

UNIVERSITAS INDONESIA

OPTIMASI PROSES HIDROTERMAL PADA PEMBUATAN TITANIA NANOTUBE UNTUK PRODUKSI HIDROGEN DARI GLISEROL DAN AIR

SKRIPSI

MATIUS WISNU 0806456713

FAKULTAS TEKNIK PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA DEPOK JULI 2012

Optimasi proses..., Matius Wisnu, FT UI, 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

OPTIMASI PROSES HIDROTERMAL PADA PEMBUATAN TITANIA NANOTUBE UNTUK PRODUKSI HIDROGEN DARI GLISEROL DAN AIR

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

MATIUS WISNU 0806456713

FAKULTAS TEKNIK PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA DEPOK JULI 2012

Optimasi proses..., Matius Wisnu, FT UI, 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

: Matius Wisnu

NPM

: 0806456713

•

Tanda Tangan

Tanggal

: 03 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh Nama NPM Program Studi Judul Skripsi

- : Matius Wisnu : 0806456713
- : Teknik Kimia

: Optimasi Hidrotermal Pada Pembuatan Titania Nanotubes Untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air

)

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 I: Prof. Dr. Ir. Slamet, MT

Pembimbing II: Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD.(

Penguji: M. Ibadurrohman, ST, MT, MSc. Eng. (

Penguji: Dr. Ir. Setiadi, M.Eng.

Penguji: Dr. Muhamad Sahlan, S.Si., M.Eng.

Ditetapkan di : Depok Tanggal

: 03 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Yesus Kristus, karena berkat rahmat dan hikmat-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Skripsi dengan judul **"Optimasi Hidrotermal Pada Pembuatan Titania Nanotubes Untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air"** ini dibuat sebagai syarat memperoleh gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia. Dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada Prof. Dr. Ir. Slamet, MT dan Ir. Dewi Tristatini M.T.,PhD selaku pembimbing yang telah banyak membantu dalam memberikan ilmu, arahan serta hal-hal lain baik dalam penelitian maupun pembuatan skripsi. Selain itu juga, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

- Prof. Dr. Ir Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI
- 2. Mama, Papa, dan Kakak-kakakku yang turut membantu baik secara moril maupun materi.
- Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng selaku dosen mata kuliah Metode Penelitian, yang telah membuka wawasan Penulis mengenai bagaimana menyusun sebuah karya tulis yang baik.
- 4. Dessy dan Intan Afridawaty atas bantuan dan tenaga selama penelitian berlangsung.
- 5. Teman-teman satu kelompok penelitian yang selama penyusunan seminar saling mengingatkan dan memberi semangat.
- 6. Kang Jajat dan Mang Ijal, serta pihak-pihak yang tidak disebutkan, yang sangat membantu selama penelitian

Penulis sadar jika terdapat banyak kekurangan dalam makalah ini. Penulis berharap agar makalah ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca.

Depok, 03 Juli 2012

Matius Wisnu

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama	: Matius Wisnu
NPM	: 0806456713
Program Studi	: Teknik Kimia
Departemen	: Teknik Kimia
Fakultas	: Teknik
Jenis Karya	: Skripsi

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

"Optimasi Proses Hidrotermal Pada Pembuatan Titania Nanotube Untuk Produksi Hidrogen Dari Gliserol dan Air"

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok Pada tanggal : 03 Juli 2012 Yang menyatakan,

(Matius Wisnu)

Optimasi proses..., Matius Wisnu, FT UI, 2012

ABSTRAK

Nama : Matius Wisnu Program Studi : Teknik Kimia Judul : Optimasi Prose

: Optimasi Proses Hidrotermal Pada Pembuatan Titania Nanotube Untuk Produksi Hidrogen Dari Gliserol dan Air.

Titania Nanotubes telah disintesis dengan proses hidrotermal pada suhu 130°C menggunakan TiO₂ P25 pada berbagai kondisi operasi. Penelitian ini mempelajari pengaruh waktu reaksi hidrotermal, kecepatan pengadukan dan konsentrasi NaOH terhadap morfologi nanotubes dan kinerjanya pada produksi hidrogen dari gliserol dan air secara fotokatalisis. Spesimen diinvestigasi dengan SEM, XRD dan EDS. Pembentukan titania nanotubes dengan produksi hidrogen optimal diperoleh pada kecepatan pengadukan 400 rpm, konsentrasi NaOH 8 M dengan waktu hidrotermal yang singkat (6 jam). Titania nanotubes yang telah dikalsinasi pada suhu 400°C memiliki struktur kristal anatase berukuran ~11nm. Peningkatan laju pengadukan dari 60 rpm menjadi 600 rpm dapat mengurangi waktu hidrotermal dari 12 jam menjadi 6 jam dengan morfologi nanotubes yang lebih baik dan produksi hidrogen yang meningkat hingga 1,5 kali lebih banyak.

Kata kunci: Fotokatalisis, TiO₂, Pengadukan, NaOH, hidrogen, *water splitting*, gliserol, *hydrothermal treatment*

ABSTRACT

Name	:	Matius Wisnu
Study Programme	:	Chemical Engineering
Title	:	Optimation Hydrothermal Process In Making Of Titania
		Nanotubes For Produce Hydrogen From Glycerin And
		Water

Titanate nanotubes were synthesized by hydrothermal process at temperature 130°C using commercial titania P25. The experiments were carried out as a function of hydrothermal time, speed of stirring (rotation per minute), and NaOH concentration. The specimens were investigated by using various techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). Titania nanotubes with the optimum of produce hydrogen were found to be speed of stirring 400 rpm, 8 M NaOH concentration, and hydrothermal time 6 hr. The resulting titania nanotubes after calcinations had good morphology with structure crystal of anatase with diameter crystal ~11nm. Increasing the speed of stirring from 60 rpm to 600 rpm proven to reduce hydrothermal time until half-fold (from 12 hr to 6 hr) and increase the hydrogen production up to 1.5 times.

