

## **BAB 4**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Hasil dan pembahasan dalam penelitian ini diulas dalam tiga subbab. Karakterisasi yang dilakukan dalam penelitian ini terdiri dari 3 macam, yaitu SEM-EDS, XRD dan DRS.

Karakterisasi SEM-EDS akan digunakan untuk melakukan analisa struktur/morfologi dan analisa semi kuantitatif dari sampel. Karakterisasi XRD memberikan informasi tentang kristalinitas dari sampel, berupa jenis fasa Kristal, kualitas kekristalan dan ukuran Kristal dalam sampel. Informasi tentang kristalinitas sangat diperlukan mengingat reaksi fotokatalitik water-splitting sangat bergantung kepada kualitas dan kuantitas dari jenis fasa kristal anatase dari  $\text{TiO}_2$ . Karakterisasi DRS memberikan data reflektansi dan absorbansi fotokatalis yang disintesis terhadap cahaya dengan panjang gelombang tertentu. Dari data tersebut dapat diketahui respon katalis terhadap sinar dari rentang panjang gelombang UV hingga sinar tampak dan dapat diperoleh besar energi band gap dari masing masing katalis yang disintesis.

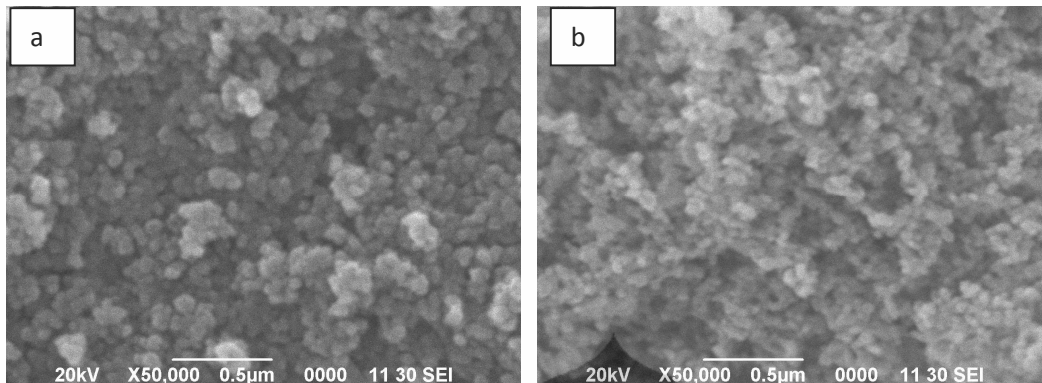
#### **4.1. Sintesis dan Karakterisasi Katalis**

##### **4.1.1. Karakterisasi SEM-EDS**

Telah dilakukan karakterisasi SEM-EDS terhadap beberapa sampel katalis yang telah disintesis.

###### **4.1.1.1. Katalis N- $\text{TiO}_2$**

Hasil SEM-EDS dari kedua sampel dapat dilihat pada gambar 4.1 berikut.



**Gambar 4. 1** Hasil SEM sampel N-TiO<sub>2</sub> : (a) Metode perendaman larutan NH<sub>3</sub> Perbesaran 25000 x; (b) metode pengaliran gas NH<sub>3</sub> Perbesaran 25000 x

Dari gambar 4.1 di atas terlihat, pada metode perendaman ukuran butir relatif lebih besar dengan batas antar butir nampak jelas. Pada metode pengaliran gas, ukuran butir relatif lebih kecil dan terlihat cenderung menggumpal. Hal ini diduga turut berkontribusi terhadap kemampuan dopan N untuk masuk ke TiO<sub>2</sub>. Akibatnya, luas permukaan kontak antara TiO<sub>2</sub> dengan NH<sub>3</sub> menjadi lebih kecil sehingga N yang terdopan pada TiO<sub>2</sub> menjadi lebih sedikit dibandingkan dengan metode perendaman seperti yang ditunjukkan oleh tabel hasil EDS sebagai berikut.

Tabel 4.1. Konsentrasi N dalam TiO<sub>2</sub>

	N-TiO <sub>2</sub> metode perendaman NH <sub>3</sub>		N-TiO <sub>2</sub> Metode pengaliran gas NH <sub>3</sub>	
	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)
Konsentrasi N	0,8	2,2	0,4	1,1

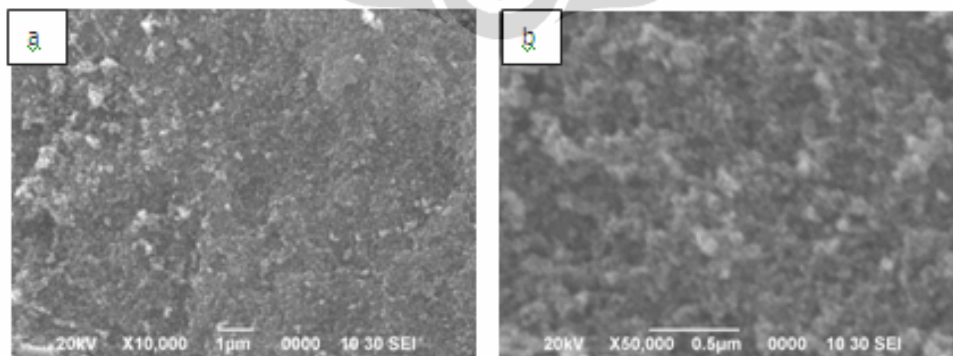
Dari hasil EDS pada tabel 4.1 terlihat, jumlah konsentrasi N terdopan dalam sampel yang disintesis dengan cara perendaman NH<sub>3</sub> sebesar 0,8 % dengan tingkat keberhasilan 2,2% dan dalam sampel yang disintesis dengan pengaliran gas NH<sub>3</sub> konsentrasi N terdopan sebesar 0,416 % dengan tingkat keberhasilan lebih rendah yaitu 1,1%. Hal ini berarti jumlah konsentrasi N terdopan dalam sampel yang disintesis dengan cara perendaman NH<sub>3</sub> dua kali lipat dibandingkan konsentrasi N dalam sampel yang disintesis dengan pengaliran gas NH<sub>3</sub>. Hal lain yang diduga turut berkontribusi

terhadap perbedaan konsentrasi N terdopan dalam  $\text{TiO}_2$  adalah pada metode perendaman,  $\text{TiO}_2$  berada dalam lingkungan yang kaya dengan ion  $\text{NH}_4^+$  karena direndam dalam larutan  $\text{NH}_3$ , sedangkan pada metode pengaliran gas, lingkungan  $\text{TiO}_2$  merupakan campuran antara  $\text{N}_2$  dengan  $\text{NH}_3$  yang terbawa oleh  $\text{N}_2$  sehingga jumlah ion  $\text{NH}_4^+$  tidak sebanyak seperti pada metode perendaman. Di samping itu, waktu kontak yang diberikan antara metode perendaman dengan metode pengaliran gas juga berbeda. Pada metode perendaman, lamanya perendaman adalah 24 jam sehingga memiliki waktu kontak yang jauh lebih lama dibandingkan dengan metode pengaliran gas yang hanya memiliki waktu kontak 3 jam. Hal-hal di atas tersebut mengakibatkan N yang terdopan pada  $\text{TiO}_2$  lebih tinggi dengan metode perendaman.

Secara keseluruhan terlihat bahwa jumlah N terdopan dalam  $\text{TiO}_2$  cukup kecil yaitu di bawah 1%. Jinlong (2010) melaporkan bahwa penambahan dopan N ke dalam sistem fotokatalis  $\text{TiO}_2$  menjadi komposit N- $\text{TiO}_2$  memang masih memiliki berbagai kendala diantaranya adalah sulitnya menghasilkan katalis komposit dengan konsentrasi N yang tinggi. Dari hasil SEM-EDS di atas dapat disimpulkan bahwa metode sintesis yang lebih optimal dalam pendopanan N pada  $\text{TiO}_2$  adalah metode dengan perendaman larutan  $\text{NH}_3$  terhadap  $\text{TiO}_2$ . Karena itu dalam proses sintesis katalis selanjutnya digunakan metode perendaman dengan larutan  $\text{NH}_3$  untuk mendopan N.

#### 4.1.1.2. Katalis Pt(1%)-N- $\text{TiO}_2$

Hasil dari SEM untuk katalis Pt(1%)-N- $\text{TiO}_2$  sebagai berikut



**Gambar 4. 2** Hasil SEM sampel Pt(1%)-N- $\text{TiO}_2$ : (a) Perbesaran 10000 x; (b) Perbesaran 50000 x

Dari gambar 4.2 terlihat, ukuran butir dari Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> relatif lebih kecil, dengan batas antar butir yang cukup jelas serta dengan penyebaran yang merata. Metode yang digunakan dalam sintesis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> adalah metode PAD, dimana metode PAD akan menghasilkan ukuran butir yang relatif lebih kecil dibandingkan metode impregnasi. Dilihat dari kinerja katalis, ukuran butir yang kecil akan menguntungkan karena dapat meningkatkan jumlah luasan kontak antara katalis dengan reaktan sehingga menaikkan kinerjanya. Hal ini akan dibahas lebih lanjut pada sub bab 4.2.

Hasil analisa EDS untuk N-TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> dapat dilihat pada tabel 4.2 berikut.

**Tabel 4.2.** Konsentrasi N dan Pt dalam katalis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> Hasil EDS

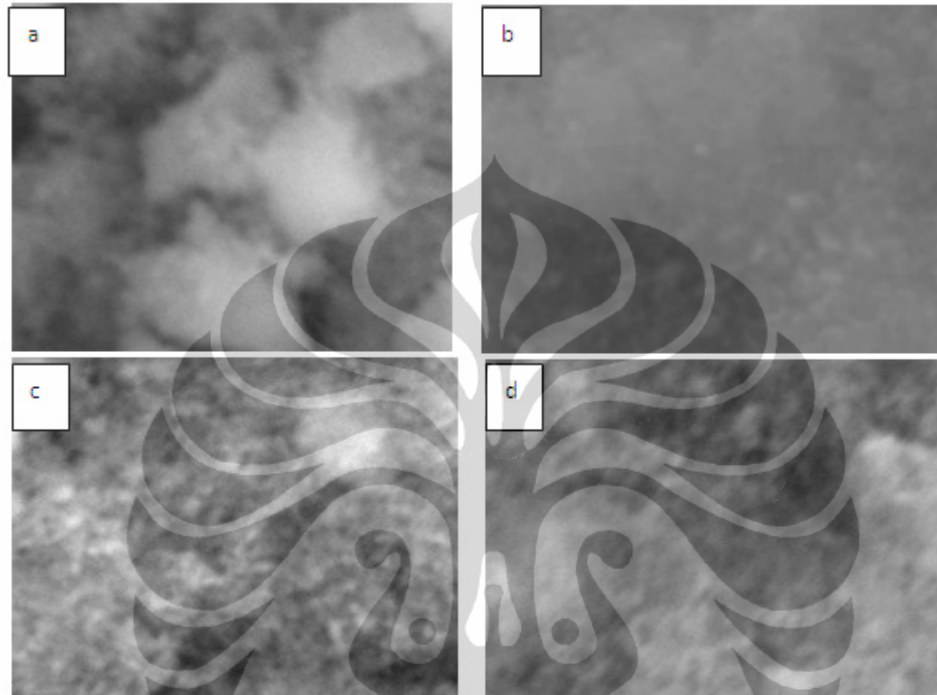
	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)
Konsentrasi N	1,4	3,9
Konsentrasi Pt	1,4	140

Dari tabel 4.2 terlihat, jumlah N terdopan pada Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> sebesar 1,4%, lebih tinggi dibandingkan N terdopan pada N-TiO<sub>2</sub>. Hal ini sesuai apa yang dipaparkan oleh Jinlong (2110) bahwa level doping N biasanya sangat rendah pada sistem komposit N-TiO<sub>2</sub> dan penambahan dopan kedua dapat meningkatkan jumlah spesi nitrogen yang menyisip di kisi TiO<sub>2</sub>. Dari hasil EDS di atas terlihat kenaikan konsentrasi N dalam Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> sebesar tiga kali bila dibandingkan dengan metode sintesis N-TiO<sub>2</sub> dengan metode pengaliran gas dan kenaikannya sebesar dua kali dengan metode perendaman.

