

## PILLARIZATION OF LAYERED TETRATITANATES ANION BY ZIRCONIUM(IV) POLYCATION SPECIES

### Pilarisasi Layer Anion Tetratitanat oleh Spesies Polikation Zirkonium(IV)

Hari Sutrisno\* and Endang Dwi Siswani

Department of Chemistry Education, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Yogyakarta State University (UNY), Karangmalang, Yogyakarta 55281

Received February 28, 2008; Accepted September 5, 2009

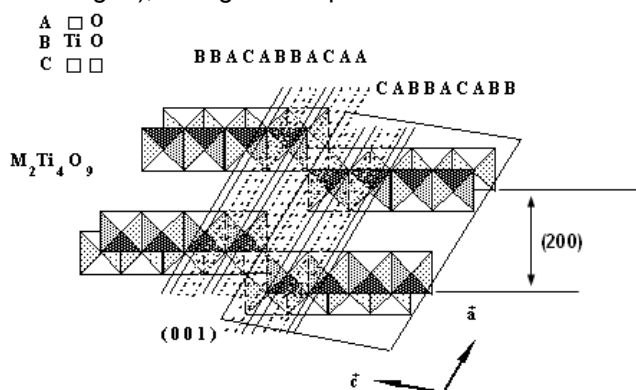
#### ABSTRACT

Pillaring layered tetratitanates anion by zirconium(IV) polycation species has been realized by three steps: 1). cation-exchange of potassium tetratitanates, 2). intercalation of *n*-butylamine compound in layered hydrogen tetratitanates and 3). intercalation of zirconium(IV) polycation species by mixing butylamine-intercalated tetratitanates with an aqueous solution of  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  at pH various: 0.1, 0.9 and 1.8. The procedure was carried out by *Chimie Douce* method. The structures of titanates and the products which had undergone  $H^+$  exchange and intercalated by *n*-butylamine and zirconium(IV) polycation species were investigated by X-rays Diffractometer (XRD) and X-rays Fluorescence (XRF). It was found in the research that  $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$ ,  $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$  or  $[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$  types have presented in the interlayer of the products. At pH = 0.1 and 0.9,  $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$  type was pillared more dominated in layered tetratitanates than  $[Zr(H_2O)_8]^{4+}$  type. At pH 1.8, it was signaled that  $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$  and  $[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$  types intercalated in layered tetratitanates.

**Keywords:** tetratitanates, intercalation, zirconium(IV) species, *Chimie Douce*

#### PENDAHULUAN

Titanat dengan rumus molekul:  $M_2Ti_nO_{2n+1}$  memiliki struktur layer, untuk  $n = 3, 4, 5$ , sedangkan  $n = 6, 7, 8$  memiliki struktur lorong, dengan 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. Titanat dengan rumus molekul  $M_2Ti_4O_9$ , memiliki struktur ideal berbentuk layer zig-zag berulang setiap 4 deret oktahedral berhubungungan 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  $M^+$  ( $\square =$  kekosongan), sebagaimana pada Gambar 1.



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

Jarak antar layer yang merupakan representasi bidang (200) dalam kristal tetratitanat memiliki ukuran berkisar 9-11 Å yang tergantung dari jenis alkalin  $M^+$  atau  $H^+$  dan banyaknya molekul air. Dion *et al.* [1] mensintesis  $K_2Ti_4O_9$  non hidrat dengan sistem kristal monoklinik, grup ruang  $C2/m$  dan parameter kisi:  $a = 18,17(1)$  Å;  $b = 3,789(6)$  Å;  $c = 12,025(6)$  Å dan  $\beta = 106,30(4)^\circ$ , dan Izawa *et al.* [2] mendapatkan kristal  $K_2Ti_4O_9$  non hidrat dengan sistem kristal monoklinik, grup ruang  $C2/m$  dan parameter kisi:  $a = 18,27$  Å;  $b = 3,792$  Å;  $c = 12,04$  Å dan  $\beta = 106,50^\circ$ . Sebaliknya, Marchand *et al.* [3] berhasil mensintesis  $K_2Ti_4O_9 \cdot 3H_2O$  dengan sistem kristal monoklinik, grup ruang  $C2/m$  dan parameter kisi:  $a = 22,17(18)$  Å;  $b = 3,79(2)$  Å;  $c = 12,01(7)$  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 titanat ( $3 \leq n \leq 5$ ) memungkinkan suatu mobilitas yang besar dari kation dalam ruang antar layer, sehingga dapat terjadi pertukaran ion oleh ion organik ataupun anorganik. Interalasi senyawa organik ataupun anorganik pada senyawa titanat dengan struktur layer memungkinkan untuk memperoleh senyawa yang berperan sebagai katalis-fotokatalis [4-7], fotokromis dan fotoluminesen [8-9]. Beberapa logam oksida terpillar pada antar layer tetratitanat atau turunannya dengan tujuan untuk meningkatkan luas permukaan yang digunakan sebagai katalis dan fotokatalis. Spesies Al(III) tipe

