



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGEMBANGAN C-TiO₂ NANOTUBE ARRAYS UNTUK
PRODUKSI HIDROGEN DAN LISTRIK DARI
LARUTAN GLISEROL**

SKRIPSI

**TANIA DESELA
0806316096**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGEMBANGAN C-TiO₂ NANOTUBE ARRAYS UNTUK
PRODUKSI HIDROGEN DAN LISTRIK DARI
LARUTAN GLISEROL**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**TANIA DESELA
0806316096**

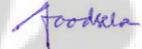
**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

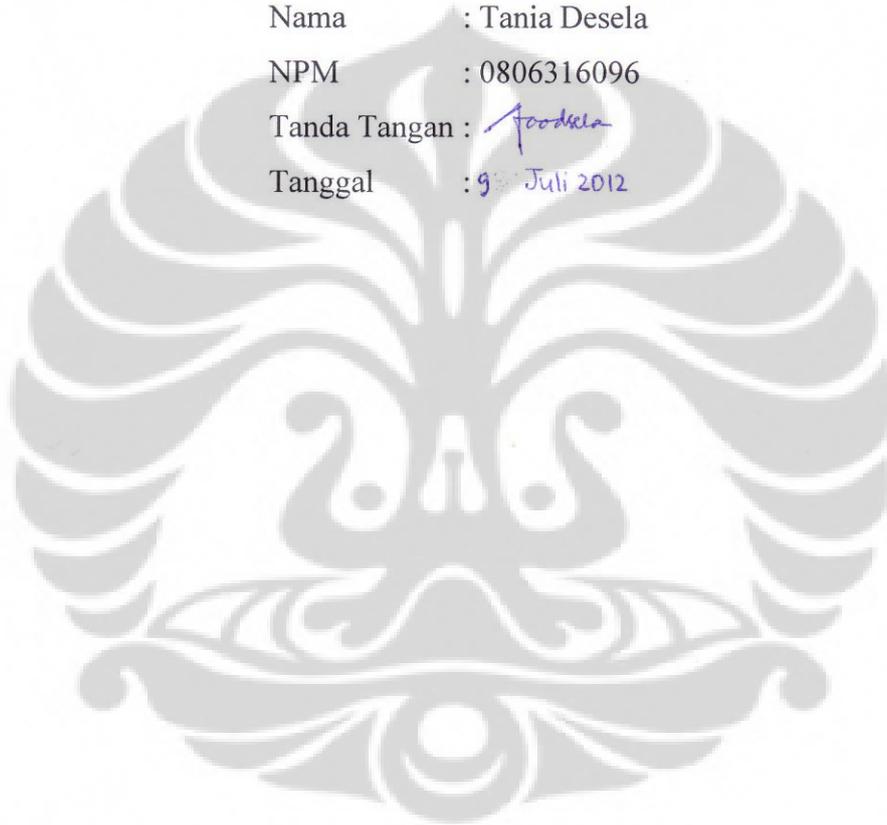
Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Tania Desela

NPM : 0806316096

Tanda Tangan : 

Tanggal : 9 Juli 2012

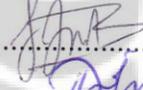
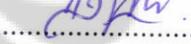


LEMBAR PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Tania Desela
NPM : 0806316096
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Pengembangan C-TiO₂ Nanotube Arrays untuk
Produksi Hidrogen dan Listrik dari Larutan Gliserol

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T. (.....)
Penguji : Dr. Ir. Setiadi, M.Eng. (.....)
Penguji : M. Ibadurrohman, S.T, M.T, M.Sc.Eng. (.....)
Penguji : Dr. Dianursanti, S.T, M.T (.....)

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 9 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas penyelesaian skripsi ini. Skripsi dengan judul “**Pengembangan C-TiO₂ Nanotube Arrays untuk Produksi Hidrogen dan Listrik dari Larutan Gliserol**” ini dibuat sebagai persyaratan kelulusan dalam kuliah S1 Teknik Kimia Universitas Indonesia.

Pada penyusunan skripsi ini, secara khusus Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T. yang telah meluangkan waktu, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan mengarahkan penyelesaian skripsi ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada:

- Prof. Dr. Ir Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
- Para Dosen Departemen Teknik Kimia yang telah membuka wawasan dan kerangka berpikir penulis.
- Ir. Ratnawati Handana, M.Eng., Muhammad Ibadurrohman, S.T, M. T., M. Sc. Eng., dan Jajat Sudrajat atas bantuan dan dukungan selama proses penelitian.
- Kedua orang tua yang selalu memberi dukungan dan semangat.
- Antonius Chrisnandy, Dimas Riska Irawan, Lolyta Rosmelina, dan teman-teman satu *research group* fotokatalisis atas bantuan dan tenaga selama penelitian dan penyusunan skripsi berlangsung.
- Teman-teman Departemen Teknik Kimia angkatan 2008, yang telah membantu dan mendukung dalam proses belajar di Teknik Kimia.
- Serta kepada semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih belum sempurna, kritik dan saran selalu penulis harapkan agar dapat menyempurnakan tulisan ini. Semoga tulisan ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Depok, Juli 2012

Penulis

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

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

Nama : Tania Desela
NPM : 0806316096
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demikian 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:

“Pengembangan C-TiO₂ Nanotube Arrays untuk Produksi Hidrogen dan Listrik dari Larutan Gliserol”

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, 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 : 9 Juli 2012

Yang menyatakan



Tania Desela

ABSTRAK

Nama : Tania Desela
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Pengembangan C-TiO₂ *Nanotube Arrays* untuk Produksi Hidrogen dan Listrik dari Larutan Gliserol

Modifikasi TiO₂ dalam bentuk *nanotube arrays* dengan dopan C serta pengaruhnya dalam produksi hidrogen dan listrik dalam larutan gliserol telah diinvestigasi. TiO₂ *nanotube arrays* disintesis dari anodisasi logam titanium dalam elektrolit gliserol yang mengandung NH₄F. C-TiO₂ diperoleh dengan kalsinasi-reduksi TiO₂ *nanotube* dengan gas hidrogen. Analisis SEM menunjukkan kandungan air dalam elektrolit yang menghasilkan *nanotube* dengan morfologi (panjang dan diameter) yang optimal adalah sebesar 25 %. Analisis UV-Vis DRS menunjukkan C-TiO₂ *nanotube arrays* memiliki absorbansi yang besar pada jangkauan panjang gelombang sinar tampak dibanding TiO₂ nanopartikel dengan *band gap energy* yang turun menjadi 2,6 eV. Melalui proses fotoelektrokatalisis, hidrogen mampu dihasilkan hingga 71,37 μmol.cm⁻² katalis dan listrik mampu digenerasi hingga 65,65 mV.cm⁻² (2,54 mA.cm⁻²) setelah 4 jam pengujian.

Kata kunci:
Anodisasi, Dopan C, Fotoelektrokatalisis, *Nanotube*, TiO₂

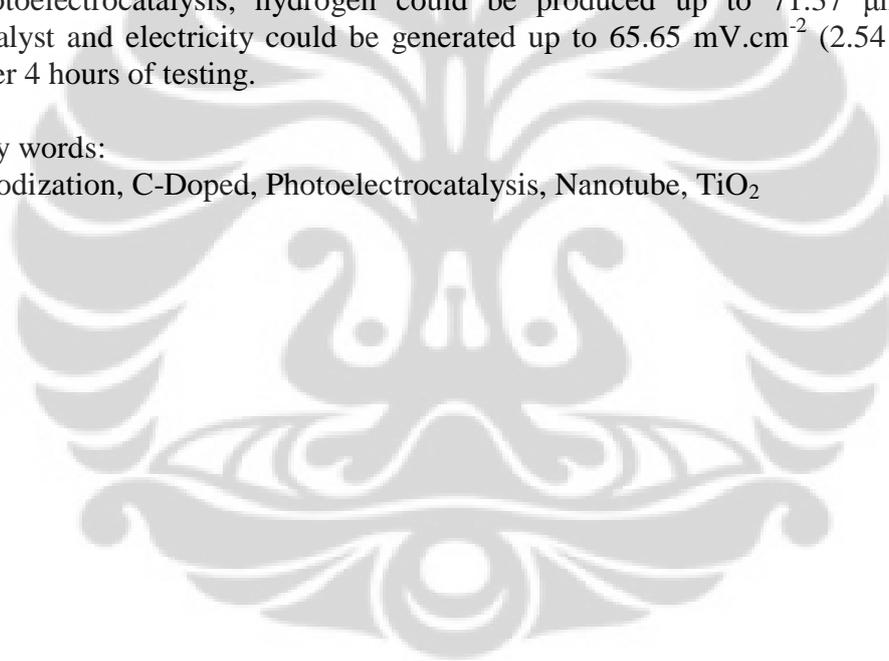
ABSTRACT

Name : Tania Desela
Study Program : Chemical Engineering
Title : Development of C-TiO₂ Nanotube Arrays for Hydrogen and Electricity Production from Glycerol Solution

Modification of TiO₂ nanotube arrays in the form of the dopant C and its influence in the production of hydrogen and electricity in a solution of glycerol has been investigated. TiO₂ nanotube arrays were synthesized by anodizing titanium metal in glycerol electrolyte containing NH₄F. C-TiO₂ was obtained by annealing as-synthesized TiO₂ nanotubes under reducing atmosphere (H₂). SEM analysis showed the nanotubes morphology (length and diameter) are produced with the optimum water content of 25 %. UV-Vis DRS analysis demonstrated C-TiO₂ nanotube arrays has a larger absorbance at a wavelength range of visible light than TiO₂ nanoparticles with a band gap energy is down to 2.6 eV. Through photoelectrocatalysis, hydrogen could be produced up to 71.37 μmoles.cm⁻² catalyst and electricity could be generated up to 65.65 mV.cm⁻² (2.54 mA.cm⁻²) after 4 hours of testing.

Key words:

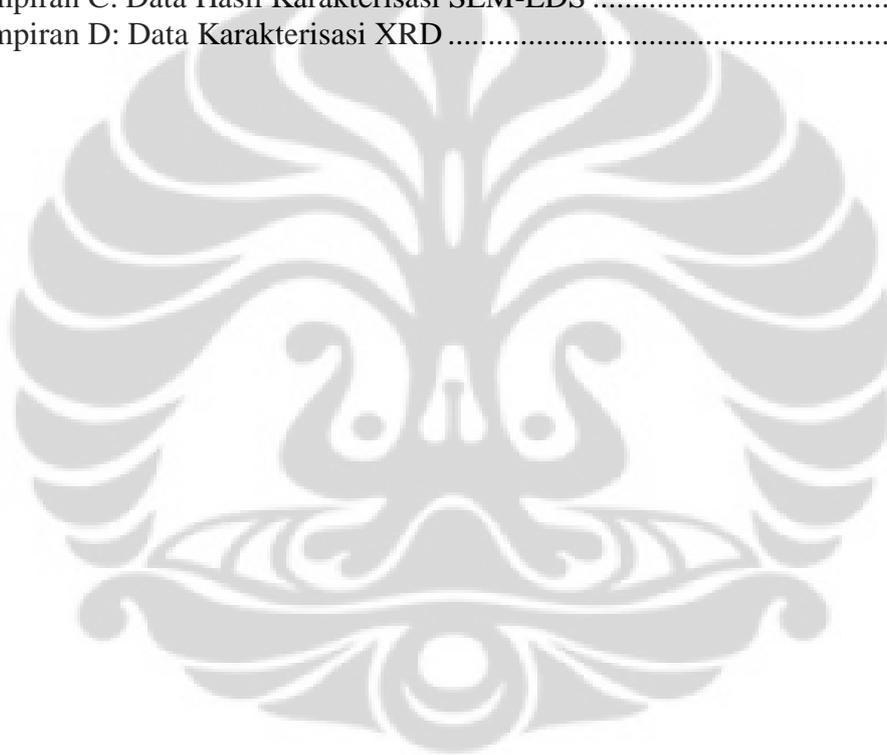
Anodization, C-Doped, Photoelectrocatalysis, Nanotube, TiO₂



DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS... Error! Bookmark not defined.	
LEMBAR PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK	vi
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR	xi
1 PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan Masalah	3
1.3. Tujuan Penelitian.....	4
1.4. Batasan Masalah.....	4
2 TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1. Hidrogen dan Listrik sebagai Sumber Energi	7
2.2. Gliserol sebagai Produk Samping Industri Biodiesel.....	8
2.3. Prinsip Dasar Fotokatalisis	8
2.4. Semikonduktor TiO ₂	11
2.5. Proses <i>Water Splitting</i> dengan UV dan Sinar Tampak.....	14
2.6. Tinjauan Termodinamika untuk Reaksi <i>Water Splitting</i>	16
2.7. Fotoelektrokatalisis.....	18
2.8. Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air Melalui Reaksi Fotokatalisis..	20
2.9. <i>Titania Nanotubes</i>	22
2.9.1. Sintesis TiO ₂ <i>Nanotube Arrays</i>	26
2.9.2. Parameter yang Mempengaruhi Sintesis TNTAs.....	29
2.10. Pemberian Dopan Non-Logam.....	35
2.11. Karakterisasi Katalis.....	36
2.11.1. Karakterisasi XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	36
2.11.2. Karakterisasi UV-Vis DRS (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>).....	37
2.11.3. Karakterisasi SEM (<i>Scanning Electron Microscope</i>)	38
3 METODE PENELITIAN	40
3.1. Diagram Penelitian Keseluruhan	40
3.2. Alat dan Bahan Penelitian	41
3.3. Prosedur Penelitian.....	42
3.3.1. Sintesis Katalis	42
3.3.2. Karakterisasi Katalis	45
3.3.3. Uji Kinerja Fotokatalis.....	45
3.4. Variabel Penelitian	48
3.5. Teknik Pengolahan dan Analisis Data.....	49
4 HASIL DAN PEMBAHASAN	51
4.1. Sintesis dan Karakterisasi Katalis	51

4.1.1.	Pengaruh Kandungan Air dan Konsentrasi NH_4F terhadap Morfologi TiO_2 <i>Nanotubes</i>	52
4.1.2.	Struktur Kristal Katalis	59
4.1.3.	<i>Band Gap Energy</i> TiO_2 <i>Nanotubes</i>	61
4.2.	Uji Kinerja Fotokatalis	66
4.2.1.	Pengujian Kinerja Fotokatalis dalam Produksi Listrik	66
4.2.2.	Pengujian Kinerja Fotokatalis dalam Produksi Hidrogen	69
5	KESIMPULAN DAN SARAN	79
5.1.	Kesimpulan.....	79
5.2.	Saran.....	79
	DAFTAR PUSTAKA	80
	Lampiran A: Pengujian Produksi Hidrogen dengan <i>Gas Chromatography</i>	84
	Lampiran B: Data Hasil Produksi Listrik dengan PEC 1 Kompartemen.....	87
	Lampiran C: Data Hasil Karakterisasi SEM-EDS	89
	Lampiran D: Data Karakterisasi XRD	95



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Potensial Oksidasi Berbagai Oksidator	13
Tabel 2.2 Dimensi TNTAs yang Dianodisasi Pada Potensial yang Berbeda	30
Tabel 2.3 Diameter dan Panjang <i>Tube</i> dengan Variasi Kandungan Air pada Anodisasi dengan Elektrolit Gliserol 0,27 M NH ₄ F, 20 selama 3 jam	33
Tabel 2.4 Ketebalan Dinding Rata-rata dan Panjang <i>Tube</i> pada Anodisasi Titania 10 V dengan Suhu yang Berbeda-beda	35
Tabel 3.1 Alat dan Bahan yang Digunakan Pada Penelitian	41
Tabel 3.2 Variabel yang Terkait dalam Penelitian	49
Tabel 3.3 Teknik Pengolahan dan Analisis Data	50
Tabel 4.1 Efek kandungan air dan konsentrasi NH ₄ F terhadap morfologi TNTAs	57
Tabel 4.2 Hasil EDS TNTAs dengan Variasi Kandungan Air Pada Elektrolit	59
Tabel 4.3 Ukuran Kristal dan Fraksi <i>Anatase</i> pada TNTAs	60
Tabel 4.4 Perbandingan Nilai <i>Band Gap Energy</i> pada Katalis TiO ₂ P-25 serbuk, TiO ₂ P-25 film, TNTAs, dan C-TNTAs	65
Tabel 4.5 Produksi Hidrogen dan Konsentrasi Hidrogen untuk Morfologi Fotokatalis yang Berbeda (Waktu Iradiasi 4 jam)	73
Tabel 4.6 Jumlah Hidrogen yang Dihasilkan dengan TNTAs pada Variasi Kandungan Air	75
Tabel 4.7 Jumlah Hidrogen yang Dihasilkan dari Fotokatalis dengan dan Tanpa Dopan C	77

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Ilustrasi skematik proses fotoeksitasi dan deeksitasi pada suatu semikonduktor.....	11
Gambar 2.2 Struktur kristal <i>rutile</i> dan <i>anatase</i> TiO ₂	12
Gambar 2.3 Energi pada berbagai jenis semikonduktor dalam larutan elektrolit dengan pH =1	14
Gambar 2.4 Spektrum sinar untuk fotokatalisis	15
Gambar 2.5 Skema representatif dari suatu PEC (a) dengan 1 kompartemen, (b) 2 kompartemen yang dipisahkan oleh membran penukar ion.....	19
Gambar 2.6 Mekanisme fotodegradasi senyawa dengan gugus alkohol	22
Gambar 2.7 Contoh hasil TEM: (a) serbuk Ti prekursor, (b) <i>anatase</i> TiO ₂ <i>nanotubes</i> yang telah disintesis.....	24
Gambar 2.8 Hasil SEM TNT <i>arrays</i> yang ditumbuhkan pada plat titania dengan optimasi proses anodisasi.....	25
Gambar 2.9 Perbedaan transport elektron dan penyerapan foton antara morfologi bentuk <i>porous film</i> berisi nanopartikel TiO ₂ (a), TNT <i>arrays</i> (b).....	25
Gambar 2.10 Ilustrasi dua elektroda sel elektrokimia untuk proses anodisasi.....	26
Gambar 2.11 Laju disolusi kimia di (c) tergantung pada nilai pH di (b), disebabkan adanya reaksi di (a)	27
Gambar 2.12 Skema pembentukan TiO ₂ <i>nanotubes arrays</i>	29
Gambar 2.13 TNTAs dilihat dari posisi atas dengan SEM pada 20 V dengan waktu anodisasi yang berbeda (a) 10' (b) 30' (c) 60' (d) 200' (e) 800' (f) 1800'	31
Gambar 2.14 (a) Panjang <i>tube</i> merupakan fungsi dari waktu anodisasi (b) tampak samping, (c) tampak atas, (d) tampak bawah.....	32
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian keseluruhan.....	40
Gambar 3.2 Skema anodisasi Ti dengan katoda Pt	43
Gambar 3.3 Diagram alir sintesis fotokatalis	44
Gambar 3.4 Ilustrasi rangkaian PEC 1 kompartemen untuk uji kinerja fotokatalis	46
Gambar 3.5 Ilustrasi rangkaian PEC untuk uji kinerja fotokatalis.....	47
Gambar 4.1 Pengamatan pola arus (<i>j</i>) yang terekam pada anodisasi dengan elektrolit gliserol 25 % kandungan air, 5 % massa NH ₄ F, 30 V.....	52
Gambar 4.2 Pengamatan pola arus (<i>j</i>) saat anodisasi dengan variasi kandungan air 10 %, 25 %, 50 %, pada 5 % massa NH ₄ F.....	54

Gambar 4.3 Pengamatan pola arus saat anodisasi dengan variasi konsentrasi NH_4F : 0,5 dan 0,8 % massa dalam elektrolit gliserol 10 % kandungan air	55
Gambar 4.4 Hasil SEM TNTAs dari 0,5 % massa NH_4F dengan kandungan air (a) 5 %, (b) 10 %, (c) 25 %, (d) 50 % volume, dan pada 0,8 % massa NH_4F dengan kandungan air (e) 10 %, (f) 25 %, (g) 50 %	56
Gambar 4.5 Spektra XRD pada katalis TNTAs yang dihasilkan dari anodisasi Ti pada elektrolit gliserol 25 % kandungan air dibandingkan dengan TiO_2 P-25	59
Gambar 4.6 Nilai absorbansi terhadap panjang gelombang hasil karakterisasi UV-Vis DRS pada TNTAs	62
Gambar 4.7 Plot Tauc dari (a) TiO_2 P-25 serbuk, (b) TiO_2 P-25 film, (c) TNTAs, dan (d) C-TNTAs	64
Gambar 4.8 <i>Quantum side effect</i> pada <i>band gap</i> semikonduktor CdS	66
Gambar 4.9 Pola (a) voltase dan (b) arus terhadap pengaruh jenis anoda: titanium dan TiO_2 , untuk produksi listrik dari gliserol 10 % pada PEC	67
Gambar 4.10 Pola (a) voltase dan (b) arus terhadap pengaruh anoda: pertama kali digunakan dan kedua kali digunakan, untuk produksi listrik dari gliserol 10 % pada PEC	69
Gambar 4.11 Profil perubahan suhu selama iradiasi	71
Gambar 4.12 Profil konsentrasi hidrogen selama iradiasi	71
Gambar 4.13 Pengaruh jenis fotoanoda yang berbeda terhadap kinerja katalis dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air	72
Gambar 4.14 Profil akumulasi volume gas dalam buret terhadap waktu	73
Gambar 4.15 Perbandingan total produksi hidrogen dengan variasi fotokatalis ..	77

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Dengan semakin menipisnya ketersediaan hidrokarbon sebagai sumber energi utama, hidrogen merupakan salah satu jenis energi alternatif yang sangat menjanjikan. Metode produksi hidrogen yang banyak digunakan dewasa ini adalah *steam reforming*. Proses ini menghasilkan hidrogen dalam jumlah yang banyak tetapi metana yang digunakan berasal dari sumber energi tidak terbarukan (Takenaka et al., 2001). Untuk mengatasi permasalahan tersebut, telah dikembangkan teknologi alternatif untuk memproduksi hidrogen melalui proses elektrolisis air. Kekurangan dari metode ini adalah diperlukannya listrik yang besar (Park et al., 2008).

Pengembangan metode elektrolisis secara massal akan meningkatkan konsumsi listrik untuk pengembangan industri hidrogen. Sementara itu, masih banyak rakyat Indonesia yang belum menikmati fasilitas listrik. Maka, penting mengembangkan teknologi untuk memproduksi hidrogen yang tidak mengkonsumsi listrik secara besar atau bahkan dapat memproduksi listrik. Salah satu alternatif yang ditawarkan untuk memproduksi hidrogen dan listrik adalah dengan memanfaatkan gliserol secara fotokatalisis.

Gliserol merupakan hasil produk samping industri biodiesel. Produksi biodiesel meningkat dari tahun ke tahun di berbagai negara, termasuk Indonesia. Proses transesterifikasi akan menghasilkan gliserol sekitar 10% dari total berat produksi biodiesel. Produk gliserol yang banyak ini biasanya tidak digunakan dan menjadi limbah (Daskalaki and Kondarides, 2009).

Gliserol dan air dapat dikonversi menjadi hidrogen melalui proses fotokatalisis. Proses fotokatalisis memanfaatkan energi foton dan biasanya menggunakan semikonduktor TiO_2 . Semikonduktor ini dikenal memiliki berbagai keunggulan penting terutama untuk aplikasi produksi hidrogen dari air, antara lain, memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif rendah (Radecka et al., 2008).

Reaksi fotokatalisis di permukaan TiO_2 dapat menghasilkan dua hal sekaligus, yaitu elektron dan *hole*. Elektron akan mereduksi air menjadi H_2 dan *hole* akan mengoksidasi gliserol. Kedua proses tersebut akan bersinergi dalam menghasilkan hidrogen secara lebih efektif (Antoniadou and Lianos, 2009; Gombac et al., 2009; Su et al., 2009).

Meskipun demikian, proses fotokatalisis dengan menggunakan TiO_2 memiliki efisiensi yang rendah akibat *band gap* yang besar sehingga kurang responsif terhadap sinar tampak, kemungkinan terjadinya rekombinasi antara *hole* dan elektron yang besar, dan ukuran partikel dari katalis yang besar. Untuk itu, perlu dilakukan berbagai upaya untuk meningkatkan kinerja fotokatalis dalam memproduksi hidrogen dari larutan gliserol.

Upaya pertama adalah dengan dengan pemberian dopan pada katalis TiO_2 . Penambahan dopan non-logam dapat digunakan untuk memodifikasi *band gap energy* TiO_2 sehingga dapat aktif terhadap sinar tampak. Telah dilakukan penelitian mengenai pemberian dopan C pada TiO_2 yang menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalis *nanotubes* TiO_2 meningkat dengan nilai *band gap* yang turun hingga $\sim 2,2$ eV (Mohapatra et al., 2007).

Upaya kedua adalah dengan menggunakan *electron trapper* untuk mencegah rekombinasi. Penggunaan *photoelectrochemical cell* (PEC) dengan fotoanoda TiO_2 dan katoda platina dapat mencegah rekombinasi karena platina berperan sebagai *electron trapper* sementara *hole* dapat mengoksidasi gliserol. Proton yang dihasilkan dari oksidasi ini kemudian direduksi di katoda menjadi molekul hidrogen, sementara elektron yang mengalir ke katoda dapat digunakan sebagai sumber energi listrik (Lianos, 2011).

Upaya ketiga adalah dengan memperbesar luas permukaan spesifik katalis melalui bentuk *nanotubes*. Titania berbasis *nanotubes* (TNT) memiliki beberapa keunggulan, di antaranya (1) luas permukaan spesifik yang tinggi, (2) kemampuan menukar ion, dan (3) kemampuan fotokatalisis menjadikannya diperhitungkan untuk banyak aplikasi (Ou and Lo, 2007). Titania *nanotubes* dapat disintesis dalam dua bentuk, yaitu dalam serbuk dan matriks yang tersusun sendiri (*self-organized*). Peneliti sebelumnya telah mensintesis TiO_2 *nanotubes* dalam bentuk serbuk dengan metode *hydrothermal* (Afrozi, 2010; Anny, 2010). Sayangnya

metode ini memiliki kelemahan dalam waktu sintesis fotokatalis yang cukup lama dan memerlukan tekanan dan suhu yang sangat tinggi dalam sintesisnya (Ou and Lo, 2007). TNT dalam bentuk matriks yang dihasilkan dari proses anodisasi kimia telah menarik banyak perhatian karena kemampuannya untuk menghasilkan matriks *nanotube* yang vertikal dan rapi dengan dimensi yang dapat dikontrol (El Ruby Mohamed and Rohani, 2011).

Pada penelitian ini ketiga upaya untuk meningkatkan kinerja fotokatalis dalam memproduksi hidrogen dari larutan gliserol akan dilakukan. Studi ini menggunakan C-TiO₂ *nanotube arrays* yang disintesis dengan metode anodisasi. Untuk mendukung sintesis C-TiO₂ *nanotube arrays*, digunakan elektrolit berbasis senyawa organik seperti gliserol. Pengujian kinerja fotokatalis C-TiO₂ *nanotube arrays* dilakukan dalam PEC dengan menggunakan larutan gliserol sebagai model produk samping industri biodiesel. Jika fotokatalis TiO₂ direkayasa/dimodifikasi dalam bentuk *nanotube arrays* dengan dopan karbon, maka diduga akan memiliki kinerja yang lebih optimal dan responsif terhadap sinar tampak dalam menghasilkan hidrogen dan listrik.

1.2. Rumusan Masalah

Sebagai fotokatalis, TiO₂ memiliki keunggulan dibandingkan dengan semikonduktor lain. Namun, TiO₂ juga masih memiliki berbagai kendala terutama dalam aplikasi produksi hidrogen dan listrik, di antaranya *band gap* yang besar, kemungkinan terjadinya rekombinasi antara *hole* dan elektron yang besar, dan ukuran partikel dari katalis yang besar. Masalah yang akan diteliti pada penelitian ini adalah bagaimana mendapatkan fotokatalis C-TiO₂ *nanotube arrays* dengan nilai *band gap* yang kecil dan luas permukaan yang besar serta menunjukkan kinerja yang optimal dalam memproduksi hidrogen dan listrik dari larutan gliserol. Pengujian kinerja katalis akan dilakukan dalam suatu *photoelectrochemical cell* (PEC).

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan umum dari usulan penelitian ini adalah untuk memproduksi hidrogen dan listrik dari sumber bahan baku terbarukan, larutan gliserol, dengan menggunakan fotokatalis C-TiO₂ *nanotube arrays*. Secara khusus, tujuan dari penelitian ini adalah

1. Mendapatkan fotokatalis C-TiO₂ dengan morfologi *nanotube arrays*.
2. Mendapatkan fotokatalis yang memiliki aktivitas tinggi dalam memproduksi hidrogen dan listrik dari larutan gliserol.

1.4. Batasan Masalah

Berikut adalah penjabaran ruang lingkup penelitian ini

1. Bahan awal TiO₂ yang akan digunakan adalah lembaran titanium yang diperoleh dari Baoji Jinsheng Metal Material Co. Ltd dengan kemurnian 99,6% dan ketebalan 0,3 mm.
2. Bahan lain yang akan digunakan dalam preparasi katalis ialah elektrolit organik gliserol dengan konsentrasi NH₄F tertentu. Gliserol teknis dengan kandungan air 1,2% volume yang diperoleh dari PT. Brataco digunakan dalam penelitian ini.
3. Metode preparasi katalis *nanotubes* yang digunakan adalah anodisasi dengan sumber arus yang berasal dari DC *Power Supply* ESCORT 6030SD.
4. Kinerja fotokatalis diuji dalam suatu *photoelectrochemical cell* (PEC) dengan fotokatalis TiO₂ sebagai anoda dan platina sebagai katoda.
5. Sebagai *sacrificial agent* digunakan gliserol dengan kemurnian yang sama seperti yang digunakan dalam sintesis katalis.
6. Digunakan lampu merkuri PHILIPS HPL-N 250 W sebagai sumber foton.
7. Karakterisasi katalis yang akan dilakukan ialah XRD, SEM-EDS, dan UV-Vis DRS.

BAB 2 **TINJAUAN PUSTAKA**

2.1. Hidrogen dan Listrik sebagai Sumber Energi

Meskipun energi yang dihasilkan oleh reaksi pembakaran hidrogen tergolong kecil dibandingkan dengan reaksi pembakaran metana dan hidrokarbon lainnya, pembakaran hidrogen tidak menghasilkan polutan dan dapat dilakukan pada temperatur ignisi yang lebih rendah (Daskalaki and Kondarides, 2009). Sebagian besar penggunaan hidrogen saat ini terdapat pada sintesis ammonia (~50%), pemurnian minyak dari sulfur dan nitrogen pada proses penyulingan petrokimia (~40%), produksi metanol (~8%), reaksi-reaksi hidrogenasi, sintesis bahan bakar melalui proses Fischer-Tropsch, dan masih banyak lagi (Gombac et al., 2009).