Keywords: photocatalytic, TiO₂, stirring, hydrogen, *water splitting*, glycerol, hydrothermal treament

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITASii
HALAMAN PENGESAHANiii
KATA PENGANTARiv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASIv
ABSTRAKvi
ABSTRACTvii
DAFTAR ISIviii
DAFTAR GAMBARxi
DAFTAR TABELxiii
DAFTAR LAMPIRANxiv
BAB 1 PENDAHULUAN
1.1 Latar Belakang1
1.2 Rumusan Masalah
1.3 Tujuan Penelitian4
1.4 Batasan Masalah
1.5 Sistematika Penulisan4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA
2.1. Hidrogen
2.1.1. Pengertian Hidrogen dan Penggunaannya Sebagai Bahan Bakar 6
2.1.2. Metode Produksi Hidrogen7
2.2. Gliserol
2.3. Prinsip Dasar Fotokatalisis
2.4 Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air Melalui Reaksi Fotokatalisis 11
2.5. Jenis struktur Katalis TiO ₂ 13
2.6 Tinjauan dari Aspek Termodinamika untuk Reaksi Fotokatalitik
Heterogen14
2.7 Tinjauan dari Aspek Kinetika untuk Reaksi Fotokatalitik Heterogen 16
2.8. Usaha Meningkatkan Aktivitas Fotokatalisis untuk Produksi Hidrogen di
Bawah Sinar Tampak Dengan Teknik Modifikasi Fotokatalisis16

2.8.1. Deposisi Logam Mulia	. 16
2.8.2 Penggunaan Dopan ionik	. 18
2.8.2.1.Doping ion logam	. 18
2.8.2.2.Doping Anion	. 19
2.8.3. Usaha untuk Memperoleh Luas Permukaan Besar	. 19
2.8.3.1.Ukuran Nanomaterial	. 20
2.8.3.2.Bentuk Nanotubes	. 20
2.9. Hydrothermal Treatment	.23
2.10. Faktor yang Mempengaruhi Proses Hydrothermal Treatment	.24
2.11. Karakterisasi Katalis	. 29
2.11.1. Karakterisasi XRD (X –ray Diffraction)	. 30
2.11.2. Karakterisasi SEM	. 31
BAB 3 METODE PENELITIAN	. 33
3.1. Diagram Penelitian Keseluruhan	.33
3.2. Alat dan Bahan Penelitian	.34
3.2.1 Peralatan Sintesis Fotokatalis	. 34
3.2.2 Peralatan Uji Kinerja Fotokatalis dan Analisa Produk	. 34
3.2.3 Bahan Sintesis Fotokatalis	. 34
3.2.4 Bahan Uji Kinerja Fotokatalis	. 34
3.3. Prosedur Penelitian	.34
3.3.1. Sintesis Fotokatalis	. 34
3.3.2. Karakterisasi Fotokatalis	. 37
3.3.3. Uji Kinerja Fotokatalis	. 38
3.4. Variabel Penelitian	. 39
3.5 Teknik Pengambilan Data	. 39
3.6 Teknik Pengolahan dan Analisis Data	.40
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	. 41
4.1 Sintesis dan Karakterisasi Katalis TiO2 Nanotubes	.41
4.1.1 Hasil Karakterisasi SEM Katalis TiO2 Nanotubes	. 45
4.1.2 Hasil Karakterisasi EDS Katalis TiO ₂ Nanotubes	. 50
4.1.3 Hasil Karakterisasi XRD Katalis TiO ₂ Nanotubes	. 51

4.2 Uji Katalis	. 52
4.2.1 Pengaruh Waktu Hidrotermal Terhadap Kinerja Katalis	. 53
4.2.2 Pengaruh Kecepatan Pengadukan Terhadap Kinerja Katalis	. 54
4.2.3 Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Kinerja Katalis	. 55
4.2.4 Pengaruh Waktu Iradiasi dan Suhu Terhadap Kinerja Katalis	. 57
BAB 5 KESIMPULAN	. 59
DAFTAR PUSTAKA	. 60
LAMPIRAN	. 67



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Daerah Energi pada Semikonduktor (Licciuli, Lisi, 2002)10
Gambar 2. 2	Skema Proses Fotoeksitasi pada Suatu Bahan Semikonduktor
	(Licciuli, Lisi, 2002)11
Gambar 2.3	Struktur Kristal Anatase TiO ₂ (Licciulli, Lisi, 2002)14
Gambar 2.4	Struktur Kristal Rutile TiO ₂ (Licciulli, Lisi, 2002)14
Gambar 2.5	Band Gap Minimal untuk Water-Splitting (Head, Turner, 2004)15
Gambar 2. 6	Skenario Metode Fabrikasi dalam Pembentukan TiO ₂ Nanotubes
	(Ou <i>et al.</i> ,2007)
Gambar 2.7	Contoh Hasil SEM Nanotubes: (a) TiO2 (Degussa P-25) (b)
	Anatase TiO ₂ Nanotubes yang Telah Disintesis (Kim et al, 2006) 22
Gambar 2.8	Skema proses pembentukan <i>nanotubes</i> dengan hasil intermedietnya
Gambar 2, 9	SEM Resolusi Tinggi menunjukan formasi dari partikel setelah
	reaksi antara TiO ₂ Degussa P-25 Dengan Variasi Konsentrasi
	Larutan NaOH Pada Suhu 150°C Selama 48 Jam (Hidrotermal
	Treatment): (a) 3M (b) 4M (c) 5M (d) 10M (Kim <i>et al</i> 2006) 26
Gambar 2, 10	Hasil Uji SEM TiO ₂ nanotubes pada 150°C dengan larutan 10 M
	NaOH selama: (a)12 jam (b) 24 jam and (c) 48 jam (Kim <i>et al.</i>
	2006) 27
Gambar 2 11	Mekanisme formasi pembentukan TiO_{2} <i>nanotubes</i> dengan
Gambai 2. 11	menggunakan proses hidrotermal (Chen et al. 2006 dan Kasuga et
	al_{1000} (Chen et al, 2000 dan Kasuga et al_{1000}
	<i>ut.</i> , 1777)27
A Second	
Gambar 3. 1	Diagram Alir Penelitian Keseluruhan
Gambar 3.2	Diagram Alir Sintesis Fotokatalis Dengan Variasi Modifikasi 35
Gambar 3. 3	Skema Autoclave yyang digunakan pada proses hidrotermal 37
Gambar 3.4	Skema Reaktor untuk Pengujian Produksi Hidrogen dari Gliserol
	dan Air secara Fotokatalitik
Combon 4 1	Madal Changeth anna manaichte nanaamh alladi dan nalanaan
Gambar 4. 1	kinder Skematik yang menunjukan pengarun aikan dan pelepasan
	napisan permukaan akibal berkurangnya ion murogen pada
C 1 4 2	permukaan. Bola putin: H; bola nitam: O; bola abu-abu: Na43
Gambar 4. 2	Hasii SEM Morrologi 110_2 (Perlakuan Hidrotermal dengan
	Kecepatan pengadukan 600 rpm 130 C, 10M NaOH) dengan waktu
G 1 4 9	hidrotermal selama: (a) 6 jam, (b) 4 jam, (c) 2 jam
Gambar 4. 3	Hasil SEM Morfologi 110_2 (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam
	130°C, 10M NaOH) dengan kecepatan pengadukan: (a) 600rpm, (b)
a 1 <i>i</i> ·	400rpm, (c) 200rpm
Gambar 4. 4	Hasıl SEM Morfologi TiO ₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam
	130°C. 600rpm) dengan konsentrasi NaOH: (a) 10M, (b) 8M, (c)

