



UNIVERSITAS INDONESIA

**FABRIKASI *NANOTUBES* TiO₂ DENGAN TINGKAT
NANOKRISTALINITAS TINGGI UNTUK APLIKASI SEL
SURYA TERSENSITISASI ZAT PEWARNA MELALUI
TEKNIK HIDROTERMAL**

TESIS

**ALFIAN FERDIANSYAH
0906644272**

**PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JUNI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**Fabrikasi *Nanotubes* TiO₂ Dengan Tingkat Nanokristalinitas
Tinggi untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna
Melalui Teknik Hidrotermal**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik

**ALFIAN FERDIANSYAH
0906644272**

**PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI DAN MATERIAL
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JUNI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Alfian Ferdiansyah

NPM : 0906644272

Tanda Tangan :

Tanggal : 1 Juli 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Alfian Ferdiansyah
NPM : 0906644272
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Judul Tesis : Fabrikasi *Nanotubes* TiO₂ Dengan Tingkat Kristalinitas Tinggi Untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna Melalui Teknik Hidrotermal

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ir. A. Herman Yuwono, M.Phil.Eng. (.....)
Peenguji : Dr. Badrul Munir, ST., M.Eng.Sc. (.....)
Penguji : Nofrijon Sofyan, Ph.D (.....)
Penguji : Dr. Ir. Sotya Astutiningsih, M.Eng. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 1 Juli 2011

KATA PENGANTAR

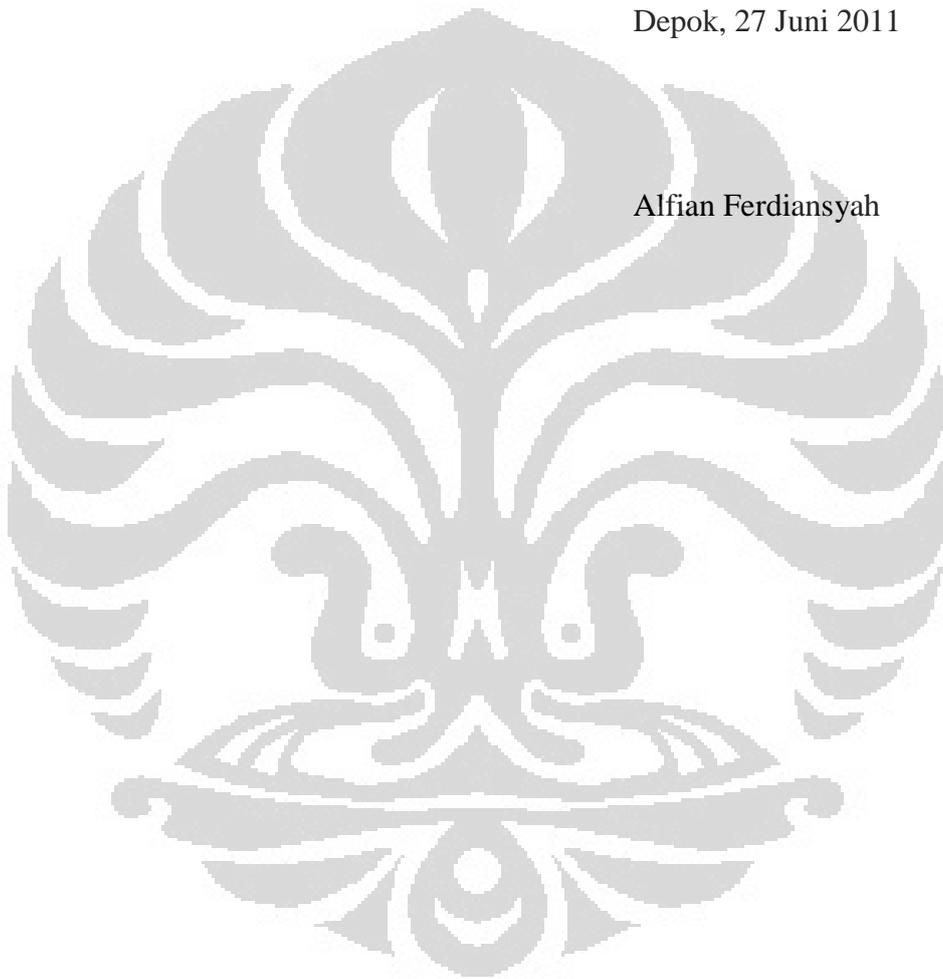
Atas berkat rahmat Allah yang Maha Pemurah akhirnya tesis ini dapat terselesaikan juga. Puji syukur hanya kepada Allah, Dzat yang Maha Suci dan Tinggi, yang telah memberikan kemudahan dalam pengerjaan penelitian, tanpa kehendak-Nya mustahil bagi saya untuk dapat melewati serangkaian pekerjaan dalam penelitian ini dengan baik. Adapun penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu persyaratan untuk mencapai gelar Magister Teknik Program Studi Teknik Metalurgi dan Material Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Ucapan terima kasih juga saya haturkan kepada berbagai pihak atas bimbingan dan bantuannya di dalam penelitian dan penulisan tesis ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan banyak terima kasih kepada:

- 1) Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono, M.Phil-Eng, terima kasih atas segala sumbangsiah yang telah diberikan kepada saya baik bimbingan maupun materi di dalam penelitian saya ini. Kalaupun saya pujangga maka tetap tidak ada satu bait puisi pun yang mampu ditulis untuk melukiskan betapa saya bersyukur bisa bertemu dengan Beliau. Semoga Allah membalas dengan yang terbaik dari sisi-Nya.
- 2) Ayah dan Ibu; terima kasih atas do'a yang terus dipanjatkan sehingga saya dimudahkan dalam menyelesaikan penelitian ini. Semoga kita selalu ingat bahwa, kita memiliki Allah Ta'ala yang tidak pernah mengabaikan doa hamba-Nya.
- 3) Segenap karyawan Departemen Teknik Metalurgi dan Material; terima kasih telah membantu saya dalam hal-hal yang berkaitan dengan penelitian saya sehingga dapat terselesaikan dengan baik. Tidak ada satu hari pun selama mengerjakan penelitian ini kecuali kalian memberi semangat lewat senyuman dan perhatian.
- 4) Teman dan sahabat; terima kasih atas waktu yang menyenangkan selama melakukan penelitian ini, atas bantuan yang telah diberikan sehingga penelitian dan tesis terselesaikan. Bagi saya kalian bukan lagi seperti "saudara" melainkan "sedarah".

Sebagai penutup ucapan terima kasih saya, hanya do'a yang dapat saya panjatkan atas sumbangsih dari pihak-pihak yang telah membantu saya dalam menyelesaikan tesis ini. Semoga Allah yang Rahman membalas setiap kebaikan dengan sebaik-baiknya balasan. Akhir kata, semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 27 Juni 2011

Alfian Ferdiansyah



LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Alfian ferdiansyah
NPM : 0906644272
Program Studi : Teknik Metalurgi dan Material
Departemen : Metalurgi dan Material
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Tesis

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:

Fabrikasi *Nanotubes* TiO₂ Dengan Tingkat Nanokristalinitas Tinggi untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna Melalui Teknik Hidrotermal

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 memublikasikan tugas akhir 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 : 1 Juli 2011

Yang menyatakan

(Alfian Ferdiansyah)

ABSTRAK

Nama : Alfian Ferdiansyah
Program Studi : Departemen Metalurgi dan Material
Judul : Fabrikasi *Nanotubes* TiO₂ Dengan Tingkat Kristalinitas Tinggi untuk Aplikasi Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna Melalui Teknik Hidrotermal

Nanotubes mendapat perhatian yang sangat besar karena memiliki rasio luas permukaan yang tinggi, hal ini penting dalam aplikasinya sebagai elektroda Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). Pada penelitian ini telah difabrikasi *nanotubes* TiO₂ melalui teknik hidrotermal standar dimana serbuk nano TiO₂ P25 Degussa dilarutkan pada larutan alkalin sodium hidroksida berkonsentrasi tinggi di dalam otoklaf tersegel. Untuk meningkatkan nanokristalinitas, dilakukan sebuah modifikasi dimana proses anil konvensional dikombinasikan dengan pasca hidrotermal. Detail struktur, morfologi dan kristalinitas diuji dengan XRD, spektroskopi Raman, SEM dan TEM, sedangkan sifat optik dari *nanotubes* diinvestigasi dengan spektroskopi UV-Vis. Hasil investigasi menunjukkan bahwa dengan memberikan kombinasi anil konvensional dan pasca hidrotermal pada *nanotubes*, nanokristalinitas dapat ditingkatkan secara signifikan pada saat yang sama integritas struktur *hollow* tetap terjaga. Untuk sampel *nanotube* yang sebelumnya diberikan anil 150 °C, ukuran kristalit anatase bertambah dari 6,93 sampai 7,82 nm setelah perlakuan pasca hidrotermal 80-150 °C. Peningkatan nanokristalinitas lebih besar ditunjukkan ketika temperatur anil dinaikkan sampai 300°C kemudian dilanjutkan pasca hidrotermal yang sama, menghasilkan peningkatan ukuran kristalit mulai dari 17,20 sampai 18,30 nm. Energi celah pita yang dihasilkan *nanotubes* berbanding terbalik dengan ukuran kristalit, dimana nilai terendah sebesar 3,19 eV didapatkan dari ukuran kristalit terbesar yaitu 18,30 nm. *Nanotubes* ini juga memberikan sirkuit tegangan terbuka pada DSSC hasil fabrikasi sebesar 108 mV.

Kata kunci: TiO₂, *nanotubes*, pasca hidrotermal, nanokristalinitas, DSSC

ABSTRACT

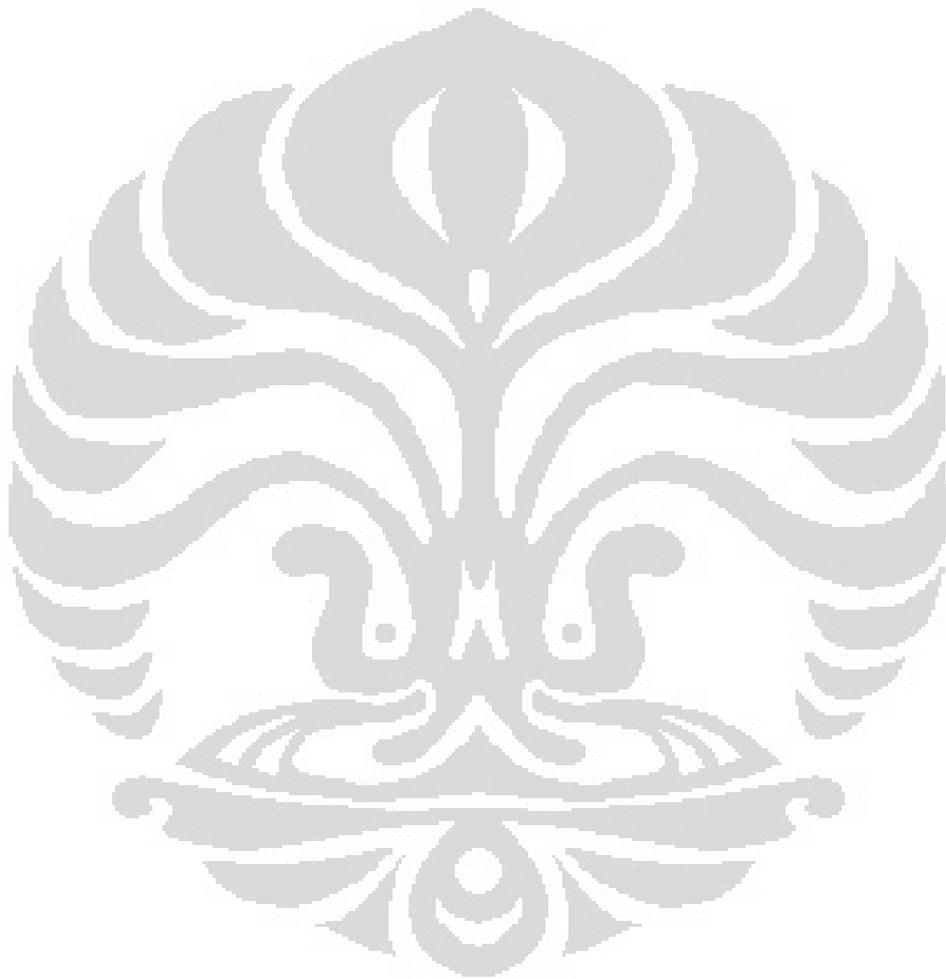
TiO₂ nanotubes have attracted extensive attention because it has a high surface area to volume ratio, which is important for its application as electrodes in dye sensitized solar cells (DSSC). In this study, TiO₂ nanotubes have been fabricated through a standard hydrothermal technique where TiO₂ P25 Degussa nanopowder was dissolved in highly concentrated alkaline solution of sodium hydroxide (NaOH) in a sealed autoclave. For nanocrystallinity improvement, a modification route was carried out where the conventional annealing process was combined with post-hydrothermal treatment. The detail of the structure, morphology and crystallinity of the resulting nanotubes were examined by XRD, Raman spectroscopy, SEM and TEM, while the optical properties of nanotubes was investigated by UV-visible spectroscopy. The result of investigation showed that by subjecting the nanotubes to the combined treatment of annealing and post-hydrothermal, the nanocrystallinity of nanotubes can be enhanced significantly while the integrity of the hollow structure can be well-maintained. For the nanotube sample which has been previously annealed at 150°C, the crystallite size of anatase TiO₂ in nanotubes increased from 6.93 to 7.82 nm after being subjected to post-hydrothermal treatment at 80 to 150°C. Further improvement in nanocrystallinity was obtained when the temperature of annealing process was raised up to 300°C prior to the same post-hydrothermal procedure, resulting in nanocrystallite size enhancement from 17.20 to 18.30 nm. The band gap energy of the resulting nanotubes is inversely proportional to the crystallite size of anatase phase where the lowest value of 3.19 eV was obtained from the nanotube sample with a biggest crystallite size of 18.30 nm. This nanotube also provided the highest open circuit voltage in the fabricated DSSC of 108 mV.

Keywords: TiO₂, nanotubes, post-hydrothermal treatment, nanocrystallinity, DSSC

DAFTAR ISI

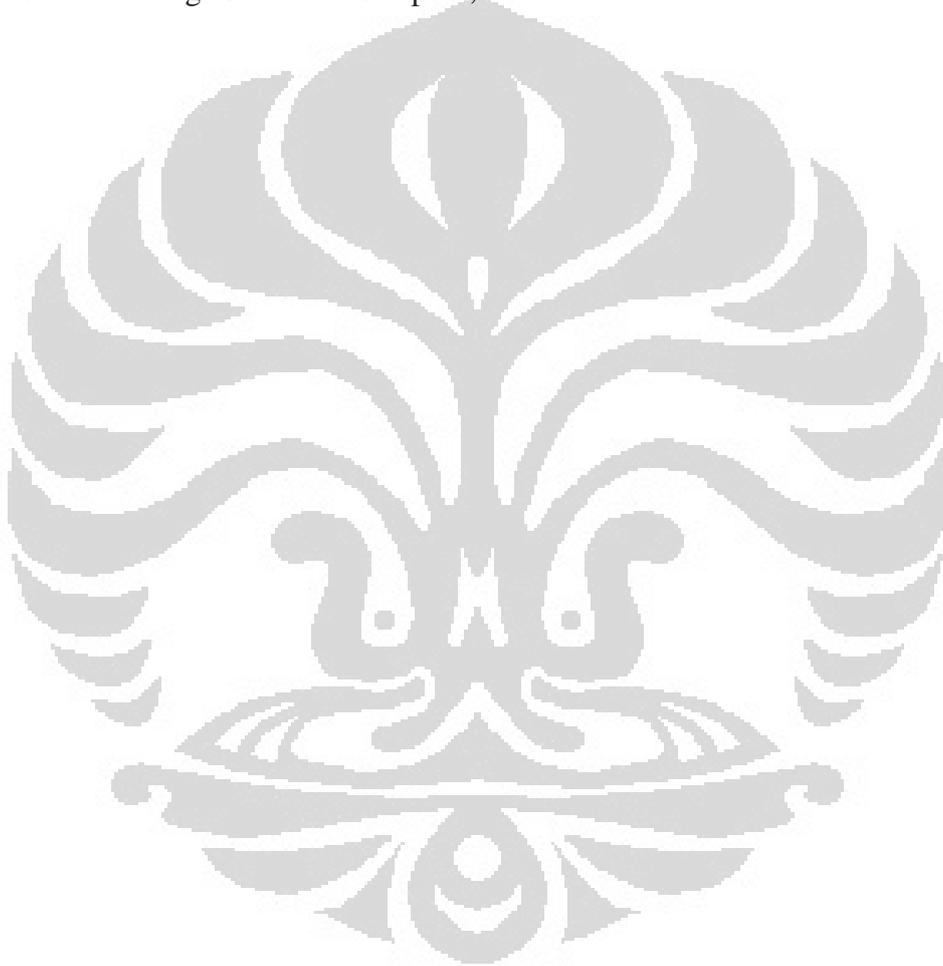
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	ix
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Penelitian	3
1.3 Tujuan penelitian	4
1.4 Ruang Lingkup Penelitian	4
1.5 Sistematika Penulisan	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 <i>Nanotubes</i> Titanium dioksida (TiO ₂)	6
2.2 Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna (DSSC)	8
2.3 Hidrotermal	10
2.4 Proses pembentukan TNT	11
2.5 Pengaruh perlakuan asam (kadar sodium) dan temperature anil.....	12
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	16
3.1 Diagram Alir Penelitian.....	16
3.1.1 Proses Preparasi Sampel	17
3.1.2 Proses Pencampuran.....	17
3.1.3 Proses Hidrotermal.....	18
3.1.4 Pencucian Sampel	19
3.1.5 Pengeringan Sampel.....	20
3.1.6 Proses Anil	20
3.1.7 Proses Pasca Hidrotermal.....	20
3.2 Karakterisasi	21
3.2.1 XRD (X-ray Diffraction).....	21
3.2.2 Spektroskopi UV-Visual	22
3.2.3 Mikroskop Elektron	26
3.2.4 Spektroskopi Raman	27
BAB 4 PEMBAHASAN	29
4.1 Fabrikasi TiO ₂ <i>Nanotubes</i>	29
4.1.1 Hasil pencampuran prekursor.....	29
4.1.2 Hasil Hidrotermal.....	30
4.1.3 Hasil Pencucian.....	32
4.1.4 Hasil Pengeringan	32
4.1.5 Hasil Anil dan Pasca Hidrotermal.....	33
4.2 Pengaruh variabel proses terhadap morfologi dan struktur <i>nanotubes</i> ..	35
4.3 Pengaruh temperatur terhadap sifat optis <i>nanotubes</i> TiO ₂	57

4.4	Uji Performa DSSC	62
BAB 5 KESIMPULAN		64
DAFTAR REFERENSI		66



DAFTAR TABEL

Tabel 4. 1 Proses perlakuan termal yang diberikan pada masing-masing sampel	34
Tabel 4. 2 Estimasi Besar Kristalit Sampel A, B, C dan D.....	40
Tabel 4. 3 Estimasi Besar Kristalit Sampel F, G dan H.....	48
Tabel 4. 4 Estimasi Besar Kristalit Sampel I, J dan K.....	55
Tabel 4. 5 Energi Celah Pita sampel A, B, C dan D	58
Tabel 4. 6 Energi Celah Pita sampel E, F, G dan H.....	59
Tabel 4. 7 Energi Celah Pita sampel I, J dan K	60



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Prinsip kerja DSSC, fotoeksitasi pada <i>dye</i> diikuti injeksi elektron ke pita konduksi semikonduktor oksida/ regenerasi <i>dye</i> melalui serangkaian sistem redoks mandiri pada <i>counter electrode</i> meliputi elektron yang mengalir setelah melewati beban [51]	9
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian	16
Gambar 3. 2 Timbangan digital	17
Gambar 3. 3 Magnetic stirrer	18
Gambar 3. 4 Skematis dari bagian-bagian dari <i>autoclave</i> , dan (kiri) gambaran dari pemasangan <i>Teflon vessel</i> [75]	19
Gambar 3. 5 <i>Oven</i> Memmert yang digunakan pada proses pengeringan dan hidrotermal.....	19
Gambar 3. 6 Proses pencucian sampel.....	20
Gambar 3. 7 Proses hidrotermal II	21
Gambar 3. 8 Sketsa umum penyerapan cahaya pada semikonduktor	23
Gambar 3. 9 Penentuan energi celah pita dengan melakukan ekstrapolasi linear absobansi (sumbu ordinat) terhadap panjang gelombang (sumbu absis)	25
Gambar 3. 10 Mekanisme pembentukan bayangan pada SEM (kiri) dan TEM (kanan) [80].....	26
Gambar 3. 11 Gambar hasil SEM (a-b), dan TEM (c-d) dari titania <i>nanotubes</i> yang dipreparasi melalui proses hidrotermal[81]	27
Gambar 3. 12 Hasil spektrum raman pada titania <i>nanotubes</i> [7].....	28
Gambar 4. 1 Hasil Pencampuran serbuk P25 dan larutan NaOH (kanan) menghasilkann larutan putih susu (kiri)	29
Gambar 4. 2 Hidrotermal larutan <i>milky suspension</i> setelah dituangkan di dalam oven	30
Gambar 4. 3 Sampel berbentuk seperti rongga bagian dalam <i>autoclave</i> , keras dan tidak udah hancur ketika terkena air.....	31
Gambar 4. 4 Material hasil teknik hidrotermal berbentuk ruah setelah dilakukan pengadukan.....	32
Gambar 4. 5 Hasil pengeringan sampel menunjukkan penambahakan permukaan seperti berserabut.....	33
Gambar 4. 6 Hasil SEM sampel setelah diberikan anil, terlihat struktur masih dalam keadaan berserabut. Sampel hasil anil pada temperatur 150 (a), 200 (b), 350 (c) dan terakhir 450 °C (d)	35
Gambar 4. 7 Hasil XRD Gegussa P25, diolah dengan Crystal Impact Match menunjukkan hasil difraksi yang bersesuaian dengan struktur TiO ₂ anatase	36
Gambar 4. 8 Hasil XRD sampel tanpa pencucian asam.....	37
Gambar 4. 9 Hasil XRD dari sampel A-D dan yang dicuci tanpa perlakuan asam (No HCl).....	38
Gambar 4. 10 Hasil XRD sampel dengan temperature anil 150°C selama 3 jam kemudian hidrothermal kedua selama 24 jam pada temperatur 80, 100, 120 dan 150 °C.....	39

Gambar 4. 11 Hasil SEM sampel A, B, C dan D pada perbesaran 4000X	41
Gambar 4. 12 Hasil Spektroskopi Raman Sampel A dan B.....	42
Gambar 4. 13 Hasil gambar TEM dari sampel A, B, C dan D memperlihatkan bahwa stuktur yang dihasilkan berupa <i>nanotubes</i>	43
Gambar 4. 14 Hasil Gambar TEM sampel B, terlihat jelas diameter bagian dalam dan luarnya.	44
Gambar 4. 15 Hasil TEM sampel C, selain terlihat jelas diameter bagian luar dan dalamnya, namun mulai terlihat menunjukkan adanya kristalit yang menempel pada dindingnya.....	45
Gambar 4. 16 Kristalit yang menempel pada dinding mulai bertambah banyak dengan ukuran yang lebih besar dari sebelumnya.....	45
Gambar 4. 17 Hasil XRD kelompok sampel dengan perlakuan anil 300 °C dilanjutkan dengan hidrotermal.....	46
Gambar 4. 18 Perbedaan puncak hasil XRD ketika diberikan kenaikan temperatur anil	47
Gambar 4. 19 Hasil Raman Sampel H	49
Gambar 4. 20 Hasil SEM Sampel F, G dan H	51
Gambar 4. 21 Hasil TEM Sampel F, G dan H	52
Gambar 4. 22 Hasil XRD sampel yang hanya diberikan proses anil pada temperature 200°, 350° dan 450°C.....	54
Gambar 4. 23 Perbedaan hasil XRD pada sampel NT dan A, pada gambar terlihat adanya perbedaan yaitu hilangnya puncak pada 2θ sebesar 10-13°	54
Gambar 4. 24 Perbandingan Besar Kristalit Semua Sampel.....	56
Gambar 4. 25 Hasil UV Vis sampel A, B, C dan D.....	57
Gambar 4. 26 Hasil Uji UV-Vis sampel E, F, G dan H.....	59
Gambar 4. 27 Hasil UV-Vis sampel I, J dan K.....	60
Gambar 4. 28 Hubungan Besar Kristalit dengan Energi Celah Pita	61
Gambar 4. 29 Hasil Uji Performa DSSC	62

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Saat ini, banyak dikembangkan sumber energi terbarukan seperti tenaga turbin angin, tenaga air (*hydro power*), energi gelombang air laut, tenaga surya, tenaga panas bumi (*geothermal*), tenaga hidrogen, dan bioenergi [1]. Tenaga surya atau *solar cell* merupakan salah satu sumber energi yang cukup menjanjikan. Indonesia sendiri, sebagai sebuah negara tropis yang dilewati oleh garis khatulistiwa dan menerima panas matahari yang lebih banyak daripada negara lain, memiliki cahaya matahari yang berlimpah dimana potensi energi surya di Indonesia yaitu sekitar 4.8 kWh/m²/hari [2]. Dengan alasan ini, Indonesia mempunyai potensi yang sangat besar untuk mengembangkan pembangkit listrik tenaga surya atau energi surya (*solar cell*) sebagai alternatif batubara dan diesel sebagai pengganti bahan bakar fosil yang bersih, tidak berpolusi, aman dan persediaannya tidak terbatas.