Metode produksi hidrogen yang banyak digunakan saat ini adalah proses *steam reforming*. Proses ini memang menghasilkan hidrogen dalam jumlah yang jauh lebih banyak daripada proses fotokatalitik heterogen. Namun, karena menghasilkan senyawa CO yang melebihi toleransi yang diperkenankan untuk aplikasi *fuel cell* (10-20 ppm), proses ini membutuhkan unit tambahan untuk proses pemurnian (Takenaka et al., 2001). Selain itu, metana yang digunakan bersumber dari minyak bumi dan gas alam, yang merupakan sumber energi yang tidak terbarukan. telah dikembangkan teknologi alternatif untuk memproduksi hidrogen melalui proses elektrolisis air. Kekurangan dari metode ini adalah diperlukannya listrik yang besar (Park et al., 2008).

Pengembangan metode elektrolisis secara massal akan meningkatkan konsumsi listrik untuk pengembangan industri hidrogen. Sementara masih banyak rakyat Indonesia yang belum menikmati fasilitas listrik. Hal ini tecermin dari konsumsi listrik per kapita yang masih sangat kecil, yaitu 750 kWh per kapita. Fakta ini menunjukkan listrik masih menjadi kebutuhan besar bagi masyarakat Indonesia. Maka dari itu, penting untuk mengembangkan teknologi untuk memproduksi hidrogen yang tidak mengkonsumsi listrik secara besar atau bahkan dapat memproduksi listrik.

2.2. Gliserol sebagai Produk Samping Industri Biodiesel

Indonesia merupakan negara agraris yang kaya pasokan sumber bahan baku biodiesel yang berasal dari tanaman maupun limbah. Dari potensi biomassa di Indonesia (49,81 giga watt), baru sekitar 0,32 giga watt (0,64 %) yang bisa dimanfaatkan.

Gliserol merupakan produk senyawa turunan biomassa, yaitu produk samping pembuatan biodiesel melalui transesterifikasi minyak nabati (CPO, minyak jarak, dll). Seiring dengan perkembangan industri biodiesel yang menghasilkan produk samping gliserol sebesar 10% berat, maka jumlah gliserol yang terproduksi juga ikut meningkat, terutama di Indonesia sebagai negara penghasil gliserol nomor satu di dunia, yaitu sebesar 2 juta kiloliter per tahun dan akan ditingkatkan menjadi 5 juta kiloliter per tahun (Anonim, 2011).

Gliserol yang dihasilkan sebagai produk samping biodiesel ini mempunyai kemurnian yang rendah, sementara biaya pemurniannya tidak murah. Selain itu, jumlah gliserol yang terproduksi sebagai hasil samping pembuatan biodiesel jauh lebih besar dibandingkan dengan jumlah biodiesel yang dibutuhkan untuk keperluan industri. Akibatnya, sebagian besar gliserol yang terproduksi tidak termanfaatkan dan menjadi limbah (Pachauri and He, 2006).

Oleh karena itu penting untuk mencari alternatif solusi pemanfaatan gliserol. Salah satu peluang prospektif untuk memanfaatkan berbagai turunan biomassa ini adalah sebagai sumber terbarukan (*renewable*) untuk memproduksi hidrogen.

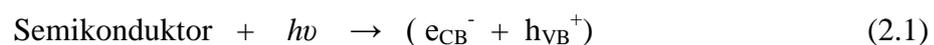
2.3. Prinsip Dasar Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan suatu proses kombinasi antara proses fotokimia dan katalis, yaitu suatu proses sintesis secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut (Slamet et al., 2007). Katalis memiliki kemampuan untuk mengadakan interaksi dengan minimal satu molekul reaktan untuk menghasilkan senyawa antara yang lebih reaktif. Dalam fotokatalisis, katalis disebut sebagai fotokatalis karena memiliki kemampuan menyerap energi foton.

Berdasarkan jenis katalis yang digunakan, proses fotokatalitik terdiri dari fotokatalitik homogen dan fotokatalitik heterogen. Fotokatalitik homogen adalah fotokatalisis yang berlangsung pada suatu sistem dalam satu fasa, dan biasanya dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida, sedangkan fotokatalitik heterogen adalah fotokatalisis yang memanfaatkan bahan semikonduktor dalam bentuk serbuk/partikel dan penggunaannya sebagai fotokatalis yang dilakukan dalam suspensi.

Pada proses fotokatalitik heterogen, semikonduktor yang digunakan adalah bahan semikonduktor tipe *chalconide* (oksida: TiO₂, ZnO, ZrO, CeO₂ atau sulfida: ZnS, CdS). Semikonduktor dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis dikarenakan terdapatnya daerah energi yang kosong (celah pita energi, *energy band gap*), yang terletak di antara batas pita konduksi dan pita valensi, yang tidak menyediakan tingkat-tingkat energi untuk mempromosikan rekombinasi elektron dan *hole* yang diproduksi oleh suatu fotoaktivasi dalam semikonduktor tersebut.

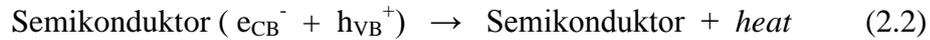
Katalis semikonduktor akan berfungsi sebagai katalis jika diiluminasi dengan foton yang memiliki energi yang setara atau lebih dari *energy band gap* (E_G) semikonduktor yang bersangkutan ($h\nu \geq E_G$). Induksi oleh sinar tersebut akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dalam bahan semikonduktor. Fenomena fotokatalisis pada permukaan semikonduktor digambarkan pada **Gambar 2.1**. Jika suatu semikonduktor tipe *n* dikenai cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai dengan celah pita semikonduktor tersebut, maka elektron (e^-) pada pita valensi akan pindah ke pita konduksi dan meninggalkan lubang positif ($hole^+$ atau h^+) pada pita valensi (Linsebigler et al., 1995; Gunlazuardi, 2001). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.



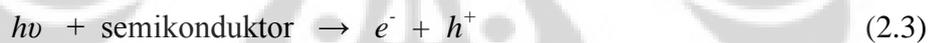
Ada beberapa kemungkinan yang terjadi pada pasangan elektron-hole ini, yaitu,

1. Sebagian pasangan berekombinasi dalam partikel (*volume recombination*).

2. Pasangan elektron-hole berekombinasi di permukaan (*surface recombination*) atau pada *bulk* partikel hanya dalam waktu beberapa nanosekon (energi hilang sebagai panas). Reaksi rekombinasi pasangan elektron-hole dituliskan sebagai berikut.

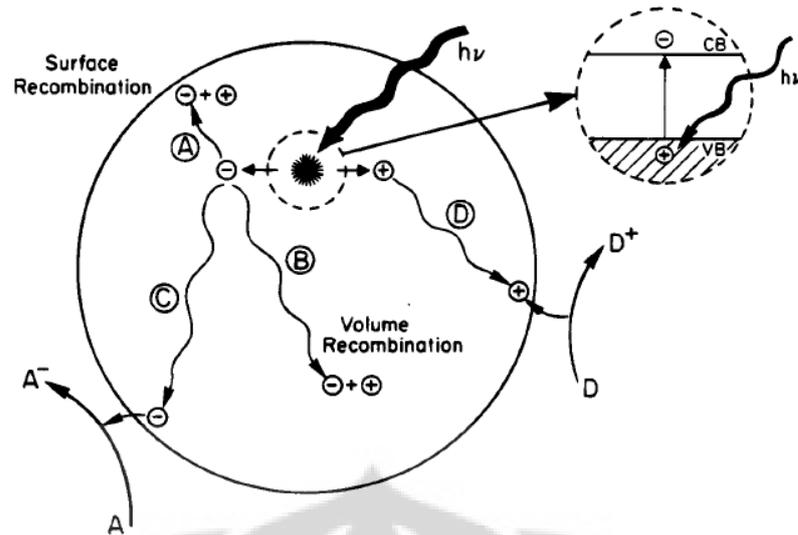


3. Pasangan elektron masing-masing dapat bereaksi dengan *species* donor (D) dan akseptor (A) yang teradsorb di permukaan partikel. Dengan kata lain elektron pada pita konduksi yang mencapai permukaan akan mereduksi substrat (A) atau pelarut pada permukaan partikel, sedangkan *hole* pada pita valensi akan mengoksidasi substrat (D) baik secara langsung maupun tidak langsung melalui pembentukan radikal hidroksil. Fenomena ini mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut.



Beberapa kemungkinan reaksi yang dapat terjadi pada ion-ion radikal yang terbentuk (A^- dan D^+) antara lain adalah,

- A^- dan D^+ bereaksi antar sesama ion-ion radikal atau bereaksi dengan adsorbat-adsorbat (spesi yang teradsorbsi ke permukaan).
- A^- dan D^+ berekombinasi melalui transfer elektron balik untuk membentuk keadaan tereksitasi dari salah satu reaktan atau melepaskan panas.
- A^- dan D^+ berdifusi dari permukaan semikonduktor dan berpartisipasi dalam reaksi kimia yang terjadi dalam medium larutan.



Gambar 2.1 Ilustrasi skematik proses fotoeksitasi dan deeksitasi pada suatu semikonduktor

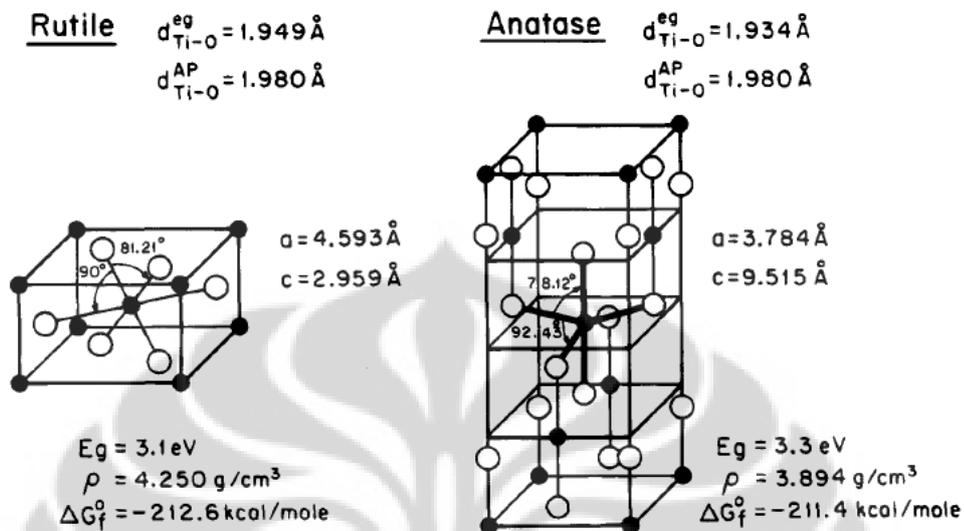
(Linsebigler et al., 1995)

2.4. Semikonduktor TiO_2

TiO_2 memiliki tiga fasa kristal, yaitu *anatase*, *rutile*, dan *brookite*. *Anatase* dan *rutile* telah secara luas dipelajari untuk berbagai aplikasi fotokatalisis. *Brookite* tidak begitu dikenal secara umum dan belum banyak digunakan dalam aplikasi fotokatalisis. Baik *rutile*, *anatase*, dan *brookite*, semuanya terdiri atas ikatan oktahedral TiO_6^{-2} dan pola ikatan dari oktahedral ini berbeda-beda untuk setiap jenis fasa kristal.

Tiap ion Ti^{4+} dikelilingi oleh oktahedron dari 6 ion O^{2-} . Oktahedron ini pada fasa *rutile* tidak beraturan, yang diperlihatkan melalui struktur ortorombik sedikit terdistorsi. Oktahedron pada *anatase* terdistorsi lebih signifikan sehingga simetrinya lebih rendah daripada ortorombik. Jarak Ti-Ti pada *anatase* lebih besar daripada *rutile* (3,79 dan 3,04 Å vs 3,57 dan 2,96 Å pada *rutile*) dimana jarak Ti-O lebih pendek pada *anatase* daripada *rutile* (1,934 dan 1,980 Å pada *anatase* dan 1,949 dan 1,980 Å pada *rutile*). Dalam struktur *rutile*, tiap oktahedron berhubungan dengan 10 oktahedron lainnya (dua tepi berbagi pasangan oksigen dan delapan sudut berbagi atom oksigen) sedangkan dalam *anatase*, tiap oktahedron berhubungan dengan 8 oktahedron lainnya (empat berbagi di tepi, 4

berbagi di sudut). Perbedaan dalam struktur kristal ini menyebabkan dua bentuk TiO₂ seperti pada **Gambar 2.2**.



Gambar 2.2 Struktur kristal *rutile* dan *anatase* TiO₂

(Linsebigler et al., 1995)

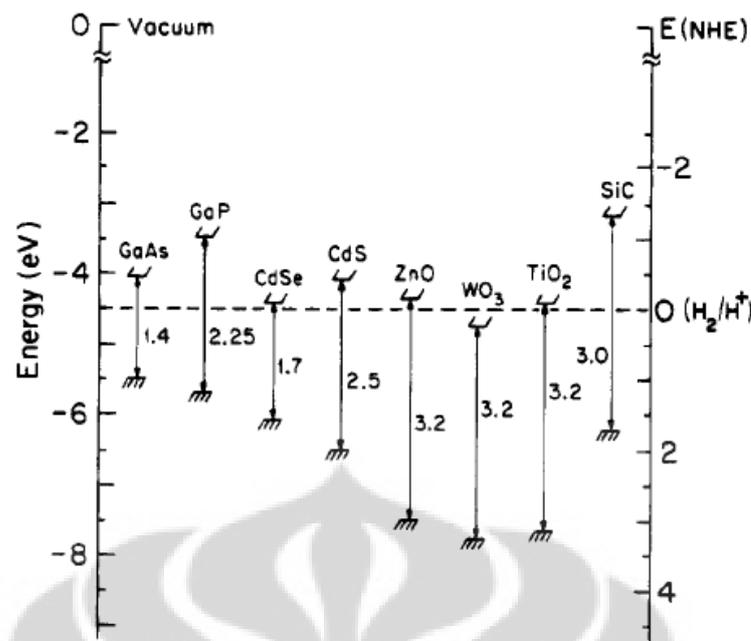
Semikonduktor TiO₂ merupakan semikonduktor yang paling cocok digunakan dalam berbagai reaksi fotokatalisis. TiO₂ dapat mengakomodasi potensial redoks beberapa oksidator yang paling umum dijumpai dalam reaksi fotokatalisis dimana hal itu tidak terjadi pada semikonduktor yang lain, di antaranya, efisiensi kuantumnya yang tinggi, aktivitas fotokatalisisnya yang tinggi, dan keekonomisannya (Fujishima et al., 2000). Potensial redoks beberapa oksidator dapat dilihat pada Tabel 2.1. Selain itu, pada semikonduktor lain, eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi akan menyebabkan struktur fotoeksitasi tidak stabil dan mudah rusak, hal tersebut tidak terjadi pada TiO₂. Beberapa keunggulan TiO₂ lainnya adalah reaksi fotokatalisis dengan katalis TiO₂ dapat berlangsung cepat pada kondisi operasi ambien, memungkinkan terkonversinya banyak kontaminan organik menjadi air dan CO₂, dan tidak adanya penggunaan reaktan kimia tambahan serta reaksi samping yang tidak diharapkan.

Tabel 2.1 Potensial Oksidasi Berbagai Oksidator

Oksidator	Potensial oksidasi (V)
•OH (radikal hidroksil)	2,80
O ₃ (ozon)	2,07
H ₂ O ₂ (hidrogen peroksida)	1,77
ClO ₂ (asam hipoklorit)	1,49
Cl (klorin)	1,36

(Amemiya, 2004)

Kemampuan dari sebuah semikonduktor dalam hal aktivitas fotokatalitik bergantung pada posisi celah energi pada pita semikonduktor dan potensial redoks dari adsorbat. Potensial redoks dari spesi akseptor secara termodinamika harus berada di bawah pita konduksi dari semikonduktor (lebih positif). Di satu sisi, potensial redoks dari donor harus berada di atas pita valensi agar terjadi donasi elektron ke lubang kosong yang ditinggalkannya (lebih negatif). Celah energi dari beberapa semikonduktor dapat dilihat pada Gambar 2.3. Celah energi TiO₂ adalah 3,2 eV. Jika material ini diiradiasi dengan foton yang memiliki energi > 3,2 eV (panjang gelombang < 388 nm), elektron akan terpromosikan dari pita valensi menuju pita konduksi. Konsekuensinya, terbentuklah muatan elektron dan *hole*.



Gambar 2.3 Energi pada berbagai jenis semikonduktor dalam larutan elektrolit dengan pH =1

(Linsebigler et al., 1995)

2.5. Proses *Water Splitting* dengan UV dan Sinar Tampak

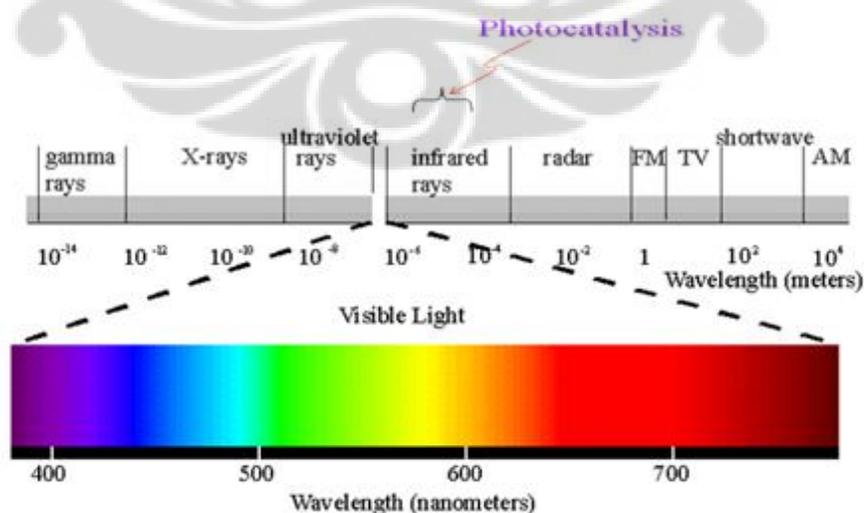
Sejak Fujishima dan Honda (Fujishima et al., 2000) pertama kali melaporkan kemampuan fotokatalitik TiO_2 untuk menggenerasikan hidrogen melalui *photosplitting* air tahun 1972, orang-orang mulai menyadari potensi penggunaan TiO_2 dalam proses konversi energi surya. Teknologi untuk menggenerasikan hidrogen melalui *water splitting* menggunakan fotokatalis telah menarik banyak perhatian. Prinsip dasar dekomposisi air secara fotokatalitik berdasar pada perubahan energi cahaya ke energi listrik pada suatu semikonduktor yang terpapar cahaya. Cahaya menyebabkan terionisasinya material semikonduktor jenis-n pada celah energi yang menyebabkan terbentuknya elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi (Persamaan 2.6). *Hole* akan memecah molekul air menjadi gas oksigen dan ion hidrogen (Persamaan 2.7). Secara simultan, elektron yang digenerasi pada persamaan 1 akan mereduksi ion hidrogen menjadi gas hidrogen (Persamaan 2.8) (Lin et al., 2009).



Secara keseluruhan, persamaan di atas dapat disederhanakan menjadi,



Proses fotokatalisis untuk aplikasi *water-splitting* dapat digolongkan berdasarkan sumber energi cahaya yang diterimanya, yaitu sinar ultra-violet (UV) dan sinar tampak. Sinar tampak merupakan sinar yang paling banyak terdapat dalam sinar matahari (50%), sedangkan sinar UV hanya terdapat sekitar 5% dalam sinar matahari. Sinar tampak memiliki panjang gelombang berkisar antara 400 – 800 nm, sedangkan sinar UV memiliki panjang gelombang < 300 nm, seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Spektrum sinar untuk fotokatalisis

(Anny, 2010)

Semikonduktor dengan *band gap* yang besar (~ 3 eV) kurang berespon terhadap sinar tampak/matahari karena hanya peka terhadap UV yang memiliki panjang gelombang lebih kecil daripada sinar tampak (< 400 nm). Hal ini menyebabkan proses *water splitting* tidak efektif. Pembentukan hidrogen dan oksigen pada fotokatalis TiO_2 bertambah tidak efektif karena jumlah hidrogen yang dihasilkan terbatas. Hal ini dikarenakan terjadinya rekombinasi *hole* dan elektron yang menghasilkan air. Secara umum, rendahnya efisiensi konversi energi dari solar menjadi hidrogen masih rendah dengan penggunaan TiO_2 disebabkan oleh beberapa hal berikut (Ni et al., 2007),

1. Rekombinasi dari pasangan elektron-*hole*

Elektron pada pita konduksi dapat berekombinasi dengan *hole* di pita valensi dengan sangat cepat dan melepaskan energi dalam bentuk panas atau foton.

2. Reaksi balik yang cepat

Dekomposisi air menjadi hidrogen dan oksigen ialah proses yang meningkatkan energi. Dengan demikian, reaksi balik (rekombinasi hidrogen dan oksigen menjadi air) akan mudah terjadi.

3. Ketidakmampuan untuk menggunakan sinar tampak

Band gap dari TiO_2 anatase ialah sebesar 3,2 eV dan hanya sinar UV yang dapat digunakan untuk produksi hidrogen. Karena UV hanya terdapat sekitar 5% dari energi radiasi dari matahari sementara sinar tampak terdapat sekitar 50%, maka ketidakmampuan untuk menggunakan sinar tampak membatasi efisiensi dari produksi hidrogen pada reaksi fotokatalitik dengan energi matahari.

Oleh karena itu berbagai cara harus dilakukan untuk mengatasi hambatan-hambatan tersebut. Cara-cara yang dapat dilakukan yaitu teknik modifikasi fotokatalis dan usaha untuk memperoleh luas permukaan aktif yang besar.

2.6. Tinjauan Termodinamika untuk Reaksi *Water Splitting*

Pada reaksi fotokatalitik heterogen, umumnya terdapat dua jenis reaksi, yaitu reaksi *uphill* dan *downhill* (Matsuoka et al., 2007). Pada reaksi *downhill*, perubahan energi bebas Gibbs bernilai negatif ($\Delta G < 0$), yang menandakan reaksi

berlangsung spontan. Sebaliknya, pada reaksi *uphill*, perubahan energi bebas Gibbs bernilai positif ($\Delta G > 0$) sehingga reaksi tersebut tidak dapat terjadi secara spontan.

Reaksi *downhill* terjadi ketika energi foton yang diserap oleh suatu fotokatalis diinduksikan secara termodinamik untuk beroksidasi secara sempurna, seperti pada oksidasi senyawa organik yang menghasilkan CO_2 dan H_2O . Reaksi ini sering digunakan untuk mendegradasi senyawa organik beracun dari udara ataupun air menggunakan fotokatalis semikonduktor padat seperti TiO_2 . Peran fotokatalis yang diiluminasi dapat mempercepat proses oksidasi yang terjadi karena reaksi telah berlangsung (spontan).

Salah satu contoh *uphill reaction* adalah proses *water-splitting* dengan ΔG sebesar 237 kJ/mol. Karena ΔG positif, maka agar reaksi dapat berlangsung diperlukan adanya katalis, dalam hal ini berupa fotokatalis. Walaupun proses *water-splitting* (*uphill reaction*) lebih sulit terjadi dibandingkan dengan proses oksidasi senyawa organik (*downhill reaction*) dengan bahan semikonduktor dan proses fotokatalitik yang sama, tidak berarti reaksi tidak dapat terjadi.

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

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

1. Daya tahan/kestabilan dari material

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

2. Efisiensi

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

3. Posisi energetik

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

2.7. Fotoelektrokatalisis

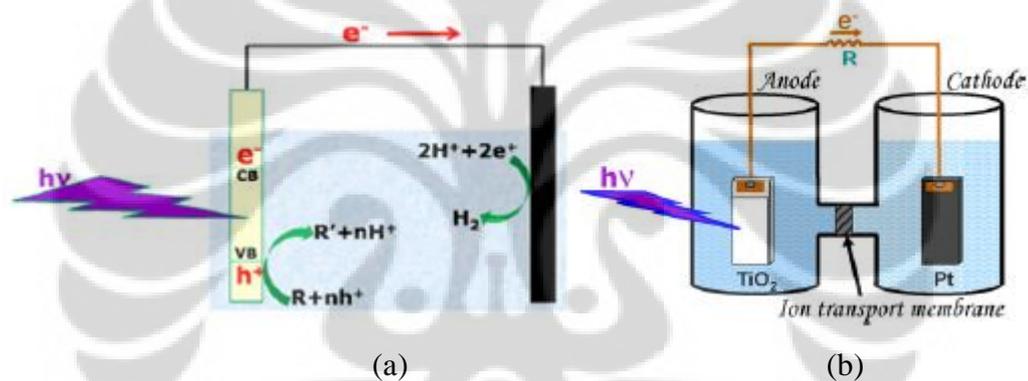
Ketika fotokatalis tereksitasi oleh foton, pasangan elektron-*hole* terbentuk. *Hole* akan mengoksidasi senyawa-senyawa yang *photodegradable* secara langsung maupun dengan membentuk senyawa intermediet terlebih dahulu. Reaksi oksidasi membebaskan ion hidrogen, yang oleh elektron akan direduksi menjadi molekul hidrogen. Senyawa yang *photodegradable* yang sederhana adalah air, namun hasil dari oksidasi air adalah oksigen, yang akan berinteraksi secara spontan dengan hidrogen membentuk air. Oleh karena itu, sulit untuk menghasilkan hidrogen dengan fotokatalisis *water splitting*, karena oksigen dan hidrogen harus dipisah. Adanya rekombinasi antara elektron dan *hole* juga merupakan hambatan yang harus dihindari. Ide pemisahan hidrogen dan oksigen, serta pencegahan rekombinasi dapat dilakukan dalam suatu *photoelectrochemical cell* (PEC) (Antoniadou and Lianos, 2009; Lianos, 2011).

Secara umum, PEC memiliki tiga komponen utama:

1. Anoda yang juga merupakan fotokatalis, dikenal juga dengan fotoanoda. Fotoanoda menghasilkan elektron, sehingga menjadi elektroda negatif.
2. Katoda menjadi elektroda positif, yang memfasilitasi transfer elektron dari katoda ke fasa liquid. Interaksi yang reduktif terjadi katoda, contohnya reduksi ion hidrogen menjadi molekul hidrogen.

3. Elektrolit, yang ditambahkan untuk meningkatkan konduktivitas dan menentukan pH.

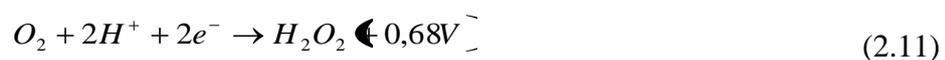
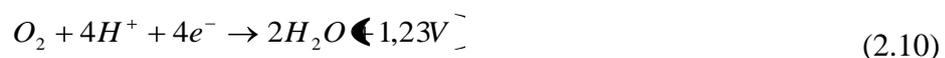
Produksi hidrogen dengan proses *photoelectrochemical* diilustrasikan pada Gambar 2.5. Foton diabsorb fotoanoda yang menggenerasi pasangan elektron-hole. Hole mengoksidasi senyawa yang *photodegradable*, seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, menghasilkan ion hidrogen yang berdifusi di dalam fasa liquid. Elektron yang dihasilkan mengalir melalui sirkuit eksternal menuju katoda dan mereduksi ion hidrogen menghasilkan molekul hidrogen, yang terjadi tanpa adanya oksigen. Dengan cara ini, reaksi spontan antara molekul hidrogen dan oksigen dapat dihindari dan rekombinasi elektron-hole juga dapat diminimalisasi.



Gambar 2.5 Skema representatif dari suatu PEC (a) dengan 1 kompartemen, (b) 2 kompartemen yang dipisahkan oleh membran penukar ion

(Lianos, 2011)

Ketika katoda dikontakkan dengan larutan elektrolit pada pH nol, potensialnya tergantung pada ada tidaknya oksigen. Tanpa adanya oksigen, katoda bertindak sebagai elektroda hidrogen, yang potensialnya bernilai nol. Dengan adanya oksigen, katoda bertindak sebagai elektroda oksigen, yang potensialnya dipengaruhi oleh reaksi reduksi berikut.



Potensial anoda tergantung dari Fermi level fotokatalis semikonduktor. Pita konduksi titania pada pH nol memiliki potensial yang bernilai positif dan ketika tereksitasi menjadi negatif. Tanpa adanya oksigen, beda potensial yang dihasilkan terlalu lemah untuk membuat PEC berjalan spontan. Maka, *external electric bias* diperlukan, untuk meningkatkan *electromotive force driving* elektron dari anoda ke katoda. Dengan adanya oksigen, *bias* tidak diperlukan, karena beda potensial beberapa ratus mV antara kedua elektroda dapat diperoleh dengan mudah.

Pada pH yang lebih tinggi dan pada suhu ruang, potensial kedua elektroda menurun berdasarkan persamaan berikut.

$$\Delta V \text{ (Volt)} = 0,059 \times \Delta \text{pH} \quad (2.12)$$

Jika pH elektrolit di anoda basa dan di katoda asam, maka beda potensial antara dua elektroda meningkat. Dalam hal ini, dikatakan bahwa PEC berada dalam *chemical bias*. *Chemical bias* dapat diaplikasikan pada *cell* yang memiliki dua kompartemen yang dihubungkan melalui membran penukar ion, seperti Nafion. *Fuel*, yang disebut *sacrificial agent*, dapat ditambahkan ke dalam sistem yang dapat menahan *hole* yang terfotogenerasi. Konsumsi *hole* meningkatkan jumlah elektron bebas yang terfotogenerasi sehingga membuat potensial anoda lebih elektronegatif.

2.8. Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air Melalui Reaksi Fotokatalisis

Seperti yang telah disebutkan pada subbab sebelumnya, kendala terbesar dalam reaksi *water splitting* adalah terjadinya reaksi rekombinasi elektron dan *hole*, sehingga hanya 10% elektron tereksitasi yang dapat ke permukaan katalis, sedangkan 90% sisanya mengalami rekombinasi dengan *hole*. Adanya *sacrificial molecules* dalam reaksi fotokatalisis akan meningkatkan produksi hidrogen. *Sacrificial molecules* atau *sacrificial agent* ini akan bereaksi dengan *hole* pada pita valensi secara irreversibel untuk mencegah terjadinya reaksi rekombinasi.

Dalam strategi ini, gliserol dapat menjadi penghubung dalam mengatasi masalah melimpah dan tidak efektifnya pemanfaatan senyawa turunan biomassa dan produksi hidrogen sebagai sumber energi terbarukan (Gombac et al., 2009).