Konsentrasi Pt yang terdopan di dalam katalis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> terlihat sangat tinggi yaitu 1,4%, lebih tinggi dari loading dopan Pt yang diberikan pada saat sintesis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub>. Hal ini diduga data EDS pada Pt mengalami kesalahan dimana terjadi penambahan konsentrasi Pt pada saat preparasi sampel untuk uji SEM-EDS akibat perlakuan coating Pt pada sampel EDS sebelum dikarakterisasi. Akibatnya konsentrasi Pt yang terbaca pada saat karakterisasi EDS melebihi kandungan asli Pt terdopan dalam sampel.

#### 4.1.1.3. Katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil karakterisasi SEM dari katalis dengan loading Cu 1%, 3% , 5% dan 10% diperlihatkan gambar 4.12 sebagai berikut.



**Gambar 4. 3.** Hasil SEM sampel Cu-N-TiO<sub>2</sub>: (a) Loading Cu 1% Perbesaran 10000 x;  
(b) Loading Cu 3% Perbesaran 10000 x (c) Loading Cu 5% Perbesaran 10000 x;  
(d) Loading Cu 10% Perbesaran 10000 x

Dari gambar 4.3 di atas terlihat bahwa pada konsentrasi 1% Cu ukuran butir nampak cukup besar dengan ukuran butir yang tidak merata sedangkan pada loading Cu 3% terlihat ukuran butir relatif lebih kecil, dengan sebaran yang merata. Pada loading 5% Cu dan 10% terlihat ukuran butir relatif kecil dibandingkan konsentrasi yang lainnya, juga terlihat berpori. Tidak banyak terlihat perbedaan antara loading 5% dan 10% Cu.

Hasil karakterisasi EDS diperoleh konsentrasi N dalam katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> mengalami kenaikan dibandingkan dengan N-TiO<sub>2</sub> seperti nampak sebagai berikut.

**Tabel 4.3.** Konsentrasi N dan Cu dalam katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> Hasil EDS

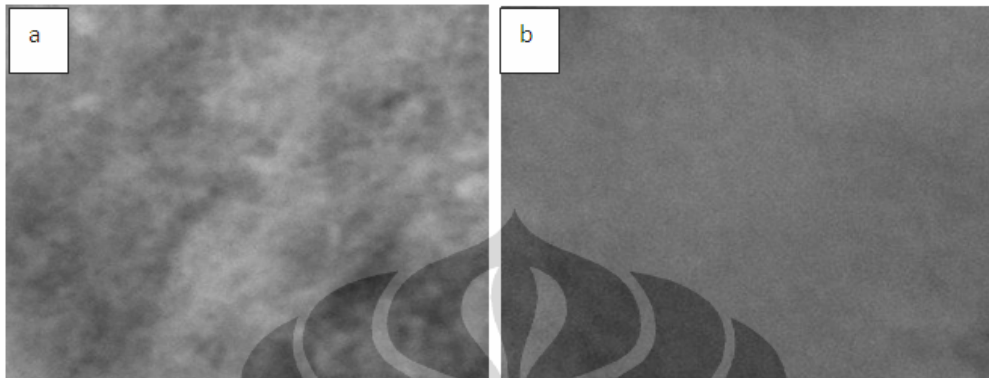
	N-TiO <sub>2</sub>		Cu(1%)-N-TiO <sub>2</sub>		Cu(3%)-N-TiO <sub>2</sub>		Cu(5%)-N-TiO <sub>2</sub>		Cu(10%)-N-TiO <sub>2</sub>	
	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)
Konsentrasi N	0,8	2,2	4,93	13,6	7,37	20,4	9,40	26	5,39	15
Konsentrasi Cu	0	-	0,81	81%	1,79	60	1,70	34	2,03	20,3

Dari tabel 4.3 terlihat, konsentrasi N terdopan mengalami kenaikan dalam katalis dibanding dengan katalis N-TiO<sub>2</sub>. Pada loading Cu 1 sampai 5%, konsentrasi dopan N mengalami kenaikan dan tertinggi pada loading 5% Cu yaitu mencapai 9,4%. Namun pada loading Cu 10%, konsentrasi dopan N mengalami penurunan kembali. Secara umum, keberadaan logam Cu, menaikkan kemampuan N terdopan dalam TiO<sub>2</sub>. Hal ini sesuai apa yang dipaparkan oleh Jinlong (2110) bahwa level doping N biasanya sangat rendah pada sistem komposit N-TiO<sub>2</sub> dan penambahan dopan kedua dapat meningkatkan jumlah spesi nitrogen yang menyisip di kisi TiO<sub>2</sub>.

Dari hasil SEM-EDS pada tabel 4.3 juga terlihat bahwa tingkat keberhasilan dopan Cu ternyata sangat rendah. Bahkan tingkat keberhasilan untuk loading Cu 10% hanya 20,3%. Hal ini disebabkan pada metode impregnasi, ukuran kristal dopan Cu cenderung lebih besar sehingga hanya sebagian kecil yang terdispersi pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Akibatnya dopan Cu tidak terikat dengan baik dalam TiO<sub>2</sub> dan terlepas kembali saat proses penambahan dopan N. Berbeda dengan metode PAD yang menghasilkan ukuran kristal relatif lebih kecil dan sangat baik terdispersi pada permukaan TiO<sub>2</sub>, sehingga proses penambahan dopan N tidak berpengaruh terhadap dopan logam.

#### 4.1.1.4. Katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil SEM terhadap konsentrasi loading Ni 5% dan 10% sebagai berikut.



**Gambar 4. 4.** Hasil SEM sampel Ni-N-TiO<sub>2</sub> : (a) Loading Ni 5% Perbesaran 10000 x;  
(b) Loading Ni 10% Perbesaran 10000 x

Terlihat pada gambar 4.4 di atas, pada loading 5% dan 10% ukuran butir relatif kecil dengan sebaran yang merata. Pada loading 10% Ni, nampak permukaan katalis lebih gelap, diduga ini adalah pengaruh dari Ni pada permukaan katalis. Permukaan katalis juga terlihat berpori. Hasil EDS diperoleh konsentrasi N dan Ni dalam katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> sebagai berikut.

**Tabel 4.4.** Konsentrasi N dan Ni dalam katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> Hasil EDS

	N-TiO <sub>2</sub>		Ni(5%)-N-TiO <sub>2</sub>		Ni(10%)-N-TiO <sub>2</sub>	
	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)	Terdopan (%)	Keberhasilan (%)
Konsentrasi N	0,8	2,2	7,30	20,2	4,28	11,8
Konsentrasi Ni	0	-	0,94	18,8	2,43	24,3

Terlihat dari tabel di atas bahwa konsentrasi dopan N dari katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> mengalami kenaikan dibanding dengan katalis N-TiO<sub>2</sub>, dimana tertinggi diperoleh pada loading dopan 5% Ni yaitu sebesar 7,3%. Namun konsentrasi dopan N mengalami penurunan kembali pada loading 10% Ni. Seperti pada Pt dan Cu, secara umum terlihat, keberadaan logam Ni menaikkan kemampuan N terdopan dalam TiO<sub>2</sub>. Hal ini sesuai apa

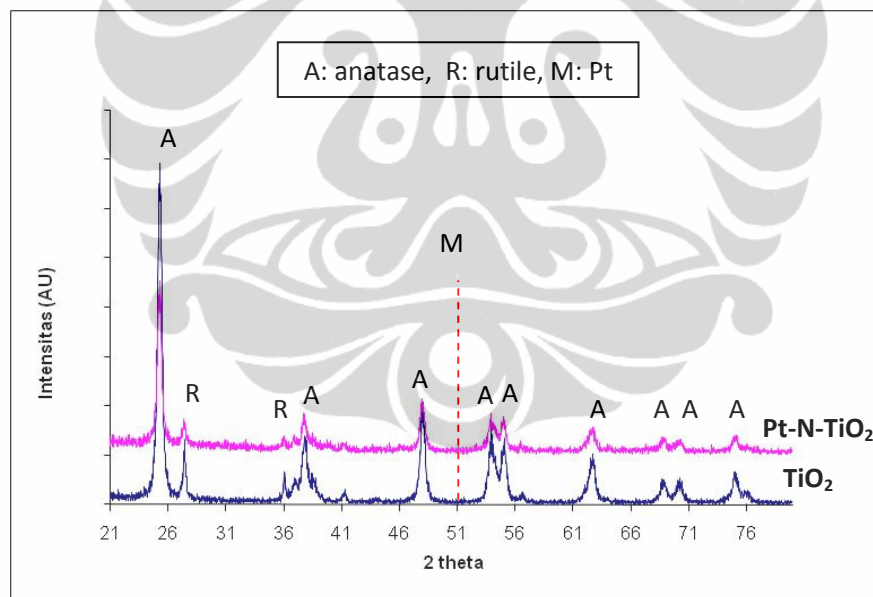
yang dipaparkan oleh Jinlong (2110) bahwa level doping N biasanya sangat rendah pada sistem komposit N-TiO<sub>2</sub> dan penambahan dopan kedua dapat meningkatkan jumlah spesi nitrogen yang menyisip di kisi TiO<sub>2</sub>.

Dari tabel 4.4 juga terlihat bahwa tingkat keberhasilan dopan Ni ternyata sangat rendah, yaitu kurang dari 30% baik untuk loading 5% Ni maupun 10% Ni. Hal ini disebabkan Ni-N-TiO<sub>2</sub> disintesis dengan metode impregnasi. Dengan metode impregnasi, ukuran kristal dopan Ni cenderung lebih besar sehingga hanya sebagian kecil yang terdispersi pada permukaan TiO<sub>2</sub>. Akibatnya dopan Ni tidak terikat dengan baik dalam TiO<sub>2</sub> dan terlepas kembali pada saat proses penambahan dopan N.

#### 4.1.2. Karakterisasi XRD

##### 4.1.2.1. Katalis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil karakterisasi sampel Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> sebagai berikut.