Perkembangan yang menarik dari teknologi sel surya saat ini salah satunya adalah sel surya yang dikembangkan oleh O'Reagan dan Michael Grätzel pada tahun 1991[3]. Mereka memperkenalkan tipe baru dari sel surya fotokimia yang merupakan jenis *solar cell exciton* yang terdiri dari sebuah lapisan partikel nano yang diendapkan dalam sebuah perendam (*dye*) yang berfungsi untuk menangkap foton cahaya (menggunakan jenis *ruthenium complex*), yang mana sel surya ini sering juga disebut dengan sel Grätzel atau sel surya tersensitisasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell*, DSSC) [4]. Lapisan partikel nano yang sering digunakan adalah titanium dioksida [5]. Nilai energi celah pita (*band gap energy*, E_g) yang besar yaitu 3.20 eV, kestabilan kimia yang baik, sifat tidak beracun, kesesuaian dengan lingkungan dan harga yang murah merupakan salah satu keuntungan dari material semikonduktor TiO₂ [6-8]. Struktur anatase dari TiO₂ dapat digunakan sebagai elektroda pada sel surya, baterai lithium, dan *electrochromic devices* [9].

Sel surya tersensitisasi zat pewarna adalah divais sel surya yang bekerja menggunakan prinsip elektrokimia dimana zat pewarna tersensitisasi yang terserap pada lapisan fotoelektroda TiO_2 akan menangkap energi foton yang berasal dari cahaya, energi yang tertangkap ini akan dikonversi menjadi energi listrik melalui serangkaian transfer elektron yang sangat cepat dan siklik [10-11]. Problem utama dari DSSC ini adalah masih rendahnya tingkat efisiensi konversi energi yang dihasilkan. Hal ini tidak lain disebabkan masih tingginya tingkat rekombinasi dari elektron bebas dengan molekul zat pewarna yang teroksidasi [12]. Salah satu yang menyebabkan tingginya tingkat rekombinasi adalah keterbatasan difusi elektron pada lapisan TiO_2 . Rendahnya difusi elektron akan mengakibatkan elektron terperangkap pada batas antar partikel TiO_2 [13]. Selanjutnya, elektron yang terperangkap pada batas butir ini mengakibatkan peluang rekombinasi semakin tinggi [14]. Rendahnya difusi elektron ini terjadi karena kontak yang kurang optimal antar partikel. Umumnya, kontak antar partikel TiO_2 dapat diperbaiki dengan cara memberikan perlakuan panas. Namun, durasi yang berlebihan dari perlakuan panas serta terlalu tingginya temperatur ($>500\text{ }^\circ\text{C}$) dapat berakibat pada tingginya resistansi dari kaca konduktif [15]. Oleh sebab itu perlu dilakukan perbaikan dari sifat-sifat TiO_2 itu sendiri untuk mengurangi rekombinasi ini. Salah satu caranya adalah dengan memperbaiki sifat transport elektron dan tetap memiliki rasio luas permukaan terhadap volum yang besar.

Penemuan dari material *carbon nanotubes* oleh Iijima [16] dengan berbagai variasi sifat-sifat yang menarik telah mendorong dilakukannya sintesis dari struktur yang berbentuk nano tubular dari bahan yang lainnya dan persenyawaan kimia lainnya. *Nanotubes* mendapat perhatian yang sangat besar karena memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang sangat tinggi [17] dan ukurannya yang berpengaruh terhadap sifat-sifatnya. Dengan struktur yang berbentuk tabung berongga berskala nano, *nanotubes* dapat memberikan efek hamburan sehingga cahaya yang diserap menjadi tersebar dan bertambah banyak [18]. Struktur ini memiliki rasio luas permukaan terhadap volume yang tinggi juga memberikan sifat transport elektron satu arah (*unidirectional electron transport*) [19] yang disebut juga sebagai efek transport balistik [20]. Material dengan struktur nano 1-

dimensi (*nanotubes*, *nanowires* dan *nanorods*) telah menjadi alternatif yang sangat menjanjikan dalam hal ini. Struktur morfologi material ini dapat memberikan keunggulan dalam hal kecepatan transport elektron [10, 21]. Bahkan Law *et al*, melaporkan bahwa koefisien kecepatan difusi elektron pada struktur nano 1-dimensi ratusan kali lebih besar dari difusifitas tertinggi yang pernah dilaporkan dari partikel nano TiO₂ dan ZnO [22].

Titanium *nanotubes* dengan struktur yang teratur, telah dihasilkan dengan berbagai metode antara lain pendeposisian ke dalam *nanoporous alumina template* (reaksi *anodizing*) [23-24], reaksi sol-gel [25], dan proses hidrotermal [26-30]. Pada metode reaksi *anodizing* yang menggunakan *template*, selain prosedur yang kompleks dan mahal, hasil yang diperoleh membutuhkan penghilangan *template* dan harus dilakukan proses kalsinasi pada temperatur yang lebih tinggi, sehingga dapat memberikan pengaruh penurunan luas permukaannya [19, 31]. Sedangkan metode hidrotermal, selain tidak membutuhkan *template*, metode ini memberikan kesederhanaan, kemudahan mengontrol dengan menetapkan beberapa variabel seperti *precursor*, pH, temperatur reaksi, lama aging, tekanan uap air dan karakteristik pelarut dan cocok untuk membuat struktur *nanotubes* dengan diameter yang lebih kecil, dinding yang tipis dan kristalinitas yang tinggi [21, 27, 32-33]. Sebagaimana diketahui bahwa dimensi pada material struktur nano memiliki peranan yang penting dalam menentukan sifat dan karakteristiknya [34]. Oleh karena itu, penelitian ini dimaksudkan untuk merencanakan ukuran dan bentuk dari titanium dioksida untuk dapat diaplikasikan sebagai material oksida semikonduktor pada sel surya tersintesis zat pewarna. Diharapkan aplikasi dari *nanotubes* yang tersusun sangat teratur untuk *dye-sensitized solar cell* (DSSC) biaya yang relatif rendah dapat mencapai efisiensi konversi cahaya terhadap listrik mencapai lebih dari 10.6 % [35].

1.2 Rumusan Penelitian

Untuk mendapatkan efektifitas dari aplikasi sel surya seperti pada sel surya tersensitisasi zat pewarna (*dye-sensitized solar cell*, DSSC), maka diperlukan material yang memiliki sifat aktifitas fotokatalis yang tinggi dari material TiO₂. Hal ini dapat diperoleh dengan cara memodifikasi struktur dan tingkat kristalinitas

dari material ini. Maka yang menjadi permasalahan adalah bagaimana mensintesis material serbuk TiO_2 menjadi material TiO_2 *nanotubes*, serta bagaimana menghasilkan material TiO_2 *nanotubes* dengan tingkat kristalinitas yang tinggi. Untuk menjawab permasalahan tersebut, pada penelitian ini akan digunakan metode hidrotermal untuk mensintesis material TiO_2 *nanotubes*. Metode ini diharapkan dapat menghasilkan partikel *nanotubes* yang berskala nano dan memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi.

1.3 Tujuan penelitian

Sintesis *nanotubes* TiO_2 dengan tingkat kristalinitas dan keteraturan yang tinggi masih menjadi tantangan dalam dunia penelitian di Indonesia, hal inilah yang menjadi tujuan umum penelitian ini. Sehingga diharapkan penelitian ini dapat membuktikan bahwa sintesis *nanotubes* TiO_2 dapat dilakukan dengan segala keterbatasan tanpa mengurangi aspek ilmiah demi menjawab tantangan di atas, adapun tujuan khusus dari penelitian ini terbagi menjadi dua bagian yaitu:

1. Memfabrikasi material TiO_2 *nanotubes* dengan tingkat kristalinitas tinggi dan struktur tubular yang terjaga dari serbuk TiO_2 melalui proses sintesis hidrotermal dengan variasi temperatur.
2. Mengaplikasikan struktur *nanotubes* titania yang dihasilkan pada divais DSSC, serta mengevaluasi efek yang ditimbulkan dari parameter penelitian yang dipilih terhadap efektifitas fotoniknya.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini terfokus kepada sintesis *nanotubes* TiO_2 menggunakan teknik hidrotermal ganda kemudian memfabrikasikannya ke dalam struktur sel surya tersensitisasi zat pewarna. Dengan metode sederhana ini diharapkan mampu dihasilkan material, di samping memiliki struktur *nanotubes* juga memiliki kristalinitas yang tinggi pada dindingnya. Dimana material *nanotubes* TiO_2 ini memberikan hasil berupa efektifitas foton yang tinggi sehingga akan berakhir pada terciptanya divais DSSC dengan efisiensi yang tinggi.

1.5 Sistematika Penulisan

BAB 1 PENDAHULUAN

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

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tentang penjelasan dasar tentang titanium dioksida, DSSC, titanium nanotubes, hidrotermal, parameter dan pembentukan nanotubes.

BAB 3 METODE PENELITIAN

Bab ini berisi tentang diagram alir penelitian, bahan dan peralatan yang digunakan dalam penelitian serta prosedur penelitian.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisikan data hasil pengujian dan pengukuran, karakterisasi serta grafik yang membahas kecenderungan dari sifat dan perilaku kaca dengan lapisan tipis TiO₂.

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan dan saran yang diperoleh dari hasil analisis

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Nanotubes* Titanium dioksida (TiO₂)

Titanium dioksida merupakan salah satu oksida logam transisi (titanium) [36]. Material ini telah digunakan secara luas pada berbagai aplikasi seperti tekstil, cat, kosmetik, fotokatalisis, pengolahan air, katalis, sensor gas, semikonduktor pada sel surya tersensitisasi zat pewarna (fotovoltaik) dan sebagainya [6, 11, 19, 37]. Material ini merupakan salah satu material semikonduktor bercelah pita lebar yang paling banyak digunakan dan diteliti [7-8, 38-40]. Hal ini berdasarkan pertimbangan karakteristik yang dimilikinya antara lain:

1. Mempunyai energi celah pita (*band gap*) sebesar 3.20 Ev yang sesuai untuk proses fotokatalis sehingga memudahkan terjadinya eksitasi elektron ke pita konduksi dan pembentukan *hole* pada pita valensi saat diinduksikan cahaya ultraviolet
2. Murah
3. Tidak beracun
4. Memiliki daya oksidasi yang kuat
5. Memiliki ketahanan terhadap zat kimia dan fotodegradasi
6. Bersifat inert dan tidak larut dalam reaksi baik secara biologis maupun kimia
7. Secara umum memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi dibandingkan dengan fotokatalis lain seperti ZnO, CdS, WO₃, dan SnO₂

Sintesis dan karakterisasi dari material berstruktur nano satu dimensi (1D) seperti *nanotubes*, *nanorods*, dan *nanowires* telah mendapat perhatian yang sangat besar, hal ini tak lain disebabkan oleh sifat unik dan potensi aplikasi baru yang dimiliki dari material tersebut [41]. Dalam hal ini, titanium dioksida pun telah diteliti dan dijumpai dalam berbagai macam bentuk struktur nano, termasuk di dalamnya nanotubes [7]. Berbagai macam studi yang telah dilakukan menyimpulkan bahwa

karakteristik kimia-fisika, performa dari struktur nano TiO₂ sangat dipengaruhi oleh luas permukaan, struktur kristal, morfologi dan dimensinya [42].

Nanotubes mempunyai suatu hal yang menarik untuk diteliti, dimana memiliki rasio yang tinggi dari permukaan terhadap volume dan ukuran yang akan berpengaruh terhadap sifat-sifatnya. *Nanotubes* titanium dioksida sangat berpotensi untuk digunakan dalam berbagai aplikasi diantaranya gas sensor, divais penyimpai ion, pemurnian lingkungan (fotokatalisis), *biomedicine* [27, 32] dan sel surya tersensitisasi zat pewarna [19]. Beberapa penelitian baru-baru ini telah mengindikasikan bahwa titanium dioksida dengan struktur *nanotubes* memberikan performa yang lebih baik pada aplikasi *water splitting* dan divais sensor dibandingkan dengan bentuk titanium dioksida untuk lainnya [43-44].

Dalam penelitian kali ini, titanium dioksida *nanotubes* diharapkan menjadi material yang menjanjikan untuk digunakan sebagai elektrode solar sel tersensitisasi zat pewarna (DSSC). Struktur *nanotubes* ini memberikan efek berkurangnya batas butir selain itu memberikan keuntungan dari sisi pemberian jalan bagi transfer elektron, banyaknya elektron yang terperangkap di batas butir ini dicatat memberikan efek pada berkurangnya *photocurrent*. Sehingga dengan struktur tube ini kemudahan transport elektron dari lapisan titania ke elektroda pengumpul dapat dicapai [21].

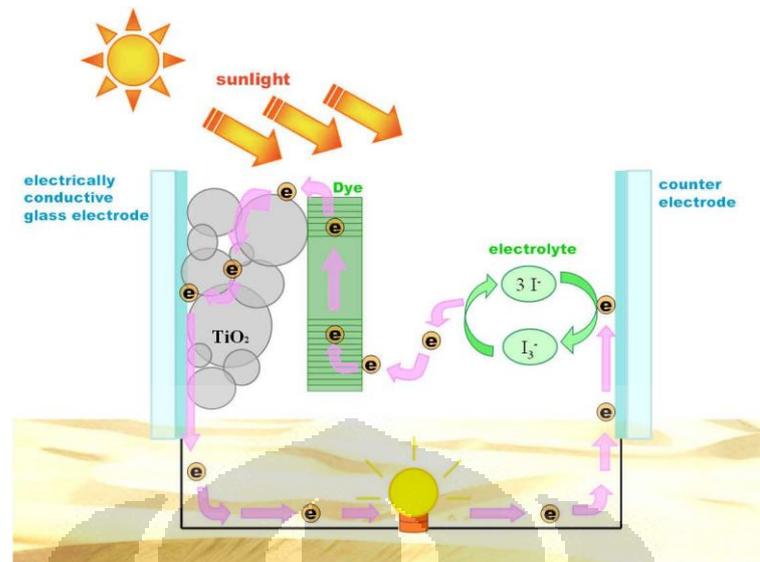
Berbagai macam pendekatan dapat dilakukan untuk menghasilkan struktur *nanotubes* TiO₂ diantaranya *template-assisted*, oksidasi anoda elektrokimiawi dari lembaran titanium murni [9] dan metode lainnya yang melibatkan perlakuan kimia seperti sol-gel dan hidrotermal. Metode hidrotermal telah dikenal sebagai metode yang efektif dalam mensintesis *nanotubes* dan *nanorods* TiO₂ [11]. Teknik hidrotermal memudahkan fabrikasi bahkan pada material kompleks dengan sifat fisik maupun kimia yang ekstrim. Metode ini memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan proses lainnya seperti penghematan energi, kesederhanaan proses, tidak membutuhkan penghilangan template melalui kalsinasi, efisiensi biaya, kontrol nukleasi yang lebih baik, bebas polusi (ketika reaksi dilakukan pada sistem tertutup), dispersi yang lebih tinggi, tingkat reaksi yang tinggi, lebih mudah

untuk mengontrol bentuk, dan temperatur operasi yang lebih rendah dengan menggunakan pelarut yang tepat [45] berpotensi untuk produksi skala besar [46]. Kemudahan mengontrol tersebut dapat dilakukan dengan hanya menetapkan beberapa variabel seperti prekursor, pH, temperatur reaksi, lama aging, tekanan uap air dan karakteristik pelarut.

2.2 Sel Surya Tersensitisasi Zat Pewarna (DSSC)

Sejak pertama kali muncul dua dekade lalu oleh O'Reagan dan Gratzel [3], sel surya tersensitisasi zat pewarna dan telah menarik perhatian dan memacu para peneliti dan industri untuk dikembangkan [10, 47]. Hal ini terkait dengan kemungkinan untuk mendapatkan divais sel surya dengan efisiensi yang tinggi, ramah lingkungan dan harga yang murah dibandingkan dengan sel surya konvensional. Divais fotovoltaik ini memiliki konsep dasar berupa pemisahan muatan pada *interface* dari dua material yang berbeda mekanisme konduksi [48].

Pada umumnya, DSSC terdiri dari beberapa komponen utama yaitu anoda lapisan semikonduktor oksida (TiO_2) pada kaca konduktif transparan, zat pewarna tersensitisasi (*dye*) dan larutan elektrolit. Lapisan semikonduktor oksida (TiO_2) berfungsi sebagai; akseptor elektron, lapisan transport yang dilapisi molekul *dye*, untuk menyerap cahaya, kemudian menginjeksi ke pita konduksi TiO_2 [49]. Sedangkan larutan elektrolit umumnya terdiri dari larutan organik misalnya asetonitril dan pasangan redoks iodide/triiodida (I^-/I_3^-) yang berfungsi mereduksi fotoeksitasi yang dihasilkan dari molekul *dye* [47]. Bagian inilah yang menjadi perhatian utama dan terpenting dari sebuah sistem DSSC [22, 50]. Untuk lebih jelasnya, ilustrasi mekanisme pada DSSC sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 2.1 di bawah ini.



Gambar 2. 1 Prinsip kerja DSSC, fotoeksitasi pada *dye* diikuti injeksi elektron ke pita konduksi semikonduktor oksida/ regenerasi dye melalui serangkaian sistem redoks mandiri pada *counter electrode* meliputi elektron yang mengalir setelah melewati beban [51]

Ketika molekul zat pewarna terekspos sumber cahaya yang memiliki energi yang lebih besar dari energi celah pita semikonduktor, maka energi ini akan mengakibatkan terjadinya eksitasi molekul zat pewarna. Molekul zat pewarna yang tereksitasi ini akan mengeluarkan elektron yang akan melompat ke pita konduksi elektroda. Elektron ini akan mengalir ke luar melewati kaca konduktif kemudian melewati beban. Selanjutnya, zat pewarna yang mengalami eksitasi menjadi teroksidasi, kemudian akan diregenerasi kembali melalui donasi elektron yang berasal dari elektrolit [50]. Sedangkan regenerasi elektrolit terjadi melalui reduksi dan oksidasi secara simultan pada *counter electrode* [48].

Lapisan semikonduktor oksida dan *dye* ini akan menentukan nilai efisiensi dari sebuah sel. Banyak molekul *dye* yang terserap pada lapisan semikonduktor akan menentukan banyaknya cahaya matahari yang terserap, dimana hal ini akan berpengaruh pula pada jumlah eksitasi elektron yang terjadi. Oleh karena itu, luas permukaan dari lapisan semikonduktor oksida menjadi sebuah hal yang penting dan perlu diperhatikan. Semakin tingginya luas permukaan maka akan semakin banyak pula molekul *dye* yang akan terserap. Sehingga nantinya akan berefek kepada bertambahnya *photocurrent* yang dihasilkan [21].

2.3 Hidrotermal

Metode hidrotermal merupakan salah satu diantara berbagai macam teknik kristalisasi [52]. Terminologi hidrotermal berasal dari bidang ilmu geologi, pertama kali digunakan oleh seorang geologis inggris yang bernama Sir Roderick Murchison untuk melukiskan perilaku air ketika berada pada temperatur dan tekanan yang sangat tinggi, yang membawa perubahan pada kulit bumi dan memicu terbentuknya berbagai macam jenis batuan dan mineral [45]. Byrappa dan Yoshimura mendefinisikan hidrotermal sebagai sebuah reaksi kimia baik yang bersifat homogen maupun heterogen pada kondisi adanya pelarut di atas temperatur ruang dan tekanan yang lebih tinggi dari 1 atm dalam sistem tertutup [53]. Teknik hidrotermal memudahkan fabrikasi bahkan pada material kompleks dengan sifat fisik maupun kimia yang ekstrim. Metode ini memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan proses lainnya seperti penghematan energi, kesederhanaan proses, tidak membutuhkan penghilangan *template* melalui kalsinasi, efisiensi biaya, kontrol nukleasi yang lebih baik, bebas polusi (ketika reaksi dilakukan pada sistem tertutup), dispersi yang lebih tinggi, tingkat reaksi yang tinggi, lebih mudah untuk mengontrol bentuk, temperatur operasi yang lebih rendah dan dengan menggunakan pelarut yang tepat berpotensi untuk produksi skala besar [45].

Metode sintesis hidrotermal ini menjadi salah satu bagian yang diperhatikan pada penelitian kali ini. Dengan menggunakan teknik ini diharapkan terbentuk *nanotubes* titanium dioksida dengan tingkat kristalinitas yang tinggi pada dindingnya. Pertumbuhan kristal ini terjadi di dalam sebuah alat yang terdiri tabung baja yang dinamakan *autoclave*, silinder baja berdinding tebal ini memiliki *hermetic seal* dengan tujuan tahan terhadap temperature tinggi serta tekanan dalam periode waktu tertentu. Untuk mencegah terjadinya reaksi antara dinding bagian dalam dengan zat yang dimasukkan, maka *autoclave* ini harus *inert* terhadap larutan (*solvent*). Hal ini sangat penting untuk diperhatikan, terlebih lagi dalam beberapa kasus zat yang dimasukkan bersifat korosi. Untuk mencegah korosi ini, umumnya *autoclave* diberi tambahan berupa *protective-insert*. *Insert* ini dapat terbuat dari tembaga, perak, emas, titanium, platina, kaca, kuarsa atau Teflon tergantung temperatur yang akan digunakan.

Berdasarkan hasil penelitian Hiromichi, bahwa sintesis hidrotermal titanium dioksida ini menunjukkan semakin bertambahnya temperatur hidrotermal maka akan berefek terhadap berkurangnya gugus hidroksil (OH), hal ini berarti adanya percepatan kondensasi untuk membentuk jaringan Ti-O-Ti [54]. Serbuk titania yang dihasilkan dari sintesis hidrotermal ini menunjukkan tingkata aktivitas fotokatalitik yang lebih baik daripada serbuk titania yang dijual secara komersil Hal ini tentunya terkait dengan kristalinitas yang dihasilkan dengan menggunakan metode ini.

2.4 Proses pembentukan TNT

Nanotubes berbasis TiO_2 , dengan luas permukaan spesifik $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dan diameter $\sim 8 \text{ nm}$, melalui perlakuan hidrotermal pertama kali dilaporkan oleh Kasuga *et al.*, [27] yang mendapatkan *nanotubes* dalam fasa anatase dengan menggunakan dopan berupa SiO_2 . Selanjutnya, serupa yang dilakukan oleh Yuan dan Su [55], Kwanchitt [11] melakukan hidrotermal serbuk P25 (degussa) dan 10 M NaOH, pada *Teflon vessel* $120 \text{ }^\circ\text{C}$ selama 48 jam dan didapati struktur campuran *nanorods* dan *nanotubes*

Mekanisme pembentukan, komposisi dan struktur yang tepat dari material nanotubes titanium dioksida sampai saat ini masih menjadi perdebatan [30-32, 38-39, 56]. Metode hidrotermal yang diperkenalkan oleh Kasuga *et al.*, [27, 32], mendapat banyak perhatian bukan hanya karena metode ini cocok untuk memproduksi nanotubes ber dinding tipis, tetapi juga karena perbedaan mereka dalam mengambil kesimpulan terhadap proses pembentukan nanotubes [37]. Mereka menggunakan metode hidrotermal pada partikel TiO_2 yang dilarutkan dengan NaOH 10 M dengan temperatur proses $110 \text{ }^\circ\text{C}$, hasil produk yang didapat dicuci dengan air dan HCl untuk membentuk stuktur nanotubes titania. Kasuga *et al.*, menyimpulkan bahwa prosedur pencucian ini sangat penting dalam pembentukan nanotubes titania. Hal ini pun sama seperti dengan yang disimpulkan beberapa peneliti lainnya, dimana pencucian dengan menggunakan asam berperan penting dalam pertukaran ion sodium (Na^+) dan pembentukan struktur nanotubes tersebut [42, 57]. Sedangkan Du *et al.*, menggunakan proses hidrotermal yang sama dengan temperature $130 \text{ }^\circ\text{C}$ menyimpulkan bahwa

nanotubes dihasilkan walaupun tidak dilakukan pencucian dengan air dan HCl [28]. Beberapa peneliti lain menemukan bukti kuat yang menyatakan bahwa pembentukan struktur nanotubes ini terjadi selama reaksi hidrotermal dan berlawanan dengan pendapat yang menyatakan bahwa lembaran precursor titania hanya akan menggulung dan membentuk TTNT setelah dilakukan pencucian asam [28-30, 37, 42, 58]. Terlepas kedua perbedaan pendapat ini, para peneliti sepakat bahwa setelah terjadi pemutusan ikatan kimia pada struktur TiO₂ (3D), struktur akan bersatu membentuk lembaran (2D), lembaran ini akan berubah menjadi struktur *tube* (1D) melalui mekanisme pelipatan lembaran tersebut [31, 37, 56-57, 59-60]. Renzi *et al* melaporkan bahwa struktur *tube* hasil pelipatan lembaran tersebut memiliki struktur A₂Ti₃O₇ [28, 31, 55, 61-63] A₂Ti₂O₄(OH)₂ atau A₂Ti₂O₅.H₂O [64-65], atau lepidocrocite A_xTi_{2-x/4}□_{x/4}O₄ (A: Na atau H; □: vacancy) [57, 66].

Sebagai tambahan, dilaporkan bahwa ketika kristal anatase TiO₂ diberikan perlakuan hidrotermal pada larutan NaOH, *nanotubes* dan *nanobelt* dengan kemurnian tinggi akan terbentuk tergantung temperature kondisi dan waktu tahan [66]. NaOH menyerang struktur kristal dari anatase [30, 60]. Ikatan Ti-O-Ti diantara oktahedra dimungkinkan mengalami pemutusan yang diakibatkan reaksi ini. Oktahedra yg bebas ini akan bersatu dengan saling membagi sisi dengan membentuk jembatan hidroksi diantara ion. Kemudian terjadi pertumbuhan lateral dengan membentuk jembatan oksida diantara Ti (ikatan Ti-O-Ti). Sejalan dengan kenaikan temperature, ikatan tak jenuh yang menggantung pada permukaan akan bertambah, untuk menjenuhkan ikatan yang menggantung ini dan mengurangi rasio permukaan terhadap volume, mengurangi energi total, lembaran akan menggulung, [37].

