

PILARISASI ANION TETRATITANAT STRUKTUR LAYER OLEH SPESIES POLIKATION ZIRKONIUM (IV)

Hari Sutrisno & Endang Dwi Siswani

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta (UNY),
Yogyakarta 55281
E-mail: Sutrisnohari@hotmail.com

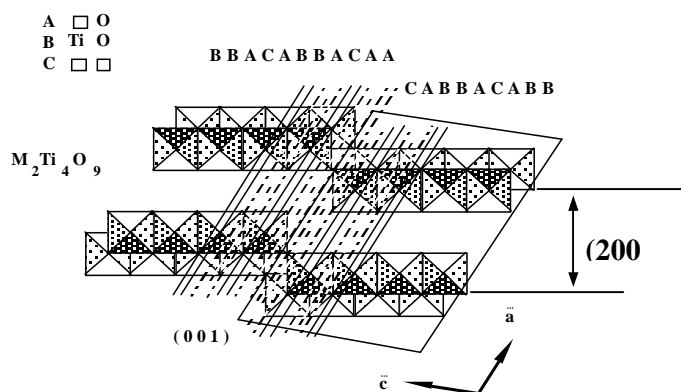
ABSTRAK

Pilarisasi spesies zirkonium(IV) ke dalam anion tetratitanat struktur layer ($Ti_4O_9^{2-}$) berhasil dilakukan melalui 3 tahap: 1). pertukaran kation K^+ pada kalium tetratitanat dengan H^+ dari HCl menjadi hidrogen tetratitanat, 2). interkalasi butilamonium ke dalam layer anion tetratitanat dan 3). pertukaran kation butilamonium dengan kation spesies zirkonium(IV). Prosedur tersebut lebih dikenal sebagai metode Chimie Douce. Spesies polikation Zr(IV) diperoleh dengan cara melarutkan kristal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dalam pelarut air pada kondisi berbagai pH lingkungan reaksi yaitu 0,1; 0,9 dan 1,8). Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD). Secara khusus, analisis kadar Ti dan Zr dalam padatan yang dihasilkan pada pH lingkungan reaksi = 0,9 dengan spektrometer pendar sinar-X. Pilarisasi spesies Zr(IV) ke dalam anion tetratitanat struktur layer ditunjukkan bahwa spesies kationik Zr(IV) yang terpillar pada antar layer anion tetratitanat ($Ti_4O_9^{2-}$) pada kondisi pH lingkungan reaksi: 0,1; 0,9 dan 1,8 terdiri dari tiga jenis spesies yaitu $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$, $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$ dan $[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$. Spesies $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$ mendominasi pada pH = 0,9 dan berkurang dominasinya pada pH yang lebih rendah (pH = 0,1). Pada pH yang lebih tinggi (pH = 1,8) dominasi dari kluster $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$ berkurang, dan muncul kluster lain yaitu $[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$. Rumus molekul yang mungkin padatan yang dihasilkan pada pH lingkungan = 0,9 dalam kondisi major didasarkan data spektrometer pendar sinar-X: $[Zr(OH)(H_2O)_7]_{0,089}H_{1,911}Ti_4O_{9 \cdot x}H_2O$.

Kata kunci: spesies zirkonium(IV), pilarisasi, interkalasi, Chimie Douce

PENDAHULUAN

Senyawa titanat dengan rumus molekul: $M_2Ti_nO_{2n+1}$ memiliki struktur layer untuk $n = 3, 4, 5$, dan untuk $n = 6, 7, 8$ memiliki struktur lorong, sedangkan atom alkali M^+ atau H^+ menduduki posisi antar layer atau lorong. Senyawa tersebut tersusun dari ikatan kovalen rantai identik n oktahedral TiO_6 terdistorsi yang saling terhubung melalui posisi ekuatorial. Khusus titanat $M_2Ti_4O_9$, memiliki struktur ideal layer zig-zag berulang setiap 4 deret oktahedral berhubungan samping dan dapat ditulis dalam bentuk simbol rumus $[(ABBAC)_4AAC]_m$ atau $[Ti_8 \square_{15}][O_{18} \square_5]$ dengan 4/5 posisi kekosongan (*vacancies*) oksigen diisi oleh alkali M^+ , sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Urutan bidang dalam struktur lapis senyawa titanat $M_2Ti_4O_9$ (M^+ = kation alkali atau H^+)