Gambar 4.5	Hasil SEM Morfologi TiO2 (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam
	130°C, 400rpm, 10M NaOH) saat: (a) sebelum kalsinasi, (b)
	sesudah kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam
Gambar 4. 6	Hasil XRD Morfologi TiO ₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam
	130° C) dengan kecepatan pengadukan: (a) TiO ₂ DegP25 , (b)
	<i>TiNT</i> 600 – 6 <i>h</i> – 10 <i>M</i> ; (c) <i>TiNT</i> 200 – 6 <i>h</i> – 10 <i>M</i>
Gambar 4.7	Pengaruh Waktu Reaksi dalam Proses Hidrotermal Terhadap
	Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air53
Gambar 4.8	Pengaruh Kecepatan Pengadukan dalam Proses Hidrotermal
	Terhadap Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air
Gambar 4.9	Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Produksi Hidrogen dari
	Gliserol dan Air
Gambar 4. 10	Pengaruh Suhu terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen pada
	Berbagai Variasi Kecepatan Pengadukan57
Gambar 4.11	Profil Kenaikan Suhu Terhadap Waktu Iradiasi Pada Variasi
	Kecepatan Pengaduk



DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Perbandingan Sifat dari Berbagai Bentuk Kristal TiO ₂ 14
Tabel 2. 2 Perbandingan Berbagai Metode Sintesis TiO ₂ Nanotubes
Tabel 4. 1 Perbandingan Panjang Gelombang Absorbansi dan Bandgap untuk
TiO_2P25 dan TNT
Tabel 4. 2 Penamaan Sampel Berdasarkan Variasi Dalam Penelitian
Tabel 4. 3 Hasil EDS pada TiO ₂ nanotubes
Tabel 4. 4 Ukuran Kristal, Fraksi Rutile dan Anatase pada Masing-masing
Fotokatalisis



xiii

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Hasil Pe	engujia	ın Pr	oduksi Hic	lrogen deng	gan Gas <i>Ch</i>	romatogra	phy . 67
Lampiran 2.	Hasil K	arakte	risasi	SEM				71
Lampiran 3.	Hasil K	arakte	risasi	XRD				75
Lampiran 4.	Grafik	Laju	alir	Produksi	Hidrogen	Terhadap	Pengaruh	Waktu
	Hidrote	ermal, I	Kece	patan Peng	gadukan, da	an Konsent	rasi NaOH.	



xiv

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Energi merupakan salah satu faktor utama untuk menggerakkan roda pembangunan. Konsumsi energi di Indonesia mengalami peningkatan setiap tahun karena populasi penduduk, pabrik-pabrik, perkantoran dan industri yang terus berkembang. Konsumsi energi di Indonesia mencapai 1, 10% dari total energi di dunia (BP Statical Review of World Energy 2005). Sumber utama bahan bakar yang digunakan adalah hidrokarbon yang dapat merusak lingkungan akibat emisi polutannya yang tinggi berupa CO_x , NO_x , dan gas rumah. Selain itu, karena sifatnya yang tidak dapat diperbaharui, sumber hidrokarbonpun semakin menipis. Oleh karena itu diperlukan alternatif pengganti.

Alternatif yang dapat dimanfaatkan untuk menggantikan hidrokarbon adalah hidrogen. Hidrogen dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar yang ramah lingkungan. Hal tersebut dikarenakan pembakaran hidrogen tidak menghasilkan polutan ataupun gas rumah kaca serta menghasilkan energi yang cukup besar (Daskalaski, 2009; Iriondo, 2009; Mohammad, 2005).

Berbagai teknologi dan penelitian sudah dilakukan untuk memproduksi hidrogen seperti *steam reforming, auto-thermal reforming, partial oxidation, water gas shift, water splitting* dan teknologi lainnya. Akan tetapi, teknologi tersebut masih terdapat kelemahan yaitu rendahnya selektivitas H_2 dan memerlukan energi dan listrik yang tinggi sehingga diperlukan biaya proses yang besar (Nianjun *et al.*, 2009).

Salah satu teknologi alternatif untuk memproduksi hidrogen dari air secara ekonomis adalah dengan teknologi fotokatalisis air dan gliserol dengan bantuan sinar matahari. Gliserol digunakan sebagai *sacrificial agent* yang bernilai ekonomis dan dapat meningkatkan efisiensi produksi hidrogen. Gliserol sendiri merupakan produk samping dari hasil produksi biodiesel. Industri biodiesel tidak menggunakan gliserol dan menjadikannya limbah dalam jumlah besar (Pachauri, 2006). Selain itu, Indonesia merupakan negara penghasil gliserol nomor satu di dunia sebesar 2 juta kiloliter per tahun dan akan ditingkatkan menjadi 5 juta kiloliter per tahun. Sehingga penelitian ini merupakan alternatif solusi sumber energi dan penanganan limbah gliserol di Indonesia.

Teknologi fotokatalisis tersebut merupakan teknologi yang hemat energi, ramah lingkungan dan murah karena proses fotokatalisis ini memanfaatkan energi foton dan katalis berbahan semikonduktor yang sangat potensial untuk mengkonversikan gliserol dan air menjadi hidrogen. Energi foton tersebut dapat diperoleh dari sinar matahari pada kondisi tekanan dan suhu ruang. Reaksi fotokatalisis di permukaan katalis dapat menghasilkan pasangan elektron dan *hole*. Elektron akan mereduksi air menjadi hidrogen (*water splitting*) dan *hole* akan mengoksidasi gliserol. Bahan semikonduktor yang digunakan adalah TiO₂ karena memiliki berbagai keunggulan penting dibandingkan konduktor lain seperti kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, dan harga relatif murah (Tsai *et al.*, 2006).

Dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis komposit TiO_2 untuk menjadi TiO_2 *nanotubes*. Metode yang digunakan untuk proses sintesis ini adalah metode *hydrothermal treatment*. Proses hidrotermal merupakan proses yang sederhana dan mudah dilakukan modifikasi dalam proses. Akan tetapi, kelemahan dari metode ini adalah waktu reaksi yang cukup lama dan penggunaan NaOH dalam konsentrasi yang pekat (Ou *et al.*, 2007).