2.5 Pengaruh perlakuan asam (kadar sodium) dan temperature anil

Para peneliti meyakini bahwa dinding TNT hasil hidrotermal memiliki struktur berlapis yang mengandung sodium akan mempengaruhi kristalinitas dan stabilitas dinding tersebut [30]. Sehingga perlu dilakukannya sebuah usaha untuk mengurangi kadar sodium ini guna menambah kristalinitas. Salah satu metode yang digunakan untuk tujuan ini adalah melalui pertukaran ion sodium yang

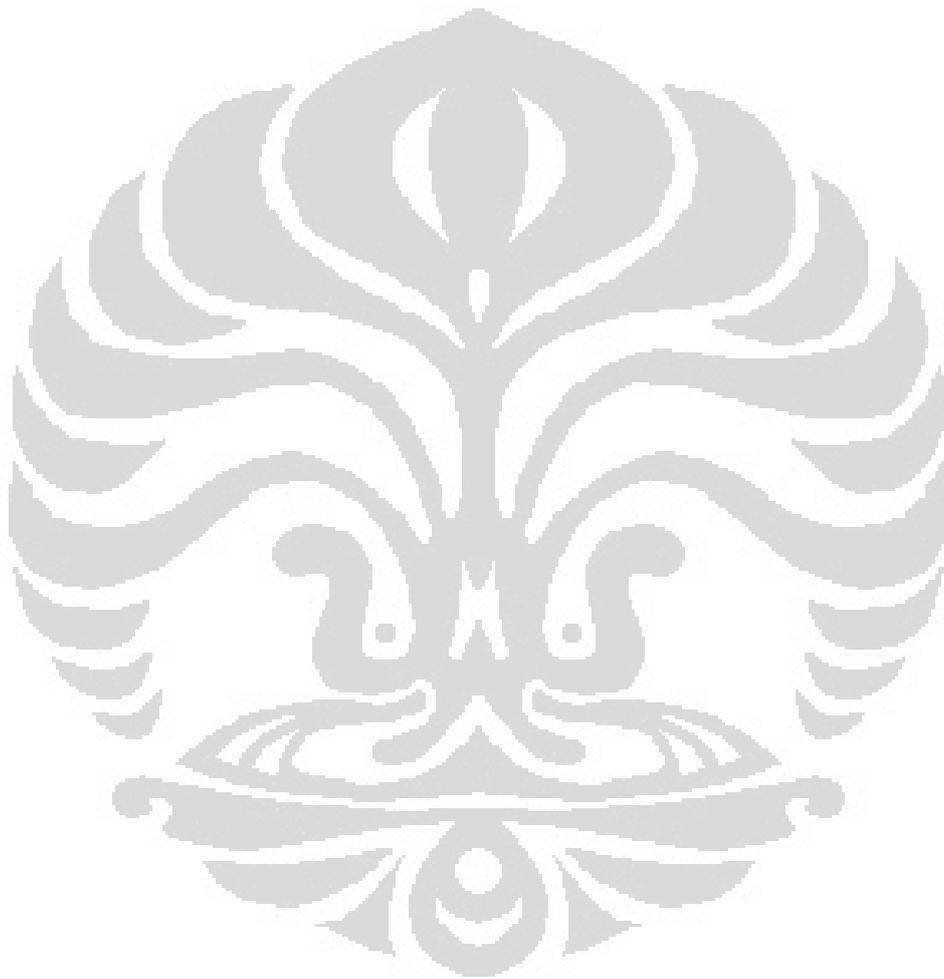
terjadi ketika dilakukan pencucian asam pada presipitat hasil hidrotermal [29, 61]. Penelitian yang dilakukan Edison *et al.*, [31], hasil produk yang didapatkan dari hidrotermal dibagi menjadi tiga bagian, dimana masing-masing bagian ini mengalami pencucian dengan prosedur yang berbeda: pertama, dicuci dengan hanya menggunakan air suling hingga pH mendekati 7-8; kedua, selain dengan air suling juga digunakan HCl 0.1 M hingga pH mendekati 5-7; dan yang terakhir hampir sama hanya kandungan HCl yang diberikan lebih banyak. Ketiga jenis prosedur pencucian ini bertujuan untuk menghasilkan *nanotubes* titanate dengan kandungan sodium sisa yang berbeda (tinggi, sedang, rendah). Didapatkan juga hasil yang menyatakan bahwa dengan melakukan pencucian hanya dengan menggunakan air suling dihasilkan kandungan sodium yang tersisa sekitar 10 % dari berat keseluruhan. Pencucian yang dibantu dengan HCl cukup efektif untuk mengurangi kandungan sodium pada TNNT, namun walaupun dilakukan pencucian lebih intensif, kandungan sodium tidak bisa dihilangkan seluruhnya [28]. Namun berdasarkan hasil SEM dan TEM, dari semua prosedur pencucian tersebut didapatkan struktur *nanotubes*. Sun *et al.*, melaporkan bahwa *nanotubes* yang dihasilkan adalah titanate dengan struktur $\text{Na}_2\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ [63]. Pencucian dengan HCl akan menghasilkan struktur $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [39]. Namun perlu diketahui bahwa kandungan sodium pada dinding TNT ini bersifat lebih stabil, penelitian melaporkan bahwa TNT yang memiliki kandungan sodium yang lebih tinggi akan memberikan kestabilan pada temperatur lebih tinggi sehingga struktur *tube* tidak mudah mengalami kehancuran [67].

Umumnya untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis TNT, akan sangat menarik jika struktur kristal TNT dapat ditransformasi menjadi struktur anatase. Struktur anatase ini diketahui sebagai struktur TiO_2 yang memiliki aktivitas fotokatalis terbaik diantara struktur kristal lainnya [67-68]. Hal ini sebagaimana yang dilaporkan oleh Yu *et al.*, dimana aktivitas fotokatalis dari titania *nanotubes* meningkat seiring dengan bertambahnya temperatur anil [69]. Banyak penelitian yang telah dilakukan melaporkan bahwa dengan melakukan proses anil (kalsinasi) pada struktur TNT ini akan dapat memberikan peningkatan kristalinitas anatase pada struktur *tube* [64, 70]. Wang *et al.*, melaporkan bahwa penambahan temperature pada proses anil akan memberikan pengaruh pada celah

pita optis dan struktur fasa *nanotubes* yang dihasilkan dengan pencucian asam [71]. Namun perlu dilakukan kontrol terhadap temperature, karena proses ini dapat mengakibatkan runtuhnya struktur *tube* dan berubah menjadi agregat atau aglomerat [30, 39, 61, 67]. Selain temperature lebih tinggi lagi akan menghasilkan transisi fasa dari anatase menjadi rutile, sehingga terjadi penurunan aktivitas fotokatalis [70]. Kim *et al*, melaporkan bahwa pada temperature 500°C, stuktur *tube* mulai hancur, berubah menjadi partikel berukuran 45-50 nm. Pada temperature 1000°C, puncak anatase dan rutile terlihat, ini menandakan bahwa temperature transisi anatase ke rutile terjadi pada kisaran ini. Tsai dan Teng melaporkan bahwa, permulaan untuk temperature transisi dari fasa anatase ke rutile bervariasi tergantung temperature sintesisnya, dalam hal ini mereka mendapati temperature transisi titanina *nanotubes* yang disintesi pada temperature 150°C terletak pada kisaran 900°C [42, 70]. Analisis teori menunjukkan bahwa penurunan ukuran diameter *nanotubes* akan menghasilkan kenaikan band gap [38]. Oleh karena itu penelitian ini diharapkan menjadi sebuah usaha untuk menaikkan kristalinitas tanpa mengorbankan struktur *nanotubes* itu sendiri sehingga dapat memberikan kinerja pada DSSC secara optimal.

Beberapa penelitian yang telah ada melaporkan dengan menggunakan metode hidrotermal akan didapati struktur nano dengan tingkat kristalinitas yang lebih baik [72]. Hal ini diperkuat oleh penelitian yang dilakukan Yuwono *et al*. [73], dimana material struktur nano TiO₂ yang diberikan perlakuan hidrotermal memberikan tingkat kristalinitas dan aktifitas fotonik pada DSSC yang lebih tinggi. Melanjuti penelitian sebelumnya yang dilakukan Ferdiansyah *et al*, [74], dengan menggunakan metode hidrotomal 150 °C selama 48 jam, didapati stuktur *sodium titanate nanotubes*, maka pada penelitian ini akan digunakan metode hidrotomal dengan modifikasi, yaitu teknik hidrotomal ganda. Sejauh pengamatan yang telah dilakukan, teknik hidrotermal ganda ini belum pernah digunakan oleh para peneliti terdahulu. Pada teknik hidrotermal ganda, sampel akan diberikan perlakuan hidrotermal sebanyak dua kali. Pertama, ketika sampel dalam keadaan *milky suspension*, dan terakhir, yaitu ketika material telah mengalami pengeringan. Tujuan melakukan teknik hidrotermal ganda pada penelitian ini adalah agar dapat dihasilkan *nanotubes* TiO₂ dengan tingkat kristalinitas yang

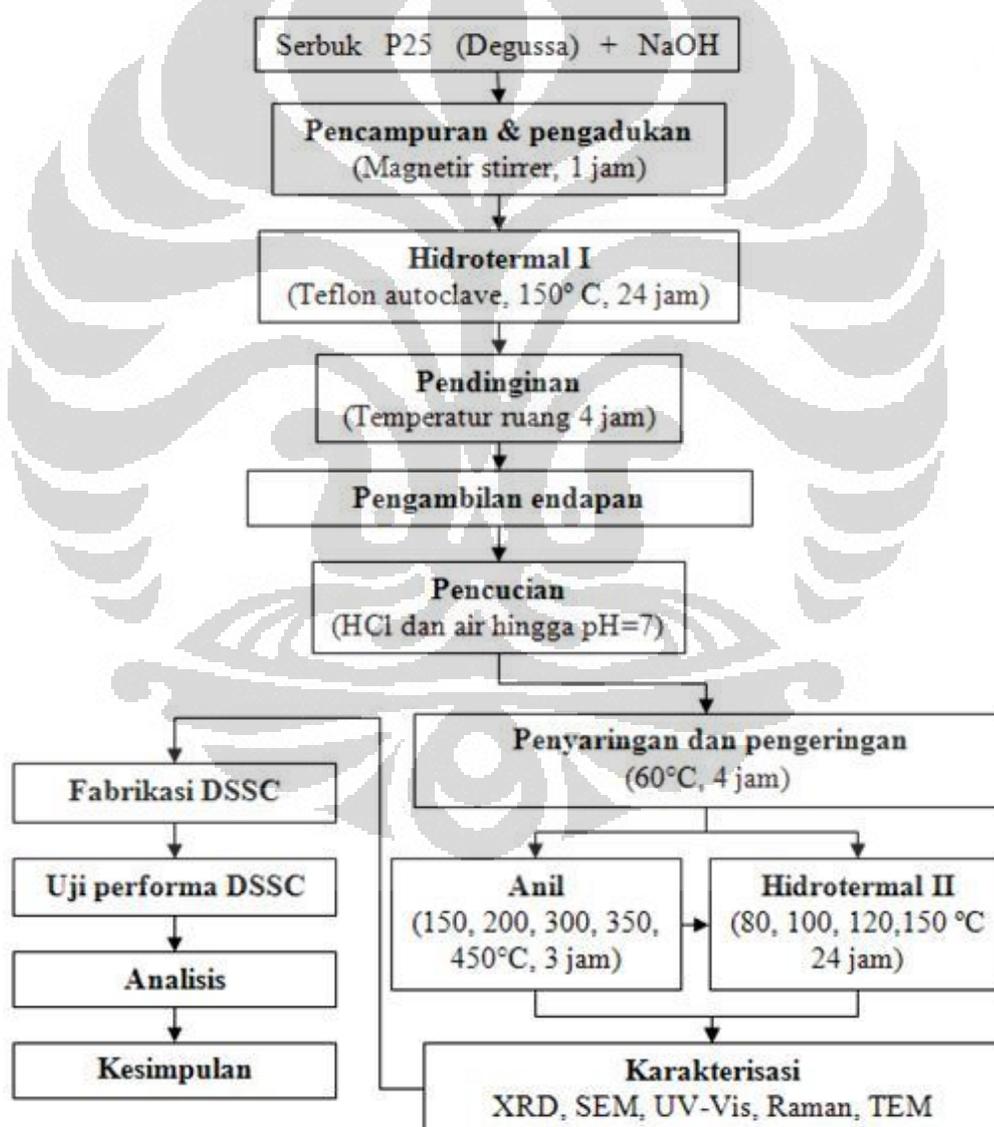
tinggi pada dindingnya tanpa mengurangi struktur tubular yang dimiliki *nanotubes* tersebut. Diperlukan suatu investigasi yang mendalam untuk memperoleh parameter proses fabrikasi yang sesuai untuk tujuan tersebut. Mekanisme lebih jelas akan diterangkan pada bagian metoda penelitian.



BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Secara umum, tahapan dari penelitian yang akan dilakukan terdiri dari tahapan sintesis *nanotubes* TiO₂, karakterisasi material fotokatalis, serta uji kinerja DSSC. Secara keseluruhan tahapan tersebut dapat ditunjukkan pada Gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

3.1.1 Proses Preparasi Sampel

- ✓ Pertama, menimbang secara presisi satu gram dari serbuk titanium dioksida P25 Degussa dengan menggunakan timbangan digital yang diperlihatkan pada Gambar 3.2 di bawah ini.
- ✓ Selanjutnya mempersiapkan larutan NaOH dengan konsentrasi yaitu 10 M. Berdasarkan perhitungan pada komposisi bahan di atas, maka untuk membuat larutan NaOH dengan konsentrasi 10 M dibutuhkan serbuk 12 gram NaOH yang kemudian akan dilarutkan ke dalam tabung erlenmeyer sampai volumenya mencapai 30 mL dengan air suling.



Gambar 3. 2 Timbangan digital

- ✓ Setelah didapatkan hasil penimbangan material titanium dioksida dan juga larutan NaOH, kemudian serbuk titanium dioksida P25 ditambahkan ke dalam *erlenmeyer* yang terdiri dari larutan NaOH dengan konsentrasi 10 M. Selanjutnya dilakukan proses pencampuran dengan *magnetic stirrer*.

3.1.2 Proses Pencampuran

Pada proses pencampuran dilakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* yang diperlihatkan pada Gambar 3.3 di bawah ini, dimana pada *erlenmeyer* dimasukkan *stirrer bar* yang berfungsi untuk mencampur larutan dengan bantuan alat tersebut. Proses pencampuran tersebut dilakukan selama kurang lebih satu jam yang berfungsi agar partikel serbuk dari material awal tersebar merata

(homogen), tidak terjadi penggumpalan atau aglomerasi. Hasil dari pengadukan tersebut yaitu berupa larutan putih susu (*milky suspension*).



Gambar 3. 3 Magnetic stirrer

3.1.3 Proses Hidrotermal

Hasil campuran yang berupa larutan putih susu tersebut dimasukkan ke dalam *Teflon-lined autoclave* dengan kapasitas 30 ml seperti yang terlihat pada Gambar 3.4 di bawah ini dimana bagian-bagiannya terdiri dari *teflon vessel* yang terbuat dari bahan polimer dan *stainless steel* pada bagian luar sebagai bagian wadah untuk *teflon vessel*. Setelah itu, sampel ditutup dengan rapat kemudian dimasukkan ke dalam *oven* Memmert dengan pengaturan temperatur yaitu $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam seperti yang diperlihatkan pada Gambar 3.5 di bawah ini. Setelah sampel selesai di *oven* atau dilakukan hidrotermal, kemudian *Teflon-lined autoclave* yang berisi sampel dikeluarkan dari *oven* dan didinginkan pada temperatur ruang.



Gambar 3. 4 Skematis dari bagian-bagian dari *autoclave*, dan (kiri) gambaran dari pemasangan *Teflon vessel* [75]



Gambar 3. 5 *Oven* Memmert yang digunakan pada proses pengeringan dan hidrotermal

3.1.4 Pencucian Sampel

Setelah dilakukan proses hidrogenasi I, didapatkan hasil endapan putih dan berbentuk sesuai dengan rongga *teflon vessel*. Presipitat atau endapan putih hasil hidrotermal yang telah didinginkan pada temperatur ruang diambil, dicuci dengan menggunakan akuades kemudian dibagi dua. Bagian pertama dicuci hanya dengan akuades hingga pH akhir ~10-11, bagian kedua, setelah dilakukan pencucian dengan akuades dilanjutkan dengan pencucian dengan asam yaitu HCl 0.1 M hingga pH mencapai ~ 7. Kemudian dilakukan proses penyaringan seperti yang terlihat pada Gambar 3.6 di bawah ini untuk mendapatkan endapan yang selanjutnya akan dikeringkan.



Gambar 3. 6 Proses pencucian sampel

3.1.5 Pengeringan Sampel

Hasil dari pencucian selanjutnya akan di masukkan kedalam oven untuk pengeringan selama 12 jam pada temperatur 60°C .

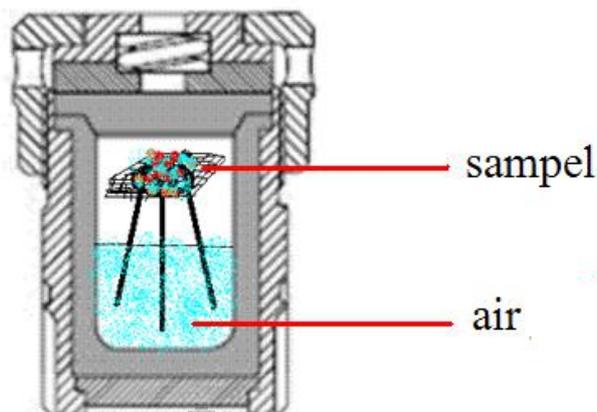
3.1.6 Proses Anil

Sampel yang telah dikeringkan pada temperatur 60°C selama 12 jam variasi temperatur yang berbeda. Pada proses ini digunakan oven Naberthem, dimana sampel *as dried* yang telah dicuci dengan perlakuan asam dibagi menjadi beberapa bagian yang selanjutnya akan dianil dengan temperatur bervariasi selama 3 jam. Variasi temperatur anil yang dilakukan yaitu 150, 200, 300, 350 dan 450°C .

Sampel hasil dari proses anil selanjutnya akan dilakukan karakterisasi dengan menggunakan SEM untuk melihat perubahan struktur *nanotubes* dan karakterisasi berikutnya dengan menggunakan XRD untuk melihat perbedaan tingkat kristalinitas yang dihasilkan.

3.1.7 Proses Pasca Hidrotermal

Pada proses ini dilakukan proses hidrotermal kedua dimana beberapa bagian sampel hasil proses pengeringan dan anil dimasukkan kembali ke dalam *vessel* kemudian dipanaskan (dikukus) dengan tujuan memperbaiki kristalinitas dari titania *nanotubes*. Untuk lebih jelasnya, proses ini dapat diilustrasikan pada Gambar 3.7 sebagai berikut.



Gambar 3. 7 Proses hidrotermal II

3.2 Karakterisasi

3.2.1 XRD (X-ray Diffraction)

Tujuan dari karakterisasi XRD adalah untuk menganalisa struktur kristal, menentukan fasa serta ukuran partikel setiap fasa tersebut [76]. Prinsip kerja dari XRD adalah berdasarkan difraksi yang disebabkan oleh adanya hubungan fasa tertentu antara dua gerak gelombang atau lebih sehingga paduan gelombang tersebut saling menguatkan. Atom-atom dalam zat padat dapat menghamburkan sinar X. Ketika sinar X jatuh pada kristal maka akan terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan sinar X ini bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau saling melemahkan.

Menurut *Bragg*, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat dipandang sebagai unsur 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,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

dimana:

λ = panjang gelombang berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda dari generator penghasil sinar X yang digunakan

n = bilangan bulat yang menyatakan fasa dimana fraksi menghasilkan terang.

d = lebar celah

θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Setiap unsur atau senyawa memiliki harga lebar celah (d) dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Berdasarkan sifat tersebut, XRD dapat dipakai untuk menguji suatu zat secara kualitatif untuk mengetahui struktur dari TiO_2 dengan mencocokkan pola intensitas sampel dengan pola intensitas standar yang ada. Ukuran kristal dapat ditentukan dari persamaan Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

dimana:

L = ukuran kristal

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan

β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi (FWHM)

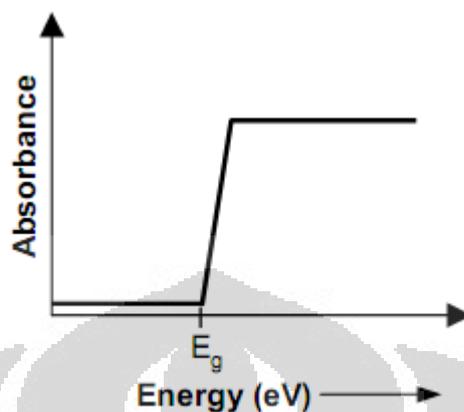
θ = sudut puncak

3.2.2 Spektroskopi UV-Visual

Spektroskopikopi UV-Vis merupakan pengukuran dari penyerapan sampel terhadap sinar ultra violet dan cahaya tampak [77]. Penyerapan sinar ini disebabkan adanya transisi elektron pada sampel. Panjang gelombang tertentu yang diserap akan memberikan informasi struktur elektronik sampel. Pengukuran rentang cahaya yang diserap pada semikonduktor akan mengarah kepada perhitungan energi celah pitanya (*band gap*). Diketahui bahwa pada semikonduktor, hanya cahaya yang memiliki energi yang sama atau lebih besar dari energi celah pita yang dapat diserap.

Pada penelitian ini, pengukuran UV-Vis dilakukan dengan menggunakan alat *UV spectrophotometer* Shimadzu 2420, dimana alat telah tersambung secara otomatis dengan komputer melalui perangkat lunak *UV Probe*[®]. Data luaran yang ditampilkan dapat diatur dalam bentuk panjang gelombang versus transmitansi,

absorbansi atau reflektansi. Pola sketsa penyerapan spektrum cahaya pada semikonduktor dapat diilustrasikan pada gambar sebagai berikut.



Gambar 3. 8 Sketsa umum penyerapan cahaya pada semikonduktor

Pada Gambar 3.8 di atas, diperlihatkan hubungan absorbansi cahaya dengan energi. Dimana sisi serapan pada bagian bawah menunjukkan besar energi celah pita. Untuk memudahkan pengukuran sampel dalam bentuk serbuk, seperti *nanotubes* yang dihasilkan dalam penelitian ini, maka pengukuran UV-Vis ini dilakukan dengan menggunakan model reflektansi atau dikenal dengan *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS). Data luaran yang ditampilkan DRS berbentuk pola persentase reflektansi versus panjang gelombang. Untuk menghitung energi celah pita pada semikonduktor umumnya digunakan persamaan Tauc sebagai berikut.

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^n \quad (3.3)$$

dimana α , $h\nu$, B dan E_g merupakan denotasi dari koefisien absorpsi, energi foton, parameter *band tailing* secara berurutan [78]. Pada persamaan di atas, nilai n untuk semikonduktor *direct band gap* sebesar $1/2$, sedangkan *indirect band gap* sebesar 2. Pada DRS, koefisien absorpsi (α) ini didapat melalui perhitungan dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk sebagaimana dijabarkan di bawah ini.

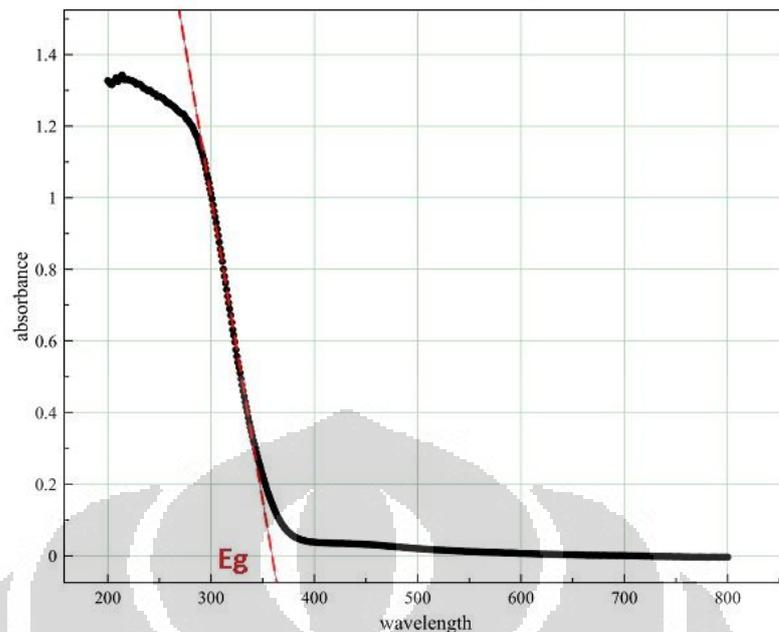
$$K = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.4)$$

Dimana R adalah reflektansi yang dihasilkan. Penghitungan energi celah pita untuk titanate *nanotubes* berbasis titanium dioksida dapat dilakukan dengan memplot $khv^{1/2}$ sebagai ordinat dengan hv absisnya. Besar energi celah pita ditentukan dengan intersep dari ekstrapolasi $khv^{1/2}$ ke sumbu absis ($khv^{1/2} \rightarrow 0$) [79].

Mekanisme lain untuk mendapatkan nilai energi celah pita dari masing-masing sampel dapat dilakukan melalui pendekatan menggunakan absorbansi versus panjang gelombang kemudian. Konversi dari reflektansi yang dihasilkan dari DRS menjadi absorbansi ini didapat melalui persamaan di bawah ini.

$$A = \frac{\log 1}{R} \quad (3.5)$$

Sama seperti sebelumnya, setelah mendapatkan nilai absorbansi dilakukan ekstrapolasi linear ke sumbu absis. Untuk lebih jelasnya sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 3.9 di bawah ini.