**Gambar 4.5** Hasil XRD terhadap sampel TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub>

Terlihat puncak-puncak di  $2\theta$  pada  $25,3^\circ$ ,  $38,0^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,8^\circ$ ,  $55,8^\circ$ ,  $62,58^\circ$ ,  $67,21^\circ$ ,  $68,79^\circ$ ,  $75,18^\circ$  yang merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) dan (215) dari anatase TiO<sub>2</sub>, sedangkan puncak Pt biasanya muncul



pada  $2\theta = 51^\circ$  yang merupakan difraksi dari bidang (111) (Khan M.A., 2007). Namun dari hasil XRD di atas tidak terlihat puncak untuk Pt pada  $2\theta = 51^\circ$ , diduga hal ini disebabkan konsentrasi Pt masih terlalu kecil dan Pt terdispersi dengan baik ke dalam katalis N-TiO<sub>2</sub>. Peneliti lain melaporkan hasil yang sama bahwa puncak Pt (1%) yang disintesis dengan metode PAD tidak terlihat pada hasil XRD, yang disebabkan karena konsentrasinya yang rendah dan Pt terdispersi dengan baik dalam katalis (Mohamed R., 2009). Dari hasil XRD di atas diperoleh besar ukuran kristal dan fraksi anatase serta rutile sebagai berikut.

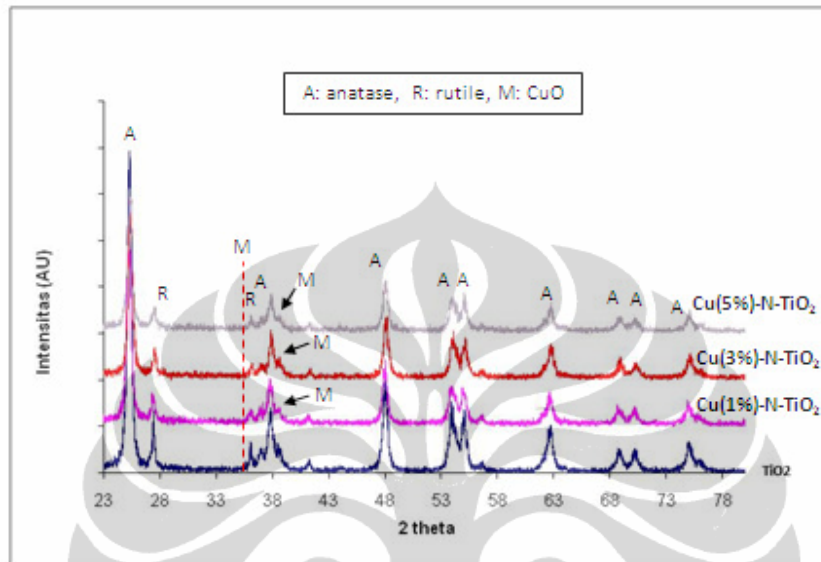
**Tabel 4.5.** Ukuran kristal, fraksi rutile dan anatase dari katalis Pt-N-TiO<sub>2</sub> dan TiO<sub>2</sub>

No	Sampel	Ukuran Kristal (nm)	fraksi rutile	fraksi anatase
1.	TiO <sub>2</sub>	17,61	0,19	0,81
2.	Pt-N-TiO <sub>2</sub> (PAD)	16,51	0,20	0,80

Dari tabel 4.5 di atas terlihat, ukuran kristal dari TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> tidak jauh berbeda yaitu sekitar 17 nm. Berarti penambahan Pt sebesar 1% dan N tidak merubah ukuran kristal katalis. Begitu juga fraksi rutile dan anatase kedua katalis tidak banyak berubah. Terlihat penambahan Pt dan N menurunkan fraksi anatase dari katalis TiO<sub>2</sub> yang besarnya 81% menjadi 80%. Namun penurunan fraksi anatase ini tidak terlalu signifikan. Diduga hal ini karena baik TiO<sub>2</sub> maupun Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> dilakukan proses kalsinasi yang sama, yaitu pemanasan 500°C selama 1 jam.

#### 4.1.2.2. Katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil dari karakterisasi XRD untuk berbagai loading Cu dapat dilihat pada gambar 4.6.



**Gambar 4.6.** Hasil XRD terhadap sampel TiO<sub>2</sub> dan Cu-N-TiO<sub>2</sub>

Dari gambar 4.6 terlihat puncak-puncak di  $2\theta$  pada 25,3°, 38,0°, 48,3°, 54,8°, 55,8°, 62,58°, 67,21°, 68,79°, 75,18° yang merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) dan (215) dari anatase (Khan M.A., 2007). Puncak untuk CuO biasanya terlihat pada  $2\theta = 35,6^\circ$  dan  $38,8^\circ$  (Slamet, 2009). Dari hasil XRD di atas, tidak terlihat puncak pada  $2\theta = 35,6^\circ$  namun terlihat puncak kecil di  $2\theta = 38,8^\circ$  pada loading Cu 1-5%, yang berarti menunjukkan keberadaan kristal dari CuO, walaupun masih sangat sedikit.

Dari hasil XRD di atas diperoleh besar ukuran kristal dan fraksi anatase serta rutile sebagai berikut.

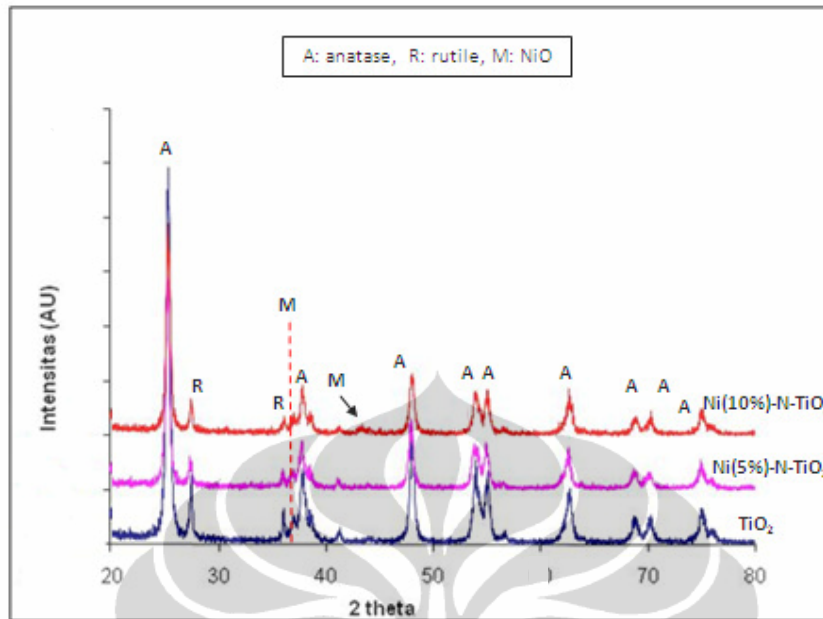
**Tabel 4.6.** Ukuran kristal, fraksi rutil dan anatase dari katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>

No	Sampel	Ukuran Kristal (nm)	fraksi rutil	fraksi anatase
1.	TiO <sub>2</sub>	17,61	0,19	0,81
3.	Cu(1%)-N-TiO <sub>2</sub>	18,43	0,18	0,82
4.	Cu(5%)-N-TiO <sub>2</sub>	17,61	0,18	0,82
5.	Cu(10%)-N-TiO <sub>2</sub>	22,64	0,19	0,81

Dari tabel 4.6 di atas terlihat, ukuran kristal dari TiO<sub>2</sub> dan Cu-N-TiO<sub>2</sub> tidak jauh berbeda yaitu berkisar dalam range 18-23 nm. Berarti penambahan Cu dari 1-10% dan N tidak banyak merubah ukuran kristal katalis. Terlihat ukuran terbesar pada loading Cu 10% yaitu sebesar 23 nm. Terjadi perubahan fraksi rutil dan anatase dari katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> namun perubahan ini tidak terlalu signifikan dimana pada TiO<sub>2</sub> fraksi anatasanya adalah 81% sedangkan fraksi anatase dari katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> adalah 82% untuk loading Cu 1% dan 5%, sedangkan untuk loading Cu 10% tidak terjadi perubahan. Diduga hal ini disebabkan baik TiO<sub>2</sub> maupun Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Cu dilakukan proses kalsinasi yang sama, yaitu pemanasan 500°C selama 1 jam.

#### 4.1.2.3. Katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil dari karakterisasi XRD untuk loading Ni dapat dilihat pada gambar 4.7.



**Gambar 4.7.** Hasil XRD terhadap sampel  $\text{TiO}_2$ , Ni-N- $\text{TiO}_2$

Dari gambar 4.7 terlihat puncak-puncak di  $2\theta$  pada  $25,3^\circ$ ,  $38,0^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,8^\circ$ ,  $55,8^\circ$ ,  $62,58^\circ$ ,  $67,21^\circ$ ,  $68,79^\circ$ ,  $75,18^\circ$  yang merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) dan (215) dari anatase (Khan M.A., 2007). Puncak untuk NiO biasanya terlihat pada  $2\theta = 37,5^\circ$  dan  $44^\circ$  (Syukri, 2003). Dari hasil XRD di atas, tidak terlihat puncak pada  $2\theta = 37,5^\circ$  namun terlihat puncak kecil di  $2\theta = 44^\circ$  pada loading Ni 10%, namun belum terlihat pada loading Ni 5% yang berarti menunjukkan keberadaan kristal dari NiO, walaupun masih sangat sedikit. Tidak munculnya puncak pada katalis dengan loading Ni 5% diduga disebabkan kecilnya konsentrasi loading Ni.

Dari hasil XRD di atas diperoleh besar ukuran kristal dan fraksi anatase serta rutile untuk Ni-N- $\text{TiO}_2$  sebagai berikut.

**Tabel 4.7.** Ukuran kristal, fraksi rutil dan anatase dari katalis

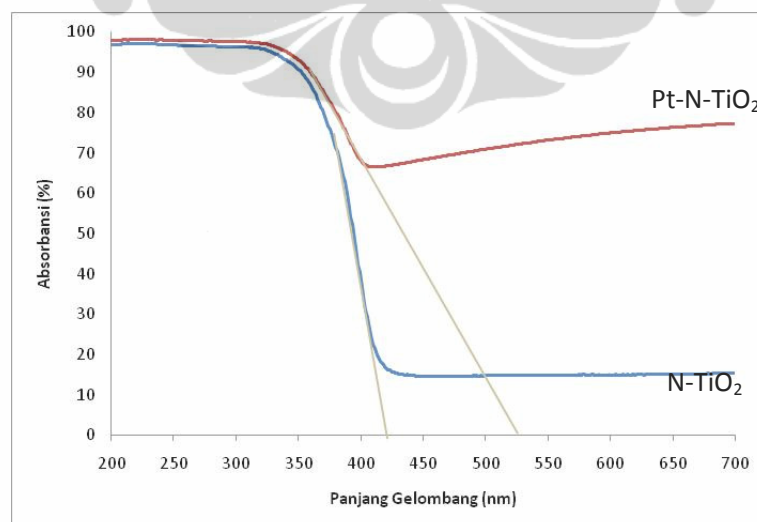
No	Sampel	Ukuran Kristal (nm)	fraksi rutil	fraksi anatase
1.	TiO <sub>2</sub>	17,61	0,19	0,81
6.	Ni(5%)-N-TiO <sub>2</sub>	20,32	0,17	0,83
7.	Ni(10%)-N-TiO <sub>2</sub>	19,33	0,18	0,82

Dari tabel 4.7 di atas terlihat, ukuran kristal dari TiO<sub>2</sub> dan Ni-N-TiO<sub>2</sub> tidak jauh berbeda yaitu berkisar dalam range 18-21 nm. Berarti penambahan Ni 5% dan Ni 10% dan N tidak banyak merubah ukuran kristal katalis. Terjadi perubahan fraksi rutil dan anatase dari katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> dimana pada TiO<sub>2</sub> fraksi anatasanya adalah 81% sedangkan fraksi anatase dari katalis dengan loading Ni 5% sebesar 83% sedangkan loading Ni 10% sebesar 82%. Namun perubahan ini tidak terlalu signifikan, diduga hal ini disebabkan baik TiO<sub>2</sub> maupun Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Ni dilakukan proses kalsinasi yang sama, yaitu pemanasan 500°C selama 1 jam.

