



UNIVERSITAS INDONESIA

**UJI KINERJA KOMPOSIT Pt-N-TiO₂ NANOTUBES YANG
DIAKTIVASI SINAR TAMPAK UNTUK PRODUKSI
HIDROGEN DARI AIR DAN GLISEROL**

SKRIPSI

VALENTINA

0706270112

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM SARJANA**

DEPOK

JUNI 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

**UJI KINERJA KOMPOSIT Pt-N-TiO₂ NANOTUBES YANG
DIAKTIVASI SINAR TAMPAK UNTUK PRODUKSI
HIDROGEN DARI AIR DAN GLISEROL**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

VALENTINA

0706270112

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM SARJANA
DEPOK
JUNI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Valentina
NPM : 0706270112
Tanda Tangan : 
Tanggal : 28 Juni 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh:

Nama : Valentina
NPM : 0706270112
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotubes yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Slamet, MT. ()
Penguji : Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD. ()
Penguji : Ir. Setiadi, M.Eng ()
Penguji : Ir. Praswasti PDK Wulan, MT. ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 28 Juni 2011

KATA PENGANTAR

Pertama-tama, puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang telah mendampingi penulis dalam pembuatan makalah skripsi ini. Berkat penyertaan-Nya, penulis dapat menyelesaikan makalah skripsi dengan judul **“Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotubes yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol”** untuk memenuhi tugas skripsi. Secara khusus dan mendalam penulis ingin pula mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Ir. Slamet, MT. yang selalu sabar dan bersedia meluangkan waktu, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan mengarahkan penyelesaian makalah skripsi ini. Pada kesempatan ini, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI;
2. Ibunda dan keluarga yang selalu mendukung dan memfasilitasi segala hal secara spiritual, moral, dan material;
3. Wanizal, Eko Anjang B, dan Jajat Sudrajat sebagai penanggung jawab laboratorium yang selalu mendampingi selama penelitian;
4. Saudari Indar Kustiningsih, Saudara Agus Salim, Saudari Anny, dan Saudara Bugi Setiadi yang telah banyak membantu dalam pengembangan wawasan secara teoritis dan teknis;
5. Saudari Ikha Muliawati, Saudara Edi Suhendra, dan Saudari Winda Saragih sebagai sesama rekan dalam penelitian mengenai fotokatalisis;
6. Angela, Cynthia, David, Erica, Hendro, Humala, Kevin, dan Rudy yang setia memberikan dukungan dan doa.

Terima kasih atas dukungan dan bantuan yang telah diberikan. Semoga tulisan ini bermanfaat bagi pembaca dan memberikan manfaat bagi dunia pendidikan dan ilmu pengetahuan.

Depok, 30 Juni 2011

Valentina

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Valentina
NPM : 0706270112
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Fakultas Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

“Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotubes yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol”

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 30 Juni 2011

Yang menvatakan



(Valentina)

ABSTRAK

Nama : Valentina
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ *Nanotubes* yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol

Telah diteliti pengaruh modifikasi fotokatalis TiO₂ Degussa P-25 dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air. Modifikasi yang dilakukan berupa perubahan morfologi menjadi *nanotubes*, pemberian dopan Pt, dopan N, dan penumbuhan fasa kristalin masing-masing melalui perlakuan hidrothermal (130°C, 12 jam), *photo-assisted deposition*, impregnasi dan kalsinasi 500°C selama 1 jam. Analisa SEM-EDS dan XRD menunjukkan bahwa katalis Pt-N-TiO₂ *nanotubes* dengan tingkat kristalinitas dengan fasa anatase menyerupai TiO₂ Degussa P-25. Berdasarkan uji kinerja fotokatalis di bawah sinar tampak, konsentrasi gliserol yang paling optimal adalah 50%. Morfologi *nanotubes*, dopan N, dopan Pt, dan dopan Pt dan N masing-masing memberikan kenaikan total produksi hidrogen sebanyak 2; 3; 11; dan 13,5 kali secara berurutan dibandingkan TiO₂ Degussa P25.

Kata kunci: air, fotokatalisis, gliserol, hidrogen, *nanotubes*, nitrogen, platina, TiO₂

ABSTRACT

Name : Valentina
Study Program : Chemical Engineering
Title : Performance Test of Pt-N-TiO₂ *Nanotubes* Composite
Activated by Visible Light for Hydrogen Generation
from Water and Glycerol

The effects of modified TiO₂ Degussa P-25 in hydrogen generation from water and glycerol have been observed. The photocatalyst was formed to nanotubes, doped with Pt, doped with N and crystallized each by hydrothermal treatment (130°C, 12 hours), photo-assisted deposition, impregnation, and calcination (500°C) respectively. Result of SEM-EDS and XRD show that Pt-N-TiO₂ nanotubes composite crystallinity with anatase phase similar to TiO₂ Degussa P-25 was successfully obtained. The effects of glycerol and water composition have also been observed under visible light resulting 50% of glycerol as the optimum concentration. Nanotubes morphology, N doped, Pt doped, and Pt-N doped catalyst increase the hydrogen production each by 2, 3, 11, and 13.5 times respectively compare to TiO₂ Degussa P-25.

Key words: glycerol, hydrogen, nanotubes, nitrogen, photocatalysis, platina, TiO₂, water

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Sistematika Penulisan	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Prinsip dasar fotokatalis dalam produksi hidrogen dari gliserol dan air.....	6
2.2 Tinjauan Termodinamika untuk Reaksi Fotokatalitik Heterogen.....	8
2.3 Usaha-Usaha untuk Meningkatkan Aktivitas Fotokatalisis untuk Produksi Hidrogen di Bawah Sinar Tampak	10
2.3.1 Penggunaan Dopan Anion	10
2.3.2 Deposisi Logam Mulia	12
2.4 Pembentukan Nanomaterial Menjadi <i>Nanotubes</i>	13
2.5 Karakterisasi Katalis	15
2.5.1 Karakterisasi XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	15
2.5.2 Karakterisasi SEM.....	17
BAB 3 METODE PENELITIAN.....	21
3.1 Diagram Penelitian Keseluruhan.....	21
3.2 Alat dan Bahan Penelitian.....	21
3.2.1 Peralatan Sintesis Fotokatalis	21
3.2.2 Peralatan Karakterisasi Fotokatalis	21
3.2.3 Peralatan Uji Kinerja Fotokatalis dan Analisa Produk.....	21
3.2.4 Bahan Sintesis Fotokatalis.....	21
3.2.5 Bahan Uji Kinerja Fotokatalis	21
3.3 Prosedur Penelitian.....	22
3.3.1 Sintesis Fotokatalis	22
3.3.2 Uji Kinerja Fotokatalis	25
3.3.3 Karakterisasi Fotokatalis	27
3.4 Variabel Penelitian	27
3.5 Teknik Pengolahan dan Analisis Data	28
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	29

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Katalis	29
4.1.1 Karakterisasi SEM/EDS	29
4.1.2 Karakterisasi XRD.....	35
4.2 Uji Kinerja.....	38
4.2.1 Pengaruh Konsentrasi Gliserol Terhadap Kinerja Katalis.....	38
4.2.2 Pengaruh Suhu Terhadap Kinerja Katalis	42
4.2.3 Pengaruh Morfologi <i>Nanotubes</i> Terhadap Kinerja Katalis	45
4.2.4 Pengaruh Dopan N Terhadap Kinerja Katalis	49
4.2.5 Pengaruh Dopan Pt Terhadap Kinerja Katalis.....	52
4.2.6 Pengaruh Dopan Pt dan N Terhadap Kinerja Katalis	55
BAB V KESIMPULAN	59
DAFTAR REFERENSI	60
LAMPIRAN.....	66



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Prinsip dasar reaksi untuk <i>water splitting</i> dengan mekanisme fotokatalisis	7
Gambar 2. 2 <i>Band Gap</i> Minimal untuk <i>Water-Splitting</i>	9
Gambar 2. 3 Struktur Interaksi antara Atom Au dan Atom N pada Permukaan TiO ₂ Rutile	12
Gambar 2. 4 Mekanisme Degradasi Polutan Organik pada Au/N-TiO ₂	13
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian Keseluruhan	21
Gambar 3. 2 Diagram Alir Tahap Sintesis Fotokatalis TiO ₂ <i>Nanotube</i>	22
Gambar 3. 3 Skema Alat <i>Autoclave</i> untuk Proses <i>Hydrothermal</i> TiO ₂	23
Gambar 3. 4 Diagram Alir Pemberian Dopan Pt	24
Gambar 3. 5 Diagram Alir Pemberian Dopan N.....	25
Gambar 3. 6 Reaktor dan Kotak Uji untuk Pengujian Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air.....	27
Gambar 4. 1 Hasil SEM Morfologi TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	30
Gambar 4. 2 Hasil SEM Morfologi Pt-N-TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	33
Gambar 4. 3 Hasil Karakterisasi XRD	35
Gambar 4. 4 Hasil Karakterisasi XRD	37
Gambar 4. 5 Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Total Produksi Hidrogen	39
Gambar 4. 6 Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen	40
Gambar 4. 7 Pengaruh Konsentrasi Gliserol terhadap Total Produksi Hidrogen .	41
Gambar 4. 8 Pengaruh Suhu terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen pada Berbagai Konsentrasi Gliserol	43
Gambar 4. 9 Profil Kenaikan suhu Terhadap Waktu Iradiasi	43
Gambar 4. 10 Pembagian Dua Daerah Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Suhu	44
Gambar 4. 11 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi Fotokatalis TiO ₂	46
Gambar 4. 12 Profil Laju Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi Fotokatalis TiO ₂	46
Gambar 4. 13 Pengaruh Suhu terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen pada Morfologi Katalis yang Berbeda	48
Gambar 4. 14 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO ₂	49
Gambar 4. 15 Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO ₂	50
Gambar 4. 16 Struktur Pita dari Semikonduktor dengan Dopan Anion dan Tanpa Dopan Anion menggunakan Iradiasi Cahaya Tampak dan UV	52
Gambar 4. 17 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO ₂	53

Gambar 4. 18 Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO ₂	54
Gambar 4. 19 Mekanisme Fotokatalitik pada Permukaan Semikonduktor TiO ₂ dengan dopan Pt Menggunakan Etanol sebagai <i>Sacrificial Agent</i> .	54
Gambar 4. 20 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO ₂	56
Gambar 4. 21 Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO ₂	56
Gambar 4.22 Perbandingan Total Produksi Hidrogen	59



DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Perbandingan Berbagai Metode Sintesis TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	14
Tabel 4. 1 Kelebihan dan Kekurangan Perlakuan Hidrotermal	31
Tabel 4. 2 Hasil EDS pada TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	32
Tabel 4. 3 Hasil EDS untuk Katalis Pt(1%)-N-TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	34
Tabel 4. 4 Ukuran Kristal, Fraksi Rutile dan Anatase pada Masing-masing Fotokatalis	38
Tabel 4. 5 Total Produksi Hidrogen untuk Masing-masing Konsentrasi Gliserol	41
Tabel 4. 6 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dan Laju Alir Produksi Hidrogen untuk Morfologi Fotokatalis yang Berbeda.....	47
Tabel 4. 7 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dan Laju Alir Produksi Hidrogen untuk Morfologi Fotokatalis yang Berbeda.....	51
Tabel 4. 8 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dan Laju Alir Produksi Hidrogen untuk Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis yang Berbeda.....	57

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Hasil Pengujian Produksi Hidrogen dengan <i>Gas Chromatography</i>	66
Lampiran 2. Data Hasil Karakterisasi SEM-EDS	70
Lampiran 3. Hasil Karakterisasi XRD	72
Lampiran 4. Spesifikasi Lampu untuk Uji Kinerja Produksi Hidrogen.....	76



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Sumber energi konvensional seperti batu bara, minyak, dan gas yang banyak digunakan untuk memenuhi kebutuhan energi dunia mengalami penurunan produksi yang sangat signifikan. Hal ini memicu munculnya tantangan untuk memproduksi bahan bakar alternatif baru. Hidrogen merupakan salah satu pilihan potensial untuk menjawab tantangan tersebut dan dapat menjadi sumber energi utama di masa depan karena bersifat ramah lingkungan (Lin *et al.*, 2009).

Beberapa sumber yang banyak digunakan untuk produksi hidrogen antara lain gas alam, nafta, minyak bumi, biomassa, limbah, batu bara, angin dan nuklir (Navarro *et al.*, 2008). Hingga saat ini sekitar 95% H₂ masih diproduksi dari bahan bakar berbasis fosil melalui proses pirolisis atau steam reforming (Adhikari *et al.*, 2008; Iriundo *et al.*, 2009) dan hanya sekitar 5% yang diproduksi melalui sumber terbarukan yaitu melalui elektrolisis air (Park *et al.*, 2008). Berbagai proses tersebut memiliki sejumlah kelemahan, diantaranya membutuhkan energi yang sangat besar dan menghasilkan banyak gas CO₂ (Wang *et al.*, 2009).

Sebagai jawaban atas kelemahan-kelemahan tersebut, dikembangkan suatu mekanisme produksi hidrogen yang ramah lingkungan yaitu dengan fotokatalisis (Gombac *et al.*, 2009). Metode ini memanfaatkan cahaya matahari untuk mengaktifkan fotokatalis berupa semikonduktor (Wang *et al.*, 2009). Salah satu pemanfaatan mekanisme fotokatalisis ini adalah produksi hidrogen melalui *water photosplitting*.

Berbagai penelitian telah dilakukan dan ditemukan bahwa penggunaan *sacrificial agent* sebagai donor elektron dapat meningkatkan efisiensi proses fotokatalisis. Akan tetapi, perlu dipastikan agar *sacrificial agent* memiliki nilai ekonomis jauh di bawah gas hidrogen yang dapat diproduksi. Salah satu contoh *sacrificial agent* yang dapat digunakan adalah dengan polutan organik sehingga disamping memproduksi hidrogen, sekaligus dapat mereduksi polutan (Li *et al.*, 2001). Salah satu polutan organik yang dapat digunakan sebagai *sacrificial agent* dalam produksi hidrogen dengan fotokatalisis adalah gliserol (Gombac *et al.*,

2009, Li *et al.*, 2009, Bahruji, 2010).

Gliserol merupakan produk samping yang dihasilkan dari produksi biodiesel yaitu sekitar 10% berat biodiesel. Dengan meningkatnya produksi biodiesel di berbagai negara termasuk Indonesia, maka terjadi ketidakseimbangan antara ketersediaan dan pemanfaatan gliserol. Hal ini cenderung menyebabkan gliserol menjadi limbah pabrik biodiesel yang akan menambah beban biaya produksi (Daskalaki *et al.*, 2008). Pemanfaatan gliserol sebagai sumber produksi hidrogen, diharapkan akan mengatasi masalah ini.

Berbagai teknologi konvensional telah dikembangkan untuk mengkonversi senyawa turunan biomassa (termasuk gliserol), diantaranya adalah *steam reforming*, *autothermal reforming*, *liquid reforming* dan pirolisis. Metode-metode ini memiliki banyak kelemahan yaitu selektivitas H₂ yang rendah, perlu energi yang sangat besar atau memerlukan oksigen murni yang mahal (Luo *et al.*, 2009). Salah satu alternatif menghasilkan hidrogen dari gliserol adalah dengan metode fotokatalisis.

Proses fotokatalisis yang memanfaatkan energi foton (bukan energi termal) dan fotokatalis TiO₂ sangat potensial diaplikasikan untuk mengkonversi gliserol dan air menjadi hidrogen secara efektif. TiO₂ banyak digunakan karena sifat-sifatnya yang inert, stabil dan relatif murah (Gombac *et al.*, 2009). Reaksi fotokatalisis di permukaan TiO₂ dapat menghasilkan pasangan elektron (e⁻) dan *hole* (h⁺). Elektron akan mereduksi air menjadi H₂ (*water splitting*) dan *hole* akan mengoksidasi gliserol. Kedua proses tersebut (oksidasi-reduksi) akan bersinergi dalam menghasilkan hidrogen secara lebih efektif (Salim, 2011).

Akan tetapi, fotokatalis TiO₂ umumnya tidak aktif di bawah sinar tampak. Hal ini dikarenakan besarnya celah pita energi (3,2 eV) yang hanya dapat diaktifkan dengan sinar UV (3-4% dari sinar matahari) (Navarro *et al.*, 2009). Untuk mengatasi permasalahan ini, maka dilakukan banyak studi dan modifikasi agar TiO₂ sensitif di bawah cahaya tampak (Hennek, 2007). Huang (2007) telah membuktikan bahwa fotokatalis TiO₂ yang didopan dengan N dapat disintesis dan berhasil mendegradasi polutan organik dalam air dibawah sinar tampak secara efektif.

Memberikan dopan N ternyata menimbulkan beberapa masalah, diantaranya ketidakstabilan spesies N setelah proses fotokatalisis dan kemampuan oksidasi fotokatalis yang rendah (Zhang, 2010). Zhang (2010) melaporkan bahwa modifikasi lebih lanjut pada N-TiO₂ dapat dilakukan yaitu dengan penambahan ion logam yang dapat mengatasi permasalahan pada TiO₂ yang diberikan dopan N.

Keberadaan partikel logam seperti Pt, Au, Pd, Ni, Cu, atau Ag pada permukaan TiO₂ dapat mencegah terjadinya rekombinasi sehingga meningkatkan efisiensi reaksi fotokatalisis (Gombac *et al.*, 2009). Dopan berupa logam mulia juga dapat meningkatkan stabilitas N dalam fotokatalis (Zhang, 2010). Selain itu, Li *et al.* (2009) menyatakan bahwa fotokatalis Pt-TiO₂ menunjukkan hasil yang sangat baik untuk produksi H₂ dari campuran air dan gliserol.

Modifikasi lainnya yang dapat dilakukan adalah dengan mengubah morfologi TiO₂ menjadi nanotubes yang bertujuan meningkatkan kereaktifan fotokatalis karena bertambahnya luas permukaan dan peningkatan konsentrasi dopan yang dapat disusupkan (Burda *et al.*, 2003).

Modifikasi fotokatalis berupa pemberian dopan N dan Pt telah dilakukan oleh Lin *et al.* (2009). Penelitian ini menggunakan katalis berupa Pt/TiO_{2-x}N_x dan *sacrificial agent* metanol untuk produksi hidrogen dari air di bawah sinar tampak. Akan tetapi, fotokatalis tidak dibentuk *nanotubes* dan menggunakan metode preparasi katalis yang sulit. Selain itu, penggunaan metanol sebagai *sacrificial agent* sangat merugikan karena metanol bernilai ekonomis tinggi dan banyak digunakan dalam industri.

Pada penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya, Anny (2010), ditemukan beberapa permasalahan. Pertama, *nanotubes* yang terbentuk kurang sempurna di mana fotokatalis terbentuk menjadi tabung-tabung pendek yang terpotong-potong. Hal ini disebabkan perlakuan ultrasonikasi yang terlalu lama, yaitu 15 menit, sehingga partikel menjadi terpecah-pecah. Kedua, tidak diperolehnya hasil akhir komposit TiO₂ dopan N dan Pt yang stabil. Setelah dopan Pt, katalis N-TiO₂ kurang aktif di bawah sinar tampak karena terjadi *leaching* pada dopan Nitrogen (Anny, 2010) yang disebabkan ketidakstabilan spesies N.

Berdasarkan penelitian pembuatan TiO₂ *nanotubes* yang dilakukan oleh peneliti lain, ditemukan bahwa waktu ultrasonikasi yang optimal adalah 10 menit.

Nanotube yang terbentuk sudah baik dan optimal untuk diberikan dopan berupa N dan Pt. Dalam penelitian ini juga dilakukan perubahan dalam metode pemberian dopan. Pemberian dopan logam, yaitu Pt, dilakukan terlebih dahulu dan setelah itu dopan N yang bertujuan untuk menjaga stabilitas dopan N.

1.2 Rumusan Masalah

Penelitian ini dilakukan untuk meneliti sejauh mana pengaruh morfologi katalis *nanotubes*, dopan N dan dopan Pt pada katalis dalam produksi hidrogen dengan metode fotokatalisis di bawah sinar tampak. Selain mengamati kinerja fotokatalis yang telah dimodifikasi, juga diamati pengaruh konsentrasi *sacrificial agent* terhadap jumlah hidrogen yang dihasilkan.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan umum dari penelitian ini ialah meningkatkan produksi hidrogen dari gliserol dan air dibawah sinar tampak dengan fotokatalis berbasis TiO_2 yang telah dimodifikasi. Tujuan khusus dari penelitian ini:

1. Mendapatkan fotokatalis berupa komposit Pt-N- TiO_2 *nanotubes*
2. Memperoleh konsentrasi gliserol yang optimum dalam campuran reaktan untuk produksi hidrogen
3. Mengetahui jenis dopan yang memiliki performa yang paling baik dalam produksi hidrogen dari air dan gliserol

1.4 Batasan Masalah

Berikut ini adalah penjabaran ruang lingkup penelitian ini:

1. Bahan awal (prekursor) TiO_2 yang akan digunakan adalah TiO_2 degussa P-25
2. Bahan lain yang akan digunakan dalam preparasi katalis ialah larutan ammonia terkonsentrasi untuk dopan N dan larutan garam $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ untuk dopan Pt.
3. Metode preparasi katalis *nanotubes* yang digunakan adalah *hydrothermal treatment* dengan penambahan perlakuan ultrasonikasi dan kalsinasi.

4. Tidak dilakukan variasi apapun dalam pembentukan *nanotubes*, melainkan mengadopsi prosedur dari peneliti lainnya yang telah berhasil membentuk *nanotubes* yang optimal.
5. Karakterisasi katalis yang akan dilakukan ialah SEM/EDS, dan XRD.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dilakukan dengan membagi tulisan menjadi tiga bab, yaitu:

BAB 1: PENDAHULUAN

Bab ini berisi latar belakang, perumusan masalah yang dibahas, tujuan dilakukannya penelitian, batasan masalah, serta sistematika penulisan.

BAB 2: TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi penjelasan prinsip dasar fotokatalisis dalam proses produksi hidrogen dari air dan gliserol, tinjauan termodinamika reaksi fotokatalitik heterogen, usaha-usaha meningkatkan aktivitas fotokatalisis di bawah cahaya tampak, pembentukan *nanotubes*, dan karakterisasi katalis.

BAB 3: METODE PENELITIAN

Bab ini berisi tentang diagram alir penelitian, bahan dan peralatan yang digunakan dalam penelitian, prosedur penelitian, variabel penelitian, teknik pengambilan dan pengolahan data.

BAB 4: HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisikan hasil dan pembahasan mengenai karakterisasi fotokatalis dan uji kinerja produksi hidrogen dari fotokatalis yang telah dibuat.

BAB 5: KESIMPULAN

Berisikan kesimpulan dari hasil penelitian dan pembahasan.

DAFTAR PUSTAKA

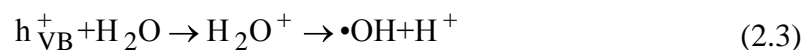
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

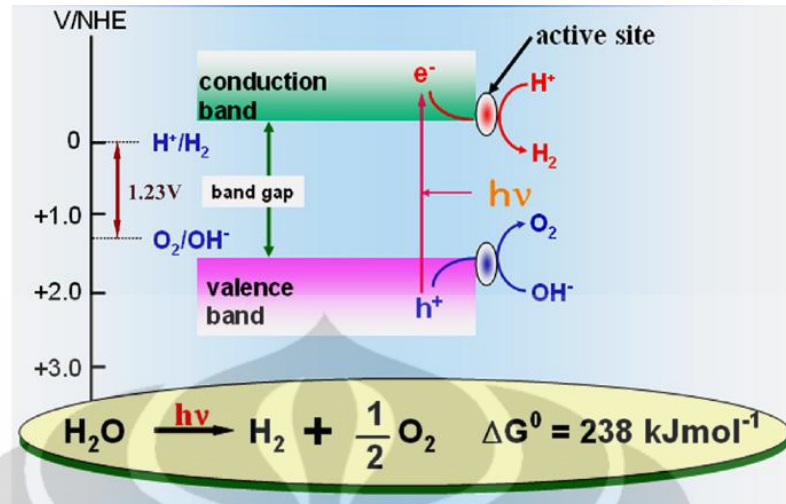
2.1 Prinsip dasar fotokatalis dalam produksi hidrogen dari gliserol dan air

Fotokatalisis merupakan suatu kombinasi proses antara proses fotokimia dan katalisis. Fotokimia adalah proses sintesis atau transformasi secara kimiawi dengan cahaya sebagai pemicu. Katalis atau fotokatalis berfungsi mempercepat terjadinya fotokimia. Suatu bahan dapat dijadikan fotokatalis jika memiliki celah pita energi (*energy bandgap*). Berdasarkan jenis katalis, proses fotokatalitik terdiri dari fotokatalitik homogen dan heterogen.

Produksi hidrogen dari air termasuk fotokatalisis heterogen menggunakan serbuk TiO₂. Fotokatalitik heterogen memanfaatkan bahan semikonduktor serbuk dan dilakukan dalam suspensi. Semikonduktor yang umumnya digunakan adalah tipe *chalconide* (oksida: TiO₂, ZnO, ZrO, atau sulfida: ZnS, CdS).