Jarak antar layer yang merupakan representatif bidang (200) tetratitanat memiliki ukuran berkisar 9-11 Å yang tergantung dari jenis alkalin M^+ atau H^+ dan banyaknya molekul air. Dion *et al.* (1978) telah berhasil mensintesis kristal kalium titanat $K_2Ti_4O_9$, non hidrat memiliki sistem kristal monoklinik dengan grup ruang $C2/m$ dengan parameter kisi: $a = 18,17(1)$; $b = 3,789(6)$; $c = 12,025(6)$ Å dan $\beta = 106,30(4)^\circ$, dan Izawa *et al.* (1982), memperoleh kristal kalium titanat $K_2Ti_4O_9$, non hidrat dengan sistem kristal monoklinik, grup ruang $C2/m$ dan parameter kisi: $a = 18,27$; $b = 3,792$; $c = 12,04$ Å dan $\beta = 106,50^\circ$. Sebaliknya, Marchand *et al.* (1984) berhasil mensintesis $K_2Ti_4O_9 \cdot 3H_2O$ yang memiliki sistem kristal monoklinik, grup ruang $C2/m$ dan parameter kisi: $a = 22,17(18)$; $b = 3,79(2)$; $c = 12,01(7)$ Å dan $\beta = 104,7(8)^\circ$ dan juga kristal $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ dengan sistem kristal monoklinik, grup ruang $C2/m$ dan parameter kisi: $a = 19,88$ Å; $b = 3,735$ Å; $c = 12,09$ Å dan $\beta = 114,9^\circ$. Karakter bidimensional senyawa titanat ($3 \leq n \leq 5$) memungkinkan mobilitas yang besar dari kation dalam ruang antar lapis, sehingga dapat terjadi pertukaran ion oleh ion organik ataupun anorganik. Interkalasi senyawa organik ataupun anorganik pada titanat struktur lapis memungkinkan memperoleh senyawa yang berfungsi katalis-fotokatalis (Yanagisawa *et al.*, 2002; Yanagisawa & Sato, 2001^(a); Yanagisawa & Sato^(b), 2001; Ogura *et al.*, 1998), fotokromis & fotoluminesensi (Ogawa & Kuroda, 1995; Kooli *et al.*, 1999)

Beberapa logam oksida terpillar pada antar layer tetratitanat atau turunananya dengan tujuan untuk meningkatkan luas permukaan yang digunakan sebagai katalis dan fotokatalis. Spesies Al(III) tipe Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ (Al_{13}^{7+}) berhasil terpillar pada struktur layer tipe lepidokrosit $H_{0,7}Ti_{1,8}O_{4,17} \cdot H_2O$ (Kooli *et al.*, 1999) dan pada antar layer tetratitanat (Yang & Ding, 2004; Yang, 2005). Senyawa oksida lain yang terpillar pada antar layer tetratitanat yaitu besi oksida (Yanagisawa *et al.*, 2002), titania (Yanasigawa *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2007), kromia terpillar tetratitanat (Hou *et al.*, 1998), dan spesies akuo-kromium(III) (Hari Sutrisno & Endang D.S., 2007).

Kation valensi empat dalam pelarut air dalam lingkungan asam kuat akan terhidrolisis karena memiliki muatan tinggi. Kation Zr(IV) memiliki ukuran (diameter) dan koodinasi lebih besar dari kation Ti(IV), akibatnya kation Zr(IV) kurang asam dibandingkan kation Ti(IV). Dalam pelarut air, kation Zr(IV) memiliki struktur koordinasi delapan antiprismatik berbasis segi empat. Ion $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$ dalam asam kuat terhidrolisis secara spontan dalam air

menjadi spesies $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ dan dapat membentuk kompleks dihidrokso $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Kondensasi kompleks dihidrokso melalui proses olasi membentuk kompleks tetramer siklik yang mengandung dua jembatan hidrokso $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ yang bersifat stabil dalam air (Jolivet 1994).

Berdasarkan hal-hal di atas, penelitian ini bertujuan untuk memilarkan spesies polikation Zr(IV) ke dalam layer anion tetratitanat ($\text{Ti}_4\text{O}_9^{2-}$) pada berbagai kondisi pH lingkungan reaksi. Adanya kondisi pH lingkungan yang bervariasi, memungkinkan berbagai polikation terbentuk dan terpillar. Untuk memilarkan spesies kluster polikation Zr(IV) tidak dapat dilakukan secara langsung, tetapi harus melalui suatu pengungkit yang dalam penelitian ini digunakan *n*-butilamonium melalui metode *Chimie Douce*.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan: K_2CO_3 (Merck, 99,9%), TiO_2 -anatase (Merck, 99,9%), HCl (Merck, 37%), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck), HClO_4 (Merck), *n*-butilamin (Aldrich, 99 %), NaOH, dan akuades.

Alat dan Instrumen Karakterisasi

Peralatan yang digunakan untuk sintesis: peralatan gelas (gelas beker, gelas ukur, erlenmeyer), alat saring, timbangan, tungku pemanas, oven, pengaduk magnet, labu ukur, cawan proselin, penyaring Buchner, pH-meter, pompa vakum dan jam.