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengatasi kelemahan ini. Diantaranya adalah pembentukan ukuran nano pada katalis dengan ultrasonikasi yang dapat mereduksi waktu (Zhu *et al.*, 2001). Pertimbangan pembentukan ukuran menjadi nano adalah peningkatan kereaktifan fotokatalis karena bertambahnya luas permukaan fotokatalis (Abdullah *et al*, 2008). Partikel yang berukuran nano akan meningkatkan sifat katalis dari proses fotokatalis karena meningkatkan luas permukaan interaksi yang tinggi. Semakin banyak partikel yang berinteraksi semakin tinggi kinerja katalis. Ultrasonikasi sendiri merupakan metode penggunaaan energi gelombang ultrasonik untuk mengagitasi partikel dalam suatu sampel untuk berbagai tujuan (Wikipedia, 2008). Dengan adanya tahap sonikasi ini, waktu yang dibutuhkan untuk pembentukan TiO₂ *nanotubes* dapat berkurang secara signifikan dan dapat mengontrol panjangnya *nanotubes* yang terbentuk (Nawin *et al.*, 2009).

Seperti penelitian terdahulu, dengan metode *hydrothermal treatment* tanpa perlakuan sonikasi, *nanotubes* terbentuk dengan waktu hidrotermal mencapai 48 jam (Kim *et al.*, 2006), 24 jam (Tsai *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008), dan 20 jam (Kasuga *et al*, 1999). Selain itu, penelitian terdahulu yang hanya menambahkan proses ultrasonikasi selama 10 menit dapat mereduksi waktu hidrotermal hingga 20 jam (Zhu *et al.*, 2001) dan 12 jam (Valentina, 2011). Pada tahun 2006, Gil-Sungkim juga melakukan penelitian dengan melakukan variasi NaOH akan tetapi waktu yang diperlukan hingga terbentuk bentuk *nanotubes* adalah 48 jam dengan konsentrasi NaOH 5M (Kim *et al.*, 2006).

Upaya peningkatan dengan modifikasi proses terus dilakukan untuk mempersingkat waktu proses dan mengurangi penggunaan NaOH. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan penambahan proses pengadukan dengan variasi kecepatan pengaduk (rpm), waktu reaksi dalam hidtotermal dan variasi penggunaan konsentrasi NaOH. Penelitian ini ditujukan untuk mengetahui pengaruh pengadukan terhadap waktu proses dan pengaruh konsentrasi NaOH terhadap sintesis TiO₂ *nanotubes*. Dengan pembentukan ukuran TiO₂ dalam skala nano dan berbentuk *nanotubes*, maka diharapkan luas permukaan aktif katalis dapat meningkat secara signifikan. Untuk melihat keefektifitasan kinerja komposit yang telah dibentuk, maka dilakukan uji produksi gas hidrogen skala laboratorium.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dapat diambil rumusan masalah sebagai berikut:

- 1. Sejauh mana pengaruh proses pengadukan, waktu hidrotermal dan konsentrasi NaOH terhadap morfologi katalis *nanotubes* yang dihasilkan?
- 2. Bagaimana pengaruh morfologi *nanotubes* tersebut pada produksi hidrogen dengan metode fotokatalisis dibawah sinar tampak?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan umum dari penelitian ini ialah meningkatkan produksi hidrogen dari gliserol dan air dengan cara penggunaan fotokatalis berbasis TiO₂ yang telah disintesis. Tujuan khusus dari penelitian ini adalah:

- Mendapatkan fotokatalis berupa TiO₂ nanotubes
- Memperoleh kecepatan pengadukan (*rotation per minute*) dan waktu hidrotermal yang optimal dalam proses hidrotermal, serta mengetahui pengaruhnya terhadap pembentukan TiO₂ *nanotubes* dan produksi hidrogen.
- Mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH dalam pembentukan TiO₂ nanotubes dan produksi hidrogen.

1.4 Batasan Masalah

Berikut ini adalah penjabaran ruang lingkup penelitian ini:

- 1. Bahan prekursor TiO_2 yang akan digunakan adalah TiO_2 P-25
- Metode preparasi katalis nanotubes yang digunakan adalah hydrothermal treatment dengan autoclave serta penambahan perlakukan ultrasonikasi dan kalsinasi.
- 3. Dalam pembentukan *nanotubes* divariasikan besarnya kecepatan pengadukan (rpm), waktu hidrotermal, dan penggunaan konsentrasi NaOH.
- 4. Karakterisasi katalis yang akan dilakukan ialah XRD, SEM dan EDS.
- 5. Tidak dilakukan variasi daya lampu dan variasi frekuensi ultrasonikasi

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam makalah seminar ini dilakukan dengan membagi tulisan menjadi tiga bab, yaitu:

BAB I: PENDAHULUAN

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

BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tentang hidrogen, gliserol, prinsip dasar fotokatalisis, produksi hidrogen dari gliserol dan air melalui reaksi fotokatalisis, struktur katalis TiO₂, tinjauan aspek termodinamika dan kinetika untuk reaksi fotokatalitik heterogen, usaha-usaha untuk meningkatkan aktivitas fotokatalisis, *hydrothermal treatment*, faktor yang mempengaruhi proses *hydrothermal treatment* dan karakterisasi katalis.

BAB III: METODE PENELITIAN

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

BAB IV: HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi tentang hasil dan pembahasan dari penelitian yang berupa uraian dan analisa terhadap data karakterisasi katalis dalam penyelidikan terhadap variabel-variabel yang mempengaruhi.

BAB V: KESIMPULAN

Bab ini berisi kesimpulan atas penelitian yang telah dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Hidrogen

2.1.1. Pengertian Hidrogen dan Penggunaannya Sebagai Bahan Bakar

Hidrogen (bahasa Latin: *hydrogenium*, dari bahasa Yunani: *hydro*: air, *genes*: membentuk) merupakan unsur kimia pada tabel periodik yang memiliki simbol H dan nomor atom 1. Pada suhu dan tekanan standar, hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-logam, bervalensi tunggal, dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar. Dengan massa atom 1,00794 amu, hidrogen adalah unsur teringan di dunia. Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi, dan biasanya dihasilkan secara industri dari berbagai senyawa hidrokarbon seperti metana. Hidrogen juga dapat dihasilkan dari air melalui proses elektrolisis, namun proses ini secara komersial lebih mahal daripada produksi hidrogen dari gas alam.