\* Corresponding author. Tel/Fax : +62-274-548203  
Email address : Sutrisnohari@uny.ac.id

Keggin  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$  ( $Al_{13}^{7+}$ ) berhasil terpillar pada struktur layer tipe lepidokrosit  $H_{0,7}Ti_{1,8}\square_{0,17}O_4 \cdot H_2O$  ( $\square$  = kekosongan) [10] dan pada antar layer tetratitanat [11-12]. Senyawa oksida lain yang terpillar pada antar layer tetratitanat yaitu besi oksida [4], titania [13-14], kromia terpillar tetratitanat [15], dan spesies akuokromium(III) [16].

Kation valensi empat dalam pelarut air pada lingkungan asam kuat terhidrolisis secara spontan karena memiliki muatan yang tinggi. Kation Zr(IV) memiliki ukuran (diameter) dan koordinasi 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  $[Zr(OH)(H_2O)_7]^{3+}$  dan dapat membentuk kompleks dihidrokso  $[Zr(OH)_2(H_2O)_6]^{2+}$ . Kondensasi kompleks dihidrokso melalui proses olasi membentuk kompleks tetramer siklik yang mengandung dua jembatan hidrokso  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  yang bersifat stabil dalam larutan air [17].

Berdasarkan hal-hal di atas, artikel ini bertujuan untuk memilarkan spesies polikation Zr(IV) ke dalam layer anion tetratitanat ( $Ti_4O_9^{2-}$ ) pada berbagai kondisi pH lingkungan reaksi. Adanya kondisi pH lingkungan reaksi yang bervariasi diharapkan berbagai struktur spesies polikation Zr(IV) dapat terpillar pada antar layer anion tetratitanat dengan struktur zig-zag. Pilarisasi spesies polikation Zr(IV) pada antar layer anion tetratitanat merupakan hal baru dan belum pernah dipublikasikan. Hal tersebut dikarenakan sangatlah sulit memilarkan struktur berukuran besar pada antar layer zig-zag, oleh karena itu pemilaran spesies polikation kluster Zr(IV) tidak dapat dilakukan secara langsung, tetapi harus melalui suatu pengungkit yang dalam penelitian ini digunakan *n*-butilamonium melalui metode khusus yang dikenal dengan metode *Chimie Douce*.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan:  $K_2CO_3$  (Merck, 99,9%),  $TiO_2$ -anatas (Merck, 99,9%), HCl (Merck, 37%),  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (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 porselin, penyaring Buchner, pH-meter, pompa vakum dan jam.

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

### Sintesis kalium tetratitanat

Kalium tetratitanat disintesis dengan metode keramik sebagaimana dilakukan oleh Sazaki *et al.* [18-19]. Masing-masing reaktan yaitu kalium karbonat ( $K_2CO_3$ ) (>99,9%) dan  $TiO_2$ -anatas (>99,9%) dipanaskan pada temperatur 100 °C selama 24 jam. Ditimbang dan dicampur 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 2 x 24 jam. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan oksida dari logam kalium ( $K_2O$ ) yang mungkin terbentuk, kemudian kristal yang dihasilkan dipanaskan 40 °C selama  $\pm 2$  jam.