Karakterisasi struktural (sistem kristal, parameter kisi dan grup ruang) dilakukan dengan difraktometer sinar-X merk Shimadzu XRD-6000 yang ada di Laboratorium Sentral, UNS, dengan sumber sinar-X berasal dari $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), tegangan 40 kV dan arus 30 mA.

Analisis kadar Ti dan Zr menggunakan spektrometer pendar sinar-X (*X-Rays Fluorescence*) dengan detektor Si(Li) yang ada di BATAN Yogyakarta, *Power Supply Canberra* model 2000, *Spectroscopy Amplifier Ortec* model 452, *Bias Supply* model 459, *Multi Chanel Analyzer canberra* model 8100.

PROSEDUR PENELITIAN

Sintesis kalium tetratitanat

Kalium tetratitanat disintesis dengan metode keramik sebagaimana dilakukan oleh Sasaki *et al.* (Sasaki *et al.*, 1985; Sasaki *et al.*, 1996). Masing-masing reaktan yaitu kalium karbonat (K_2CO_3) (>99,9 %) dan TiO_2 -anatase (>99,9 %) dipanaskan pada temperatur 100°C selama 24 jam. Ditimbang dan dicampur sebanyak 36,72 g K_2CO_3 dan 77,20 g TiO_2 , selanjutnya digerus halus dan dikalsinasi pada 800°C selama 24 jam. Hasil kalsinasi digerus dan selanjutnya dikalsinasi kembali pada 1000°C selama 2x24 jam. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan oksida dari logam kalium (K_2O) yang mungkin terbentuk, kemudian kristal yang dihasilkan dipanaskan 40°C selama ± 2 jam.

Pertukaran kation K^+ dalam $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ oleh kation H^+

Powder hidrogen tetratitanat diperoleh dari pertukaran K^+ dalam $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ dengan H^+ melalui perendaman dan pengadukan dalam larutan 1 M HCl. Perbandingan $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ terhadap larutan asam sebesar 1 g/100 ml. Sebanyak 70 g $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ dilarutkan ke dalam 7 liter larutan 1 M HCl selama 3x24 jam pada temperatur kamar. Larutan 1 M HCl dilakukan penggantian larutan baru setiap 24 jam. Padatan dicuci dengan akuades hingga bebas asam (pH filtrat ~ 5-6) dan dikeringkan pada temperatur kamar.

*Interkalasi *n*-butilamonium ke dalam $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$*

Interkalasi *n*-butilamonium pada antar layer hidrogen tetratitanat, dilakukan melalui pencampuran dan pengadukan 14 g hidrogen tetratitanat dengan 140 ml larutan 5 M butilamonium dalam gelas beker 500 ml selama 7x24 jam (setiap 24 jam diselingi istirahat 2 jam) pada temperatur kamar. Akhirnya, padatan dipisahkan dengan disaring, dicuci beberapa kali dengan akuades dan dikeringkan pada temperatur kamar.

Polarisasi layer titanat oleh spesies polikation zirkonium

Polikation spesies Zr(IV) dibuat dengan melarutkan 15 g kristal $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ yang telah dicampur 15 ml larutan 1M HNO_3 dalam akuades hingga volume 150 ml. Larutan ini di bagi menjadi 3 bagian, masing-masing sebanyak 50 ml. Larutan bagian pertama ditambahkan larutan 1M HCl sedikit demi sedikit hingga pH larutan serendah mungkin, dan larutan bagian ke-2 tanpa ditambahi larutan lain, sedangkan larutan bagian ke-3 ditambahi sedikit demi sedikit larutan NH_4OH pekat hingga hampir terbentuk endapan. Sebanyak 0,5 gram butilamonium tetratitanat ditambahkan ke masing-masing larutan tersebut di atas, diaduk, dan diukur pH-nya (dicatat pH ~ konstan). Hasil pengukuran pH lingkungan reaksi yaitu 0,1; 0,9 dan 1,8. Pengadukan dilakukan selama 3 x 24 jam dengan diselingi istirahat 2 jam setiap 24 jam. Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD). Secara khusus, padatan yang dihasilkan pada pH lingkungan reaksi 0,9 dianalisis kadar Ti dan Zr dengan spektrometer pendar sinar-X (XRF).