Sebagai sumber energi, hidrogen mempunyai kandungan massa energi yang paling tinggi dibandingkan dengan bahan bakar lainnya, yaitu 120,7 kJ/g. NASA telah menggunakan hidrogen sebagai bahan bakar roket sejak tahun 1940 (Oocities, 2002). Gas hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasi serendah 4% H₂ di udara bebas. Entalpi pembakaran hidrogen adalah - 286 kJ/mol. Hidrogen terbakar menurut persamaan kimia:

 $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(l) + 572 \text{ kJ} (286 \text{ kJ/mol})$ (2.1)

Bila dibandingkan dengan reaksi pembakaran metana (hidrokarbon), energi yang dihasilkan oleh reaksi pembakaran hidrogen masih lebih kecil. Akan tetapi, daya hidrogen terutama dalam bentuk sel bahan bakar (*hydrogen fuel cells*) menjanjikan penggunaan bahan bakar yang tidak terbatas, tidak menghasilkan polusi berupa CO_x, dan efisiensi konversi hidrogen menjadi energy dalam mesin ataupun *fuel cell* yang jauh lebih efisien dibandingan dengan menggunakan bensin sehingga menyebabkan ketertarikan banyak perusahaan energi terkemuka di dunia, industri otomotif maupun pemerintahan. Teknologi sel bahan bakar ini dengan begitu banyak keuntungan yang dijanjikan menimbulkan gagasan "*hydrogen economy*" dimana hidrogen dijadikan sebagai bentuk energi utama yang dikembangkan.

Pada sektor energi bahan bakar alternatif, hidrogen banyak diarahkan untuk sel bahan bakar (*fuel cells*), seperti *Proton-Exchange Membrane Cells* (PEMFC), yang diproyeksikan dapat menggantikan pembangkit tenaga listrik.

2.1.2. Metode Produksi Hidrogen

Hidrogen bukanlah sumber energi (*energy source*) melainkan pembawa energi (*energy carrier*), artinya hidrogen tidak tersedia bebas di alam atau dapat ditambang layaknya sumber energi fosil. Sehingga hidrogen harus diproduksi. Produksi hidrogen dari air (H₂O) merupakan cara utama untuk mendapatkan hidrogen dalam skala besar, tingkat kemurnian yang tinggi dan tidak melepaskan senyawa CO₂ sebagai hasil reaksi. Kebanyakan hidrogen yang ada di bumi ditemui dalam bentuk senyawa kimia seperti senyawa hidrokarbon dan air. Untuk mendapatkan hidrogen dalam bentuk molekul diatomik dari senyawa kimia tersebut, diperlukan banyak energi.

Saat ini banyak metode yang telah terbukti dapat memproduksi hidrogen dengan kelebihan dan kekurangannya. Salah satu metode produksi hidrogen yang banyak digunakan saat ini adalah proses *steam reforming of methane* (SRM). Steam reforming melibatkan proses pembakaran gas alam untuk memperoleh hidrogen. Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut :

 $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2 \Delta H_{298} = +206 \text{ kJ/mol}$ (2.2)

Meskipun proses ini menghasilkan hidrogen dalam jumlah yang jauh lebih banyak daripada proses fotokatalitik heterogen. Akan tetapi, karena menghasilkan senyawa CO melebihi toleransi yang diperkenankan untuk aplikasi *fuel cell* (10-20 ppm) dan metana yang digunakan bersumber dari minyak bumi dan gas alam, yang merupakan sumber energi yang tidak terbaharukan (Takenaka *et al*, 2001).

Selain itu, hidrogen juga dapat diperoleh dengan melakukan elektrolisis pada air. Tetapi kendala utama metode elektrolisis H_2O konvensional saat ini adalah efisiensi total yang rendah (~30%), umur operasional *electrolyzer* yang pendek dan jenis material yang ada di pasaran masih sangat mahal. Kendalakendala tersebut membuat hidrogen belum cukup ekonomis untuk dapat bersaing dengan bahan bakar konvesional saat ini. Oleh karena itu, metode ini jarang dilakukan.

2.2. Gliserol

Gliserol merupakan senyawa alkohol yang memiliki 3 gugus hidroksil. Gliserol memiliki nama baku 1,2,3-propanatriol. Senyawa ini berwujud cair, tidak berwarna dengan titik didih 290°C. Titik didih tinggi yang dimiliki oleh senyawa dengan bobot molekul 92,09 g/mol ini disebabkan adanya ikatan hidrogen yang sangat kuat antar molekul gliserol. Gliserol merupakan bahan baku pembentuk trigliserida, yang dapat membentuk ikatan ester dengan asam lemak (chem-is-try, 2010).

Indonesia sebagai negara penghasil gliserol nomor satu di dunia sebesar 2 juta kiloliter per tahun dan akan ditingkatkan menjadi 5 juta kiloliter per tahun. Jumlah tersebut dihasilkan oleh industri biodiesel dengan produk samping gliserol sebesar 10% berat. Akan tetapi, gliserol yang dihasilkan sebagai produk samping biodiesel ini mempunyai kemurnian yang rendah. Akibatnya, sebagian besar gliserol yang terpoduksi tidak termanfaatkan dan menjadi limbah. (Pachauri, He, 2006)

Dalam fotokatalisis, gliserol merupakan *sacrificial agent* yang berfungsi sebagai elektron donor yang akan menambah elektron yang dapat mereduksi air menjadi hidrogen. Selain gliserol juga berfungsi sebagai reaktan yang teroksidasi oleh hole untuk mengurangi kemungkinan reaksi rekombinan dan menghasilkan produk hidrogen (Daskalaki *et al*, 2008).

Penelitian yang dilakukan oleh Daskalaki dan kelompoknya, pada temperatur 40°C, adanya gliserol yang turut menjadi reagen 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. karena gliserol mempunyai 3 gugus alkohol maka gliserol dapat bereaksi secara fotokatalitik menghasilkan hidrogen.

2.3. Prinsip Dasar Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan dua proses kombinasi antara fotokimia dan katalis. Fotokimia merupakan suatu proses sintesis atau transformasi secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicunya. Sedangkan katalis adalah substansi yang dapat mempercepat laju reaksi tanpa ikut bereaksi secara keseluruhan. Katalis dalam proses ini disebut sebagai fotokatalis karena memiliki kemampuan dalam menyerap energi foton dan memiliki daerah energi kosong *(energy bandgap)*. Kemudian fotokatalitik juga dapat dibedakan berdasarkan jenis katalis yang digunakan, yaitu fotokatalitik homogen dan fotokatalitik heterogen. Fotokatalitik homogen adalah suatu proses fotokatalitik yang berlangsung pada suatu sistem dalam satu fasa dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida. Sedangkan fotokatalitik heterogen adalah proses fotokatalitik yang memanfaatkan bahan semikonduktor dalam bentuk serbuk/partikel dan penggunaannya sebagai fotokatalis yang dilakukan dalam suspensi.