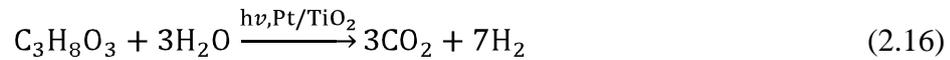
Penelitian mengenai penggunaan gliserol sebagai pendonor elektron untuk menggenerasi hidrogen telah banyak dilakukan. Gliserol tidak hanya dapat meningkatkan efisiensi produksi hidrogen secara fotokatalitik, tetapi juga dapat terdekomposisi secara efektif. Hal ini menunjukkan bahwa kehadiran gliserol dalam sistem fotokatalisis tidak hanya berfungsi sebagai *electron donor* yang menambah elektron sehingga lebih banyak lagi jumlah air yang tereduksi menjadi hidrogen, tetapi gliserol juga berfungsi sebagai reaktan yang teroksidasi oleh *hole* (mengurangi kemungkinan reaksi rekombinasi) dan menghasilkan produk hidrogen (Daskalaki and Kondarides, 2009).

Pada temperatur 40°C, adanya gliserol turut menjadi reagen yang meningkatkan produksi hidrogen serta mempercepat laju reaksi hingga 1 orde, jika dibandingkan dengan reaksi *water splitting* biasa. Bereaksinya gliserol menghasilkan hidrogen ini disebabkan oleh adanya gugus alkohol yang mudah teroksidasi. Gliserol mempunyai tiga gugus alkohol sehingga gliserol dapat bereaksi secara fotokatalitik menghasilkan hidrogen (Bahruji et al., 2010).

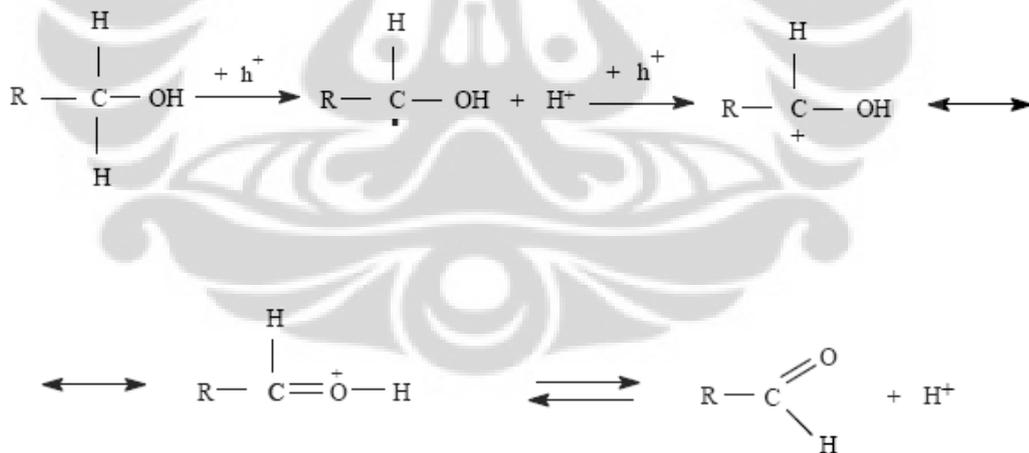
Sistem PEC dengan suatu sel elektrokimia yang digabungkan dengan reaktor fotokatalitik memungkinkan terjadinya oksidasi spesi organik untuk menggenerasi listrik. Proses ini mungkin dilakukan dengan adanya partikel TiO₂, sumber foton, dan tanpa adanya oksigen. Reaksi oksidasi umum dari suatu substrat organik (*organic*), yang merupakan *sacrificial agent* dan reduksi ion logam (M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺) pada larutan sesuai dengan persamaan berikut (Canterino et al., 2009).



Produk akhir oksidasi gliserol adalah air dan karbon dioksida. Gliseraldehida, glikoaldehida, asam glikolid dan formaldehida diidentifikasi sebagai intermediet (Li et al., 2009b). Adapun reaksi yang terjadi adalah,



Sesuai dengan Persamaan (2.6) dan Persamaan (2.13), eksitasi TiO_2 dengan energi foton akan menghasilkan elektron dan *hole*. *Hole* yang terbentuk akan bereaksi dengan air membentuk radikal hidroksil, yang merupakan oksidator yang sangat kuat, serta ion hidrogen. Ion hidrogen tersebut akan direduksi oleh elektron menjadi gas hidrogen. Gliserol memiliki tiga gugus fungsi alkohol. Mekanisme yang mungkin untuk dapat menjelaskan reaktivitas alkohol setelah diiradiasi TiO_2 dijelaskan Canterino (2009) melalui langkah berikut.



Gambar 2.6 Mekanisme fotodegradasi senyawa dengan gugus alkohol

(Canterino et al., 2009)

2.9. Titania Nanotubes

Selama beberapa tahun terakhir ini, nanoteknologi secara global telah berkembang pesat. Istilah nanomaterial menunjukkan segala material ataupun peralatan yang beroperasi pada ukuran nano. Secara umum, nanomaterial

memiliki ukuran antara 1-100 nm (Ou and Lo, 2007). Pada sistem katalitik heterogen, reaksi berlangsung atau sangat dekat dengan permukaan (*interface*) fluida-solid. Oleh sebab itu, luas permukaan memainkan peranan yang sangat penting dalam mendapatkan laju reaksi yang signifikan. Semakin besar luas permukaan spesifik dari suatu fotokatalis, maka semakin banyak permukaan aktif yang dapat mempercepat/mengarahkan terjadinya reaksi, sehingga semakin tinggi laju reaksi, maka semakin efisien pula kinerja fotokatalisis yang dihasilkan.

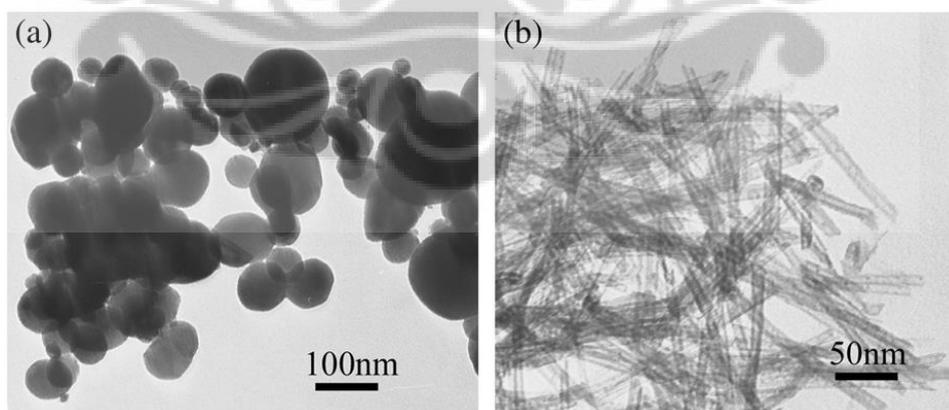
Bentuk-bentuk dari nanomaterial mulai berkembang seiring dengan perkembangan dari nanoteknologi itu sendiri. Istilah bentuk-bentuk, seperti *nanotubes*, *nanorod*, *nanowire*, dan *nanobelt*, mulai populer sejak ditemukannya nanokarbon. Penerapan nanoteknologi pada fotokatalis TiO₂ dapat meningkatkan sifat fotokatalitiknya secara signifikan. Dalam skala nano, tidak hanya luas permukaan partikel TiO₂ yang meningkat secara drastis tetapi dapat juga menunjukkan efek-efek lain pada sifat-sifat optik dan kuantum yang dapat meningkatkan kinerja material tersebut. Dengan semakin kecilnya ukuran partikel TiO₂ maka potensial redoks akan semakin meningkat dan mengakibatkan laju reaksi fotokatalitik juga akan meningkat.

Nanotubes berbasis titania, atau seringkali disebut titania *nanotubes* (TNT) merupakan material yang berukuran nano dan bermorfologi *tube* yang mempunyai banyak aplikasi. Morfologi *nanotube* mempunyai *specific surface area* yang besar dibanding nanopartikel. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa sifat titania *nanotubes* menjadi lebih baik dibandingkan dengan bentuk titania lainnya untuk aplikasi dalam fotokatalisis, sensing, fotoelektrolisis, dan fotovoltaiik (Mor et al., 2006). TNT memiliki beberapa keunggulan, di antaranya (1) luas permukaan spesifik yang tinggi, (2) kemampuan menukar ion, dan (3) kemampuan fotokatalisis menjadikannya diperhitungkan untuk banyak aplikasi (Ou and Lo, 2007).

Bentuk *nanotubes* pada titania dapat dibedakan menjadi dua kelompok, yaitu *arrays* dan *non-arrays*. Kedua jenis bentuk *nanotubes* ini telah diproduksi melalui beberapa metode termasuk deposisi ke dalam *template* alumina *nanoporous*, transkripsi sol-gel menggunakan organo-gelator sebagai *template*, pertumbuhan benih, dan proses hidrotermal (Mor et al., 2006). *Hydrothermal*

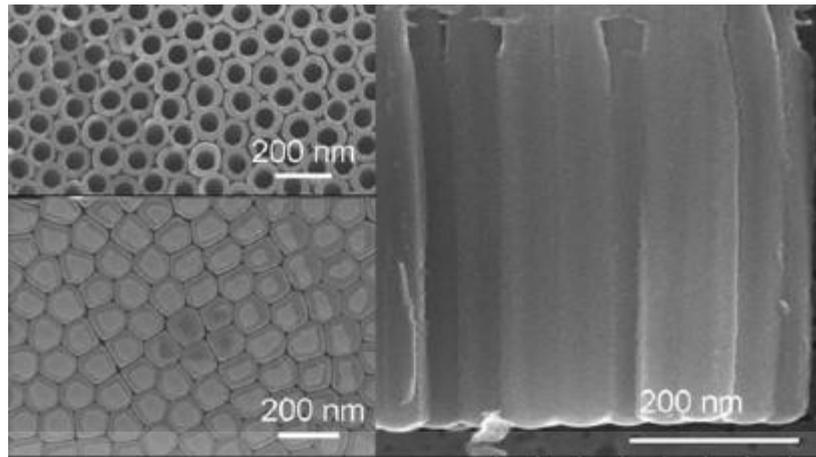
treatment merupakan usaha yang dilakukan untuk membuat suatu substansi menjadi kristal dari larutan fasa cair pada suhu tinggi dan tekanan yang tinggi yang dilangsungkan dalam *autoclave* (Chen and Mao, 2007). Keuntungan dari penggunaan metode *hydrothermal* dibandingkan dengan metode lain adalah kemampuan untuk membentuk fasa *crystallite* yang tidak stabil pada titik lebur. Metode ini juga dapat menumbuhkan *nanotubes* dengan material yang mempunyai tekanan uap yang tinggi mendekati titik leburnya. Kelemahan dari metode ini ialah mahalnya *autoclave*, kebutuhan akan kualitas *seeds* (yang bertumbuh menjadi kristal) yang tinggi, dan mustahilnya untuk mengamati pertumbuhan kristal. Metode lainnya, sol gel *template*, menghasilkan *nanotubes* dengan skala yang dapat dikontrol dengan *template* yang digunakan, akan tetapi proses ini mempunyai kelemahan yaitu sulit dilakukan.

Metode pembentukan *nanotubes* dengan anodisasi dapat menghasilkan *nanotube arrays*. Dengan digunakannya metode ini, dapat dihasilkan *nanotubes* yang tersusun rapi dengan *aspect ratio* yang tinggi dan fisibel untuk aplikasi yang luas. Sayangnya proses ini juga mempunyai kelemahan antara lain mempunyai keterbatasan dalam produksi massal (Ou and Lo, 2007). Beberapa contoh morfologi TNT *non arrays* dan *arrays* dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 2.7 Contoh hasil TEM: (a) serbuk Ti prekursor, (b) *anatase* TiO₂ *nanotubes* yang telah disintesis

(Wang et al., 2008)

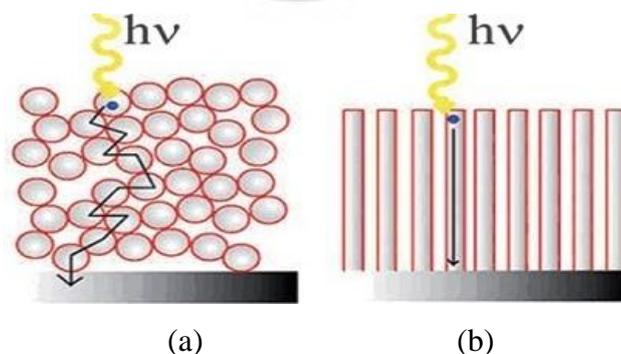


Gambar 2.8 Hasil SEM TNT *arrays* yang ditumbuhkan pada plat titania dengan optimasi proses anodisasi

(Nah et al., 2010)

Dari kedua gambar di atas, terlihat bahwa TNT *arrays* mempunyai kelebihan dibanding dengan TNT *non-arrays*, yaitu:

- Morfologi TNT *arrays* yang seragam, rapi dan tegak lurus dengan lubang *tube* terbuka pada bagian atas yang tumbuh di logam Ti akan membantu transport electron, sehingga akan meningkatkan aktifitas fotokatalisis karena rekombinasi elektron – *hole* bisa dicegah.
- Morfologi TNT *arrays* membuatnya mudah dalam penyerapan energi foton.
- TNT *arrays* dapat dengan mudah diisi dengan bahan organik/anorganik berukuran nano untuk membentuk nanokomposit untuk beberapa aplikasi.



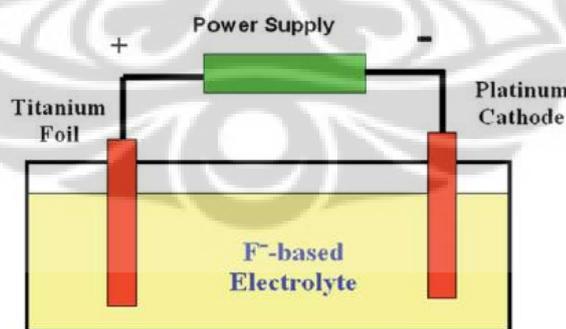
Gambar 2.9 Perbedaan transport elektron dan penyerapan foton antara morfologi bentuk *porous film* berisi nanopartikel TiO₂ (a), TNT *arrays* (b)

(El Ruby Mohamed and Rohani, 2011)

Dari gambar di atas, terlihat bahwa morfologi TNT *arrays* memberikan kemudahan dalam hal transport elektron yang bisa mencegah terjadinya rekombinasi dan penyerapan foton yang optimal sehingga akan meningkatkan kinerja dalam proses fotokatalisis.

2.9.1. Sintesis TiO₂ Nanotube Arrays

TiO₂ *nanotube arrays* dibuat dengan proses anodisasi. Anodisasi merupakan proses oksidasi elektrokimia yang akan menghasilkan penambahan lapisan/film diatas suatu permukaan logam. Sebagai katoda dapat digunakan logam inert platina dan sebagai anoda digunakan logam titanium. Logam Ti akan teranodisasi menghasilkan lapisan TiO₂ ketika potensial listrik dihidupkan dan pada logam Pt akan dihasilkan gas H₂. Larutan elektrolit yang digunakan adalah yang larutan berbasis asam dan zat organik yang mengandung ion florida atau klorida. Variabel seperti waktu, jenis dan konsentrasi larutan elektrolit, pH dan potensial anodisasi merupakan parameter kunci terbentuknya TiO₂ *nanotube arrays*.

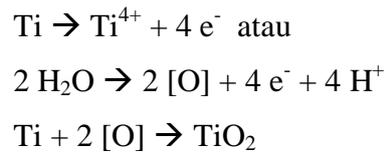


Gambar 2.10 Ilustrasi dua elektroda sel elektrokimia untuk proses anodisasi

(El Ruby Mohamed and Rohani, 2011)

Mekanisme yang terjadi dalam proses pembentukan TNT *arrays* (TNTAs) adalah sebagai berikut (Bai et al., 2008),

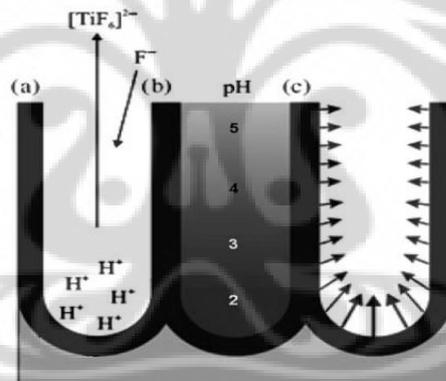
1. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi Ti membentuk lapisan film TiO₂ (a)



Reaksi keseluruhan menjadi,



Logam Ti mempunyai kereaktifan yang tinggi terhadap O_2 sehingga dihasilkan lapisan oksida yang stabil.



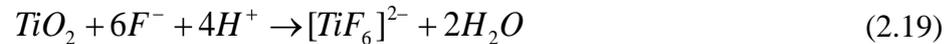
Gambar 2.11 Laju disolusi kimia di (c) tergantung pada nilai pH di (b), disebabkan adanya reaksi di (a)

(El Ruby Mohamed and Rohani, 2011)

2. Pada katoda Pt, terjadi reaksi reduksi sehingga akan dihasilkan gas H_2 dengan reaksi,

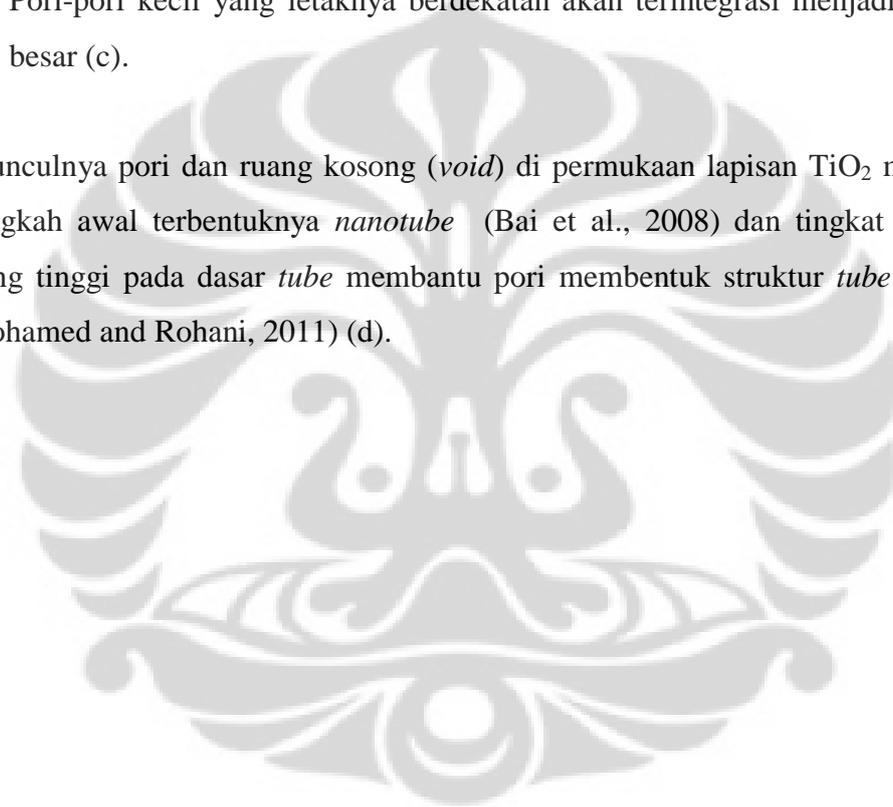


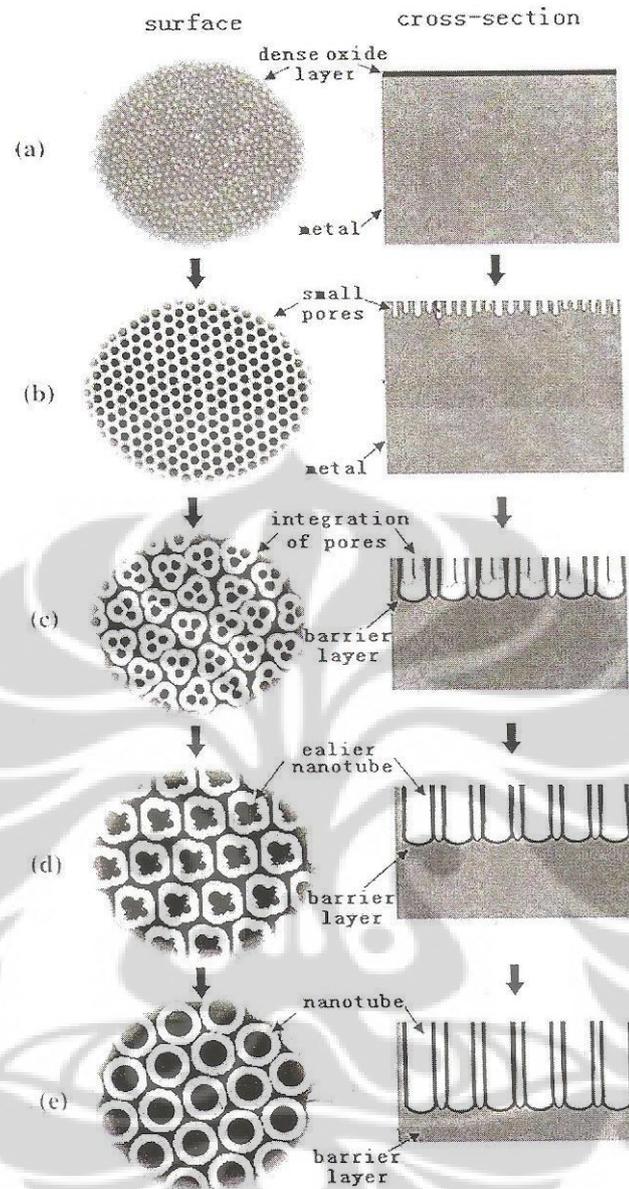
3. Pada awal proses anodisasi, pelarutan lapisan film TiO_2 dalam larutan elektrolit yang mengandung ion F^- (disolusi kimia) mendominasi sehingga mengakibatkan terbentuknya lubang kecil (b) yang bertindak sebagai *nuclei* dalam pembentukan pori. Pembentukan lubang kecil ini berdasarkan reaksi,



Pori-pori kecil yang letaknya berdekatan akan terintegrasi menjadi pori pori besar (c).

Munculnya pori dan ruang kosong (*void*) di permukaan lapisan TiO_2 merupakan langkah awal terbentuknya *nanotube* (Bai et al., 2008) dan tingkat keasaman yang tinggi pada dasar *tube* membantu pori membentuk struktur *tube* (El Ruby Mohamed and Rohani, 2011) (d).





Gambar 2.12 Skema pembentukan TiO_2 nanotubes arrays

(Bai et al., 2008)

2.9.2. Parameter yang Mempengaruhi Sintesis TNTAs

A. Potensial anodisasi

Potensial anodisasi mempengaruhi panjang dan diameter *nanotube* yang dihasilkan. Adanya *electric field dissolution* dapat mempercepat pertumbuhan lubang selama tahap-tahap awal anodisasi. Lubang-lubang ini tergores dan

membentuk pori yang lebih besar pada potensial yang lebih tinggi. Sebagai tambahan, penambahan panjang *tube* juga dikarenakan adanya *driving force* ion H^+ , F^- , dan O^{2-} untuk bergerak dari *barrier layer* pada bagian bawah *tube* yang menghasilkan pori yang lebih dalam dan *tube* yang lebih panjang. Dengan meningkatnya potensial, laju ion F^- dan disolusi kimia pada bagian dalam *barrier layer tube* meningkat. Hal ini menyebabkan lebih banyaknya O^{2-} yang masuk dan mengoksidasi Ti. Kondisi ini mengganggu pembentukan *self-ordering nanotubular* karena ketidakseimbangan reaksi antara disolusi kimia, disolusi *electric field* dan proses oksidasi. Selain itu, lapisan anodik tadi juga dapat menginduksi polarisasi ikatan Ti-O pada potensial yang lebih tinggi sehingga merusak struktur *tube*. Akibatnya pada potensial anodisasi yang lebih tinggi, akan diperoleh *tube* yang lebih pendek dan tidak teratur.

Tabel 2.2 Dimensi TNTAs yang Dianodisasi Pada Potensial yang Berbeda

Potential (V)	Surface morphology	Length (nm)	Diameter (nm)	Average aspect ratio (L/ D)
10	Nanoporous	275	-	-
20	Non-uniform nanotubes	750	Smaller tube = 50 Larger tube = 100	10
30	Uniform nanotubes	1000	~85	11.8
40	Non-uniform nanotubes	550	Smaller tube = 70 Larger tube = 110	6.1
50	Non-uniform nanotubes	250	Smaller tube = 40 Larger tube = 100	4.2

(Lai and Sreekantan, 2011)

Pada tabel di atas, TNTAs dengan *aspect ratio* yang optimal diperoleh pada potensial anodisasi 30 V, di atas 30 V dihasilkan *nanotubes* yang tidak seragam.

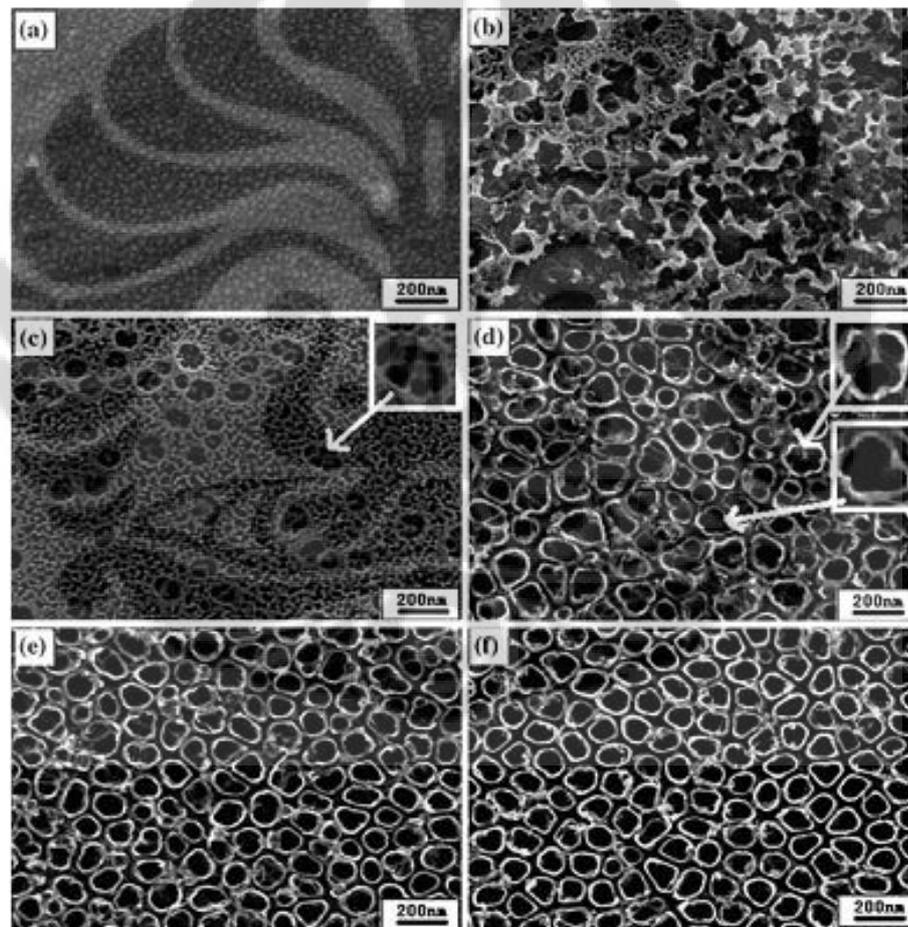
B. Keasaman

Pada pH dibawah 1, tingginya laju disolusi dan laju pertumbuhan *nanotubes* dalam elektrolit encer menghasilkan *nanotubes* yang pendek meskipun waktu anodisasinya lama (Gong et al., 2001). Pada pH yang tinggi diperlukan waktu lama untuk pembentukan *nanotubes* karena kecepatan pembentukannya

rendah. Akan tetapi pada pH tinggi akan dihasilkan *nanotubes* yang panjang karena disolusi kimia yang rendah.

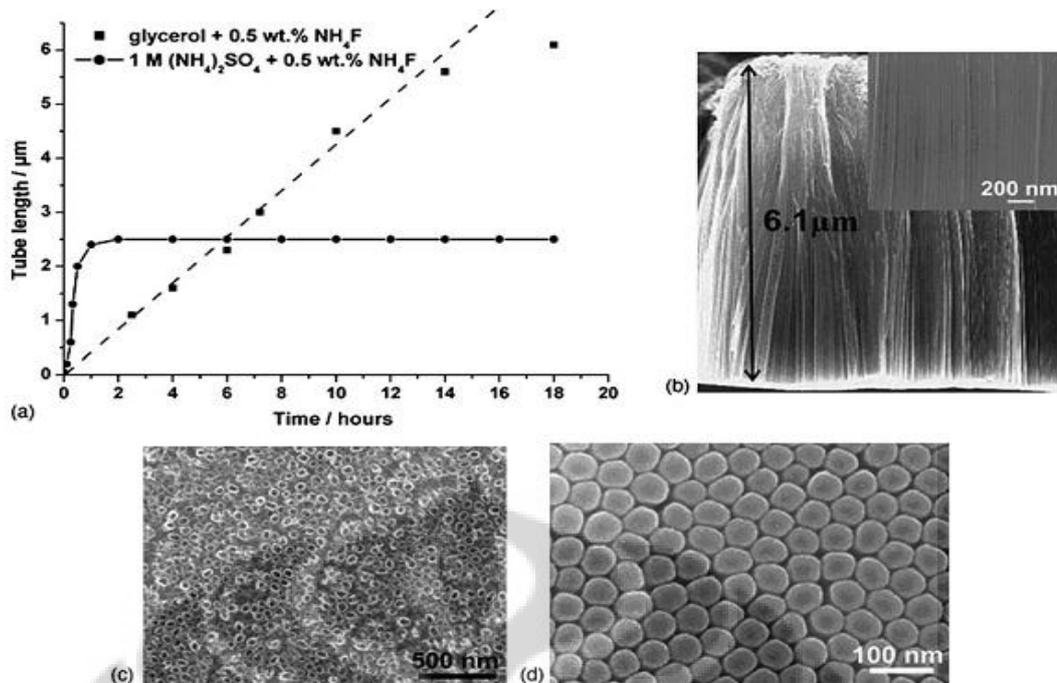
C. Waktu anodisasi

Bai (2008) melaporkan bahwa anodisasi dengan larutan elektrolit berisi 0,5 % berat HF memerlukan 30 menit untuk mendapatkan bentuk *nanotubes* yang sempurna (lihat **Gambar 2.13**). Menurut Macak (2006) panjang *tube* merupakan fungsi dari waktu anodisasi.