Penghalusan Kisi-Kisi Kristal

Difraktogram dari semua kristal dihasilkan dan direkam pada daerah $2\theta = 2^\circ - 70^\circ$ melalui perekaman setiap $0,02^\circ$. Parameter kristal dianalisis dengan program kitalografi Samsom (Evain & Barbet, 1992), sedangkan penghalusan parameter kisi tersebut dengan program U-fit berdasarkan metode *Least-squares Refinement* (Evain, 1992) dan *Fullprof Pattern Matching* berdasarkan metode Rietveld dengan program WinPlotr (Roisnel & Ridriguez-Carvajal, 2001).

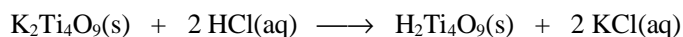
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Struktur kalium tetratitanat, hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat

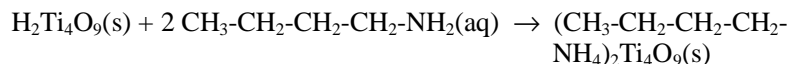
Ketiga senyawa tersebut berupa powder putih dengan pola difraksi sinar-X sebagaimana tampak pada Gambar 2. Kalium tetratitanat dapat dihasilkan melalui reaksi K_2CO_3 dan TiO_2 dengan metode keramik. Reaksi pembentukan senyawa tersebut dituliskan dalam persamaan reaksi berikut:



Padatan yang dihasilkan dicuci untuk menghilangkan K_2O yang mungkin terbentuk, akibatnya air akan masuk ke dalam struktur kalium tetratitanat menjadi $K_2Ti_4O_9 \cdot xH_2O$. Pertukaran kation K^+ dengan H^+ melalui perendaman dalam larutan 1M HCl dihasilkan hidrogen tetratitanat, seperti pada reaksi berikut:

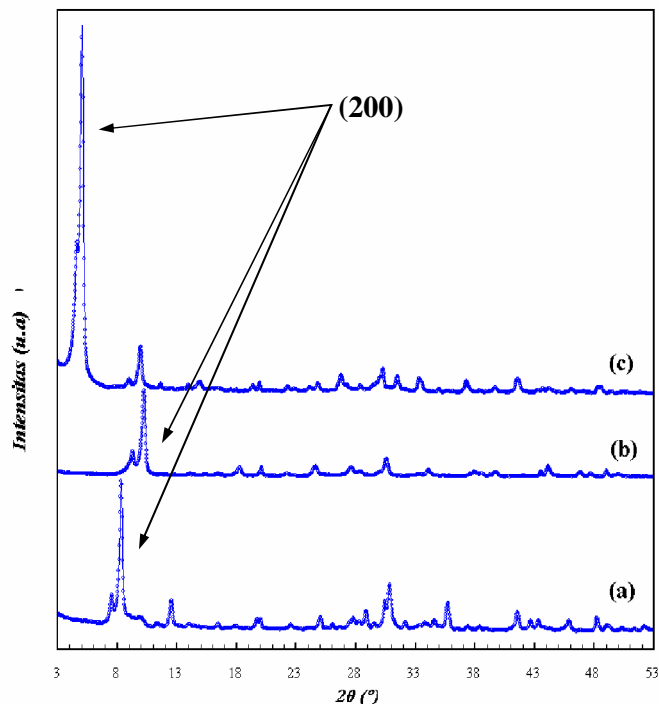


Butilamonium tetratitanat diperoleh melalui interkalasi butilamonium ke dalam hidrogen tetratitanat berdasarkan reaksi berikut:



Hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat dimungkinkan mengandung air pada antar layer anion tetratitanat, karena larutan HCl dan