#### 4.1.3. Karakterisasi DRS

##### 4.1.3.1. Katalis N-TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil karakterisasi DRS dari katalis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> dan N-TiO<sub>2</sub> sebagai berikut



**Gambar 4.8** Hasil Spektro UV-Vis DRS dari N-TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub>

Terlihat dari gambar 4.8 hasil DRS di atas, sumbu y memperlihatkan % absorptansi fotokatalis (diperoleh dari data % reflektansi yang terdapat pada lampiran) terhadap sinar dengan panjang gelombang dari 200-700 nm yang ditunjukkan oleh sumbu x. Dari hasil ekstrapolasi pada garis lurus ke arah sumbu x dari kedua sampel terlihat bahwa katalis N-TiO<sub>2</sub> mampu merespon foton dari sinar dengan panjang gelombang hingga 425 nm, yang termasuk dalam jangkauan panjang gelombang sinar tampak. Begitu juga katalis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> mampu merespon foton dari sinar dengan panjang gelombang hingga 525 nm, yang termasuk dalam jangkauan panjang gelombang sinar tampak pula.

Berdasarkan hasil DRS di atas, dapat dihitung besarnya bandgap dari katalis sebagai berikut. Tabel 4.8 menunjukkan *bandgap* dihitung dari panjang gelombang absorptansinya masing-masing.

**Tabel 4. 8.** Perbandingan Panjang Gelombang Absorptansi dan *Bandgap* untuk TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub>

	Degussa P25*	N-TiO <sub>2</sub>	Pt(1%)-N-TiO <sub>2</sub>
Panjang gelombang absorptansi (nm)	377	425	525
Energi band gap eV)	3,28	2,91	2,36

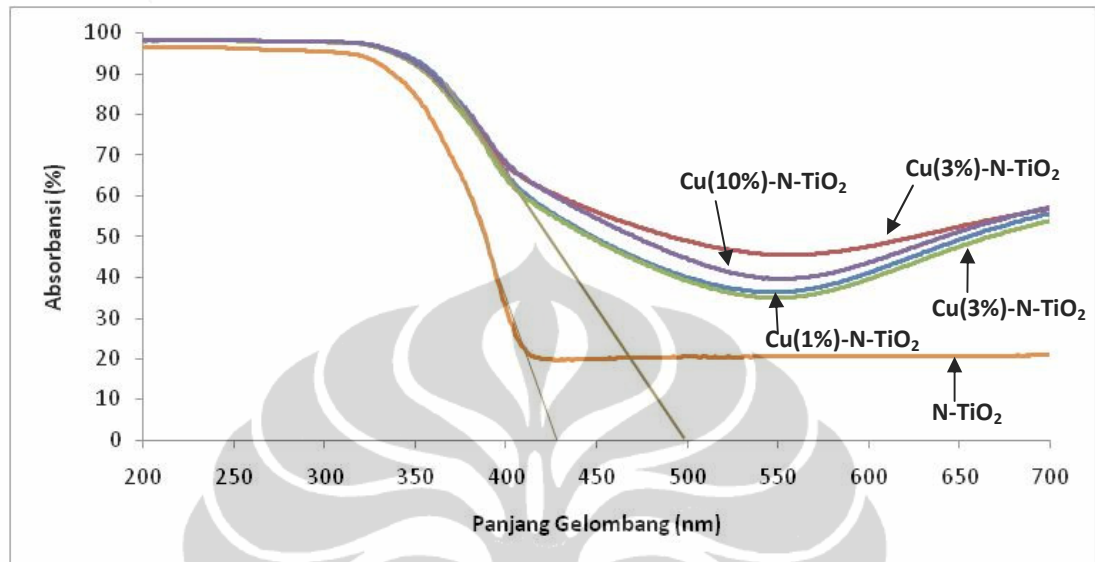
\* Sumber: Slamet, 2004

Berdasarkan tabel 4.8, dapat dilihat bahwa katalis N-TiO<sub>2</sub> dan Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> dapat merespon sinar tampak, dilihat dari besar *energy bandgap* yang lebih kecil dibandingkan TiO<sub>2</sub> degussa P25. Terlihat bandgap TiO<sub>2</sub> yang besarnya 3,28 eV menjadi 2,91 eV untuk N-TiO<sub>2</sub> dan 2,36 eV untuk Pt-N-TiO<sub>2</sub>. Khan M.A. melaporkan bahwa *energy band gap* untuk Pt dari katalis Pt-TiO<sub>2</sub> nanotube sebesar 2,48 eV(Khan M.A, 2008).

*Energy bandgap* untuk Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> jauh lebih kecil dibandingkan N-TiO<sub>2</sub>. Hal ini lebih menguntungkan dari sisi kinerja katalis karena dengan *energy bandgap* yang kecil, maka respon katalis terhadap sinar tampak menjadi makin efektif. Hal ini akan dibahas lebih jelas pada subbab 4.2.

#### 4.1.3.2. Katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>

Hasil karakterisasi DRS dari berbagai konsentrasi loading Cu sebagai berikut.



**Gambar 4. 9** Hasil Spektro UV-Vis DRS dari Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Cu

Dari hasil ekstrapolasi dari gambar 4.9, pada garis lurus ke arah sumbu x dari kedua sampel terlihat bahwa katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan loading Cu 1-10% mampu merespon foton dari sinar dengan kisaran panjang gelombang 500 nm, yang termasuk dalam jangkauan panjang gelombang sinar tampak. Dari gambar di atas tidak terlihat pengaruh penambahan Cu terhadap peningkatan pita absorbansi katalis.

Berdasarkan hasil DRS di atas, dapat dihitung besarnya bandgap dari katalis sebagai berikut.

**Tabel 4. 9.** Perbandingan Panjang Gelombang Absorbansi dan *Bandgap* untuk

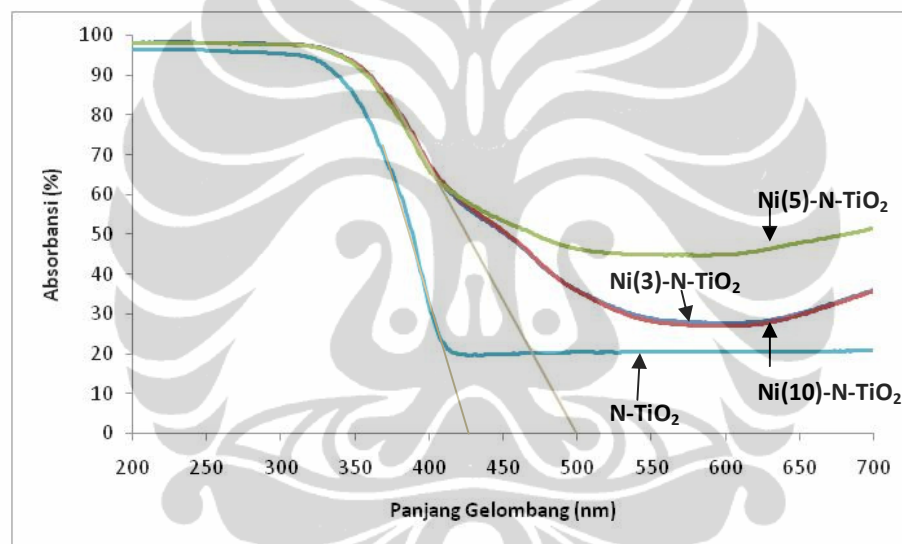
Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Cu

	N-TiO <sub>2</sub>	Cu(1%)-N-TiO <sub>2</sub>	Cu(3%)-N-TiO <sub>2</sub>	Cu(5%)-N-TiO <sub>2</sub>	Cu(10%)-N-TiO <sub>2</sub>
Panjang gelombang Absorbansi (nm)	425	500	500	500	500
Energi band gap (eV)	2,91	2,47	2,47	2,47	2,47

Berdasarkan tabel 4.8, dapat dilihat bahwa *energy bandgap* dari katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> tidak berubah dengan penambahan Cu, dari konsentrasi Cu 1-10% memiliki *energy bandgap* 2,47 eV. Diduga hal ini disebabkan kristal CuO pada katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> baru sangat sedikit terbentuk. Meskipun begitu *energy band gap* dari Cu-N-TiO<sub>2</sub> jauh mengalami penurunan dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> degussa P25 yang memiliki *energy bandgap* 3,28 eV dan N-TiO<sub>2</sub> yang memiliki *energy bandgap* 2,91 eV. Tetapi masih berada di atas *energy bandgap* dari Pt(1%0)-N-TiO<sub>2</sub> yang besarnya 2,36 eV.

#### 4.1.3.3. Katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub>

Data DRS dari berbagai konsentrasi loading Ni sebagai berikut.



**Gambar 4. 10.** Hasil Spektro UV-Vis DRS dari Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Ni

Dari hasil ekstrapolasi dari gambar 4.10, terlihat bahwa katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan loading Ni 3%, 5% dan 10% mampu merespon foton dari sinar dengan panjang gelombang 500 nm, yang termasuk dalam jangkauan panjang gelombang sinar tampak. Dari gambar di atas tidak terlihat pengaruh penambahan Ni terhadap peningkatan pita absorbansi katalis.

Berdasarkan hasil DRS di atas, dapat dihitung besarnya bandgap dari katalis sebagai berikut. Tabel 4.10 menunjukkan *bandgap* setiap fotokatalis yang dihitung dari panjang gelombang absorbansinya masing-masing.