Gambar 2.13 TNTAs dilihat dari posisi atas dengan SEM pada 20 V dengan waktu anodisasi yang berbeda (a) 10' (b) 30' (c) 60' (d) 200' (e) 800' (f) 1800'

(Bai et al., 2008)



Gambar 2.14 (a) Panjang *tube* merupakan fungsi dari waktu anodisasi (b) tampak samping, (c) tampak atas, (d) tampak bawah

(Macak and Schmuki, 2006)

Dari gambar di atas terlihat bahwa untuk larutan elektrolit encer, panjang *tube* dipengaruhi oleh waktu sampai pada kondisi tertentu, kemudian panjang yang dihasilkan tidak bertambah. Untuk larutan elektrolit gliserol, panjang *nanotubes* berkorelasi linier sampai dengan 18 jam.

D. Pengaruh jenis dan konsentrasi larutan elektrolit

Pembentukan TNTAs sangat dipengaruhi solubilitas kimia dan sifat fisika dan kimia elektrolit. Dalam larutan yang sangat asam ($\text{pH} < 1$), laju pertumbuhan *nanotubes* dan laju disolusi yang tinggi menghasilkan *nanotubes* yang pendek, bahkan dengan waktu anodisasi yang lama. TNTAs yang lebih panjang dapat dibentuk dalam elektronik organik polar karena rendahnya laju disolusi kimia yang disebabkan oleh rendahnya kandungan air.

Pembentukan *nanotubes* yang halus dan rata dengan diameter yang lebih kecil dan *high aspect ratio* dilaporkan diperoleh dari larutan fluor yang mengandung elektrolit organik yang sangat viskos seperti gliserol dan etilen glikol (Macak et al., 2008). Diameter *nanotubes* yang dihasilkan bervariasi antara 40 nm

hingga 60 nm pada 20 V dan anodisasi selama 18 jam menghasilkan panjang sekitar 6 μm .

Viskositas elektrolit memiliki efek langsung terhadap difusi reaktan dan produk ke dan dari permukaan titania *nanotubes* sehingga sangatlah penting untuk mengontrol difusi saat sintesis TNTAs. Meskipun demikian, ada batasan di mana viskositas memiliki dampak buruk terhadap sintesis dan pertumbuhan *nanotubes*. Laju pertumbuhan rendah pada elektrolit berbasis gliserol ($\eta = 945$ cP pada 25 °C) dan penambahan air meningkatkan laju pertumbuhan karena adanya reduksi viskositas pada larutan elektrolit. Etilen glikol lebih tidak viskos ($\eta = 16$ cP pada 25 °C) dibandingkan dengan gliserol dan menghasilkan tahanan difusi yang rendah. Maka, laju pertumbuhan akan lebih tinggi pada elektrolit berbasis etilen glikol (El Ruby Mohamed and Rohani, 2011).

Isu kandungan air pada elektrolit juga dipertimbangkan untuk mendapatkan *nanotubes* dengan *high aspect ratio*. Variasi kandungan air pada elektrolit gliserol menggunakan 0,27 M NH_4F pada potensial 20 V selama 3 jam dilakukan Macak (2008) menunjukkan dengan berkurangnya kandungan air, diameter *tube* berkurang, namun panjang *tube* bertambah.

Tabel 2.3 Diameter dan Panjang *Tube* dengan Variasi Kandungan Air pada Anodisasi dengan Elektrolit Gliserol 0,27 M NH_4F , 20 selama 3 jam

Kandungan air (%)	D (nm)	L (nm)
16,7	105 \pm 10	860 \pm 40
6,7	75 \pm 8	930 \pm 50
0,67	60 \pm 7	1700 \pm 50
0	45 \pm 6	1750 \pm 50

(Macak et al., 2008), telah diolah kembali

Penelitian dengan variasi kandungan air juga dilakukan Mohamed (2009) pada elektrolit gliserol dengan 0,5% massa NH_4F , pH 6, 20 V selama 1,5 jam, menunjukkan bahwa dengan meningkatnya kandungan air, diameter *tube* akan semakin besar, begitu pula dengan panjang *tube*. Pertumbuhan panjang dan diameter *tube* seiring dengan meningkatnya kandungan air mencapai nilai optimum pada 50% kandungan air. Fenomena ini, menurut Mohamed, disebabkan

adanya reaksi bersaing antara pertumbuhan di bagian bawah *tube* dan disolusi kimia pada permukaan atas *tube*. Adanya perbedaan hasil antara peneliti-peneliti sebelumnya menunjukkan bahwa tinjauan mengenai pengaruh kandungan air terhadap diameter dan panjang *tube* masih perlu dilakukan.

E. Pengadukan elektrolit

Anodisasi Ti dengan larutan elektrolit kental seperti etilen glikol dan gliserol dilaporkan menghasilkan *nanotube* lebih panjang dibanding dengan larutan encer, akan tetapi membutuhkan waktu yang lama (Macak and Schmuki, 2006). Pengadukan magnetik dan ultrasonik dapat memperpendek waktu anodisasi (Mohapatra et al., 2007). Proses pengadukan dengan bantuan ultrasonik akan meningkatkan aliran masa melalui permukaan *nanotubes* (meningkatkan mobilitas ion dalam larutan elektrolit) sehingga akan meningkatkan kecepatan pembentukan *nanotubes*. Kualitas *nanotubes* yang lebih bagus juga akan dihasilkan melalui pengadukan ultrasonik karena transfer masa dalam proses tersebut seragam. Anodisasi dengan larutan elektrolit $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaF}$ dengan bantuan ultrasonik dapat mengurangi waktu lebih dari 50% dibanding pengadukan dengan magnetik stirer dengan hasil *nanotubes* yang lebih panjang, kompak (berdempetan satu dengan yang lain) dan teratur (Mohapatra et al., 2007).

F. Suhu

Seperti yang telah dijelaskan, disolusi titania dalam elektrolit fluor memainkan peranan penting dalam pembentukan TNTAs. *Wet chemical etching* dalam proses ini bergantung terhadap suhu, di mana laju *etch* merupakan fungsi eksponensial dari suhu. Kelarutan produk dalam ion pada elektrolit apa pun juga merupakan fungsi suhu. *Etching* oleh ion fluor dan disolusi akan menjadi lebih lemah pada suhu yang lebih rendah, sehingga menyebabkan pertumbuhan panjang dan tebal *tube* yang lebih besar. Pengaruh suhu terhadap diameter dan panjang *tube* dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 2.4 Ketebalan Dinding Rata-rata dan Panjang *Tube* pada Anodisasi Titania 10 V dengan Suhu yang Berbeda-beda

Suhu anodisasi	Ketebalan dinding (nm)	Panjang <i>tube</i> (nm)
5 °C	34	224
25 °C	24	176
35 °C	13,5	156
50 °C	9	120

(Mor et al., 2004)

2.10. Pemberian Dopan Non-Logam

Elektron dalam pita valensi tereksitasi ke pita konduksi ketika menyerap foton dengan energi yang sama atau lebih besar dari energi *band gap* (E_g). Tepi pita valensi maksimum titania terutama berasal dari orbital 2p oksigen dan tepi pita konduksi minimum berasal dari orbital 3d titania. Transisi elektron dari orbital 2p atau 3p dopan ke orbital 3d titania secara umum menghasilkan modifikasi dalam properti optik (Chen and Mao, 2007). Asahi (2001) menghitung *densities of states* (DOSs) dari dopan pengganti N, C, F, P dan S untuk O dalam anatase TiO₂ dan menemukan bahwa ketika orbital p dari N bercampur dengan orbital 2p dari O dalam dopan pengganti N, tepi pita valensi bergeser ke atas sehingga mempersempit *band gap* TiO₂. Perhitungan DOSs yang dilakukan Asahi menunjukkan bahwa substitusi dopan N terhadap O paling efektif di antara dopan non logam lainnya karena orbital p menempati tepi atas pita valensi maksimum TiO₂ dan berkontribusi dalam mempersempit *band gap* tanpa meningkatkan rekombinasi.

Selain nitrogen, pemberian dopan C pada TiO₂ ternyata juga menunjukkan aktifitas yang baik terhadap sinar tampak. Yang menarik dari penyusupan karbon ke dalam TiO₂ adalah pembuatan TNTAs dalam elektrolit organik seperti etilen glikol membantu penyusupan dopan karena etilen glikol yang tereduksi akan memberikan atom karbonnya untuk didopankan ke TNTAs (Mohapatra et al., 2007). Adanya dopan C dalam TiO₂ menyebabkan modifikasi *band gap* hingga 2,2 eV sehingga aktifitas katalis di bawah sinar tampak meningkat pesat.

2.11. Karakterisasi Katalis

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

2.11.1. Karakterisasi XRD (*X-ray Diffraction*)

Tujuan dari karakterisasi XRD adalah menganalisis struktur kristal, rasio fasa *anatase* dan *rutile* serta ukuran partikel setiap fasa. Prinsip kerja dari XRD adalah difraksi sinar X oleh adanya hubungan fasa tertentu antara dua gelombang atau lebih. Ketika sinar X jatuh pada kristal, terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan ini bersifat koheren yang saling menguatkan atau saling melemahkan. Menurut *Bragg*, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat membentuk susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya yang disebut bidang *Bragg*. Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu. Menurut Hukum *Bragg*,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.20)$$

dengan,

λ = panjang gelombang berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda dari generator penghasil sinar X yang digunakan (\AA)

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

d = jarak antara *atomic layers* pada kristal (\AA)

θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Setiap senyawa memiliki harga d dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Berdasarkan sifat tersebut, XRD dapat menguji suatu zat secara kualitatif untuk

mengetahui struktur dari film katalis TiO₂ dengan mencocokkan pola intensitas sampel dengan pola intensitas standar yang ada. Persentase fasa *rutile* pada sampel dapat diestimasi dari intensitas peak hasil XRD dengan Persamaan 2.21 (Suryanarayana and Norton, 1998),

$$X = \left(1 + \frac{0.8I_A}{I_R} \right)^{-1} \quad (2.21)$$

dengan,

X = fraksi berat *rutile* dalam serbuk katalis

I_A dan I_R = intensitas X-ray dari puncak *anatase* dan *rutile* (a.u.)

Ukuran kristal dapat ditentukan dari persamaan Scherre,

$$L = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (2.22)$$

dengan,

L = ukuran kristal

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

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

θ = sudut puncak (dalam satuan derajat)

2.11.2. Karakterisasi UV-Vis DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

Penentuan nilai energi celah fotokatalis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer yang dilengkapi dengan *sphere* yang terintegrasi dengan menggunakan Persamaan 2.23 (Tauc et al., 1966),

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (2.23)$$

dengan,

- F(R) = faktor kubelka-Munk
- k = koefisien absorpsi molar
- s = koefisien *scattering*
- R = nilai reflektan yang diukur

Hubungan F dengan energi foton diketahui melalui Persamaan 2.24,

$$F(R) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (2.24)$$

dengan,

- A = konstanta proporsional
- E_g = *energy gap* (energi celah)
- m = 1 (untuk transisi langsung yang diperbolehkan)

Dengan membuat plot antara F(R) terhadap $h\nu$ dan ekstrapolasi daerah liniernya, maka dapat ditentukan nilai $h\nu$ pada $F(R) = 0$ yang merupakan nilai energi celah dari spasi pengabsorpsi.

2.11.3. Karakterisasi SEM (*Scanning Electron Microscope*)

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

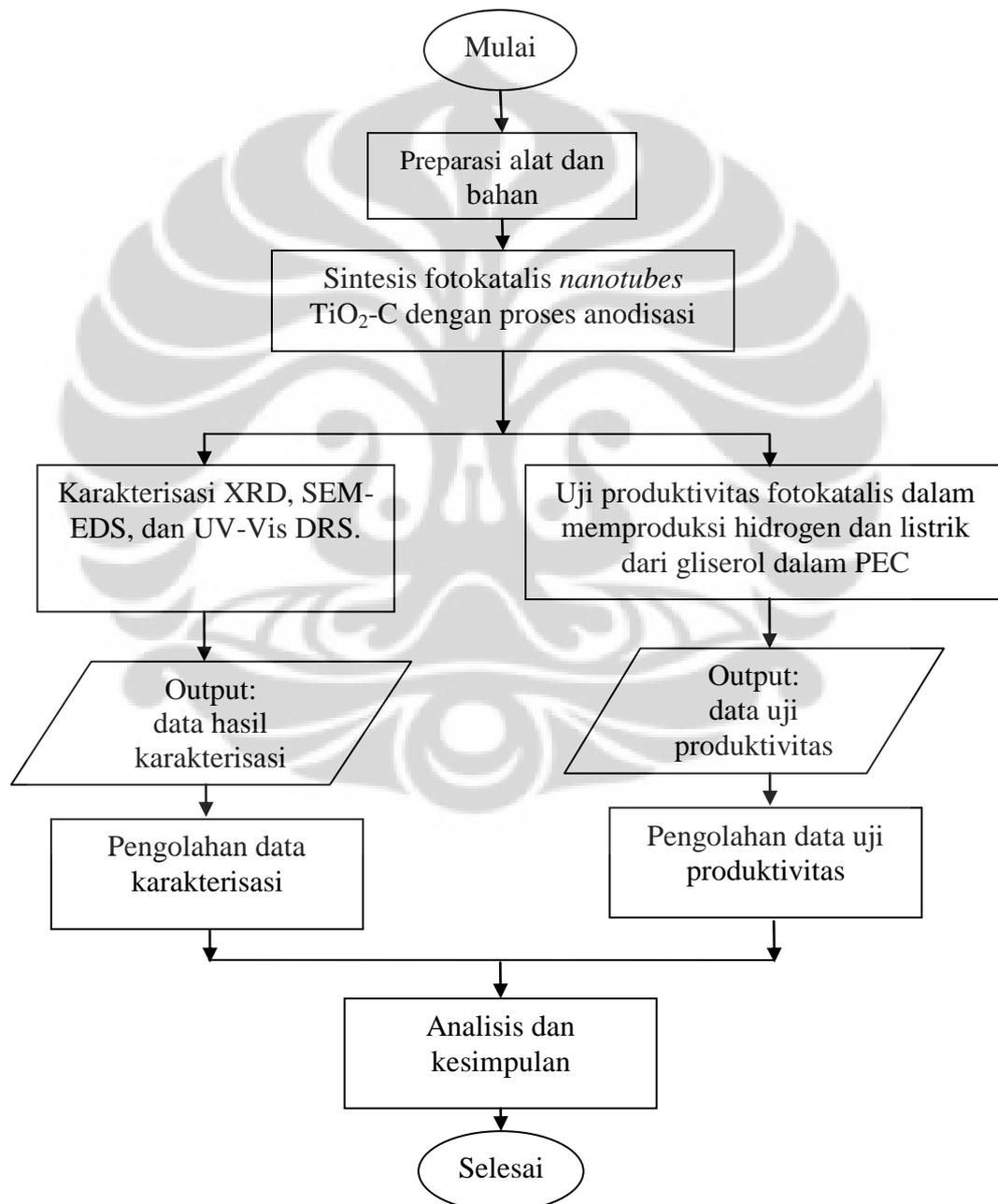
Bentuk transmisi elektron tersebut ada yang menyebar sehingga mampu menampilkan gambar yang terang. Ada juga transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis (elektron difraksi) sehingga menghasilkan gambar yang gelap. Untuk transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis masih dapat dimanfaatkan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

1. Elektron ditembakkan dan difokuskan pada spesimen dengan menggunakan dua lensa kondensasi dan lensa objektif.
2. Hasil tembakan tersebut kemudian dipindai dengan menggunakan dua kawat *scanning* dan transmisi elektron, lalu kemudian direkam dengan menggunakan dua rekorder yang terpisah dengan masing-masing rekorder memiliki fungsi:
 - Rekorder utama mengumpulkan transmitan yang menyebar dan transmitan yang penyebarannya tidak elastis pada sudut rendah.
 - Rekorder kedua merupakan rekorder *annular* untuk melewatkan elektron yang tidak menyebar dan mengumpulkan elektron difraksi.
3. Gambar secara simultan akan terbentuk dari masing-masing posisi penembakan pada spesimen berdasarkan transmitan elektron yang direkam masing-masing rekorder sesuai dengan kawat *scanning* pada kolom. Gambar tersebut selanjutnya ditampilkan pada dua tabung perekam *cathode-ray*. Setelah gambar terbentuk, penjelasan gambar akan diberikan oleh CRT *screen area* terhadap area yang dipindai jika terdapat spesimen didalamnya.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1. Diagram Penelitian Keseluruhan

Diagram alir penelitian untuk memproduksi hidrogen dan listrik secara fotoelektrokatalisis dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian keseluruhan

3.2. Alat dan Bahan Penelitian

Alat dan bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut.

Tabel 3.1 Alat dan Bahan yang Digunakan Pada Penelitian

Kegiatan	Alat	Bahan
Sintesis fotokatalis	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Beaker glass</i> 100 ml, 250 ml 2. Gelas ukur 3. Kaca arloji 4. Spatula 5. Pipet tetes 6. <i>Magnetic stirrer</i> 7. <i>DC Power Supply</i> ESCORT 6030SD 8. Amplas 1500 cc 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Titanium foil (99,6%, ketebalan 0,3 mm) 2. Elektroda platina 3. Akuades 4. NH₄F 5. Gliserol 6. HF 7. HNO₃
Uji kinerja fotokatalis	<ol style="list-style-type: none"> 1. PEC 2. Buret 50 ml 3. <i>Beaker glass</i> 250 ml 4. Nafion NR117, DuPont 5. Lampu merkuri PHILIPS HPL-N 250 W 6. <i>Magnetic stirrer</i> 7. <i>Gas chromatography</i> Shimadzu C-R6A Chromatopac 8. <i>Syringe</i> 1 ml 9. LED lamp 1,5 V 10. Multimeter 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Fotokatalis TiO₂ 2. NaOH 3. H₂SO₄ 4. Gliserol 5. Akuades 6. Kertas pH 7. Argon
Karakterisasi fotokatalis	<ol style="list-style-type: none"> 1. JEOL-6390A <i>Analytical Scanning Electron Microscope</i> dan JEOL EDS 2. Shimadzu XRD 7000 XRAY <i>DIFFRACTOMETER</i> 3. UV-Vis Spectrophotometer Shimadzu 2450 	-

3.3. Prosedur Penelitian

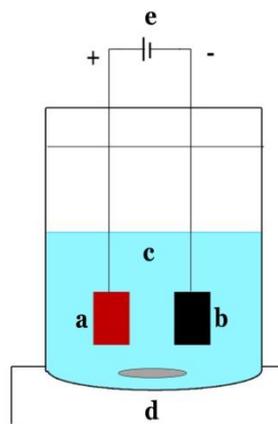
3.3.1. Sintesis Katalis

Sintesis fotokatalis dilakukan dengan metode anodisasi dengan merujuk beberapa penelitian yang telah ada (Mohapatra et al., 2007; Raja et al., 2007; Macak et al., 2008; El Ruby Mohamed and Rohani, 2009; Palmas et al., 2012). Logam titanium (99,6%, ketebalan 0,3 mm) yang digunakan berukuran 2 cm x 3 cm untuk uji karakterisasi dan 3,5 cm x 4,5 cm untuk uji kinerja katalis, masing-masing mengalami *pre-treatment* sebagai berikut.

1. Memperhalus permukaan titanium dengan amplas (1500 cc), kemudian dicuci dengan sabun hingga bersih.
2. Melakukan *chemical polishing* dengan larutan HF, HNO₃ dan H₂O dengan perbandingan volume masing-masing 1 : 3 : 6, selama 2 menit.
3. Membersihkan titanium dengan akuades dan mengeringkannya.

Elektrolit yang digunakan dalam penelitian ini adalah gliserol dengan kandungan air 1,2% volume yang diperoleh dari PT. Brataco. Dilakukan variasi komposisi NH₄F dalam elektrolit, yaitu 0,5 % massa dan 0,8% massa. Pada tiap-tiap komposisi NH₄F tersebut kandungan air dalam elektrolit divariasikan sebesar 5 %, 10 %, 25 % dan 50 % volume. Pencampuran elektrolit dilakukan dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 1 jam.

Dua elektroda digunakan dalam anodisasi seperti yang ditampilkan pada **Gambar 3.2**. Elektroda platina (Pt) dengan ketebalan 1 mm digunakan sebagai katoda, sementara titanium yang telah diberi perlakuan sebelumnya digunakan sebagai anoda. Jarak antara kedua elektroda dipertahankan sebesar 3,5 cm dalam semua eksperimen. Anodisasi dilakukan dalam *beaker glass* 100 ml yang berisi larutan elektrolit sebanyak 60 ml dan diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan pengadukan yang konstan. Sumber arus berasal dari DC *Power Supply* ESCORT 6030SD. Waktu anodisasi dipilih selama 2 jam dan potensial anodisasi sebesar 30 V berdasarkan pertimbangan kondisi optimum terbentuknya *nanotubes* (El Ruby Mohamed and Rohani, 2011; Lai and Sreekantan, 2011).

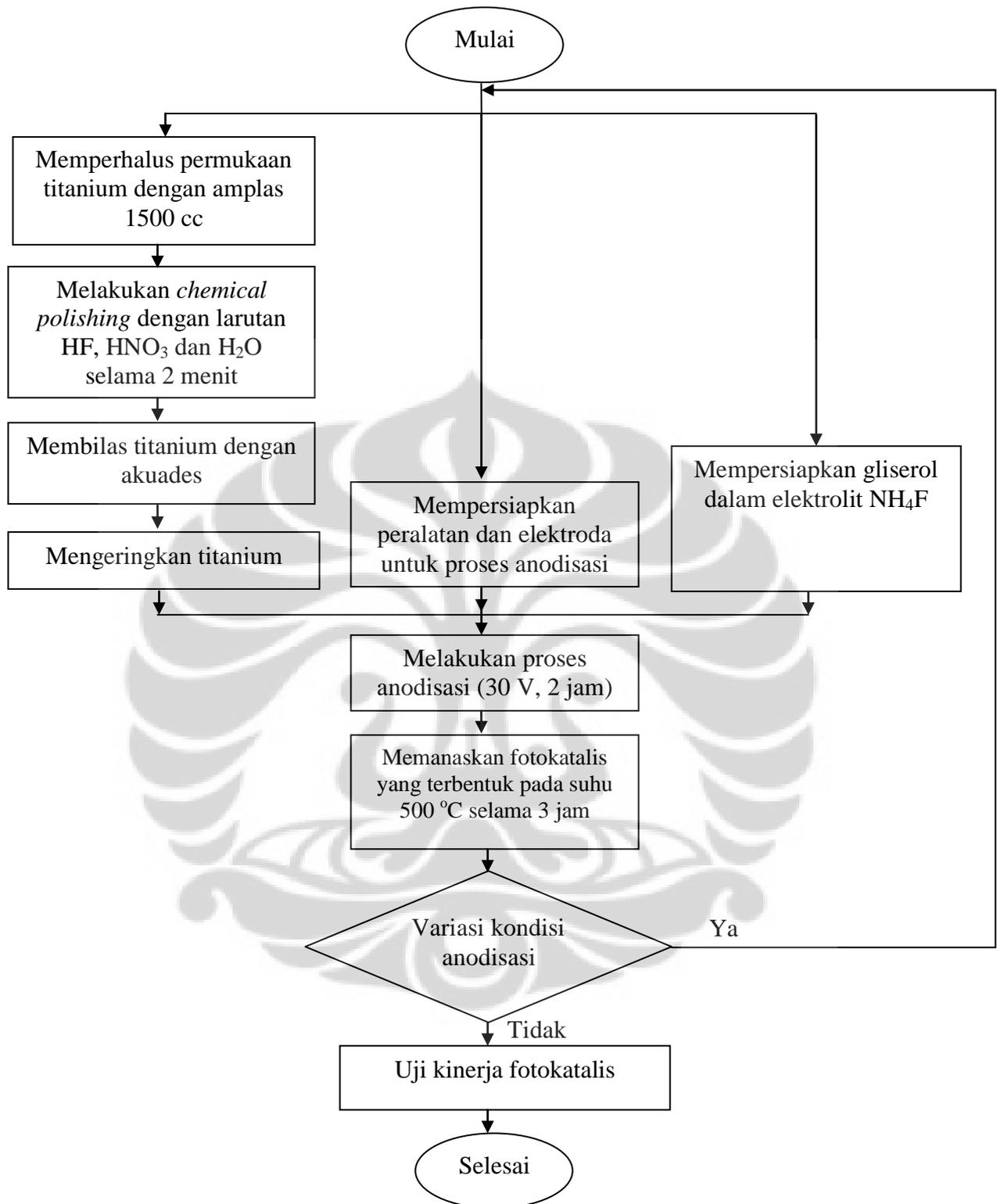


Keterangan:

- a. Anoda (Ti)
- b. Katoda (Pt)
- c. Elektrolit
- d. *Magnetic stirrer*
- e. *Power supply*

Gambar 3.2 Skema anodisasi Ti dengan katoda Pt

Lapisan film yang terbentuk dibilas dengan akuades, dikeringkan dan dipanaskan pada suhu 500 °C selama 3 jam dengan *cooling rate* 8 °C/menit. Titania *nanotubes* hasil anodisasi dipanaskan dalam *fixed bed reactor* yang dialiri campuran 10% gas H₂ dan sisanya argon, pada suhu 500 °C selama 3 jam untuk memberikan dopan C. Diagram alir dari proses anodisasi ini dapat dilihat pada **Gambar 3.3**.



Gambar 3.3 Diagram alir sintesis fotokatalis

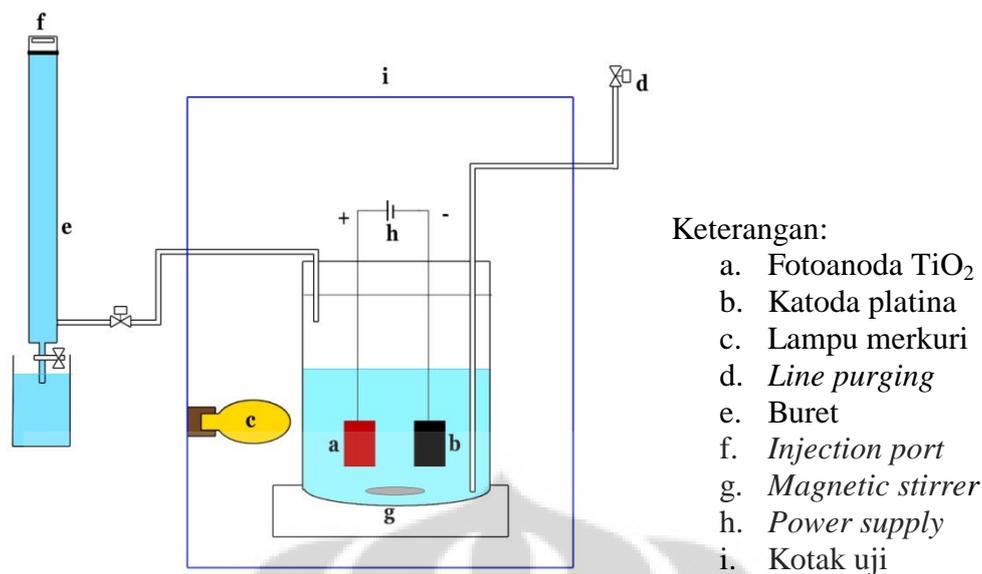
3.3.2. Karakterisasi Katalis

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

1. XRD untuk menentukan struktur dan komposisi kristal katalis.
2. SEM-EDS untuk analisis morfologi permukaan katalis dan ukuran partikel serta komposisi dopan dalam fotokatalis.
3. UV-Vis DRS untuk mengetahui daya absorpsi katalis dan menghitung *energi band* fotokatalis.

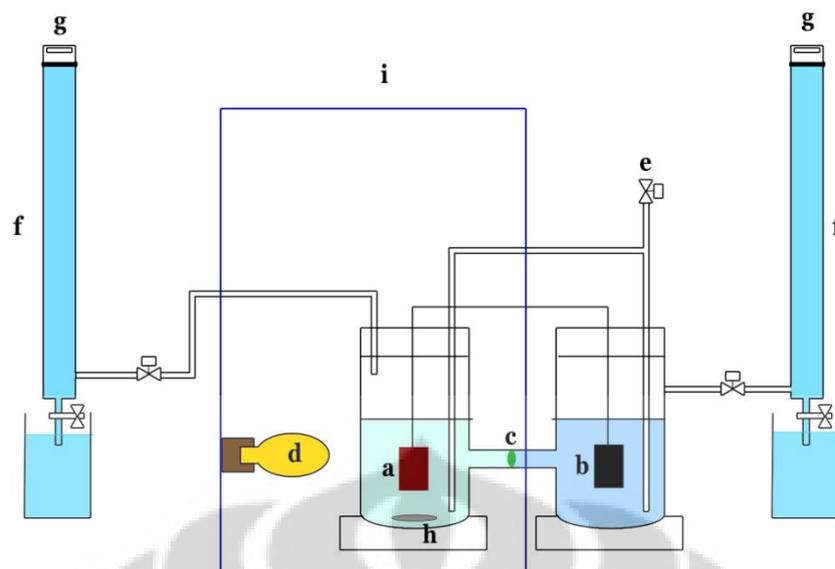
3.3.3. Uji Kinerja Fotokatalis

Kinerja fotokatalis diukur dari keaktifan memproduksi hidrogen di bawah sinar tampak dengan *sacrificial agent* berupa gliserol. Reaktor yang digunakan dalam uji kinerja fotokatalis berupa *photoelectrochemical cell* (PEC). Dua jenis PEC digunakan dalam penelitian ini, yaitu PEC 1 kompartemen dengan *external bias* dan PEC 2 kompartemen yang berbentuk H, dengan fotokatalis TiO₂ sebagai anoda dan platina sebagai katoda yang dipisahkan oleh membran penukar ion, Nafion NR117, DuPont, dengan *chemical bias*. Kompartemen fotoanoda berada dalam kotak uji yang dilengkapi *magnetic stirrer* dan lampu merkuri PHILIPS HPL-N 250 W sebagai sumber foton. Lampu yang digunakan dalam penelitian ini mengeluarkan gelombang cahaya yang berupa campuran antara sinar UV dan sinar tampak. Berdasarkan perhitungan yang dilakukan Valentina (2011) pada jenis lampu yang sama, diperoleh bahwa lampu merkuri yang digunakan terdiri dari 17,25 % sinar UV dan 82,75 % sinar tampak. Meskipun masih mengandung sinar UV lebih dari 10 %, komposisi sinar tampak pada lampu ini tetap dominan. Kompartemen yang berisi elektroda dihubungkan dengan buret 50 ml sebagai kolektor gas.



Gambar 3.4 Ilustrasi rangkaian PEC 1 kompartemen untuk uji kinerja fotokatalis

Pada PEC 1 kompartemen fotoanoda TiO₂ *nanotubes* dan katoda Pt berada dalam satu sel dengan elektrolit tertentu. Sistem PEC 1 kompartemen yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan elektrolit dengan daya hantar paling kecil, yaitu air dengan kandungan gliserol sebesar 10 % sebagai model limbah senyawa turunan biomassa. Digunakan *external bias* sebesar 0,5 V sebagai estimasi representatif nilai beda potensial awal yang dihasilkan dari sistem PEC 2 kompartemen karena adanya *chemical bias*.