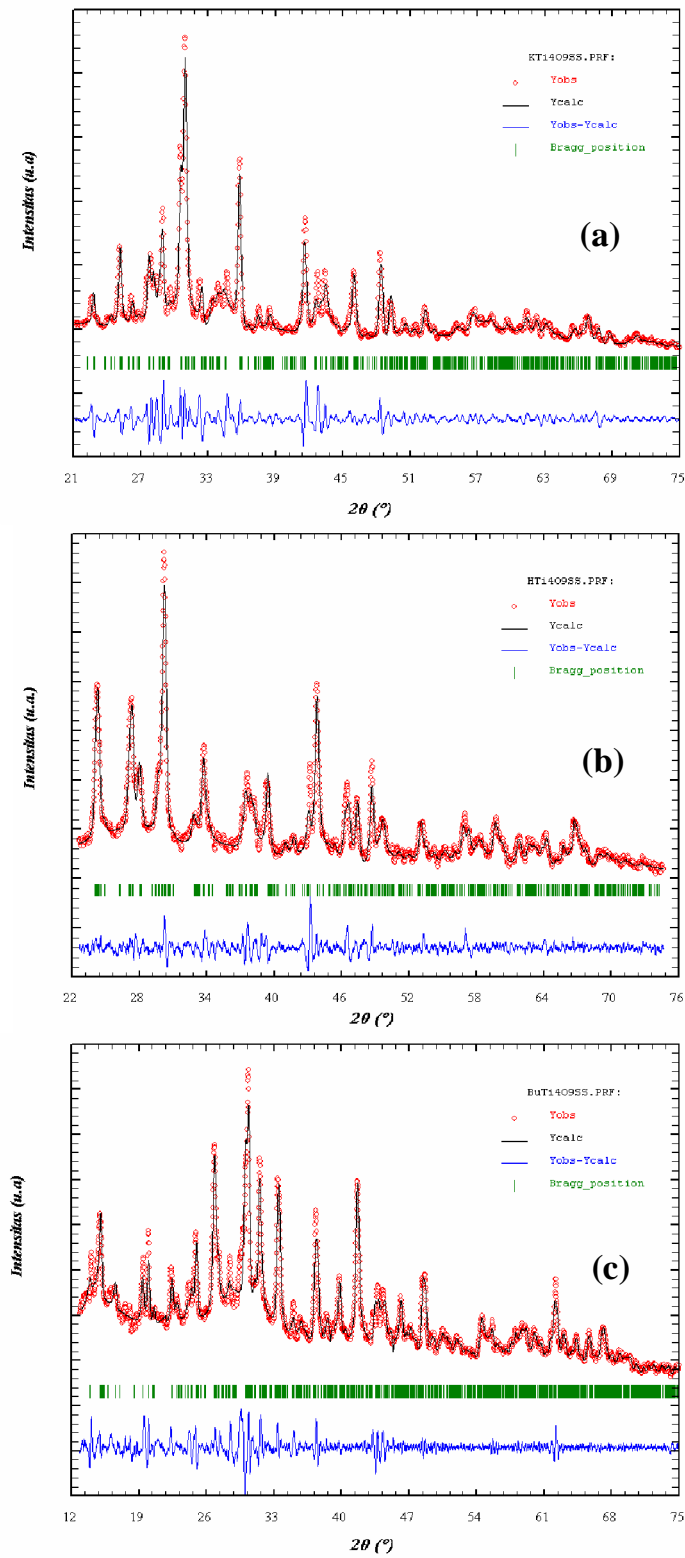
butilamonium dalam larutan air, sehingga menjadi $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_4)_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X: (a) kalium tetratitanat, (b) hidrogen tetratitanat, dan (c). butilamonium tetratitanat

Struktur kristal kalium tetratitanat, hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat ditentukan parameter kisi-kisinya dengan program Samson. Hasil analisis menunjukkan bahwa ketiga kristal memiliki sistem kristal monoklinik dengan kisi Bravais *C*. *Fullprof Pattern Matching* didasarkan atas penghalusan melalui program Rietveld dan program ini dilakukan untuk menganalisis lebih detail. Gambar 3a-c menunjukkan *Fullprof Pattern Matching* pola difraksi sinar-X kristal kalium tetratitanat, hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat.

Hasil penghalusan pada daerah sudut (2θ): $21\text{-}75^\circ$ (Gambar 3a) menunjukkan kristal kalium tetratitanat dengan sistem kristal monoklinik, grup ruang *C2/m*, dan parameter kisi: $a = 21,9319 \text{ \AA}$; $b = 3,7953 \text{ \AA}$; $c = 12,0839 \text{ \AA}$ dan $\beta = 104,6661^\circ$, sedangkan harga *Bragg R-factor* = 3,75 dan *Rf-factor* = 1,91. Sistem kristal dan parameter kisi tersebut sesuai dengan kristal yang dihasilkan oleh Marchand *et al.* (1984) yang merupakan suatu kristal $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

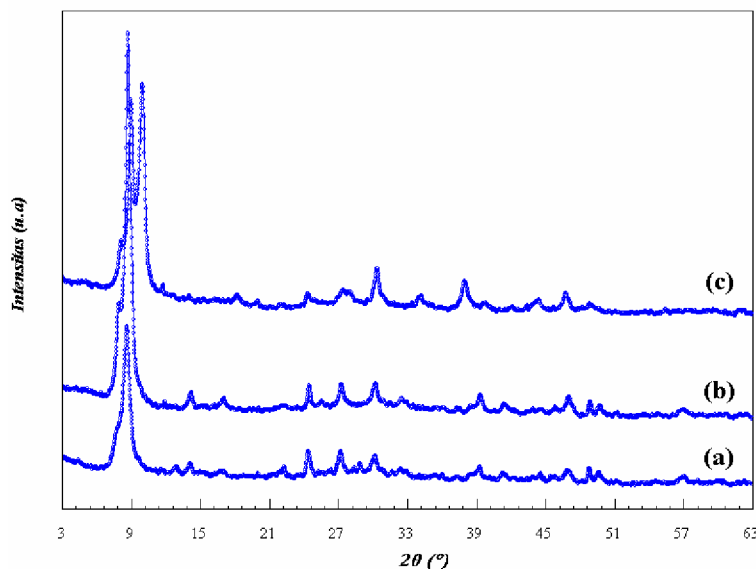


Gambar 3. Fullprof Pattern Matching kristal: (a). kalium tetratitanat, (b). hidrogen tetratitanat dan (c). butilamonium tetratitanat