Gambar 3. 9 Penentuan energi celah pita dengan melakukan ekstrapolasi linear absorbansi (sumbu ordinat) terhadap panjang gelombang (sumbu absis)

Sebagai contoh, setelah menarik ekstrapolasi seperti gambar di atas didapatkan nilai pada sumbu absis sebesar 359 nm. Dengan menggunakan persamaan Planck, kita dapat mengkonversi nilai panjang gelombang yang didapat menjadi energi celah pita (eV) sebagaimana dijelaskan pada persamaan berikut.

$$E = h\nu \quad (3.6)$$

Dimana E energy, h konstanta Planck, dan ν merupakan frekuensi. Diketahui bahwa $c = \lambda\nu$ maka persamaan di atas dapat diekspresikan menjadi

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.7)$$

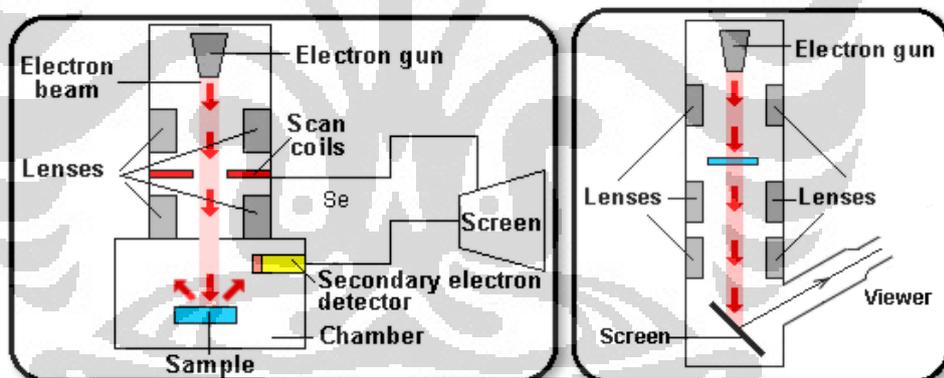
Kecepatan cahaya, c , sebesar 3×10^8 m/s, konstanta Planck h sebesar 6.63×10^{-34} J.s atau 4.136×10^{-15} eV dan λ merupakan panjang gelombang yang didapat dari hasil ekstrapolasi. Sebagai alternatif, persamaan di atas dapat disingkat menjadi

$$Eg = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.8)$$

Dari persamaan di atas, maka energi celah pita yang diperlihatkan pada Gambar 3.9 sebesar 3.5 eV.

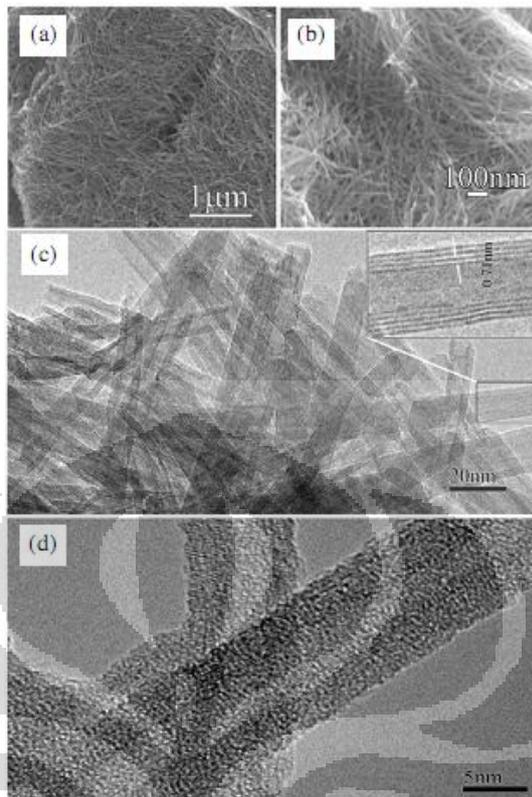
3.2.3 Mikroskop Elektron

Untuk melihat morfologi dan stuktur permukaan lebih detail pada material nano, umumnya digunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Transmission Electron Microscope* (TEM). Perbedaan mendasar dari TEM dan SEM adalah perilaku elektron yang ditembakkan mengenai sampel. SEM merupakan salah satu jenis mikroskop elektron dimana gambar dari permukaan sampel didapat dari hasil pemindaian dengan tembakan elektron berenergi tinggi. Interaksi elektron dengan atom pada sampel akan menghasilkan hamburan yang berisi informasi topografi pada permukaan. Sedangkan pada TEM, mekanisme sedikit berbeda dimana gambar yang didapat merupakan hasil elektron yang ditransmisikan melewati permukaan sampel sebagaimana diilustrasikan pada gambar bawah ini.



Gambar 3. 10 Mekanisme pembentukan bayangan pada SEM (kiri) dan TEM (kanan) [80]

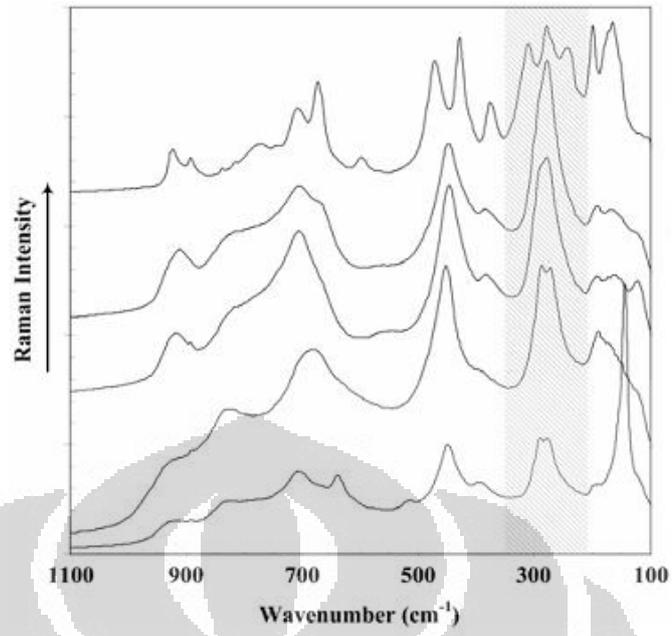
TEM menjadi alat andalan dalam melakukan karakterisasi material secara mikrostuktur sehingga seringkali dijadikan sandaran untuk mengkonfirmasi terhadap data difraksi yang dihasilkan pada XRD. digunakan untuk memperoleh resolusi gambar yang lebih kecil dan bersifat terlokalisasi dengan perbesaran yang lebih baik. Hasil karakterisasi *nanotubes* titania dengan menggunakan SEM dan TEM diilustrasikan pada Gambar 3.11 di bawah ini.



Gambar 3. 11 Gambar hasil SEM (a-b), dan TEM (c-d) dari titania *nanotubes* yang dipreparasi melalui proses hidrotermal[81]

3.2.4 Spektroskopi Raman

Seiring berkurangnya ukuran dari material nano TiO_2 , maka puncak-puncak yang diperlihatkan pada grafik hasil hamburan Raman menjadi semakin melebar [82]. Pelebaran dan pergeseran puncak spectrum Raman disebabkan beberapa faktor diantaranya pembatasan fonon, defisiensi oksigen, dan efek tekanan. Dari ketiga faktor tersebut yang sangat dipengaruhi oleh efek ukuran dari struktur nano kristalin TiO_2 adalah pembatasan fonon [6]. Pada anatase TiO_2 terdapat enam model spektrum vibrasi raman yang sangat mendasar yaitu tiga model E_g yang berpusat disekitar 144 , 197 dan 639 cm^{-1} (disimbolkan dengan $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$ dan $E_{g(3)}$), dua model B_{1g} pada 399 dan 519 cm^{-1} , dan sebuah model A_{1g} pada 513 cm^{-1} . berikut ini contoh Gambar 3.12 yang dapat mengilustrasikan hasil karakterisasi Raman.



Gambar 3. 12 Hasil spektrum raman pada titania *nanotubes* [7]

BAB 4 PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas hasil fabrikasi dari titanium dioksida (TiO_2) *nanotubes* melalui teknik hidrotermal pada temperature 150°C selama 24 kemudian dilanjutkan serangkain perlakuan anil dan hidrotermal kedua dengan temperatur bervariasi sebagaimana telah dijelaskan pada bab sebelumnya, hasil dari karakterisasi yang diharapkan akan menjelaskan pengaruh variabel tersebut terhadap sifat *nanotubes* yang dihasilkan serta kontribusinya terhadap upaya peningkatan efisiensi pada *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) .

4.1 Fabrikasi TiO_2 *Nanotubes*

4.1.1 Hasil pencampuran prekursor

Pada penelitian ini dilakukan pencampuran mirip dengan yang dilakukan Kasuga [27, 32] yaitu 30 ml NaOH 10 M dengan 1 gram TiO_2 P25 Degussa. Pada Gambar 4.1 bagian di bawah ini diperlihatkan bahan dasar yang digunakan pada proses pencampuran yaitu berupa serbuk P25 dan larutan NaOH, bahan-bahan ini selanjutnya akan dilakukan pencampuran kemudian diaduk selama satu jam. Setelah dilakukan pengadukan, diperoleh larutan kental berwarna putih yang mirip seperti susu (*milky suspension*). Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Niu *et al.* [83], penampakan larutan kental berwarna putih susu yang dihasilkan dari pencampuran antara serbuk P25 dengan larutan NaOH mengindikasikan bahwa telah terjadi pencampuran yang merata antara keduanya.



Gambar 4. 1 Hasil Pencampuran serbuk P25 dan larutan NaOH (kanan) menghasilkan larutan putih susu (kiri)

4.1.2 Hasil Hidrotermal

Setelah dilakukan pencampuran, langkah berikutnya yaitu dilakukannya proses hidrotermal pada *Teflon-lined autoclave* pada temperatur 150°C selama 24 jam. Larutan berwarna putih susu (*milky suspension*) tersebut dimasukkan ke dalam Teflon. Sebelum melakukan hidrotermal, salah satu hal yang perlu diperhatikan yaitu pada saat melakukan pengisian atau penuangan larutan ke dalam *Teflon-lined*. Pada penelitian kali ini dilakukan penuangan larutan ke dalam Teflon dengan fraksi pengisian yang digunakan sebesar 100%. Dengan fraksi sebesar ini berarti dilakukan pengisian larutan tersebut ke dalam hingga *Teflon-lined* terisi penuh. Fraksi sebesar ini diharapkan mampu memberikan tekanan yang cukup besar untuk menghasilkan struktur *nanotubes* sekaligus melengkapi informasi terkait pengaruh fraksi pengisian terhadap kristalinitas. Hal ini berangkat dari penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Poudel *et al.* [81], yang menyatakan bahwa fraksi pengisian ikut menentukan kristalinitas dari *nanotubes* yang dihasilkan. Dalam penelitiannya, mereka menggunakan sebesar 50% dan 84%, ditemukan bahwa fraksi pengisian sebesar 84% memberikan kristalinitas yang lebih baik dibandingkan dengan 50%. Selanjutnya dinyatakan bahwa untuk teknik hidrotermal dengan bahan dasar serbuk berukuran nano maka sebaiknya dilakukan fraksi pengisian lebih dari 90%, hal ini dikarenakan material berukuran nano membutuhkan tekanan lebih besar dibandingkan yang berukuran mikro. Selanjutnya larutan yang telah dituangkan ke dalam *Teflon-lined*, dimasukkan ke dalam oven untuk di hidrotermal pada temperature 150°C selama 24 jam sebagaimana diilustrasikan pada gambar di bawah ini.



Gambar 4. 2 Hidrotermal larutan *milky suspension* setelah dituangkan di dalam oven

Setelah melalui rentang waktu proses ini, sebelum dibuka *autoclave* didinginkan pada temperatur ruang selama 4 jam. Hasil yang didapatkan dari proses ini tidak lagi berupa fasa larutan sebagaimana di awal ketika dituangkan, akan tetapi berupa material padat berwarna putih, hasil ini serupa dengan yang didapati oleh Ferreira *et al.*, [84] ketika mempersiapkan *nanotubes*. Mereka melakukan hidrotermal 2 g TiO_2 (anatase) dan 60 mL NaOH 10 M, pada temperatur 170 °C selama 170 jam. Setelah proses hidrotermal dilakukan, *milky suspension* yang dituangkan tadi menghasilkan *white solid*. Padatan ini memiliki bentuk seperti rongga bagian dalam dari *Teflon-lined* dan tidak mudah hancur ketika dimasukkan ke dalam erlenmeyer berisi air, untuk lebih jelasnya sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.3 di bawah ini.



Gambar 4. 3 Sampel berbentuk seperti rongga bagian dalam *autoclave*, keras dan tidak mudah hancur ketika terkena air

Seperti yang disebutkan oleh Chen *et al.* [85], bahwa pada temperatur dan tekanan yang tinggi pada proses hidrotermal, batas butir-cairan dari partikel TiO_2 yang diserang oleh NaOH. Hal ini mengakibatkan terjadinya pemecahan rantai struktur Ti–O–Ti dari serbuk TiO_2 , sehingga kisi bagian pinggir dari bidang *anatase* terlepas membentuk kepingan-kepingan atau potongan. Hasil dari terbentuknya kepingan atau potongan dari struktur anatase yang terlepas ini mengarah kepada terjadinya perubahan dimensi luas area menjadi lebih besar dibandingkan dengan awalnya ketika fasa larutan. Dengan volum yang sama namun luas area yang lebih besar maka terjadi proses pepadatan sehingga dihasilkan bentuk *white solid* ini.

4.1.3 Hasil Pencucian

Setelah mengalami proses hidrotermal, selanjutnya dilakukan proses pencucian, sampel padatan yang didapat dibagi menjadi dua bagian: (i) bagian pertama dicuci dengan akuades berkali-kali hingga pH 11-12 dan (ii) bagian kedua selain dicuci dengan akuades juga dicuci dengan HCl 0.1 M hingga mencapai pH netral. Selama dicuci sampel berbentuk padatan putih tersebut diaduk bersama akuades dengan *magnetic stirrer* selama 30 menit yang bertujuan untuk mencegah terjadinya aglomerasi atau penggumpalan. Hasil pengadukan tersebut berbentuk seperti bubur putih yang ruah sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.4 di bawah ini.



Gambar 4. 4 Material hasil teknik hidrotermal berbentuk ruah setelah dilakukan pengadukan

Hasil pengadukan ini kemudian disaring, untuk bagian kedua, dicuci lagi dengan akuades kemudian dilanjutkan dengan pencucian asam, melalui titrasi dengan HCl 0.1 M, diaduk selama 1 jam hingga mencapai pH netral. Setelah mencapai pH netral, material ruah ini disaring kemudian dikeringkan dalam suhu ruang selama 4 jam. Beberapa peneliti menganggap tahapan pencucian ini menjadi sangat penting seperti yang telah disebutkan Tsai dan Teng [56], bahwa kondisi dari pencucian dengan menggunakan HCl pada tahapan *post-treatment* mengarah pada formasi dari produk akhir berupa *nanotubes*

4.1.4 Hasil Pengeringan

Sampel hasil pencucian yang telah dikeringkan dalam suhu ruang selanjutnya ditempatkan pada cawan petri untuk dilakukan pengeringan dengan menggunakan oven selama 4 jam pada temperatur 60 °C. Hasil pengeringan yaitu berupa serbuk putih. Penampakan serbuk yang didapati tidak seperti serbuk pada material dasar

P25, akan tetapi serbuknya berbentuk seperti berserabut dan merata disepanjang cawan. Bentuk serabut yang terlihat merupakan indikasi dihasilkannya struktur *tube* yang berukuran nano, dimana masing-masing *tube* menempel satu dengan yang lainnya sehingga secara kasat mata terlihat sedikit berserabut sebagaimana diperlihatkan pada gambar di bawah ini.



Gambar 4. 5 Hasil pengeringan sampel menunjukkan penambahan permukaan seperti berserabut.

4.1.5 Hasil Anil dan Pasca Hidrotermal

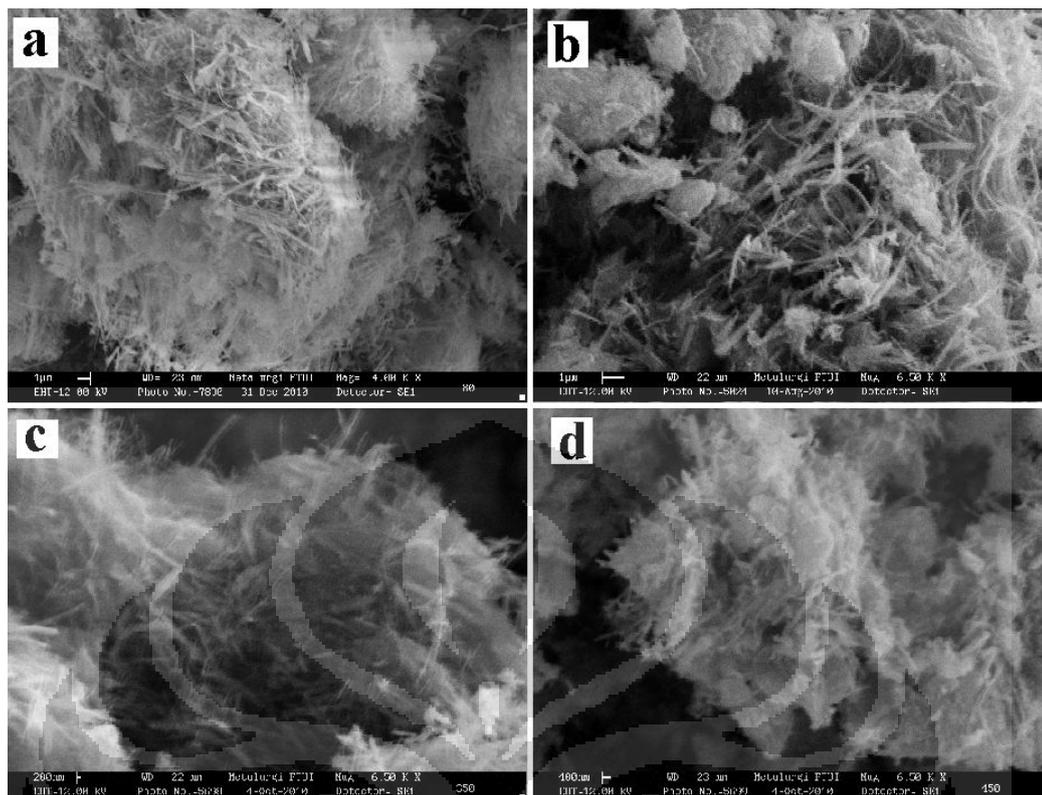
Pada tahapan ini, sampel berserabut yang telah mengalami pengeringan dari kelompok kedua, yaitu yang diberikan pencucian asam, selanjutnya diberikan perlakuan anil dengan temperatur bervariasi yaitu 150, 200, 300, 350 dan 450 °C selama 3 jam. Selanjutnya setelah anil pada 150 °C dan 300 °C, sebagian sampel diberikan hidrotermal kedua selama 24 jam pada temperatur yang bervariasi yaitu 80, 100, 120 dan 150 °C. Untuk memudahkan dalam membedakan variabel proses yang dialami dari masing-masing sampel di atas, maka kode sampel dapat dilihat pada Tabel 4.1 di bawah ini.

Tabel 4. 1 Proses perlakuan termal yang diberikan pada masing-masing sampel

Kode	Proses	
	Anil (3 jam)	Hidrotermal (24 jam)
A	150 °C	80 °C
B	150 °C	100 °C
C	150 °C	120 °C
D	150 °C	150 °C
E	300 °C	80 °C
F	300 °C	100 °C
G	300 °C	120 °C
H	300 °C	150 °C
I	200 °C	-
J	350 °C	-
K	450 °C	-

Kode sampel A sampai dengan K mewakili serangkaian proses yang dialami pasca hidrotermal dari masing-masing sampel. Sampel dengan kode A, B, C dan D menandakan bahwa setelah sampel dikeluarkan dari *autoclave* kemudian mengalami pencucian dan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 4 jam, perlakuan anil pada temperatur 150 °C selama 3 jam kemudian dilanjutkan dengan hidrotermal kedua selama 24 jam dengan temperatur bervariasi 80, 100, 120 dan 150 °C. Sedangkan untuk sampel E, F, G dan H, keseluruhan proses hampir sama dengan empat sampel sebelumnya namun memiliki perbedaan pada temperatur anil yaitu sebesar 300 °C. Terakhir, sampel I, J dan K, sedikit berbeda dengan kedua kelompok sampel yang dijelaskan sebelumnya, dimana kelompok sampel ini hanya diberikan perlakuan anil dengan temperatur bervariasi, yaitu 200, 350 dan 450°C, tidak diberikan proses perlakuan hidrotemal kedua.

Dari proses anil ini, didapati bahwa belum terjadi perubahan yang signifikan dari segi penampakan secara visual langsung, semua sampel masih menunjukkan struktur berserabut. Untuk memastikan hal ini dilakukan pengamatan SEM, dan hasilnya sebagaimana yang diperlihatkan pada Gambar 4.6 di bawah ini.

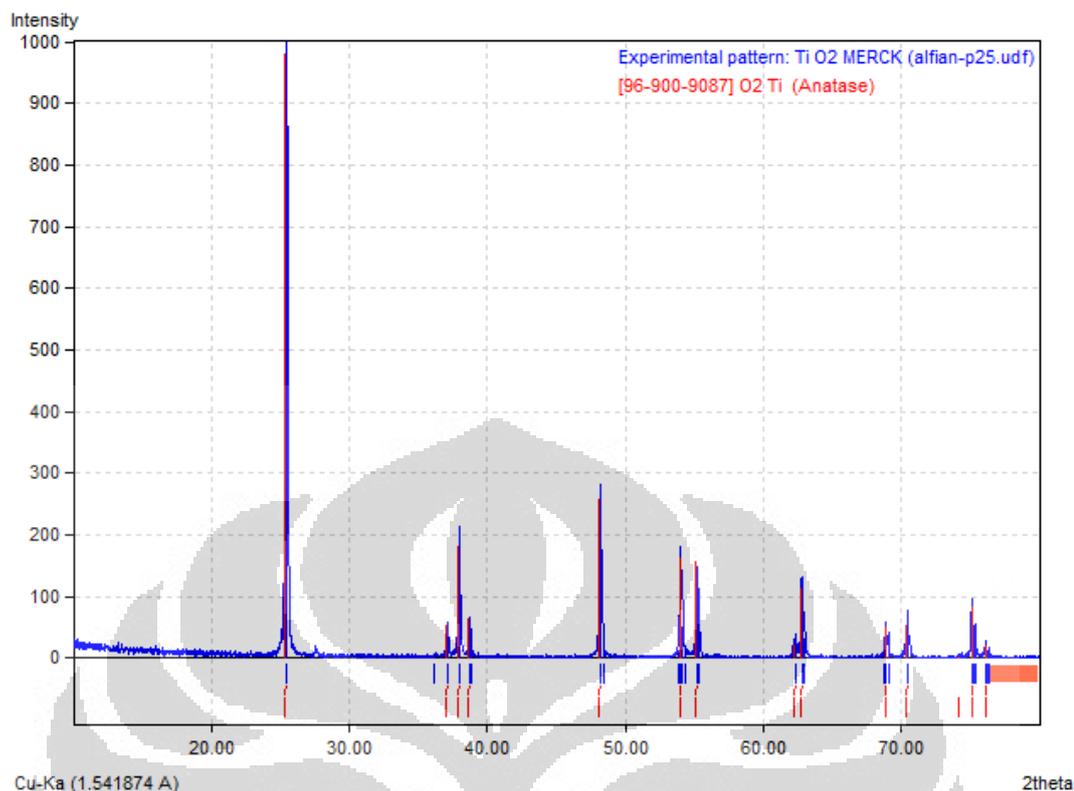


Gambar 4. 6 Hasil SEM sampel setelah diberikan anil, terlihat struktur masih dalam keadaan berserabut. Sampel hasil anil pada temperatur 150 (a), 200 (b), 350 (c) dan terakhir 450 °C (d)

Pada Gambar 4.6 di atas dapat dilihat bahwa variasi temperatur perlakuan anil yang diberikan belum memberikan perubahan yang signifikan dimana sampel masih terlihat berserabut sehingga mengindikasikan bahwa *nanotubes* masih mampu mempertahankan strukturnya. Hal ini pula yang memperkuat alasan untuk dilakukannya peningkatan kristalinitas *nanotubes* melalui *post-hydrothermal* pada sampel-sampel yang diberikan anil pada temperatur 300 °C. Namun untuk mendapatkan informasi lebih jauh akan dijelaskan dari hasil karaktersasi lainnya.