Salah satu proses yang termasuk fotokatalitik heterogen adalah proses produksi hidrogen dari air. Hal itu dikarenakan dalam proses tersebut menggunakan bahan semikonduktor serbuk yang berfungsi sebagai katalis dan dilakukan dalam suspensi. Bahan semikonduktor yang biasa digunakan adalah tipe *chalgonide* (oksida : TiO₂, ZnO, ZrO, CeO₂ atau sulfida: ZnS, CdS). Semikonduktor tersebut memiliki celah pita energi *(energy band gap)*, yang terletak diantara 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. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2.1. Bila katalis tersebut diiluminasi dengan foton yang memiliki energi yang setara atau lebih dari *energy band gap*, E_G, (hv \geq E_G) katalis akan mengakibatkan terbentuknya pasangan elektron (e⁻) dan *hole* (h⁺) yang dipisahkan menjadi fotoelektron bebas pada pita konduksi dan *fotohole* pada pita valensi. Hal tersebut akan membuat katalis semikonduktor menjadi aktif dan berfungsi (Richardson, 1989).



Gambar 2.1 Daerah Energi pada Semikonduktor (Licciuli, Lisi, 2002)

Proses fotokatalitik heterogen pada bahan semikonduktor diawali dengan fotoeksitasi sebagai akibat cahaya yang mengenai bahan semikonduktor. Cahaya yang mengenai bahan semikonduktor ini memiliki energi yang lebih besar daripada energi celah pita semikonduktor, sehingga akan mentransfer elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan menghasilkan *hole* (h⁺) pada pita valensi. Jadi pada proses fotoeksitasi dihasilkan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi. Reaksi yang terjadi pada peristiwa ini adalah:

Semikonduktor + hv \rightarrow (e_{CB} + h_{VB}) (2.3) Ada beberapa kemungkinan yang terjadi pada pada pasangan *electron-hole*, yaitu:

- 1. Sebagian pasangan berekombinasi dalam partikel (volume recombination).
- 2. *elektron-hole* dapat berekombinasi di permukaan (*surface recombination*) atau pada *bulk* partikel hanya dalam waktu beberapa *nanosecond*.
- 3. Pasangan elektron masing-masing dapat bereaksi dengan species donor (D) dan akseptor (A) yang teradsorb di permukaan partikel. 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*. Agar fotokatalisis dapat berlangsung dengan efisien, maka laju rekombinasi elektron dan *hole* harus dihalangi. Ilustrasi dari proses ini dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skema Proses Fotoeksitasi pada Suatu Bahan Semikonduktor (Licciuli, Lisi, 2002)

2.4 Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air Melalui Reaksi Fotokatalisis

Saat ini produksi hidrogen dari gliserol dan air merupakan salah satu penelitian yang paling berkembang. Akan tetapi, efisiensi konversi energi dari solar menjadi hidrogen masih rendah dengan penggunaan TiO₂ sebagai fotokatalis dalam reaksi *water-splitting*. Menurut Ni (Ni *et al*, 2007), itu dikarenakan adanya masalah rekombinasi dalam reaksi *water splitting* sehingga hanya 10% elektron tereksitasi yang dapat ke permukaan katalis, sedangkan 90% sisanya mengalami rekombinasi dan mempengaruhi produktifitas katalis. Rekombinasi yang dapat terjadi antara lain adalah:

- 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 yang tak berguna atau foton.
- 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 TiO₂ anatase ialah sebesar 3.2 eV dan hanya sinar UV yang dapat digunakan untuk produksi hidrogen. Oleh 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.

Untuk mencegah terjadinya rekombinasi baik pada *electron* dan *hole*, maupun pada H_2 dan O_2 yang terbentuk dari *water photosplitting*, dapat dilakukan dengan menambahkan gliserol. Selain berfungsi sebagai sebagai elektron donor yang akan menambah elektron yang dapat mereduksi air menjadi hidrogen, gliserol juga berfungsi sebagai reaktan yang teroksidasi oleh hole (untuk mengurangi reaksi rekombinan) dan menghasilkan produk hidrogen (Daskalaki *et al*, 2008). Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut:

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \xrightarrow{h\nu/TiO_2} 3CO_2 + 7H_2$$
(2.4)

Mekanisme fotokatalisis untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air terdiri dari dua proses yaitu *photosplitting* air dan *photo steam-reforming*. Pada proses *photosplitting*, reaksi diawali dengan eksitasi TiO₂ dengan energi foton sehingga terbentuk elektron dan *hole*. Kemudian *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.

$$TiO_2 \xrightarrow{\mu\nu} h^+ + e^-_{cb}$$
(2.5)
$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$$
(2.6)

$$I^+ + ecb \rightarrow 1/2 H_2 \uparrow$$
 (2.7)

Kemudian gliserol akan bereaksi dengan radikal hidroksil membentuk senyawa intermediet, dengan reaksi seperti berikut:

$$CH_2OHCHOHCH_2OH + OH \rightarrow CH_2OHCHOHCHOH + H_2O$$
 (2.8)
Senyawa intermediet tersebut akan bereaksi dengan air membentuk
 $CH_2OHCHOHCH(OH)_2$ dan H· sehingga terbentuk hidrogen.

CH₂OHCHOHCHOH + H₂O → CH₂OHCHOHCH(OH)₂ +
$$1/2$$
 H₂↑ (2.9)
Senyawa intermediet yang terbentuk ini tidak stabil sehingga akan berubah menjadi aldehid.

$$CH_2OHCHOHCH(OH)_2 \rightarrow CH_2OHCHOHCHO + H_2O$$
 (2.10)

Universitas Indonesia

Radikal •OH dapat bereaksi terus menerus dengan aldehid yang terbentuk.

$$CH_2OHCHOHCHO + OH \rightarrow CH_2OHCHOHCO + H_2O \qquad (2.11)$$

$$CH_2OHCHOHCO + H_2O \rightarrow CH_2OHCHOHCOOH + \frac{1}{2}H_2$$
(2.12)

Gugus karboksil yang terbentuk akan teroksidasi oleh hole sehingga mengalami dekarboksilasi.

$$CH_2OHCHOHCOOH + h^+ \rightarrow CH_2OHCHOH + CO_2 + H^+$$
(2.13)

