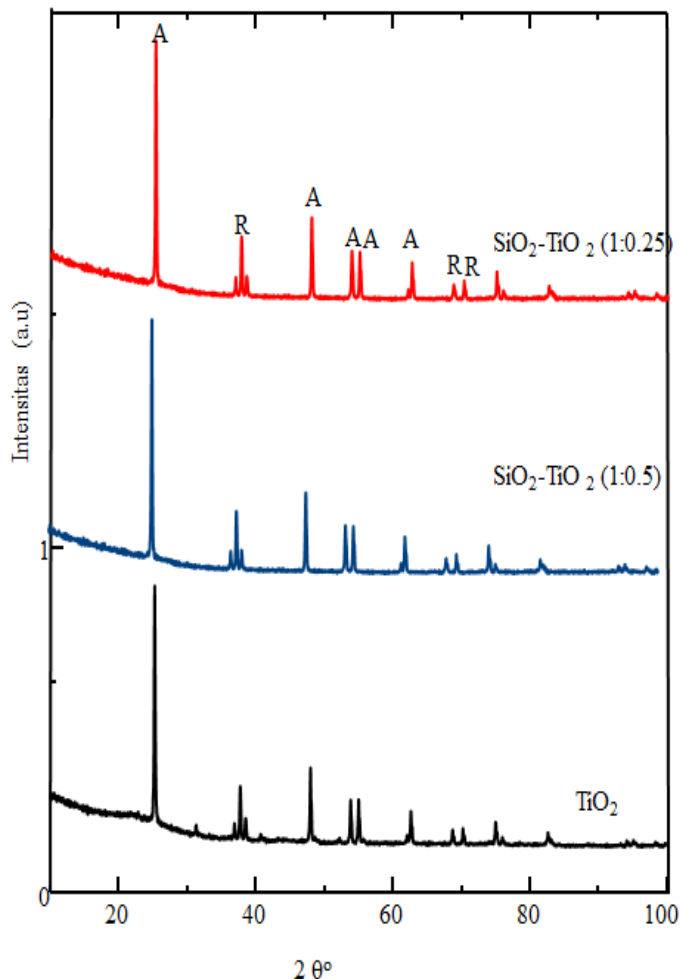


Gambar 1. Spektra DRS UV-Vis dari (a) silika-titania (1:0.25), (b) silika-titania (1:0.5) dan (c) titania

Hasil karakterisasi dengan XRD untuk silika-titania yang dihasilkan dan prekursor titania yang digunakan, ditunjukkan oleh Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2, pola difraktogram dari silika-titania yang dihasilkan sangat mirip dengan pola difraktogram titania komersial. Pola difraktogram untuk sampel titania dan silika-titania mengandung fraksi anatase lebih banyak dari fraksi rutile.

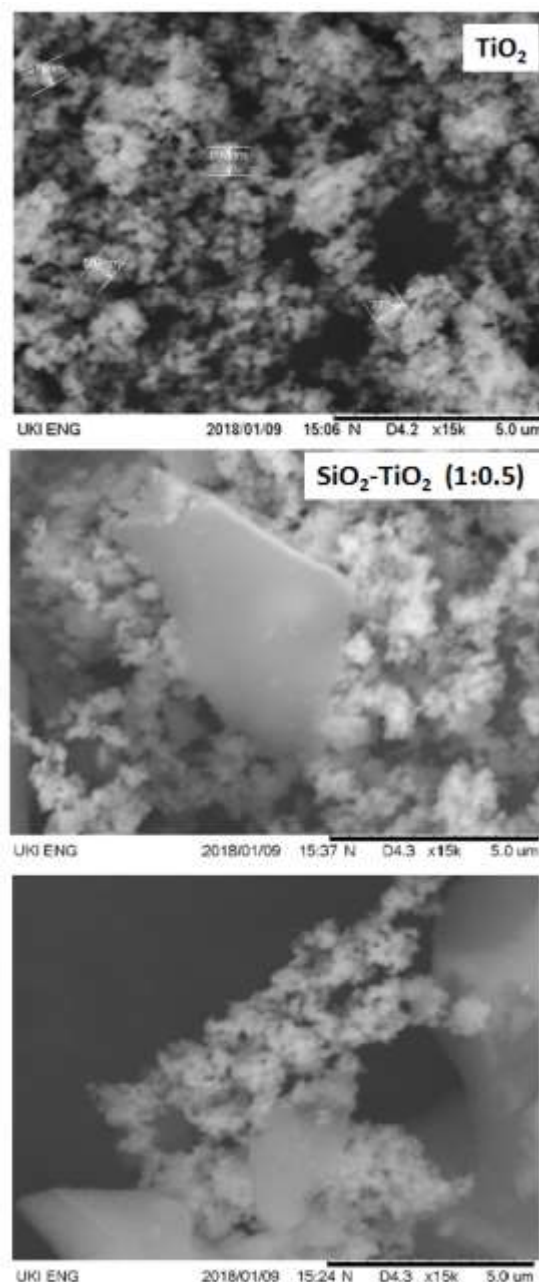
Pola difraksi yang dihasilkan mendukung hasil dekonvolusi spectra UV-Vis. Sebelumnya telah dijelaskan bahwa terjadi

peningkatan fraksi tetrahedral yang dihitung dengan dekonvolusi spectra UV-Vis. Peningkatan yang terjadi hanya sekitar 2%, artinya masih banyak titania yang belum berikatan dengan silika membentuk silika-titania [3]. Silika memiliki fasa amorf yang tidak tampak pada difraktogram karena komposisi titania lebih banyak dari silika. Titania mengandung fasa anatase dan rutil yang memberikan puncak kristalin pada difraktogram [13].