Mekanisme fotokatalisis untuk produksi hidrogen dari air dan gliserol terdiri dari *photosplitting* air dan *photo steam-reforming*. Untuk *photosplitting*, mekanisme yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 2.1. Proses diawali dengan fotoeksitasi sebagai akibat cahaya yang mengenai bahan semikonduktor. Cahaya yang mengenai bahan semikonduktor ini akan memberikan energi foton untuk mengaktifasi semikonduktor. Proses yang terjadi adalah transfer elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan menghasilkan *hole* (h⁺) pada pita valensi. Kemudian, dilanjutkan dengan oksidasi dan reduksi oleh elektron dan hole pada permukaan semikonduktor. Tahapan reaksi pada proses *photosplitting* air (Bao, 2008):





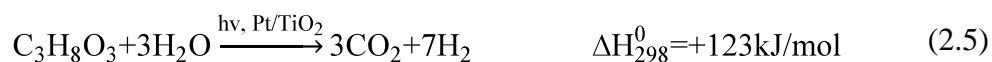
Gambar 2.1 Prinsip dasar reaksi untuk *water splitting* dengan mekanisme fotokatalisis (Bao, 2008)

Menurut Bao (2008), efisiensi *water splitting* ditentukan oleh jarak antar pita energi dan struktur pita energi dan proses transfer elektron. Untuk produksi hidrogen menggunakan semikonduktor yang diaktivasi dengan cahaya tampak, beberapa syarat yang harus diperhatikan antara lain:

1. Celah pita energi harus kurang dari 3,0 eV (4420 nm), namun lebih besar dari 1,23 eV sehubungan dengan potensial reaksi dari mekanisme *water splitting*. Selain itu, pita konduksi dan valensi harus memenuhi persyaratan potensial reduksi dan oksidasi untuk air.
2. Pemisahan muatan yang efisien dan perpindahan elektron dan *hole* yang cepat harus terjadi sehingga tidak terjadi rekombinasi. Struktur kristal, komponen dan kiralinitas sangat mempengaruhi proses yang terjadi. Kristalinitas yang tinggi merupakan persyaratan utama karena berpengaruh dalam hal pusat rekombinasi antara elektron dan *hole*.
3. Elektron dan *hole* yang terpisah berperan sebagai reduktor dan oksidator. Sifat alami permukaan (sisi aktif) dan luas permukaan penting dalam menentukan efisiensi reaksi.

Untuk mencegah terjadinya rekombinasi baik pada elektron dan *hole*, maupun pada H₂ dan O₂ yang terbentuk dari *water photosplitting*, dapat dilakukan

dengan menambahkan *sacrificial agent* yang berfungsi sebagai donor elektron, salah satunya menggunakan senyawa organik yaitu gliserol. Mekanisme reaksinya



Mekanisme reaksi fotokatalisis antara gliserol dan air dalam memproduksi hidrogen (Li, 2009):

- Gliserol akan bereaksi dengan radikal hidroksil membentuk senyawa intermediet:



- Senyawa intermediet tersebut bereaksi dengan air membentuk $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}(\text{OH})_2$ dan $\text{H}\cdot$ sehingga terbentuk hidrogen:



- Senyawa intermediet yang terbentuk ini tidak stabil, dan akan berubah menjadi aldehyd:



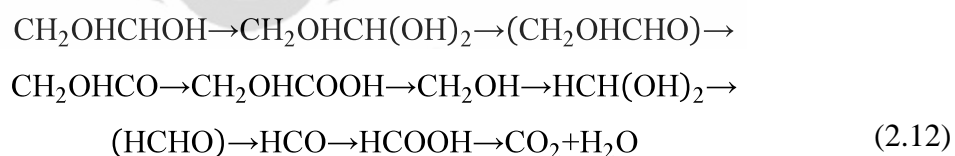
- Radikal $\cdot\text{OH}$ dapat bereaksi terus menerus dengan aldehyd yang terbentuk.



- Gugus karboksil yang terbentuk akan teroksidasi sehingga mengalami dekarboksilasi.



- Senyawa CH_2OHCHOH yang terbentuk akan mengikuti reaksi (2.7), (2.8), (2.9), (2.10) dan (2.11) sehingga terbentuk karbondioksida dan air.



2.2 Tinjauan Termodinamika untuk Reaksi Fotokatalitik Heterogen

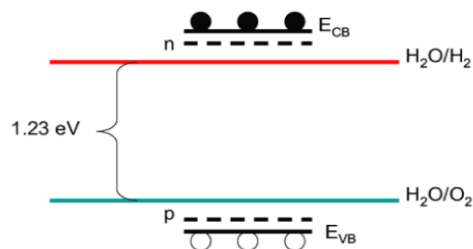
Pada reaksi fotokatalitik heterogen, umumnya terdapat dua jenis reaksi, yaitu *uphill* dan *downhill reaction* (Matsuoka, 2007). Reaksi *downhill* disertai dengan perubahan besar energi bebas Gibbs secara negatif ($\Delta G < 0$), yang berarti reaksi berlangsung spontan. Sebaliknya, *uphill reaction* merupakan reaksi yang

memiliki perubahan energi bebas Gibbs secara positif ($\Delta G > 0$) sehingga reaksi tersebut tidak dapat terjadi secara spontan.

Downhill reaction terjadi ketika energi foton yang diserap oleh suatu fotokatalis secara termodinamik diinduksikan untuk mengoksidasi secara sempurna. Reaksi ini sangat sering digunakan untuk mendegradasi senyawa organik beracun dari udara ataupun air menggunakan fotokatalis semikonduktor padat seperti TiO_2 (Ollis, 1993). Peran fotokatalis yang diiluminasi mempercepat proses oksidasi yang terjadi oleh karena reaksi telah berlangsung (spontan).

Salah satu contoh *uphill reaction* adalah pada proses *water-splitting* dengan ΔG sebesar 237kJ/mol. Oleh karena ΔG positif maka untuk reaksi dapat berlangsung diperlukan adanya katalis, dalam hal ini berupa fotokatalis. Untuk berlangsungnya reaksi ini tidak diperlukan energi yang sangat tinggi, misalkan dengan suhu yang tinggi oleh karena adanya fotokatalis. Dengan demikian, proses *water-splitting* (*uphill reaction*) lebih sulit terjadi dibandingkan dengan proses oksidasi senyawa organik (*downhill reaction*) dengan bahan semikonduktor dan proses fotokatalitik yang sama, akan tetapi tidak berarti reaksi tidak dapat terjadi.

Selanjutnya, aspek termodinamik yang juga perlu diperhatikan ialah, agar proses *water-splitting* ini dapat berlangsung (spontan), dibutuhkan persyaratan *band gap* minimal dari semikonduktor yaitu sebesar 1,23 eV. Pita konduksi minimum, E_C , harus diatas level elektrokimia untuk reduksi air, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($E_C > E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$); dan pita valensi maksimum, E_V , harus dibawah level elektrokimia dari oksidasi air, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E_V < E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$), seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.2 berikut (Head, 2004).



Gambar 2. 2 Band Gap Minimal untuk *Water-Splitting* (Head, 2004)

Tantangan yang harus dihadapi dari *aspek termodinamik* berkaitan dengan *band gap* adalah (Head, 2004):

- **Daya Tahan/Kestabilan dari Material**

Semikonduktor yang paling stabil dalam proses fotokatalisis dalam larutan fasa cair ialah oksida, namun *band gap* dari kebanyakan senyawa tersebut terlalu besar (~ 3 eV) untuk dapat menyerap energi dari sinar tampak. Oleh karena itu, agar reaksi dapat berlangsung, maka diperlukan modifikasi pada semikonduktor yang dapat mengurangi jarak *band gap*.

- **Efisiensi**

Agar memiliki efisiensi yang baik terhadap penyerapan terhadap sinar matahari, maka *band gap* dari semikonduktor harus berkisar antara 2,2 eV. Sayangnya, banyak semikonduktor yang bekerja pada kisaran tersebut secara fotokimia tidak stabil dalam air.

- **Posisi Energetik**

Meskipun secara teoritis elektroda semikonduktor dapat menghasilkan energi yang cukup untuk mengadakan reaksi elektrokimia, akan tetapi posisi dari pita (*band edges*) dapat menghambat terjadinya reaksi tersebut oleh karena posisi energetiknya. Agar reaksi *water-splitting* dapat berjalan spontan, maka dibutuhkan syarat posisi pita dari konduksi dan valensi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.

2.3 Usaha-Usaha untuk Meningkatkan Aktivitas Fotokatalisis untuk Produksi Hidrogen di Bawah Sinar Tampak

2.3.1 Penggunaan Dopan Anion

Asahi (2001) menunjukkan beberapa dopan seperti C, N, F, P, dan S untuk TiO_2 dapat meningkatkan aktifitas fotokatalis di bawah sinar tampak. Akan tetapi, dopan N paling banyak digunakan dan diteliti. Berbagai penelitian dengan metode yang berbeda telah dilakukan mengenai dopan N dalam fotokatalis (Zhang, 2010).

Alasan mampunya N meningkatkan aktifitas fotokatalis di bawah sinar tampak masih diperdebatkan (Zhang, 2010). Asahi (2001) menyatakan bahwa level 2p dari N bercampur dengan level 2p dari O pada TiO_2 sehingga menurunkan celah pita energi dan dengan demikian dapat teraktivasi oleh energi

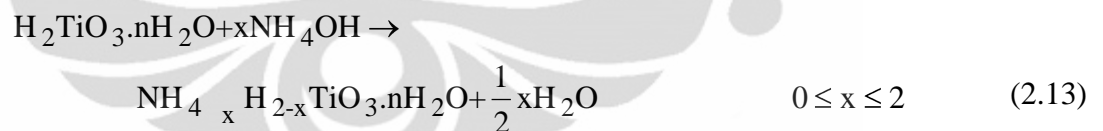
pada jangkauan sinar tampak. Akan tetapi sejumlah pembelajaran lain menyatakan bahwa dopan N tidak menyebabkan menyempitnya celah pita energi, melainkan menimbulkan *midgap states*, atau celah perantara di atas pita valensi yang ditimbulkan dopan N sehingga dapat aktif dengan sinar tampak.

Selain dapat mengaktivasi foto di bawah sinar tampak, ternyata terdapat kelemahan dari dopan N pada fotokatalis (Zhang, 2010):

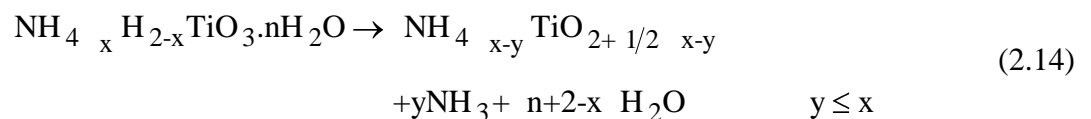
1. Sulit untuk mendapatkan dopan N dalam konsentrasi tinggi
2. Dopan N menimbulkan *oxygen vacancies* sehingga menjadi pusat rekombinasi dan mengurangi efisiensi fotokatalis
3. Stabilitas pada TiO₂ yang didopan N berkurang setelah mengalami fotoelektrolisis air di bawah sinar tampak karena adanya konsentrasi N yang berkurang pada lapisan permukaan

Kelemahan-kelemahan tersebut di atas dapat di atasi dengan berbagai modifikasi pada TiO₂ dopan N, yaitu menambahkan dopan kedua yang dapat berupa logam, non-logam, maupun logam oksida. Pada penelitian ini, dopan logam digunakan karena merupakan strategi yang sangat baik untuk menghasilkan suatu fotokatalis yang aktif di bawah sinar tampak serta bersifat stabil. Tahapan reaksi untuk dopan N pada TiO₂ dijelaskan oleh Huang (2007) sebagai berikut:

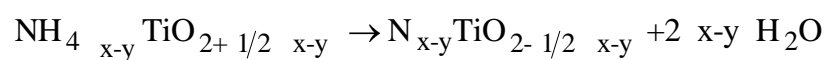
- TiO₂ bereaksi dengan NH₄⁺ membentuk ammonium titanat:



- Saat kalinasi, terjadi dehidrasi dan desorpsi sebagian NH₃:



- Kemudian terjadi oksidasi dari ammonia dan terjadi ikatan dengan N:

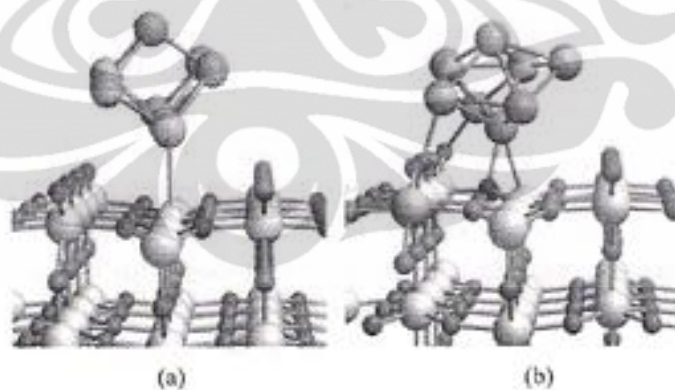


Huang (2007) menyatakan bahwa absorpsi NH₄⁺ meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi NH₃. Jumlah dopan N akan bertambah besar pada

proses kalisnasi, sehingga meningkatkan absorbansi cahaya tampak oleh katalis. Akan tetapi, hasil analisa XRD juga menunjukkan bahwa intensitas puncak anatase akan berkurang dengan peningkatan konsentrasi NH_3 . Dengan demikian, semakin besar jumlah N yang didopan pada TiO_2 , akan menghambat formasi kristal anatase.

2.3.2 Deposisi Logam Mulia

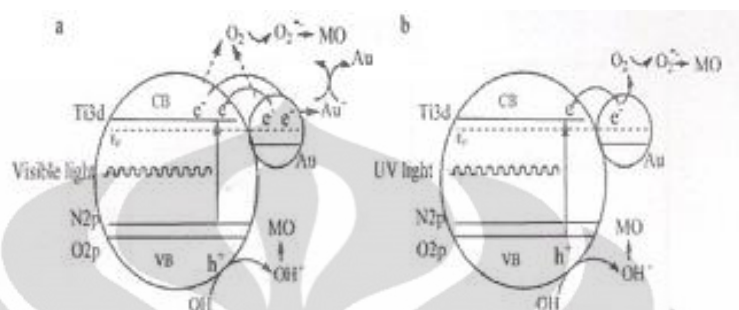
Berdasarkan jurnal oleh Zhang (2010), terdapat banyak penelitian tentang dopan N dan dopan logam mulia pada TiO_2 yang telah dilakukan. Dopan logam mulia pada N- TiO_2 menghasilkan fotokatalis yang aktif pada sinar tampak dan memiliki efisiensi proses yang tinggi. Pada N- TiO_2 , jumlah N biasanya sangat sedikit sehingga aktifitas fotokatalis menjadi terbatas. Tetapi, sejumlah peneliti menyatakan adanya dopan logam mulia dapat meningkatkan jumlah N yang dapat diberikan pada TiO_2 . Sebagai contoh, terdapat interaksi yang sangat kuat antara atom N dan Au pada permukaan TiO_2 . Jumlah N yang dapat dimasukkan pada TiO_2 meningkat sebesar 6% pada kristal tunggal TiO_2 . Adanya sinergi antara atom N dan partikel Au dapat meningkatkan efisiensi penyusupan N dan meningkatkan stabilitas partikel N (Gambar 2.3).



Gambar 2. 3 Struktur Interaksi antara Atom Au dan Atom N pada Permukaan TiO_2 Rutile: (a) Murni, (b) Permukaan dengan Dopan N (Zhang, 2010)

N- TiO_2 dengan deposisi Au menunjukkan aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi pada cahaya tampak maupun pada sinar UV (Gambar 2.4). Pada sinar tampak, elektron N yang tereksitasi akan bergerak menuju pita konduksi dari TiO_2 yang kemudian ditangkap oleh partikel Au, pada saat yang bersamaan, elektron

yang tereksitasi dari permukaan Au juga akan menuju pita konduksi TiO₂. Dengan demikian, elektron akan dipindahkan menuju oksigen yang teradsorp pada permukaan TiO₂, menghasilkan O₂^{-•}, yang berfungsi untuk mendegradasi senyawa organik.



Gambar 2. 4 Mekanisme Degradasi Polutan Organik pada Au/N-TiO₂ (a) Di Bawah Sinar Tampak, (b) Di Bawah Sinar UV (Zhang, 2010)

Di bawah sinar UV, partikel Au menangkap dan mentransfer elektron-elektron menuju O₂ yang teradsorp pada permukaan TiO₂ dan membentuk radikal anion superoksida yang akan meningkatkan proses pemisahan dan dengan demikian menghambat proses rekombinasi. Logam-logam mulia lainnya seperti Pd dan Pt juga memberikan efek serupa, yaitu sebagai penangkap elektron dan meningkatkan proses pemisahan yang dapat mencegah terjadinya rekombinasi.

2.4 Pembentukan Nanomaterial Menjadi *Nanotubes*

TiO₂ *nanotubes* memiliki beberapa keunggulan seperti luas permukaan yang besar, kemampuan *ion-changeable*, dan kemampuan fotokatalitik yang baik. Metode yang banyak digunakan untuk membentuk *nanotubes* saat ini adalah *assisted template*, proses sol-gel (Kasuga *et al.*, 1998), oksidasi *anodic* secara elektrokimia (Gong, 2001), dan perlakuan hidrotermal (Kasuga *et al.*, 1999). Setiap metode preparasi memiliki keuntungan dan kekurangan dan aplikasi masing-masing (Tabel 2.1). Proses hidrotermal memberikan keuntungan tersendiri karena dapat diproduksi dalam skala besar dan dapat memiliki kristalinitas dan kemurnian yang tinggi. Selain itu, oksidasi *anodic* dan perlakuan hidrotermal juga dapat diaplikasikan dalam skala besar, serta tidak mahal dan merupakan rute yang mudah untuk membentuk *nanotubes*.

Tabel 2. 1 Perbandingan Berbagai Metode Sintesis TiO₂ *Nanotubes* (Ou *et al.*, 2007)

Metode	Kelebihan	Kekurangan	Hasil
<i>Template-assisted</i>	(1) Ukuran <i>nanotubes</i> dapat diatur dengan <i>template</i> yang digunakan	(1) Proses yang sulit dan bentuk <i>tubes</i> sukar diperoleh	- Serbuk
Oksidasi anodic elektrokimia	(1) Dapat digunakan untuk aplikasi yang praktis	(1) Tidak dapat diproduksi dalam skala besar	- Film
Perlakuan hidrotermal	(1) Proses yang mudah (2) Dapat dimodifikasi untuk meningkatkan kinerja <i>nanotubes</i> (3) Dapat digunakan untuk aplikasi yang meluas	(1) Membutuhkan proses dengan waktu yang lama (2) Memerlukan konsentrasi NaOH yang tinggi (3) Sukar untuk memperoleh ukuran dan bentuk seragam	- Serbuk

Jumlah dan ukuran *nanotubes* pada TiO₂ yang dibentuk dengan perlakuan hidrotermal bertambah seiring dengan meningkatnya suhu operasi (100-200°C), di mana luas permukaan dan diameter dalam yang lebih besar diperoleh pada suhu 150°C. Selain itu, struktur pori *nanotubes* juga berhubungan dengan temperatur reaksi dan konsentrasi asam saat proses pencucian. Didapati bahwa volume pori dan luas permukaan maksimum dari TiO₂ *nanotubes* diperoleh pada suhu operasi 130°C.

Ou *et al.* (2007) menyatakan bahwa suhu lebih rendah dari 130°C, menyebabkan kurangnya pemutusan ikatan Ti-O-Ti yang merupakan tahapan awal dalam sintesis TiO₂ *nanotubes*. Perlakuan pada suhu diatas 130°C dapat menghancurkan struktur *lamellar* (daun) TiO₂, yang merupakan intermediet dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*. Selain itu, faktor pengisian autoklaf yang merupakan alat dalam perlakuan hidrotermal serta konsentrasi asam untuk pembilasan setelah perlakuan hidrotermal juga mempengaruhi kristalisasi fotokatalis. Ditemukan bahwa isi dari autoklaf sebaiknya 86% dari volume seluruhnya dan konsentrasi asam optimal adalah 0,1 N HCl.

Salah satu kelemahan dari proses perlakuan hidrotermal, yaitu lamanya waktu reaksi, dapat di atasi dengan perlakuan ultrasonikasi. Ma *et al.* (2006) dan

Meskin *et al.* (2006) melakukan penelitian yang menggabungkan antara proses ultrasonikasi dan proses hidrotermal untuk membentuk morfologi *nanotubes* pada serbuk TiO₂ Degussa P-25. Ma *et al.* (2006) melaporkan bahwa proses ultrasonikasi dapat mengurangi waktu yang dibutuhkan pada perlakuan hidrotermal.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Meskin *et al.* (2006), proses ultrasonikasi memberikan pengaruh berupa pemecahan agregat-agregat yang ada hingga tingkat molekular sehingga tidak ada partikel yang mengendap dan terdispersi merata. Selain itu, ultrasonikasi membantu proses pemutusan ikatan kimia TiO₂ di dalam suspensi akibat paparan gelombang ultrasonik yang mengakibatkan reaksi pembentukan *nanotubes* lebih mudah terjadi saat proses hidrotermal.

Semakin besar luas permukaan dari suatu fotokatalis, semakin banyak permukaan aktif yang dapat mengarahkan terjadinya reaksi. Dalam skala nano, tidak hanya luas permukaan partikel TiO₂ yang meningkat secara drastis tetapi dapat juga menunjukkan efek-efek lain pada sifat-sifat optik dan kuantum yang dapat meningkatkan kinerja material tersebut. Dengan semakin kecilnya ukuran partikel TiO₂ maka potensial redoks akan semakin meningkat dan mengakibatkan laju reaksi fotokatalitik juga akan meningkat.

2.5 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis bertujuan mengetahui data-data spesifik katalis. Data-data ini digunakan untuk menganalisa karakteristik TiO₂. Karakterisasi katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah XRD, SEM/EDS, DRS dan BET. Karakterisasi ini dilakukan dengan tujuan untuk menghitung ukuran pori katalis dan luas permukaannya, menentukan struktur, komposisi dan ukuran kristal katalis, analisis morfologi, ukuran partikel, dan mengukur daya absorpsi katalis terhadap sinar terang dan menghitung *band gap* energi fotokatalis.

2.5.1 Karakterisasi XRD (*X-ray Diffraction*)

Tujuan dari karakterisasi XRD adalah menganalisa struktur kristal, rasio fasa *anatase* dan *rutile* serta ukuran partikel setiap fasa. Prinsip kerja dari XRD adalah

difraksi sinar X oleh adanya hubungan fasa tertentu antara dua gelombang atau lebih. Ketika sinar X jatuh pada Kristal, terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan ini bersifat koheren yang saling menguatkan atau saling melemahkan.

Menurut *Bragg*, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat membentuk susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya yang disebut bidang Bragg. Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu. Menurut Hukum Bragg (Schields, n.d.):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Dengan:

- λ = panjang gelombang berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda dari generator penghasil sinar X yang digunakan (Å)
- n = bilangan bulat yang menyatakan fasa pada fraksi menghasilkan terang.
- d = jarak antara *atomic layers* pada kristal (Å)
- θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Setiap senyawa memiliki harga d dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Berdasarkan sifat tersebut, XRD dapat menguji suatu zat secara kualitatif untuk mengetahui struktur dari film katalis TiO_2 dengan mencocokkan pola intensitas sampel dengan pola intensitas standar yang ada. Persentase fasa *rutile* pada sampel dapat diestimasi dari intensitas peak hasil XRD dengan persamaan:

$$X = \left(1 + \frac{0,8I_A}{I_R} \right)^{-1} \quad (13)$$

Dengan

- X = fraksi berat *rutile* dalam serbuk katalis
- I_A dan I_R = intensitas X-ray dari puncak *anatase* dan *rutile* (a.u.)

Ukuran kristal dapat ditentukan dari persamaan Scherre (Patterson, 1939):

$$L = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (14)$$

Dengan

L = ukuran kristal

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan (\AA)

β = pelebaran garis saat intensitas setengah maksimum (FWHM dalam radian)

θ = sudut puncak (dalam satuan derajat)

2.5.2 Karakterisasi SEM

SEM berguna untuk mengetahui morfologi, porositas serta ketebalan suatu spesimen. Prinsip dasar proses ini adalah dengan menembakkan elektron ke permukaan spesimen yang ingin dianalisis. Penembakan elektron tersebut menghasilkan sinyal berupa transmisi elektron yang akan memberikan kondisi gambar dari daerah spesimen yang ditembakkan.