4.2 Pengaruh variabel proses terhadap morfologi dan struktur *nanotubes*

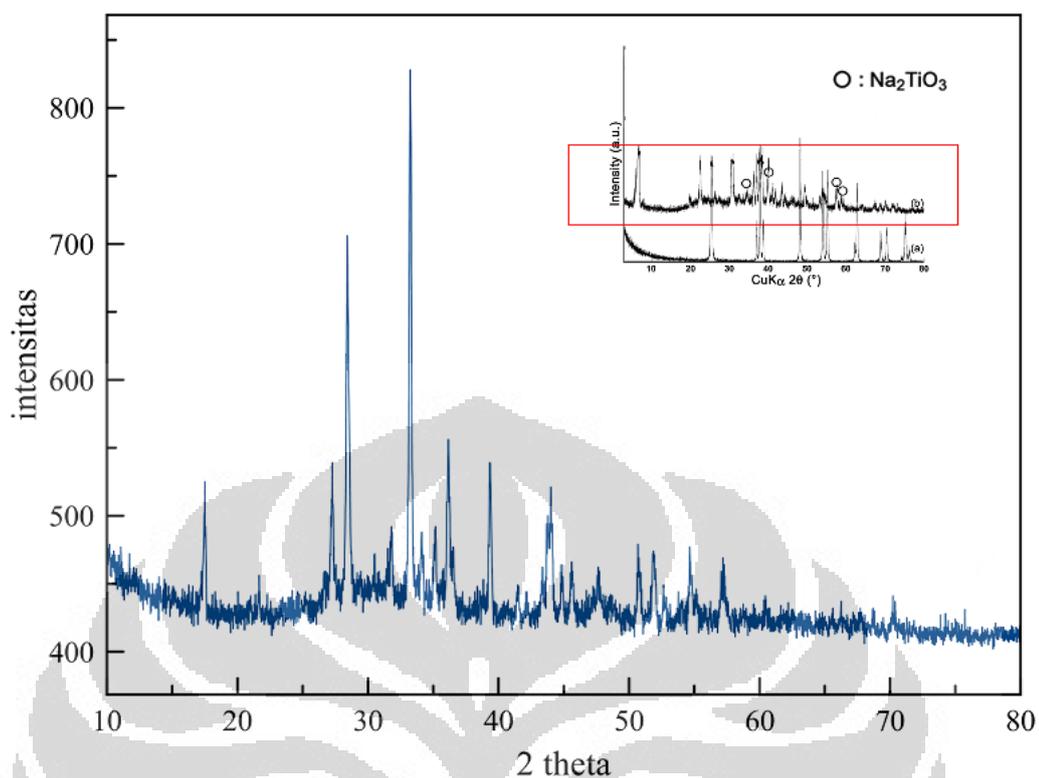
Struktur kristal merupakan faktor terpenting dalam menentukan sifat dasar material [68]. Untuk mendapatkan gambaran awal pengaruh berbagai variabel yang dilakukan, terlebih dahulu diberikan informasi dari material dasar yang digunakan yaitu hasil XRD dari P25 Degussa sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.7 di bawah ini.



Gambar 4. 7 Hasil XRD Degussa P25, diolah dengan Crystal Impact Match menunjukkan hasil difraksi yang bersesuaian dengan struktur TiO₂ anatase

Pada gambar di atas terlihat pola hasil XRD dari material dasar P25 Degussa beserta karakteristik puncak-puncak anatase, hasil ini diolah dengan menggunakan perangkat lunak *Crystal Impact Match 1.10 d*, dimana pada bagian legenda (kanan atas) diperlihatkan tulisan “96-900-9087 O₂-Ti anatase” dengan warna merah. Hal ini berarti bahwa material dasar yang digunakan telah dicocokkan dengan *database* dan hasilnya sangat sesuai dengan pola difraksi dari anatase titanium dioksida.

Pada bagian awal (proses pencucian) telah di atas disebutkan bahwa padatan putih yang dihasilkan dari hasil hidrotermal dibagi menjadi dua bagian, bagian pertama untuk dicuci hanya dengan menggunakan akuades, bagian kedua selain dengan akuades juga diberikan pencucian asam yaitu dengan menggunakan HCl 0.1 M., Untuk bagian pertama yaitu sampel yang hanya dicuci dengan akuades, memperlihatkan pola difraksi hasil XRD sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.8 di bawah ini.

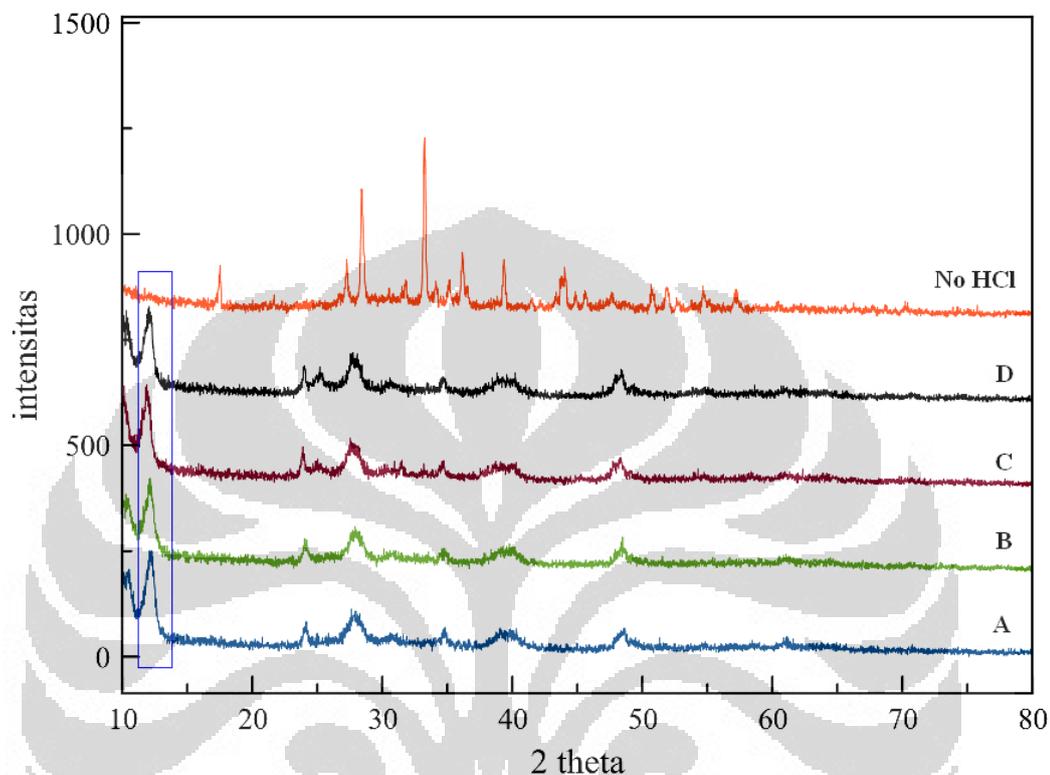


Gambar 4. 8 Hasil XRD sampel tanpa pencucian asam

Pada gambar di atas diperlihatkan pola hasil XRD dari sampel tanpa pencucian asam, terlihat banyaknya puncak-puncak tajam yang muncul. Sebagai pembandingan, diberikan inset (kanan atas) berupa pola hasil XRD penelitian yang dilakukan oleh Tohru Sekino [86], yang melakukan hidrotermal TiO_2 dengan NaOH pada temperatur $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Setelah dilakukan pencocokan antara hasil XRD dari sampel tanpa pencucian dengan pembandingan (inset), hasil XRD sampel tanpa pencucian asam ini menunjukkan pola difraksi yang sama yaitu sodium titanate (Na_2TiO_3). Dihasilkannya pola difraksi berupa sodium titanate disebabkan oleh belum terjadinya pertukaran ion Na^+ dengan H^+ , sehingga kandungan sodium yang banyak ini mengarah kepada terbentuknya struktur sodium titanate.

Sedangkan bagian kedua, bagian yang diberikan pencucian asam hingga mencapai pH sebesar 7 mengalami perlakuan anil dan pasca hidrotermal pada temperatur bervariasi diberikan kode sampel A-K sebagaimana telah dijelaskan pada Tabel 4.1. Sampel A, B, C dan D, dimana secara berurutan telah diberikan perlakuan

anil 150 °C selama 3 jam kemudian dilanjutkan dengan pasca hidrotermal pada temperatur 80, 100, 120 dan 150 °C selama 24 jam memberikan hasil XRD sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.9 di bawah ini.



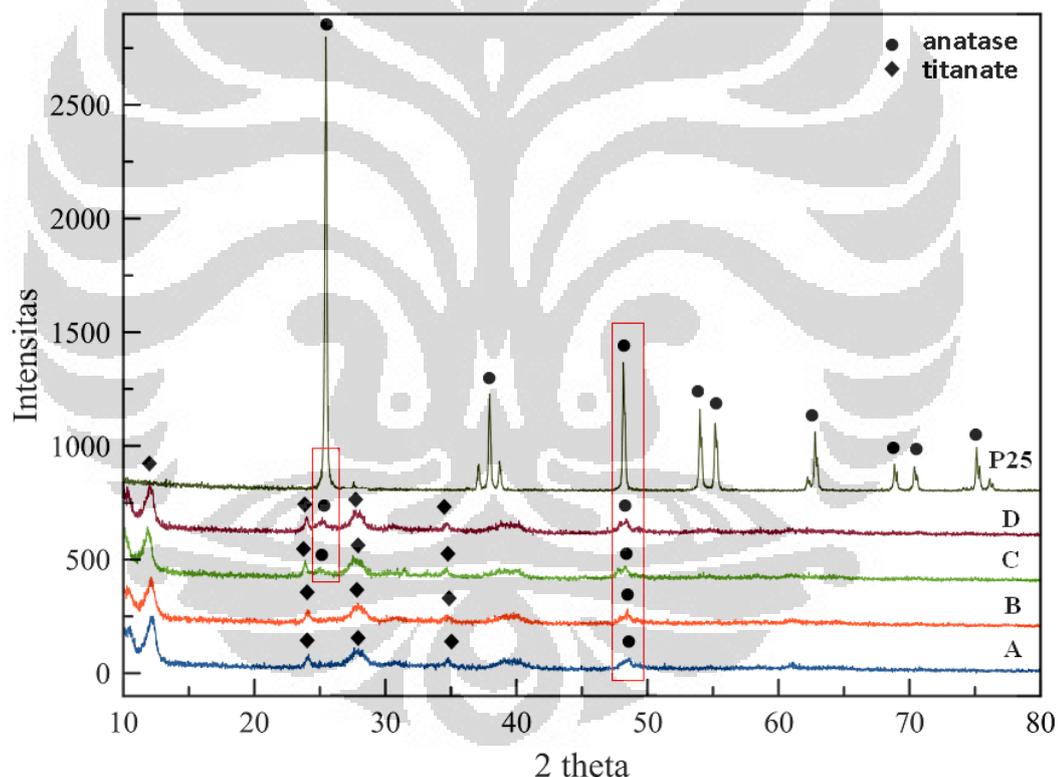
Gambar 4. 9 Hasil XRD dari sampel A-D dan yang dicuci tanpa perlakuan asam (No HCl)

Pada gambar di atas dapat dilihat adanya perbedaan yang cukup signifikan dari pola XRD yang dihasilkan sampel A-D dan No HCl. Pada Pola hasil XRD dari sampel yang dicuci tanpa menggunakan asam (HCl 0.1 M), menunjukkan pola difraksi dengan banyaknya puncak yang dihasilkan, sedangkan pada sampel A-D dihasilkan lebih sedikit.

Selain itu, pada sampel A, B, C dan D dapat dilihat adanya puncak pada 2θ sekitar 12° . Berkaitan dengan fenomena ini, sebagaimana hasil penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Xiao *et al.*, [87], dinyatakan bahwa karakteristik puncak pada 2θ sebesar 12° mengindikasikan bahwa struktur yang terbentuk adalah hidrogen titanate. Hal inilah yang membedakan dengan hasil yang diperlihatkan pada sampel No HCl, dimana pada sampel No HCl ini puncak difraksi pada 2θ sekitar

12° tidak terlihat. Hal ini disebabkan terjadinya pertukaran ion Na^+ dengan H^+ selama pencucian dengan HCl 0.1 M yang mengakibatkan berkurangnya kandungan sodium, sehingga struktur yang dihasilkan pun akan terlihat berbeda, dan ini diwakili oleh dari pola difraksi yang dihasilkan. Berkaitan dengan hal ini, Tian *et al.*, [88], dalam penelitiannya menyatakan bahwa hal tersebut disebabkan ada konversi dari sodium titanate menjadi hidrogen titanate yang merupakan akibat dari penambahan larutan HCl ke dalam hasil sistem *nanotubes*.

Untuk analisis lebih lanjut, pada Gambar 4.10 di bawah ini diperlihatkan pola hasil XRD dari sampel A, B, C dan D serta dibandingkan dengan material dasar titanium dioksida P25 Degussa.



Gambar 4. 10 Hasil XRD sampel dengan temperature anil 150°C selama 3 jam kemudian hidrothermal kedua selama 24 jam pada temperatur 80, 100, 120 dan 150 °C.

Terlihat juga bahwa seiring dengan kenaikan temperatur pasca hidrotermal, intensitas puncak-puncak yang mewakili struktur anatase semakin kuat. Hal ini diindikasikan dengan munculnya puncak 2θ sekitar 25° yang mewakili kisi kristal

anatase (101) pada sampel dengan kode C dan D. Sebagai tambahan, dari gambar di atas terlihat bahwa puncak 2θ sekitar 25° untuk sampel D lebih tajam dibandingkan dengan sampel C. Indikasi lainnya dari struktur anatase yaitu ditemukannya puncak pada 2θ sekitar 48° yang mewakili kisi kristal anatase (200) pada sampel A, B, C dan D. Pada puncak dengan 2θ ini pun masih menunjukkan perilaku yang sama, dimana terlihat bahwa semakin ke atas (dari A ke D) puncak dengan 2θ tersebut tersebut mengalami penyempitan (semakin tajam). Berdasarkan fenomena ini dapat diambil kesimpulan bahwa makin tinggi temperatur hidrotermal yang diberikan, memberikan akibat pada makin menguatnya intensitas anatase ditandai dengan makin tajamnya puncak difraksi pada 2θ sekitar 25° dan 48° yang dihasilkan.

Makin tajam puncak-puncak difraksi yang dihasilkan terkait dengan makin kecilnya *Full Width at Half Maximum* (FWHM). Dimana berdasarkan *fitting* dan olahdata hasil XRD menggunakan *Peakfit*, FWHM untuk masing-masing sampel pada 2θ sekitar 48° ini secara berurutan (dari A ke D) sebesar 1,24, 1,14, 1,13 dan 1,10. Sebagaimana diketahui bahwa semakin kecilnya FWHM mengindikasikan terjadinya peningkatan kristalinitas yang ditandai dengan pertumbuhan kristalit [89-90]. Pertumbuhan kristalit ini dapat diwakili dengan ukuran kristalit yang dihasilkan pada masing-masing sampel. Sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa kristalinitas titania *nanotubes* pada kelompok sampel ini (A, B, C dan D) bertambah seiring dengan kenaikan temperatur pasca hidrotemal. Kesimpulan ini pun diperkuat dengan hasil perhitungan besar kristalit menggunakan persamaan Scherrer. Hasil estimasi perhitungan ukuran kristalit sampel A, B, C dan D berdasarkan persamaan Scherrer sebagaimana diterangkan pada Tabel 4.2.

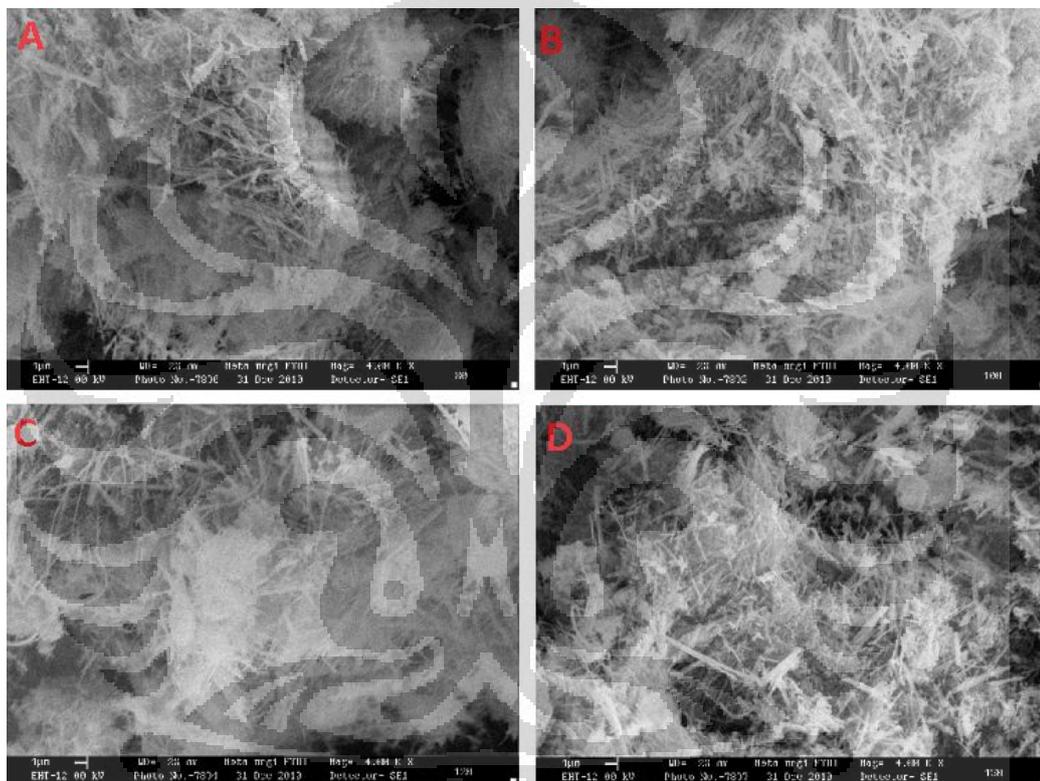
Tabel 4. 2 Estimasi Besar Kristalit Sampel A, B, C dan D

Sampel	Besar Kristalit (nm)
A	6,93
B	7,57
C	7,62
D	7,82

Hasil estimasi ukuran kristalit pada Tabel 4.2 di atas, memberikan informasi yang sama seperti Chen *et al.* [72], dimana ditemukan bahwa seiring bertambahnya

temperatur akan mengakibatkan kepada bertambahnya kristalinitas yang diwakili dengan bertambahnya ukuran kristalit.

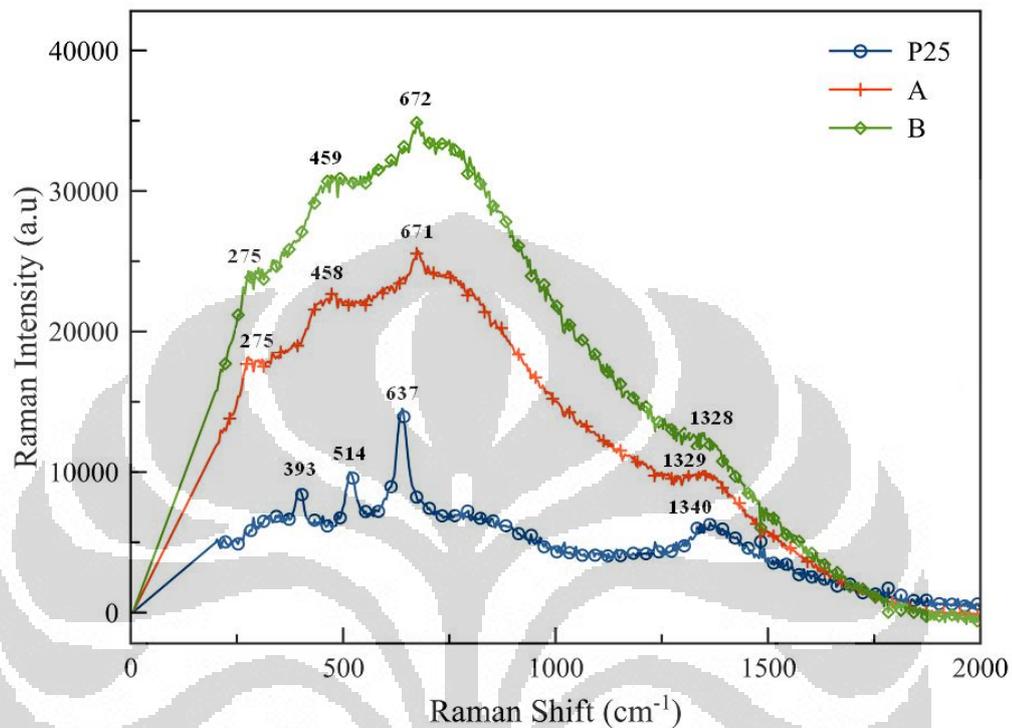
Untuk mendapatkan korelasi yang kuat dan saling melengkapi antara struktur dan morfologi titanate *nanotubes* yang dihasilkan serta menganalisis pengaruh variabel proses secara lebih dalam, maka dilakukan karakterisasi lanjutan dengan menggunakan mikroskop elektron. Hasil SEM sampel A, B, C dan D ditunjukkan pada Gambar 4.11 di bawah ini.



Gambar 4. 11 Hasil SEM sampel A, B, C dan D pada perbesaran 4000X

Sebagaimana diperlihatkan pada gambar di atas, gambar hasil SEM dengan perbesaran 4000X untuk keempat sampel tersebut (A, B, C dan D) menunjukkan morfologi yang sama yaitu terlihat adanya struktur serabut, benang yang menjulur serta batangan tipis seperti jarum. Morfologi ini menjadi indikasi awal bahwa telah terbentuknya struktur *tube*. Dimana di atas disebutkan bahwa gambar ini dihasilkan oleh *tube* berskala nano yang mulai tumbuh, berhimpitan dan menempel dengan yang lainnya dengan arah yang bermacam-macam. Indikasi

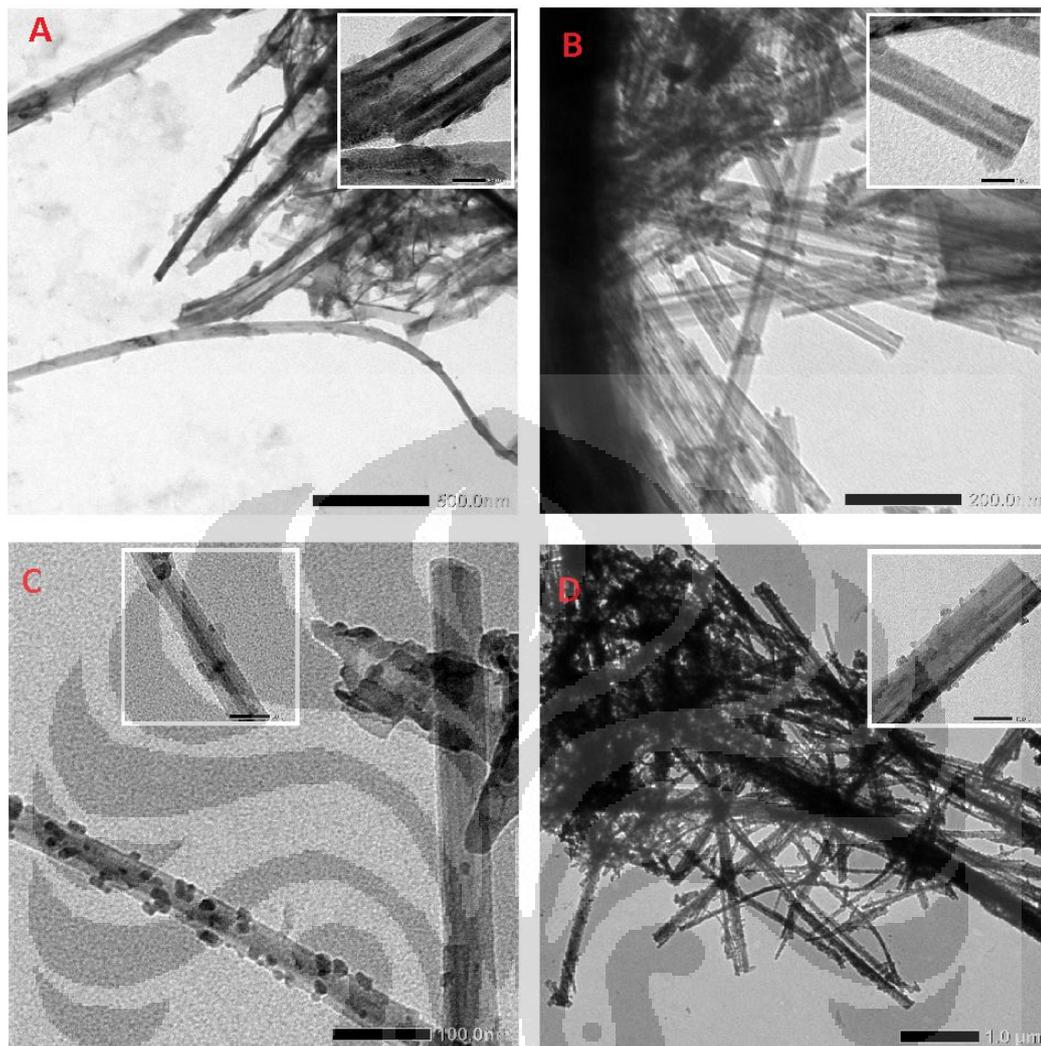
terbentuknya struktur *tube* ini diperkuat dengan hasil spektroskopi Raman yang dari sampel A sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.12 di bawah ini.



Gambar 4. 12 Hasil Spektroskopi Raman Sampel A dan B

Pada gambar di atas dapat dilihat, hasil spektroskopi Raman dari sampel A dan B beserta posisi pita raman yang dihasilkan. Pita raman pada 393, 514 dan 637 cm^{-1} merupakan identitas terhadap struktur anatase dari TiO_2 . Selanjutnya, sampel A dan B memiliki mode pita yang hampir sama, berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Gao [91], pita-pita raman tersebut bersesuaian dengan pita yang dimiliki titanate *nanotube*

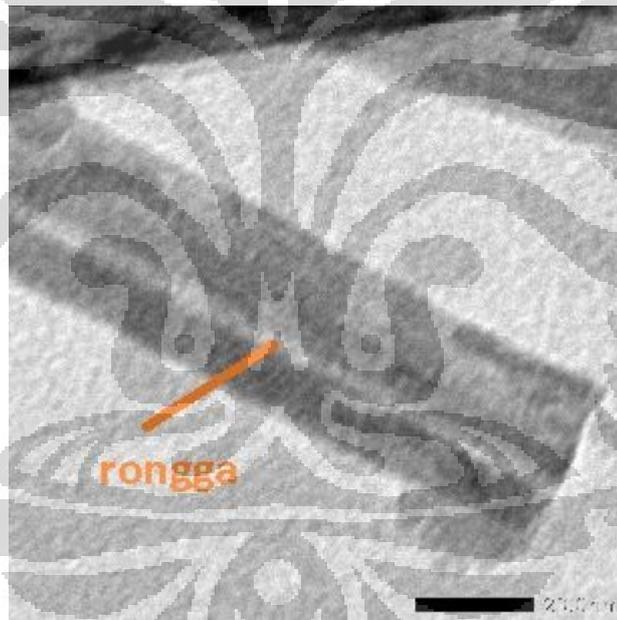
Untuk memastikan bahwa morfologi yang ditunjukkan hasil SEM ini merupakan struktur dari *nanotubes*, maka dilanjutkan dengan investigasi lebih dalam menggunakan TEM. Hasil TEM keempat sampel ini diperlihatkan pada Gambar 4.13 berikut ini.