Keterangan:

- a. Fotoanoda TiO_2
- b. Katoda platina
- c. Nafion NR117, DuPont
- d. Lampu merkuri
- e. *Line purging*
- f. Buret
- g. *Injection port*
- h. *Magnetic stirrer*
- i. Kotak uji

Gambar 3.5 Ilustrasi rangkaian PEC untuk uji kinerja fotokatalis

Pada PEC 2 kompartemen, *chemical bias* yang menjadi *driving force* mengalirnya elektron dari anoda ke katoda. Kompartemen sel fotoanoda berisi larutan elektrolit basa, 1 M NaOH, dan kompartemen sel katoda berisi larutan elektrolit asam, 1 M H_2SO_4 . 10 % volume gliserol ditambahkan ke dalam kompartemen sel fotoanoda sebagai *fuel* atau *sacrificial agent*. pH kedua kompartemen diukur sebelum dan setelah pengujian dilakukan.

Tidak ada variasi daya pada lampu merkuri yang digunakan. Intensitas lampu diukur pada dua bagian, yaitu pada bagian depan kompartemen sel fotoanoda yang langsung berhadapan dengan lampu dan bagian belakang sel yang menjauhi lampu, nilai intensitas cahaya yang terukur masing-masing adalah 10

$\mu\text{Ws cm}^{-2}$ dan $1 \mu\text{Ws cm}^{-2}$. Perubahan suhu selama reaksi berlangsung akan diukur dengan termokopel.

Sebelum reaksi berlangsung dilakukan uji kebocoran reaktor dan *purging* dengan mengalirkan gas argon bertekanan rendah selama 30 menit pada PEC 1 kompartemen dan masing-masing 10 menit pada PEC 2 kompartemen. Selanjutnya saat pengujian berlangsung gas yang terkumpul di buret akan diuji komposisinya dengan menggunakan *gas chromatography* Shimadzu C-R6A *Chromatopac*.

3.4. Variabel Penelitian

Dalam penelitian ini beberapa parameter pendukung keberhasilan terbentuknya *nanotubes* dan hidrogen dijadikan variabel kontrol dengan merujuk pada beberapa penelitian (Macak and Schmuki, 2006; Mohapatra et al., 2007; Macak et al., 2008; Antoniadou and Lianos, 2009; Afrozi, 2010; Anny, 2010; El Ruby Mohamed and Rohani, 2011; Lai and Sreekantan, 2011). Variabel kontrol tersebut antara lain:

1. *Pre-treatment* titanium dengan *chemical polishing* menggunakan larutan HF, HNO₃ dan H₂O dengan perbandingan volume 1 : 3 : 6.
2. Potensial anodisasi sebesar 30 V.
3. Pengadukan elektrolit organik selama 2 jam dengan *magnetic stirrer* berkecepatan konstan saat anodisasi.
4. *Post-treatment* katalis hasil anodisasi melalui pembilasan dengan akuades dan pengeringan katalis dengan udara.
5. Kalsinasi katalis selama 3 jam pada suhu 500 °C dengan *cooling rate* 8 °C/menit.
6. Komposisi gliserol dalam elektrolit untuk pengujian kinerja fotokatalis sebesar 10 % volume sebagai representatif limbah industri biodiesel.

Variabel yang terkait dalam penelitian ini adalah:

Tabel 3.2 Variabel yang Terkait dalam Penelitian

Varibel Bebas		Variabel Terikat
Parameter	Nilai	
Konsentrasi NH ₄ F dalam elektrolit	<ol style="list-style-type: none"> 0,5 % massa 0,8 % massa 	1. Diameter, tebal dinding dan panjang <i>tube</i>
Kandungan air dalam elektrolit organik	<ol style="list-style-type: none"> 5 % volume 10 % volume 25 % volume 50 % volume 	<ol style="list-style-type: none"> Diameter, tebal dan panjang <i>tube</i> Jumlah mol hidrogen yang dihasilkan
Jenis fotoanoda	<ol style="list-style-type: none"> TiO₂ <i>nanopartikel</i> TiO₂ <i>nanotube arrays</i> C-TiO₂ <i>nanotube arrays</i> 	Jumlah mol hidrogen yang dihasilkan

3.5. Teknik Pengolahan dan Analisis Data

Beberapa metode pengolahan dan analisis data yang digunakan disajikan pada **Tabel 3.3**, yang memuat berbagai jenis teknik pengambilan data, tujuan, data yang akan diperoleh dan cara mengolah data tersebut.

Tabel 3.3 Teknik Pengolahan dan Analisis Data

No.	Teknik Pengambilan Data	Tujuan	Data	Teknik Pengolahan Data
1.	SEM-EDS	Mengetahui morfologi permukaan dan komposisi suatu spesimen	<ol style="list-style-type: none"> 1. Hasil SEM katalis <i>nanotubes</i> dengan berbagai perbesaran. 2. Grafik analisis kualitatif EDS. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Hasil SEM menunjukkan diameter, tebal dan panjang <i>tube</i>. 2. Grafik dari analisis kualitatif EDS digunakan untuk mengetahui persentase unsur-unsur yang terkandung dalam sampel.
2.	XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	Menganalisis struktur kristal, menentukan rasio fasa <i>anatase</i> dan <i>rutile</i> serta ukuran partikel setiap fasa tersebut	Harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu	Fasa <i>rutile</i> dan <i>anatase</i> dihitung dengan Persamaan (2.21), ukuran kristal dihitung dengan Persamaan (2.22).
3.	UV-Vis DRS (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)	Penentuan nilai energi celah fotokatalis	Reflektansi dan panjang gelombang	Dengan membuat plot antara $F(R)$ pada Persamaan (2.23) dan (2.24) terhadap $h\nu$ dan ekstrapolasi daerah liniernya, maka dapat ditentukan nilai $h\nu$ pada $F(R) = 0$ yang merupakan nilai energi celah dari spesi pengabsorpsi.
5.	<i>Gas Chromatography</i> (GC)	Konsentrasi hidrogen	Area, suhu saat analisis, waktu.	Membuat kurva kalibrasi terlebih dahulu, kemudian mol hidrogen yang terbentuk dihitung (detail perhitungan lihat Lampiran A).

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Sintesis dan Karakterisasi Katalis

Reaksi yang terjadi pada anoda adalah pembentukan lapisan TiO₂, dikarenakan kereaktifan logam Ti yang sangat tinggi terhadap O₂, dengan reaksi keseluruhan (Bai et al., 2008),



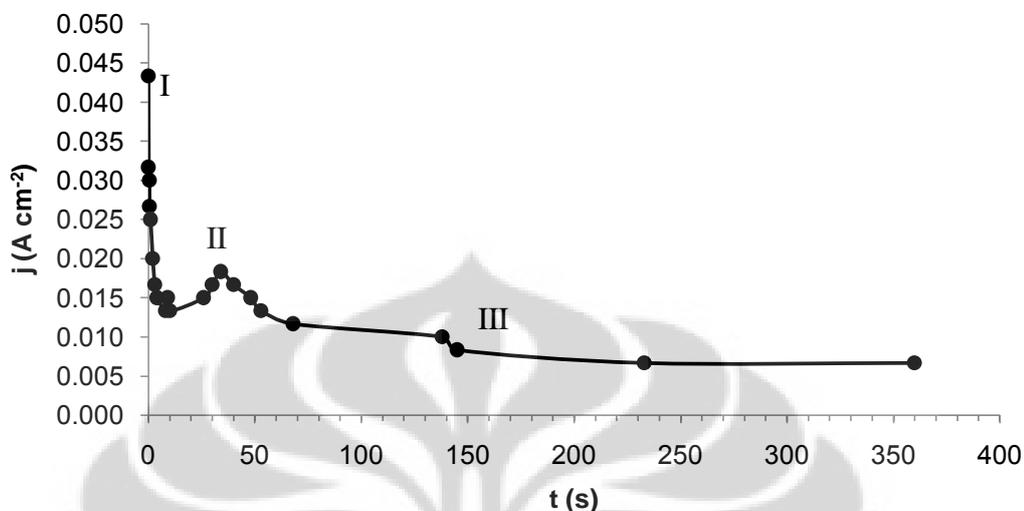
Pada **Gambar 4.1**, di awal anodisasi terjadi penurunan arus yang cukup signifikan. Terbentuknya lapisan oksida TiO₂ dari reaksi elektrokimia (Persamaan 4.1) menyebabkan turunnya potensial antara titanium dan elektrolit. Adanya kandungan air dalam elektrolit menyebabkan migrasi ion O₂⁻ ke interfasa Ti/TiO₂ yang menyebabkan terbentuknya lapisan batas (daerah I) (Roy et al., 2011).

Pada daerah II, terjadi peningkatan arus. Menurut Lai (2011), medan listrik yang tinggi di seluruh lapisan tipis akan menyebabkan disolusi medan listrik. Hal ini disertai dengan rusaknya lapisan pasif. Lubang-lubang kecil terbentuk di permukaan oksida karena polarisasi ikatan Ti-O yang dibantu oleh adanya medan listrik. Lubang kecil ini berkembang menjadi pori dengan ukuran dan kedalaman tertentu ketika bereaksi dengan ion F⁻ menjadi ion kompleks [TiF₆]²⁻ seperti pada Persamaan 4.2. Reaksi kimia ini oleh F⁻ (*chemical etching*) ini meningkatkan densitas arus seperti yang ditandai pada daerah II.



Pada daerah III, kesetimbangan dipertahankan seiring dengan meningkatnya waktu anodisasi sementara arus sedikit berkurang karena perubahan kedalaman pori pada lubang yang terbentuk. Pertumbuhan pori menurut Roy (2011) merupakan hasil kompetisi antara pembentukan oksida

secara elektrokimia dan disolusi kimia oleh ion F^- . Akibatnya, struktur *nanotubes* akan tumbuh ke atas.



Gambar 4.1 Pengamatan pola arus (j) yang terekam pada anodisasi dengan elektrolit gliserol 25 % kandungan air, 5 % massa NH_4F , 30 V

4.1.1. Pengaruh Kandungan Air dan Konsentrasi NH_4F terhadap Morfologi TiO_2 *Nanotubes*

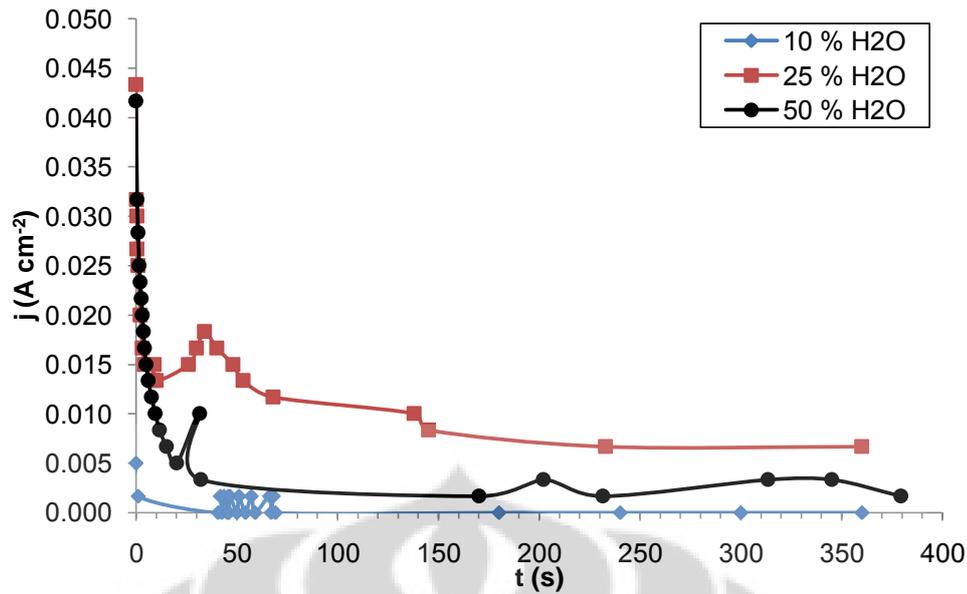
Ada beberapa parameter yang mempengaruhi morfologi TiO_2 *nanotube arrays*. Pembentukan TiO_2 *nanotube arrays* sangat dipengaruhi oleh jenis dan konsentrasi larutan elektrolit. Viskositas memiliki efek langsung terhadap difusi reaktan dan produk ke dan dari permukaan titania *nanotubes* sehingga sangatlah penting untuk mengontrol difusi saat sintesis TNTAs (El Ruby Mohamed and Rohani, 2011). Pengontrolan pertumbuhan *nanotubes* melalui viskositas dilakukan dengan penambahan senyawa organik pada elektrolit, yang dalam hal ini ditambahkan gliserol ($\eta = 945$ cP pada $25^\circ C$). Penggunaan elektrolit berbasis senyawa organik dapat menghasilkan *nanotubes* yang berdiameter lebih kecil dan memiliki *aspect ratio* yang lebih besar (Raja et al., 2007). Meskipun demikian, ada batasan di mana viskositas memiliki dampak buruk terhadap sintesis dan pertumbuhan *nanotubes*.

Dengan adanya elektrolit berbasis organik dalam sintesis titania *nanotube arrays*, jumlah kandungan air yang terkandung dalam elektrolit merupakan faktor penting yang mempengaruhi morfologi *nanotubes* yang dihasilkan. Beberapa peneliti (Raja et al., 2007; Macak et al., 2008; El Ruby Mohamed and Rohani, 2009) telah menginvestigasi pengaruh kandungan air terhadap morfologi *nanotubes*. Tanpa adanya air dalam elektrolit, proses anodisasi akan kekurangan ion H^+ dan besarnya viskositas dalam larutan hanya akan menyebabkan terbentuknya lapisan TiO_2 saja.

Selain kandungan air, konsentrasi F^- dalam elektrolit juga berpengaruh terhadap morfologi *nanotubes* (Macak et al., 2008; El Ruby Mohamed and Rohani, 2011). Tanpa adanya ion F^- , disolusi kimia yang menyebabkan terbentuknya pori tidak terjadi, sementara konsentrasi F^- yang tinggi dapat menghasilkan struktur *nanotubes* yang tidak homogen di sepanjang permukaan Ti (Macak et al., 2008).

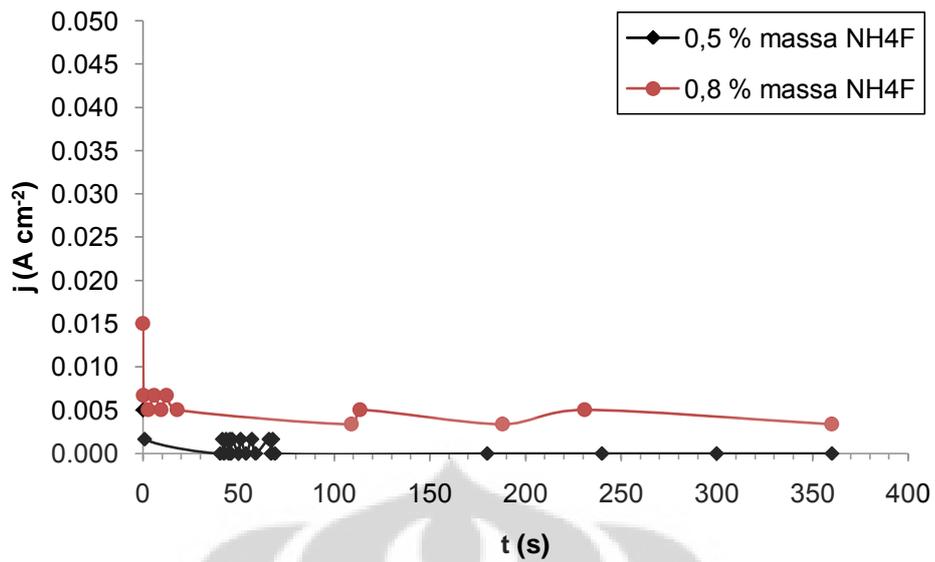
Fokus penelitian ini adalah menentukan kondisi optimum dan membandingkan pengaruh kandungan air dan konsentrasi F^- terhadap morfologi *nanotubes* yang dihasilkan. Anodisasi dilakukan dengan potensial 30 V selama 2 jam pada kecepatan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* yang dijaga konstan. Variasi kandungan air dalam penelitian ini adalah 5 %, 10 %, 25 %, dan 50 % volume, dan variasi konsentrasi NH_4F dalam elektrolit adalah 0,5 % dan 0,8 % massa.

Pada variasi kandungan air yang terkandung dalam elektrolit gliserol, puncak arus juga ditemui di awal anodisasi, meskipun nilainya tidak sama. Nilai arus di awal anodisasi ini tergantung seberapa besar *sweeping rate*, yang konsisten terhadap perbedaan besarnya *driving* pada transport ion selama *sweeping* (Macak et al., 2008).



Gambar 4.2 Pengamatan pola arus (j) saat anodisasi dengan variasi kandungan air 10 %, 25 %, 50 %, pada 5 % massa NH_4F

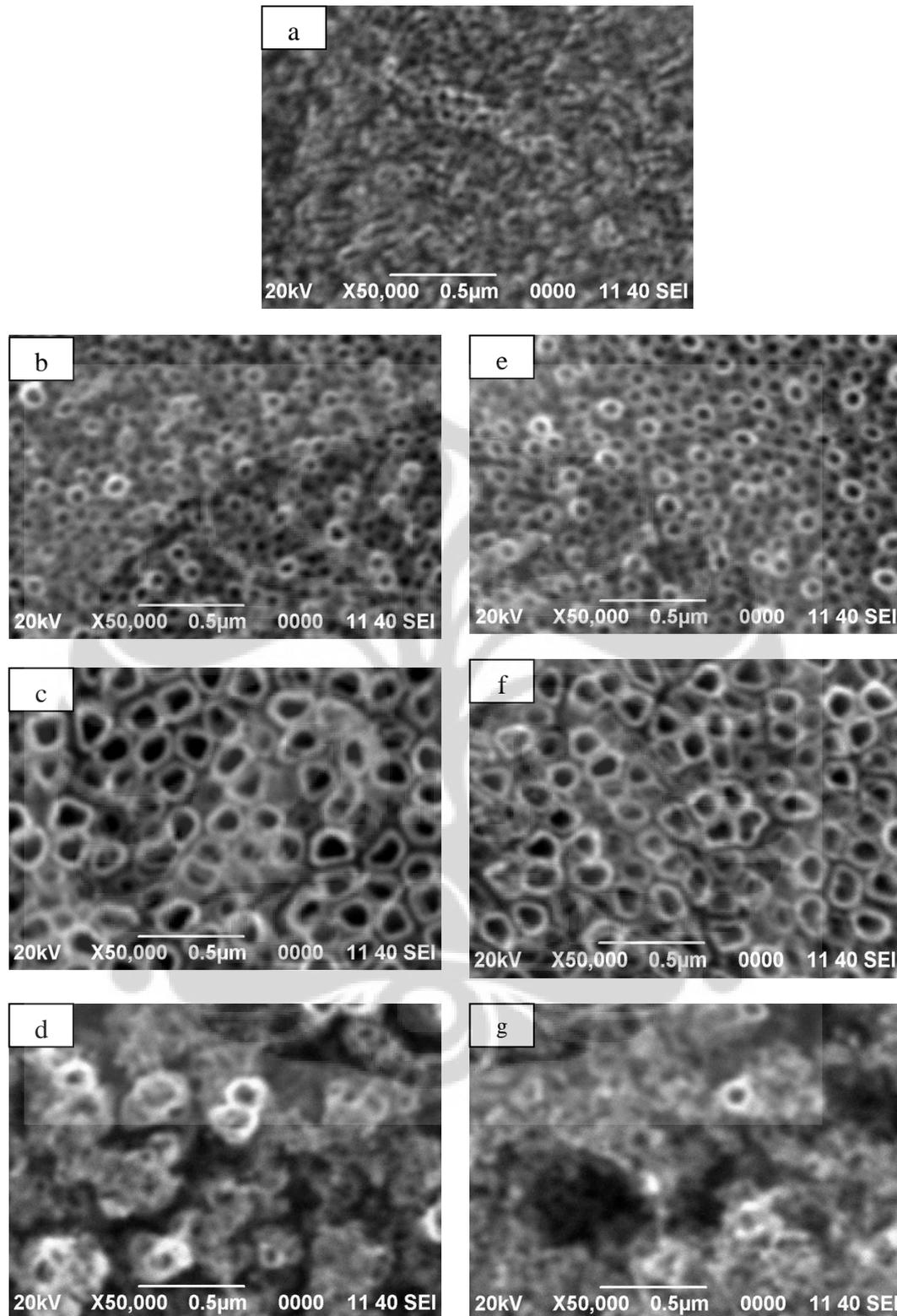
Gambar 4.3 menunjukkan dengan konsentrasi NH_4F yang lebih tinggi (0,8 % massa), densitas arus yang dihasilkan selama anodisasi juga semakin besar. Pada konsentrasi NH_4F yang lebih besar, penurunan arus terjadi lebih cepat untuk mencapai daerah II, dimana terjadi kenaikan arus. Cepat terbentuknya daerah II ini memperlihatkan peran F di dalam terbentuknya pori. Jika dibandingkan dengan pola arus pada konsentrasi 0,5 % massa NH_4F dengan kandungan air yang sama (10 %), terlihat bahwa arus awal yang dihasilkan pada saat anodisasi berlangsung lebih tinggi pada konsentrasi NH_4F 0,8 %. Dapat diprediksi diameter *nanotubes* yang dihasilkan pada konsentrasi NH_4F yang lebih tinggi, lebih besar pada kandungan air yang sama.



Gambar 4.3 Pengamatan pola arus saat anodisasi dengan variasi konsentrasi NH_4F : 0,5 dan 0,8 % massa dalam elektrolit gliserol 10 % kandungan air

Penambahan air ternyata penting dalam membentuk struktur nanotubular.

Gambar 4.4 memperlihatkan hasil SEM TiO_2 *nanotubes* dengan variasi kandungan air pada elektrolit.



Gambar 4.4 Hasil SEM TNTAs dari 0,5 % massa NH_4F dengan kandungan air (a) 5 %, (b) 10 %, (c) 25 %, (d) 50 % volume, dan pada 0,8 % massa NH_4F dengan kandungan air (e) 10 %, (f) 25 %, (g) 50 %

Tabel 4.1 Efek kandungan air dan konsentrasi NH_4F terhadap morfologi TNTAs

Kandungan air (%)	ID ^a (nm)		Tebal dinding ^a (nm)		Keterangan	
	0,5 % ^b	0,8 % ^b	0,5 % ^b	0,8 % ^b	0,5 % ^b	0,8 % ^b
5	27	-	20	-	seragam	seragam
10	38	41	18	28	seragam	seragam
25	103	80	24	30	seragam	seragam
50	71	68	28	30	tidak seragam	tidak seragam

^aID (*inner diameter*) dan tebal dinding rata-rata

^b0,5 % massa dan 0,8 % massa NH_4F

Peningkatan kandungan air pada elektrolit dari 5 % hingga 25 % volume menyebabkan terbentuknya *tubes* yang berdiameter lebih besar. Pada kandungan air 50 %, diameter *tubes* berkurang. Meningkatnya diameter dalam kandungan air dari 5 hingga 25 % terjadi karena adanya kompetisi antara pertumbuhan *tubes* pada bagian bawah dan disolusi kimia di bagian atas *nanotubes*. Kedua proses ini, menurut El Ruby Mohamed (2009) dipengaruhi oleh viskositas elektrolit dan laju difusi ion.

Pada kandungan air yang rendah, viskositas menjadi begitu tinggi, akibatnya terjadi gradien konsentrasi H^+ pada bagian bawah dan atas *nanotubes*. Konsentrasi H^+ yang lebih tinggi pada bagian bawah meningkatkan laju oksidasi, sementara konsentrasi H^+ yang rendah pada bagian atas mengurangi laju disolusi pada dinding *nanotubes*. Pada saat yang bersamaan, laju difusi $[\text{TiF}_6]^{2-}$ menjadi terbatas. Gradien pH menjadi berkurang dengan meningkatnya kandungan air dalam elektrolit gliserol yang menyebabkan terbentuknya diameter *nanotubes* yang lebih besar. Kompetisi antara dua proses tersebut mencapai nilai optimum pada kandungan air 25 % volume.

Jika dikaitkan dengan pembacaan pola arus selama proses anodisasi (Gambar 4.2), terlihat bahwa pola arus yang dihasilkan pada saat sintesis katalis dengan kandungan air yang berbeda sama, hanya saja nilainya berbeda. Arus yang dihasilkan pada anodisasi katalis dengan kandungan air 25 % paling besar, diikuti arus yang dihasilkan pada anodisasi dengan kandungan air 50 % dan terakhir 10 %. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan air berkontribusi cukup besar untuk menyebabkan terjadinya disolusi kimia, yang dalam penelitian ini optimal pada

elektrolit dengan kandungan air 25 %, yang sesuai dengan hasil SEM dimana pada kondisi ini diperoleh *nanotubes* dengan diameter 103 nm (pada 0,5 % massa NH_4F).

Fenomena yang serupa terjadi pada konsentrasi NH_4F sebesar 8 % massa. Pada hasil SEM di **Gambar 4.4**, terlihat bahwa pada konsentrasi F^- yang lebih besar pun, peningkatan kandungan air dalam elektrolit akan menghasilkan diameter yang lebih besar dan mencapai nilai optimal pada kandungan air sebesar 25 % volume.

Hasil SEM memperlihatkan bahwa diameter *tube* tidak mengalami perubahan signifikan dengan meningkatnya konsentrasi F^- pada kondisi yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa meskipun secara mikroskopik pada konsentrasi F^- yang lebih tinggi (0,8 % massa) arus yang dihasilkan selama proses anodisasi lebih besar, peningkatan konsentrasi F^- tidak terlalu berdampak signifikan secara terhadap diameter *tubes*. Maka, dapat disimpulkan bahwa pada peningkatan konsentrasi dari 0,5 % hingga 0,8 % massa NH_4F , pengaruh kandungan air terhadap morfologi *nanotubes* yang dihasilkan lebih dominan daripada pengaruh konsentrasi NH_4F , dalam penelitian ini kandungan air yang menghasilkan morfologi dengan diameter optimum adalah 25 % volume.

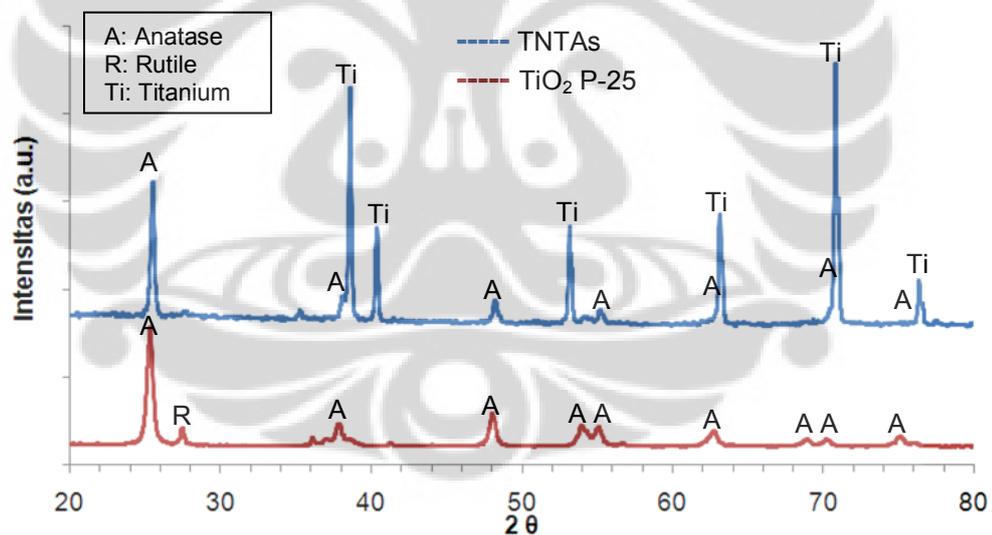
Hasil EDS untuk fotokatalis TiO_2 *nanotube arrays* dengan komposisi kandungan air yang berbeda pada elektrolit pada Tabel 4.2 menunjukkan bahwa tidak ada unsur lain yang terbentuk pada permukaan logam Ti yang dianodisasi selain Ti dan O, dengan perbandingan % massa Ti terhadap O adalah 3 : 1. Hal ini menunjukkan bahwa *post-treatment* yang dilakukan terhadap katalis setelah disintesis melalui proses anodisasi berhasil, sehingga tidak terdeteksi unsur C, F, dan N pada katalis.

Tabel 4.2 Hasil EDS TNTAs dengan Variasi Kandungan Air Pada Elektrolit

Fotokatalis	% massa	
	Ti	O
TNTAs 5 % H ₂ O	77,93	22,07
TNTAs 10 % H ₂ O	74,64	25,36
TNTAs 25 % H ₂ O	75,45	24,55

4.1.2. Struktur Kristal Katalis

Untuk mengetahui struktur kristal dari katalis yang telah dibuat, dilakukan karakterisasi XRD. Berikut ini adalah hasil karakterisasi XRD untuk katalis TNTAs dengan kandungan air 25 %.



Gambar 4.5 Spektra XRD pada katalis TNTAs yang dihasilkan dari anodisasi Ti pada elektrolit gliserol 25 % kandungan air dibandingkan dengan TiO₂ P-25

Pada katalis TNTAs, terlihat puncak-puncak di 2θ pada $25,4^\circ$, $38,0^\circ$, $48,1^\circ$, $55,1^\circ$, $63,1^\circ$, $70,3^\circ$, $76,0^\circ$ yang merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (211), (204), (220), (301) dari anatase TiO₂. Puncak Ti muncul di 2θ pada $38,5^\circ$, $40,3^\circ$, $53,1^\circ$, $63,0^\circ$, $70,7^\circ$, $76,3^\circ$ yang merupakan difraksi dari bidang (002), (101), (102), (110), (103), (112) dari Ti.

Ukuran kristal TiO₂ *nanotubes* dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer, yaitu sebesar 33 nm dengan 100 % rasio anatase. Menurut El Ruby Mohamed (2009) TiO₂ *nanotube arrays* yang telah dianodisasi (*as-anodized*) masih amorf. Dengan melakukan kalsinasi, struktur TiO₂ *nanotube arrays* akan terkonversi menjadi fasa kristalin, baik *rutile* maupun *anatase*, tergantung pada suhu kalsinasi. Dalam penelitiannya, Li (2009) menyebutkan bahwa *as-prepared nanotube arrays* sebelum dikalsinasi berfasa amorf dan akan berubah menjadi fasa *anatase* pada suhu di atas 400 °C. Pada sampel ini katalis dipanaskan pada suhu 500 °C selama 3 jam. Suhu kalsinasi ini cukup baik karena menghasilkan TNTAs dengan struktur kristal yang terdiri dari 100 % *anatase*. Suhu yang lebih tinggi lagi dapat membuat *anatase* berubah menjadi *rutile* karena *rutile* terbentuk lebih stabil pada suhu tinggi (Mor et al., 2006). Pada suhu 600 °C, fasa *rutile* ditemukan dalam struktur kristal TNTAs (Li et al., 2009a). Dapat dikatakan kalsinasi pada suhu 500 °C selama 3 jam merupakan kondisi optimum, jika suhu atau waktu kalsinasi dinaikkan lagi, diperkirakan fasa *rutile* akan terbentuk.