Bentuk transmisi elektron tersebut ada yang menyebar sehingga mampu menampilkan gambar yang terang. Ada juga transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis (elektron difraksi) sehingga menghasilkan gambar yang gelap. Untuk transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis masih dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan gambar dengan menggunakan alat tambahan berupa *electron spectrometer* yang digunakan untuk membuat gambaran energi dan spektra elektron. Prinsip kerja dari TEM/SEM hingga menghasilkan gambar dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Elektron ditembakkan dengan kecepatan dibawah 100 kV difokuskan pada spesimen dengan menggunakan dua lensa kondensasi dan lensa objektif.
2. Hasil tembakan tersebut kemudian dipindai dengan menggunakan dua kawat *scanning* dan transmisi elektron, lalu kemudian direkam dengan menggunakan dua rekorder yang terpisah dengan masing-masing rekorder memiliki fungsi:
 - Rekorder utama mengumpulkan transmittan yang menyebar dan transmittan yang penyebarannya tidak elastis pada sudut rendah.
 - Rekorder kedua merupakan rekorder *annular* untuk melewatkan elektron yang tidak menyebar dan mengumpulkan elektron difraksi.
3. Gambar secara simultan akan terbentuk dari masing-masing posisi penembakan pada spesimen berdasarkan transmittan elektron yang direkam masing-masing

rekorder sesuai dengan kawat scanning pada kolom. Gambar tersebut selanjutnya ditampilkan pada dua tabung perekam *cathode-ray*.

4. Setelah gambar terbentuk, penjelasan gambar akan diberikan oleh CRT *screen area* terhadap area yang dipindai jika terdapat spesimen didalamnya.



BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Penelitian Keseluruhan



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian Keseluruhan

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Peralatan Sintesis Fotokatalis

Beaker glass 250 ml, 500 ml dan 100 ml, Gelas ukur, Spatula, Pipet tetes, Alat sentrifugal, Autoclave, Sonikator, *Magnetic Stirrer*

3.2.2 Peralatan Karakterisasi Fotokatalis

SEM-EDS menggunakan JEOL JSM-6390A Analytical Scanning Electron Microscope dan JEOL EDS, XRD menggunakan Philips PW 1710 Diffractometer

3.2.3 Peralatan Uji Kinerja Fotokatalis dan Analisa Produk

Reaktor Pyrex, Kotak Uji, PHILIPS HPL-N 250 W/542 E40 HG 1SL, Gas Kromatograf, Gas Argon, *Magnetic Stirrer*

3.2.4 Bahan Sintesis Fotokatalis

TiO₂ Degussa P-25, NaOH 10 M, Aquadest, NH₄OH 21%, H₂PtCl₆.6H₂O, HCl 0.2 M, Metanol

3.2.5 Bahan Uji Kinerja Fotokatalis

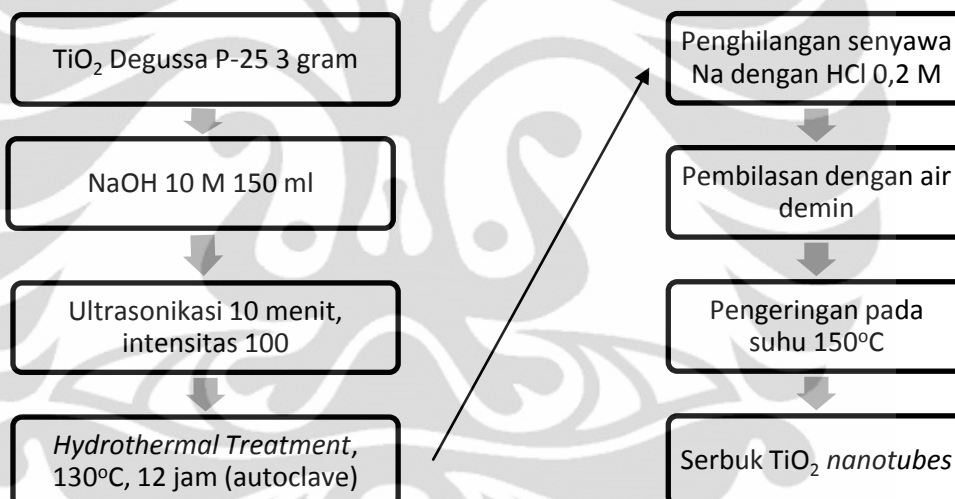
Aquadest, Gliserol, TiO₂ Degussa P-25

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Sintesis Fotokatalis

3.3.1.1 Sintesis Fotokatalis TiO₂ Nanotubes

Prosedur ini merupakan langkah-langkah yang paling optimal berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Tahapan utama dari proses pada Gambar 3.2 adalah *hydrothermal treatment* yang bertujuan meningkatkan laju pembentukan fotokatalis TiO₂ nanotube. Tahapan ini biasanya membutuhkan waktu yang lama mencapai 72 jam (Jitputti et al, 2008). Untuk mengatasinya, maka didampingi dengan perlakuan sonikasi (Ma et al, 2006). Karakterisasi SEM dan XRD telah dilakukan setelah tahapan *hydrothermal treatment* dan didapatkan telah terbentuk TiO₂ nanotubes akan tetapi masih berupa amorf. Untuk mendapatkan fasa kristalin yang baik, dilakukan kalsinasi.

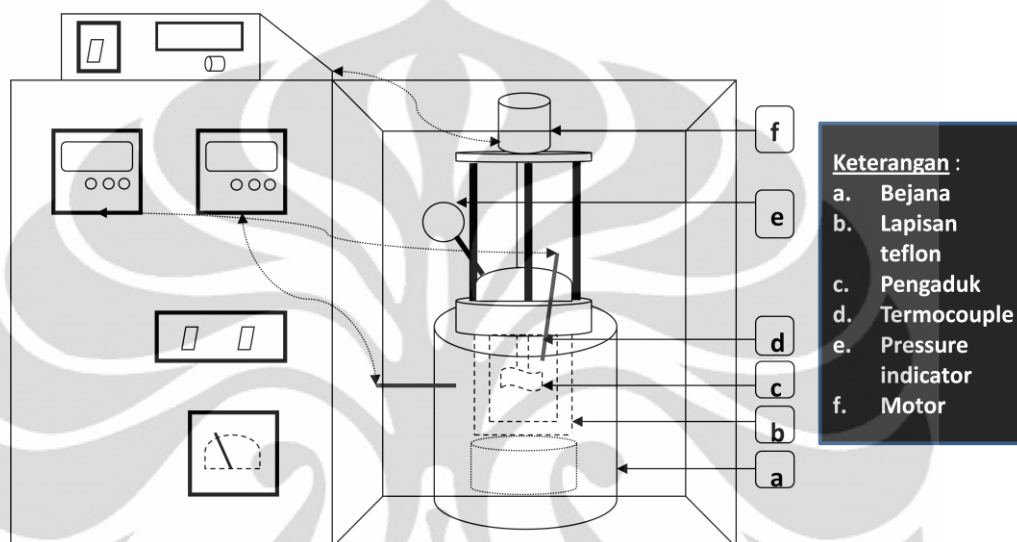


Gambar 3. 2 Diagram Alir Tahap Sintesis Fotokatalis TiO₂ Nanotubes

Penjelasan dari proses tersebut:

1. 3 gram TiO₂ P-25 Degussa dicampur dengan larutan NaOH 10M 150 ml
2. Campuran disonikasi dengan *ultrasonic processor* selama 10 menit
3. Campuran kemudian ditempatkan dalam bejana teflon, dimasukkan ke *autoclave* pada suhu 130°C selama 12 jam (gambar *autoclave* dapat dilihat pada Gambar 3.3 di bawah)
4. Sampel berupa *slurry* dicuci dengan larutan HCl 0,2M hingga pH berkisar di angka 2.

5. Endapan dipisah dan dibilas dengan air demin hingga pH air demin dan dikeringkan dalam furnace 150°C selama 1 jam. Hasil akhir yang diperoleh adalah serbuk TiO₂-*Nanotubes* bersifat amorf.
6. Untuk meningkatkan kristalinitas katalis, maka dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam.

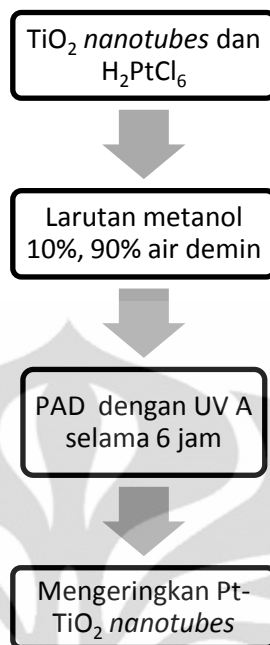


Gambar 3. 3 Skema Alat Autoclave untuk Proses *Hydrothermal* TiO₂

Autoclave yang digunakan terdiri dari bejana teflon dan ditutup dengan penutup yang terhubung dengan pengaduk dan *pressure indicator*. Ke dalam bejana *autoclave*, dimasukkan *termocouple* yang dihubungkan dengan *temperature controller* dan *temperature indicator*. Selain itu, pengaduk juga dihubungkan dengan motor untuk mengatur kecepatan pengadukan.

3.3.1.2 Sintesis Fotokatalis Pt-TiO₂ *Nanotubes*

Telah banyak penelitian menunjukkan bahwa hasil terbaik dalam sintesis Pt-TiO₂ adalah dengan metode *Photo Assisted Deposition* (PAD), diantaranya yang dilakukan oleh Yi (2008), *loading* Pt optimum untuk katalis Pt/TiO₂ adalah sebesar 1% dengan metode yang digunakan untuk pembuatan katalis Pt/TiO₂ adalah *photodeposition*. Oleh karena itu dalam penelitian ini Pt-TiO₂ *nanotubes* disintesis dengan menggunakan metode PAD, dengan tahapan:



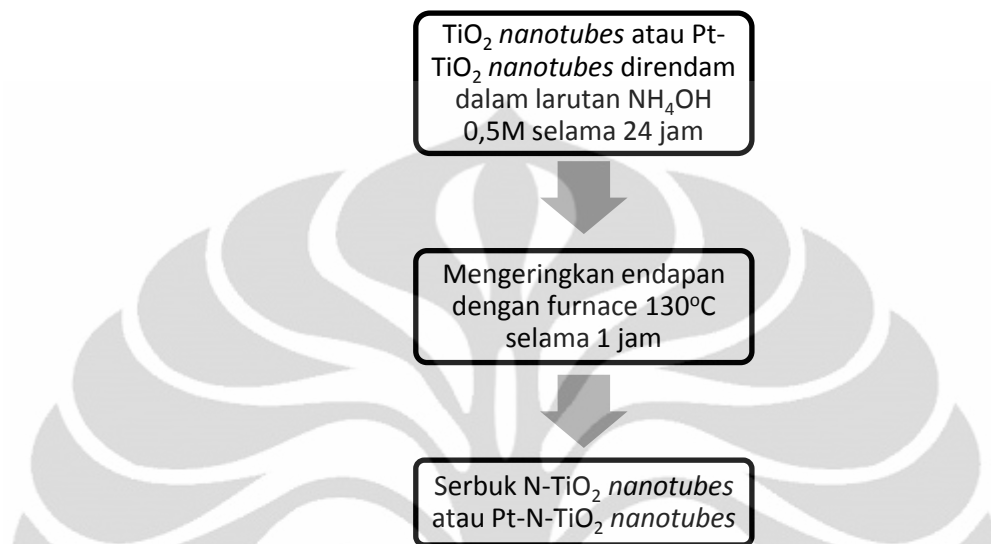
Gambar 3. 4 Diagram Alir Pemberian Dopan Pt

Penjelasan dari proses pada Gambar 3.4:

1. Menimbang 3 gram TiO_2 -nanotubes yang telah dibuat sebelumnya
2. Membuat larutan metanol 10 %, 90% air demin.
3. Menimbang H_2PtCl_6 sebanyak 1% berat Pt yaitu sebesar 0.08 gr
4. Mencampurkan TiO_2 -nanotubes dan H_2PtCl_6 dalam larutan metanol
5. Melakukan proses PAD (*Photo Assisted Deposition*) dalam reaktor dan kotak uji (reflektor) dengan meradiasikan sinar UV A selama 6 jam sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*
6. Membiarkan padatan mengendap, lalu memisahkan endapan dari cairan
7. Mengeringkan *slurry* Pt- TiO_2 -nanotubes dengan hotplate pada suhu 99°C hingga agak kering
8. Mengeringkan Pt- TiO_2 -nanotubes dengan furnace pada suhu 130°C selama 1 jam lalu digerus untuk menghaluskan
9. Untuk meningkatkan kristalinitas katalis, maka dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam

3.3.1.3 Sintesis Fotokatalis N-TiO₂ Nanotubes

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Salim (2011), metode pemberian dopan N pada fotokatalis TiO₂ adalah dengan perendaman dalam larutan NH₄OH. Tahapan yang dilakukan adalah sebagai berikut:



Gambar 3. 5 Diagram Alir Pemberian Dopan N

Penjelasan dari proses pada Gambar 3.5:

1. TiO₂-nanotubes atau Pt-TiO₂-nanotubes direndam pada larutan NH₄OH 0,5M, 200 ml selama 24 jam
2. Membiarkan padatan mengendap, lalu memisahkan endapan dari cairan
3. Mengeringkan *slurry* N-TiO₂-nanotubes T atau Pt-N-TiO₂-nanotubes dengan hotplate pada suhu 99°C hingga agak kering
4. Mengeringkan N-TiO₂-nanotubes atau Pt-N-TiO₂-nanotubes dengan furnace pada suhu 130°C selama 1 jam lalu digerus untuk menghaluskan
5. Untuk meningkatkan kristalinitas katalis, maka dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam

3.3.2 Uji Kinerja Fotokatalis

Kinerja fotokatalis diuji dengan melihat keaktifan dalam memproduksi hidrogen di bawah sinar tampak dengan reaktan berupa air dan *sacrificial agent* berupa gliserol. Total volume reaktan adalah 400 ml, dengan komposisi yang

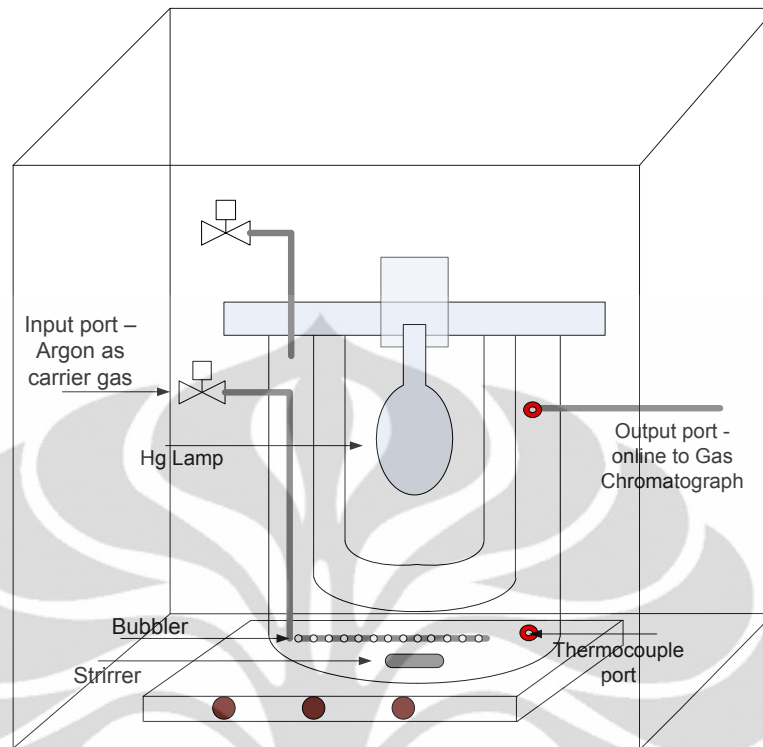
divariasikan sesuai dengan variabel penelitian. Selain reaktan, juga dimasukkan fotokatalis yang telah dibuat.

Reaktor yang akan digunakan terdiri dari fotoreaktor *pyrex* yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer* dan *hotplate*. Fotoreaktor dilengkapi dengan lampu yang digunakan sebagai sumber foton. Kotak uji berfungsi sebagai reflektor sehingga energi foton dapat terpakai secara maksimal. Selama reaksi berlangsung, campuran reaktan dan katalis di aduk menggunakan *magnetic stirrer* yang bertujuan meningkatkan kinetika reaksi. Gambar fotoreaktor dan kotak uji dapat dilihat pada Gambar 3.6.

Reaktor menggunakan sistem kontinu bertujuan mencegah kebocoran akibat tingginya tekanan dalam reaktor jika menggunakan sistem *batch*. Gas argon dialirkan ke dalam reaktor secara terus menerus dengan aliran lambat yang bertujuan sebagai gas pembawa. Aliran keluaran dari reaktor dilanjutkan ke *Gas Chromatograph Thermal Conductivity Deterctor* yang merupakan alat untuk pengambilan data. Pengambilan sampel dilakukan setiap 30 menit. Pada penelitian ini tidak dilakukan variasi watt lampu. Selain itu, pada saat reaksi berlangsung, akan diukur perubahan suhu akibat terjadinya reaksi dan juga akibat energi dari lampu dengan memasang termokopel.

Lampu yang digunakan mengeluarkan gelombang cahaya yang berupa campuran antara sinar UV dan sinar tampak. Berdasarkan perhitungan pada Lampiran 4, diperoleh bahwa lampu terdiri dari 17,25% sinar UV dan 82,75% sinar tampak. Meskipun masih mengandung sinar UV lebih dari 10%, akan tetapi yang dominan tetap sinar tampak.

Uji kinerja diawali dengan *purging*. *Purging* merupakan proses pengujian bersih atau tidaknya reaktor dari O_2 dan N_2 dengan mensirkulasikan gas Argon dengan tekanan 35 Torr. Tujuan *purging* adalah untuk memastikan bahwa reaktor bersih dari gas lain dan juga mencegah terjadinya reaksi balik antara O_2 dan H_2 .



Gambar 3. 6 Reaktor dan Kotak Uji untuk Pengujian Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air

3.3.3 Karakterisasi Fotokatalis

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui sifat fisik dan kimia dari material yang telah dipreparasi. Data hasil karakterisasi katalis digunakan sebagai parameter keberhasilan sintesis fotokatalis dan sebagai bahan optimasi fotokatalis. Karakterisasi terdiri dari:

- XRD untuk menentukan struktur dan komposisi kristal katalis dilakukan di PT BIN BATAN.
- SEM/EDS untuk analisis morfologi permukaan katalis dan ukuran partikel serta komposisi dopan dalam fotokatalis. SEM dilakukan di Laboratorium Metalurgi LIPI, Serpong.

3.4 Variabel Penelitian

Variabel yang terkait pada penelitian ini adalah adalah:

- Variasi morfologi katalis, yaitu berupa nanomaterial (TiO_2 Degussa P-25) dan TiO_2 *nanotubes* yang telah disintesis.

- Variasi jenis dopan dalam fotokatalis, yaitu tanpa dopan (sebagai pembanding), dopan N saja, dopan Pt saja dan dopan N, Pt. Variabel terikatnya berupa jumlah mol hidrogen yang terbentuk.
- Variasi konsentrasi gliserol dalam sistem campuran gliserol dan air dengan besar persentase gliserol 0%, 10%, 20%, 50% dan 70%. Variabel terikatnya berupa jumlah mol hidrogen yang terbentuk.

3.5 Teknik Pengolahan dan Analisis Data

Beberapa metode pengolahan dan analisis data yang digunakan antara lain:

1. Konsentrasi Hidrogen

Data yang diperoleh adalah berupa data *peak area* dan waktu retensi dari gas hidrogen serta berbagai gas lain yang mungkin terdapat dalam sampel yang dialirkan dalam GC dan laju alir gas argon.

$$\text{Flow argon} = 5 \text{ cc}/t_{ar} \quad (3.1)$$

$$\text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{liter/s}) = \frac{\text{Flow argon}}{0,5} \times \frac{\text{Area } H_2}{8415} \quad (3.2)$$

$$\text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{mol/s}) = \frac{P \times \text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{liter/s})}{R \times T} \quad (3.3)$$

$$\text{Produksi hidrogen } (\mu\text{mol}) = \text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{mol/s}) \times \Delta t_{reaksi} \quad (3.4)$$

Dimana:

t_{ar} = Waktu yang dibutuhkan oleh gas argon untuk mengalir sebanyak 5cc pada *bubble soap* (s)

P = Tekanan (diasumsikan tetap 1 atm)

R = Konstanta gas (0,082 atm L/K)

T = Temperatur saat pengambilan gas hidrogen (K)

Δt_{reaksi} = Jarak waktu dengan pengambilan data sebelumnya (s)

2. Karakterisasi Fotokatalis

Data hasil karakterisasi akan dianalisa lebih lanjut dengan persamaan-persamaan yang tercantum pada sub-bab 2.5.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Katalis

4.1.1 Karakterisasi SEM/EDS

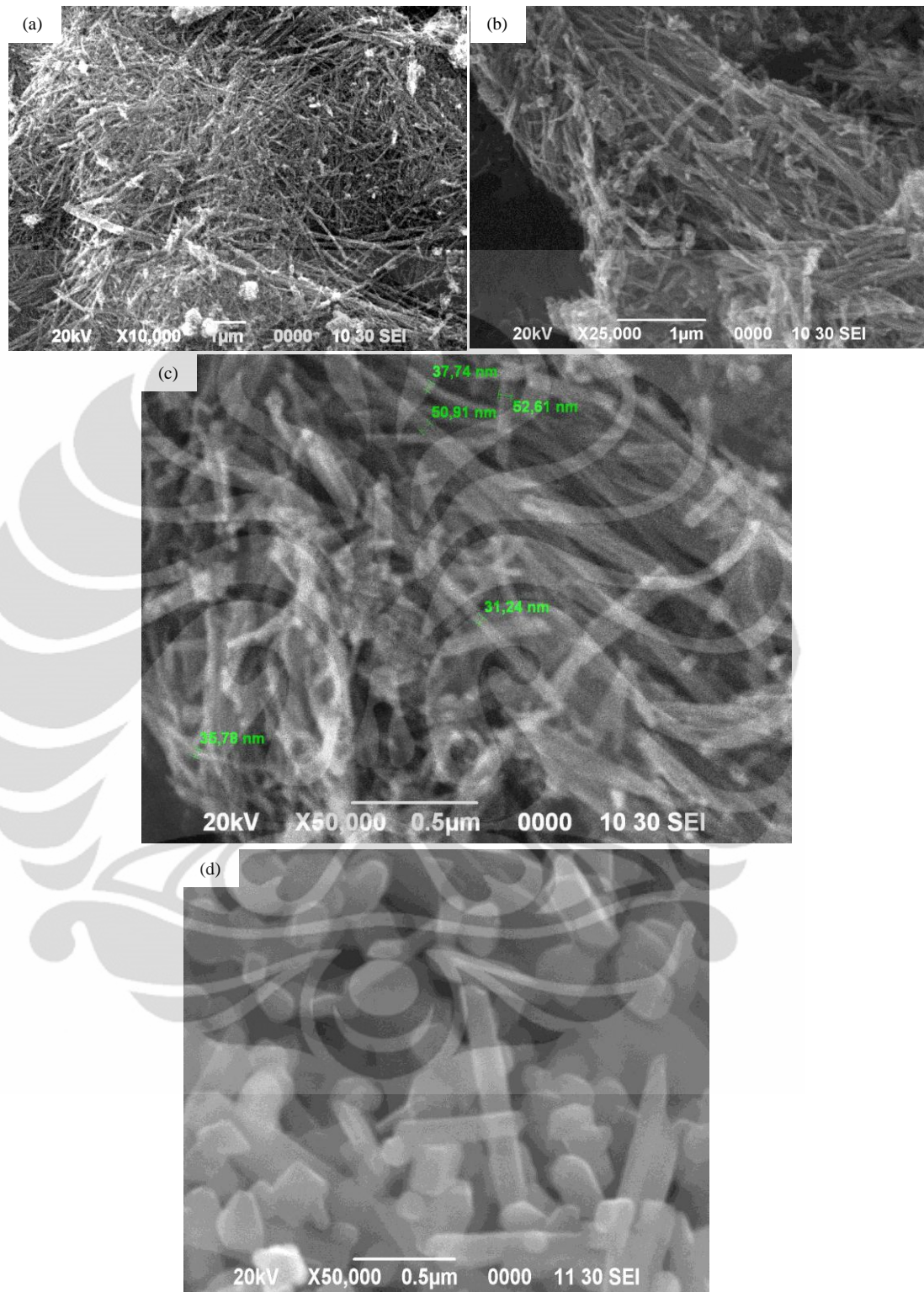
Karakterisasi SEM-EDS digunakan untuk menganalisa struktur/morfologi dan analisa semi kuantitatif dari sampel.

4.1.1.1 Katalis TiO₂ Nanotubes

Proses pembentukan fotokatalis menjadi *nanotubes* pada penelitian ini dilakukan dengan dua tahapan utama, yaitu ultrasonikasi dan perlakuan hidrotermal. Sebelum melalui tahapan tersebut, katalis dicampurkan terlebih dahulu dengan larutan NaOH dengan konsentrasi tinggi yaitu 10 M. Penambahan NaOH akan menyebabkan kerusakan pada fasa kristalin TiO₂ Degussa P-25 dari anatase menjadi amorf (Uchida *et al.*, 2003).