Gambar 4. 13 Hasil gambar TEM dari sampel A, B, C dan D memperlihatkan bahwa struktur yang dihasilkan berupa *nanotubes*.

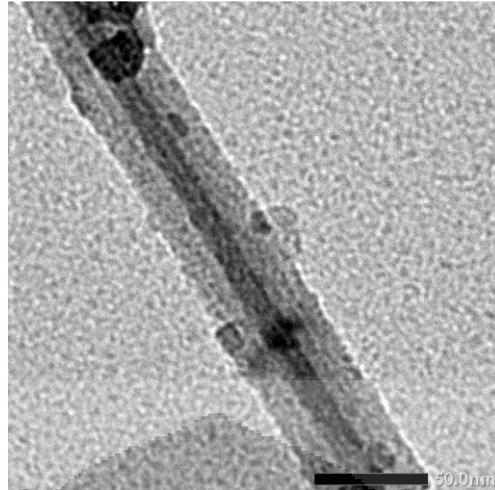
Pada gambar di atas dapat dilihat bahwa sampel A, B, C dan D memiliki struktur *nanotubes* seperti yang dijumpai pada penelitian lainnya. Gambar hasil TEM keempat sampel di atas telah mengkonfirmasi dan menguatkan analisis hasil dari hasil XRD dan SEM yang menyatakan bahwa struktur serabut, seperti benang atau jarum ini merupakan *nanotubes*, dimana hasil XRD menyatakan bahwa struktur yang dihasilkan adalah hidrogen *nanotube*. Dari Gambar 4.13 ini didapati pula bahwa struktur serabut atau benang yang menjulur yang diperlihatkan pada SEM (Gambar 4.11) ternyata berupa *tube* lurus seperti bambu.

Pada sampel A (kiri atas) diperlihatkan stuktur *nanotubes*, dimana pada salah satu bagian dari gambar ini terlihat *nanotubes* seperti gulungan karton yang terbuka sehingga dapat dibedakan antara diameter bagian dalam dan luarnya, sebagaimana diperjelas pada inset (kanan atas). Berdasarkan olah gambar dengan menggunakan perangkat lunak *Autocad*, beberapa *nanotubes* yang dihasilkan sampel A memiliki diameter bagian luar (OD) sebesar 46-60 nm sedangkan panjangnya mencapai beberapa mikron. Dilanjutkan dengan hasil gambar sampel B (kanan atas), pada sampel ini morfologi *nanotubes* makin terlihat jelas, dimana gambar *nanotubes* terlihat seperti pipa dengan kulit (diameter luar) yang tebal sedangkan rongga dalamnya kecil. Diameter bagian luar untuk sampel B ini berkisar 25 nm dan bagian dalamnya 3 nm, untuk lebih jelasnya sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.14 di bawah ini.



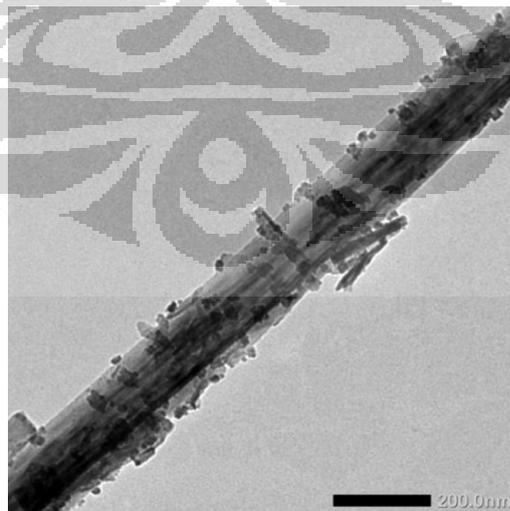
Gambar 4. 14 Hasil Gambar TEM sampel B, terlihat jelas diameter bagian dalam dan luarnya.

Sedangkan sampel C (kiri bawah), memperlihatkan diameter bagian luar sebesar 45 nm dan bagian dalam 12 nm, namun ada hal yang menarik yaitu dimana pada dinding *nanotubes* ini mulai tumbuh kristalit-kristal berukuran berkisar 8 nm, untuk lebih jelasnya sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.15 di bawah ini.



Gambar 4. 15 Hasil TEM sampel C, selain terlihat jelas diameter bagian luar dan dalamnya, namun mulai terlihat menunjukkan adanya kristalit yang menempel pada dindingnya

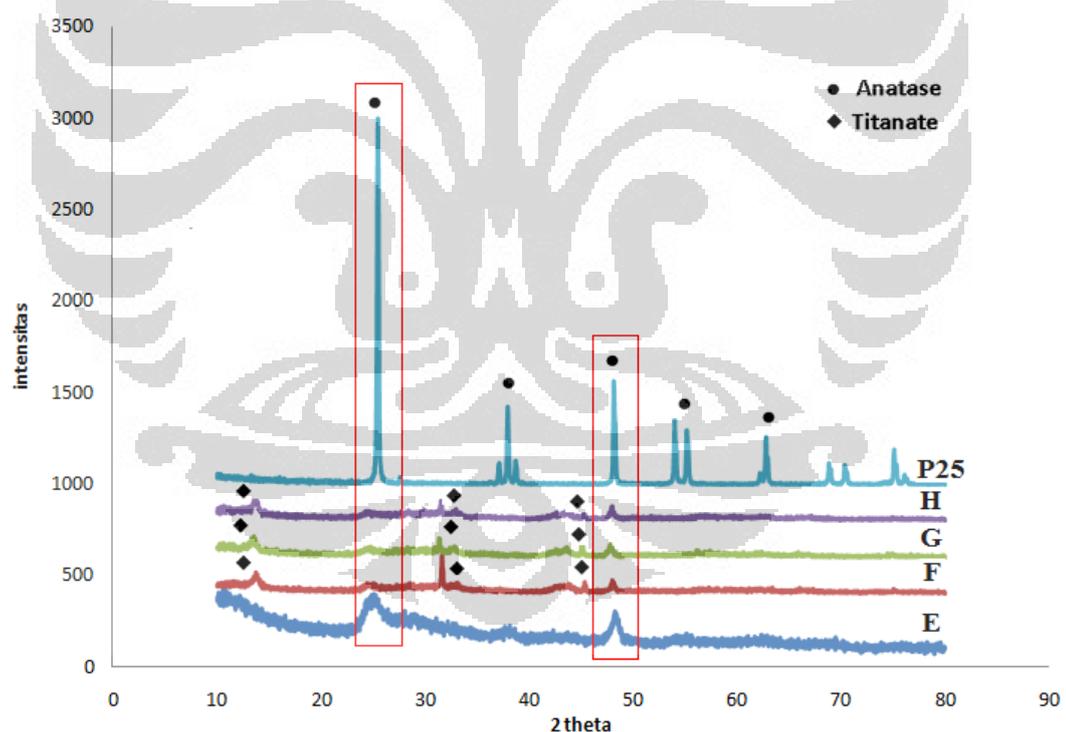
Terakhir sampel D (kanan bawah), merupakan sampel dengan temperatur hidrotermal paling tinggi diantara ketiga lainnya. Pada sebagian sampel ini diameter luar yang dihasilkan lebih besar dari sampel lainnya yaitu sekitar 160 nm, didapati hal yang sama pada sampel C dimana terlihat kristalit yang tumbuh dan menempel pada dinding *nanotubes* semakin banyak dengan ukuran yang lebih besar dari sebelumnya (pada sampel C) yaitu sekitar 12 nm, untuk lebih jelasnya dapat diperlihatkan pada Gambar 4.16 di bawah ini.



Gambar 4. 16 Kristalit yang menempel pada dinding mulai bertambah banyak dengan ukuran yang lebih besar dari sebelumnya.

Dari gambar-gambar di atas dapat di ambil kesimpulan bahwa dari kelompok sampel pertama (A, B, C dan D) didapati morfologi *nanotubes* dengan diameter bagian luar dan dalam yang beragam, serta terdapat hal menarik yaitu didapati bahwa sejalan dengan kenaikan temperatur pasca hidrotermal (120-150 °C), maka ditemukan kristalit yang mulai tumbuh dan menempel pada dinding *nanotubes*. Fenomena pertumbuhan kristalit pada dinding ini (sampel C dan D) sejalan dengan yang ditunjukkan hasil XRD, dimana puncak anatase pada 2θ sebesar 25° pun hanya ditemui (baru terlihat) pada kedua sampel ini.

Berikutnya diperlihatkan pola hasil XRD dari kelompok sampel berikutnya, *nanotubes* yang diberikan perlakuan anil pada temperatur 300°C selama 3 jam dan pasca hidrotermal 100, 120 dan 150°C selama 24 jam. Sampai pada tahap ini, sebagaimana dijelaskan pada bagian sebelumnya (Tabel 4.1), sampel ini diberi kode secara berurutan yaitu E, F, G dan H.

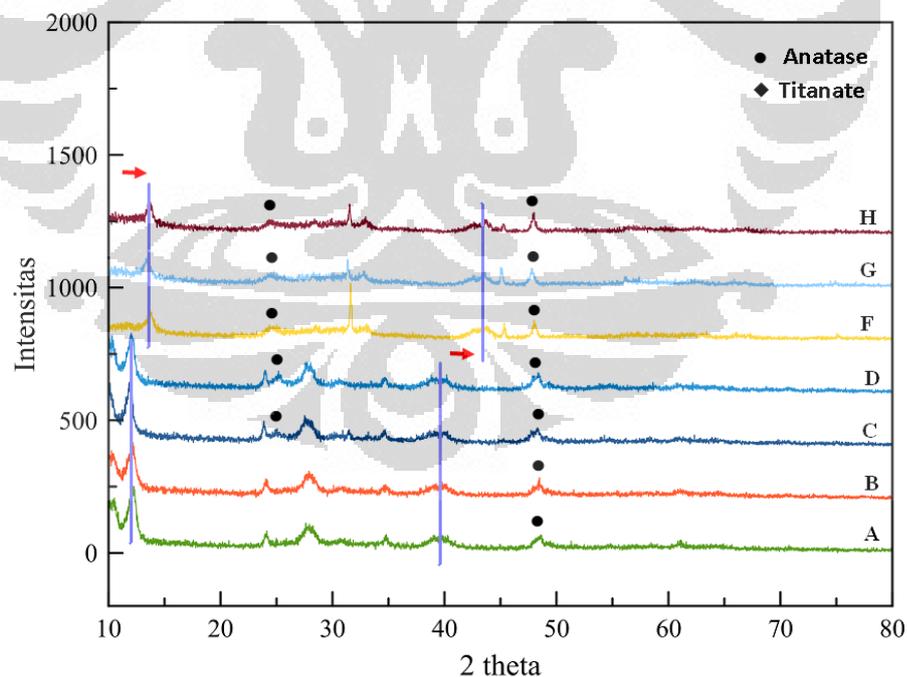


Gambar 4. 17 Hasil XRD kelompok sampel dengan perlakuan anil 300°C dilanjutkan dengan hidrotermal.

Pada Gambar 4.17 di atas diperlihatkan pola difraksi dari sampel E, F, G, H dan material dasar P25. Seperti pada gambar sebelumnya (Gambar 4.10), terlihat

puncak-puncak difraksi dari struktur anatase dan titanate sebagaimana diterangkan pada legenda gambar tersebut. Perwakilan titanate pada 2θ sekitar 12° dan anatase pada 25° dan 48° tetap konsisten terlihat. Intensitas puncak-puncak difraksi anatase pada 2θ sekitar 48° pun tetap menunjukkan peningkatan, dimana terlihat bahwa semakin ke atas (E ke H) puncak terlihat semakin sempit (tajam). Hal ini pun dikonfirmasi berdasarkan hasil *fitting* dan olahdata dari sampel-sampel ini (F, G dan H) menunjukkan ukuran FWHM yang semakin mengecil. FWHM untuk masing-masing sampel ini secara berurutan (dari F ke H) sebesar 0.50, 0.48 dan 0.47.

Salah satu fenomena yang menarik yang dapat diambil dari pola difraksi kelompok sampel ini jika dibandingkan dengan kelompok sebelumnya (A, B, C dan D) yaitu ketika temperatur anil dinaikan menjadi 300°C namun masih dengan variasi temperatur pasca hidrotermal yang sama, terjadi sedikit perubahan pada pola hasil XRD. Untuk lebih jelasnya sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.18 di bawah ini.



Gambar 4. 18 Perbedaan puncak hasil XRD ketika diberikan kenaikan temperatur anil

Pada Gambar 4.18 dapat dilihat bahwa puncak 2θ yang semula berkisar pada 12° menjadi bergeser ke kanan, ke arah 2θ yang lebih besar. Hal ini sama seperti yang didapati oleh Lee *et al.* [33] dan Yoshida *et al.* [92] dalam penelitiannya, dimana terjadi pergeseran pada puncak tersebut ke arah 2θ yang lebih besar (ke kanan) seiring meningkatnya temperatur anil. Hal ini diakibatkan dari semakin kecilnya jarak interlayer.

Tidak seperti pada sampel sebelumnya (A, B, C dan D) dimana indikasi struktur anatase pada 2θ sekitar 25° baru muncul pada sampel ketika mengalami hidrotermal pada temperatur 120°C , pada sampel F, G dan H kisi anatase pada 2θ ini sudah muncul lebih awal yaitu pada temperatur 100°C . Hal ini menunjukkan bahwa temperatur anil 300°C memberikan efek pada peningkatan pembentukan anatase lebih besar daripada anil 150°C .

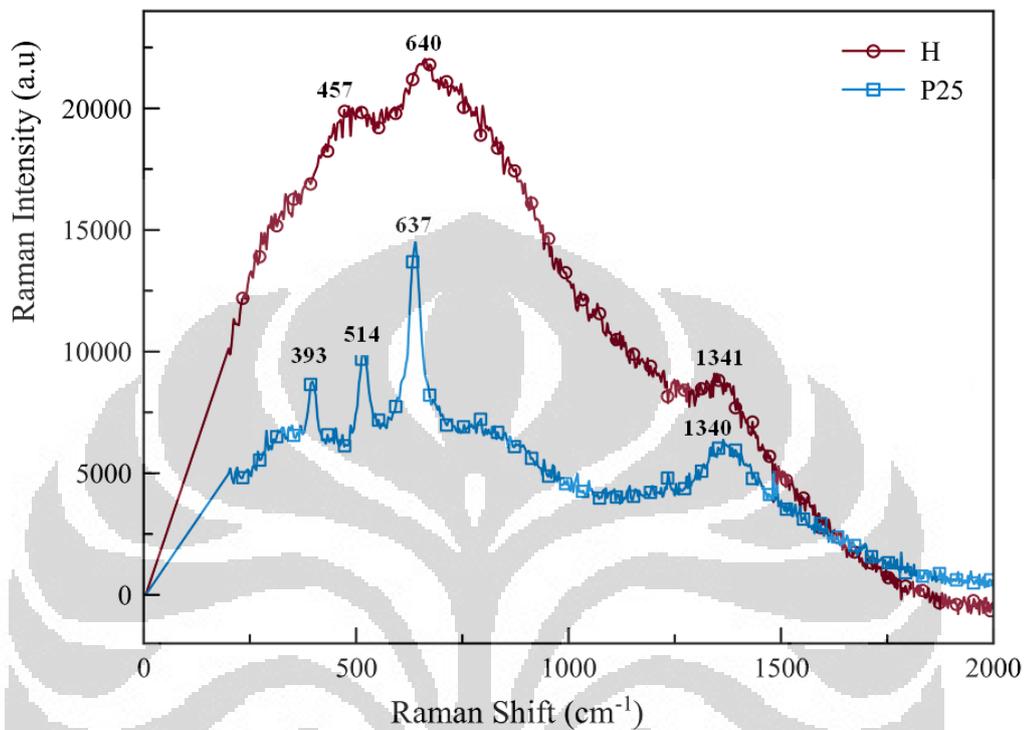
Pada sampel F, G dan H pun tetap menunjukkan terjadinya kenaikan ukuran kristalit, hal ini terlihat dari semakin menyempitnya (tajam) puncak pada 2θ sekitar 48° . FWHM untuk masing-masing sampel ini secara sebesar 0,50, 0,48 dan 0,47. Hal ini mengindikasikan terjadinya juga kenaikan kristalinitas sebagaimana pada kelompok sampel sebelumnya (A, B, C dan D). Estimasi Ukuran kristalit untuk sampel E, F, G dan H dapat dilihat pada Tabel di bawah ini.

Tabel 4. 3 Estimasi Besar Kristalit Sampel F, G dan H

Sampel	Besar Kristalit (nm)
E	11,20
F	17,20
G	18,03
H	18,30

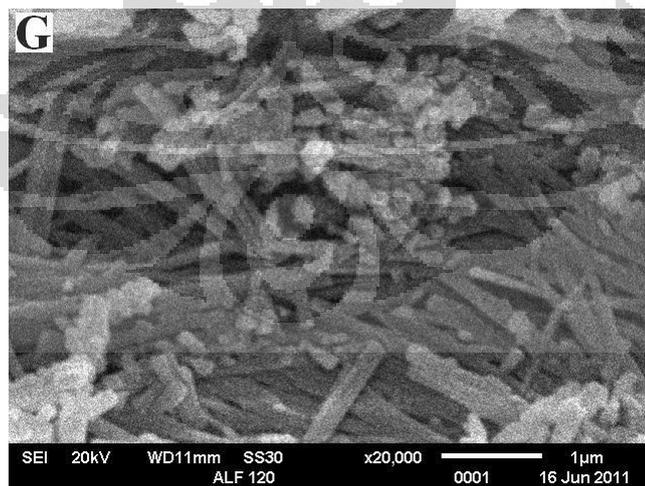
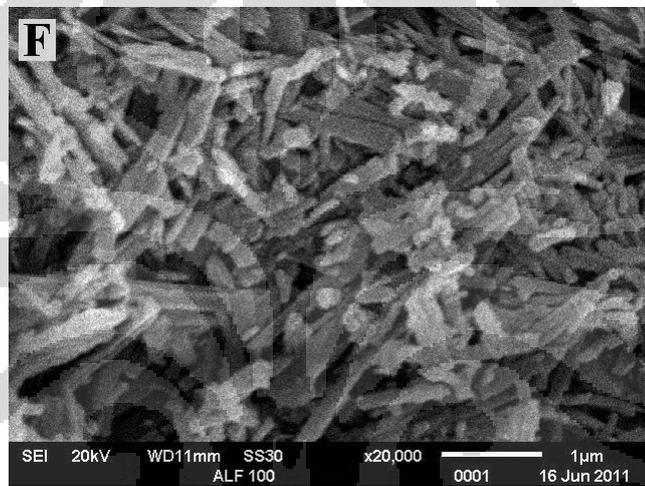
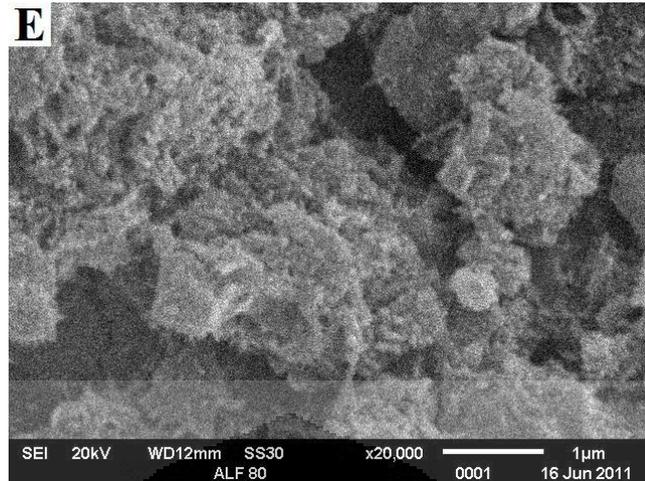
Pada Tabel 4.3 di atas dapat dilihat bahwa peningkatan kristalinitas yang diberikan cukup signifikan dibandingkan kelompok sebelumnya. Bahkan untuk sampel G dan H memiliki ukuran hampir sama dengan material ruahnya. Sebagaimana kelompok sampel sebelumnya, setelah dilakukan pengamatan XRD, selanjutnya diberikan hasil spektroskopi Raman yang menguatkan mendapatkan indikasi dihasilkannya struktur tube. Untuk spektroskopi Raman ini diwakili oleh

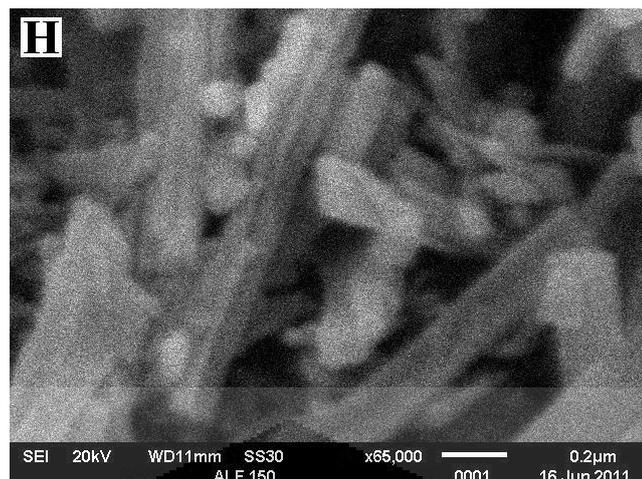
sampel dengan ukuran kristalinit terbesar yaitu sampel H sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.19 di bawah ini.



Gambar 4. 19 Hasil Raman Sampel H

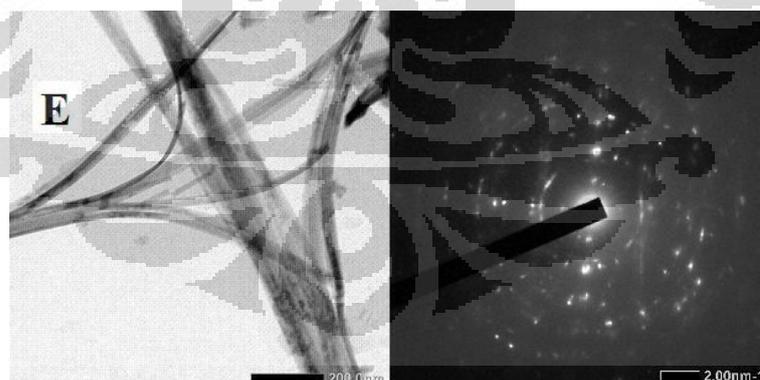
Pada gambar di atas masih terdapat kemiripan dengan kelompok sampel sebelumnya yaitu pada pita 457 cm^{-1} , yang menarik adalah naha muncul pita yang hampir mirip dengan P25 yaitu 640 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan sama seperti hasil analisis XRD yaitu semakin meningkatnya intensitas anatase. Untuk mendapatkan informasi lebih detail dan memastikan morfologi dan struktur *nanotubes* masih dapat dipertahankan sejalan dengan peningkatan kristalinitas yang telah dihasilkan maka selanjutnya dilanjutkan karakterisasi SEM. Hasil SEM dari sampel F, G dan H dapat dilihat pada Gambar 4.20 di bawah ini.

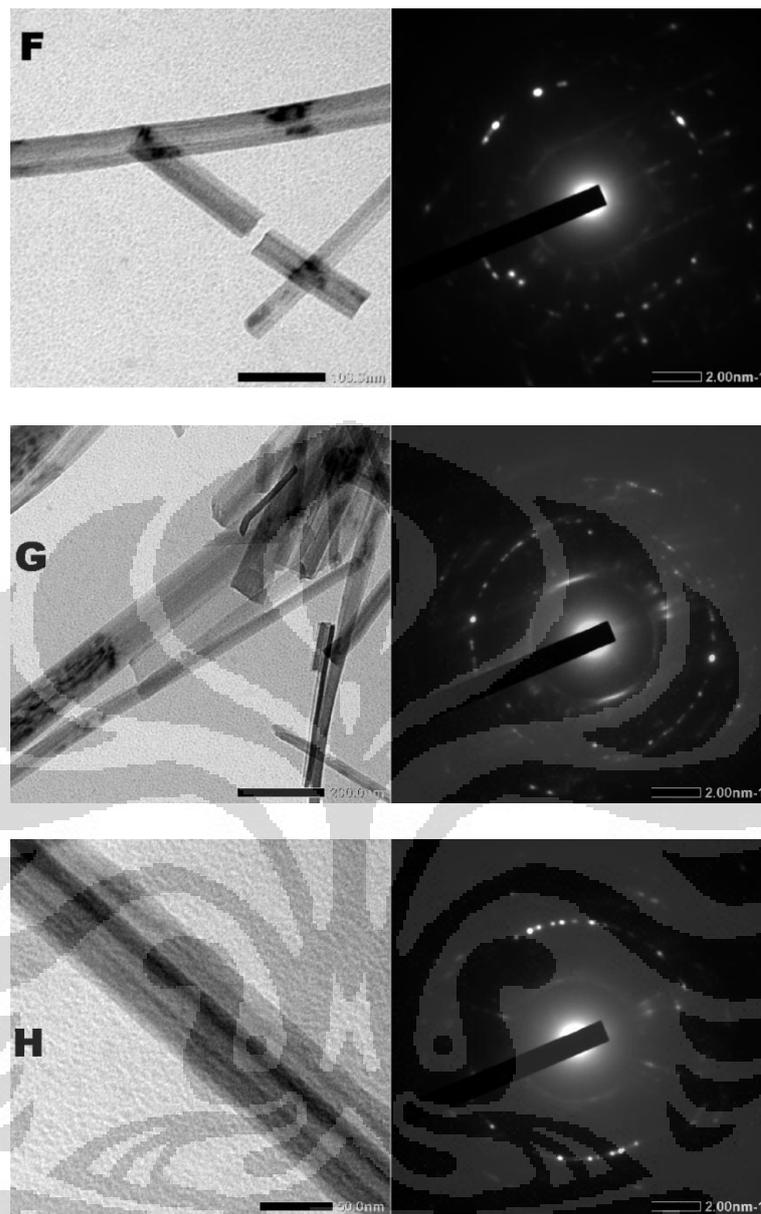




Gambar 4. 20 Hasil SEM Sampel F, G dan H

Pada Gambar di atas dapat dilihat bahwa morfologi ketiga sampel ini berbentuk seperti batangan-batangan panjang. Hal ini mengindikasikan bahwa struktur yang terbentuk dari proses anil 300°C dilanjutkan pasca hidrotermal masih tergolong *nanotubes*. Selanjutnya, tidak seperti pada sampel F, pada sampel H, batangan-batangan tersebut terlihat teratur ke arah tertentu. Untuk memastikan kebenaran indikasi tersebut serta mendapatkan informasi lebih mendalam maka dilakukan karakterisasi lanjutan dengan menggunakan TEM. Hasil TEM sampel F, G dan H sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.21 berikut.