### Pertukaran kation $K^+$ dalam $K_2Ti_4O_9$ oleh kation $H^+$

*Powder* putih hidrogen tetratitanat diperoleh dari pertukaran  $K^+$  dalam  $K_2Ti_4O_9$  dengan  $H^+$  melalui perendaman dan pengadukan dalam larutan 1 M HCl. Perbandingan padatan  $K_2Ti_4O_9$  terhadap larutan asam sebesar 1 g/0,1 L. Sebanyak 70 g  $K_2Ti_4O_9$  dilarutkan ke dalam 7 L larutan 1 M HCl selama 3 x 24 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 $H_2Ti_4O_9$

Interkalasi *n*-butilamonium pada antar layer hidrogen tetratitanat, dilakukan melalui pencampuran dan pengadukan 14 g hidrogen tetratitanat dengan 0,140 L larutan 5 M butilamonium dalam gelas beker berukuran 0,5 L selama 7 x 24 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.

### Pilarisasi layer titanat oleh spesies polikation zirkonium

Spesies polikation Zr(IV) dibuat dengan melarutkan 15 g kristal  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  yang telah dicampur 0,015 L larutan 1M  $HNO_3$  dalam akuades hingga volume 0,15 L. Larutan ini dibagi menjadi 3 bagian, masing-masing sebanyak 0,05 L. Larutan bagian pertama ditambahkan larutan 1M HCl sedikit demi sedikit hingga pH larutan serendah mungkin, dan larutan bagian ke-2 tanpa ditambahkan larutan lain, sedangkan larutan bagian ke-3 ditambahkan sedikit demi sedikit larutan  $NH_4OH$  pekat hingga hampir terbentuk endapan. Sebanyak 0,5 g 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. Khusus padatan yang dihasilkan pada pH lingkungan reaksi 0,9 dianalisis kadar Ti dan Zr dengan spektrometer pendar sinar-X.

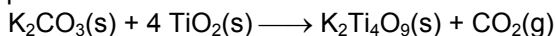
### Analisis Struktur Kristal

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 kristalografi *Samson* [20], sedangkan penghalusan parameter kisi tersebut dengan program *U-fit* berdasarkan metode *Least-squares Refinement* [21] dan *Fullprof Pattern Matching* berdasarkan metode *Rietveld* dengan program *WinPlotr* [22].

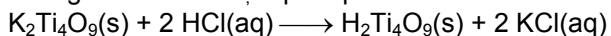
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Struktur kalium tetratitanat, hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat

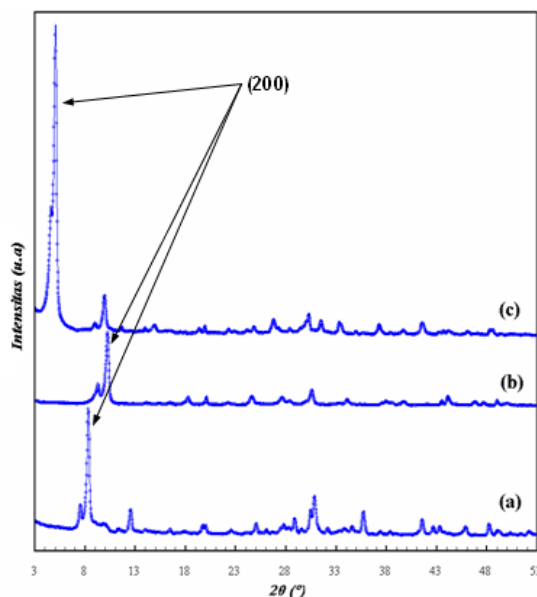
Ketiga senyawa tersebut berupa *powder* putih dengan pola difraksi sinar-X sebagaimana tampak pada Gambar 2. Kalium tetratitanat dapat dihasilkan melalui reaksi  $K_2CO_3$  dan  $TiO_2$  dengan metode keramik. Reaksi pembentukan senyawa tersebut dituliskan dalam persamaan reaksi berikut:



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:

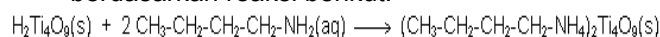


Butilamonium tetratitanat diperoleh melalui interkalasi butilamonium ke dalam hidrogen tetratitanat