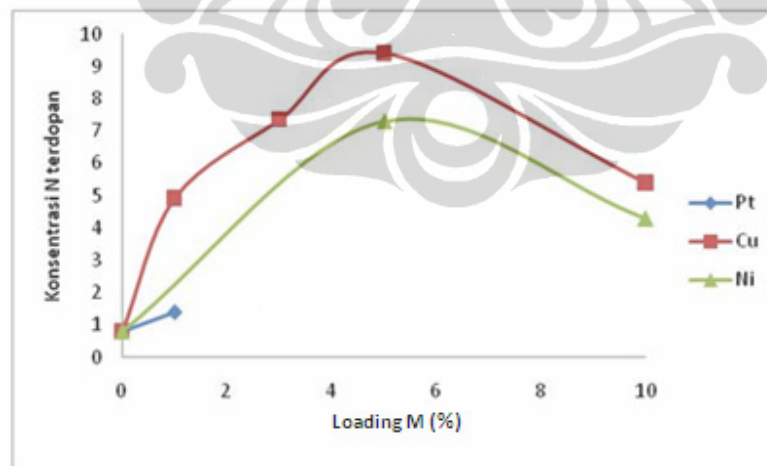


**Tabel 4. 10.** Perbandingan Panjang Gelombang Absorbansi dan *Bandgap* untuk Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Ni

	N-TiO <sub>2</sub>	Ni(3%)-N-TiO <sub>2</sub>	Ni(5%)-N-TiO <sub>2</sub>	Ni(10%)-N-TiO <sub>2</sub>
Panjang gelombang Absorbansi (nm)	425	500	500	500
Energi band gap (eV)	2,91	2,47	2,47	2,47

Berdasarkan tabel 4.10, dapat dilihat bahwa bahwa *energy bandgap* dari katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> tidak berubah dengan penambahan Ni, dari konsentrasi Cu 3,5 dan 10% memiliki *energy bandgap* sebesar 2,47 eV. Diduga hal ini disebabkan kristal NiO pada katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan loading Ni 1 dan 3% belum terbentuk, sedangkan pada loading Ni 10%, kristal NiO yang terbentuk masih sangat sedikit. Meskipun begitu *energy band gap* dari Ni-N-TiO<sub>2</sub> jauh mengalami penurunan dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> degussa P25 yang memiliki *energy bandgap* 3,28 eV dan N-TiO<sub>2</sub> yang memiliki *energy band gap* 2,91 eV. Namun ternyata besarnya sama dengan *energy bandgap* dari Cu-N-TiO<sub>2</sub> yaitu 2,47 eV.

Loading dopan M mempunyai pengaruh terhadap besarnya konsentrasi N yang mampu terdopan di dalam katalis TiO<sub>2</sub>. Hal tersebut dapat dilihat pada gambar berikut.



**Gambar 4.11.** Pengaruh Loading Dopan M (Pt, Cu dan Ni) terhadap konsentrasi N terdopan dalam TiO<sub>2</sub>

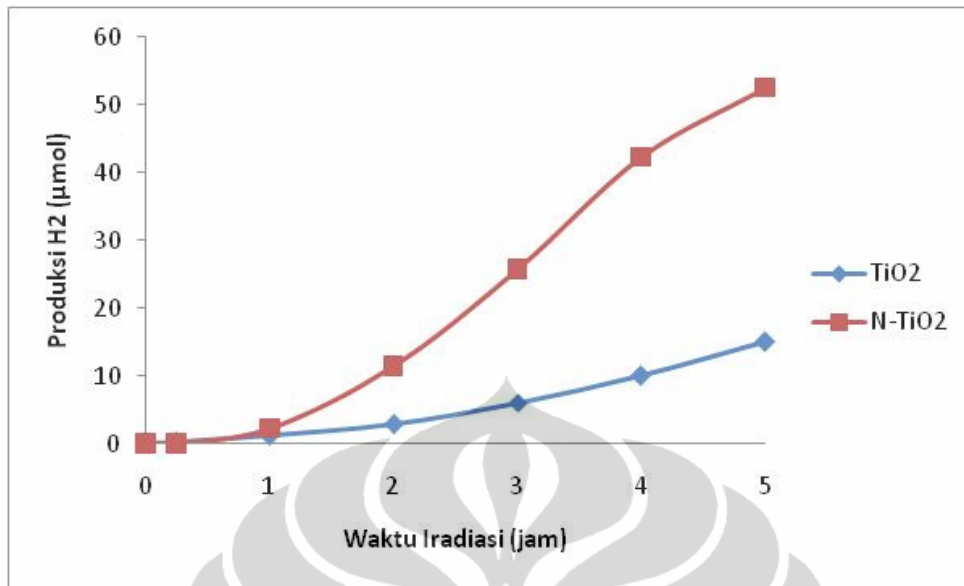
Menurut Jinlong (2010), level doping N biasanya sangat rendah pada sistem komposit N-TiO<sub>2</sub> dan penambahan dopan kedua dapat meningkatkan jumlah spesi nitrogen yang menyisip di kisi TiO<sub>2</sub>. Ini terbukti berdasarkan hasil karakterisasi SEM-EDS pada tabel 4.1, tabel 4.2, tabel 4.3 dan tabel 4.4 diperoleh, besar N terdopan di dalam TiO<sub>2</sub> mengalami peningkatan dengan adanya dopan M pada loading dari 0% sampai dengan 5% namun turun kembali pada loading 10% baik untuk Cu maupun Ni. seperti terlihat dalam gambar 4.11 di atas. Terlihat bahwa pada konsentrasi loading dopan 5% untuk Cu dan Ni diperoleh jumlah konsentrasi N terdopan paling tinggi yaitu 9,4% untuk Cu dan 7,3% untuk Ni.

## 4.2. Uji Kinerja

### 4.2.1. Pengaruh Dopan N Terhadap Kinerja Katalis

Pemberian dopan Nitrogen dilakukan dengan cara perendaman fotokatalis TiO<sub>2</sub> di dalam larutan NH<sub>3</sub> 0,5M selama 24 jam. Selama perendaman, ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> akan menempel di permukaan fotokatalis dan bereaksi membentuk kompleks ammonium titanat *nanotube*. Selesai direndam selama 24 jam, fotokatalis dikalsinasi selama 1 jam pada suhu 500°C. Proses kalsinasi ini akan merubah struktur kristal TiO<sub>2</sub> dari amorf menjadi anatase, serta mendekomposisi ikatan yang ada pada ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sehingga atom N dapat terlepas dari senyawa tersebut. Atom N yang terlepas akan masuk ke dalam struktur kristal TiO<sub>2</sub> dan mengambil posisi latis atom O dan berikatan dengan Ti membentuk ikatan kovalen (Nosaka *et al.*, 2004).

Pengaruh keberadaan dopan Nitrogen dalam TiO<sub>2</sub> diamati dengan dengan membandingkan aktivitas fotokatalis N-TiO<sub>2</sub> dengan TiO<sub>2</sub> degussa P25 dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air menggunakan iradiasi sinar tampak. Massa fotokatalis yang digunakan masing-masing adalah 0,5 gram, volume campuran gliserol-air adalah 500 mL dengan konsentrasi gliserol 10%, serta waktu pengujian selama 5 jam.



**Gambar 4.12.** Pengaruh Dopan Nitrogen terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam Memproduksi Hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = Visible, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Dapat dilihat dari gambar 4.12 bahwa keberadaan dopan nitrogen dalam fotokatalis TiO<sub>2</sub> memberikan pengaruh yang signifikan terhadap aktivitasnya di bawah sinar tampak. Dalam iradiasi sinar tampak, fotokatalis TiO<sub>2</sub> yang diberi dopan Nitrogen dapat memfasilitasi reaksi fotokatalis dalam memproduksi hidrogen selama 4 jam hingga 42 µmol, sementara TiO<sub>2</sub> degussa P-25 hanya dapat memproduksi hidrogen hingga 10 µmol. Ini berarti keberadaan dopan N dalam TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan produksi hidrogen dari campuran gliserol dan air sampai empat kalinya.

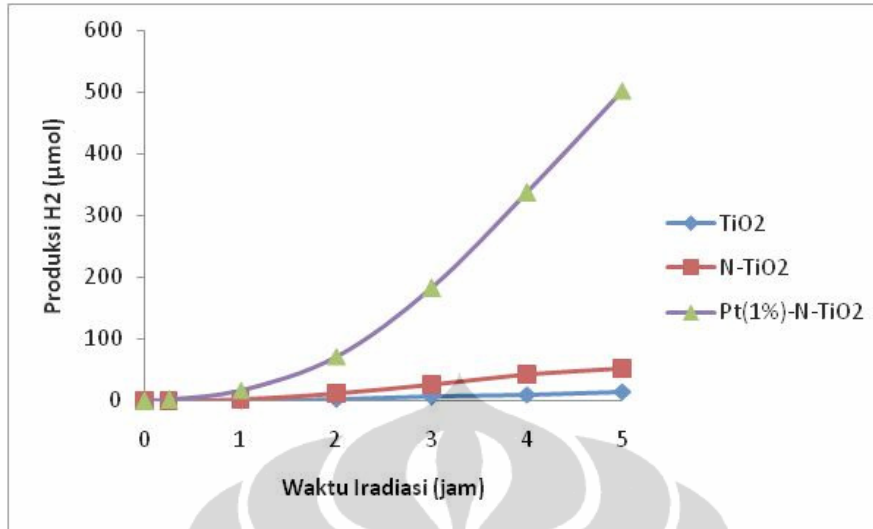
Semikonduktor TiO<sub>2</sub> dengan struktur anatase memiliki *energy band gap* yang lebar (3,28 eV) yang menyebabkan TiO<sub>2</sub> hanya aktif terhadap sinar dengan panjang gelombang lebih pendek atau setara dengan panjang gelombang sinar UV-A. Untuk dapat memproduksi hidrogen dengan energi yang murah maka diharapkan energi foton dapat digunakan dari sinar matahari yang sebagian besar terdiri dari sinar tampak. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Asahi *et al.* (2001), pemberian nitrogen ke dalam TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan aktivitas fotokatalisis TiO<sub>2</sub> pada sinar tampak.

Asahi (2001) melaporkan bahwa penambahan dopan nitrogen pada fotokatalis dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik secara signifikan di bawah sinar tampak. Asahi menemukan bahwa pencampuran  $p$  states dari N dengan  $2p$  dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari  $\text{TiO}_2$ , sementara posisi dari pita konduksi tetap. Hal ini menyebabkan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  lebih aktif terhadap sinar tampak. Ini terlihat dari hasil karakterisasi DRS terhadap N- $\text{TiO}_2$  seperti pada gambar 4.8 dan tabel 4.5

Berdasarkan tabel 4.8, dapat dilihat bahwa dopan N mampu menurunkan *energy band gap* dari 3,28 eV untuk  $\text{TiO}_2$  menjadi 2,91 eV untuk N- $\text{TiO}_2$ , sehingga keberadaan dopan N dapat meningkatkan respon fotokatalis terhadap sinar tampak. Hal ini menyebabkan kinerja dari katalis  $\text{TiO}_2$  dalam produksi hidrogen dari larutan gliserol dan air akan meningkat seperti pada gambar 4.12 di atas. Dapat disimpulkan bahwa keberadaan dopan N dalam  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan produksi hidrogen dari campuran gliserol dan air sampai empat kali dibanding dengan  $\text{TiO}_2$ .