Gambar 4. 21 Hasil TEM Sampel F, G dan H

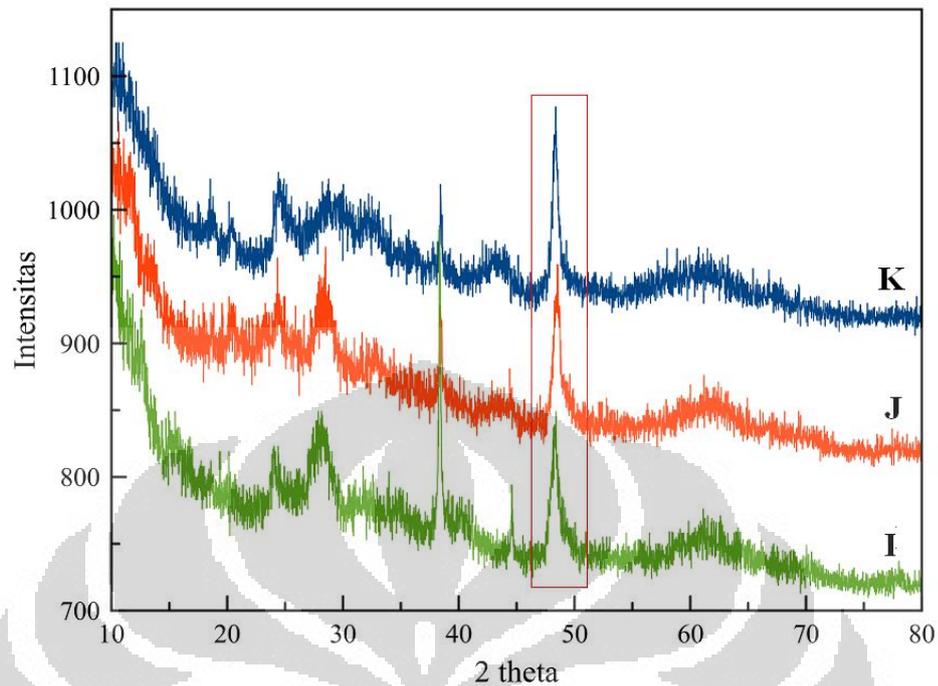
Gambar hasil TEM disertai *Selected Area Diffraction* (SAD) dari sampel E, F, G dan H membuktikan kebenaran indikasi struktur *nanotube* yang ditunjukkan dari hasil karakterisasi XRD dan SEM. Beberapa informasi penting yang didapat dari gambar diantaranya, terlihat struktur *tube* yang dihasilkan anil 300 °C dilanjutkan pasca hidrotermal lebih rapih. Walaupun pada hasil XRD menunjukkan bahwa intensitas anatase pada 2θ sekitar 25° sudah mulai terlihat sejak temperatur hidrotermal 100 °C, namun pada gambar tidak terlihat adanya kristalit yang tumbuh dan menempel pada dinding *nanotubes*. Terkait hal tersebut, informasi

yang menarik dari hasil TEM kelompok sampel ini adalah ditemukannya garis atau corak hitam sepanjang *nanotube*. Merujuk pada hasil XRD dimana dapat diambil kesimpulan bahwa kristalinitas dari ketiga sampel ini lebih baik dari sampel A-D, maka fenomena peningkatan kristalinitas pada E, F, G dan H tidak lagi ditandai dengan munculnya kristalit yang menempel pada dinding. Proses yang diberikan pada keempat sampel mengakibatkan pertumbuhan kristal yang terjadi tidak lagi vertikal seperti pada A-D namun lebih ke arah horisontal sepanjang dindingnya. sehingga dapat dilihat pada gambar seperti corak hitam yang tertarik.

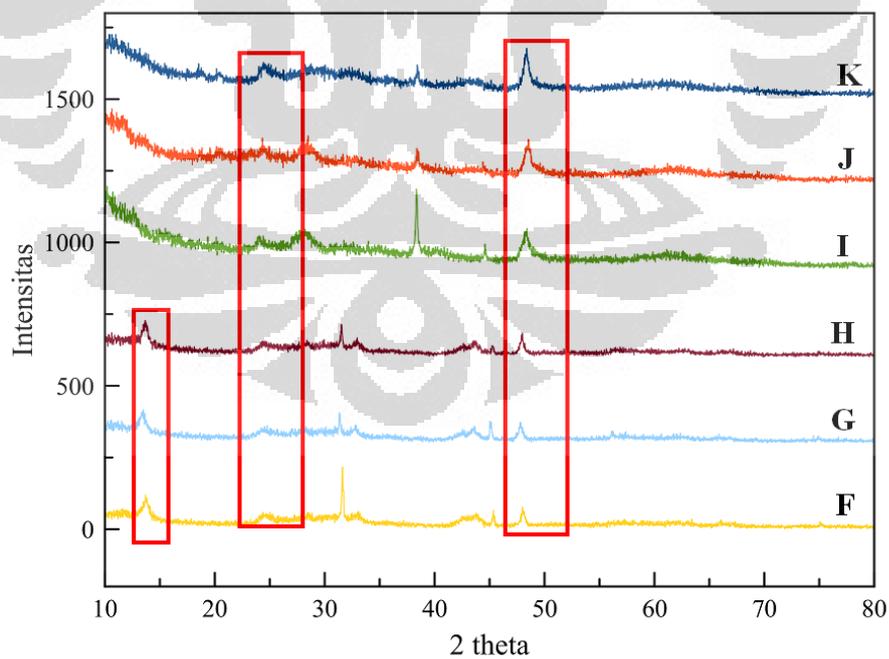
Gambar corak hitam dan SAD yang dihasilkan tiap sampel mengandung beberapa informasi penting. Pada sampel E corak hitam terlihat mengumpul, sedangkan pada sampel G corak hitam tersebut sudah mulai memanjang. Lingkaran SAD sampel G terlihat lebih nyata dan kuat. Diketahui bahwa semakin jelas dan nyata lingkaran pada SAD menunjukkan bahwa kristalinitas yang dihasilkan semakin baik. Hal ini bersesuaian dengan hasil XRD dimana diketahui bahwa sampel G menunjukkan kristalinitas lebih baik.

Selanjutnya sampel H, pada gambar dapat dilihat corak hitam memanjang teratur dan membentuk garis lurus sepanjang dinding *nanotube*. Gambar SAD sampel ini pun menunjukkan lingkaran yang nyata dan kuat. Berdasarkan fenomena ini dapat diambil kesimpulan bahwa sampel ini memiliki kristalinitas lebih baik dari dua sampel sebelumnya. Kesimpulan tersebut diperkuat dari hasil analisis XRD, dimana sampel H menunjukkan kristalinitas terbaik disusul G kemudian F dan terakhir E sebagaimana telah diperlihatkan pada Tabel 4.3 di atas.

Terakhir kelompok sampel yang hanya diberikan perlakuan anil pada 200, 350 dan 450 °C tidak diberikan pasca hidrotermal dimana pada Tabel 4.1 diberi kode dengan huruf I, J dan K. Hasil XRD ketiga sampel ini diperlihatkan pada Gambar 4.22 dan 4.23 sebagai berikut.



Gambar 4. 22 Hasil XRD sampel yang hanya diberikan proses anil pada temperature 200°, 350° dan 450°C



Gambar 4. 23 Perbedaan hasil XRD pada sampel NT dan A, pada gambar terlihat adanya perbedaan yaitu hilangnya puncak pada 2θ sebesar 10-13°

Hasil XRD di atas menunjukkan pola difraksi yang sedikit berbeda dengan dua kelompok sampel sebelumnya. Perbedaan yang cukup signifikan terlihat pada tidak adanya puncak pada 2θ sebesar 10° - 13° seperti pada kedua kelompok sebelumnya (sampel A sampai H), Hasil ini bersesuaian dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang *et al.* [64], dimana perlakuan anil pada temperature $\leq 500^\circ\text{C}$ pada *nanotubes* akan mengakibatkan dehidrasi interlayer gugus OH. Dehidrasi interlayer gugus OH ini mengakibatkan mulai berkurangnya struktur *nanotubes*, pada waktu yang sama sistem akan menunjukkan peningkatan struktur anatase. Ketika dilakukan anil pada temperatur $>300^\circ\text{C}$, dehidrasi pada interlayer gugus OH akan memicu terjadinya perubahan bentuk kristal dari sistem ortorombic menjadi anatase, pada saat yang sama, morfologi *nanotubes* ini akan mulai hancur. Terdapat dua jenis reaksi dehidrasi yang dapat diformulasikan sebagai berikut:

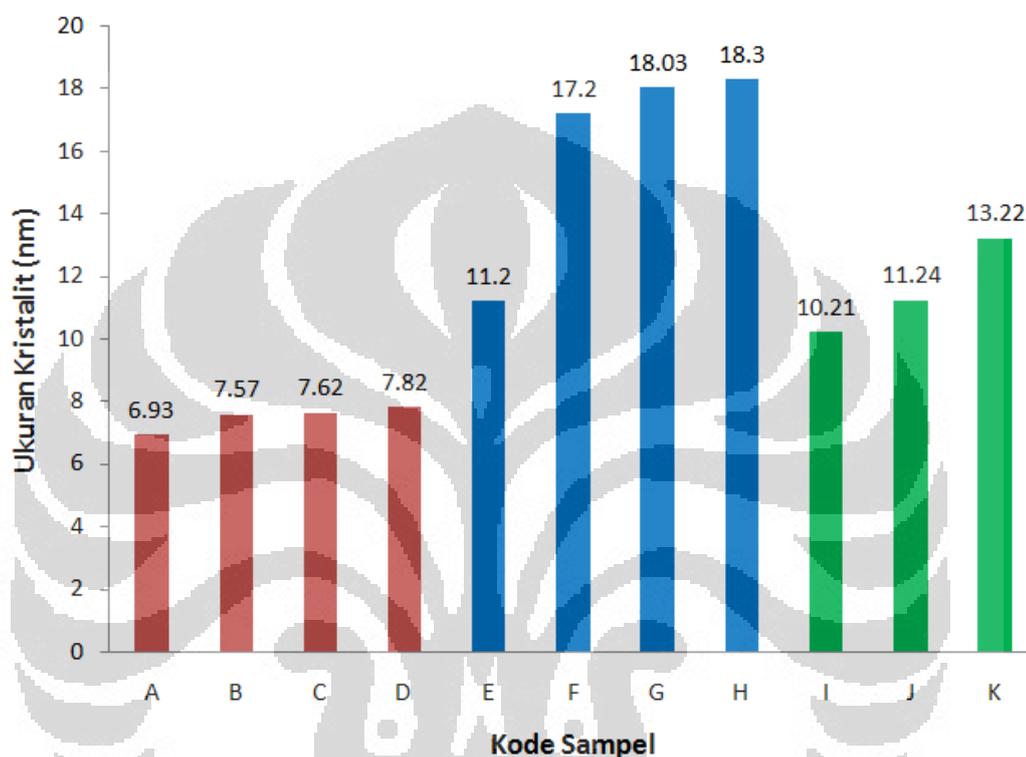


Indikasi terjadinya dehidrasi dari hasil penelitian ini diperlihatkan dengan mulai menghilangnya puncak-puncak yang mewakili struktur titania *nanotubes* dan menguatnya intensitas puncak-puncak yang mewakili struktur anatase. Pada gambar di atas terlihat bahwa intensitas puncak 2θ sekitar 48° (d_{020}) yang mewakili anatase semakin meningkat (Gambar 17). Hal ini diperkuat berdasarkan hasil pengukuran XRD, dimana besar FWHM untuk I, J dan K mengalami penurunan, dimana besarnya secara berurutan 0,84, 0,77 dan 0,6. Hal ini mengindikasikan terjadinya peningkatan kristalinitas. Estimasi ukuran kristalit untuk ketiga sampel sebagaimana diperlihatkan pada Tabel 4.4 di bawah ini.

Tabel 4. 4 Estimasi Besar Kristalit Sampel I, J dan K

Sampel	Besar Kristalit (nm)
I	10,21
J	11,24
K	13,22

Dari pembahasan ketiga kelompok sampel di atas dapat dilihat bahwa kenaikan temperatur berpengaruh pada kristalinitas *nanotubes*, kristalinitas terbesar diperlihatkan pada kelompok sampel F, G dan H dimana hal ini diwakili dengan ukuran kristalit yang dihasilkannya sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.24 di bawah ini.

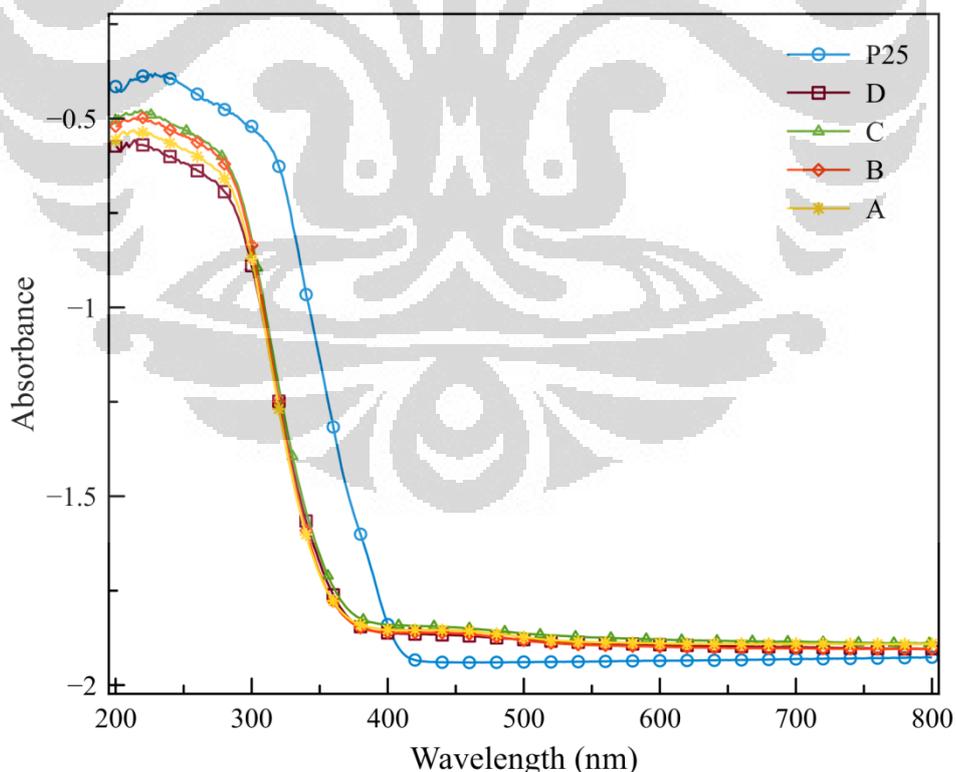


Gambar 4. 24 Perbandingan Besar Kristalit Semua Sampel

Pemberian perlakuan hidrotermal memainkan peranan penting dalam hal peningkatan kristalinitas, di mana dapat dilihat pada temperatur anil yang relatif berdekatan, sampel yang diberikan perlakuan hidrotermal (sampel F) memperlihatkan ukuran kristalinitas yang lebih baik dibandingkan dengan yang tidak (sampel J), dimana ukuran kristalit masing-masing sebesar 17,20 dan 11,24 nm. Hal ini menguatkan kesimpulan bahwa hidrotermal dapat dijadikan sebagai cara alternatif untuk mendapatkan kristalinitas yang lebih baik namun tetap dapat mempertahankan struktur *nanotubes*.

4.3 Pengaruh temperatur terhadap sifat optis *nanotubes* TiO₂

Pada aplikasi sel serya, karakteristik elektrik dan optis memainkan perananan penting. Sebagaimana diketahui bahwa banyaknya spektrum cahaya yang diserap turut menentukan menentukan efisiensi sebuah sel surya. Terkait hal ini, dilakukan karakterisasi UV-Visual Spektroskop dari sampel titania *nanotubes* yang dihasilkan. Dengan melakukan UV-Vis diharapkan dapat diketahui sifat-sifat optis dalam hal ini diwakili energi celah pita dari masing-masing sampel sehingga. Diharapkan sampel titania yang dihasilkan memiliki energi celah pita yang lebih kecil dari material ruahnya sehingga eksitasi yang dihasilkan mencapai optimal. Energi celah pita yang terlalu besar maka membutuhkan energi yang besar pula untuk mendorong terjadinya eksitasi. Sedangkan diketahui bahwa energi yang digunakan untuk mendorong ini berada pada kisaran cahaya tampak dan ultraviolet sekitar 3.2 eV. Energi celah pita titania dilaporkan sebesar 3.2 eV untuk anatase dan 3.0 eV untuk rutil [21]. Berikut di bawah ini hasil karakterisasi UV-Vis dari sampel kelompok pertama yaitu sampel A, B, C dan D.



Gambar 4. 25 Hasil UV Vis sampel A, B, C dan D

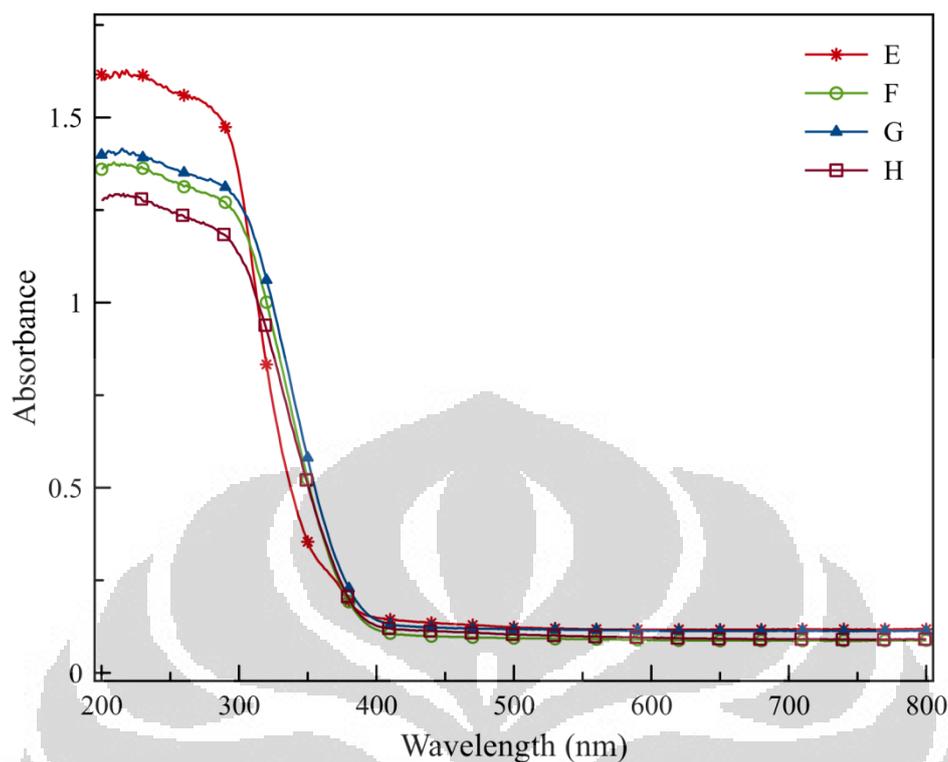
Pada gambar di atas terlihat bahwa hasil uji UV-Visual dari sampel titanate *nanotubes*, pergeseran posisi pada mengindikasikan terdapat perbedaan energi celah pita. Secara teori dapat diperkirakan bahwa pergeseran hasil karakterisasi UV-Vis ke kiri tersebut diakibatkan rentang serapan pada panjang gelombang

yang lebih kecil. Menurut persamaan $E = \frac{hc}{\lambda}$ diketahui bahwa panjang gelombang memiliki hubungan berbanding terbalik dengan energi, dimana semakin kecil panjang gelombang berarti semakin besar energinya. Terkait dengan hasil karakterisasi UV-Vis, diperkirakan bahwa rentang serapan pada panjang gelombang yang kecil menunjukkan bahwa material tersebut memiliki energi celah pita yang cukup besar. Untuk mendapatkan nilai energi celah pita dari masing-masing sampel, dapat dilakukan melalui pendekatan ekstrapolasi linear ke sumbu absis, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Dengan melakukan hal yang sama pada keempat sampel (A, B, C dan D) didapatkan energi celah pita sebagaimana pada Tabel 4.5 berikut.

Tabel 4. 5 Energi Celah Pita sampel A, B, C dan D

Sampel	Energi Celah Pita (eV)
A	3,50
B	3,47
C	3,46
D	3,44

Dari hasil energi celah pita yang pada tabel di atas dan mengaitkannya dengan latar belakang proses yang dilakukan pada masing-masing proses, diapati hubungan dimana makin tinggi temperatur hidrotermal yang diberikan maka memberikan efek kepada makin berkurangnya nilai energi celah pita. Begitu juga pada sampel kelompok kedua (E, F, G dan H) dimana hasil dari karakterisasi UV-Vis diilustrasikan pada Gambar 4.26 sebagai berikut.



Gambar 4. 26 Hasil Uji UV-Vis sampel E, F, G dan H

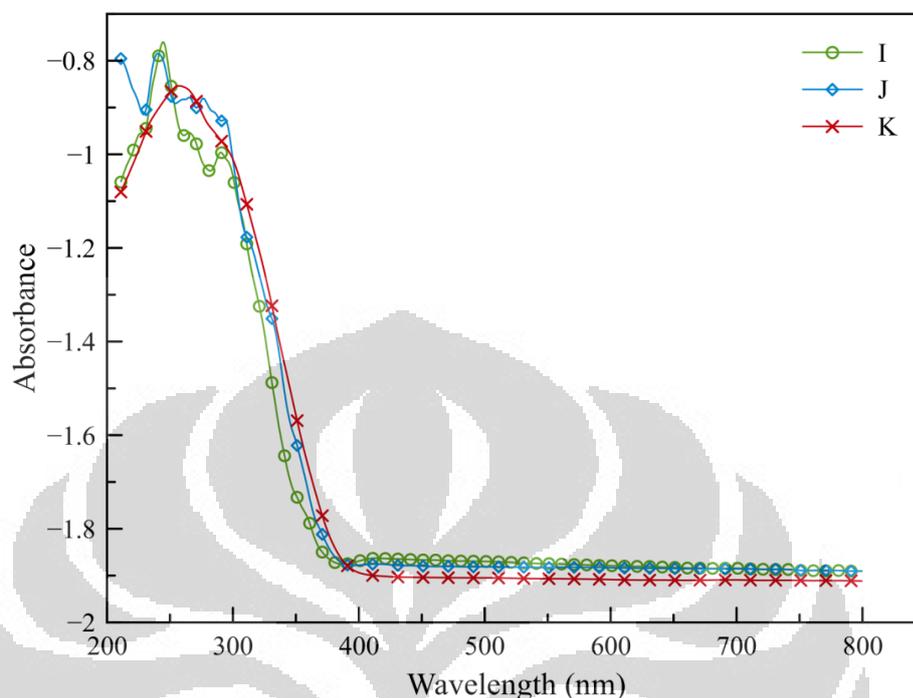
Untuk sampel E, F, G dan H, nilai energy celah pita yang didapat dari hasil pengukuran dilampirkan dalam Tabel 4.6 sebagai berikut.

Tabel 4. 6 Energi Celah Pita sampel E, F, G dan H

Sampel	Energi Celah Pita (eV)
E	3,39
F	3,23
G	3,20
H	3,19

Dari hasil yang tertera pada tabel di atas dikaitkan dengan serangkaian proses yang mengiringi pada kedua kelompok sampel ini (A ke D dan E ke H), perilaku yang ditunjukkan masih memberikan indikasi yang sama yaitu bertambahnya temperatur anil dan hidrotermal mengakibatkan berkurangnya ukuran energi celah pita. Dari kedua kelompok sampel ini lebih khusus dapat dilihat bahwa variasi perbedaan temperatur hidotermal kedua memberikan peranan yang besar dalam berkurangnya energi celah pita. untuk kelompok sampel terakhir, sampel I, J dan

K hasil karakterisasi UV-Vis diperlihatkan pada Gambar 4.27 di bawah



ini.