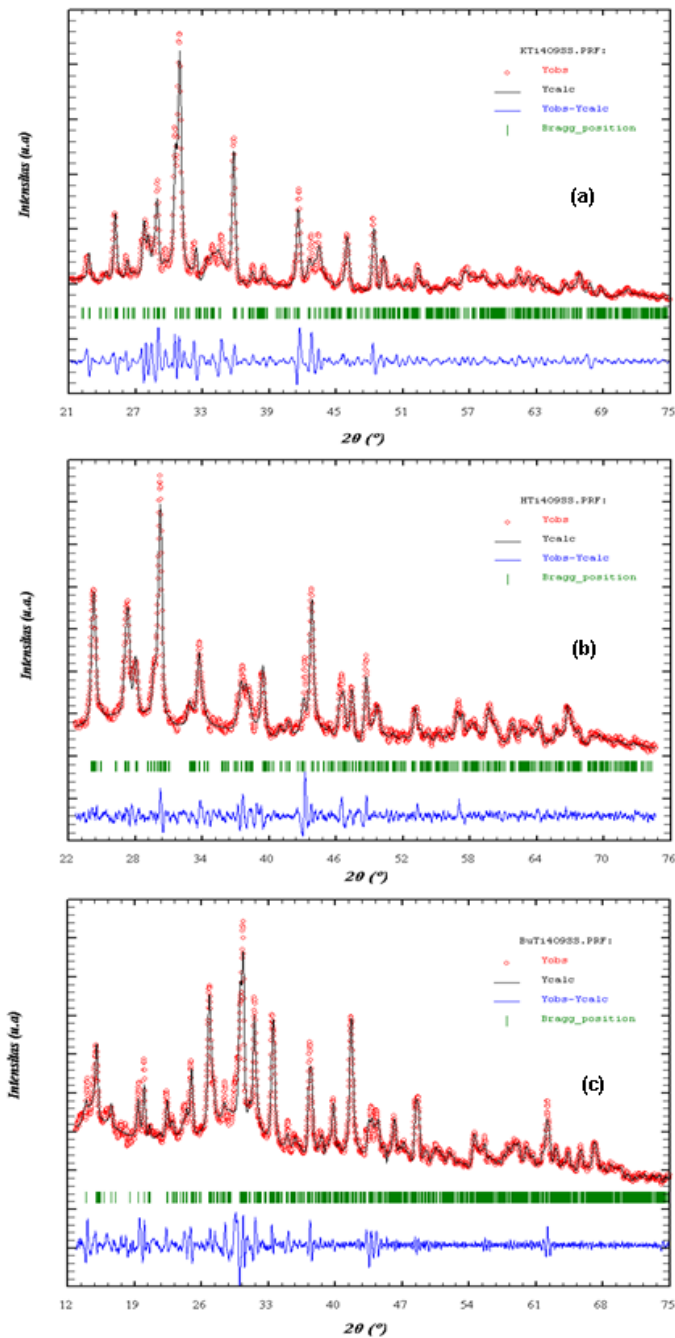
**Gambar 2.** Pola difraksi sinar-X: (a) kalium tetratitanat, (b) hidrogen tetratitanat, dan (c). n-butilamonium tetratitanat

berdasarkan reaksi berikut:



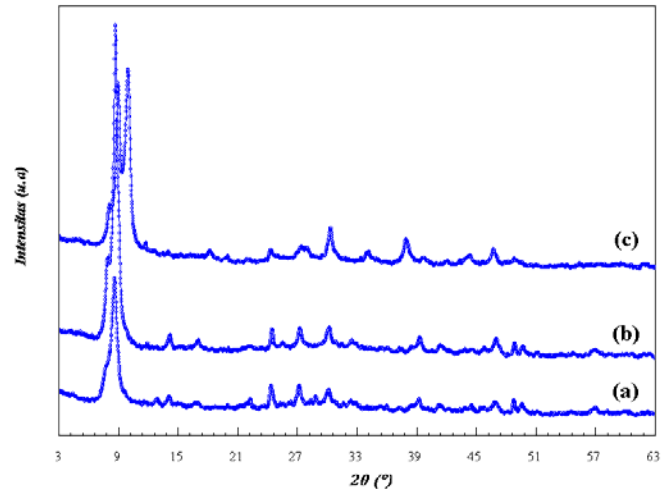
Hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat dimungkinkan mengandung air pada antar layer anion tetratitanat, karena larutan HCl dan butilamonium dalam larutan air, sehingga menjadi  $H_2Ti_4O_9 \cdot xH_2O$  dan  $(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_4)_2Ti_4O_9 \cdot xH_2O$ .