Perlakuan hidrotermal pada penelitian ini dilakukan pada suhu 130°C. Ou *et al.* (2007) menyatakan bahwa jumlah dan panjang dari TiO₂ *nanotubes* bertambah seiring dengan meningkatnya temperatur dari 100-200°C. Akan tetapi, untuk luas permukaan spesifik terluas dan diameter yang lebih besar diperoleh pada suhu 130°C.

Ou *et al.* (2007) juga menyatakan bahwa jika perlakuan hidrotermal dilakukan di bawah suhu 130°C, akan mengurangi jumlah ikatan Ti-O-Ti yang merupakan tahapan awal dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*. Perlakuan pada suhu lebih dari 130°C akan menghancurkan daun-daun (*lamellar*) TiO₂ yang merupakan senyawa intermediet dalam formasi TiO₂ *nanotubes*. Pembentukan fotokatalis menjadi *nanotubes* melalui perlakuan hidrotermal memiliki sejumlah kelebihan dan kekurangan yang dapat dilihat pada Tabel 4.1. Hasil SEM dari katalis TiO₂ *nanotubes* (pada penelitian ini dan penelitian sebelumnya) dapat dilihat pada Gambar 4.1 berikut.



Gambar 4. 1 Hasil SEM Morfologi TiO₂ Nanotubes (Perlakuan Hidrotermal 12 jam 130°C) dengan Perbesaran: (a) 10.000 kali, (b) 25.000 kali dan (c) 50.000 kali (Ultrasonikasi 10 menit) dan (d) Hasil SEM oleh Anny (2010) dengan Ultrasonikasi 15 menit Perbesaran 100.000 kali

Tabel 4. 1 Kelebihan dan Kekurangan Perlakuan Hidrotermal (Ou *et al.*, 2007)

Kelebihan	Kekurangan
1. Proses yang mudah dalam memperoleh morfologi <i>nanotubes</i>	1. Membutuhkan proses dengan waktu yang lama
2. Berbagai modifikasi dapat dilakukan untuk meningkatkan kinerja <i>nanotubes</i>	2. Memerlukan konsentrasi NaOH yang tinggi
3. Dapat digunakan untuk aplikasi yang meluas	3. Sukar untuk memperoleh ukuran dan bentuk yang seragam

Berdasarkan Gambar 4.1 (a-c), dapat dilihat bahwa morfologi *nanotubes* berhasil diperoleh dengan serat dan batas antar *nanotubes* yang jelas. Selain itu, ukuran diameter luar *nanotubes* yang diperoleh bervariasi antara 31 – 52 nm. Hal ini sesuai dengan kekurangan nomor tiga pada Tabel 4.1 di mana dengan perlakuan hidrotermal akan sukar memperoleh ukuran *nanotubes* yang seragam. Untuk aplikasi produksi hidrogen dari air dan gliserol, keseragaman ukuran *nanotubes* tidak berpengaruh pada reaksi yang terjadi.

Kelemahan lainnya dari proses perlakuan hidrotermal, yaitu lamanya waktu reaksi, dapat di atasi dengan perlakuan ultrasonikasi. Ma *et al.* (2006) dan Meskin *et al.* (2006) melakukan penelitian yang menggabungkan antara proses ultrasonikasi dan proses hidrotermal untuk membentuk morfologi *nanotubes* pada serbuk TiO₂ Degussa P-25. Ma *et al.* (2006) melaporkan bahwa proses ultrasonikasi dapat mengurangi waktu yang dibutuhkan pada perlakuan hidrotermal.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Meskin *et al.* (2006), proses ultrasonikasi memberikan pengaruh berupa pemecahan agregat-agregat yang ada hingga tingkat molekular sehingga tidak ada partikel yang mengendap dan terdispersi merata. Selain itu, ultrasonikasi membantu proses pemutusan ikatan kimia TiO₂ di dalam suspensi akibat paparan gelombang ultrasonik yang mengakibatkan reaksi pembentukan *nanotubes* lebih mudah terjadi saat proses hidrotermal.

Reaksi pembentukan *nanotubes* dapat terjadi apabila ikatan kimia TiO₂ telah terputus menjadi Ti-O-Ti bereaksi dengan NaOH. Dengan putusnya ikatan

kimia TiO_2 pada proses sonikasi akan menyediakan Ti-O-Ti yang jauh lebih banyak untuk bereaksi dengan NaOH membentuk *nanosheets* (Kasuga *et al.*, 1999). Dibandingkan dengan produk hasil sintesis menggunakan sonikasi, jumlah *nanotubes* yang disintesis tanpa sonikasi memiliki jumlah yang lebih sedikit dan ukuran yang lebih pendek karena pemutusan ikatan TiO_2 baru berlangsung setelah adanya tekanan dan suhu tinggi di dalam *autoclave* saat proses *hydrothermal* sehingga Ti-O-Ti yang bereaksi dengan NaOH menjadi lebih sedikit.

Gambar 4.1 (d) merupakan hasil dari peneliti sebelumnya untuk perbedaan lamanya ultrasonikasi yang dilakukan. Dapat dilihat bahwa pada sonikasi yang lama, *nanotubes* yang terbentuk cenderung lebih pendek dan memiliki diameter yang lebih besar. Hal ini diduga karena perlakuan sonikasi yang terlalu lama mengakibatkan terlalu banyak ikatan yang terputus dan hancur.

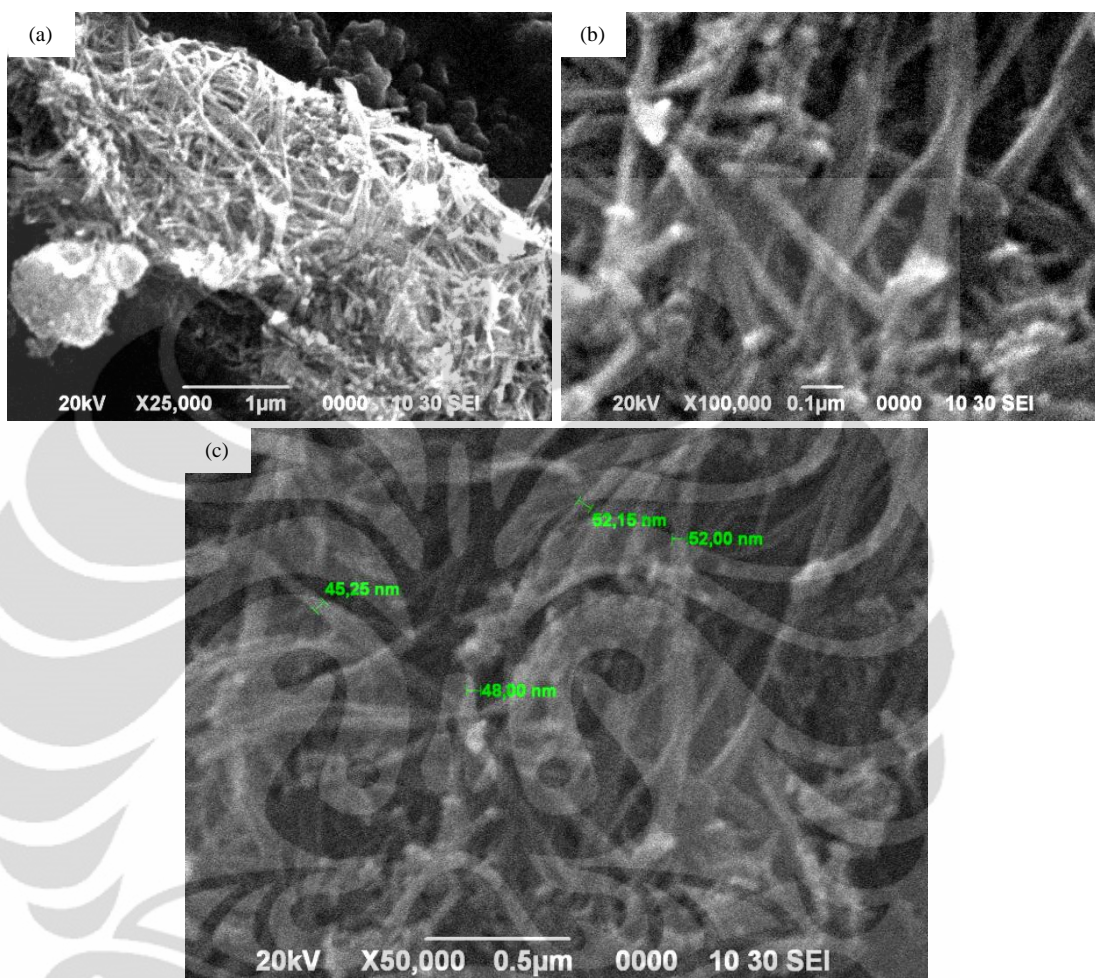
Hasil EDS untuk katalis TiO_2 *nanotubes* dapat dilihat pada Tabel 4.2. diperoleh bahwa tidak ada unsur lain selain Ti dan O yang menunjukkan bahwa katalis yang telah direndam dengan konsentrasi Na yang tinggi telah berhasil dibilas sampai bersih dengan pencucian menggunakan asam HCl 0,2 M.

Tabel 4. 2 Hasil EDS pada TiO_2 *Nanotubes*

Unsur	% Massa		
	Titik 1	Titik 2	Rata-rata
Ti	60,68	51,61	56,415
O	39,32	48,39	43,855

4.1.1.2 Katalis Pt-N-TiO₂ Nanotubes

Hasil SEM katalis Pt(1%)-N-TiO₂ nanotubes dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4. 2 Hasil SEM Morfologi Pt-N-TiO₂ Nanotubes (Ultrasonikasi 10 menit, Perlakuan Hidrotermal 12 jam 130°C) dengan Perbesaran: (a) 25.000 kali di Titik 1, (b) 50.000 kali di Titik 1, (c) 50.000 kali di Titik 2

Berdasarkan Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa pemberian dopan Pt dan N tidak banyak memberikan perubahan pada bentuk dan diameter luar nanotubes. Hal ini membuktikan bahwa metode *Photo Asisted Deposition* yang digunakan untuk memberikan dopan Pt pada katalis tidak menyebabkan perubahan morfologi nanotubes. Hal serupa juga ditemukan oleh Li *et al.* (2008) dimana penambahan dopan N dan Pt pada fotokatalis tidak merubah luas permukaan spesifik dan sifat kristal katalis dikarenakan konsentrasi N yang kecil dan dopan Pt yang terdispersi secara sempurna pada katalis.

Hasil EDS untuk katalis Pt(1%)-N-TiO₂ dapat dilihat pada Tabel 4.3.

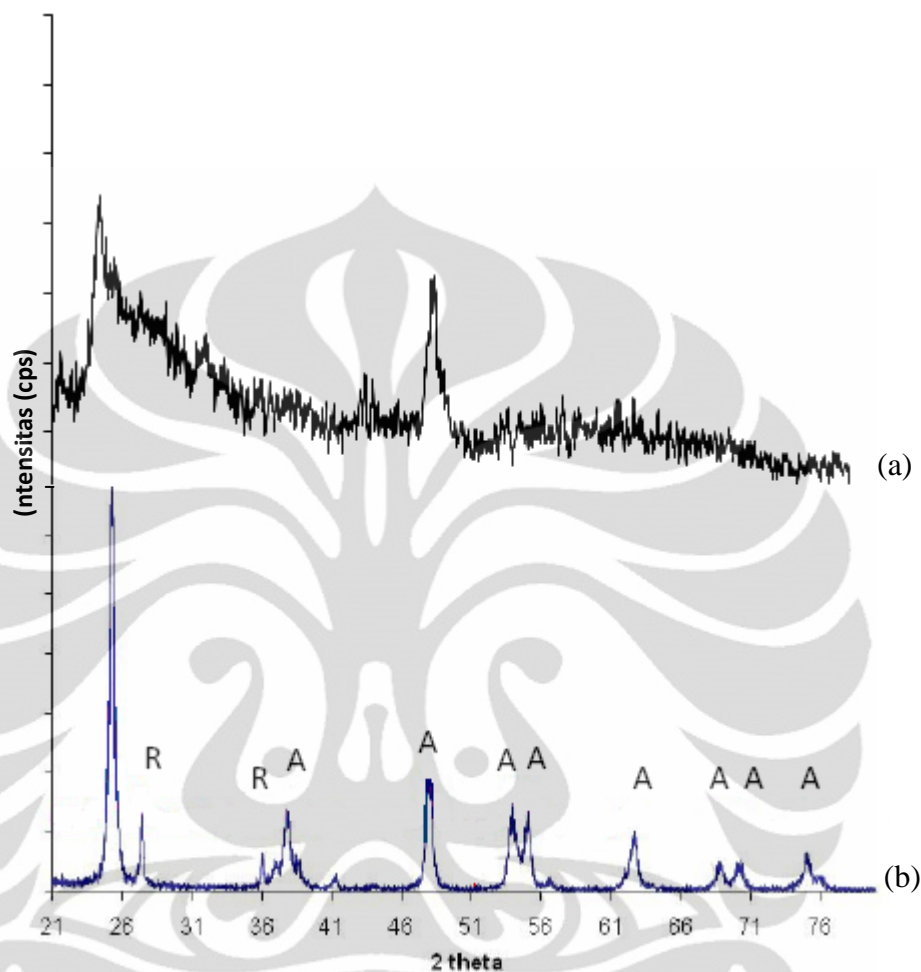
Tabel 4. 3 Hasil EDS untuk Katalis Pt(1%)-N-TiO₂ *Nanotubes*

Unsur	% Massa
Ti	57,39
O	41,50
N	0,51
Pt	0,61

Berdasarkan Tabel 4.3, keberhasilan dopan N adalah 1,5% dan dopan Pt adalah 61%. Hal ini sesuai dengan yang dipaparkan oleh Zhang (2010) dan Huang (2007) bahwa level doping N biasanya sangat rendah. Untuk mendapatkan persentase dopan N yang lebih tinggi dapat dilakukan dengan meningkatkan konsentrasi larutan NH₄OH untuk merendam katalis. Akan tetapi, banyaknya jumlah N, selain dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis di bawah sinar tampak, juga dapat menyebabkan kristalinitas fotokatalis yang menurun. Huang (2007) menyatakan bahwa jumlah N yang terlalu banyak dapat menghalangi pembentukan kristal anatase.

4.1.2 Karakterisasi XRD

4.1.2.1 Katalis TiO_2 *Nanotubes*



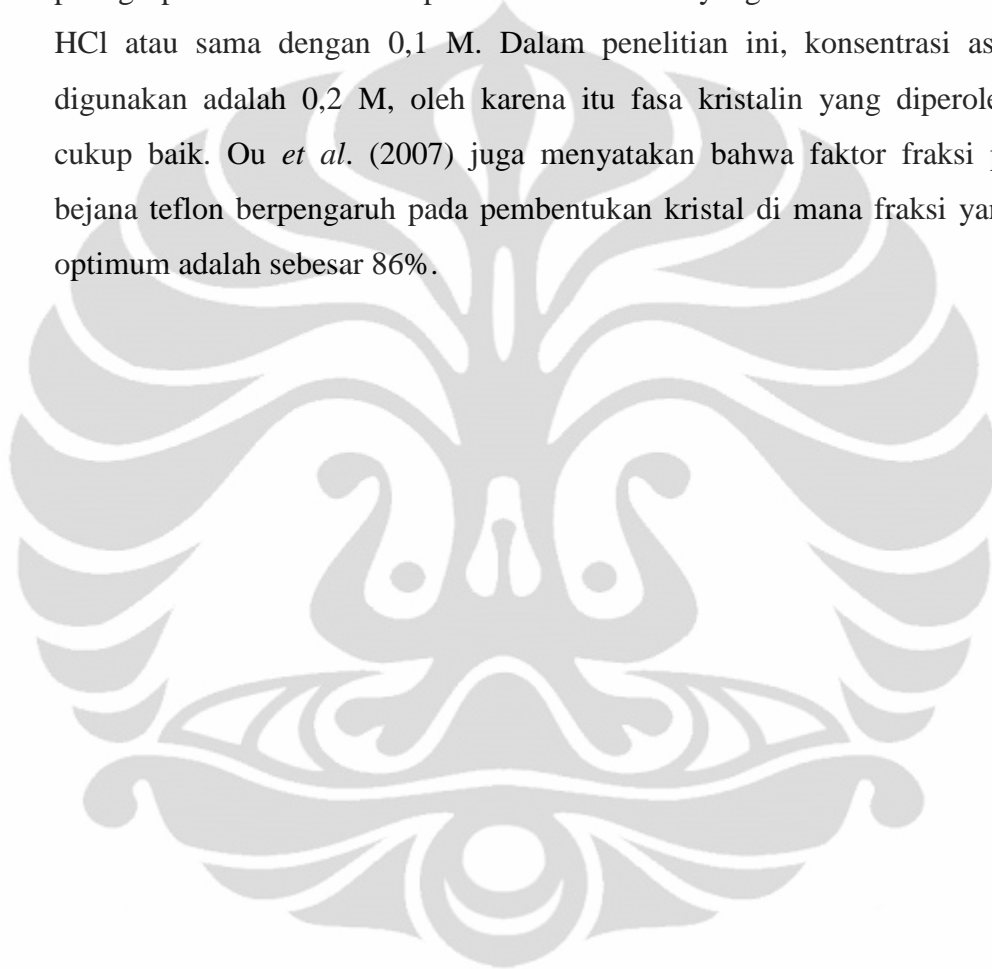
Gambar 4. 3 Hasil Karakterisasi XRD pada (a) TiO_2 *Nanotubes* (Tanpa Kalsinasi) dan (b) TiO_2 Degussa P-25 (A: Anatase, R: Rutile)

Dapat dilihat pada Gambar 4.3 bahwa TiO_2 *nanotubes* memiliki fasa kristalin yang tidak baik. Beberapa puncak untuk anatase dapat terlihat, akan tetapi untuk rutil benar-benar tidak ditemukan. TiO_2 *nanotubes* pada gambar tersebut belum melalui proses kalsinasi yang dapat menumbuhkan fasa kristalin dari TiO_2 (sub-bab 4.1.2.1).

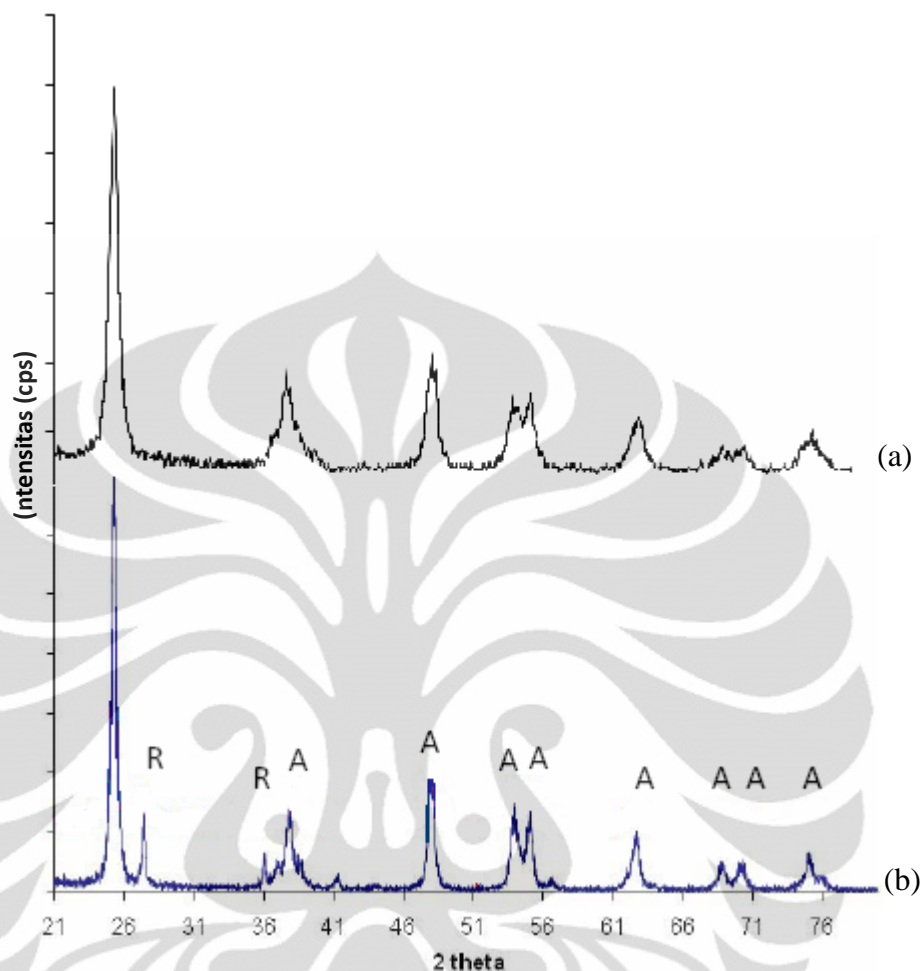
Pembuatan TiO_2 *nanotubes* pada penelitian ini menggunakan metode perlakuan hidrotermal yang di kombinasikan dengan ultrasonikasi. Serbuk TiO_2 Degussa P-25 direndam dalam larutan NaOH dengan konsentrasi yang tinggi yaitu 10 M. Perendaman TiO_2 Degussa P-25 yang memiliki struktur kristal

anatase dan rutil dalam NaOH dan perlakuan hidrotermal mengakibatkan berubahnya fasa kristalin menjadi amorf (Uchida, 2003).

Setelah melalui perlakuan hidrotermal selama 12 jam, katalis kemudian dicuci dengan asam HCl. Ou *et al.* (2007) melaporkan bahwa tahap pencucian dengan asam mempengaruhi pembentukan fasa kristalin. Konsentrasi asam yang paling optimal untuk mendapatkan fasa kristalin yang baik adalah sebesar 0,1 N HCl atau sama dengan 0,1 M. Dalam penelitian ini, konsentrasi asam yang digunakan adalah 0,2 M, oleh karena itu fasa kristalin yang diperoleh belum cukup baik. Ou *et al.* (2007) juga menyatakan bahwa faktor fraksi pengisian bejana teflon berpengaruh pada pembentukan kristal di mana fraksi yang paling optimum adalah sebesar 86%.



4.1.2.2 Katalis Pt-N-TiO₂ Nanotubes



Gambar 4.4 Hasil Karakterisasi XRD pada (a) Pt(1%)-N-TiO₂ Nanotubes (Kalsinasi 500°C) dan (b) TiO₂ Degussa P-25 (A: Anatase, R: Rutile)

Dari Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa katalis Pt(1%)-N-TiO₂ nanotubes yang telah melalui tahapan kalsinasi pada 500°C selama 1 jam memberikan fasa kristalin yang baik dan memiliki karakteristik serupa dengan TiO₂ Degussa P-25. Katalis TiO₂ nanotubes yang awalnya berupa amorf mengalami pertumbuhan kristal melalui kalsinasi.

Jika dibandingkan dengan TiO₂ Degussa P-25, katalis fasa kristalin Pt(1%)-N-TiO₂ nanotubes memiliki perbedaan pada bentuk peak anatase yang tidak terlalu ramping dan lebih pendek. Terlihat adanya puncak di 2θ pada 25,6°, 37,6°, 47,9°, 53,66°, 54,14°, 62,3°, 68,78°, dan 75,42° yang merupakan difraksi

dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) dan (215) yang merupakan difraksi dari bidang dari anatase TiO₂.

Menurut Khan *et al.* (2007), puncak Pt biasanya muncul pada $2\theta = 51^\circ$ yang merupakan difraksi dari bidang (111), tapi 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 pemberian dopan Pt melalui metode PAD menyebabkan Pt terdispersi dengan baik ke dalam katalis (Mohamed, 2009). Huang *et al.* (2007) juga melaporkan hal yang sama dimana tidak munculnya peak Pt karena terdispersi dengan baik pada permukaan *nanotubes* tanpa berikatan secara kovalen dengan lapisan kristal.

Berdasarkan hasil XRD di atas, diperoleh ukuran kristal dan fraksi anatase dan rutil sebagai berikut:

Tabel 4. 4 Ukuran Kristal, Fraksi Rutile dan Anatase pada Masing-masing Fotokatalis

Katalis	Ukuran Anatase (nm)	Ukuran Rutile (nm)	Fraksi Anatase (wt%)
TiO₂*	20	23	79,23
Pt(1%)-N-TiO₂ <i>nanotubes</i>	13,12	-	100

* Slamet *et al.* (2007)

Perbedaan yang cukup signifikan dapat dilihat pada katalis yang dibentuk *nanotubes*, di mana ukuran kristal berkurang menjadi 13,12 nm. Selain itu, pada Pt(1%)-N-TiO₂ *nanotubes* tidak ditemukan adanya puncak rutil. Hal ini dikarenakan kalsinasi pada suhu 500°C belum dapat memunculkan fasa rutil yang baru muncul pada suhu 900°C (Jitputti, 2008). Perubahan fasa kristalin ini murni diakibatkan oleh pembentuk *nanotubes* karena penambahan dopan pada katalis telah terbukti tidak merubah karakteristik kristal katalis.