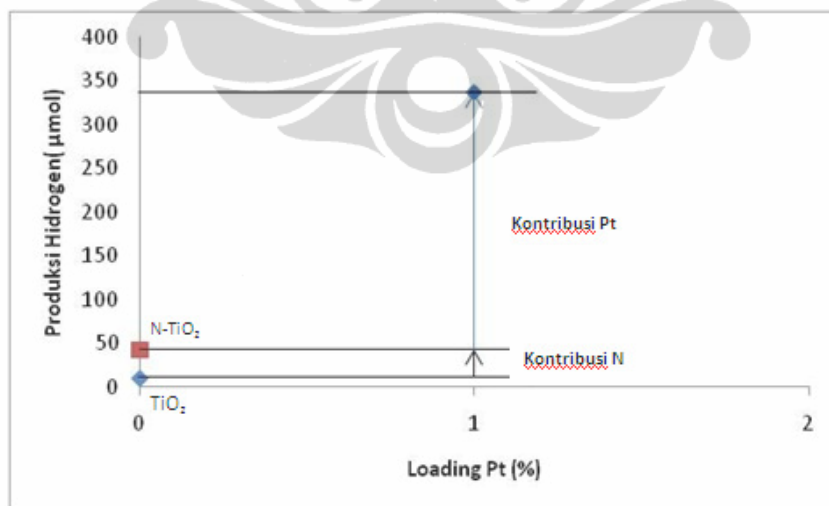
#### **4.2.2. Pengaruh Dopan Pt Terhadap Kinerja Katalis**

Pengaruh keberadaan dopan Platina dalam N- $\text{TiO}_2$  diamati dengan dengan membandingkan aktivitas fotokatalis Pt(1%)-N- $\text{TiO}_2$  dengan  $\text{TiO}_2$  dan N- $\text{TiO}_2$  dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air. Massa fotokatalis yang digunakan masing-masing adalah 0,5 gram, volume campuran gliserol-air adalah 500 mL dengan konsentrasi gliserol 10%, serta waktu pengujian selama 5 jam. Hasil pengujian disajikan dalam gambar 4.13 berikut.



**Gambar 4.13.** Pengaruh Dopan Pt terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam Memproduksi Hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

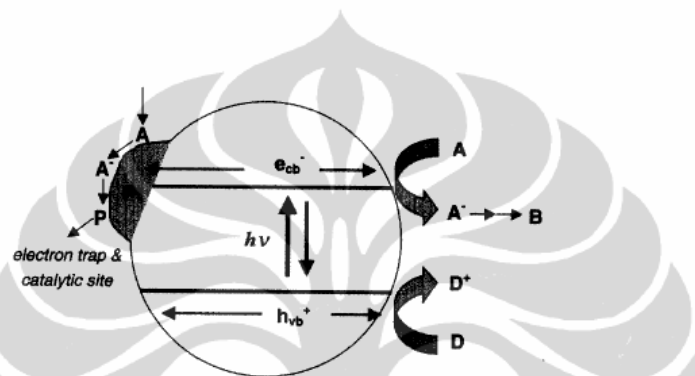
Pengujian produksi hidrogen untuk Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> dengan iradiasi sinar tampak memberikan hasil produksi hingga 337,5 µmol, untuk N-TiO<sub>2</sub> 42 µmol, sedangkan untuk TiO<sub>2</sub> sebesar 10,08 µmol. Kenaikan produksi hidrogen dari Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> merupakan gabungan dari pengaruh antara dopan N dan dopan Pt terhadap katalis TiO<sub>2</sub>, diperkirakan sebagaimana terlihat dalam gambar 4.14 berikut ini.



**Gambar 4.14.** Kontribusi Dopan N dan Pt dari katalis dalam memproduksi Hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Hasil dari SEM-EDS pada tabel 4.2 memperlihatkan bahwa konsentrasi N terdopan dalam katalis Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> sebesar 1,4 %. Sedangkan hasil karakterisasi XRD memberikan informasi ukuran kristal dari Pt(1%)-N-TiO<sub>2</sub> adalah 16,5 nm, dengan fraksi anatase sebesar 80%.

Menurut Choi *et al.* (2002), keberadaan dopan Pt dalam TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan laju reaksi fotokatalitik melalui *Schottky-barrier electron trapping*, seperti yang terlihat pada gambar 4.15.



**Gambar 4. 15** Skema Transfer Elektron karena Energi Foton pada Pt/TiO<sub>2</sub> (Choi *et al.*, 2002)

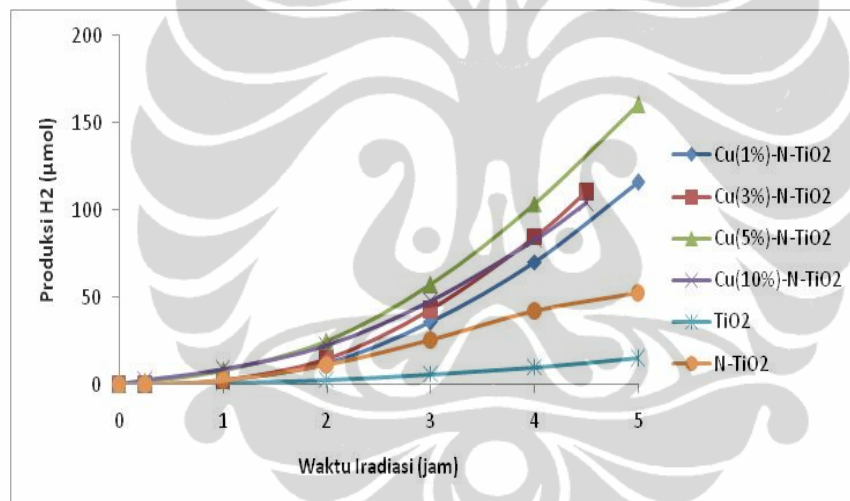
Anpo (Anpo, 2003) menggunakan sinar *Electron Spin Resonance* (ESR) untuk menyelidiki transfer elektron dari TiO<sub>2</sub> menuju partikel Pt. Ditemukan bahwa signal Ti<sup>3+</sup> meningkat seiring waktu iradiasi dan penambahan dari Pt mereduksi jumlah dari Ti<sup>3+</sup>. Pengamatan ini mengindikasikan kehadiran transfer elektron dari TiO<sub>2</sub> menuju partikel Pt. Saat elektron terakumulasi di partikel Pt, level fermi berpindah lebih dekat ke arah pita konduksi dari TiO<sub>2</sub>, yang mengakibatkan level energi yang lebih negatif. Hal ini merupakan sesuatu yang menguntungkan bagi produksi hidrogen. Lebih jauh, partikel platina yang lebih kecil yang terdeposit di permukaan TiO<sub>2</sub> menunjukkan fermi level bergeser ke arah yang lebih negatif. Elektron yang terakumulasi di partikel Pt kemudian dapat ditransfer menuju proton yang teradsorb di permukaan dan mereduksi proton menjadi molekul hidrogen. Oleh karena itu, keberadaan dopan Pt dapat meningkatkan transfer elektron, yang pada akhirnya berhasil meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Dari gambar 4.13 terlihat bahwa adanya dopan platina memberikan hasil yang sangat signifikan pada aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen. Bila

keberadaan dopan N hanya mampu meningkatkan produksi hidrogen 4 kali, maka keberadaan dopan Pt dan N dalam TiO<sub>2</sub> mampu meningkatkan produksi hidrogen dari campuran gliserol dan air sampai 34 kali.

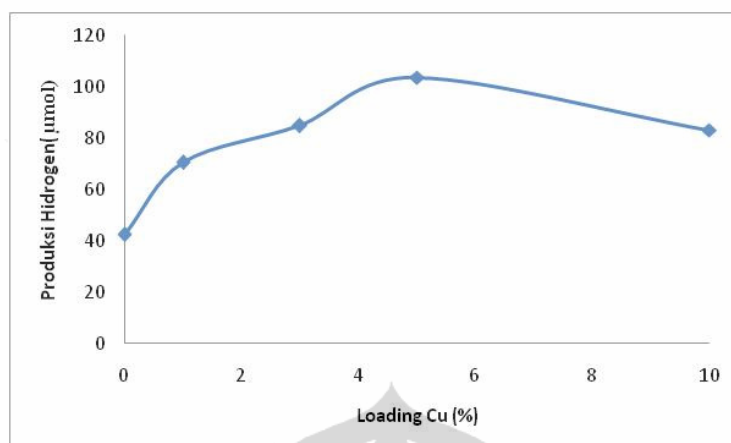
#### 4.2.3. Pengaruh Dopan Cu

Pengaruh keberadaan dopan Cu dalam N-TiO<sub>2</sub> diamati dengan dengan membandingkan aktivitas fotokatalis Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Cu dengan aktivitas TiO<sub>2</sub> dan N-TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air. Massa fotokatalis yang digunakan masing-masing adalah 0,5 gram, volume campuran gliserol-air adalah 500 mL dengan konsentrasi gliserol 10%, serta waktu pengujian selama 5 jam. Hasil pengujian dapat dilihat pada gambar 4.16 berikut.



**Gambar 4.16.** Pengaruh Dopan Cu dengan berbagai konsentrasi loading Cu terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Pengujian produksi hidrogen untuk Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai variasi loading Cu dengan iradiasi sinar tampak memberikan hasil produksi paling optimal pada loading Cu 5 % yaitu hingga 103,6 µmol. Gambar 4.17 berikut menunjukkan pengaruh konsentrasi loading Cu terhadap produksi hidrogen dari gliserol dan air. Terlihat bahwadiperoleh kondisi optimalnya pada loading 5% Cu.



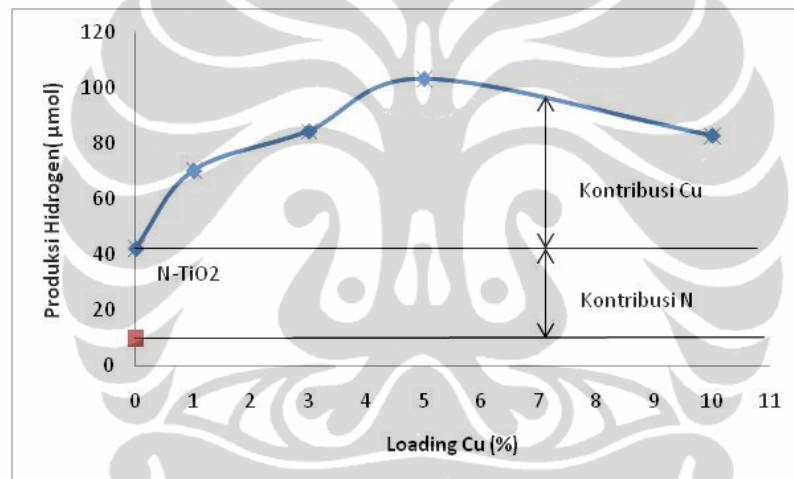
**Gambar 4.17.** Pengaruh loading Dopan Cu terhadap Kinerja  $\text{TiO}_2$  dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Dari tabel 4.9 diperoleh *energy band gap*  $\text{Cu-N-TiO}_2$  mengalami penurunan dibandingkan dengan  $\text{N-TiO}_2$  yang besarnya 2,91 eV, apalagi dibandingkan dengan *energy band gap*  $\text{TiO}_2$  yang besarnya 3,28 eV. Hal ini menyebabkan katalis  $\text{Cu-N-TiO}_2$  dapat bekerja dengan baik pada cahaya tampak. *Energy band gap* dari  $\text{Cu-N-TiO}_2$  dengan berbagai konsentrasi loading Cu adalah sama yaitu sebesar 2,47 eV. Dari karakterisasi SEM-EDS pada gambar 4.3 dan tabel 4.3 terlihat konsentrasi N terbesar terdapat dalam katalis dengan loading Cu 5% yaitu 9,40 %. Sementara dari hasil karakterisasi XRD untuk berbagai loading Cu pada tabel 4.6 dapat diketahui bahwa ukuran kristal Cu berkisar antara 17,61 nm sampai 22,64 nm.