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 Patern Matching* didasarkan atas penghalusan melalui program *Rietveld* untuk menganalisis lebih detail. Gambar 3a-c menunjukkan *Fullprof Patern Matching* pola difraksi sinar-X kristal kalium tetratitanat, hidrogen tetratitanat dan butilamonium tetratitanat. Hasil penghalusan pada daerah sudut ( $2\theta$ ):  $21-75^\circ$  (Gambar 3a) menunjukkan kristal kalium tetratitanat memiliki sistem kristal monoklinik dan grup ruang  $C2/m$ , dengan 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.* yang merupakan suatu kristal  $K_2Ti_4O_9 \cdot 3H_2O$  [3]. Gambar 3b menunjukkan *Fullprof Patern Matching* pola difraksi sinar-X hidrogen tetratitanat dengan metode *Rietveld* pada daerah sudut ( $2\theta$ ):  $22-76^\circ$ . Hasil penghalusan menunjukkan kristal tersebut memiliki sistem kristal monoklinik, grup ruang  $C2/m$ , dan para-



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

meter kisi:  $a = 19,9449 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7502 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,0197 \text{ \AA}$  dan  $\beta = 115,2150^\circ$ , dengan *Bragg R-factor* = 3,34 dan *Rf-factor* = 2,01. Sistem kristal dan parameter kisi tersebut sesuai kristal  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  yang telah dihasilkan oleh Marchand *et al.* [3]. Gambar 3c menunjukkan Fullprof Pattern Matching pola difraksi sinar-X kristal butilamonium tetratitanat dengan penghalusan metode



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

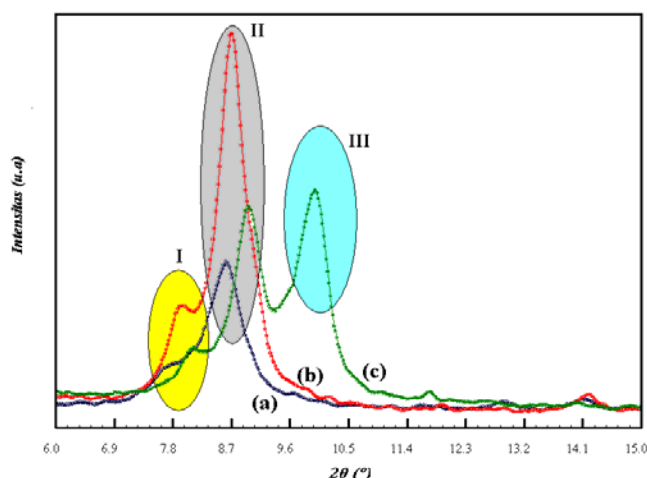
**Tabel 1.** Jarak antar bidang (200) dari material hasil pertukaran spesies polikation Zr(IV) pada berbagai pH lingkungan reaksi

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

Rietveld pada daerah sudut ( $2\theta$ ):  $12-75^\circ$ . Hasil penghalusan menunjukkan bahwa kristal tersebut memiliki sistem kristal monoklinik dan grup ruang  $C2/m$ , dengan parameter kisi:  $a = 38,3833 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,7146 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,8945 \text{ \AA}$  dan  $\beta = 115,9018^\circ$ , sedangkan harga *Bragg R-factor* = 1,88 dan *Rf-factor* = 0,829.