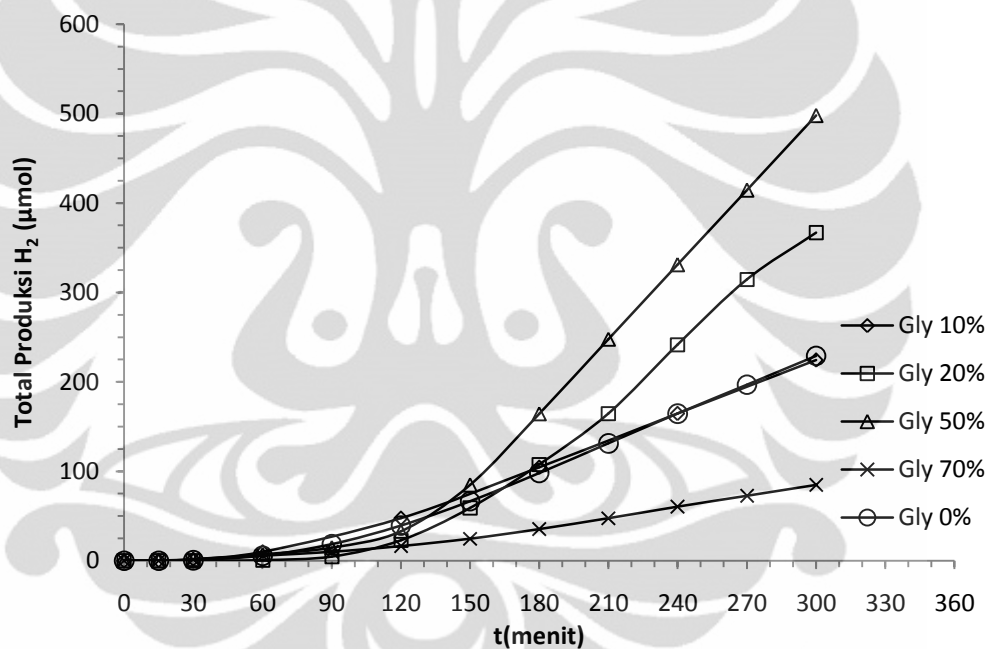
4.2 Uji Kinerja

4.2.1 Pengaruh Konsentrasi Gliserol Terhadap Kinerja Katalis

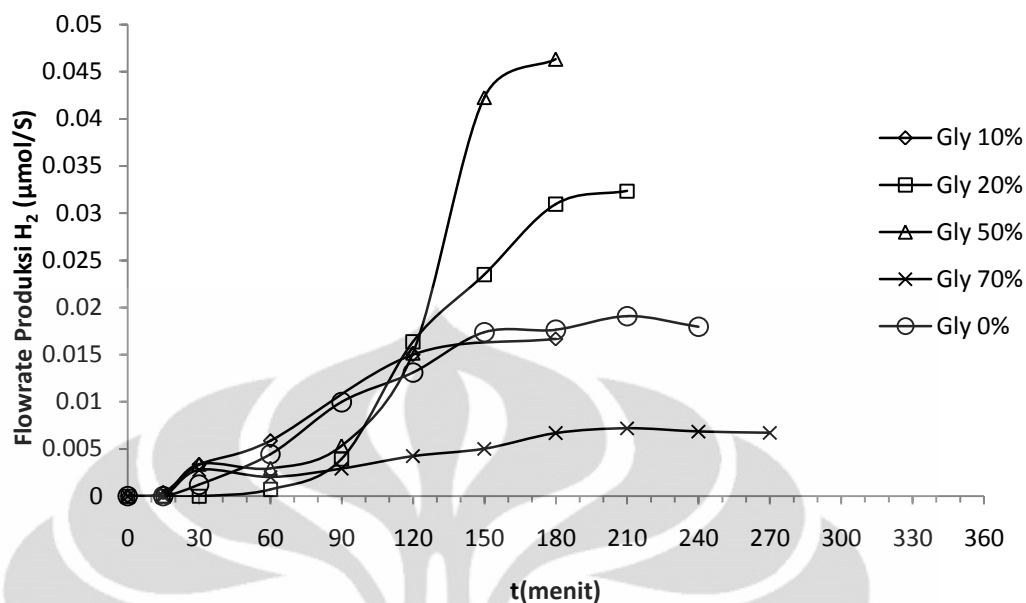
Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh konsentrasi gliserol sebagai *sacrificial agent* terhadap kinerja katalis, maka dilakukan uji kinerja produksi hidrogen dengan variasi konsentrasi gliserol dalam campuran air-gliserol sebesar

0%, 10%, 20%, 50% dan 70% volume. Volume campuran setiap variasi adalah sebesar 400 mL dengan *loading* katalis TiO₂ Degussa P-25 sebanyak 0,4 g. Dalam uji kinerja ini menggunakan sumber cahaya berupa sinar tampak. Hasil pengujian untuk setiap konsentrasi dapat dilihat pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.

Dalam pengujian ini, katalis TiO₂ Degussa P-25 dapat aktif karena cahaya yang dikeluarkan oleh lampu bukan murni sinar tampak melainkan memiliki kandungan sinar UV sebesar 17,25%. Dengan adanya sedikit sinar UV ini, TiO₂ Degussa P-25 tetap dapat teraktivasi sehingga berfungsi untuk menghasilkan hidrogen. Meskipun lampu yang digunakan sedikit mengeluarkan gelombang sinar UV, akan tetapi yang dominan tetaplah sinar tampak (*visible light*).



Gambar 4. 5 Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Total Produksi Hidrogen ($V_{\text{campuran}} = 400$ mL, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25, Sumber Foton: Visible, Waktu Iradiasi = 5 jam)



Gambar 4. 6 Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = $0,4 \text{ g TiO}_2$ Degussa P-25, Sumber Foton: Visible, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.5 menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan konsentrasi gliserol yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada konsentrasi gliserol 50%, kemudian disusul oleh gliserol 20%, 10%, 0% dan 70%. Hal ini sesuai dengan Gambar 4.6 yang merupakan laju alir produksi hidrogen pada setiap waktu iradiasi tertentu.

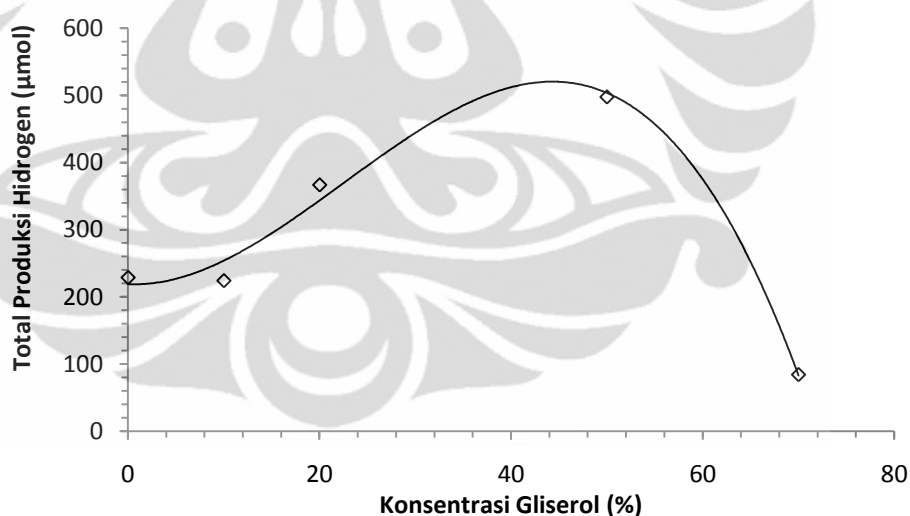
Dapat dilihat bahwa laju alir produksi hidrogen untuk konsentrasi gliserol 20% dan 50% memiliki profil yang hampir sama dimana laju alir naik secara drastis pada menit ke 120 sampai menit ke 180, dan setelah itu lalu alir bersifat konstan. Sementara itu, mulai dari menit ke 0 sampai menit ke 120, dapat dilihat bahwa laju produksi cenderung rendah dan tidak berbeda jauh dengan konsentrasi gliserol 0%, 10% dan 70% yang menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu).

Konsentrasi gliserol 0%, 10% dan 70% menunjukkan profil laju alir yang rendah dimana tidak terdapat kenaikan laju alir hidrogen yang signifikan pada masing-masing waktu iradiasi. Pada konsentrasi gliserol 70%, laju alir produksi hidrogen bahkan berada jauh di bawah konsentrasi gliserol 10% dan 0%.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar tampak, reaksi dari masing-masing konsentrasi gliserol dapat menghasilkan hidrogen yang ditunjukkan pada Tabel 4.5. Dapat disimpulkan bahwa untuk rentang konsentrasi gliserol hingga 50% volume, jumlah hidrogen yang terbentuk sebanding dengan jumlah gliserol gliserol yang dicampur dalam air. Sementara setelah melewati konsentrasi 50%, total produksi hidrogen berbanding terbalik dengan konsentrasi gliserol dalam air.

Tabel 4. 5 Total Produksi Hidrogen untuk Masing-masing Konsentrasi Gliserol

Konsentrasi gliserol		Total H ₂
%	mM	(μmol)
0	0	229
10	1,404	224
20	2,808	367
50	7,019	497
70	9,827	84



Gambar 4. 7 Pengaruh Konsentrasi Gliserol terhadap Total Produksi Hidrogen

($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25, Sumber Foton: Visible, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Berdasarkan mekanisme reaksi fotokatalitik untuk sistem gliserol-air, reaksi secara garis besar terbagi menjadi dua mekanisme utama yaitu *photosplitting* pada air dan *photoreforming* pada gliserol (Kondarides *et al.*, 2007). *Photosplitting* pada air terbukti terjadi, dapat dilihat pada Gambar 4.5-4.7

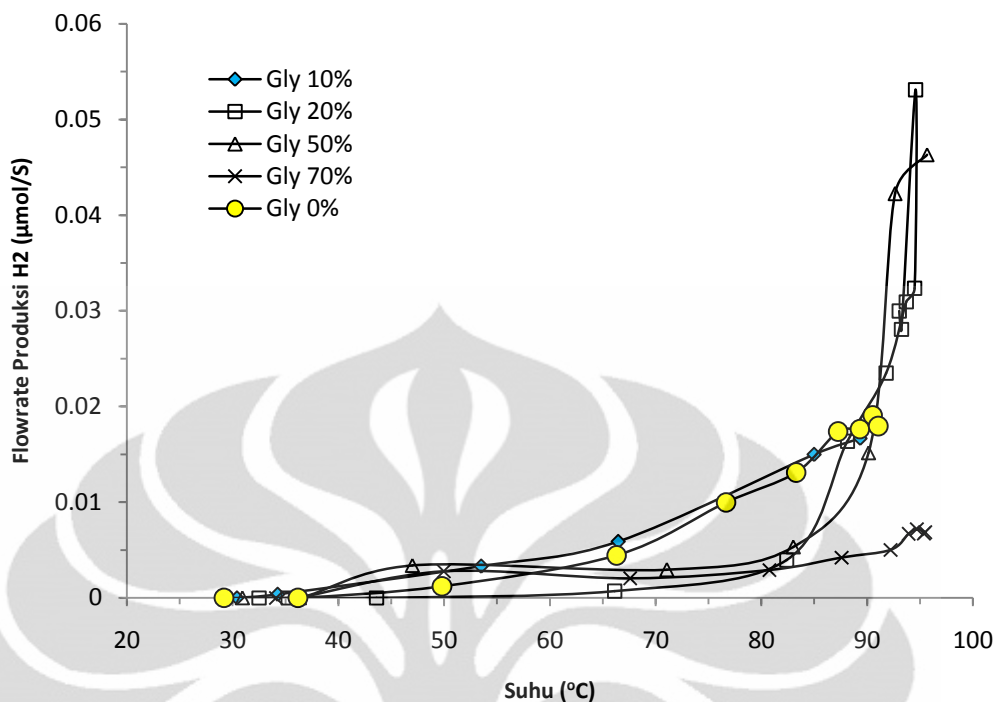
di mana untuk konsentrasi gliserol 0%, produk hidrogen tetap terjadi. Hal ini menunjukkan bahwa fotokatalis TiO_2 yang teraktivasi oleh sebagian cahaya UV dari lampu dapat berperan aktif. Peranan gliserol dalam reaksi *water splitting* secara fotokatalitik dapat dilihat dalam dua aspek. Dalam satu sisi, gliserol dioksidasi dan menghasilkan beberapa senyawa intermediet diikuti pembentukan produk samping berupa hidrogen. Di lain pihak, gliserol bertindak sebagai *sacrificial agent* dalam reaksi fotokatalitik *water splitting* (Li *et al.*, 2009).

Campuran reaktan dengan konsentrasi gliserol 50% merupakan sistem dengan total produksi hidrogen tertinggi. Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi tersebut, sinergisme antara *photosplitting* dan *photoreforming* bekerja dengan baik. Sementara pada konsentrasi gliserol yang lebih tinggi, total produksi cenderung menurun. Hal ini menunjukkan bahwa *photosplitting* memegang peranan yang lebih besar daripada *photoreforming* dalam keseluruhan mekanisme produksi hidrogen dari air secara fotokatalisis.

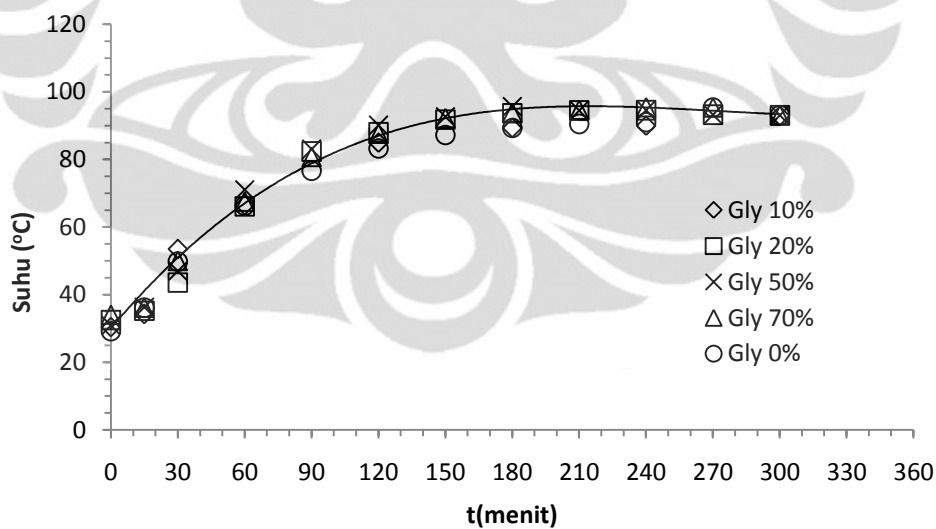
Berdasarkan mekanisme reaksi yang tertera pada sub-bab 2.1, proses *photoreforming* pada gliserol juga menghasilkan gas karbon dioksida sebagai produk samping. Akan tetapi, pada penelitian ini, tidak dilakukan pengukuran besarnya konsentrasi CO_2 yang terbentuk. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Kondarides *et al.* (2007), diketahui bahwa perbandingan antara H_2 dan gas CO_2 yang terbentuk adalah 7:3.

4.2.2 Pengaruh Suhu Terhadap Kinerja Katalis

Selama proses uji kinerja produksi hidrogen, dilakukan pengukuran suhu campuran air-gliserol-fotokatalis dalam reaktor menggunakan termokopel. Pengukuran suhu bertujuan untuk mengamati aspek termodinamika dari reaksi fotokatalisis serta mengetahui seberapa besar pengaruh suhu terhadap produksi katalis (Gambar 4.8). Akan tetapi, laju alir produksi hidrogen tidak hanya dipengaruhi oleh suhu saja, melainkan juga oleh waktu iradiasi (Gambar 4.9), aktivasi katalis dan intensitas cahaya. Kenaikan suhu pada sistem semata-mata terjadi hanya karena energi dari lampu.



Gambar 4.8 Pengaruh Suhu terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen pada Berbagai Konsentrasi Gliserol ($V_{\text{campuran}} = 400$ mL, Katalis = 0,4 g TiO_2 Degussa P-25, Sumber Foton: Visible, Waktu Iradiasi = 5 jam)



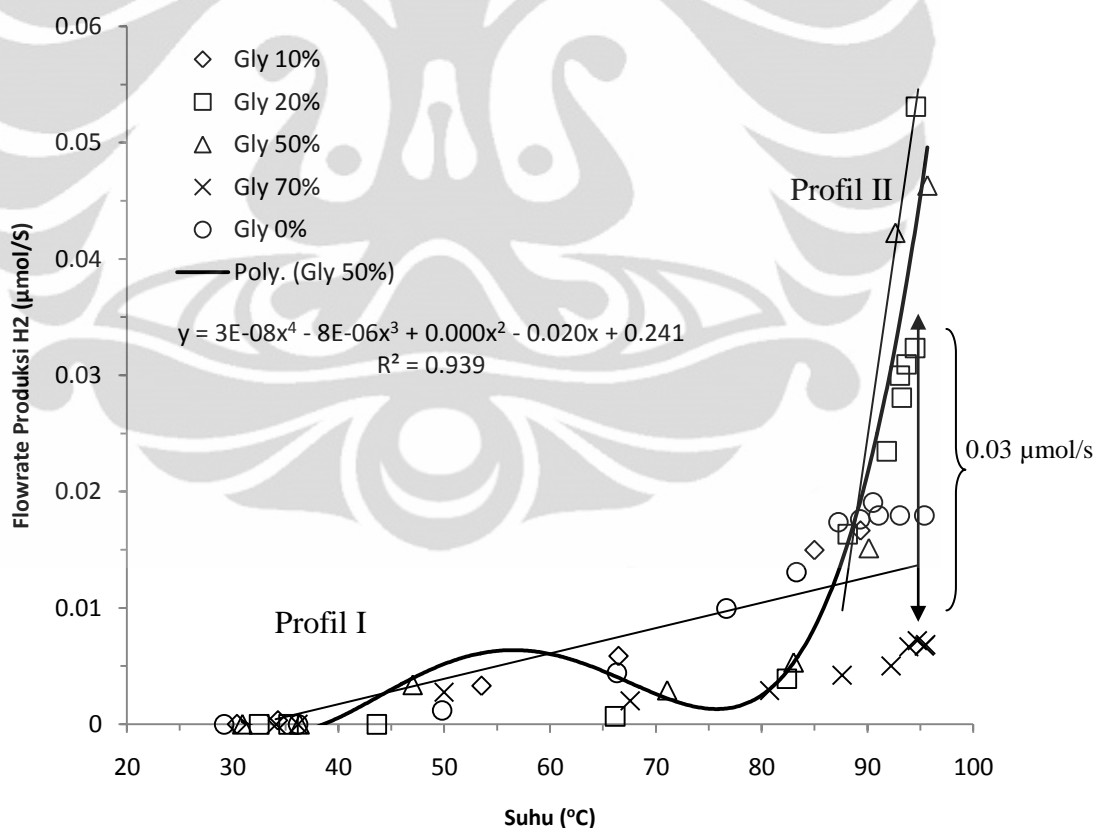
Gambar 4.9 Profil Kenaikan suhu Terhadap Waktu Iradiasi ($V_{\text{campuran}} = 400$ mL, Katalis = 0,4 g TiO_2 Degussa P-25, Sumber Foton: Visible, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Berdasarkan Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa untuk konsentrasi gliserol yang rendah (0% dan 10%) laju alir produksi hidrogen terus naik secara sedikit

demikian sedikit sampai suhu 90°C, namun setelah itu tidak terjadi kenaikan laju alir produksi melainkan berhenti sampai 0,02 $\mu\text{mol/s}$ saja.

Untuk konsentrasi gliserol 20% dan 50% pada suhu 30°C sampai 80°C, laju alir produksi cenderung rendah dan konstan. Pada suhu 80°C mulai terjadi kenaikan laju alir produksi dan terus naik secara eksponensial hingga suhu antara 90°C sampai 95°C dengan produksi yang sangat besar (mulai dari 0,02 $\mu\text{mol/s}$ sampai 0,055 $\mu\text{mol/s}$). Dengan demikian, melakukan produksi hidrogen pada suhu 80°C bukanlah merupakan pilihan yang tepat karena tidak terlalu signifikan.

Gambar 4.9 menunjukkan bahwa kenaikan suhu terus terjadi sampai 150 menit pertama mulai dari suhu 30°C sampai sekitar 90°C. Setelah itu, suhu konstan hingga menit ke-300. Gambar 4.6 juga menunjukkan profil yang sama, dimana pada menit ke 150, laju alir produksi hidrogen besar dan terus konstan hingga menit ke-300.



Gambar 4. 10 Pembagian Dua Daerah Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Suhu

($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25, Sumber Foton: Visible, Waktu Iradiasi = 5 jam)

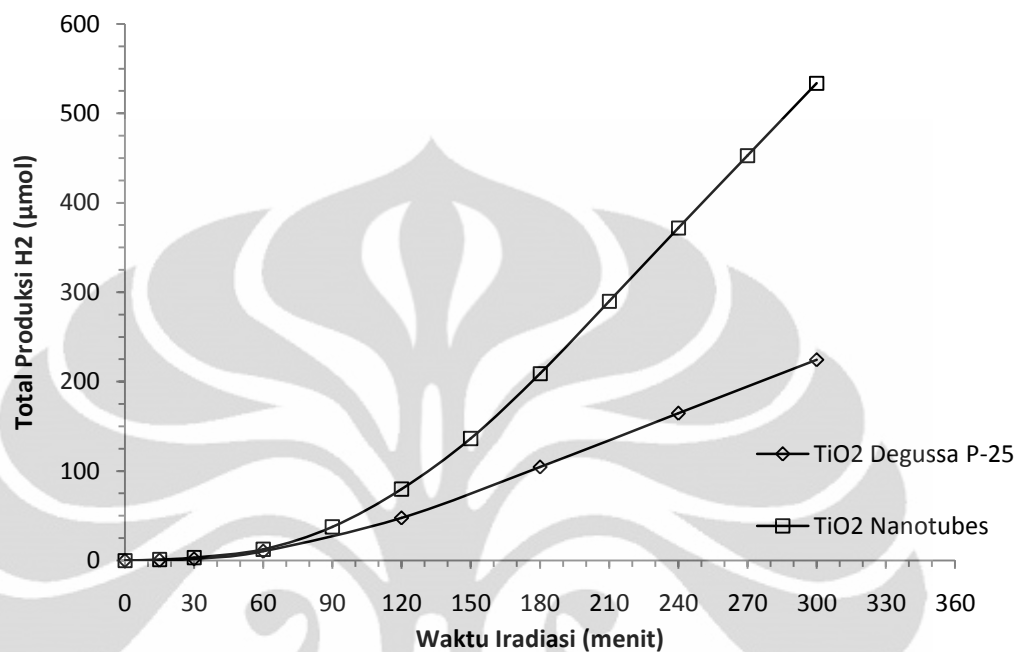
Profil laju alir produksi hidrogen terhadap suhu dapat dibagi menjadi dua daerah besar seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4.10. Hal ini sesuai dengan teori fotokatalisis dimana produksi hidrogen dari sistem campuran air-glisерol terbagi menjadi *photosplitting* pada air dan *photoreforming* pada senyawa turunan biomassa (Bahruji, 2010). Profil I menunjukkan pola pengaruh suhu pada laju alir produksi hidrogen untuk konsentrasi gliserol rendah (0% dan 10%) dimana peranan mekanisme *photosplitting* lebih dominan. Sementara itu, untuk konsentrasi gliserol 20% dan 50%, pada suhu sekitar 90°C profil I berubah menjadi profil II yang menunjukkan adanya peranan *photo steam-reforming* yang lebih dominan. Hal ini menunjukkan bahwa melakukan reaksi pada fasa gas akan menghasilkan produksi hidrogen yang sangat tinggi dimana peran *photoreforming* akan sangat maksimal. Dapat dilihat bahwa untuk suhu 95°C, laju alir produksi untuk sistem dimana mekanisme *photosplitting* saja yang terjadi jika dibandingkan dengan sistem dimana juga terjadi *photoreforming*, menunjukkan perbedaan yang sangat signifikan yaitu 0,03 $\mu\text{mol/s}$. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa sinergisme antara *photosplitting* dan *photoreforming* untuk sistem reaktan air-glisерol dalam produksi hidrogen dengan mekanisme fotokatalisis mulai dirasakan dampaknya pada suhu sekitar 90°C dan terus bertambah seiring kenaikan suhu.