Jika dibandingkan dengan TiO₂ nanopartikel P-25, spektra XRD yang dihasilkan banyak menghasilkan *peak* yang lebih runcing, yang menunjukkan partikel yang lebih kristalin, dan ukuran kristal yang lebih besar. Selain itu, pada TiO₂ P-25 masih terdapat fasa *rutile* sementara TNTAs pada penelitian ini mengandung 100 % struktur kristal *anatase*. Hal ini dapat disebabkan oleh suhu kalsinasi yang cukup tinggi dan cukup lama tetapi belum melewati batas terbentuknya *rutile*, suhu yang cukup tinggi menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar.

Tabel 4.3 Ukuran Kristal dan Fraksi *Anatase* pada TNTAs

Katalis	Anatase (% massa)	Ukuran kristal (nm)	
		Anatase	Rutile
TiO ₂ P-25 ^a	79,23	20	23
TNTAs	100	33	-

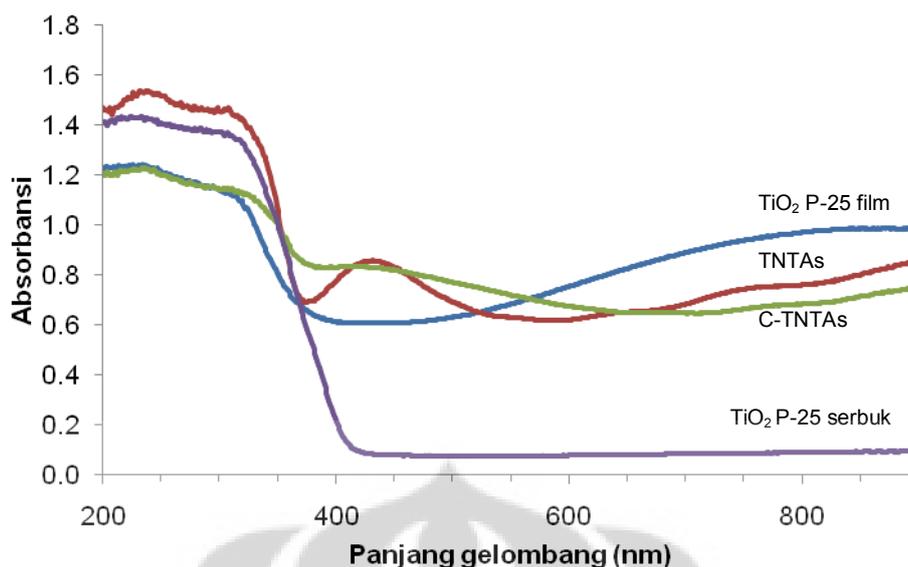
^a(Slamet et al., 2005)

4.1.3. *Band Gap Energy TiO₂ Nanotubes*

TiO₂ memiliki *band gap energy* yang besar, TiO₂ nanopartikel P-25 diketahui memiliki *band gap energy* sebesar 3,28 eV (Slamet et al., 2005), sehingga TiO₂ hanya aktif terhadap sinar yang setara dengan panjang gelombang sinar UV-A. Meskipun demikian, cahaya matahari hanya terdiri dari 4 - 5 % UV dari keseluruhan spektrum (Mohapatra et al., 2007). Maka, modifikasi TiO₂ *nanotubes* sangat penting dilakukan agar keseluruhan spektrum cahaya matahari dapat digunakan secara efisien.

Pada penelitian ini TiO₂ *nanotubes* yang disintesis diberikan perlakuan termal. Hasil anodisasi titania pada elektrolit organik gliserol dikeringkan dan dipanaskan dengan 20 % gas hidrogen dalam argon pada suhu 500 °C selama 3 jam. Hidrogen akan mereduksi gliserol yang masih melekat pada permukaan plat Ti sehingga karbon akan tersusup pada struktur kristal TiO₂. Menurut Park (2005), konsentrasi karbon yang didopankan dapat diatur dengan cara mengontrol suhu pada saat dilakukannya perlakuan termal. Perlakuan termal tidak merusak struktur TiO₂ *nanotube arrays*. Sebagai tambahan, perubahan warna pada *nanotube arrays* yang disusupkan karbon menunjukkan adanya efek dari respon optik katalis pada jangkauan panjang gelombang sinar tampak (Park et al., 2005).

Nilai *band gap energy* C-TiO₂ *nanotube arrays* diketahui melalui karakterisasi UV-Vis DRS. Nilai absorbansi terhadap panjang gelombang dari karakterisasi ini dapat dilihat pada **Gambar 4.6**. Terlihat bahwa absorbansi C-TNTAs film lebih kuat daripada TNTAs, TiO₂ P-25 film dan TiO₂ P-25 serbuk pada panjang gelombang lebih besar dari 400 nm.



Gambar 4.6 Nilai absorbansi terhadap panjang gelombang hasil karakterisasi UV-Vis DRS pada TNTAs

Terlihat dari Gambar 4.6 di atas, pada jangkauan panjang gelombang sinar tampak, respon fotokatalis TNTAs lebih baik daripada TiO₂ P-25 film, dan respon fotokatalis C-TNTAs lebih baik daripada TNTAs. Hal ini menunjukkan bahwa fotokatalis C-TNTAs memberikan respon terhadap sinar tampak yang paling baik. Sementara itu, terdapat perbedaan absorbansi antara fotokatalis yang disintesis dalam bentuk serbuk dengan fotokatalis dalam bentuk film. Fotokatalis TiO₂ P-25 serbuk lebih kurang responsif terhadap sinar tampak dibanding fotokatalis TiO₂ P-25 film. Hal ini mungkin disebabkan oleh ketebalan (tinggi) partikel yang berbeda.

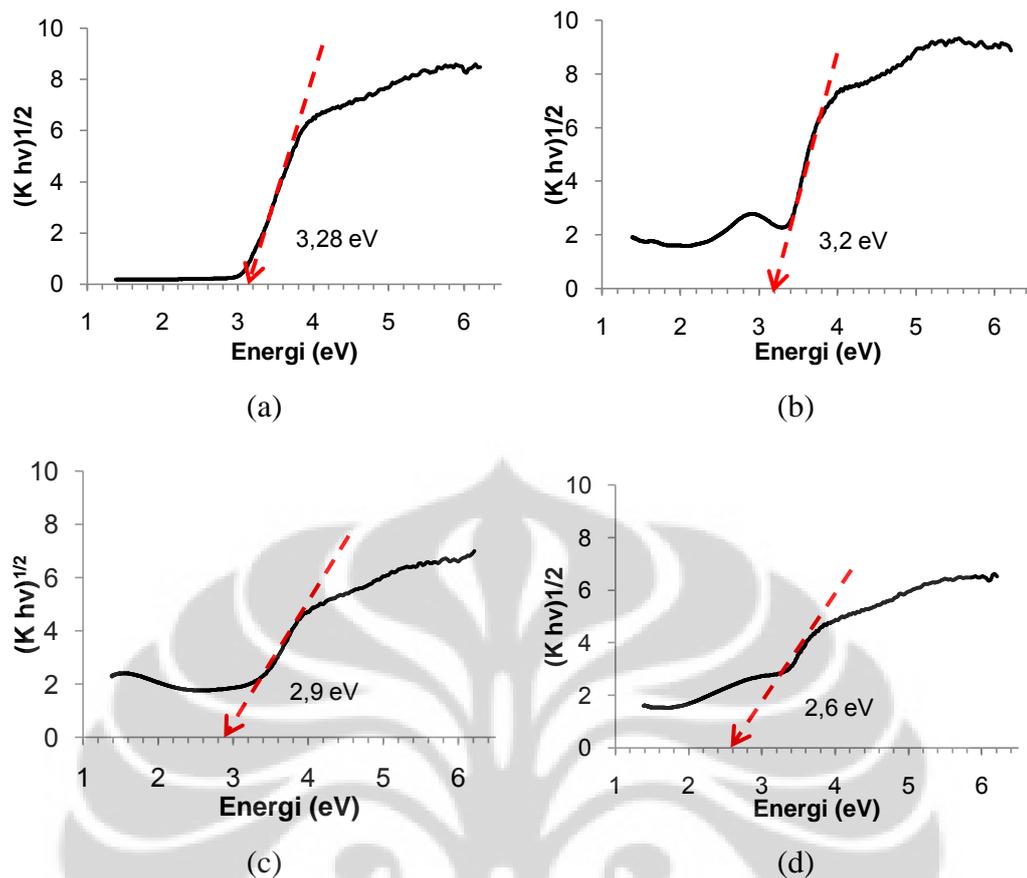
Dengan menggunakan persamaan Kubelka-Munk yang merupakan simplifikasi dari persamaan Tauc, dapat dibuat plot pada grafik antara $(K/h\nu)^n$ dan $h\nu$ ($n = 0,5$ untuk transisi tidak langsung dan $n = 2$ untuk transisi langsung). Nilai *band gap energy* dari plot ini dapat diketahui dengan perpanjangan garis dari *slope* maksimum pada kurva di sumbu-x. Pada perhitungan ini, *indirect band gap* untuk C-TiO₂ *nanotube arrays* (C-TNTAs) adalah sekitar 2,6 eV.

Pada penelitian yang dilakukan Mohapatra (2007), *band gap energy* C-TNTAs turun hingga 2,2 eV. Hasil analisis *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) pada penelitian tersebut memperlihatkan adanya *peak* pada 285,7 dan 287,1 eV, yang merupakan *peak* dari karbon grafit dan dopan karbon dalam TiO₂,

presentasi dopan karbon dalam matriks TiO_2 adalah 63 % dari total karbon yang terdapat dalam katalis.

Beberapa cara dapat dilakukan untuk mengontrol jumlah dopan karbon dalam TiO_2 . Jumlah dopan non-logam dapat dikontrol dari sumber pemberi dopan. Jumlah dopan N dalam TNTAs dapat dikontrol dari lamanya perlakuan N-plasma (Liu et al., 2011), dalam penelitian ini jumlah C dapat juga dikontrol dari lamanya perlakuan yang diberikan saat sintesis TNTAs dalam elektrolit organik gliserol. Perlakuan panas saat kalsinasi juga dapat mengontrol konsentrasi C (Park et al., 2005).

Perbedaan antara besarnya *band gap energy* C-TNTAs ini dapat disebabkan oleh bedanya elektrolit organik dan *treatment* yang dilakukan untuk mensintesis C-TNTAs. Mohapatra (2007) menggunakan etilen glikol (etana-1,2-diol) dengan kandungan air 10 %, sementara pada penelitian ini digunakan gliserol (1,2,3-propanatriol) sebagai elektrolit organik dengan kandungan air sebesar 25 %. Dengan dengan jumlah gugus alkohol yang lebih sedikit pada molekul etilen glikol, H_2 lebih mudah mereduksi gugus tersebut sehingga lebih banyak C yang terdopan dalam TNTAs dan nilai *band gap energy* yang diperoleh menjadi lebih kecil.



Gambar 4.7 Plot Tauc dari (a) TiO₂ P-25 serbuk, (b) TiO₂ P-25 film, (c) TNTAs, dan (d) C-TNTAs

Pada TNTAs yang disintesis dengan komposisi elektrolit yang sama namun tanpa mengalami kalsinasi dengan hidrogen, nilai *band gap energy* yang diperoleh lebih tinggi, yaitu sekitar 2,8 eV. Hal ini menunjukkan pentingnya peran hidrogen sebagai reduktor yang memotong-motong rantai panjang karbon pada gliserol untuk menyusupkan karbon ke dalam struktur kristal TiO₂.

Pada TiO₂ yang didopankan, atom O disubstitusi oleh atom lain, dalam hal ini karbon. Substitusi ini menghasilkan campuran orbital C2p dan O2p yang menyebabkan naiknya pita valensi, sementara posisi dari pita konduksi tetap sehingga *band gap* TiO₂ menjadi lebih kecil (Park et al., 2005). Dengan nilai *band gap* yang lebih kecil, maka TiO₂ akan lebih responsif ke arah panjang gelombang sinar tampak.

Tabel 4.4 Perbandingan Nilai *Band Gap Energy* pada Katalis TiO₂ P-25 serbuk, TiO₂ P-25 film, TNTAs, dan C-TNTAs

Katalis	Ukuran kristal ^a (nm)	<i>Band gap energy</i> (eV)
TiO ₂ P-25 serbuk ^b	20	3,28
TiO ₂ P-25 film	-	3,2
TNTAs	33	2,9
C-TNTAs	-	2,6

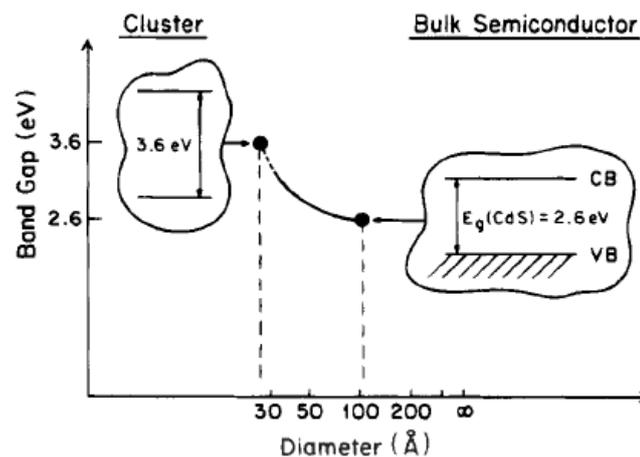
^aukuran kristal fasa *anatase*

^b(Slamet et al., 2005)

Dari, nilai *band gap* pada TiO₂ *nanotube arrays* jauh lebih kecil dibandingkan dengan TiO₂ nanopartikel. Hal ini menunjukkan bahwa proses sintesis TiO₂ dengan cara anodisasi efektif untuk membentuk struktur TiO₂ *nanotube* yang rapi seperti matriks yang aktif di bawah sinar tampak.

Jika membandingkan nilai *band gap energy* pada TiO₂ P-25 nanopartikel dengan TNTAs, terlihat perbedaan yang cukup signifikan, dimana 3,28 eV pada TiO₂ P-25 dan 2,9 eV pada TNTAs. Besarnya perbedaan *band gap energy* ini dapat disebabkan oleh ukuran kristal TiO₂. Menurut Linsebigler (1995), *quantum size effects* (QSE) dapat terjadi pada partikel semikonduktor, umumnya pada rentang ukuran 10 – 100 Å (partikel Q).

Anomali ini meningkat ketika ukuran partikel semikonduktor dapat dibandingkan dengan panjang gelombang de Broglie. Rentang ukuran yang mengalami QSE tergantung dari massa efektif partikel Q. Elektron dan *hole* yang dihasilkan tidak mengalami delokalisasi elektronik dalam *bulk* semikonduktor yang memiliki pita konduksi dan pita valensi. Sebagai gantinya, batasan ini menghasilkan kuantisasi keadaan elektronik diskret dan meningkatkan *band gap* efektif semikonduktor. **Gambar 4.8** menunjukkan QSE pada *band gap* semikonduktor CdS. QSE ini yang mungkin terjadi pada fenomena dimana *band gap* TNTAs dengan ukuran 33 nm lebih kecil daripada TiO₂ P-25 dengan ukuran kristal 20 nm.



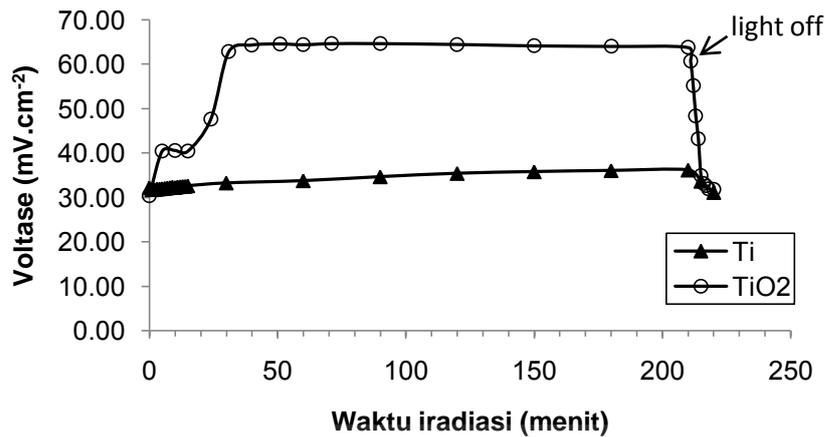
Gambar 4.8 *Quantum size effect* pada *band gap* semikonduktor CdS

(Linsebigler et al., 1995)

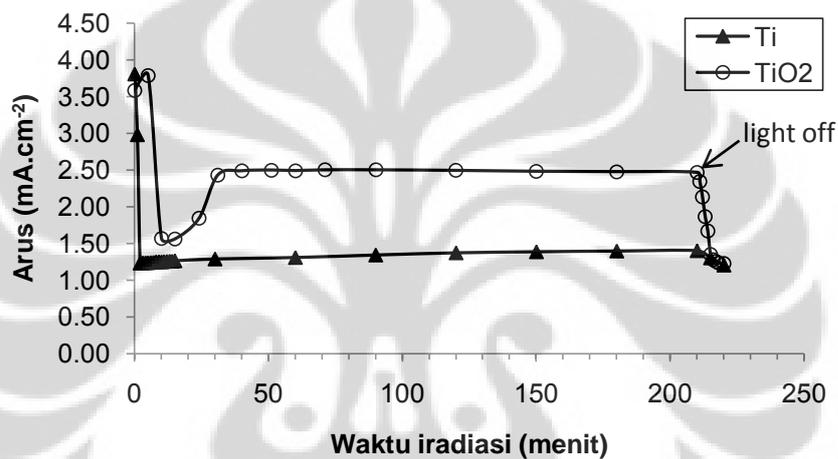
4.2. Uji Kinerja Fotokatalis

4.2.1. Pengujian Kinerja Fotokatalis dalam Produksi Listrik

Pengujian kinerja fotokatalis dalam menghasilkan listrik dilakukan pada PEC 2 kompartemen berbentuk H dengan menggunakan katalis TNTAs yang disintesis dari elektrolit gliserol dengan kandungan air 10 % volume, 0,5 % massa NH_4F , 30 V selama 2 jam. pH larutan pada kompartemen anoda adalah 1 dan pada kompartemen katoda pH larutan adalah 12 dan selama 4,5 jam iradiasi pH larutan pada kompartemen anoda tetap sementara pada kompartemen katoda pH menurun menjadi 11. Penurunan nilai pH menunjukkan meningkatnya konsentrasi H^+ pada kompartemen katoda. Sementara itu elektron yang dihasilkan dari eksitasi semikonduktor TiO_2 akibat diiluminasi cahaya mengalir dari fotoanoda ke katoda yang dibuktikan dari Gambar 4.9.



(a)



(b)

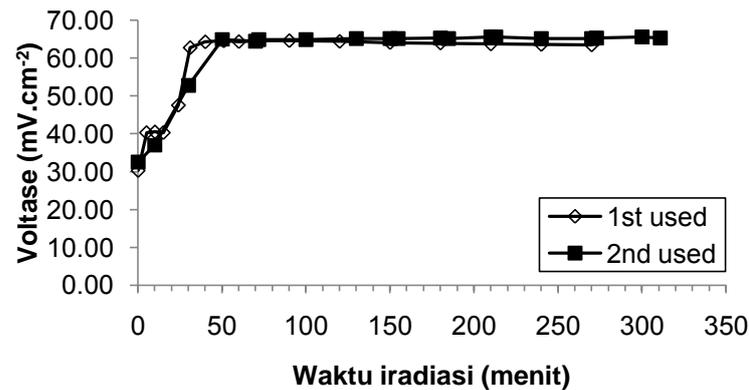
Gambar 4.9 Pola (a) voltase dan (b) arus terhadap pengaruh jenis anoda: titanium dan TiO₂, untuk produksi listrik dari gliserol 10 % pada PEC

Gambar 4.9 di atas menunjukkan bahwa elektron yang dihasilkan dari reaksi fotokatalisis dengan menggunakan semikonduktor TiO₂ cukup besar jika dibandingkan dengan penggunaan titanium. Hal ini juga membuktikan sistem PEC yang menggunakan *chemical bias* bekerja dalam menghasilkan dan mengalirkan elektron ke katoda. Selisih pH awal adalah sekitar 11 dan berdasarkan persamaan $\Delta V = 0,059 \Delta \text{pH}$ (Bak et al., 2002), potensial yang dapat dihasilkan adalah sekitar 0,6. Nilai beda potensial awal pada masing-masing anoda yang digunakan cukup representatif dengan hasil perhitungan ini, yaitu 0,507 V dan 0,478 V masing-masing pada anoda Ti dan TiO₂. Seiring dengan bertambahnya waktu iradiasi penambahan elektron sangat sedikit pada anoda Ti,

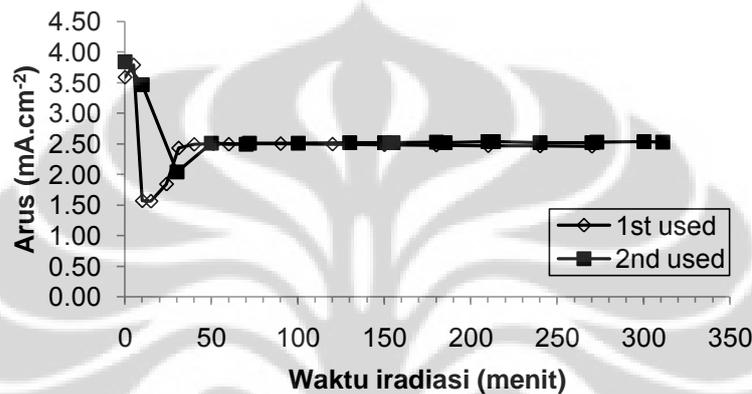
pada 4,5 jam waktu iradiasi beda potensial yang terukur hanya bertambah sebesar 0,07 V, sementara pada anoda TiO₂ beda potensial bertambah dengan pesat di menit-menit awal waktu iradiasi dengan mulai mencapai keadaan *steady* di 1,0 V. Ketika pencahayaan lampu merkuri dimatikan, pembacaan arus dan voltase pada anoda TiO₂ menurun dengan drastis, sementara pada anoda Ti, meskipun terjadi penurunan, tidak terlalu signifikan. Hal ini membuktikan bahwa pada anoda TiO₂, reaksi fotokatalisis terjadi, dimana terbentuk elektron dan *hole*.

Surface area TiO₂ *nanotube arrays* sangat besar sehingga konsumsi *hole* terjadi pada laju yang cepat. Pada anoda TiO₂ di Gambar 4.9, nilai arus di menit-menit awal iradiasi menurun dengan cepat. Penurunan arus yang sangat cepat ini diperkirakan terjadi karena laju pengisian *electron trap sites* yang cepat. Arus kemudian meningkat perlahan karena adanya kompetisi antara *trap sites* yang tersisa dengan pusat rekombinasi. Ketika semua *electron trap sites* terisi penuh, arus mencapai kesetimbangan (Liu et al., 2009).

Penggunaan katalis yang sama untuk kedua kalinya tidak begitu berpengaruh terhadap elektron yang dihasilkan. Dari **Gambar 4.10** terlihat bahwa pola beda potensial yang sama pada fotoanoda yang digunakan pertama dan kedua kalinya. Hal ini menunjukkan bahwa fotoanoda yang sama dapat digunakan untuk kedua kalinya tanpa mengurangi performanya.



(a)



(b)

Gambar 4.10 Pola (a) voltase dan (b) arus terhadap pengaruh anoda: pertama kali digunakan dan kedua kali digunakan, untuk produksi listrik dari gliserol 10 % pada PEC

Meskipun demikian, dari hasil analisis *gas chromatography* hidrogen belum dapat dihasilkan pada sistem ini. Diperlukan pendalaman literatur dan penelitian lebih lanjut untuk mengoptimasi kinerja membran proton yang digunakan agar proton yang dihasilkan dari oksidasi oleh *hole* dan $\text{OH}\cdot$ dapat melewati membran menuju katoda untuk direduksi menjadi molekul hidrogen.

4.2.2. Pengujian Kinerja Fotokatalis dalam Produksi Hidrogen

Pengujian kinerja katalis dalam memproduksi hidrogen dilakukan dalam PEC 1 kompartemen. Hampir sama seperti PEC 2 kompartemen berbentuk H yang telah dijelaskan sebelumnya, pada PEC 1 kompartemen dibutuhkan suatu fotoanoda, katoda, sumber foton, dan elektrolit. Penggunaan *fuel* (senyawa organik yang terlarut seperti gliserol) dengan menggunakan energi bebas foton

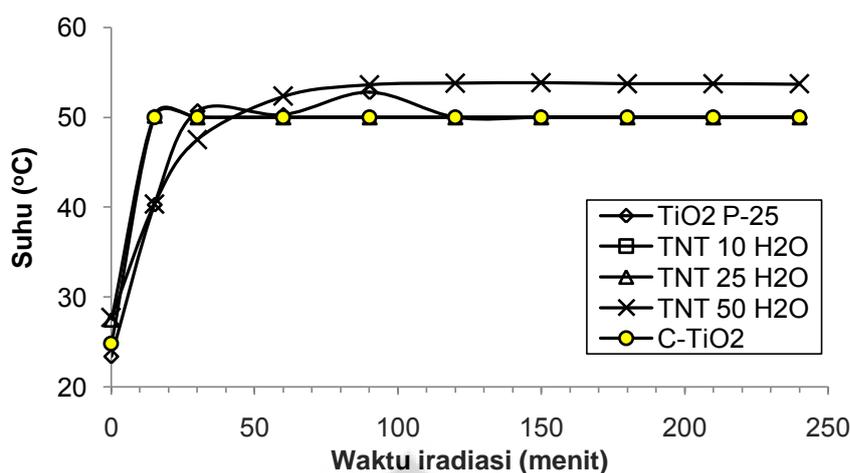
dapat menghasilkan energi listrik dan hidrogen (Antoniadou et al., 2010). Penambahan NaOH dalam larutan yang digunakan dapat meningkatkan kinerja elektroda, karena ion OH^- yang dihasilkan dari ionisasi NaOH dapat menjadi sumber radikal $\text{OH}\cdot$ yang dapat mengoksidasi senyawa organik. Penggunaan *external bias* sebesar 0,6 V pada sistem yang sama dapat mendegradasi senyawa organik metil orange hingga 90,6 % pada waktu iradiasi 5 jam dengan fotoanoda TNTAs (Zhao et al., 2009).

Sistem PEC 1 kompartemen yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan elektrolit dengan daya hantar paling kecil, yaitu air dengan kandungan gliserol sebesar 10 %. *External bias* digunakan sebesar 0,5 V sebagai representatif nilai beda potensial awal yang dihasilkan dari sistem PEC 2 kompartemen.

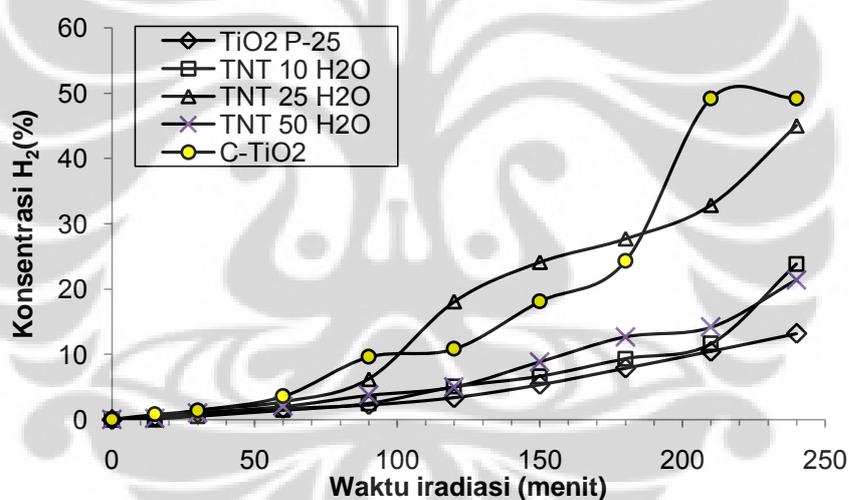
a. Pengaruh suhu terhadap kinerja fotokatalis

Selama uji kinerja produksi hidrogen, dilakukan pengukuran suhu dalam reaktor dengan menggunakan termokopel. Pengukuran suhu bertujuan untuk mengamati aspek termodinamika dari reaksi fotokatalisis serta mengetahui seberapa besar pengaruh suhu terhadap produksi hidrogen.

Pada pengujian ini terjadi peningkatan suhu reaktor di 60 menit pertama iradiasi. Jika melihat profil perubahan suhu selama iradiasi (Gambar 4.11), pada 60 menit pertama iradiasi terjadi peningkatan suhu yang cukup cepat. Setelah 60 menit hingga waktu pengujian usai (240 menit) tidak terjadi perubahan suhu yang signifikan. Perubahan suhu di awal radiasi disebabkan panas yang berasal dari radiasi lampu merkuri yang digunakan sebagai sumber foton. Setelah 60 menit iradiasi dan suhu mencapai keadaan setimbang, hidrogen tetap dihasilkan, bahkan dalam jumlah yang lebih banyak, seperti pada Gambar 4.12.