#### 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 reaksi: 0,1; 0,9 dan 1,8. Pilarisasi spesies Zr(IV) ke dalam layer anionik tetratitanat dilakukan dengan mereaksikan  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  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 atau jarak antar



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

layer, yang besarnya tergantung dari pH lingkungan reaksi. Berdasarkan pola difraksi sinar-X, khususnya pada jarak antar bidang (200) menunjukkan bahwa pada ketiga pH yaitu 0,1; 0,9 dan 1,8 memiliki harga  $d$  yang variatif, seperti pada Tabel 1. Data tersebut menunjukkan 3 tipe spesies polikation zirkonium(IV) yang berperan pada proses ini yaitu spesies zirkonium(IV) tipe I (spesies  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ ), II (spesies  $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ ) dan III (spesies  $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ). 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 (mayor) 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 (mayor) dengan  $d_{200}$  = 9,825 Å dan tipe III (mayor) dengan  $d_{200}$  = 10,800 Å (Gambar 5).

Zirkonium berkoordinasi dengan air menghasilkan 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 hidrokso [17]. 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 ~ 5-6 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) didominasi 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 polikation Zr(IV) dalam layer anion tetratitanat yaitu  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$  (minor) dan  $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  (mayor), maka rumus molekul yang mungkin dalam material yang dihasilkan pada kondisi mayoritas yaitu  $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]_{0,089} \text{H}_{1,911} \text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

#### KESIMPULAN

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 3 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) didominasi 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  $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$  (mayor). Rumus molekul yang mungkin dalam material yang dihasilkan pada pH = 0,9 dalam kondisi mayoritas 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

1. Dion, M., Piffard, Y. and Tournoux, M., 1978, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 917.
2. Izawa, H., Kikkawa, S. and Koizumi, M., 1982, *J. Phys. Chem.*, 86, 5023.
3. Marchand, R., Brohan, L., M'Bedi, R., and Tournoux, M., 1984, *Rev. Chim. Min.*, 21, 476.

4. Yanagisawa, M., Yamamoto, T., and Sato, T., 2002, *Solid State Ionics*, 151, 371.
5. Yanagisawa, M. and Sato, T., 2001, *Intern. J. Inorg. Mater.*, 3, 157.
6. Yanagisawa, M. and Sato, T., 2001, *Solid State Ionics*, 141–142, 575.
7. Ogura, S., Kohno, M., Sato, K., and Inoue, Y., 1998, *J. Mater. Chem*, 8(11), 2335.
8. Kudo, A. and Kondo, T., 1997, *J. Mater. Chem.*, 7, 5, 777.
9. Ogawa, M. and Kuroda, K., 1995, *Chem. Rev.*, 95, 399.
10. Kooli, F., Sasaki, T., and Watanabe, M., 1999, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 211.
11. Yang, J. and Ding, J., 2004, *Mater. Lett.*, 58, 3872.
12. Yang, J., 2005, *J. Mater. Sci.*, 40, 3765.
13. Yanagisawa, M., Uchida, S., Yin, S., and Sato, T., 2001, *Chem. Mater.*, 13, 174.
14. Yang, J., Liu, Q., and Sun, X., 2007, *Mater. Lett.*, 61, 1855.
15. Hou, W., Chen, Y., Guo, C., and Yan, Q., 1998, *J. Solid State Chem.*, 136, 320.
16. Sutrisno, H. and Endang D.S., 2007, *Indo. J. Chem.*, 7, 1, 10.
17. Jolivet, J.P., 1994, *De la Solution à l'oxide*, Interedition and CNRS, Paris
18. Sasaki, T., Watanabe, M., Komatsu, Y., and Fujiki, Y., 1985, *Inorg. Chem.*, 24, 2265.
19. Sasaki, T., Izumi, F., and Watanabe, M., 1996, *Chem. Mater.*, 8, 777.
20. Evain, M. and Barbet, J.M, 1992, *Samson vers. 2.0*, IMN-Université de Nantes, Nantes-France.
21. Evain, M., 1992, *U-fit vers. 1.2*, IMN-Université de Nantes, Nantes-France.
22. Roisnel, T. and Ridriguez-Carvajal, J, 2001, *WinPLOTR a Graphic Tool for Powder Diffraction*, CNRS-Lab. de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire Université de Rennes, Rennes.