Gambar 3b menunjukkan *Fullprof Patern Matching* pola difraksi sinar-X hidrogen tetratitanat pada daerah sudut (2θ): $22-76^\circ$. Hasil penghalusan menunjukkan kristal tersebut memiliki sistem kristal monoklinik, grup ruang $C2/m$, dan parameter kisi: $a = 19,9449 \text{ \AA}$; $b = 3,7502 \text{ \AA}$; $c = 12,0197 \text{ \AA}$; $\beta = 115,2150^\circ$, dengan *Bragg R-factor* = 3,34 dan *Rf-factor* = 2,01. Sistem kristal dan parameter kisi tersebut sesuai kristal $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$ yang telah dihasilkan oleh Marchand *et al.* (1984). Gambar 3c menunjukkan *Fullprof Patern Matching* pola difraksi sinar-X kristal butilamonium tetratitanat pada daerah sudut (2θ): $12-75^\circ$. Hasil penghalusan menunjukkan bahwa kristal tersebut memiliki sistem kristal monoklinik dan grup ruang $C2/m$, dengan parameter kisi: $a = 38,3833 \text{ \AA}$; $b = 3,7146 \text{ \AA}$; $c = 11,8945 \text{ \AA}$; $\beta = 115,9018^\circ$, sedangkan harga *Bragg R-factor* = 1,88 dan *Rf-factor* = 0,829. Kristal butilamonium ini dimungkinkan mengandung air kristal pada antar layer tetratitanat.

Pertukaran kationik spesies zirkonium(IV) dengan kation *n*-butilamonium

Gambar 4. merupakan pola difraksi sinar-X material hasil reaksi butilamonium tetratitanat dengan spesies polikation Zr(IV) pada pH lingkungan: 0,1; 0,9 dan 1,8.



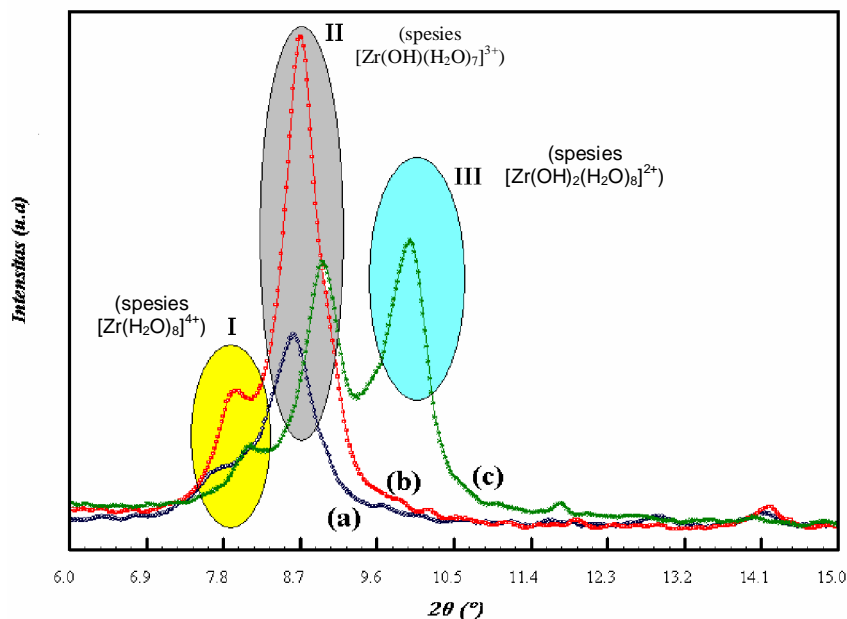
Gambar 4. Pola difraksi sinar-X material hasilpertukaran ionik spesies polikation Zr(IV) pada berbagai pH lingkungan reaksi: (a) 0,1; (b) 0,9 dan (c) 1,8

Pilarisasi spesies Zr(IV) ke dalam layer anionik tetratitanat dilakukan dengan mereaksikan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dalam pelarut air pada berbagai pH lingkungan reaksi: 0,1; 0,9 dan 1,8 dengan butilamonium tetratitanat. Intensitas tertinggi pada pola difraksi sinar-X dalam material hasil interkalasi spesies Zr(IV) ke dalam layer anion tetratitanat merupakan difraksi sinar-x dari atom-atom terletak pada bidang (200). Bidang (200) menginformasikan jarak antar layer, yang besarnya tergantung dari pH lingkungan. Berdasarkan pola difraksi sinar-X, khususnya bidang (200) menunjukkan bahwa pada ketiga pH yaitu 0,1; 0,9 dan 1,8 memiliki harga d yang variatif, seperti pada Tabel 2.