Dari hasil karakterisasi, terlihat katalis dengan loading Cu 5% memiliki beberapa keunggulan dibanding dengan konsentrasi Cu yang lain. Dari hasil SEM-EDS terlihat bahwa untuk loading Cu 5% memiliki kandungan dopan N yang paling tinggi yaitu 9,4 %, sementara untuk loading Cu konsentrasi yang lain maksimal hanya mengandung dopan N sebesar 7,37%. Berkaitan dengan ukuran kristal, loading Cu 5% memiliki kristal terkecil dibanding dengan loading Cu yang lain yaitu sebesar 17,61 nm. Hanya saja perbedaan ukuran kristal yang tidak terlalu signifikan diduga tidak banyak memberi kontribusi dalam menaikkan kinerja katalis. Dengan beberapa keunggulan ini diduga turut menyebabkan loading Cu dengan konsentrasi 5% paling optimal untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air dibandingkan dengan konsentrasi loading Cu yang lain.



Menurut Jinlong, dopan logam M memiliki dosis optimal dimana jika dopan M disisipkan ke dalam sistem N-TiO<sub>2</sub> di bawah dosis optimalnya, ion dopan tersebut dapat berfungsi sebagai pusat separasi elektron-hole sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Sebaliknya, ketika jumlah dopan M melebihi jumlah dosis optimumnya, ion dopan tersebut akan berfungsi sebagai pusat rekombinasi sehingga akan sangat merugikan dari aspek aktivitas fotokatalitik (Jinlong, 2010). Disimpulkan bahwa dosis optimal untuk Cu-N-TiO<sub>2</sub> adalah pada loading Cu 5%. Hasil ini berbeda dengan yang diperoleh Lalitha K. *et al.* (Lalitha K., 2010) yang mendapatkan konsentrasi loading Cu yang optimal adalah pada 0,5%, namun katalis yang disintesis adalah CuO-TiO<sub>2</sub> tanpa dengan dopan nitrogen.



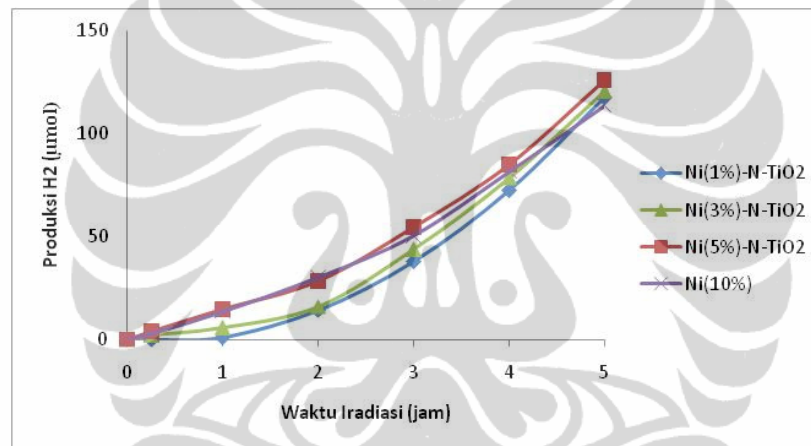
**Gambar 4.18.** Kontribusi Dopan N dan Cu dari katalis dalam memproduksi Hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak ( $V_{\text{campuran}} = 500\text{mL}$ , Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Seperti halnya pada dopan Pt, kenaikan produksi hidrogen dari Cu-N-TiO<sub>2</sub> pada campuran gliserol dan air merupakan gabungan dari pengaruh dopan N dan dopan Cu terhadap katalis TiO<sub>2</sub>, sebagaimana terlihat dalam gambar 4.18. Tampak bahwa kontribusi Cu cukup signifikan, dimana keberadaan dopan N hanya mampu meningkatkan produksi hidrogen 4 kali sedangkan keberadaan Cu dan N mampu meningkatkan produksi hidrogen sampai 10 kali. Peningkatan produksi hidrogen ini sama dengan yang diperoleh dalam percobaan Wu *et al.* (Wu, 2004), yang mendeposit Cu pada permukaan TiO<sub>2</sub> terbukti dapat meningkatkan produksi hidrogen hingga 10 kali

lipat dengan tanpa penambahan Cu. Hanya saja katalis yang disintesis tanpa dengan dopan N.

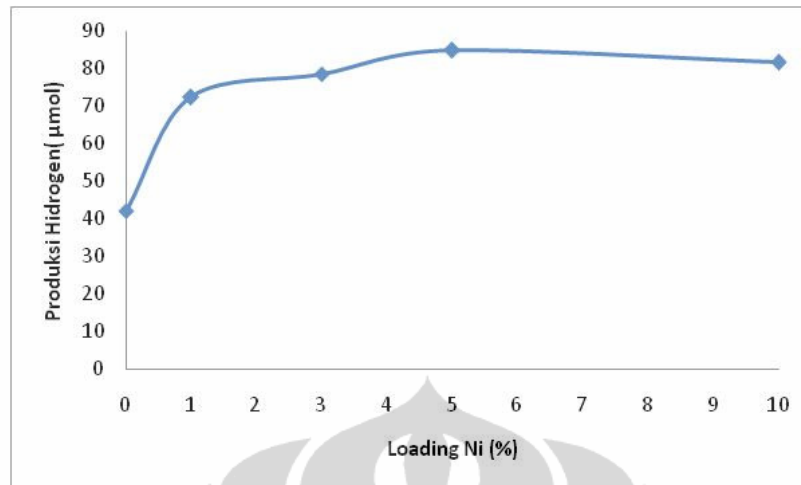
#### 4.2.4. Pengaruh Dopan Ni Terhadap Kinerja Katalis

Pengaruh keberadaan dopan Ni dalam N-TiO<sub>2</sub> diamati dengan dengan membandingkan aktivitas fotokatalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Ni dengan aktivitas TiO<sub>2</sub> dan N-TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air. Massa fotokatalis yang digunakan masing-masing adalah 0,5 gram, volume campuran gliserol-air adalah 500 mL dengan konsentrasi gliserol 10%, serta waktu pengujian selama 5 jam.



**Gambar 4.19.** Pengaruh Dopan Ni dengan berbagai konsentrasi loading Ni terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Pengujian produksi hidrogen untuk Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai variasi loading Ni dengan iradiasi sinar tampak memberikan hasil produksi paling optimal selama 4 jam reaksi pada loading Ni 5% yaitu sebesar 109 µmol, seperti terlihat pada gambar 4.20 berikut ini.



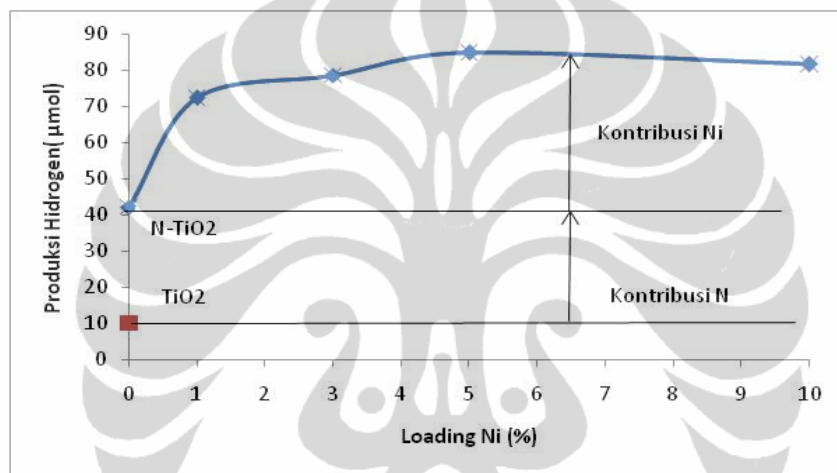
**Gambar 4.20.** Pengaruh loading Dopan Ni terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = Visible, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Dari tabel 4.7 terlihat bahwa *energy band gap* Ni-N-TiO<sub>2</sub> mengalami penurunan dibandingkan dengan N-TiO<sub>2</sub> yang besarnya 2,91 eV, apalagi dibandingkan dengan *energy band gap* TiO<sub>2</sub> yang besarnya 3,28 eV. Sebagaimana pada katalis Cu-N-TiO<sub>2</sub>, hal ini juga menyebabkan katalis Ni-N-TiO<sub>2</sub> dapat bekerja pada cahaya tampak. *Energy band gap* dari Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi loading Ni adalah sama yaitu sebesar 2,47 eV. Dari hasil karakterisasi terlihat katalis dengan loading Ni 5% memiliki keunggulan dibanding dengan konsentrasi Ni yang lain. Dari hasil SEM-EDS pada gambar 4.4 dan tabel 4.3 terlihat konsentrasi N terbesar terdapat dalam katalis dengan loading Ni 5% yaitu 7,30 %, sementara untuk loading Ni konsentrasi yang lain maksimal hanya mengandung dopan N sebesar 4,28%. Dengan keunggulan ini diduga menyebabkan loading Ni dengan konsentrasi 5% paling optimal untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air dibandingkan konsentrasi loading Ni yang lain.

Menurut Jinlong, dopan logam M memiliki dosis optimal dimana jika dopan M disisipkan ke dalam sistem N-TiO<sub>2</sub> di bawah dosis optimalnya, ion dopan tersebut dapat berfungsi sebagai pusat separasi elektron-hole sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Sebaliknya, ketika jumlah dopan M melebihi jumlah dosis optimumnya, ion dopan tersebut akan berfungsi sebagai pusat rekombinasi sehingga akan sangat merugikan

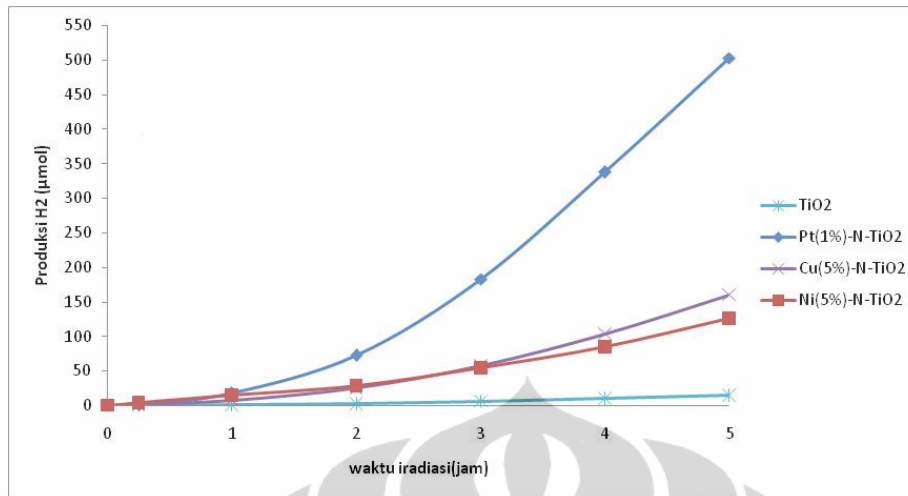
dari aspek aktivitas fotokatalitik (Jinlong, 2010). Disimpulkan bahwa dosis optimal untuk Ni-N-TiO<sub>2</sub> adalah pada loading Ni 5%.