4.2.3 Pengaruh Morfologi *Nanotubes* Terhadap Kinerja Katalis

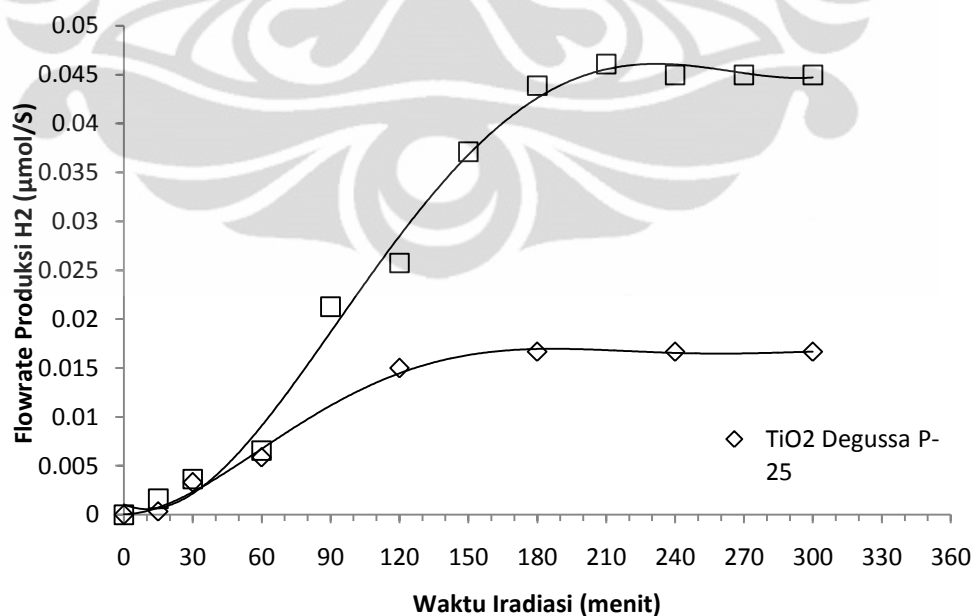
Pembentukan fotokatalis TiO_2 Degussa P-25 yang awalnya memiliki morfologi nanomaterial menjadi *nanotubes* dilakukan dengan dua tahapan utama yaitu ultrasonikasi dan perlakuan hidrotermal. Berdasarkan hasil karakterisasi SEM seperti pada sub-bab 4.1.1, diperoleh bahwa morfologi *nanotubes* berhasil dibentuk.

Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh morfologi *nanotubes* terhadap mekanisme produksi hidrogen melalui fotokatalisis, maka dilakukan uji kinerja TiO_2 *nanotubes* dalam campuran reaktan air dan gliserol. TiO_2 *nanotubes* yang digunakan sebanyak 0,4 gram dalam 400ml reaktan dengan konsentrasi gliserol 10%. Konsentrasi 10% dipilih karena merepresentasikan konsentrasi limbah

gliserol sebagai hasil samping produksi biodiesel. Reaksi dilangsungkan di bawah sinar tampak dengan waktu iradiasi hingga 5 jam.



Gambar 4.11 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi Fotokatalis TiO_2 . ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = $0,4 \text{ g TiO}_2$ Degussa P-25 dan $0,4 \text{ g TiO}_2$ *nanotubes*, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)



Gambar 4.12 Profil Laju Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi Fotokatalis TiO_2 . ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = $0,4 \text{ g TiO}_2$ Degussa P-25 dan $0,4 \text{ g TiO}_2$ *nanotubes*, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

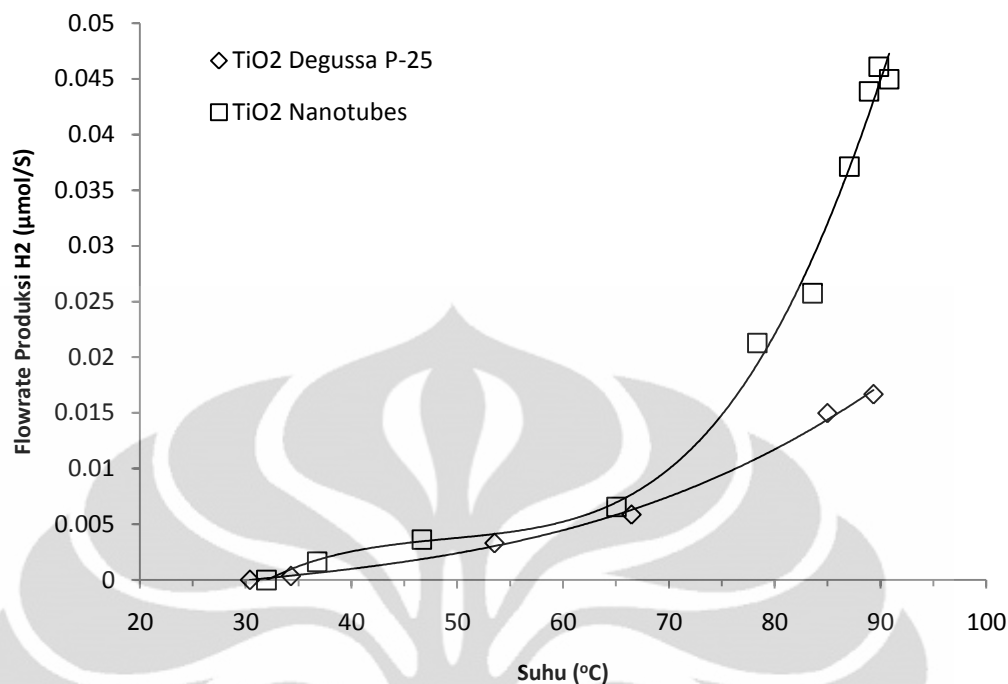
Gambar 4.11 menunjukkan adanya perbedaan yang signifikan pada total produksi hidrogen antara katalis yang sudah dibentuk *nanotubes* dengan katalis yang masih berupa nanopartikel. Performa katalis *nanotubes* terbukti jauh lebih unggul. Hal yang sama juga ditunjukkan oleh Gambar 4.12 yang menunjukkan laju alir produksi hidrogen pada waktu iradiasi tertentu. Perbedaan laju alir produksi hidrogen pada kedua katalis mulai terlihat pada menit ke-90. Pada katalis TiO_2 *nanotubes*, laju alir produksi terus naik secara drastis mulai menit ke-90 hingga menit ke-180. Untuk katalis TiO_2 Degussa P-25, kenaikan laju alir produksi hanya terjadi dari menit ke-90 sampai menit ke-120, dan terus konstan hingga menit ke-300.

Total produksi hidrogen dengan waktu iradiasi selama 5 jam dapat dilihat pada Tabel 4.6. Diperoleh kenaikan total produksi hidrogen pada katalis dengan morfologi *nanotubes* mencapai 2 kali katalis nanopartikel dan laju alir produksi hidrogen mengalami kenaikan sampai 4 kalinya.

Tabel 4. 6 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dan Laju Alir Produksi Hidrogen untuk Morfologi Fotokatalis yang Berbeda (Waktu Iradiasi 5 jam)

Fotokatalis	Total H_2 (μmol)	Laju Alir Produksi H_2 ($\mu\text{mol/s}$)
TiO_2 Degussa P-25	224	0,01666
TiO_2 <i>Nanotubes</i>	534	0,04497

Gambar 4.13 menunjukkan perbandingan profil pengaruh suhu terhadap laju alir produksi hidrogen pada morfologi katalis yang berbeda. Dilihat dari pola kurva pada gambar tersebut, tidak terdapat perbedaan signifikan antara pengaruh suhu terhadap laju alir produksi hidrogen untuk kedua katalis. Pada suhu sampai 65°C , kedua katalis menunjukkan laju alir produksi hidrogen yang hampir sama. Kemudian mulai 70°C laju alir produksi hidrogen untuk kedua katalis terus meningkat hingga suhu 90°C . Perbedaan terletak pada laju alir produksi katalis TiO_2 *nanotubes* yang jauh lebih tinggi dibanding TiO_2 Degussa P-25.



Gambar 4. 13 Pengaruh Suhu terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen pada Morfologi Katalis yang Berbeda ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25 dan 0,4 g TiO₂ Nanotubes, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

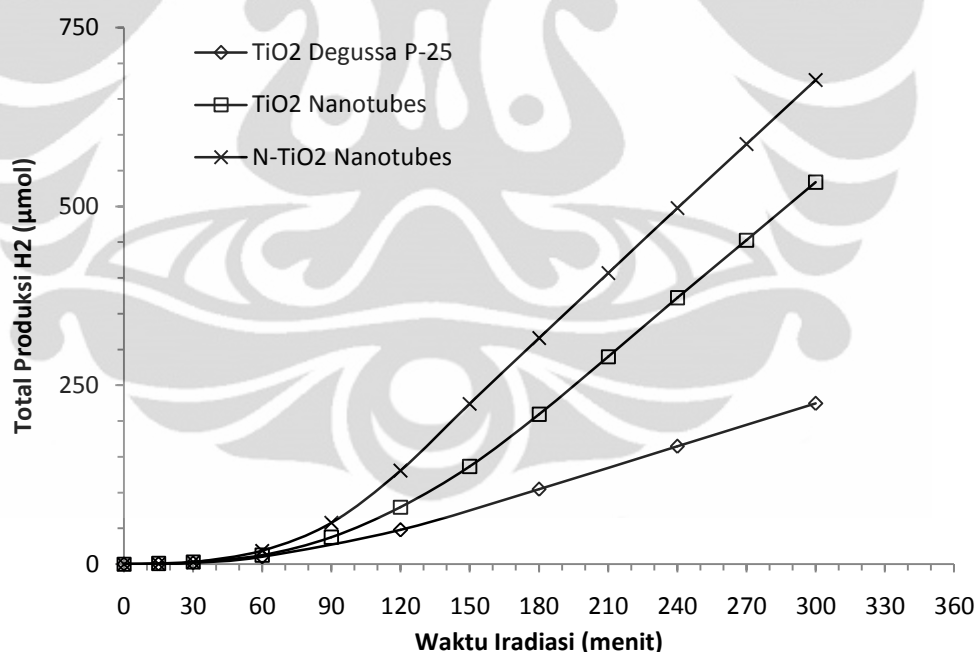
Menurut Widyanto (2009), pembentukan *nanotube* pada TiO₂ memberikan luas permukaan spesifik sebesar 116,05 m²/g. Luas permukaan produk yang terbentuk ini lebih besar dibandingkan fotokatalis TiO₂ Degussa P-25 yang hanya 53,6 m²/g (Slamet *et al.*, 2005). Dengan meningkatnya luas permukaan katalis, maka aktivasi katalis menjadi lebih cepat dan dapat meningkatkan efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik. Hal ini didukung oleh Ou *et al.* (2007) yang menyatakan bahwa TiO₂ *nanotubes* memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, kemampuan pertukaran ion dan kemampuan fotokatalitik yang baik.

Produksi hidrogen dari air dan gliserol menggunakan mekanisme fotokatalisis sangat dipengaruhi oleh luas permukaan katalis. Dengan bertambahnya luas permukaan katalis, akan memberikan banyak keuntungan yaitu memfasilitasi reaksi atau interaksi antara material dan media interaksinya, yang terjadi terutama di permukaan dan bergantung pada area permukaan dari material tersebut (Widyanto, 2009).

4.2.4 Pengaruh Dopan N Terhadap Kinerja Katalis

Dopan N dilakukan dengan merendam TiO_2 *nanotubes* yang telah dibuat ke dalam larutan NH_4OH selama 24 jam. Metode ini lebih optimal dibandingkan dengan pemberian dopan N dengan pengaliran gas NH_3 pada fotokatalis (Salim, 2011). Reaksi yang terjadi selama proses pemberian dopan N dengan perendaman dapat dilihat pada sub-bab 2.3.1.

Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh dopan N terhadap mekanisme produksi hidrogen melalui fotokatalisis, maka dilakukan uji kinerja N- TiO_2 *nanotubes* dalam campuran reaktan air dan gliserol. N- TiO_2 *nanotubes* yang digunakan sebanyak 0,4 gram dalam 400 ml reaktan dengan konsentrasi gliserol 10%. Konsentrasi 10% dipilih karena merepresentasikan konsentrasi limbah gliserol sebagai hasil samping produksi biodiesel. Reaksi dilangsungkan di bawah sinar tampak dengan waktu iradiasi hingga 5 jam.

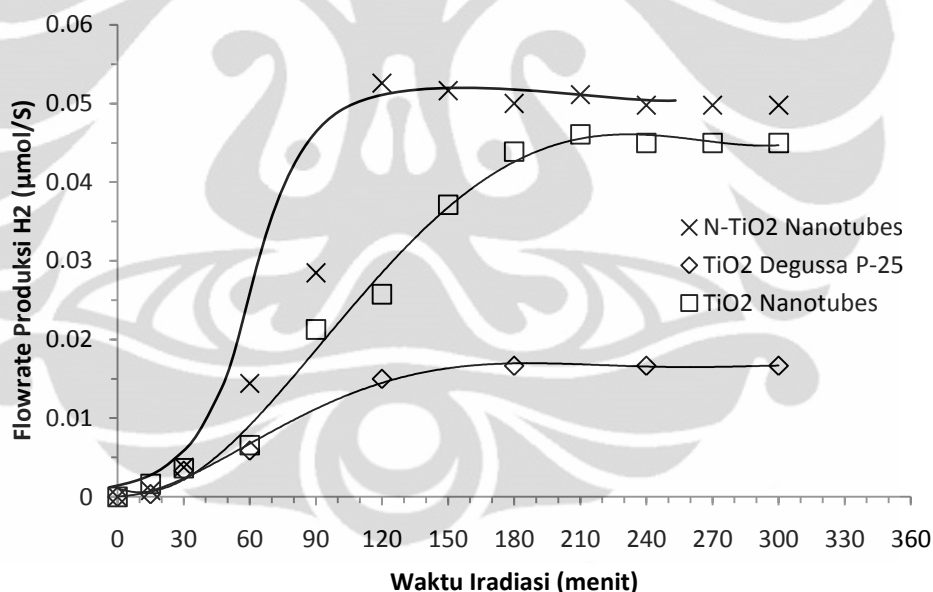


Gambar 4. 14 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO_2 . ($V_{\text{campuran}} = 400$ mL, Katalis = 0,4 g TiO_2 Degussa P-25, 0,4 g TiO_2 *nanotubes* dan 0,4 g N- TiO_2 *nanotubes*, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

Hasil uji kinerja N- TiO_2 *nanotubes* kemudian dibandingkan dengan TiO_2 *nanotubes* dan TiO_2 Degussa P-25. Gambar 4.14 menunjukkan adanya perbedaan

yang signifikan pada total produksi hidrogen antara katalis N-TiO₂ *nanotubes* dengan katalis TiO₂ Degussa P-25. Sementara itu, total produksi antara N-TiO₂ *nanotubes* dan TiO₂ *nanotubes* tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Namun, secara keseluruhan N-TiO₂ *nanotubes* masih menunjukkan performa yang paling maksimal.

Gambar 4.15 menunjukkan laju alir produksi hidrogen pada waktu iradiasi tertentu. Perbedaan laju alir produksi hidrogen pada katalis N-TiO₂ *nanotubes* dan TiO₂ *nanotubes* mulai terlihat pada menit ke-60 di mana terjadi kenaikan laju alir produksi yang jauh lebih tinggi dibanding katalis TiO₂ Degussa P-25. Kenaikan laju alir produksi hidrogen pada N-TiO₂ *nanotubes* terjadi secara eksponensial, sementara pada katalis TiO₂ *nanotubes*, kenaikan hanya bersifat linear. Pada waktu iradiasi antara 150 menit sampai 180 menit, laju alir produksi untuk ketiga katalis menunjukkan profil konstan.



Gambar 4. 15 Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO₂. ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25, 0,4 g TiO₂ *nanotubes* dan 0,4 g N-TiO₂ *nanotubes*, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

Total produksi hidrogen dan laju alir produksi hidrogen dengan waktu iradiasi selama 5 jam untuk ketiga katalis dapat dilihat pada Tabel 4.7. Diperoleh kenaikan total produksi hidrogen pada katalis N-TiO₂ *nanotubes* mencapai 3 kali dibandingkan fotokatalis TiO₂ Degussa P-25 dan 1,25 kali TiO₂ *nanotubes*.

Sementara itu, kenaikan laju alir produksi hidrogen pada katalis N-TiO₂ *nanotubes* mencapai 3 kali dibandingkan fotokatalis TiO₂ Degussa P-25 dan 1,1 kali TiO₂ *nanotubes*.

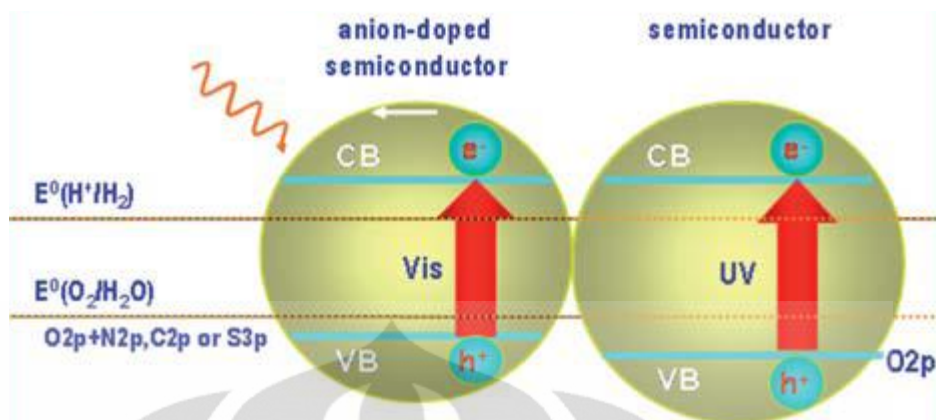
Tabel 4. 7 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dan Laju Alir Produksi Hidrogen untuk Morfologi Fotokatalis yang Berbeda (Waktu Iradiasi 5 jam)

Fotokatalis	Total H ₂ (μmol)	Laju Alir Produksi H ₂ (μmol/s)
TiO ₂ Degussa P-25	224	0,01666
TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	534	0,04497
N-TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	676	0,04979

Dopan N pada semikonduktor TiO₂ dapat menurunkan celah pita energi dari semikonduktor TiO₂ Degussa P-25 yang memiliki celah pita energi sebesar 3,2 eV (Wang *et al.*, 2009). Dengan celah pita energi yang lebar, TiO₂ Degussa P-25 hanya dapat diaktivasi dengan gelombang sinar UV-A. Hal ini merupakan salah satu tantangan untuk produksi hidrogen di bawah sinar matahari karena hanya 5% dari cahaya matahari yang merupakan sinar UV (Wang *et al.*, 2009), dan kandungan cahaya tampak sebesar 45% (Zhang, 2010). Sementara itu, untuk produksi hidrogen di bawah cahaya matahari, dibutuhkan semikonduktor yang memiliki celah pita energi yang tidak terlalu lebar sehingga dapat diaktivasi oleh cahaya matahari yang sebagian besar berupa cahaya tampak.

Menurut Bao (2008), efisiensi proses *photosplitting* pada air sangat ditentukan oleh besar celah pita energi. Jarak antar pita harus kurang dari 3,0 eV (4420 nm), tapi lebih besar dari 1,23 eV sehubungan dengan energi potensial untuk *water splitting*.

Salim (2011) menemukan bahwa celah pita energi pada TiO₂ Degussa P-25 yang diberikan dopan N turun menjadi 2,91 eV. Hal ini membuktikan bahwa dopan N dapat meningkatkan kinerja fotokatalis di bawah sinar tampak karena celah pita energi berada diantara 1,23 eV sampai 3,0 eV. Ilustrasi dari penurunan lebar celah pita energi dapat dilihat pada Gambar 4.16.



Gambar 4. 16 Struktur Pita dari Semikonduktor dengan Dopan Anion dan Tanpa Dopan Anion Menggunakan Iradiasi Cahaya Tampak dan UV (Navarro *et al.*, 2010)

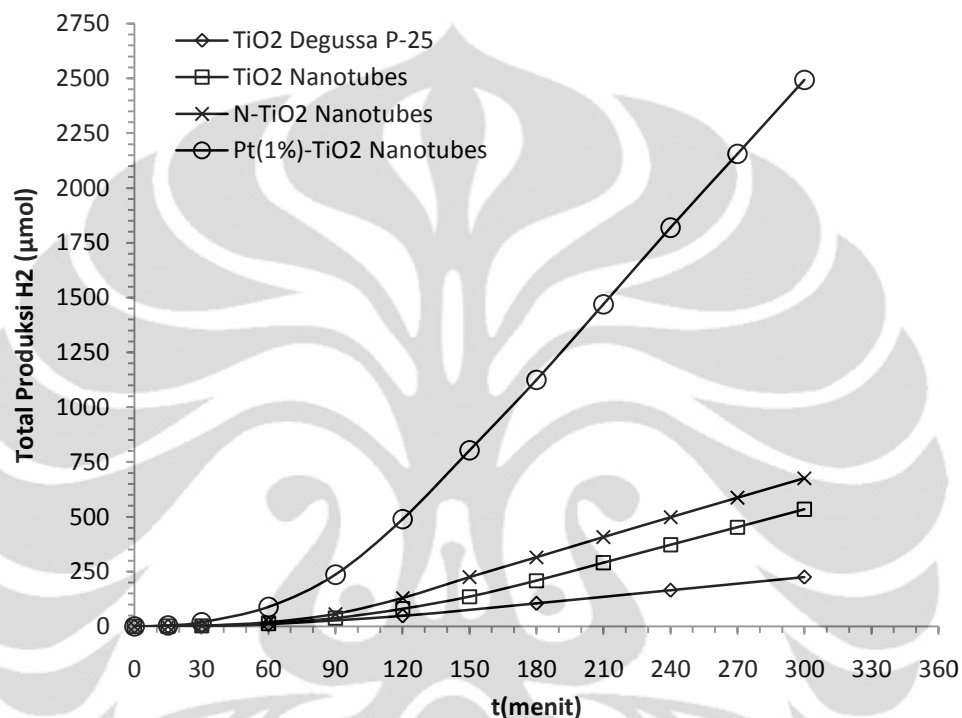
Asahi (2001) melaporkan bahwa penambahan dopan nitrogen pada fotokatalis dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik secara signifikan di bawah sinar tampak. Asahi menemukan bahwa pencampuran *p states* dari N dengan *2p* dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari TiO₂, sementara posisi dari pita konduksi tetap.

Memberikan dopan N ternyata menimbulkan beberapa masalah, diantaranya ketidakstabilan spesies N setelah proses fotokatalisis dan kemampuan oksidasi fotokatalis yang rendah (Zhang, 2010). Hal ini terbukti pada Gambar 4.15 dimana laju produksi katalis yang pada awalnya naik secara eksponensial (menit ke-30 sampai 120), langsung berubah menjadi konstan setelah menit ke-120. Hal ini menunjukkan bahwa spesies N tidak cukup stabil selama proses fotokatalisis sehingga terlepas dari fotokatalis TiO₂ *nanotubes* dan setelah itu laju produksi hidrogen menunjukkan karakteristik yang serupa dengan TiO₂ *nanotubes*.

4.2.5 Pengaruh Dopan Pt Terhadap Kinerja Katalis

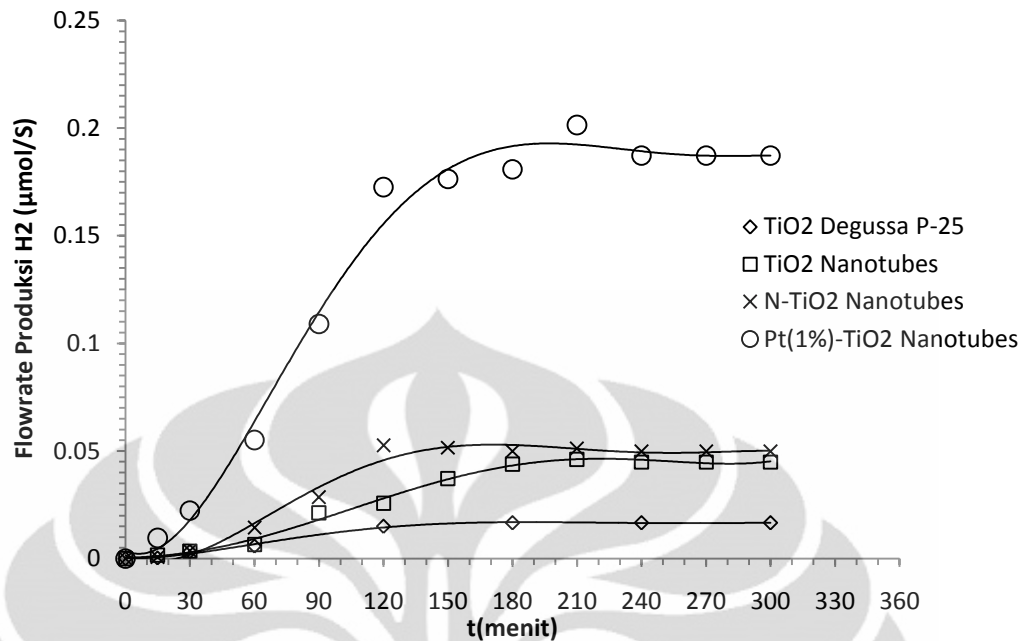
Pemberian dopan Pt dilakukan dengan mencampurkan TiO₂ *nanotubes* dalam larutan air, metanol 10% dan H₂PtCl₆ dengan persentase Pt sebesar 1% massa. Setelah itu, dilakukan metode *Photo-Assisted Deposition* pada campuran tersebut. Metode ini dilakukan karena ditemukan dapat memberikan dopan Pt secara optimal tanpa merubah morfologi katalis yang telah dibuat dimana Pt terdispersi secara sempurna dalam katalis.

Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh dopan Pt terhadap mekanisme produksi hidrogen melalui fotokatalisis, maka dilakukan uji kinerja katalis Pt - TiO₂ *nanotubes* dalam campuran reaktan air dan gliserol. Pt- TiO₂ *nanotubes* yang digunakan sebanyak 0,4 g dalam 400ml reaktan dengan konsentrasi gliserol 10%. Reaksi dilangsungkan di bawah sinar tampak selama 5 jam.



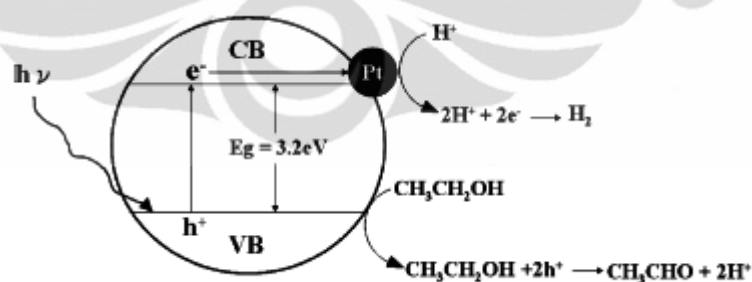
Gambar 4. 17 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO₂. ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25, 0,4 g TiO₂ *nanotubes*, 0,4 g N-TiO₂ *nanotubes*, dan 0,4 g Pt-TiO₂ *nanotubes*, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

Berdasarkan Gambar 4.17 dan 4.18, dapat dilihat bahwa pemberian dopan Pt memberikan pengaruh yang sangat signifikan terhadap total hidrogen yang dihasilkan dan laju alir produksi hidrogen. Perubahan laju alir produksi hidrogen secara signifikan mulai tampak pada menit ke-60, hal ini membuktikan bahwa katalis sangat aktif. Sama dengan katalis lainnya, laju alir produksi mulai konstan pada menit ke-120. Jika dibandingkan dengan TiO₂ Degussa P-25, kenaikan total produksi hidrogen pada katalis Pt(1%)-TiO₂ *nanotubes* adalah 11 kali.



Gambar 4.18 Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO₂. ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO₂ Degussa P-25, 0,4 g TiO₂ nanotubes, 0,4 g N-TiO₂ nanotubes, dan 0,4 g Pt-TiO₂ nanotubes, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

Menurut Wang *et al.* (2009), keberadaan dopan Pt dan TiO₂ dapat meningkatkan laju reaksi fotokatalitik melalui *Schottky-barrier electron trapping*. Pt berperan sebagai *electron trapper* pada produksi hidrogen dengan *sacrificial agent* etanol seperti yang ditunjukkan Gambar 4.19.



Gambar 4.19 Mekanisme Fotokatalitik pada Permukaan Semikonduktor TiO₂ dengan dopan Pt Menggunakan Etanol sebagai *Sacrificial Agent* (Wang *et al.*, 2009)

Mekanisme serupa juga terjadi pada penelitian ini, akan tetapi terdapat perbedaan pada *sacrificial agent* yang digunakan, dimana mekanisme reaksi untuk *sacrificial agent* berupa gliserol dapat dilihat pada sub-bab 2.1.

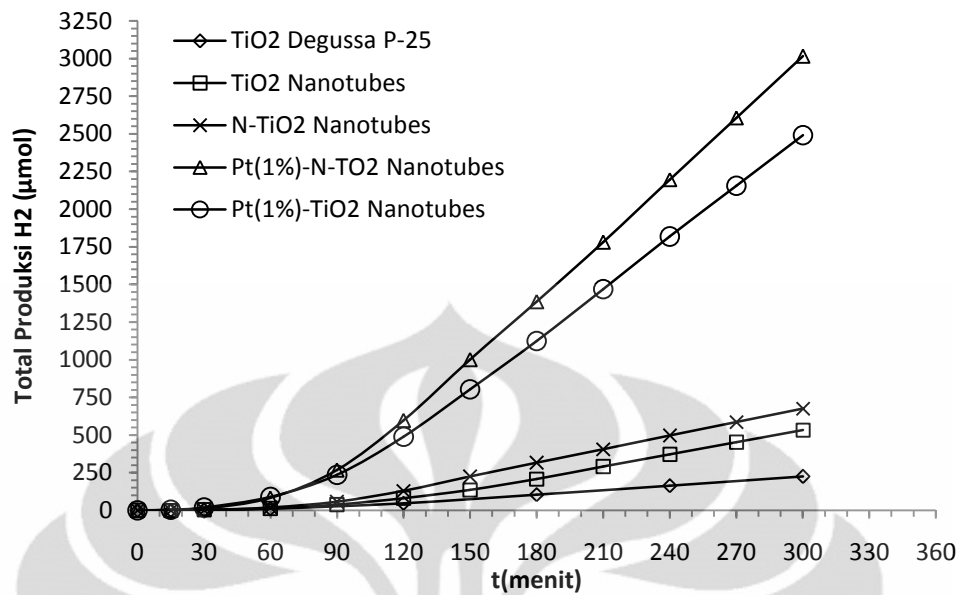
Menurut Zou *et al.* (2007), reaksi yang terjadi pada Pt-TiO₂ dalam mencegah terjadinya rekombinasi elektron dan *hole*, serta meningkatkan produksi hidrogen adalah:



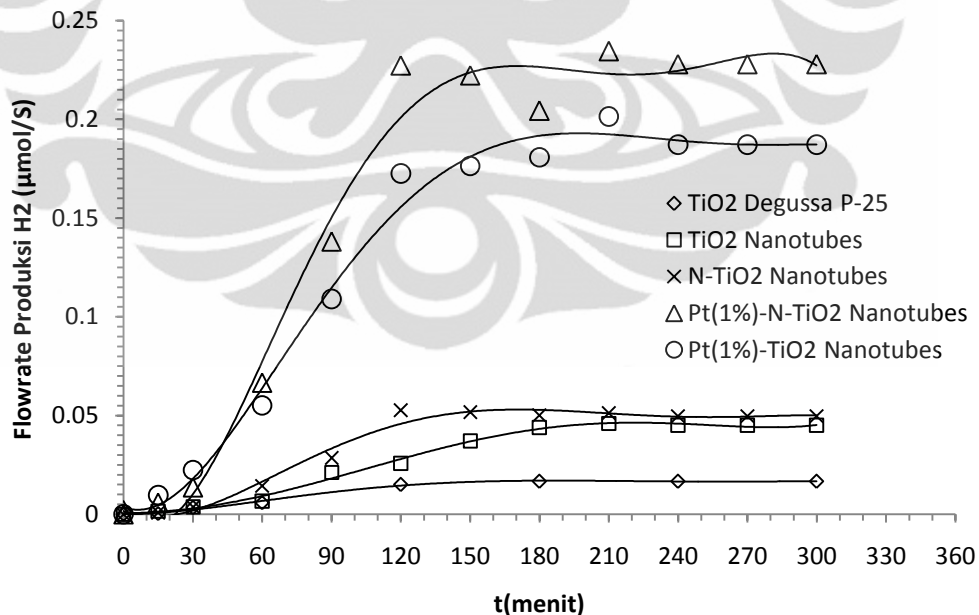
4.2.6 Pengaruh Dopan Pt dan N Terhadap Kinerja Katalis

Pemberian dopan Pt dan N diberikan secara bertahap, masing-masing menggunakan prekursor yang berbeda. Setelah dopan Pt diberikan melalui PAD dari larutan H₂PtCl₆.H₂O, dilanjutkan dengan pemberian dopan N yaitu dengan perendaman katalis Pt-TiO₂ *nanotubes* yang telah dibuat ke dalam larutan NH₄OH.

Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh dopan Pt terhadap mekanisme produksi hidrogen melalui fotokatalisis, maka dilakukan uji kinerja katalis Pt-N-TiO₂ *nanotubes* dalam campuran reaktan air dan gliserol. Pt-N-TiO₂ *nanotubes* yang digunakan sebanyak 0,4 g dalam 400ml reaktan dengan konsentrasi gliserol 10%. Konsentrasi 10% dipilih karena merepresentasikan konsentrasi limbah gliserol sebagai hasil samping produksi biodiesel. Reaksi dilangsungkan di bawah sinar tampak dengan waktu iradiasi hingga 5 jam.



Gambar 4.20 Profil Total Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO_2 . ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO_2 Degussa P-25, 0,4 g TiO_2 nanotubes, 0,4 g N- TiO_2 nanotubes, 0,4 g Pt- TiO_2 nanotubes dan 0,4 g Pt-N- TiO_2 nanotubes, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)



Gambar 4.21 Profil Laju Alir Produksi Hidrogen terhadap Waktu Iradiasi dengan Variasi Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis TiO_2 . ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0,4 g TiO_2 Degussa P-25, 0,4 g TiO_2 nanotubes, 0,4 g N- TiO_2 nanotubes, 0,4 g Pt- TiO_2 nanotubes dan 0,4 g Pt-N- TiO_2 nanotubes, Sumber Foton: Visible, Konsentrasi Gliserol = 10%)

Gambar 4.18 menunjukkan bahwa kinerja fotokatalis Pt(1%)-N-TiO₂ *nanotubes* memberikan hasil yang jauh lebih baik dibandingkan dengan fotokatalis lainnya. Gambar 4.19, yang menunjukkan laju alir produksi hidrogen pada waktu iradiasi tertentu, juga merepresentasikan hal serupa.

Kinerja fotokatalis Pt(1%)-N-TiO₂ *nanotubes* yang tinggi merupakan sinergisme dari tiga perlakuan terhadap fotokatalis TiO₂ Degussa P-25, yaitu pembentukan *nanotubes*, pemberian dopan N, serta pemberian dopan Pt. Pengaruh dari masing-masing perlakuan tersebut, secara teoritis adalah:

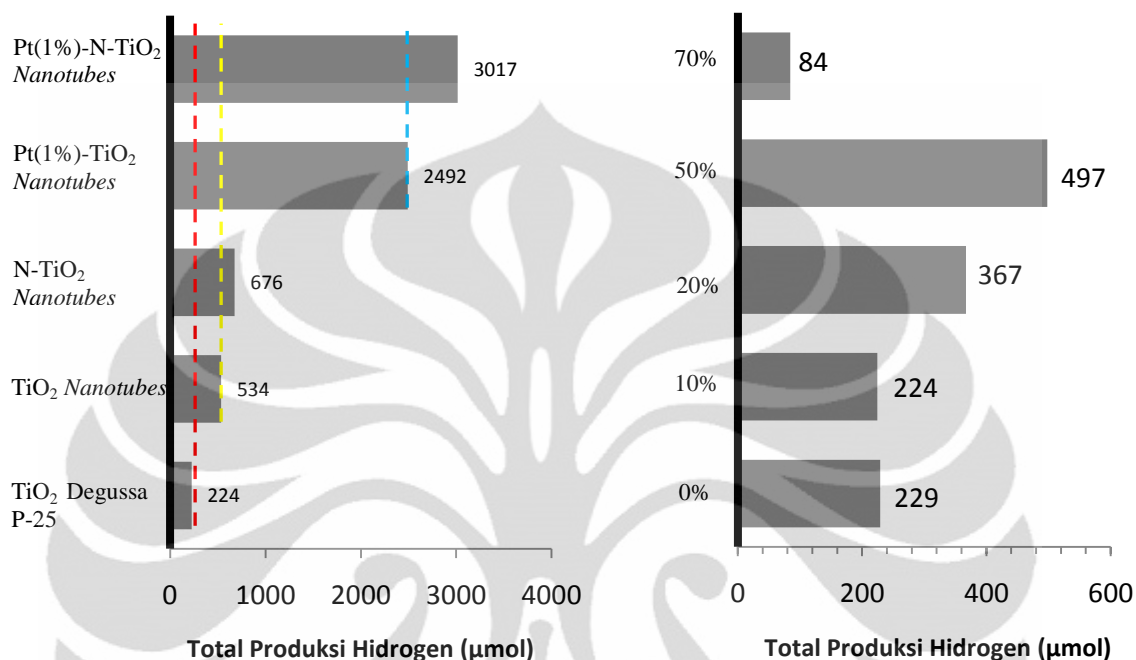
1. Morfologi *nanotubes* meningkatkan luas permukaan fotokatalis (Widyanto, 2009 dan Ou *et al.*, 2007) sehingga meningkatkan interaksi antara reaktan dengan fotokatalis. Selain itu, morfologi *nanotubes* juga meningkatkan konsentrasi dopan yang dapat diberikan dalam fotokatalis.
2. Dopan N dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis di bawah sinar tampak (Asahi, 2001 dan Huang, 2007) karena menurunkan celah pita energi dari fotokatalis (Salim, 2011).
3. Dopan Pt pada permukaan TiO₂ mencegah rekombinasi sehingga meningkatkan efisiensi reaksi fotokatalisis (Gombac *et al.*, 2009 dan Huang, 2007). Selain itu, Pt juga dapat meningkatkan stabilitas N dalam fotokatalis (Zhang, 2010). Logam Pt juga ditemukan merupakan katalis pada proses *steam reforming* menggunakan gliserol (Li *et al.*, 2009).

Tabel 4.8 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dan Laju Alir Produksi Hidrogen untuk Morfologi dan Dopan pada Fotokatalis yang Berbeda (Waktu Iradiasi 5 jam)

Fotokatalis	Total H ₂ (μmol)	Laju Alir Produksi H ₂ (μmol/s)
TiO₂ Degussa P-25	224	0,01666
TiO₂ Nanotubes	534	0,04497
N-TiO₂ Nanotubes	676	0,04979
Pt(1%)- TiO₂ Nanotubes	2492	0,18719
Pt(1%)- N-TiO₂ Nanotubes	3017	0,22789

Berdasarkan Tabel 4.8, diperoleh bahwa efek penambahan dopan Pt pada fotokatalis N-TiO₂ *nanotubes* terhadap total produksi hidrogen adalah kenaikan sebesar 4,5 kali dibanding N-TiO₂ *nanotubes*, 5,6 kali dibanding TiO₂ *nanotubes*,

dan 13,5 kali dibanding TiO_2 Degussa P-25. Sementara itu, kenaikan laju alir produksi hidrogen pada fotokatalis Pt-N- TiO_2 *nanotubes* adalah 4,5 kali dibanding N- TiO_2 *nanotubes*, 5 kali dibanding TiO_2 *nanotubes*, dan 13,5 kali dibanding TiO_2 Degussa P-25.



Gambar 4.22 Perbandingan Total Produksi Hidrogen dengan variasi (a) Fotokatalis dan (b) Konsentrasi Gliserol dalam Reaktan

Berdasarkan Gambar 4.22 (a) dapat dilihat kontribusi dari masing-masing perlakuan pada katalis. Garis merah merupakan kontribusi Degussa P-25, garis kuning menunjukkan kontribusi morfologi *nanotubes* dan garis biru menunjukkan kontribusi dopan Pt. Untuk kontribusi N, terlihat jelas bahwa pengaruh N pada katalis yang hanya berupa *nanotubes* lebih kecil dibandingkan dengan katalis yang sudah didopan Pt sebelumnya. Pada Gambar 4.22 (b), dapat dilihat pengaruh konsentrasi gliserol secara keseluruhan terhadap produksi hidrogen dari air dan gliserol.

Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa penggunaan dopan Pt dan N memberikan dampak yang signifikan dalam proses produksi hidrogen dari air dan gliserol melalui mekanisme fotokatalitik.

BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan sebelumnya, diperoleh beberapa kesimpulan, yaitu:

1. Katalis TiO_2 -*nanotubes* dengan diameter 31 – 52 nm berhasil diperoleh melalui ultrasonikasi selama 10 menit dan perlakuan hidrotermal pada 130°C selama 12 jam.
2. Katalis $\text{Pt}(1\%)\text{-N-TiO}_2$ *nanotubes* dengan tingkat kristalinitas yang baik berhasil diperoleh melalui tahapan kalsinasi 500°C selama 1 jam.
3. Dopan Pt dan N berhasil diberikan pada katalis dengan masing-masing keberhasilan adalah 1,5% untuk dopan N dan 61% untuk dopan Pt.
4. Konsentrasi gliserol yang paling optimal untuk produksi hidrogen dengan fotokatalisis adalah 50%.
5. Modifikasi fotokatalis menjadi *nanotubes* memberikan kenaikan total produksi hidrogen sebanyak 2 kali dibanding TiO_2 Degussa P-25 dengan konsentrasi gliserol 10%.
6. Dibandingkan dengan TiO_2 Degussa P-25, kenaikan total produksi hidrogen meningkat 3 kali pada pemberian dopan N, 11 kali pada pemberian dopan Pt, dan 13,5 kali pada pemberian dopan Pt dan N.

DAFTAR REFERENSI

- Adhikari, Sushil, Fernando, Sandun, D., Haryanto, & Agus. (2008). Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. *J. Renew. Ener.*, 33, 1097–1100.
- Anny. (2010). Skripsi: Sintesis dan uji kinerja fotokatalis Pt-N-TiO₂ nanotube untuk aplikasi produksi hidrogen dari air. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, 1-60.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 269–271
- Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P.R., Al-Mazroai, L.S., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millard, L., & Pedrono, F. (2010). Sustainable H₂ gas production by photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 216, 115-118.
- Bao, N., Shen, L., Takata, T., & Domen, K. (2008). Recent development of visible light driven photocatalysts for water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, doi: 10.1016/j.solmat.2008.01.008.
- Burda, C., Lou, Y.B, Chen, X.B, Samia, A.C.S., John, S., & Gole, J.L. (2003). Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. *Nano Lett.*, 3(8), 1049 – 1051.
- Daskalaki, Vasileia, M., Kondarides, & Dimitris, I. (2008). Efficient production of hydrogen by photo induced reforming of glycerol at ambient conditions. *J. Catal.*, 144, 75-80.
- Gombac, V., Sordelli, L., Montini T., Delgado, J.J., Adamski, A., Adami, G., Cargnello, M., Bernal, S., & Fornasiero, P. (2009). CuO_x-TiO₂ photocatalysis for H₂ production from ethanol and glycerol solutions. *J. Phys. Chem. A*: 114, 3916-3925.
- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W., Singh, R.S., Chen, Z., & Dickey, E.C. (2001). Titanium oxide nanotubes arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.*, 16, 3331–3334.

- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese J. Appl. Phys*, 44(12), 8269-8285.
- Head, J., Turner, J. (2004). Analysis of the *water splitting* capabilities of gallium indium phosphide nitride (GaInPN). *U.S. Dept. Energy J. Undergraduate Research*, 12, 1411–1413
- Hennek, M. & Bakker, M. (2007, Januari). *Nitrogen-doped titanium dioxide: an overview of function and introduction to applications*. Paper presented at Department of Chemistry University of Alabama.
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today*, 139, 244 – 260.
- Huang, L.H., Sun, C., Liu, Y.L. (2007). Pt/N-codoped TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity under visible light. *Appl. Surf. Sci.*, 253, 7029-7035.
- Huang, L.H., Sun, Z.X., & Liu, Y.L. (2007). N-doped TiO₂ nanotubes with visible light photo-activity for degradation of methyl orange in water. *J. Ceramic Soc. Japan*, 115(1), 28-31.
- Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez, M.C., & Fierro, J.L.G. (2009). Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. *J. Catal. Commun.*, 10(8), 1275-1278.
- Isserman, H.P. (n.d.). *B.E.T equation*. (Diakses: Juni 24, 2010). Department of Chemical and Biological Engineering. <http://www.renselaer.org/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Adsorb/bet.htm>
- Jitputti, J., Suzuki, Y., & Yoshikawa, S. (2008). Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catal. Commun.*, 9, 1265-1271.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). Formation of titanium oxide nanotubes. *Langmuir*, 14, 3160–3163.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1999). Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv Mater.* 11, 1307–1311.

- Khan, M.A., Akhtar, M.S., Seong, I.W., & Yang, O-Bong. (2008). Enhance photoresponce under visible light in Pt ionized TiO₂ nanotube for the photocatalytic splitting of water. *Catal. Commun.*, 10, 1-5.
- Kondarides, D.I., Daskalaki, V.M., Patsoura, A., & Verykios, X.E. (2008). Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catal Lett*, 122, 26-32.
- Li, D.Z., Chen, Z.X., Chen, Y.L., Li, W.J., Huang, H.J., He, Y.H., & Fu, X.Z. (2008). A new route for degradation of volatile organic compounds under visible light: using the bifunctional photocatalyst Pt/TiO_{2-x}N_x in H₂-O₂ atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2130-2135.
- Li, M., Li, Y.X., Peng, S.Q., Lu, G.X., & Li, S. (2009). Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. *Front. Chem. China*, 4(1), 32–38.
- Li, Y., Lu, G., & Li S. (2001). Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. *Appl. Catal., A: General*, 214, 179-185.
- Lin, W.C., Yang, W.D., Huang, I.L., Wu, T.S., & Chung, Z.J. (2009). Hydrogen production from methanol/water photocatalytic decomposition using Pt/TiO_{2-x}N_x catalyst. *Energy Fuels*, 23, 2192–2196.
- Luo, N., Jiang, Z. Shi, H., Cao, F., Xiao, T., & Edwards, P.P. (2009). Photocatalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts. *J. Catal.*, 34, 125–129.
- Ma, Y., Lin, Y. Xiao, X., Zhou, X., Li, X. (2006). Sonication-hydrothermal combination technique for the synthesis of titanate nanotubes from commercially available precursors. *Mater. Research Bull.*, 41, 237-243.
- Madison. (2009). Diffuse reflectance – theory and applications. (Diakses: Juni 24, 2010). <http://www.piketech.com>
- Mason, T. (2008). *An introduction to sonochemistry*. (Diakses: Februari 18, 2010). <http://www.sonochemistry.info/Research.htm>.
- Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., Thomas, J.M. (2007). Photocatalysis for new energy production: Recent advances in

photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal. Today*, 122, 51–61.

Meskin, P.E., Ivanov, K.I., Barantchikov, A.E., Churagulov, B.R., & Tertyakov, Y.D. (2006). Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ dan $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders. *Ultrason. Sonochem.*, 13, 47-53.

Mohamed, R.M. 2009. Characterization and catalytic properties of nano-sized Pt metal catalyst on TiO_2 - SiO_2 synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods. *J. Mat. Proc. Technol.*, 209, 577-583.

Mohammad, G.A., Abdul, H., & Zain, Y.H. (2005). Laser photocatalytic process for the production of hydrogen. *US Patent no. 0226808*.

Morales, A.E., Mora, E.S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Fisica S*, 53(5), 18 – 22.

Navarro, R. M., Alvarez-Galvan, M. C., Villoria de la Mano, J. A., Al-Zahram, S. M., & Fierro, J. L. G. (2010). A framework for visible light water splitting. *Energy Environ. Sci.*, 3(12), 1865-1882.

Navarro, R. M., Sanchez-Sanchez, M. C., Alvarez-Galvan, M. C., Valle, F. Del, & Flerro, J. L. G. (2009). Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2, 35-54.

Ni, M., Leung, M., Leung, D., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 11, 401–425.

Oil & gas industry challenges for the nanotech community. (n.d.). Maret 11, 2009. <http://www.npg.sabrycorp.com/conf/npg/09/nano-expert/nano-expert.cfm>.

Ou, H.H., & Lo, S.L. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. *Sep. Purif. Technol.*, 58, 179–191.

Pachauri, N., & He, B. (2006). *Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities*. Paper Presented at ASABE Annual International Meeting, Portland, OR, 9-12 Juli 2006, 1-16.

- Park, H., Chad, V.D., Choi, W.Y., Weres, O., & Hoffmann, M.R. (2008). Solar powered production of molecular hydrogen from water. *J. Phys. Chem. C Lett.*, 112, 885 – 889.
- Patterson, A. (1939). The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev*, 56(10), 978–982.
- Salim, A. (2011). Tesis: Sintesis dan karakterisasi katalis nanokomposit berbasis titania untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, 1-85.
- Schiels, P.J. (n.d.). *Bragg's law and diffraction: how waves reveal the atomic structure of crystal*. (Diakses: Juni 24, 2010). <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>.
- Slamet, Nasution, H.W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J. (2005). Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalyst prepared by improved-impregnation method. *Catal. Commun.* 6, 313-319.
- Uchida, S., Chiba, R., Tomiha, M., Masaki, N., & Shirai, M. (2003). Hydrothermal synthesis of titania nanotube and its application for dye-sensitized solar cell. *Studies in Surface Sci. Catal.*, 146, 791-794.
- Wang, D., Zhou, F., Liu, Y., & Liu, W. (2008). Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Mater. Lett.*, 62, 1819–1822.
- Wang, F.C., Liu, C.H., Liu C.W., Chao, J.H., & Lin, C.H., (2009). Effect of Pt loading order on photocatalytic activity of Pt/TiO₂ nanofiber in generation of H₂ from neat ethanol. *J. Phys. Chem. C*, 113, 13832-13840.
- Wang, Y., Zhou, G., Li, T., Qiao, W., & Li, Y. (2009). Catalytic activity of mesoporous TiO_{2-x}N_x photocatalysts for the decomposition of methyl orange under solar simulated light. *Catal. Commun.*, 10, 412-415.
- Widyanto, S. (2009). Skripsi: Pengaruh sonikasi terhadap sintesis fotokatalis Pt/N-TiO₂ berbentuk nanotube untuk produksi hidrogen dari air. Cilegon: Departemen Teknik Kimia Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, 1-52.
- Zhang, J. L., Wu, Y. M., Xing, M. Y., Leghari, S. A. K., & Shamalla, S. (2010). Development of modified N-doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy Environ. Sci.*, 3, 715-726.