Tabel 1. Jarak antar bidang (200) dari material hasil pertukaran kationik polikation Zr(IV) pada berbagai pH lingkungan reaksi

$d(\text{Å}), pH = 0,1$	$d(\text{Å}), pH = 0,9$	$d(\text{Å}), pH = 1,8$
11,778	11,126	10,800
10,299	10,147	9,825
		8,934

Data tersebut menunjukkan 3 spesies polikation zirkonium(IV) yang berperan: spesies zirkonium(IV) tipe I ($[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$), II ($[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$) dan III ($[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Pada pH = 0,1 dan 0,9 yang berperan kluster dengan tipe I (minor) yang menghasilkan masing-masing jarak antar bidang (200) (d_{200}) = 11,778 - 11,126 Å, dan II (major) dengan d_{200} = 10,299 - 10,147 Å, sedangkan pada pH = 1,8 yang berperan kluster tipe I (minor) dengan d_{200} = 10,800 Å, tipe II (major) dengan d_{200} = 9,825 Å dan tipe III (major) dengan d_{200} = 10,800 Å (Gambar 5).



Gambar 5. Pola difraksi sinar-X pada bidang (200) spesies polikation Zr(IV) tetratitanat pada berbagai pH lingkungan reaksi: (a). 0,1; (b). 0,9 dan (c). 1,8

Dalam larutan air, zirkonium berkoordinasi dengan air memiliki struktur koordinasi 8 antiprismatik berbasis segi empat $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$. Ion ini dalam asam kuat terhidrolisis secara spontan dalam air menjadi spesies $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ dan dapat membentuk kompleks dihidrokso $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Kondensasi kompleks dihidrokso ini melalui olasi membentuk kompleks tetramer siklik yang mengandung 2 jembatan hidroksido (Jolivet, 1994). Berdasarkan penjelasan teori tersebut, maka tipe spesies polikation zirkonium(IV) pada tipe I merupakan kluster $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ karena memiliki diameter molekul $\sim 5\text{-}6$ Å dan tipe II merupakan kluster $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ dengan diameter lebih kecil dibandingkan tipe I, sedangkan tipe III merupakan kluster $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dengan diameter paling kecil dari ketiga tipe tersebut. Kluster $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ mendominasi pada pH = 0,9 dan berkurang dominasinya pada pH yang lebih rendah (pH = 0,1), yang

ditunjukkan dengan intensitas yang tinggi pola difraksi sinar-X pada material yang dihasilkan. Pada pH yang lebih tinggi (pH = 1,8) dominasi dari kluster $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ berkurang, muncul kluster lain yaitu $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Kadar titanium dan zirkonium pada senyawa tetratitanat interkalasi spesies zirkonium

Analisis kuantitatif dengan XRF spesies Zr(IV) tetratitanat yang dihasilkan pada pH lingkungan reaksi 0,9 diperoleh kadar titanium sebesar 42,717 % dan zirkonium sebesar 1,828 % atau perbandingan mol Zr : Ti = 1 : 45. Pada pH tersebut spesies Zr(IV) dalam layer anion tetratitanat yaitu $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ (minor) dan $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ (major), maka rumus molekul yang mungkin dalam material yang dihasilkan pada kondisi major yaitu $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]_{0,089} \text{H}_{1,911} \text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