Gambar 4. 27 Hasil UV-Vis sampel I, J dan K

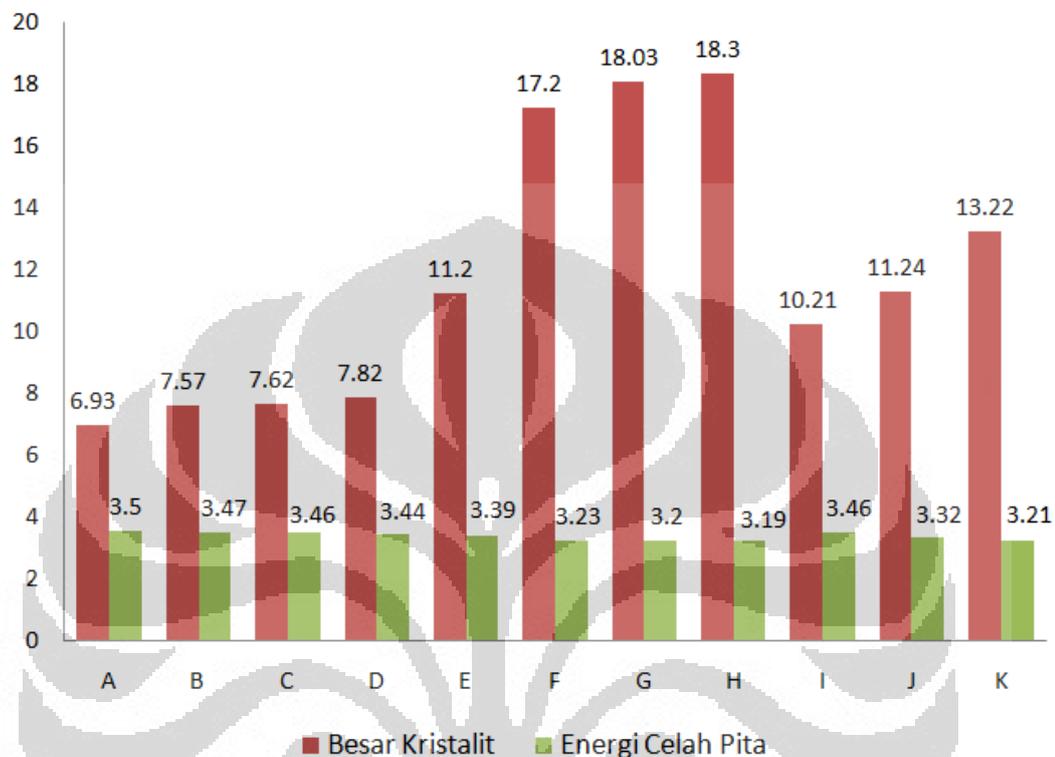
Pada gambar di atas, terlihat dengan jelas bahwa sampel K, sampel dengan temperatur anil terbesar memiliki rentang penyerapan paling kanan, dan sampel I dengan temperatur anil paling kecil diantara kelompok sampel ini terletak paling kiri. Diperkirakan bahwa besar energi celah pita akan semakin mengecil ke kanan secara berurutan mulai dari I, J dan K. hasil perhitungan membuktikan dugaan ini dimana energi celah pita untuk masing-masing sampel ini tertera pada Tabel 4.7 di bawah ini.

Tabel 4. 7 Energi Celah Pita sampel I, J dan K

Sampel	Energi Celah Pita (eV)
I	3,46
J	3,32
K	3,21

Dari tabel di atas, terbukti bahwa semakin tingginya temperatur anil yang diberikan pada sampel mengakibatkan pada berkurangnya besarnya energi celah pitanya. Terlihat dimana temperatur anil yang diberikan pada 450°C memberikan

energi celah pita cukup besar menyamai material ruahnya yaitu sekitar 3.2 eV. Hubungan besar kristalit dengan energi celah pita diperlihatkan pada Gambar 4.26 berikut.



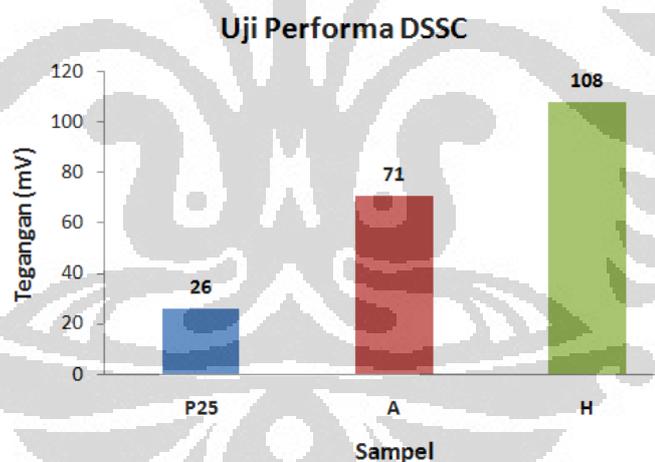
Gambar 4. 28 Hubungan Besar Kristalit dengan Energi Celah Pita

Jika dikaitkan dengan besar ukuran yang sebelumnya telah dibahas maka didapati hubungan yaitu semakin tingginya temperatur anil dan hidrotermal akan mengakibatkan bertambahnya ukuran kristalit. Semakin bertambah besar ukuran kristalit memberikan akibat pada berkurangnya nilai energi celah pita. Hal ini sejalan dengan apa yang dinyatakan oleh Li *et al.*, [93] bahwa salah satu karakteristik semikonduktor dengan struktur nano kristal yaitu penambahan besar energi celah pita seiring dengan bertambah kecilnya diameter kristal nano tersebut. Terkait hal ini, Pellegrini *et al* [94] menyatakan bahwa fenomena ini berkaitan dengan *Quantum Confinement Effect* pada material nano. Material yang berada dalam rentang ukuran nanometer akan menunjukkan perubahan karakteristik yang berbeda dari material ruahnya, diantaranya adalah perubahan pada karakteristik energi celah pita ini [38]. Material pada rentang ini akan

menunjukkan pergeseran energi celah ke arah lebih besar seiring mengecilnya ukuran.

4.4 Uji Performa DSSC

Setelah melakukan serangkaian proses pembuatan nanotube TiO₂ beserta karakterisasinya, maka tahap terakhir dari penelitian ini adalah uji performa DSSC. Sampel yang dilakukan uji performa hanya sebagian yaitu material dasar P25 berfungsi sebagai pembanding, sampel A dan sampel H dengan pertimbangan mewakili nilai ekstrim dari besar kristalinit dan energi celah pita yang didapat. Sampel A, sampel yang beri perlakuan anil pada temperatur 150 °C dilanjutkan pasca hidrotermal, estimasi ukuran kristalinit sebesar 6,93 nm dengan energi celah pita sebesar 3.5 eV, sedangkan Sampel H diberikan perlakuan anil pada temperatur 300 °C dilanjutkan dengan pasca hidrotermal, memiliki ukuran kristalinit sebesar 18,30 nm dan energi celah pita 3.19 eV. Hasil uji performa sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4.29 berikut.



Gambar 4. 29 Hasil Uji Performa DSSC

Sampel A dan H keduanya merupakan *nanotubes*, namun memiliki perbedaan pada besar energi celah pita dimana sampel H dengan energi celah pita terkecil menghasilkan tegangan paling tinggi. Hal ini terkait dengan energi celah pita yang kecil sehingga sinar yang diserap pun banyak, sinar yang diserap inilah yang akan mengakibatkan foto eksitasi menjadi semakin meningkat. Peningkatan intensitas foto eksitasi akan mengakibatkan *photocurrent* yang dihasilkan semakin banyak

pula sehingga akan berujung pada tingginya tegangan sirkuit terbuka yang dihasilkan.

Dibandingkan dengan P25 yang memiliki besar energi celah pita tidak jauh berbeda, namun sampel H menunjukkan aktifitas fotonik lebih baik. Hal ini terkait dengan perbedaan struktur yang dimiliki. sampe H dengan struktur *nanotube* memberikan kesempatan untuk menekan laju terjadinya rekombinasi dengan memberikan keunggulan pada sisi kemudahan transfer elektron. Kemudahn dalam transfer elektron ini disebabkan difusifitas elektron pada struktur *nanotube* lebih besar sehingga elektron yang terperangkap dan memicu rekombinasi dapat dikurangi.



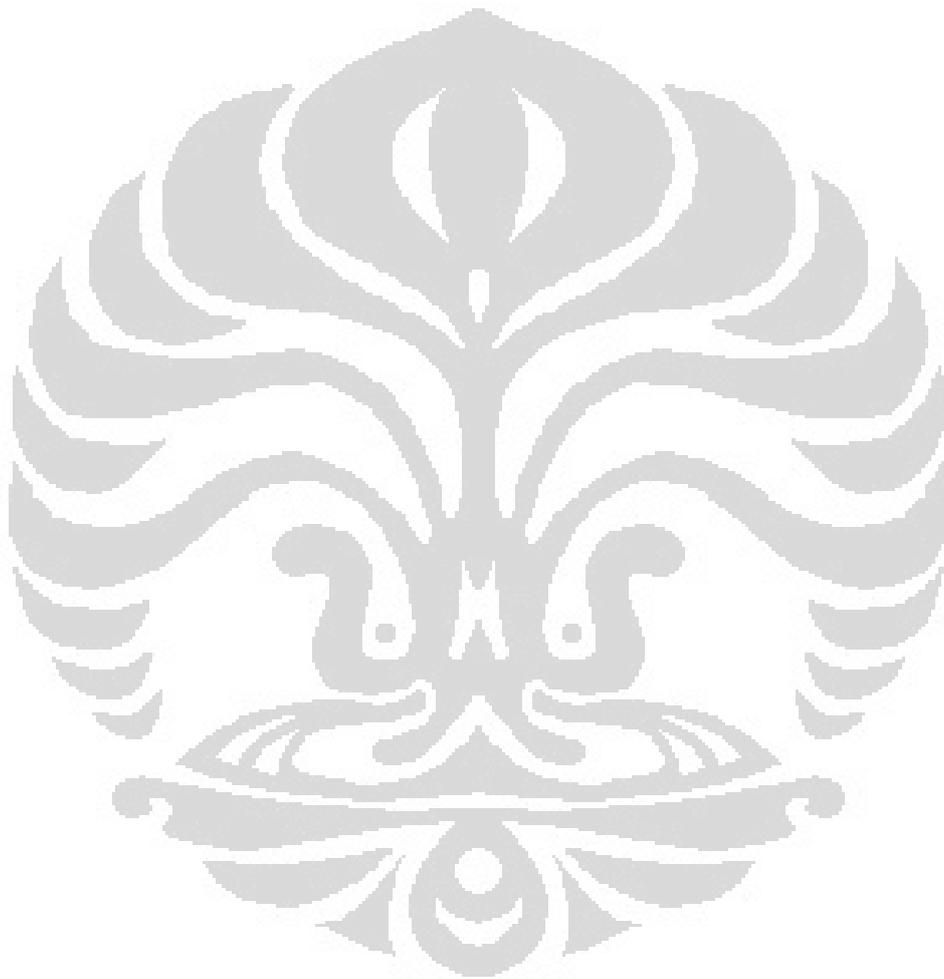
BAB 5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan diambil kesimpulan sebagai berikut.

1. Telah dilakukan fabrikasi titanate *nanotubes* dengan menggunakan teknik hidrotermal, dengan bahan dasar TiO₂ P25 Degussa dan 30 mL NaOH 10 M.
2. Hasil pencucian berpengaruh terhadap struktur titanate *nanotubes* yang dihasilkan, dimana, pencucian yang dilakukan tanpa perlakuan asam akan menghasilkan struktur sodium titanate, sedangkan yang menggunakan asam akan didapati struktur hidrogen titanate, sebagaimana ditunjukkan oleh analisis XRD.
3. Proses perlakuan anil yang dilakukan berpengaruh kepada struktur dan kristalinitas titanate *nanotubes* yang dihasilkan dimana diketahui bahwa semakin tinggi temperatur akan mengakibatkan peningkatan kristalinitas yang ditandai dengan meningkatnya ukuran kristalit.
4. Perlakuan anil pada temperatur 200, 350 dan 450 °C memberikan kenaikan kristalinitas tanpa kehilangan struktur *nanotubes*. Estimasi ukuran kristalit yang dihasilkan sebesar 10, 21; 11,44 dan 13, 22 nm. Energi celah pita yang dihasilkan kelompok ini 3,46; 3,32 dan 3,21 eV.
5. Perlakuan anil pada temperatur 150 °C dilanjutkan pasca hidrotermal 80-150 °C memberikan kenaikan kristalinitas yang diwakili oleh ukuran kristalit sebesar 6,93; 7,57; 7,62 dan 7,82 nm. Energi celah pita yang dihasilkan sebesar 3,5; 3,47; 3,46 dan 3,44 eV
6. Selain masih dapat dipertahankannya struktur *nanotubes*, perlakuan anil 300 °C dilanjutkan pasca hidrotermal 100-150 °C memberikan kenaikan kristalinitas terbaik yang diwakili oleh ukuran kristalit sebesar 11,2; 17,2;

18,03 dan 18,30 nm. Energi celah pita yang dihasilkan sebesar 3,39; 3,23; 3,2 dan 3,19 eV.

7. Hasil uji performa DSSC menunjukkan *nanotube* dengan kristalinitas yang tinggi (18,30 nm) menunjukkan aktifitas fotonik terbaik ditandai dengan dihasilkannya tegangan sirkuit terbuka tertinggi sebesar 108 mV.



DAFTAR REFERENSI

1. Zhu, B., *Exploitation of Renewable Energy Sources and Its Legal Regulation*. Journal of Sustainable Development, 2010. **3**(1): p. 114-116.
2. DT. *Pemeliharaan dan Pengelolaan PLTS (10 – 15 Januari, Pekanbaru – Riau)*. 2011 [cited 2011 24 Januari]; Available from: <http://pusdiklatkebt.esdm.go.id/pusdiklatkebt/2011/01/07/dt-pemeliharaan-dan-pengelolaan-plts-10-%E2%80%93-15-januari-pekanbaru-riau/>.
3. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
4. Yulianto, B. *Energi Surya: Alternatif Sumber Energi Masa Depan di Indonesia*. 2006; Available from: http://www.berita-iptek.com/index.php?option=com_content&view=article&id=76:energi-surya-alternatif-sumber-energi-masa-depan-di-indonesia&catid=36:fisika&Itemid=58.
5. Tan, W., et al., *Preparation of nanocrystalline TiO₂ thin film at low temperature and its application in dye-sensitized solar cell*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**(5): p. 651-656.
6. Chen, X. and S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. Chemical Reviews, 2007. **107**(7): p. 2891-2959.
7. Morgan, D., E.R. Waclawik, and R.L. Frost, *Relationship of Titania Nanotube Binding Energies and Raman Spectra*, in *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, J. C. E. Lu, and G.Q.M., Editors. 2006, Quterprints: Brisbane. p. 60-63.
8. Nguyen Phan, T.-D., et al., *A simple hydrothermal preparation of TiO₂ nanomaterials using concentrated hydrochloric acid*. Journal of Crystal Growth, 2009. **312**(1): p. 79-85.
9. Maiyalagan, T., B. Viswanathan, and U.V. Varadaraju, *Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method*. Bulletin of Materials Science, 2006. **29**(7): p. 705-708.
10. Flores, I.C., et al., *Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **189**(2-3): p. 153-160.
11. Wongcharee, K. and V. Meeyoo, *Improvement of TiO₂ properties for dye-sensitized solar cell by hydrothermal and sol-gel processes*, in *Technology and Innovation for Sustainable Development Conference*. 2008: Khon Kaen University, Thailand. p. 485-488.
12. Hara, K., et al., *Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **64**(2): p. 115-134

13. Li, X.D., et al., *Open-circuit voltage improvement by using TiO₂ nanotubes as a working electrode of dye-sensitized solar cell* in *Nanoelectronics Conference, 2008. INEC 2008. 2nd IEEE International 2008*, IEEE Xplore Digital Library Shanghai p. 746 - 750.
14. Yu, J., et al., *A cylindrical core-shell-like TiO₂ nanotube array anode for flexible fiber-type dye-sensitized solar cells*. *Nanoscale Research Letters*, 2011. **6**(94): p. 1-9.
15. Ngamsinlapasathian, S., et al., *Single- and double-layered mesoporous TiO₂/P25 TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cell*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005. **86**(2): p. 269-282.
16. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
17. Adachi, M., et al., *Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO₂ Nanowires Made by the "Oriented Attachment" Mechanism*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(45): p. 14943-14949.
18. Tan, B. and Y. Wu, *Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(32): p. 15932-15938.
19. Nosheen, S., F.S. Galasso, and S.L. Suib, *Role of Ti-O Bonds in Phase Transitions of TiO₂*. *Langmuir*, 2009. **25**(13): p. 7623-7630.
20. Ando, T., H. Matsumura, and T. Nakanishi, *Theory of ballistic transport in carbon nanotubes*. *Physica B: Condensed Matter*, 2002. **323**(1-4): p. 44-50.
21. Ngamsinlapasathian, S., et al., *Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004. **164**(1-3): p. 145-151.
22. Law, M., et al., *Nanowire dye-sensitized solar cells*. *Nat Mater*, 2005. **4**(6): p. 455-459.
23. Qiu, J., et al., *Fabrication and characterization of TiO₂ nanotube arrays having nanopores in their walls by double-template-assisted sol-gel Nanotechnology*, 2007. **18**(29): p. 1-5.
24. Hoyer, P., *Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array*. *Langmuir*, 1996. **12**(6): p. 1411-1413.
25. Ou, H.-H. and S.-L. Lo, *Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application*. *Separation and Purification Technology*, 2007. **58**(1): p. 179-191.

26. Hoda, S.H., et al., *Hydrothermal Preparation of Gd³⁺-Doped Titanate Nanotubes: Magnetic Properties and Photovoltaic Performance*. International Journal of Photoenergy, 2009. **2009**: p. 1-8.
27. Kasuga, T., et al., *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir, 1998. **14**(12): p. 3160-3163.
28. Du, G.H., et al., *Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(22): p. 3702-3704.
29. Seo, D.-S., J.-K. Lee, and H. Kim, *Preparation of nanotube-shaped TiO₂ powder*. Journal of Crystal Growth, 2001. **229**(1-4): p. 428-432.
30. Seo, H.-K., et al., *A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(11): p. 1533-1539.
31. Morgado Jr, E., et al., *A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content*. Solid State Sciences, 2006. **8**(8): p. 888-900.
32. Kasuga, T., *Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties*. Thin Solid Films, 2006. **496**(1): p. 141-145.
33. Lee, C.-K., et al., *Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **150**(3): p. 494-503.
34. Hu, J., T.W. Odom, and C.M. Lieber, *ChemInform Abstract: Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*. ChemInform, 1999. **30**(29): p. no-no.
35. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 36)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2010. **18**(5): p. 346-352.
36. Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
37. Wang, W., et al., *A study on the growth and structure of titania nanotubes*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(2): p. 417-422.
38. Bavykin, D.V., et al., *Apparent Two-Dimensional Behavior of TiO₂ Nanotubes Revealed by Light Absorption and Luminescence*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(18): p. 8565-8569.
39. Kolen'ko, Y.V., et al., *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(9): p. 4030-4038.
40. Khan, M.A., H.-T. Jung, and O.B. Yang, *Opto-electronic properties of titania nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2008. **458**(1-3): p. 134-137.

41. Pavasupree, S., et al., *Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO₂ with mesoporous structure*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **184**(1-2): p. 163-169.
42. Tsai, C.-C. and H. Teng, *Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(22): p. 4352-4358.
43. Zhang, F.-B. and H.-L. Li, *Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres*. Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**(1): p. 80-82.
44. Varghese, O.K. and C.A. Grimes, *Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells: A review with examples using titania nanotube array photoanodes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(4): p. 374-384.
45. Yoshimura, M. and K. Byrappa, *Hydrothermal processing of materials: past, present and future*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(7): p. 2085-2103.
46. Zárate, R.A., et al., *Structural characterization of single crystals of sodium titanate nanowires prepared by hydrothermal process*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(15): p. 3630-3637.
47. Hagfeldt, A., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6595-6663.
48. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003. **4**(2): p. 145-153.
49. Jiu, J., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Single-Crystalline TiO₂ Nanorod Film*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(5): p. 2087-2092.
50. Grätzel, M., *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(20): p. 6841-6851.
51. Ahn-Research-Group. *Dye-sensitized solar cell*. 2011 4 April 2011 [cited 2011 4 April]; Available from: <http://www.postech.ac.kr/chem/mras/eunju.htm>.
52. *Hydrothermal synthesis*. 2011 11 Maret 2011 [cited 2011 19 Maret]; Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis.
53. Byrappa, K. and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology - A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. 2001, William Andrew Publishing/Noyes.
54. Hayashi, H. and K. Torii, *Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(12): p. 3671-3676.

55. Yuan, Z.-Y. and B.-L. Su, *Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 173-183.
56. Tsai, C.-C. and H. Teng, *Nanotube Formation from a Sodium Titanate Powder via Low-Temperature Acid Treatment*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3434-3438.
57. Ma, R., Y. Bando, and T. Sasaki, *Nanotubes of lepidocrocite titanates*. Chemical Physics Letters, 2003. **380**(5-6): p. 577-582.
58. Weng, L.Q., et al., *Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(8): p. 1405-1409.
59. Chen, Y.-F., et al., *Preparing titanium oxide with various morphologies*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **81**(1): p. 39-44.
60. Yao, B.D., et al., *Formation mechanism of TiO₂ nanotubes*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(2).
61. Zhang, S., Q. Chen, and L.M. Peng, *Structure and formation of H₂ Ti₃ O₇ nanotubes in an alkali environment*. Physical Review B, 2005. **71**(1): p. 014104.
62. Bavykin, D.V., et al., *Stability of Aqueous Suspensions of Titanate Nanotubes*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(5): p. 1124-1129.
63. Sun, X. and Y. Li, *Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes*. Chemistry - A European Journal, 2003. **9**: p. 2229-2238.
64. Zhang, M., et al., *Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **217**(1-2): p. 203-210.
65. Tsai, C.-C. and H. Teng, *Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments*. Chemistry of Materials, 2005. **18**(2): p. 367-373.
66. Ma, R., et al., *Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(13): p. 6210-6214.
67. Ribbens, S., et al., *Development of photocatalytic efficient Ti-based nanotubes and nanoribbons by conventional and microwave assisted synthesis strategies*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **114**: p. 401-409.
68. Murakami, N., et al., *Control of the crystal structure of titanium(IV) oxide by hydrothermal treatment of a titanate nanotube under acidic conditions*. CrystEngComm, 2010. **12**(2): p. 532-537.

69. Yu, J., et al., *Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **249**(1-2): p. 135-142.
70. Kim, G.-S., et al., *Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films*. Journal of Applied Physics 2007. **101**(2): p. 1-6.
71. Wang, N., et al., *Effect of annealing temperature on phase transition and optical property of titanate nanotubes prepared by ion exchange approach*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **424**(1-2): p. 311-314.
72. Chen, Y.-F., et al., *The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders*. Journal of Crystal Growth, 2003. **247**(3-4): p. 363-370.
73. Yuwono, A.H., et al., *Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO₂-PMMA nanohybrids*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(20): p. 2978-2987.
74. Ferdiansyah, A., Akhmad Herman Yuwono, Tego Hadi Pujiyanto, B.Munir. *Pengaruh Konsentrasi natrium hidroksida dan temperatur anil terhadap struktur nano dan tingkat kristalinitas TiO₂ nanotubes*. in *Seminar Material Metalurgi*. 2009. Serpong: Pusat Penelitian Metalurgi Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.
75. Magrez, A. *Synthesis of Inorganic Nanostructures* 2010 [cited 2011 19 Maret]; Available from: <http://lpmc.epfl.ch/page-21498-en.html>.
76. Su, C., B.Y. Hong, and C.M. Tseng, *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*. Catalysis Today, 2004. **96**(3): p. 119-126.
77. Choi, K.-S. *Band Gap Tuning of Zinc Oxide Films for Solar Energy Conversion* [cited 2011 11 April]; Available from: http://papadantonakis.com/images/9/91/Band_Gap_Module.pdf.
78. Sharma, P. and S.C. Katyal, *Influence of Replacing Se in Ge₁₀Se₉₀ Glassy Alloy by 50 at. % Te on the Optical Parameters*. Journal of Ovonic Research, 2006. **2**(6): p. 105-110.
79. Tauc, J. and A. Menth, *States in the gap*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972. **8-10**: p. 569-585.
80. *The Electron Microscope*. 2011 9 Maret 2011 [cited 2011 12 Maret]; Available from: <http://www.physchem.co.za/>.
81. Poudel, B., et al., *Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires*. Nanotechnology, 2005. **16**(9): p. 1935-1940.
82. Lei, Y., L.D. Zhang, and J.C. Fan, *Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃*. Chemical Physics Letters, 2001. **338**(4-6): p. 231-236.

83. Niu, L., et al., *Titanate nanotubes: preparation, characterization, and application in the detection of dopamine*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(5): p. 1510-1514.
84. Ferreira, O.P., et al., *Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. **17**: p. 393-402.
85. Chen, W., et al., *TEM study on the formation mechanism of sodium titanate nanotubes*. Journal of Nanoparticle Research, 2007. **9**(6): p. 1173-1180.
86. Sekino, T., *Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes*, in *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*, T. Kijima, Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 17-32.
87. Xiao, Y., et al., *The preparation of titania nanotubes and its application in flexible dye-sensitized solar cells*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(15): p. 4573-4578.
88. Tian, B.L., et al., *Strong Visible Absorption and Photoluminescence of Titanic Acid Nanotubes by Hydrothermal Method*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(14): p. 5361-5364.
89. Toyoda, M., et al., *Effect of crystallinity of anatase on photoactivity for methyleneblue decomposition in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **49**(4): p. 227-232.
90. Nanda, K.K. and S.N. Sahu, *Study of CdS nanocrystallites by AFM and Raman scattering spectroscopy*. Applied Surface Science, 1997. **119**(1-2): p. 50-54.
91. Gao, T., H. Fjellvåg, and P. Norby, *Crystal Structures of Titanate Nanotubes: A Raman Scattering Study*. Inorganic Chemistry, 2009. **48**(4): p. 1423-1432.
92. Yoshida, R., Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, *Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **91**(2-3): p. 409-416.
93. Li, M. and J.C. Li, *Size effects on the band-gap of semiconductor compounds*. Materials Letters, 2006. **60**(20): p. 2526-2529.
94. Pellegrini, G., G. Mattei, and P. Mazzoldi, *Finite depth square well model: Applicability and limitations*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(7): p. 073706-8.