Senyawa CH₂OHCHOH yang terbentuk akan mengulangi reaksi (2.8), (2.9), (2.10), (2.1[°]) dan (2.12) sehingga terbentuk karbondioksida dan air.

$$\begin{split} \mathrm{CH}_2\mathrm{OHCHOH} &\to \mathrm{CH}_2\mathrm{OHCH}(\mathrm{OH})_2 \to (\mathrm{CH}_2\mathrm{OHCHO}) \to \mathrm{CH}_2\mathrm{OHCO} \\ &\to \mathrm{CH}_2\mathrm{OHCOOH} \to \mathrm{CH}_2\mathrm{OH} \to \mathrm{HCH}(\mathrm{OH})_2 \to (\mathrm{HCHO}) \to \mathrm{HCO} \\ &\to \mathrm{HCOOH} \to \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \end{split}$$

2.5. Jenis struktur Katalis TiO₂

Struktur katalis TiO₂ dibagi menjadi 3 jenis yaitu *anatase, rutile* dan *brookite*. Secara fotokatalitik, struktur *anatase* menunjukkan aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan struktur *rutile* (Su, 2004). Struktur *anatase* merupakan bentuk yang paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur *rutile* dan struktur ini muncul pada rentang suhu pemanasan dekomposisi senyawa titanium (400°C-650°C). Selain itu *bandgap* energi *anatase* lebih besar daripada *rutile* sehingga memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi (Licciuli, Lisi, 2002). Gambaran struktur *anatase* dan *rutile* dapat dilihat pada Gambar 2.3 dan Gambar 2.4. Perbedaan umum diantara ketiga bentuk kristal dapat dilihat di Tabel 2.1.

Pengaruh struktur fotokatalis terhadap aktivitas laju reaksi fotokatalitik sangat tergantung dari struktur fotokatalis itu sendiri. Untuk memperoleh struktur fotokatalis *anatase* dan *rutile* perlu diperhatikan beberapa hal seperti pemilihan bahan awal, tahap preparasi katalis dan metode yang digunakan.



Gambar 2. 3 Struktur Kristal Anatase TiO2 (Licciulli, Lisi, 2002)



Tabel 2. 1 Perbandingan Sifat dari Berbagai Bentuk Kristal TiO₂ (Othmer, 1994)

Sifat	Anatase	Brookite	Rutile
Bentuk Kristal	Tetragonal	Orthorombik	Tetragonal
Band gap, eV	3.25	3.05	Tidak
			tersedia
Banyaknya TiO ₂ / unit sel	4		2
Volume per TiO ₂ , nm ³	0.03407	0.03211	0.03122
Massa jenis teoritis, kg/m ³	3895	4133	4250
Tingkat kekerasan, skala Moh	5.5-6	5.5 - 6	7 – 7.5

2.6 Tinjauan dari Aspek Termodinamika untuk Reaksi Fotokatalitik Heterogen

Matsuka (Matsuoka, 2007) menyatakan bahwa terdapat 2 reaksi pada reaksi fotokatalitik heterogen yaitu *Uphill* dan *downhill reaction*. *Uphill reaction* merupakan reaksi yang memiliki perubahan energi bebas Gibbs secara positif (ΔG > 0). Karena reaksi tidak berlaku spontan sehingga perlu dibantu dengan adanya katalis agar reaksi menjadi spontan. Pada reaksi ini fotokatalis yang diiluminasilah yang menyebabkan reaksi ini dapat terjadi.

Downhill reaction merupakan reaksi spontan yang terjadi ketika energi foton yang diserap oleh suatu fotokatalis secara termodinamik diinduksikan untuk mengoksidasi secara sempurna dan disertai perubahan besar energi energi Gibbs secara negatif ($\Delta G < 0$. Downhill reaction dapat digunakan untuk mendegradasi senyawa organik beracun dari udara ataupun air menggunakan fotokatalis semikonduktor padat seperti TiO₂ (Ollis *et al.*, 1993).

Selanjutnya, aspek termodinamik yang juga perlu diperhatikan ialah, agar proses *water-splitting* ini dapat berlangsung (spontan), dibutuhkan persyaratan *band gap* minimal dari semikonduktor yaitu sebesar 1.23 eV, oleh karena pita konduksi minimum, $E_{\rm C}$, harus diatas level elektrokimia untuk reduksi air, H₂O/H₂ ($E_{\rm C} > EH_2O/H_2$); dan pita valensi maksimum, $E_{\rm V}$, harus dibawah level elektrokimia dari oksidasi air, O₂/H₂O ($E_{\rm V} < EO_2/H_2O$) (Head, Turner, 2004), seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.5 berikut.



Gambar 2. 5 Band Gap Minimal untuk Water-Splitting (Head, Turner, 2004)

Sehingga, tantangan yang harus dihadapi dari *aspek termodinamik* berkaitan dengan *band gap* adalah (Turner, 2004):

- Daya Tahan/Kestabilan dari Material Semikonduktor yang paling stabil dalam proses fotakatalisis dalam larutan fasa cair ialah oksida, namun *band gap* dari kebanyakan senyawa tersebut terlalu besar (~ 3 eV) untuk dapat menyerap energi dari sinar tampak.
- Efisiensi Agar memiliki efisiensi yang baik terhadap penyerapan terhadap sinar matahari, maka *band gap* dari semikonduktor harus berkisar

antara 2.2 eV. Sayangnya, banyak semikonduktor yang bekerja pada kisaran tersebut secara fotokimia tidak stabil dalam air.

Posisi Energetik – Meskipun secara teoritis elektroda semikonduktor dapat menghasilkan energi yang cukup untuk mengadakan reaksi elektrokimia, akan tetapi posisi dari pita (*band edges*) dapat menghambat terjadinya reaksi tersebut oleh karena posisi energetiknya. Agar reaksi *water-splitting* dapat berjalan spontan, maka dibutuhkan syarat posisi pita dari konduksi dan valensi harus merentang seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5.

2.7 Tinjauan dari Aspek Kinetika untuk Reaksi Fotokatalitik Heterogen

Aspek kinetika untuk reaksi fotokatalitik heterogen berkaitan dengan proses rekombinasi dari *elektron – hole*. Menurut Torres (Torres *et al.*, 2004) *band gap* harus relatif kecil (~ 2.2 eV) dapat menyerap sinar tampak dari matahari. Padahal, semakin kecil *band gap*, proses rekombinasi akan semakin mudah terjadi, sehingga aktivitas fotokatalisis menjadi terhambat. Selain itu, reaksi *water-splitting* ialah proses yang meningkatkan energi. Dengan demikian, reaksi balik (rekombinasi hidrogen dan oksigen menjadi air) juga akan mudah terjadi.