SIMPULAN

Spesies polikation Zr(IV) yang terpillar dalam layer anion tetratitanat ($\text{Ti}_4\text{O}_9^{2-}$) pada kondisi sintesis pada pH lingkungan reaksi: 0,1; 0,9 dan 1,8 terdiri tiga jenis spesies yaitu $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ dan $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Spesies $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ mendominasi pada pH = 0,9 dan berkurang dominasinya pada pH lingkungan reaksi lebih rendah (pH = 0,1). Kondisi pH lebih tinggi (pH = 1,8) dominasi spesies $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ berkurang, dan muncul spesies lain yaitu $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Pada pH lingkungan reaksi 0,9 spesies polikation Zr(IV) dalam layer anion tetratitanat yaitu $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ (minor) dan $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ (major). Rumus molekul yang memungkinkan dalam material yang dihasilkan pada pH lingkungan reaksi 0,9 dalam kondisi major didasarkan data XRF yaitu $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]_{0,089} \text{H}_{1,911} \text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai dari Program Penelitian Fundamental tahun 2007, berdasarkan Surat perjanjian Pelaksanaan Pekerjaan Penelitian nomor: 036/SP2H/PP/DP2M/III/2007 tanggal 29 Maret 2007. Peneliti mengucapkan banyak terima kasih kepada Dit. P2M-Ditjen DIKTI atas pembiayaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Dion, M., Piffard, Y. & Tournoux, M. (1978). The Crystal Structures of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 40 : 917-921
- Evain, M. & Barbet, J.M, 1992, *Samson Vers. 2.0*, IMN-Université De Nantes, Nantes-France.
- Evain, M., 1992, *U-Fit Vers. 1.2*, IMN-Université de Nantes, Nantes-France.
- Hari Sutrisno & Endang D.S.(2007). Anion Tetratitanat Layer Terpillarakan Spesies Oligomer Polikation Cr(III). *Indonesian Journal of Chemistry*. 7(1): 10-16
- Hou, W., Chen, Y., Guo, C. & Yan, Q. (1998). Synthesis of Porous Chromia-Pillared Tetratitanate. *Journal of Solid State Chemistry*. 136: 320-321.
- Izawa, H., Kikkawa, S. & Koizumi, M. (1982). Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *Journal of Physical Chemistry*. 86: 5023-5026.
- Jolivet, J. P. (1994). *De La Solution a l'Oxide*. Paris: Interedition & CNRS.

- Kooli, F., Sasaki, T. & Watanabe, M. (1999). A New Pillared Structure with Double-Layers of Alumina. *Journal of Chemical Society Chemical Communication*. 211-212.
- Marchand, R., Brohan, L., M'Bedi, R. & Tournoux, M. (1984). Hydrolysis-Pyrolysis Process Applied to $K_2Ti_4O_9$. *Revue de Chimie Minerale*. 21: 476-486.
- Ogawa, M. & Kuroda, K. (1995). Photofunctions of Intercalation Compound. *Chemical Review*. 95 : 399-438.
- Ogura, S., Kohno, M., Sato, K. & Inoue, Y. (1998). Effects of RuO_2 on Activity For Water Decomposition of A $RuO_2/Na_2Ti_3O_7$ Photocatalyst With a Zig-Zag Layer Structure. *Journal of Material Chemistry*. 8(11) : 2335-2337.
- Roisnel, T. & Ridriguez-Carvajal, J. (2001). *Winplotr A Graphic Tool For Powder Diffraction*. Rennes: CNRS-Lab. De Chimie Du Solide Et Inorganique Moléculaire Université De Rennes.
- Sasaki, T., Watanabe, M., Komatsu, Y., & Fujiki, Y. (1985). Layered Hydrated Titanium Dioxide: Potassium Ion Exchange And Structural Characterization, *Inorganic Chemistry*. 24: 2265-2271.
- Sasaki, T., Izumi, F & Watanabe, M. (1996). Intercalation of Pyridine in Layered Titanates. *Chemistry of Material*. 8: 777-782.
- Yanagisawa M. & Sato, T. (2001^a). Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Oxide Pillared Hydrogen Tetratitanate by The Hydrothermal Crystallization Method. *Solid State Ionics*. 141-142: 575-581.
- Yanagisawa, M., & Sato, T. (2001^b). Synthesis and Photocatalytic Properties of Titania Pillared Hydrogen Tetratitanate Using Titanyl Acylate Precursor. *International Journal of Inorganic Materials*. 3: 157-160.
- Yanagisawa, M., Uchida, S., Yin, S. & Sato, T. (2001). Synthesis of Titania-Pillared Hydrogen Tetratitanate Nanocomposites and Control of Slit Width. *Chemistry of Material*. 13: 174-178.
- Yanagisawa, M., Yamamoto, T. & Sato, T. (2002). Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Oxide Pillared Hydrogen Tetratitanate Via Soft Solution Chemical Routes. *Solid State Ionics*. 151: 371-376.
- Yang, J. & Ding, J. (2004). Preparation and Characterization of Alumina-Pillared Ultrafine Layered Tetratitanate. *Materials Letters*. 58: 3872-3875.
- Yang, J. (2005). Preparation of Ultrafine Layered Tetratitanate Powders Using Nanoscale TiO_2 As Reactant and Their Intercalation Property. *Journal of Materials Science*. 40: 3765-3769.
- Yang, J., Liu, Q., & Sun, X. (2007). Preparation of Rutile TiO_2 Nanofibers by TiO_2 Sol Intercalation of Ultrafine Layered Titanate. *Materials Letters*. 61: 1855-1858.