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X dari titania, silika-titania (1:0.5) dan silika-titania (1:0.25)

Morfologi titania dan silika-titania yang dihasilkan dipelajari dengan FESEM *image*. Instrumen yang digunakan hanya memiliki perbesaran hingga 15000 persen seperti yang terlihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3, titania memiliki partikel-partikel yang berukuran makro dan kemungkinan berbentuk bola. Bongkahan besar yang tampak pada sampel silika-titania merupakan silika mengalami aglomerasi menjadi partikel yang besar ketika sampel dikalsinasi [3].



Gambar 3. FESEM image TiO₂ dan SiO₂-TiO₂ (1:0.5) dengan perbesaran 15000x

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa silika-titania yang dihasilkan dengan metoda *solid-state* memiliki koordinasi titanium tetrahedral yang lebih tinggi dari titania murni. Semakin tinggi persentasi Ti terhadap Si, makin sulit terjadi ikatan Si-O-Ti dalam membentuk silika-titania.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada PNBPN 2019 atas supportnya salam pelaksanaan penelitian ini. Terimakasih juga diucapkan kepada segala pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian dan paper ini.

REFERENSI

- [1] O. N. Ruzimuradov, "Formation of bimodal porous silika-titania monoliths by sol-gel route," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, p. 032004, 2011, doi: 10.1088/1757-899X/18/3/032004.
- [2] Y. Gu and S. T. Oyama, "Permeation properties and hydrothermal stability of silika-titania membranes supported on porous alumina substrates," *J. Memb. Sci.*, vol. 345, no. 1–2, pp. 267–275, 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.009.
- [3] U. K. Nizar, J. Efendi, L. Yulianti, D. Gustiono, and H. Nur, "A new way to control the coordination of titanium (IV) in the sol-gel synthesis of broom fibers-like mesoporous alkyl silika-titania catalyst through addition of water," *Chem. Eng. J.*, vol. 222, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.053.
- [4] O. A. Kholdeeva and N. N. Trukhan, "Mesoporous titanium silikates as catalysts for the liquid-phase selective oxidation of organic compounds," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 75, no. 5, pp. 411–432, 2006, doi: 10.1070/RC2006v075n05ABEH001210.
- [5] M. Nandi and A. Bhaumik, "Highly active Ti-rich ordered mesoporous titanium silicate synthesized under strong acidic condition," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 13, pp. 4373–4380, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2006.02.014.
- [6] D. Chandra, N. Kishor Mal, M. Mukherjee, and A. Bhaumik, "Titanium-rich highly ordered mesoporous silika synthesized by using a mixed surfactant system," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 6, pp. 1802–1807, 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.03.020.
- [7] J. Li, S. Liu, Y. He, and J. Wang, "Adsorption and degradation of the cationic dyes over Co doped amorphous mesoporous titania-silika catalyst under UV and visible light irradiation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 416–425, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.02.022.
- [8] A. Shokuhfar, M. Alzamami, E. Eghdam, M. Karimi, and S. Mastali, "SiO₂-TiO₂ Nanostructure Films on Windshields Prepared by Sol-Gel Dip-Coating Technique for Self-Cleaning and Photocatalytic Applications," *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 16–21, 2012, doi: 10.5923/j.nn.20120201.04.
- [9] A. Gaur, S. Mishra, S. Chowdhury, P. Baredar, and P. Verma, "Materials Today: Proceedings A review on factor affecting biodiesel production from waste cooking oil: An Indian perspective," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.432.
- [10] E. Van Eynde, T. Tytgat, M. Smits, S. W. Verbruggen, B. Hauchecorne, and S. Lenaerts, "Biotemplated diatom silika-titania materials for air purification," *Photochem. Photobiol. Sci.*, no. June, pp. 1–6, Nov. 2012, doi: 10.1039/c2pp25229e.
- [11] S. K. W. Ningsih, U. K. Nizar, Bahrizal, E. Nasra, and R. F. Suci, "Effect of egg white as additive for synthesis and characterization of Al doped ZNO nanoparticles by using sol-gel method," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1185, no. 1, doi: 10.1088/1742-6596/1185/1/012029.
- [12] S. K. W. Ningsih, B. Bahrizal, E. Nasra, U. K. Nizar, and R. Farisya, "Synthesis and Characterization of ZNO/MN Nanocomposite by using Sol-Gel Method," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 335, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/335/1/012035.
- [13] U. K. Nizar, Y. Manan, R. Sari, R. Sundari, A. Putra, and L. Dj, "The Correlation of Biodiesel Physical Properties and Titanium Tetrahedral Coordination in Silika-Titania Prepared by Different Moles Ratio of Titania Prekursors," *Int. Conf. Chem. Eng. Agroindustry*, 2018.
- [14] U. K. Nizar *et al.*, "Synthesis and characterization of silika-titania catalyst with solid-state technique applying SiO₂ and TiO₂ solid prekursors based on variation time of calcination in biodiesel production," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1185, no. 1, doi: 10.1088/1742-6596/1185/1/012030.
- [15] U. K. Nizar *et al.*, "The Effect of Titanium Tetrahedral Coordination of Silika-Titania Catalyst on the Physical Properties of Biodiesel," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 335, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/335/1/012036.
- [16] U. K. Nizar, A. Putra, and L. Latisma, "Sintesis dan Karakterisasi Silika-Titania dengan Kerangka Tetrahedral Titanium sebagai Katalis dalam Pembuatan Biodiesel," 2018, [Online]. Available: <http://repository.unp.ac.id/29060/>.
- [17] X. Wu, Z. Zhou, D. Weng, and B. Wang, "Effects of tungsten oxide on the activity and thermal stability of a sulfate-derived titania supported platinum catalyst for propane oxidation," *J. Environ. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 458–463, 2012, doi: 10.1016/S1001-0742(11)60750-X.