Gambar 4.11 Profil perubahan suhu selama iradiasi



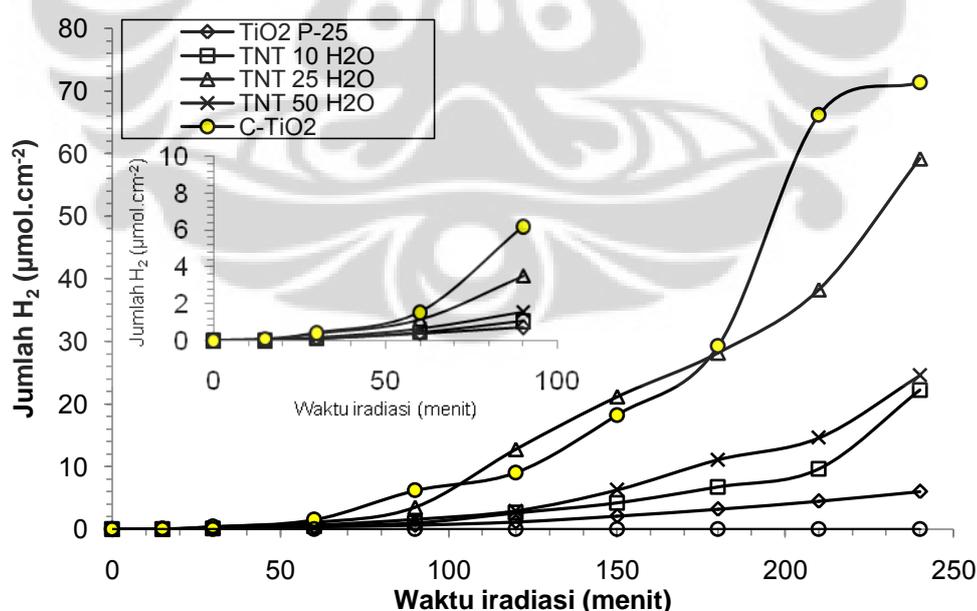
Gambar 4.12 Profil konsentrasi hidrogen selama iradiasi

Gliserol sebagai *sacrificial agent* tidak langsung terdegradasi menjadi hidrogen. Diperlukan waktu dan reaksi-reaksi intermediet untuk memotong gugus fungsi pada gliserol. Di awal iradiasi disinyalir reaksi-reaksi pembentukan intermediet gliseraldehida, glikoaldehida, asam glikolid dan formaldehida seperti yang dijelaskan pada subbab 2.8 terjadi dominan sehingga produksi hidrogen masih sedikit. Setelah senyawa-senyawa intermediet ini banyak terbentuk dan *hole* serta $\text{OH}\cdot$ semakin banyak terbentuk, dihasilkan hidrogen yang semakin banyak pula. Karena itu, meskipun telah mencapai suhu yang setimbang, produksi

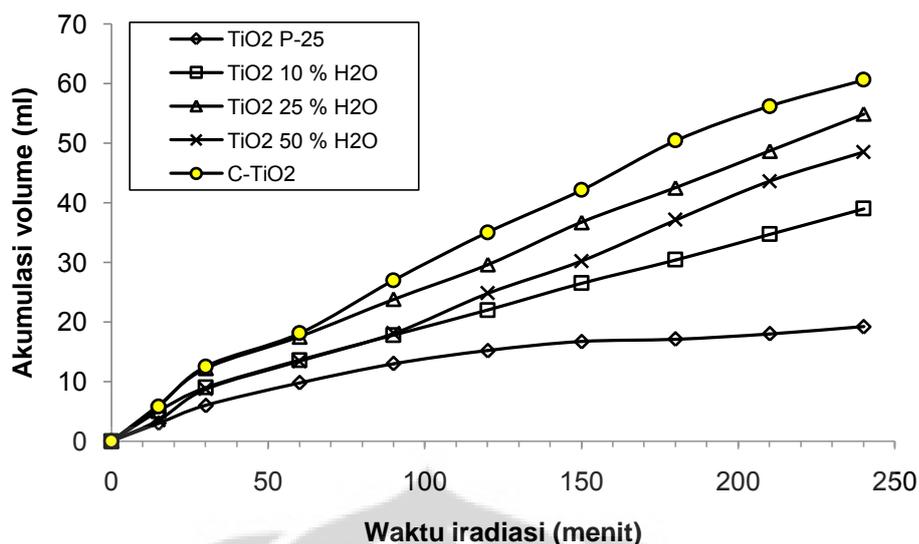
hidrogen terus bertambah. Dari profil suhu dan profil konsentrasi hidrogen terhadap waktu iradiasi pada Gambar 4.11 dan Gambar 4.12, dapat disimpulkan bahwa peran suhu tidak terlalu signifikan terhadap proses fotokatalisis.

b. Pengaruh bentuk *nanotubes* terhadap kinerja fotokatalis

Hasil pengujian produksi hidrogen dengan menggunakan berbagai fotoanoda yang berbeda disajikan pada Gambar 4.13. Jika melihat profil akumulasi volume gas pada buret terhadap waktu (Gambar 4.14), jumlah gas yang terdapat dalam buret meningkat secara linier. Sementara pada Gambar 4.13 terlihat bahwa produksi hidrogen meningkat secara eksponensial terhadap waktu. Hal ini menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan dari uji kinerja fotokatalis ini sebagian besar adalah hidrogen. Jika gas lain dihasilkan, maka profil akumulasi volume tidak lagi linier. Jumlah hidrogen yang terbentuk semakin meningkat dari waktu ke waktu yang ditunjukkan dari profil konsentrasi hidrogen pada Gambar 4.12 dan mol hidrogen yang terbentuk pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Pengaruh jenis fotoanoda yang berbeda terhadap kinerja katalis dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air



Gambar 4.14 Profil akumulasi volume gas dalam buret terhadap waktu

Gambar 4.13 menunjukkan bahwa fotokatalis yang dibentuk menjadi *nanotubes* menghasilkan performa fotokatalitik yang lebih unggul dalam menghasilkan hidrogen dari gliserol dan air dibandingkan dengan nanopartikel TiO₂ P-25. Setelah 4 jam pengujian, fotokatalis TiO₂ *nanotubes* dapat menghasilkan 350 - 1100 μmol gas hidrogen, sementara dari TiO₂ P-25 hanya dihasilkan 96 μmol . **Tabel 4.5** memperlihatkan produksi hidrogen pada berbagai morfologi TiO₂.

Tabel 4.5 Produksi Hidrogen dan Konsentrasi Hidrogen untuk Morfologi Fotokatalis yang Berbeda (Waktu Iradiasi 4 jam)

Fotokatalis	Jumlah Hidrogen		Konsentrasi Hidrogen
	μmol	$\mu\text{mol.cm}^{-2}$	
TiO ₂ P-25	96	6	13 %
TNTAs 10 % H ₂ O	351	22	24 %
TNTAs 25 % H ₂ O	932	59	45 %
TNTAs 50 % H ₂ O	387	25	21 %
C-TNTAs	1124	71	49 %
TNT ^a	534	-	-

^aTNT *non-arrays*, waktu iradiasi 5 jam, pada reaktor *quartz* (Valentina, 2011)

Pada **Tabel 4.5**, hidrogen yang diperoleh dari fotokatalis berbentuk *nanotubes* meningkat dengan pesat dibandingkan dengan fotokatalis TiO₂ nanopartikel. Struktur *nanotubes arrays* ternyata juga memberikan peran yang signifikan dalam produksi hidrogen secara fotokatalisis. Jumlah hidrogen yang dihasilkan dengan bentuk *nanotube arrays* lebih besar daripada hidrogen yang dihasilkan dengan fotokatalis berbentuk *nanotube non-arrays*.

Pembentukan *nanotube non-arrays* memberikan luas permukaan spesifik sebesar 116,05 m²/g (Widyanto, 2009). Luas permukaan produk yang terbentuk ini lebih besar dibandingkan fotokatalis TiO₂ P-25 nanopartikel, yaitu 53,6 m²/g (Slamet et al., 2005). Menurut Ou (2007), TiO₂ *nanotubes* memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, kemampuan pertukaran ion dan kemampuan fotokatalisis yang baik. Melihat kembali jumlah hidrogen yang dihasilkan pada tiap fotokatalis yang berbeda, dapat disimpulkan bahwa semakin besar luas permukaan spesifik katalis yang direpresentasikan dalam morfologinya, maka akan semakin tinggi aktifitas fotokatalisisnya. Dapat diprediksi pula bahwa luas permukaan spesifik TiO₂ *nanotube arrays* lebih besar daripada TiO₂ *nanotube non-arrays*. Hasil analisis BET yang dilakukan Zhao (2009) menghasilkan TNTAs dengan luas permukaan spesifik yang lebih besar dari TNT *non-arrays*, yaitu 285 m²/g.

Hidrogen yang dihasilkan dari TiO₂ *nanotube arrays* pada sumber foton dan waktu iradiasi yang sama 3 - 10 kali lebih banyak dibandingkan dengan TiO₂ nanopartikel P-25. Struktur pori yang teratur pada TiO₂ *nanotube arrays* menghasilkan pasangan elektron dan *hole* yang lebih banyak. Dengan struktur *nanotubes* ini penetrasi cahaya terjadi dengan lebih dalam dan lebih efisien karena besarnya luas permukaan kontak antara katalis dan elektrolit yang memungkinkan difusi *hole* ke spesi yang dapat dioksidasi dalam elektrolit (Park et al., 2005).

Penelitian yang dilakukan Zhao (2009) pada degradasi metil orange menggunakan TNTAs pada PEC dengan *external bias* 0,6 V membuktikan bahwa proses fotokatalisis memainkan peranan yang besar daripada elektrokimia. Dengan proses fotokatalisis, 71,7 % metil orange dapat terdegradasi selama 5 jam, dan dengan adanya *external bias* 90,6 % metil orange terdegradasi dalam waktu yang sama. Menurut Zhao (2009), adanya *external bias* berkontribusi dalam

pemisahan elektron dan *hole* sehingga keduanya dapat memiliki kesempatan lebih banyak untuk mendegradasi *sacrificial agent*. Dengan pendekatan cara sintesis TNTAs dan *external bias* yang tidak jauh berbeda dapat diprediksi bahwa proses fotokatalisis memainkan peranan yang signifikan dalam produksi hidrogen dan listrik.

c. Pengaruh kandungan air saat sintesis katalis terhadap kinerja fotokatalis

Gambar 4.13 memperlihatkan TNTAs yang disintesis dari elektrolit gliserol dengan kandungan air 25 % volume menghasilkan hidrogen yang lebih banyak dibandingkan dengan TNTAs yang disintesis dari elektrolit gliserol dengan kandungan air 10 % dan 50 % volume. Setelah 4 jam pengujian, fotokatalis TNTAs dari elektrolit gliserol dengan kandungan air 25 % volume dapat menghasilkan hidrogen hingga $59 \mu\text{mol.cm}^{-2}$, sementara pada TNTAs dengan kandungan air pada elektrolit gliserol sebesar 10 % hanya menghasilkan $22 \mu\text{mol.cm}^{-2}$ dan pada kandungan air 50 % menghasilkan $25 \mu\text{mol.cm}^{-2}$ hidrogen pada waktu iradiasi yang sama.

Tabel 4.6 Jumlah Hidrogen yang Dihasilkan dengan TNTAs pada Variasi Kandungan Air

Kandungan air (%)	ID (nm)	Jumlah H ₂ ^a ($\mu\text{mol.cm}^{-2}$)	Konsentrasi H ₂ ^a
10	38	22	24 %
25	103	59	45 %
50	71	25	21 %

^asetelah 4 jam iradiasi

Ukuran suatu molekul dapat dinyatakan dalam *radius of gyration*, berdasarkan DIPPR 801 *student chemical database login*, *radius of gyration* (<http://dippr.byu.edu/students/>) dari gliserol adalah 0,352 nm. Satu molekul gliserol diperkirakan dapat masuk ke dalam *tube*. Jika diameter *tube* semakin besar, maka semakin banyak gliserol yang dapat masuk dan semakin banyak reaksi oksidasi yang menghasilkan H⁺ terjadi. **Tabel 4.6** menunjukkan bahwa

dengan besarnya diameter *nanotubes* memungkinkan semakin banyaknya molekul gliserol dan air yang masuk ke dalam *tubes* dan teroksidasi oleh *holes* maupun $\text{OH}\cdot$ yang terbentuk dari hasil eksitasi TNTAs oleh foton. Hal ini membuktikan pentingnya memperoleh nilai *aspect ratio* (L/D) yang optimal pada saat sintesis katalis. Selain pertimbangan banyaknya jumlah molekul gliserol yang dapat teroksidasi pada *tube*, faktor luas permukaan spesifik *nanotube* juga perlu dipertimbangkan. Untuk itu diperlukan data panjang *nanotube* dari tiap-tiap TNTAs dengan kandungan air yang berbeda. Diperkirakan TNTAs hasil sintesis dari 25 % kandungan air memiliki *tube* yang paling panjang dibandingkan TNTAs lainnya sehingga memiliki permukaan spesifik yang lebih luas.

d. Pengaruh dopan C pada TNTAs terhadap kinerja fotokatalis

Fotokatalis yang diberi dopan C mampu menghasilkan hidrogen dengan jumlah terbanyak dibandingkan fotokatalis lain yang digunakan dalam penelitian ini. Selama 4 jam waktu iradiasi dihasilkan hidrogen sebesar $71 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Semikonduktor TiO_2 dengan struktur anatase memiliki energi *band gap* yang lebar (3,28 eV) yang menyebabkan TiO_2 hanya aktif terhadap sinar dengan panjang gelombang lebih pendek atau setara dengan panjang gelombang sinar UV-A. Untuk dapat memproduksi hidrogen dengan energi yang murah maka diharapkan energi foton dapat digunakan dari sinar matahari yang sebagian besar terdiri dari sinar tampak. Efisiensi proses *photosplitting* pada air sangat ditentukan oleh besar *band gap energy*. Jarak antara pita konduksi dan pita valensi harus kurang dari 3,0 eV, tetapi lebih besar dari 1,23 eV sehubungan dengan energi potensial untuk *water splitting*.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Mohapatra (2007), pemberian dopan C ke dalam TiO_2 dapat meningkatkan aktivitas fotokatalisis TiO_2 pada sinar tampak. Dopan C dapat membuat katalis lebih responsif terhadap sinar tampak oleh karena pencampuran *p states* dari dopan non-logam (karbon) dengan *2p* dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari TiO_2 , sementara posisi dari pita konduksi tetap (Asahi et al., 2001). Dengan mengecilnya *band gap*, maka respon terhadap sinar akan semakin melebar ke arah panjang gelombang sinar tampak. Hal ini dapat dilihat dari hasil

karakterisasi DRS yang telah dilakukan pada **Gambar 4.6**. **Tabel 4.7** memperlihatkan jumlah hidrogen yang dihasilkan dari fotokatalis TiO_2 P-25, TNTAs, dan C- TiO_2 *nanotube arrays*. Hidrogen yang dihasilkan paling banyak dengan fotokatalis C- TiO_2 *nanotube arrays*, dimana *band gap energy* dari fotokatalis ini paling kecil di antara dua fotokatalis lain yang tidak diberi dopan C, yaitu 2,6 eV.

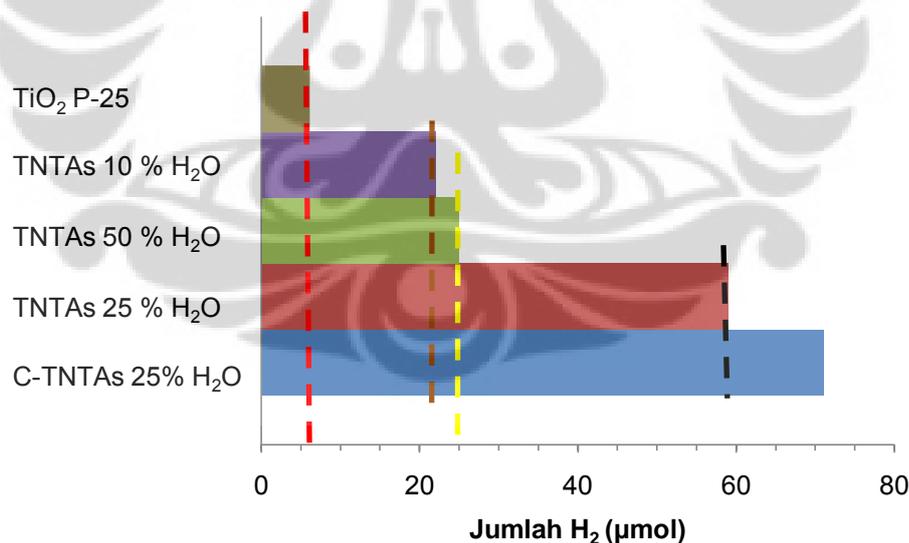
Tabel 4.7 Jumlah Hidrogen yang Dihasilkan dari Fotokatalis dengan dan Tanpa Dopan C

Fotokatalis	<i>Band gap energy</i> (eV)	Jumlah H_2^a ($\mu\text{mol.cm}^{-2}$)	Konsentrasi H_2^a
TiO_2 P-25	3,28 ^b	6	13 %
TNTAs ^c	2,8	59	45 %
C-TNTAs	2,2	71	49 %

^asetelah 4 jam iradiasi

^b(Slamet et al., 2005)

^chasil sintesis dari komposisi elektrolit yang sama dengan C-TNTAs



Gambar 4.15 Perbandingan total produksi hidrogen dengan variasi fotokatalis

Dari Gambar 4.15, dapat dilihat kontribusi dari masing-masing perlakuan pada katalis. Area antara ordinat dan garis merah menunjukkan kontribusi TiO_2 P-25, area antara garis merah - garis coklat, garis coklat – garis kuning, garis kuning – garis hitam menunjukkan kontribusi morfologi *nanotubes* dengan komposisi

kandungan air pada elektrolit yang berbeda, dan area dari garis hitam hingga 71 menunjukkan kontribusi dopan C. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa morfologi *nanotube arrays* pada TiO_2 memberikan dampak yang signifikan terhadap produksi hidrogen secara fotokatalisis, adanya dopan C pada TiO_2 semakin meningkatkan kinerja fotokatalis berbentuk *nanotube arrays* ini.

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

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

- a. Fotokatalis TiO₂ *nanotube arrays* hasil sintesis melalui anodisasi dalam elektrolit berbasis gliserol dengan kandungan air optimum 25 % menghasilkan morfologi yang lebih baik daripada TiO₂ nanopartikel.
- b. Bentuk *nanotube arrays* pada TiO₂ mampu memberikan kenaikan total produksi hidrogen sebanyak 10 kali dibanding TiO₂ P-25 nanopartikel.
- c. Pemberian dopan C pada TiO₂ *nanotube arrays* mampu menggeser panjang gelombang absorbansi secara cukup signifikan sehingga fotokatalis dapat teraktivasi dalam sinar tampak dan memberikan kenaikan total produksi hidrogen sebanyak 1,2 kali dibanding TiO₂ *nanotube arrays* dan 12 kali dibanding TiO₂ P-25 nanopartikel.
- d. Penggunaan *photoelectrochemical cell* (PEC) mampu menghasilkan hidrogen hingga 71,37 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ katalis dan listrik hingga 65,65 $\text{mV}\cdot\text{cm}^{-2}$ (2,54 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) selama 4 jam pengujian.

5.2. Saran

- a. Diperlukan tinjauan lebih lanjut mengenai kekuatan mekanik TiO₂ *nanotube arrays*.
- b. Penelitian lebih lanjut diperlukan untuk mengoptimasi kinerja membran proton pada PEC 2 kompartemen agar hidrogen yang dihasilkan di katoda menjadi optimal.
- c. Penggunaan semikonduktor tipe-p atau logam platina yang dikompositkan dengan logam lain yang lebih murah dapat diusulkan untuk sebagai katoda dalam PEC.
- d. Tinjauan mengenai aspek kinetika terbentuknya TiO₂ *nanotube arrays* dan terbentuknya hidrogen pada proses fotoelektrokatalisis diperlukan untuk pengembangan penelitian lebih lanjut.

DAFTAR PUSTAKA

- Afrozi, A. S. (2010). *Sintesis dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air*. Tesis, Universitas Indonesia.
- Amemiya, S. (2004). Titanium-Oxide Photocatalyst. *Three Bond Technical News*, 8.
- Anny. (2010). *Sintesis dan Uji Kinerja Fotokatalis Pt-N-TiO₂ Nanotube untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Air*. Skripsi, Universitas Indonesia.
- Anonim. (2011). Menteri ESDM Resmikan Biodiesel Fuel Plant di Site PT. Adaro [Online]. Available: <http://www.esdm.go.id/berita/migas/40-migas/4559-menteri-esdm-resmikan-biodiesel-fuel-plant-di-site-pt-adaro.html>.
- Antoniadou, M., Kondarides, D. I., Labou, D., Neophytides, S. & Lianos, P. (2010). An efficient photoelectrochemical cell functioning in the presence of organic wastes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 592-597.
- Antoniadou, M. & Lianos, P. (2009). Near Ultraviolet and Visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 204, 69-74.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293, 269-271.
- Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P. R., Al-Mazroai, L. S., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millard, L. & Pedrono, F. (2010). Sustainable H₂ gas production by photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 115-118.
- Bai, J., Zhou, B., Li, L., Liu, Y., Zheng, Q., Shao, J., Zhu, X., Cai, W., Liao, J. & Zou, L. (2008). The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte. *Journal of Materials Science*, 43, 1880-1884.
- Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M. & Sorrell, C. C. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 991-1022.
- Canterino, M., Somma, I. D., Marotta, R., Bizzarro, A., Andreozzi, R. & Caprio, V. (2009). *Photocatalytic process for energy recovery in wastewater decontamination*. Università di Napoli Federico II.
- Chen, X. & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- Daskalaki, V. M. & Kondarides, D. I. (2009). Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. *Catalysis Today*, 144, 75-80.

- El Ruby Mohamed, A. & Rohani, S. (2009). Synthesis of Titania Nanotube Arrays by Anodization. AIDIC Conference Series.
- El Ruby Mohamed, A. & Rohani, S. (2011). Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review. *Energy & Environmental Science*, 4, 1065-1086.
- Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- Gombac, V., Sordelli, L., Montini, T., Delgado, J. J., Adamski, A., Adami, G., Cargnello, M., Bernal, S. & Fornasiero, P. (2009). CuO_x-TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions†. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 3916-3925.
- Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z. & Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16, 3331-3334.
- Gunlazuardi, J. (2001). Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya. *Seminar Nasional Kimia Fisika II*.
- Head, J. & Turner, J. (2004). Analysis of The Water Splitting Capabilities of Gallium Indium Phosphide Nitride (GaInPN). *U.S. Department of Energy Journal of Undergraduate Research*.
- Lai, C. W. & Sreekantan, S. S. (2011). Effect of Applied Potential on the Formation of Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays and Its Photoelectrochemical Response. *Journal of Nanomaterials*, 2011.
- Li, G., Liu, Z.-Q., Lu, J., Wang, L. & Zhang, Z. (2009a). Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO₂ nanotube arrays. *Applied Surface Science*, 255, 7323-7328.
- Li, M., Li, Y., Peng, S., Lu, G. & Li, S. (2009b). Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. *Frontiers of Chemistry in China*, 4, 32-38.
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 575-590.
- Lin, W.-C., Yang, W.-D., Huang, I. L., Wu, T.-S. & Chung, Z.-J. (2009). Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xNx Catalyst. *Energy & Fuels*, 23, 2192-2196.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- Liu, X., Liu, Z., Zheng, J., Yan, X., Li, D., Chen, S. & Chu, W. (2011). Characteristics of N-doped TiO₂ nanotube arrays by N₂-plasma for visible light-driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 9970-9976.

- Liu, Z., Pesic, B., Raja, K. S., Rangaraju, R. R. & Misra, M. (2009). Hydrogen generation under sunlight by self ordered TiO₂ nanotube arrays. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3250-3257.
- Macak, J. M., Hildebrand, H., Marten-Jahns, U. & Schmuki, P. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, 254-266.
- Macak, J. M. & Schmuki, P. (2006). Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52, 1258-1264.
- Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M. & Thomas, J. M. (2007). Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122, 51-61.
- Mohapatra, S. K., Misra, M., Mahajan, V. K. & Raja, K. S. (2007). Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO₂-xCx Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO₂ Nanotubes as a Cathode. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 8677-8685.
- Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. & Grimes, C. A. (2004). Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays. *Nano Letters*, 5, 191-195.
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. & Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 2011-2075.
- Nah, Y.-C., Paramasivam, I. & Schmuki, P. (2010). Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *ChemPhysChem*, 11, 2698-2713.
- Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425.
- Ou, H.-H. & Lo, S.-L. (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58, 179-191.
- Pachauri, N. & He, B. (2006). Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. *2006 ASABE Annual International Meeting*. Portland, Oregon: ASABE.
- Palmas, S., Da Pozzo, A., Delogu, F., Mascia, M., Vacca, A. & Guisbiers, G. (2012). Characterization of TiO₂ nanotubes obtained by electrochemical anodization in organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 204, 265-272.
- Park, H., Vecitis, C. D., Choi, W., Weres, O. & Hoffmann, M. R. (2008). Solar-Powered Production of Molecular Hydrogen from Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 885-889.

- Park, J. H., Kim, S. & Bard, A. J. (2005). Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters*, 6, 24-28.
- Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A. & Zakrzewska, K. (2008). Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *Journal of Power Sources*, 181, 46-55.
- Raja, K. S., Gandhi, T. & Misra, M. (2007). Effect of water content of ethylene glycol as electrolyte for synthesis of ordered titania nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 9, 1069-1076.
- Roy, P., Berger, S. & Schmuki, P. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904-2939.
- Slamet, Bismo, S. & Arbianti, R. (2007). Modifikasi Zeolit Alam dan Karbon Aktif dengan TiO₂ serta Aplikasinya sebagai Bahan Adsorben dan Fotokatalis untuk Degradasi Polutan Organik. *Laporan Penelitian Hibah Bersaing Universitas Indonesia*. Depok.
- Slamet, Nasution, H. W., Purnama, E., Kosela, S. & Gunlazuardi, J. (2005). Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catalysis Communications*, 6, 313-319.
- Su, L., Jia, W., Schempf, A. & Lei, Y. (2009). Palladium/titanium dioxide nanofibers for glycerol electrooxidation in alkaline medium. *Electrochemistry Communications*, 11, 2199-2202.
- Suryanarayana, C. & Norton, M. G. (1998). *X-ray Diffraction*, New York, Plenum Press.
- Takenaka, S., Ogihara, H., Yamanaka, I. & Otsuka, K. (2001). Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. *Applied Catalysis A: General*, 217, 101-110.
- Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solid*, 15, 627-637.
- Valentina. (2011). *Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotubes yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol*. Universitas Indonesia.
- Wang, D., Zhou, F., Liu, Y. & Liu, W. (2008). Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Materials Letters*, 62, 1819-1822.
- Widyanto. (2009). *Pengaruh sonikasi terhadap sintesis fotokatalis Pt/N-TiO₂ berbentuk nanotube untuk produksi hidrogen dari air*. Universitas Sultan Ageng Tirtayasa.
- Zhao, Q., Li, X., Wang, N., Hou, Y., Quan, X. & Chen, G. (2009). Facile fabrication, characterization, and enhanced photoelectrocatalytic degradation performance of highly oriented TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 2153-2162.