Zou, J. J., He, H., Cui, L., & Du, H. Y. (2007). Highly efficient Pt/TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 1762-1770.



LAMPIRAN

Lampiran 1. Hasil Pengujian Produksi Hidrogen dengan *Gas Chromatography*

1.1 Data Hasil Uji Produksi Hidrogen untuk Berbagai Variasi

Tabel L1.1 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi Gliserol 10% ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0.4 gram TiO_2 Degussa P-25, Sumber Foton: Visible)

t (menit)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Flowrate Produksi H_2	Total Produksi H_2
0	30.4	0	0
15	34.26	0.000344	0.154587
30	53.51	0.003307	1.797125
60	66.46	0.005866	10.05276
120	84.98	0.014987	47.589
180	89.33	0.016664	104.5616
240	90.01	0.016664	164.5532
300	92.89	0.016664	224.5448

Tabel L1. 2 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi Gliserol 20% ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Katalis = 0.4 gram TiO_2 Degussa P-25, Sumber Foton: Visible)

t (menit)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Flowrate Produksi H_2	Total Produksi H_2
0	32.5	0	0
15	35.26	0	0
30	43.62	0	0
60	66.14	0.000686	0.617492
90	82.37	0.003929	4.771102
120	88.12	0.016347	23.01947
150	91.81	0.023478	58.86203
180	93.7	0.030956	107.8525
210	94.5	0.032353	164.8299
240	94.58	0.053104	241.7411
270	93.25	0.028087	314.8132
300	93.05	0.029984	367.0766

Tabel L1. 3 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi Gliserol 50% ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$,
Katalis = 0.4 gram TiO_2 Degussa P-25, Sumber Foton: Visible)

t (menit)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Flowrate Produksi H_2	Total Produksi H_2
0	30.92	0	0
15	36.32	0	0
30	47	0.003383	1.522265
60	71.07	0.002926	7.199759
90	83.03	0.005318	14.61879
120	90.14	0.015157	33.04657
150	92.63	0.042267	84.72883
180	95.66	0.04632	164.4574
210	94.5	0.04632	247.8334
240	94.58	0.04632	331.2094
270	93.25	0.04632	414.5854
300	93.05	0.04632	497.9614

Tabel L1. 4 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi Gliserol 50% ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$,
Katalis = 0.4 gram TiO_2 Degussa P-25, Sumber Foton: Visible)

t (menit)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Flowrate Produksi H_2	Total Produksi H_2
0	34.1	0	0
15	36.17	0	0
30	49.97	0.002765	1.244034
60	67.57	0.00203	5.558959
90	80.74	0.002907	10.00197
120	87.6	0.004215	16.41193
150	92.23	0.00502	24.72393
180	93.9	0.006672	35.24693
210	94.71	0.007194	47.72676
240	95.49	0.006854	60.37053
270	95.37	0.006721	72.58846
300	93.05	0.006721	84.68681

Tabel L1. 5 Data Produksi Hidrogen dengan Katalis TiO₂ *Nanotubes* ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Konsentrasi Gliserol = 10%, Sumber Foton: Visible)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	31.95	0	0
15	36.75	0.001638	0.737257
30	46.64	0.003642	3.113226
60	65.05	0.006558	12.29281
90	78.36	0.021276	37.34316
120	83.57	0.025745	79.66221
150	87.05	0.037117	136.2385
180	88.92	0.043871	209.1273
210	89.84	0.046088	290.0902
240	90.82	0.044965	372.0385
270	95.37	0.044965	452.9763
300	93.05	0.044965	533.9141

Tabel L1. 6 Data Produksi Hidrogen dengan Katalis N-TiO₂ *Nanotubes* ($V_{\text{campuran}} = 400 \text{ mL}$, Konsentrasi Gliserol = 10%, Sumber Foton: Visible)

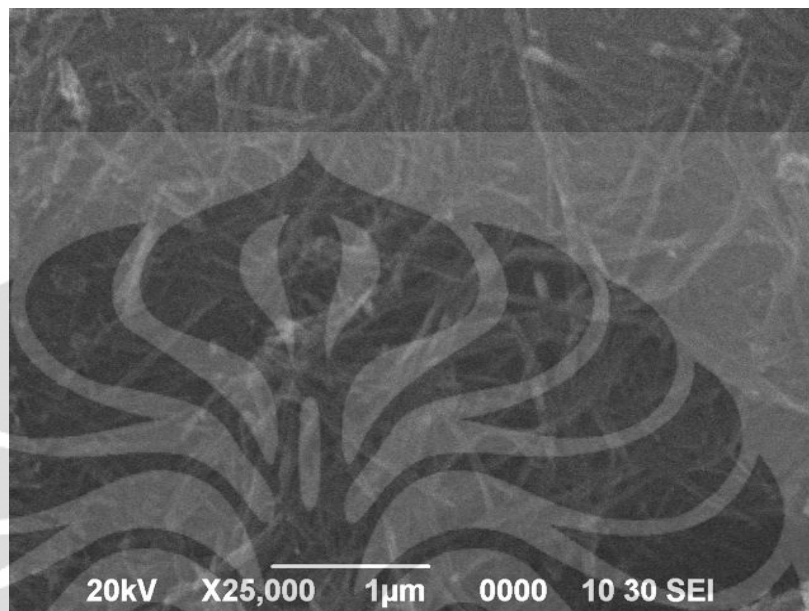
t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	32.16	0	0
15	38.84	0.000797	0.358771
30	52.5	0.003761	2.409942
60	68.58	0.014429	18.78104
90	80.58	0.028483	57.40195
120	86.4	0.052591	130.3681
150	89.31	0.051626	224.1631
180	90.56	0.050003	315.6294
210	91.46	0.051134	406.6531
240	91.96	0.049788	497.4834
270	95.37	0.049788	587.1023
300	93.05	0.049788	676.7212

Tabel L1. 7 Data Produksi Hidrogen dengan Katalis Pt(1%)-N-TiO₂ *Nanotubes* ($V_{\text{campuran}} = 400$ mL, Konsentrasi Gliserol = 10%, Sumber Foton: Visible)

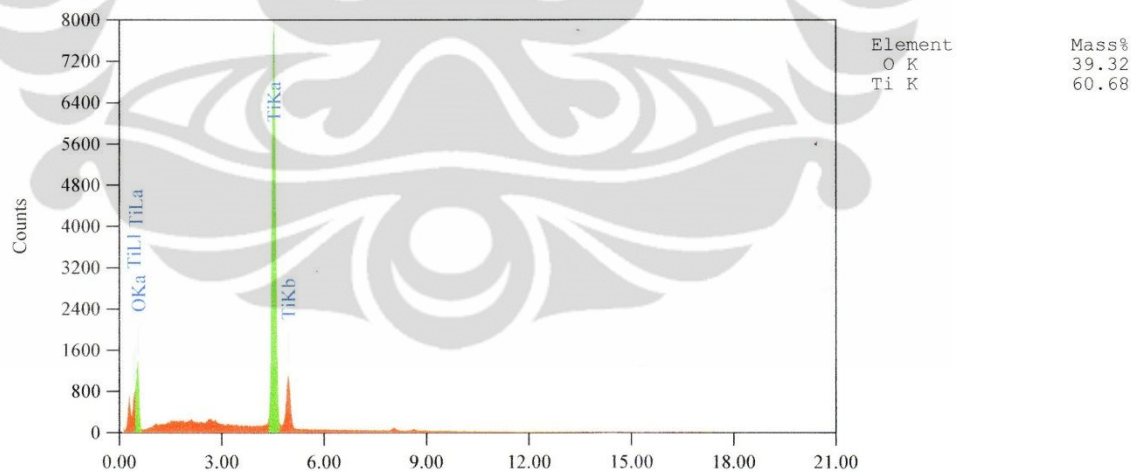
t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	32.96	0	0
15	36.65	0.005876	2.643994
30	47.39	0.013591	11.40396
60	70.38	0.066667	83.63662
90	82.37	0.138162	267.9834
120	87.57	0.227331	596.9272
150	90.29	0.22226	1001.559
180	92.37	0.204371	1385.528
210	93.58	0.234532	1780.541
240	93.95	0.227891	2196.722
270	95.37	0.227891	2606.925
300	93.05	0.227891	3017.128

Lampiran 2. Data Hasil Karakterisasi SEM-EDS

2.1 Hasil EDS Katalis TiO_2 Nanotubes

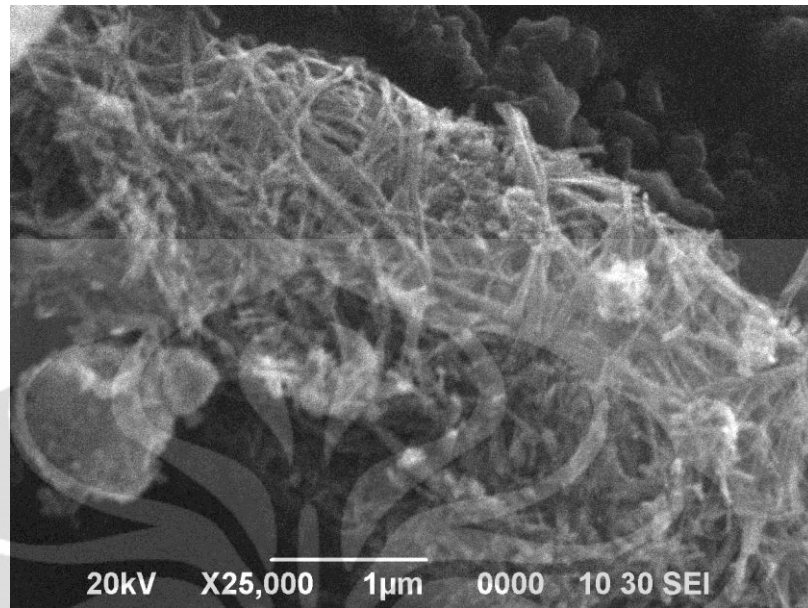


Gambar L2. 1 Hasil SEM Morfologi TiO_2 Nanotubes (Ultrasonikasi 10 menit, perlakuan hidrotermal 12 jam 130°C) dengan Perbesaran 25,000 kali

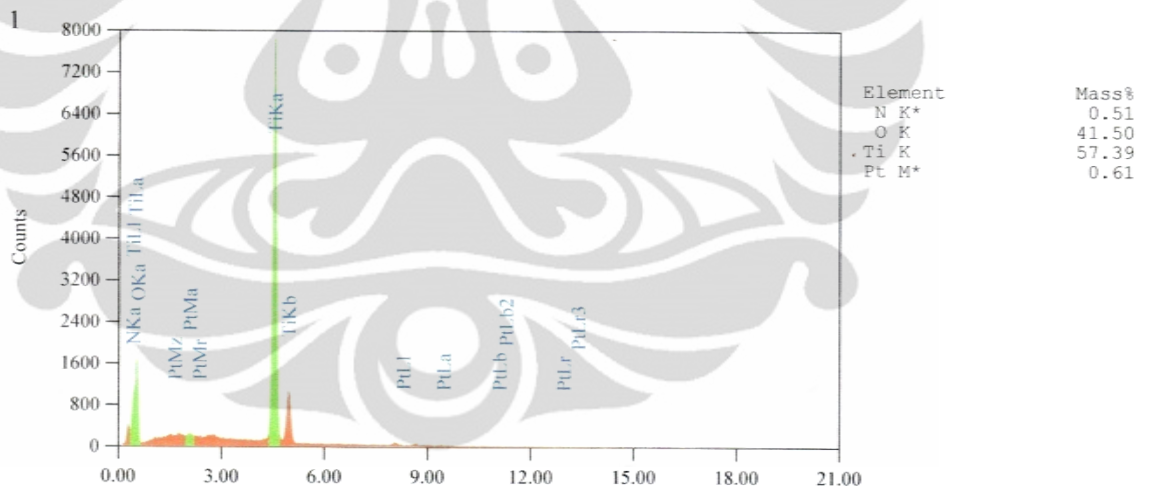


Gambar L2. 2 Hasil EDS TiO_2 Nanotubes (Ultrasonikasi 10 menit, perlakuan hidrotermal 12 jam 130°C) dengan Perbesaran 25,000 kali

2.2 Hasil SEM-EDS Katalis Pt(1%)-N-TiO₂ Nanotubes



Gambar L2. 3 Hasil SEM Morfologi Pt(1%)-N-TiO₂ Nanotubes (Ultrasonikasi 10 menit, perlakuan hidrotermal 12 jam 130°C) dengan Perbesaran 25,000 kali

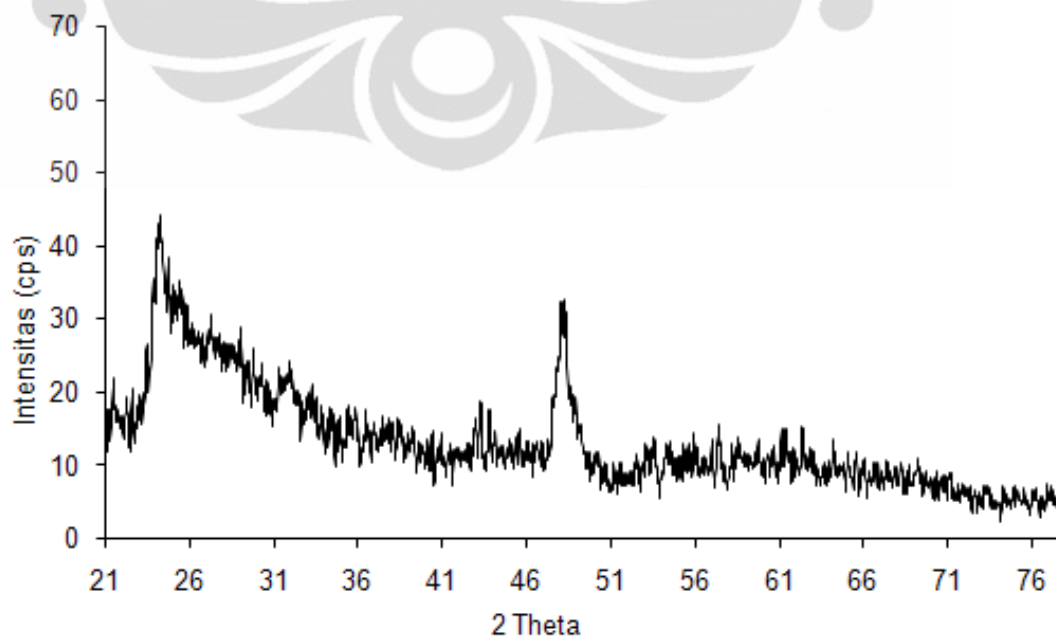


Gambar L2. 4 Hasil EDS Pt(1%)-N-TiO₂ Nanotubes (Ultrasonikasi 10 menit, perlakuan hidrotermal 12 jam 130°C) dengan Perbesaran 25,000 kali

Lampiran 3. Hasil Karakterisasi XRD

XRD dilakukan menggunakan alat merk Shimadzu di PTBIN-BATAN:

* Diffr Type : PW1710
* Diffr Number : 1
* Anode : Cu
* Labda Alpha1 : 1,5406
* Labda Alpha 2 : 1,54439
* Ratio Alpha 21 : 0,5
* Divergence Slit Automatic : 12
* Receiving Slit : 0,2
* Monochromator Used : YES
* Generator Voltage : 40
* Tube Current : 20
* Data Angle Range : 10.01 - 79.9900
* Scan Step Size : 0,02
* Scan Type : CONTINUOUS
* Scan Step Time : 1

3.1 Data Hasil Karakterisasi XRD TiO₂ Nanotubes

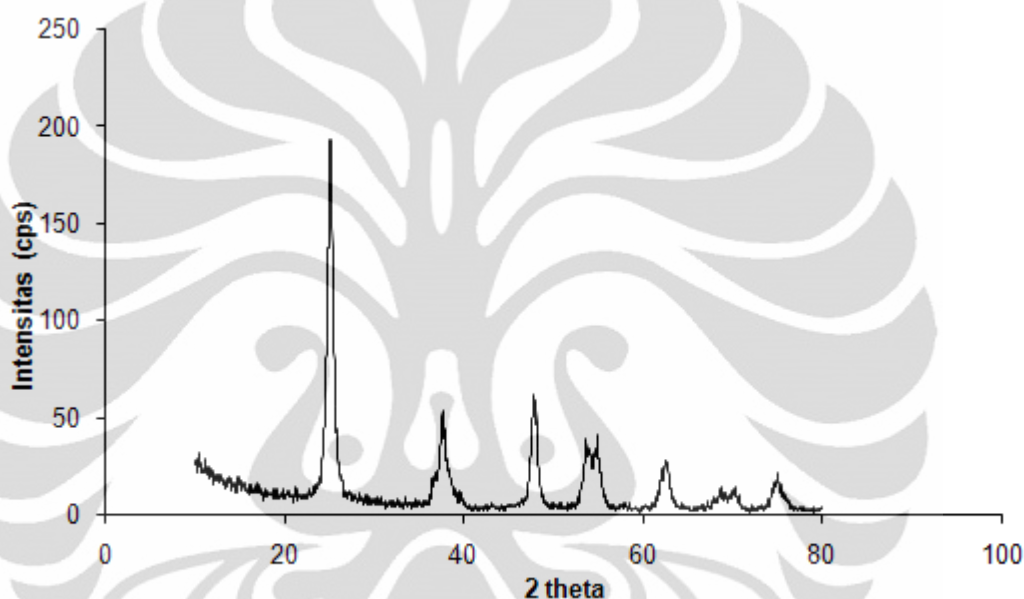
Gambar L3. 1 Hasil Karakterisasi XRD pada TiO₂ Nanotubes

Peak Search Report (4 Peaks, Max P/N = 2.0)

PEAK: 47-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=1.0%, BG=1/1.5, Peak-Top=Centroid Fit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
24.18	3.6776	20	24	100	1409	100	0.998
43.186	2.0931	9	10	41.7	379	26.9	0.644
48.177	1.8873	10	23	95.8	1134	80.5	0.838
62.319	1.4887	7	9	37.5	474	33.6	0.895

3.2 Data Hasil Karakterisasi XRD Pt-N-TiO₂ Nanotubes



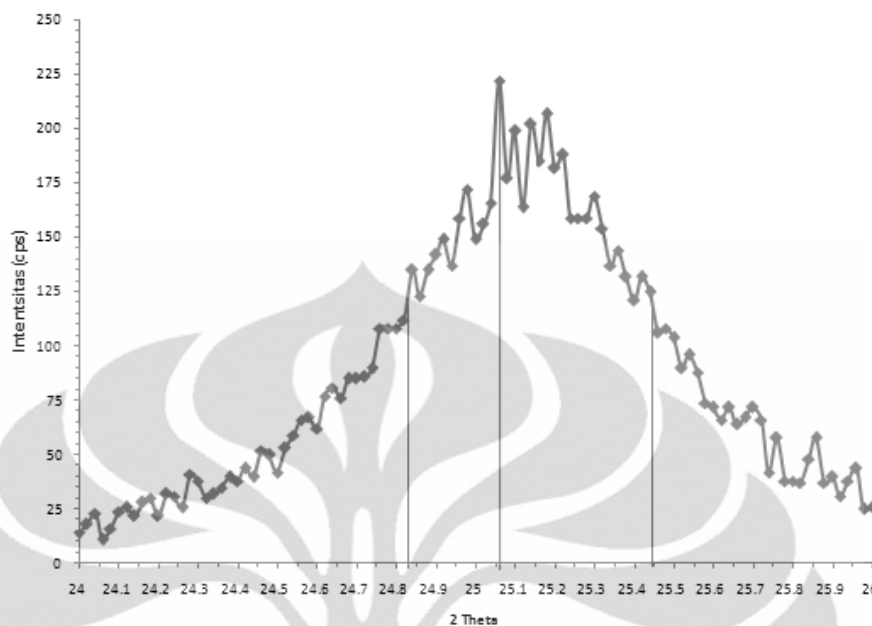
Gambar L3. 2 Hasil Karakterisasi XRD pada Pt(1%)-N-TiO₂ Nanotubes (Kalsinasi 500°C)

Peak Search Report (11 Peaks, Max P/N = 6.5)

PEAK: 47-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=1.0%, BG=1/1.5, Peak-Top=Centroid Fit

2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
25.146	3.5385	12	182	100	7878	100	0.736
37.665	2.3862	8	47	25.8	2259	28.7	0.817
47.886	1.898	5	56	30.8	2431	30.9	0.738
53.726	1.7047	3	38	20.9	1726	21.9	0.772
54.055	1.6951	7	28	15.4	2564	32.5	1.557
54.918	1.6705	4	35	19.2	1498	19	0.728
62.265	1.4899	4	22	12.1	1354	17.2	1.046
62.632	1.482	4	22	12.1	1354	17.2	1.046
68.763	1.3641	5	10	5.5	373	4.7	0.634
70.309	1.3378	5	10	5.5	333	4.2	0.566
75.007	1.2652	3	19	10.4	1043	13.2	0.933

3.3 Perhitungan Ukuran Kristal dan Fraksi Kristal



Gambar L3. 3 Data *Peak* Anatase Tertinggi dari hasil XRD Pt(1%)-N-TiO₂ Nanotubes

Perhitungan menggunakan persamaan Scherrer, ukuran kristal (L):

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dengan:

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan (\AA)

β = pelebaran garis saat intensitas setengah maksimum (FWHM dalam radian)

θ = sudut puncak (dalam satuan derajat)

FWHM dapat dilihat pada gambar di atas, yaitu:

$$\beta = 0.5 \times FWHM = 25.49 - 24.83 = 0.66$$

$$\beta \text{ dalam radian} = \frac{0.66}{57.29577451} = 0.0115 \text{ dan } \theta = \frac{25.06}{2} = 12.53$$

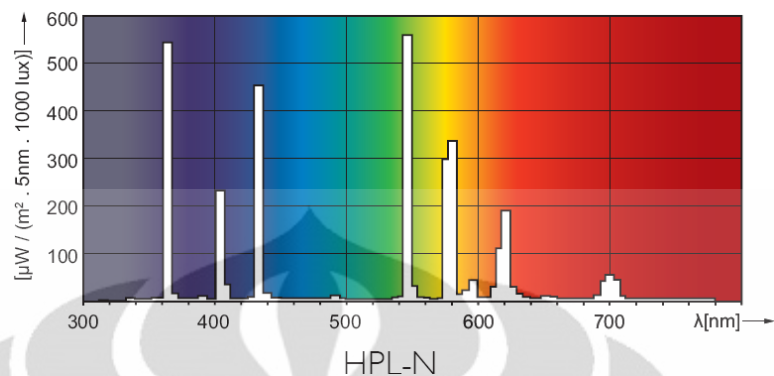
$$L = \frac{0.9 \times 0.1540118}{0.0115 \cos 12.53} = \frac{0.1386}{0.0112} = 13.12 \text{ nm}$$

Sementara itu, untuk menghitung fraksi rutil, dapat menggunakan persamaan:

$$X_R = \left(1 + \frac{0.8 I_A}{I_R} \right)^{-1}$$

Lampiran 4. Spesifikasi Lampu untuk Uji Kinerja Produksi Hidrogen

Data fotometrik lampu adalah sebagai berikut:



Gambar L4. 1 Data Fotometrik Lampu HPL-N/250 W/542 E40 HG 1SL yang Digunakan dalam Uji Kinerja Fotokatalis dalam Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol

Dari data di atas, dapat diestimasi persentase sinar UV dan sinar tampak yang dikeluarkan oleh lampu, sebagai berikut:

Panjang Gelombang	Intensitas	Persentase	Jenis sinar
360	520	17.25%	UV
370	10		
390	5		
400	220	82.75%	Visible Light
410	30		
430	460		
440	15		
490	10		
540	5		
545	560		
550	30		
560	5		
570	300		
580	320		
583	15		
585	20		
590	40		
600	5		
610	30		
615	110		
620	190		
625	30		
630	15		
650	5		
690	10		
695	40		
700	50		
705	40		
710	10		
TOTAL	3100	100%	