Seperti halnya pada dopan Pt dan Cu, kenaikan produksi hidrogen dari Ni-N-TiO<sub>2</sub> pada campuran gliserol dan air merupakan gabungan dari pengaruh antara dopan N dan dopan Ni terhadap katalis TiO<sub>2</sub>, sebagaimana terlihat dalam gambar 4.21. Tampak bahwa kontribusi Ni cukup signifikan, dimana keberadaan dopan N hanya mampu menaikkan produksi hidrogen 4 kali sedangkan keberadaan Ni dan N mampu menaikkan produksi hidrogen sampai 8 kali.



**Gambar 4.21.** Kontribusi Dopan N dan Ni dari katalis dalam memproduksi Hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak ( $V_{\text{campuran}} = 500\text{mL}$ , Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Secara umum, aktivitas fotokatalitik komposit M-N-TiO<sub>2</sub> menunjukkan aktivitas fotokatalitik sinar tampak yang lebih tinggi relatif terhadap TiO<sub>2</sub> maupun N-TiO<sub>2</sub> dalam aplikasinya untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air, seperti terlihat pada gambar berikut.



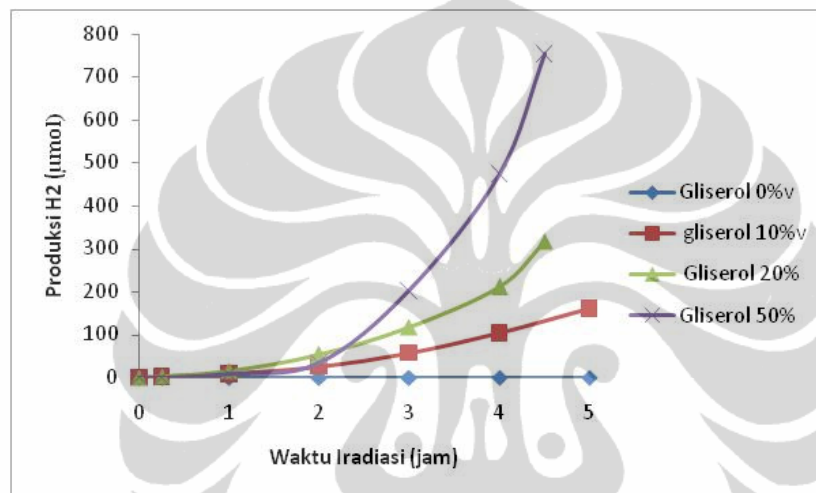
**Gambar 4.22.** Pengaruh Dopan Pt, Cu dan Ni pada loading optimal terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

Terlihat bahwa katalis dengan loading 5% Cu maupun 5% Ni, menghasilkan produksi hidrogen yang lebih tinggi, namun masih jauh dibawah aktivitas katalis TiO<sub>2</sub> dengan loading Pt(1%). Bila dopan Ni dan N hanya mampu meningkatkan kinerja katalis TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air 8 kali dan dopan Cu dan N meningkatkan kinerja 10 kali, maka dopan Pt dan N mampu meningkatkan kinerja katalis sampai 34 kali.

Dilihat dari perspektif termodinamika, kemampuan dopan logam sebagai *electron trapper* terhadap suatu semikonduktor dapat berlangsung apabila potensial reduksi dari logam tersebut lebih positif dari pada pita konduksi dari semikonduktor tersebut (Chiang, 2002). Makin besar potensial reduksi makin efektif kemampuannya sebagai *electron trapper*. Pt memiliki potensial reduksi yang sangat besar yaitu sebesar 1,20 V sedangkan Cu memiliki potensial reduksi yang relatif kecil yaitu 0,34 V (Anonym, 2009). Bahkan Ni memiliki potensial reduksi negatif -0,25 V, sehingga kurang berfungsi baik sebagai *electron trapper*. Hal inilah yang menyebabkan kinerja katalis Pt-N-TiO<sub>2</sub> dalam produksi hidrogen dari gliserol dan air paling tinggi dibandingkan Cu-N-TiO<sub>2</sub> dan Ni-N-TiO<sub>2</sub> dan kinerja Cu-N-TiO<sub>2</sub> lebih tinggi dibandingkan Ni-N-TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.5. Pengaruh Konsentrasi Gliserol Terhadap Kinerja Katalis

Pengaruh konsentrasi gliserol diamati dari hasil pengujian produksi hidrogen dengan variasi konsentrasi gliserol dalam campuran air-gliserol sebesar 10%, 20% dan 50% volume. Volume campuran untuk setiap variasi adalah 500 mL dan katalis yang digunakan adalah 0,5 gram serta iradiasi menggunakan sinar tampak. Pengujian ini menggunakan fotokatalis Cu(5%)-N-TiO<sub>2</sub>. Adapun hasil pengujian dapat dilihat pada gambar 4.23 berikut.



**Gambar 4. 23** Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Produksi Hidrogen (Vcampuran = 500 mL, Katalis = 0,5 gram Cu(5%)-N-TiO<sub>2</sub>, Sumber Foton: Visible)

Berdasarkan gambar 4.23, dapat dilihat bahwa konsentrasi gliserol yang paling tinggi dalam produksi hidrogen adalah konsentrasi gliserol 50% volume. Kemudian disusul oleh konsentrasi gliserol 20% volume dan 10% volume. Setelah 4 jam reaksi, masing-masing konsentrasi dapat memproduksi hidrogen hingga 473 µmol, 212 µmol dan 57 µmol. Dapat disimpulkan untuk rentang konsentrasi gliserol hingga 50% volume, jumlah hidrogen yang terbentuk sebanding dengan jumlah gliserol yang dicampur dalam air. Dimana tren data memperlihatkan bahwa produksi hidrogen setiap jam terus meningkat.

Dari gambar tersebut, dapat dilihat pula bahwa untuk reaksi *water splitting* tanpa menggunakan sacrificial agent (konsentrasi gliserol 0%), tidak terbentuk hidrogen sama

sekali. Hal ini disebabkan oleh terjadinya rekombinasi di permukaan fotokatalis antara elektron dan *hole* yang telah tereksitasi oleh energi foton.

Menurut Abe *et al.* (2003), reaksi pembentukan hidrogen dengan TiO<sub>2</sub> dari air tanpa menggunakan *sacrificial agent* tidak dapat memisahkan air menjadi H<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub>. Hal ini disebabkan oleh sebagian besar *hole* yang terbentuk dari eksitasi oleh energi foton akan bereaksi balik dengan elektron yang tereksitasi (reaksi rekombinasi) sehingga waktu keberadaan elektron pada permukaan katalis menjadi sangat pendek. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua fotokatalis tersebut tidak dapat menghasilkan hidrogen pada saat diuji pada air murni. Selanjutnya akan dibahas pengaruh penambahan gliserol dalam reaktan dalam memproduksi hidrogen secara fotokatalitik.

Peranan keberadaan gliserol dalam reaksi *water splitting* secara fotokatalitik dapat dilihat dalam dua aspek. Dalam satu sisi, gliserol merupakan reaktan yang bereaksi dengan air yang memberikan produk hidrogen dan karbon dioksida, seperti yang ada pada reaksi *steam reforming* pada umumnya. Di lain pihak, gliserol bertindak sebagai *sacrificial agent* dalam reaksi fotokatalitik *water splitting*.

Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan, didapatkan bahwa semakin besar konsentrasi gliserol dalam campuran, maka hidrogen yang terproduksi juga semakin bertambah banyak. Hal ini dikarenakan di dalam campuran reaktan semakin banyak jumlah molekul gliserol yang dapat digunakan untuk bereaksi dengan air secara fotokatalitik. Selain itu dilihat fungsinya sebagai *sacrificial agent*, peningkatan konsentrasi gliserol akan menambah jumlah *elektron donor* yang dapat dioksidasi oleh *hole*.

*Hole*, yang bersama dengan elektron merupakan hasil eksitasi fotokatalis dari energi foton, akan terokupasi untuk mengoksidasi gliserol, dan electron akan lebih bebas untuk mereduksi air. Kedua reaksi tersebut, baik reduksi maupun oksidasi, berkontribusi secara langsung dalam memproduksi hidrogen. Terokupasinya elektron dan *hole* untuk melakukan reaksi reduksi dan oksidasi ini akan memperkecil frekuensi terjadinya rekombinasi di permukaan antara elektron dan *hole*, sehingga reaksi rekombinasi antara *hole* dengan elektron dapat diminimalisasi.

Ditinjau dari mekanisme reaksi fotokatalitik, seperti yang telah dijelaskan pada subbab 2.4, reaksi fotokatalitik antara gliserol dan air dapat menghasilkan hidrogen lebih banyak dibandingkan dengan menggunakan air saja. Hal ini disebabkan oleh oksidasi gliserol oleh hole membentuk beberapa senyawa intermediet yang diikuti dengan pembentukan produk samping berupa gas hidrogen. Reaksi pembentukan intermediet yang juga menghasilkan produk samping berupa gas hidrogen dapat dilihat lebih jelas pada subbab tersebut. Namun dalam penelitian ini, hidrogen hasil samping tersebut tidak diidentifikasi secara terpisah.

#### 4.3. Prospek Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air Secara Fotokatalitik

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan pada subbab-subbab sebelumnya, terlihat bahwa fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi dengan pemberian dopan N, Pt, Cu dan Ni dapat meningkatkan produksi hidrogen dari gliserol dan air pada sinar tampak dengan cukup baik. Hasil terbaik dicapai oleh dopan Pt yang mencapai 34 kali, namun dalam penggunaan skala yang lebih besar, disamping dipertimbangkan kemampuan dari dopan untuk meningkatkan produksi hidrogen dari gliserol dan air, perlu juga dipertimbangkan faktor ekonominya. Tabel berikut menunjukkan harga dari masing-masing bahan untuk Pt, Cu dan Ni.

**Tabel 4.11.** Daftar Harga dari Precursor Pt, Cu dan Ni dari produsen bahan kimia (Merck, 2110).

Precursor	Faktor Peningkatan Produksi $\text{H}_2$ dibandingkan $\text{TiO}_2$	Harga pergram (Rp)	Harga dopan yang dibutuhkan (Rp)
1. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34	2.180.000	29.000
2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	2.720	260
3. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	4.912	605

Terlihat bahwa harga dopan yang dibutuhkan untuk produksi hidrogen dari precursor Pt dibandingkan dengan precursor Cu sebesar 112 kali, sedangkan faktor peningkatan produksi  $\text{H}_2$  dari Pt dibandingkan Cu hanya sebesar 3,4 kali. Karena itu untuk skala yang luas, penggunaan dopan Cu menjadi pertimbangan utama untuk menggantikan dopan Pt dalam upaya peningkatan produksi hidrogen dari gliserol dan air.



Walaupun *yield* produksi hidrogen secara fotokatalitik terbilang rendah, yakni sekitar 0,01%, jika dibandingkan dengan metode produksi hidrogen secara *steam reforming*, namun kebutuhan panas reaksi secara fotokatalitik jauh lebih kecil karena hanya memanfaatkan sinar tampak, yang merupakan komponen terbesar dalam sinar matahari. Oleh karena itu, biaya produksi menjadi jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan metode *steam reforming*. Selain itu, melihat banyaknya penelitian yang dilakukan untuk memaksimalkan potensi produksi hidrogen secara fotokatalitik dari gliserol dan air, maka prospek aplikasi dalam skala besar dapat dikatakan potensial.