Lampiran A: Pengujian Produksi Hidrogen dengan *Gas Chromatography*

A.1 Perhitungan mol hidrogen

- Volume hidrogen dalam 1 ml *syringe* dihitung dari persamaan hasil kalibrasi

$$V = \frac{area}{57361}$$

dengan, V = volume hidrogen dalam 1 ml *syringe* (ml)

- Volume hidrogen dalam buret

$$V_{H_2} = \frac{V \cdot V_{buret}}{1}$$

dengan,

V_{H_2} = volume hidrogen dalam buret (ml)

V_{buret} = volume gas dalam buret (ml)

- Mol hidrogen dihitung dengan asumsi persamaan gas ideal berlaku

$$n = \frac{PV_{H_2}}{RT}$$

dengan,

n = mol hidrogen

P = tekanan (asumsi 1 atm)

R = konstanta gas (0,082057 l atm mol⁻¹ K⁻¹)

T = suhu (K)

A.2 Data *peak* hasil uji produksi hidrogen

Tabel A. 1 Produksi Hidrogen dengan Fotokatalis TiO₂ P-25

t (menit)	area	μmol H ₂
0	0	0.00
15	244	0.50
30	536	2.11
60	957	6.16
90	1296	10.99
120	1911	19.11
150	3057	33.58
180	4528	50.93
210	6001	71.05
240	7563	95.51

Tabel A. 2 Produksi Hidrogen dengan Fotokatalis TNTAs 10 % Kandungan Air

t (menit)	area	$\mu\text{mol H}_2$
0	0	0.00
15	42	0.14
30	291	1.72
60	818	7.32
90	1405	16.45
120	2883	41.72
150	3795	66.15
180	5338	106.74
210	6668	152.19
240	13666	350.57

Tabel A. 3 Produksi Hidrogen dengan Fotokatalis TNTAs 25 % Kandungan Air

t (menit)	area	$\mu\text{mol H}_2$
0	0	0.00
15	0	0.00
30	802	6.44
60	1550	17.84
90	3550	55.57
120	10364	201.78
150	13827	333.78
180	15881	443.95
210	18843	603.59
240	25817	932.27

Tabel A. 4 Produksi Hidrogen dengan Fotokatalis TNTAs 50 % Kandungan Air

t (menit)	area	$\mu\text{mol H}_2$
0	0	0.00
15	88	0.21
30	556	3.21
60	1154	10.10
90	2125	25.02
120	2859	46.09
150	5055	99.23
180	7245	174.77
210	8123	230.27
240	12265	386.80

Tabel A. 5 Produksi Hidrogen dengan Fotokatalis C-TiO₂ *Nanotube Arrays*

t (menit)	area	μmol H ₂
0	0	0.00
15	449	1.71
30	804	6.61
60	2029	24.16
90	5500	97.68
120	6212	143.01
150	10365	287.02
180	13912	461.20
210	28202	1042.51
240	28202	1124.13

Tabel A. 6 Produksi Hidrogen dengan Fotokatalis Ti

t (menit)	area	μmol H ₂
0	0	0
15	0	0
30	0	0
60	0	0
90	0	0
120	0	0
150	0	0
180	0	0
210	0	0
240	0	0

Lampiran B: Data Hasil Produksi Listrik dengan PEC 1 Kompartemen

Tabel B. 1 Voltase dan Arus Hasil Pengujian dengan Fotokatalis Ti

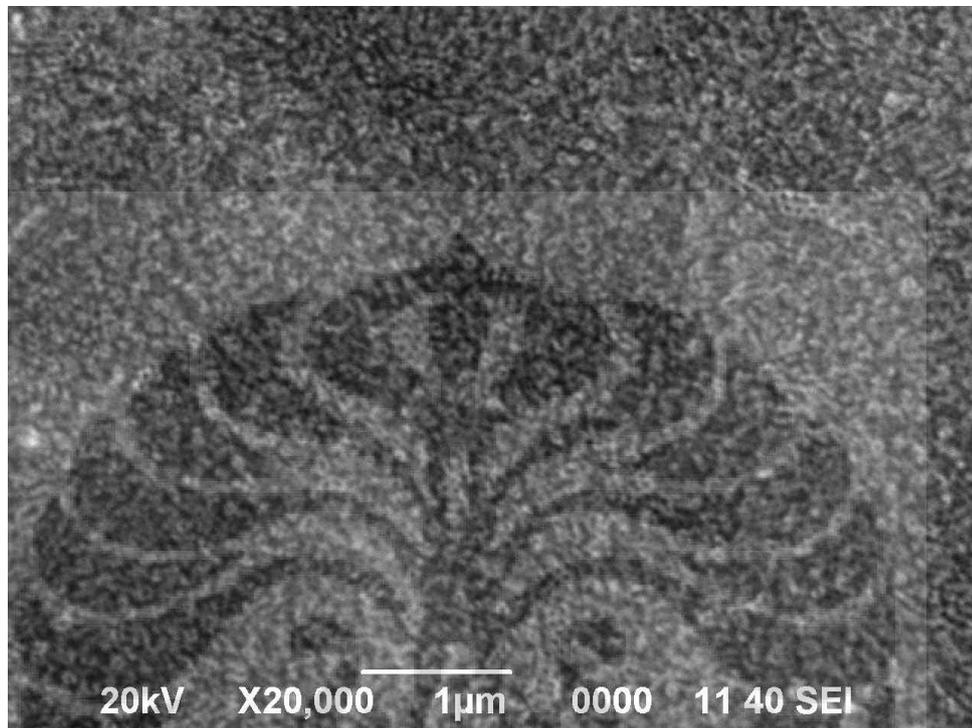
t (menit)	Voltase (V)	Arus (mA)
0	0.507	59.92908
1	0.500	46.90432
2	0.501	19.37355
3	0.502	19.41222
4	0.503	19.45089
5	0.504	19.48956
6	0.505	19.52823
7	0.506	19.5669
8	0.508	19.64424
9	0.509	19.68291
10	0.508	19.64424
11	0.510	19.72158
12	0.511	19.76025
13	0.512	19.79892
14	0.512	19.79892
15	0.514	19.87626
30	0.524	20.26295
60	0.532	20.57231
90	0.546	21.11369
120	0.558	21.57773
150	0.564	21.80974
180	0.568	21.96442
210	0.570	22.04176
215	0.530	20.49497
220	0.490	18.94818

Tabel B. 2 Voltase dan Arus Hasil Pengujian dengan Fotokatalis TNTAs(1st used)

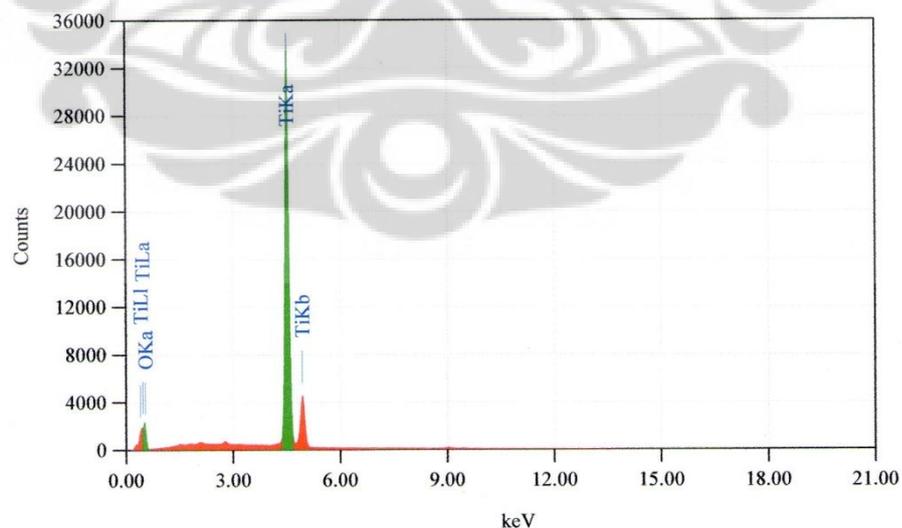
t (menit)	Voltase (V)	Arus (mA)
0	0.478	56.50118
5	0.636	59.66229
10	0.639	24.70998
15	0.636	24.59397
24	0.750	29.00232
31	0.990	38.28306
40	1.014	39.21114
51	1.018	39.36582
60	1.015	39.24981
71	1.019	39.40449
90	1.019	39.40449
120	1.016	39.28848
150	1.011	39.09513
180	1.009	39.01779
210	1.005	38.86311
211	0.956	36.96829
212	0.870	33.64269
213	0.761	29.42769
214	0.680	26.29544
215	0.550	21.26837
216	0.521	20.14695
217	0.513	19.83759
218	0.502	19.41222
220	0.500	19.33488

Tabel B. 3 Voltase dan Arus Hasil Pengujian dengan Fotokatalis TNTAs(2nd used)

t (menit)	Voltase (V)	Arus (mA)
0	0.512	60.52009
5	0.575	22.23511
10	0.582	22.5058
15	0.589	22.77649
25	0.708	27.37819
30	0.832	32.17324
35	0.902	34.88012
50	1.024	39.59783
55	1.02	39.44316
70	1.016	39.28848
100	1.022	39.52049
130	1.028	39.75251
150	1.027	39.71384
180	1.030	39.82985
210	1.034	39.98453

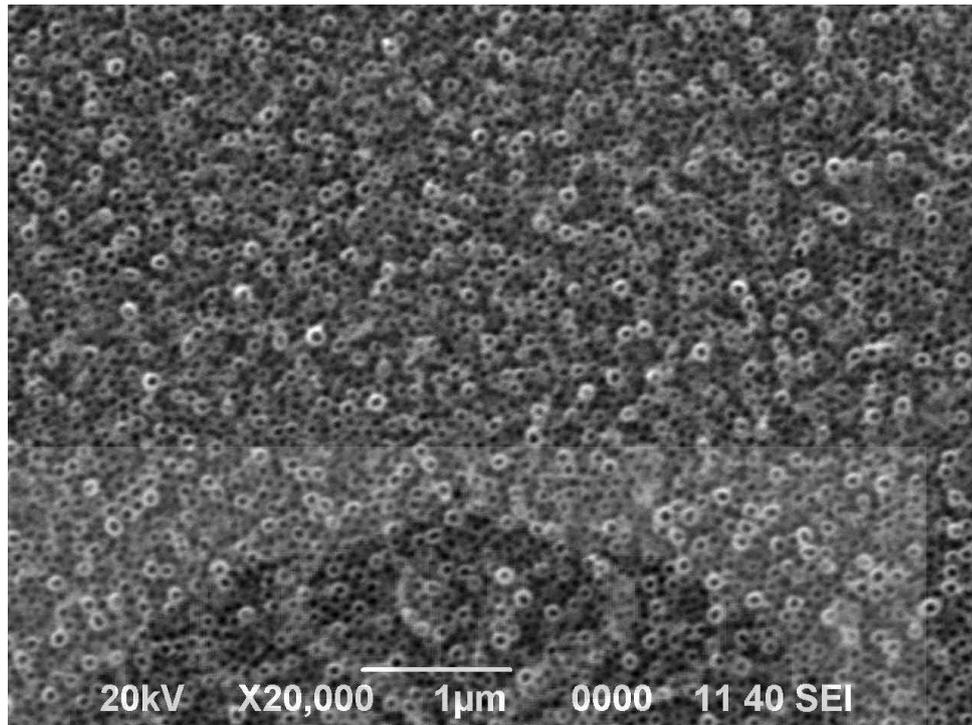
Lampiran C: Data Hasil Karakterisasi SEM-EDS**C.1 Hasil SEM-EDS TNTAs dengan Konsentrasi NH_4F 0,5 % massa**

(a)

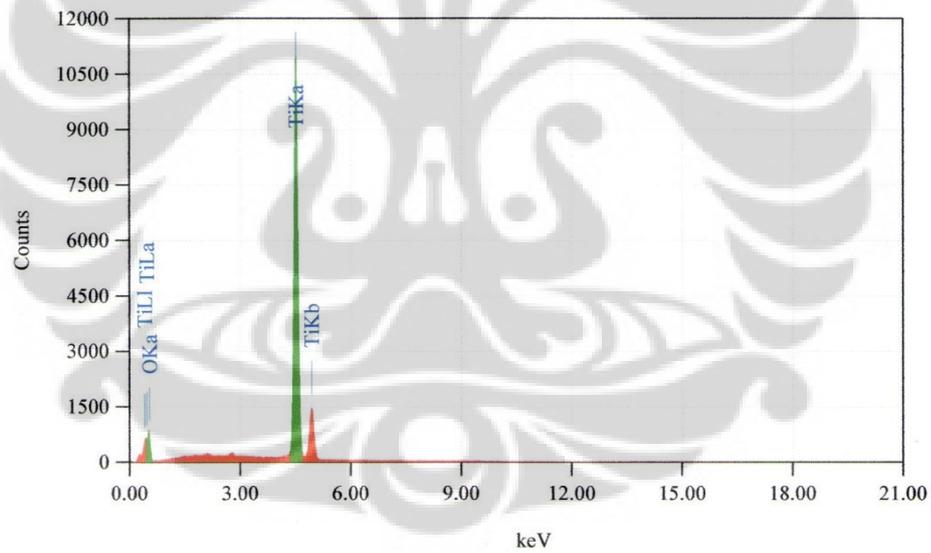


(b)

Gambar C. 1 Hasil (a) SEM (perbesaran 20000) dan (b) EDS TNTAs dengan konsentrasi NH_4F 0,5 % massa pada kandungan air 5 %

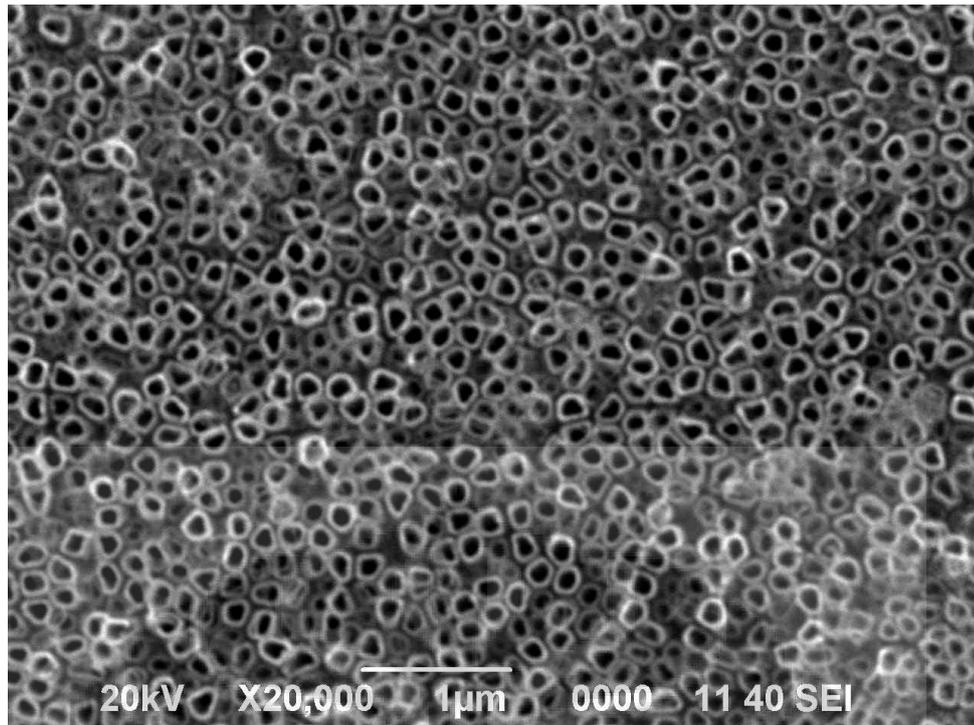


(a)

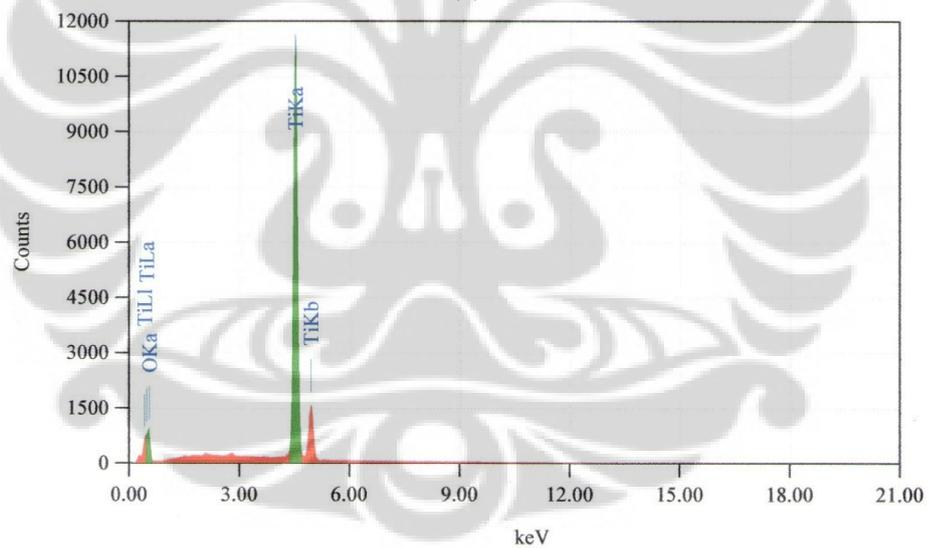


(b)

Gambar C. 2 Hasil (a) SEM (perbesaran 20000) dan (b) EDS TNTAs dengan konsentrasi NH_4F 0,5 % massa pada kandungan air 10 %

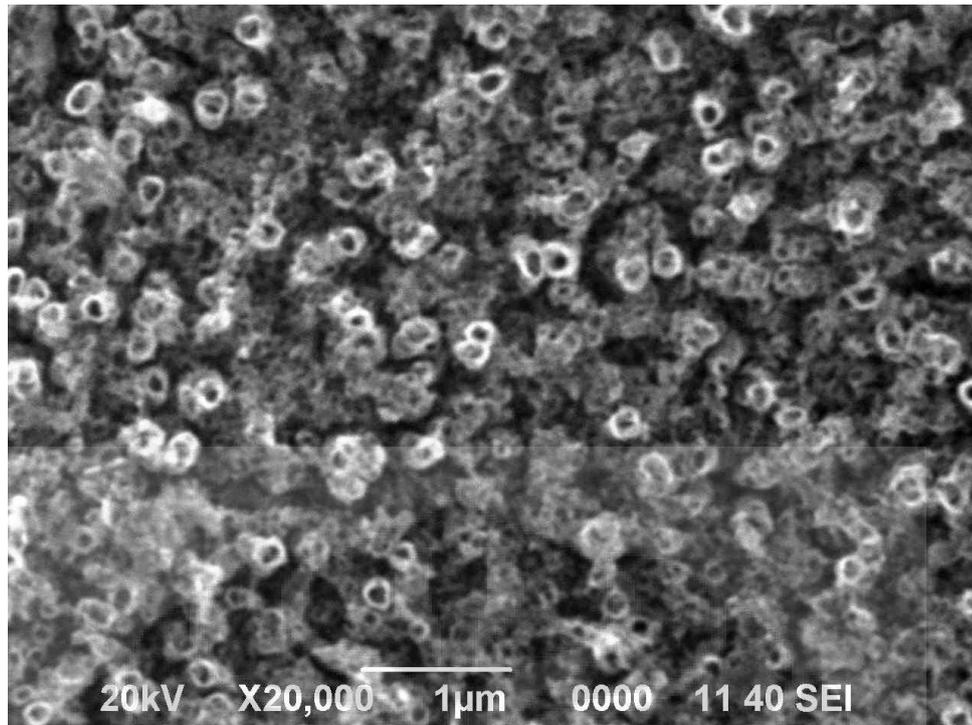


(a)

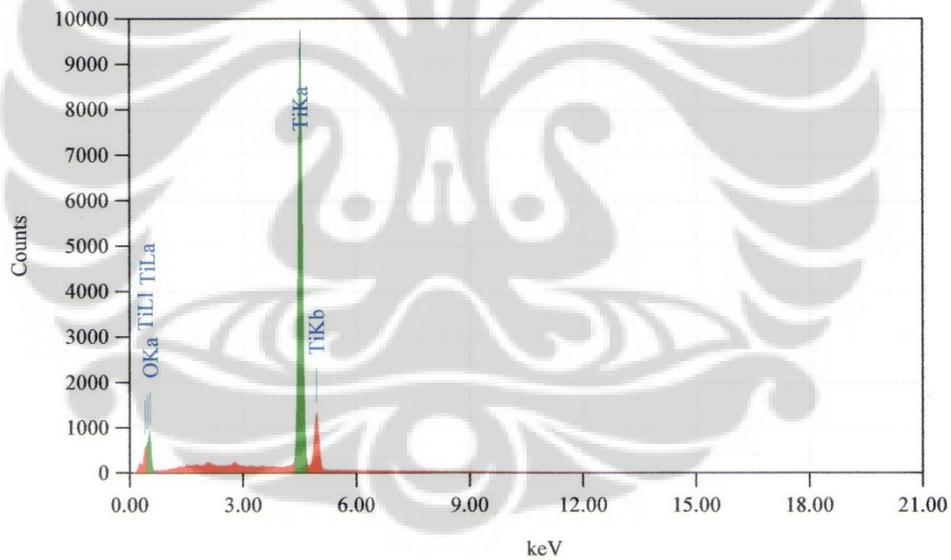


(b)

Gambar C. 3 Hasil (a) SEM (perbesaran 20000) dan (b) EDS TNTAs dengan konsentrasi NH_4F 0,5 % massa pada kandungan air 25 %

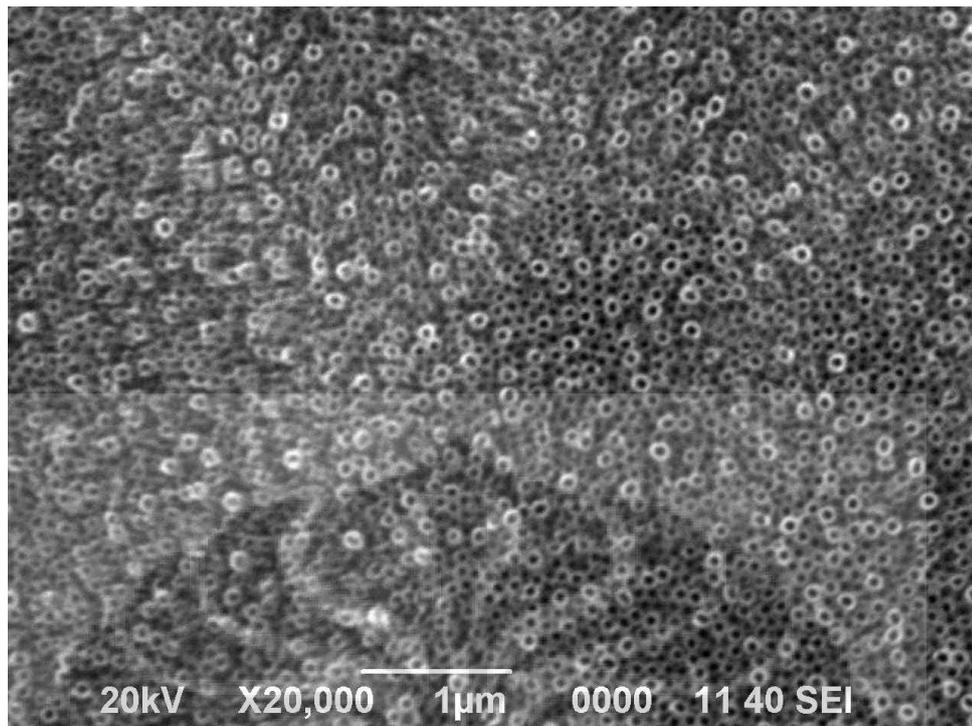


(a)

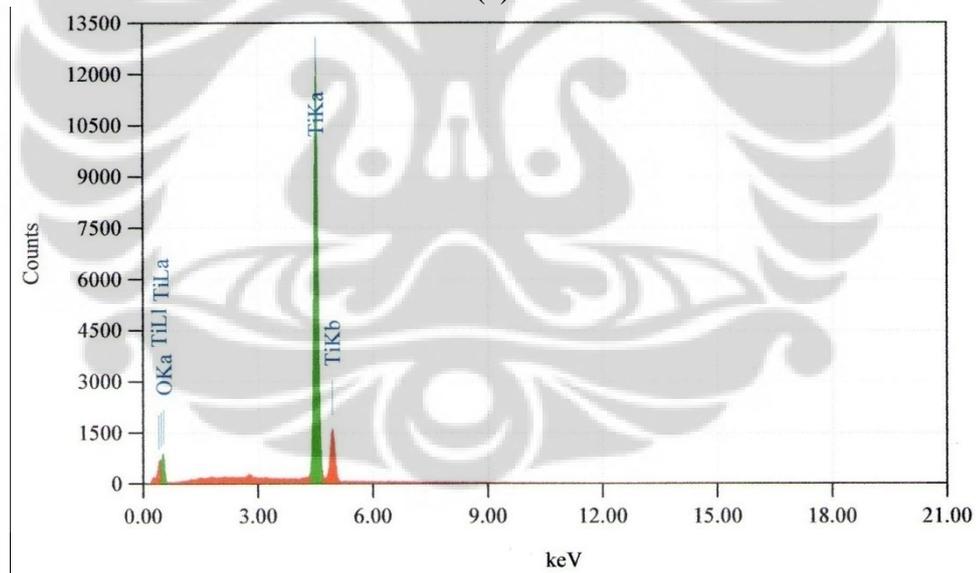


(b)

Gambar C. 4 Hasil (a) SEM (perbesaran 20000) dan (b) EDS TNTAs dengan konsentrasi NH_4F 0,5 % massa pada kandungan air 50 %

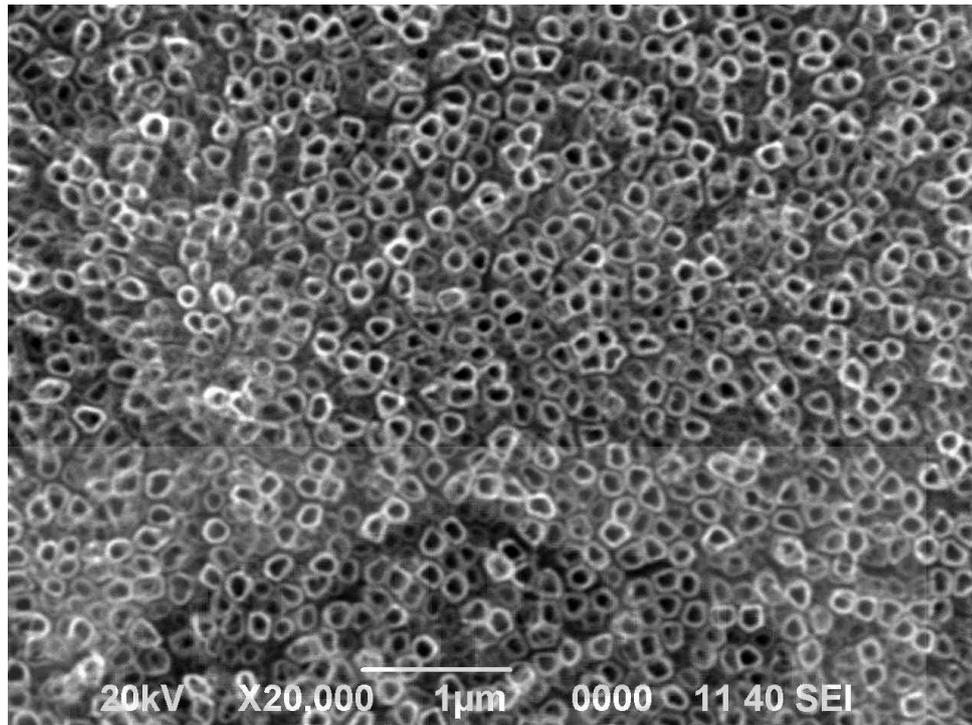
C.2 Hasil SEM-EDS TNTAs dengan Konsentrasi NH_4F 0,8 % massa

(a)

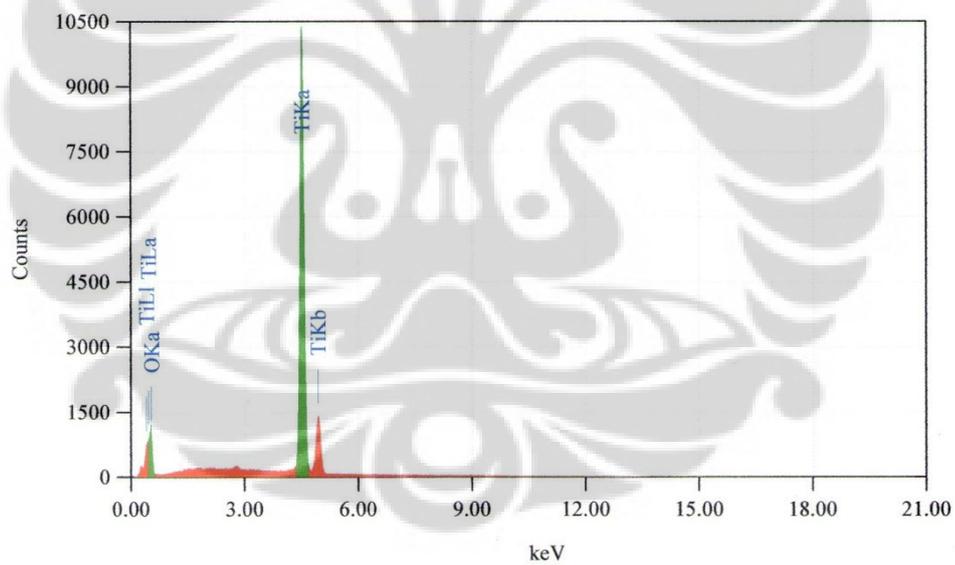


(b)

Gambar C. 5 Hasil (a) SEM (perbesaran 20000) dan (b) EDS TNTAs dengan konsentrasi NH_4F 0,8 % massa pada kandungan air 10 %



(a)



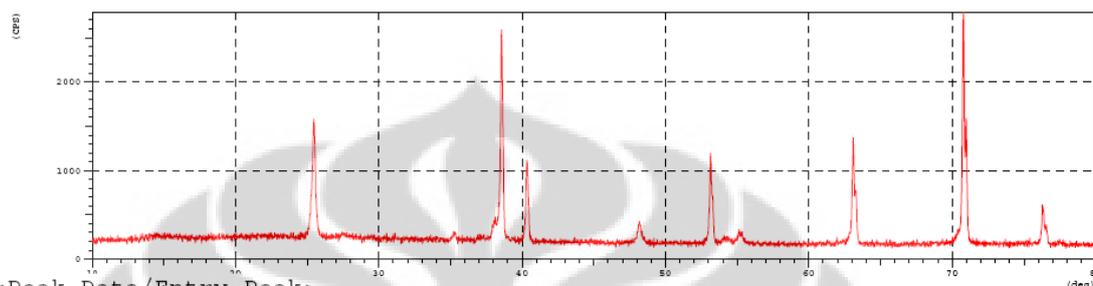
(b)

Gambar C. 6 Hasil (a) SEM (perbesaran 20000) dan (b) EDS TNTAs dengan konsentrasi NH_4F 0,8 % massa pada kandungan air 25 %

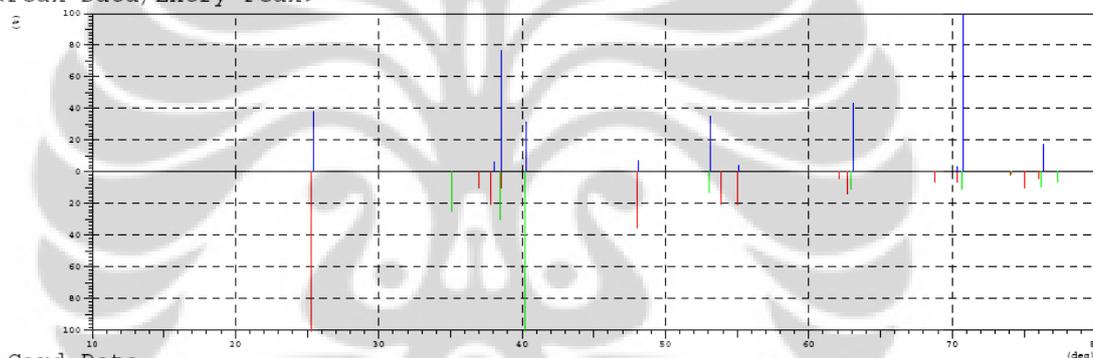
Lampiran D: Data Karakterisasi XRD

Group Name : 0531
 Data Name : Gly-Plat
 File Name : Gly-Plat.PKR
 Sample Name : Gly-Plat
 Comment :
 Date & Time : 06-04-12 12:48:30

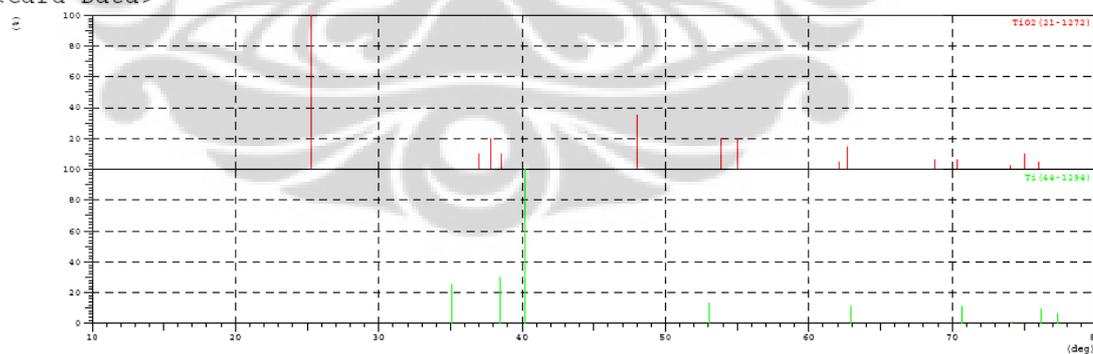
<Raw Data>



<Peak Data/Entry Peak>



<Card Data>



No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)		Dx	WT%	S.G.	
1	21-1272	TiO ₂	0.411	0.571 (8/39)	0.664	0.327	0.124
		Titanium Oxide (Anatase, syn)		3.89		I41/amd	
2	44-1294	Ti	0.603	0.667 (6/17)	0.744	0.228	0.113
		Titanium		4.51		P63/mmc	

# Strongest 3 peaks							
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	10	70.7728	1.33020	100	0.15660	1454	12865
2	3	38.5437	2.33388	76	0.15230	1110	9381
3	8	63.0947	1.47228	43	0.15960	624	6116

# Peak Data List							
peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)	
1	25.4394	3.49848	38	0.24290	552	8386	
2	38.0359	2.36387	6	0.32520	86	2053	
3	38.5437	2.33388	76	0.15230	1110	9381	
4	40.3240	2.23485	31	0.15560	444	4052	
5	48.1497	1.88832	7	0.23400	106	1727	
6	53.1356	1.72228	35	0.15310	514	4644	
7	55.1376	1.66439	4	0.16030	62	854	
8	63.0947	1.47228	43	0.15960	624	6116	
9	70.3400	1.33732	3	0.18280	48	1030	
10	70.7728	1.33020	100	0.15660	1454	12865	
11	76.3301	1.24658	17	0.17090	247	2463	