2.8. Usaha Meningkatkan Aktivitas Fotokatalisis untuk Produksi Hidrogen di Bawah Sinar Tampak Dengan Teknik Modifikasi Fotokatalisis

2.8.1. Deposisi Logam Mulia

Logam mulia dan beberapa senyawa lain, yang mencakup Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu, dan Ag telah banyak sekali dilaporkan dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis TiO₂. Oleh sebab level Fermi dari logam mulia lebih rendah daripada TiO₂, elektron yang difotoeksitasikan dapat di transfer dari pita konduksi ke partikel logam yang terdeposit pada permukaan TiO₂, sementara *hole* di pita valensi tetap bertahan di TiO₂. Aktivitas ini dapat dengan baik mengurangi kemungkinan dari rekombinasi elektron-*hole*, dan karenanya menghasilkan separasi yang efisien dan reaksi fotokatalitik yang lebih kuat. Anpo dan Takeuchi (Anpo *et al*, 2003) menggunakan sinar *Electron Spin Resonance* (ESR) untuk menyelidiki transfer elektron dari TiO₂ menuju partikel Pt. Ditemukan bahwa signal Ti³⁺ meningkat seiring waktu iradiasi dan penambahan dari Pt mereduksi jumlah dari Ti³⁺. Pengamatan ini mengindikasikan kehadiran transfer elektron dari TiO₂ menuju partikel Pt. Saat elektron terakumulasi di partikel logam mulia, level Fermi berpindah lebih dekat ke arah pita konduksi dari TiO₂ (Subramanian, 2004), yang mengakibatkan level energi yang lebih negatif. Hal ini merupakan sesuatu yang menguntungkan bagi produksi hidrogen. Lebih jauh, partikel logam yang lebih kecil yang terdeposit di permukaan TiO₂ menunjukkan Fermi level bergeser ke arah yang lebih negatif. Elektron yang terakumulasi di partikel logam kemudian dapat ditransfer menuju proton teradsorb di permukaan dan lebih lanjut mereduksi proton menjadi molekul hidrogen. Jadi, logam mulia dengan fungsi kerja yang cocok dapat membantu transfer elektron, yang pada akhirnya berhasil meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Perlu dicatat bahwa walaupun penambahan dari logam mulia dapat mengurangi reaksi rekombinasi pada suatu tingkat, produksi hidrogen dari *pure water-splitting* tetap sulit untuk dilakukan, karena (1) rekombinasi tidak dapat sepenuhnya dieliminasi; (2) reaksi balik dari H₂ dan O₂ untuk membentuk H₂O lebih mudah secara termodinamik. Oleh karena itu, seperti didiskusikan dari subbab sebelumnya, elektron donor atau garam karbonat diperlukan untuk dapat menghindari masalah-masalah yang telah disebutkan diatas. Oleh karena mahalnya Pt, banyak penelitian dikerjakan untuk dapat menemukan logam dengan harga rendah yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Contohnya, Cu dalam percobaan Wu dan Lee (Wu *et al*, 2004), yang dideposit pada permukaan TiO₂ terbukti dapat meningkatkan produksi hidrogen hingga 10 kali lipat dengan tanpa penambahan Cu. Logam harga rendah lain seperti Ni dan Ag juga ditemukan efektif dalam aplikasi ini.

2.8.2 Penggunaan Dopan ionik

2.8.2.1.Doping ion logam

Choi bersama rekannya (Choi *et al*, 1994) menemukan bahwa *doping* ion logam dapat memperbesar respon terhadap cahaya dari TiO₂ terhadap spektrum sinar tampak. *Doping* berarti penggantian dengan elemen asing pada *crystal lattice point* dari material *host*, yaitu TiO₂. Seperti yang disebutkan sebelumnya, TiO₂ struktur *anatase* memiliki *band gap* yang lebar (3.2 eV) yang menyebabkan TiO₂ murni hanya berespon terhadap sinar UV. Agar berespon terhadap sinar tampak maka *band gap* perlu diperkecil, salah satu cara ialah dengan dopan ion logam.

Oleh karena ion logam berhubungan dengan TiO_2 pada struktur *lattice*, level energi dari ion logam ini mempengaruhi *band gap* dari TiO_2 yang terbentuk, seperti yang diindikasikan seperti berikut:

$$M^{n+} + hv \to M^{(n+1)+} + e_{ch}^{-}$$
 (2.18)

$$M^{n+} + hv \to M^{(n-1)+} + h_{vb}^{-}$$
 (2.19)

Di mana M dan M^{n+} mewakili logam dan ion logam dopan.

Lebih lanjut, transfer elektron (atau *hole*) antara ion logam dan TiO_2 dapat memodifikasi rekombinasi elektron-*hole* seperti berikut:

electron trap:
$$M^{n+} + e^+_{cb} \rightarrow M^{(n-1)+}$$
 (2.20)

Hole trap:
$$M^{n+} + h_{vb}^+ \rightarrow M^{(n-1)-}$$
 (2.21)

Level energi dari $M^{n+}/M^{(n-1)-}$ harus lebih negatif dari posisi pita konduksi TiO₂, sementara level energi $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ harus lebih positif dari posisi pita valensi TiO₂. Untuk reaksi fotokatalitik, *carrier transfer* adalah sama penting dengan *carrier trapping*. Maka, ion logam haruslah di-*dope* dekat dengan permukaan dari partikel TiO₂ agar mendapatkan kemampuan transfer yang lebih baik. Dalam kasus *doping* yang dalam, ion logam memiliki perilaku sebagai pusat rekombinasi (*recombination center*), karena transfer elektron/*hole* ke *interface* akan lebih sulit. Hal ini berarti aktivitas fotokatalitik menjadi amat berkurang karena terbentuknya pusat rekombinasi itu. Oleh sebab itu, ada kondisi optimum konsentrasi dari dopan ion logam, yaitu agar aktivitas fotokatalitik tidak menjadi semakin berkurang oleh karena peningkatan rekombinasi elektron-*hole* tersebut. Dari 21 ion logam yang diteliti, ion Fe, Mo, Ru, Os, Re, V, dan Rh dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik, sementara dopan ion Co dan Al dapat menyebabkan efek yang buruk (Choi, 1994). Perbedaan efek dari ion logam adalah karena sesuai dengan kemampuan mereka untuk memerangkap dan mentransfer elektron/*holes*.

2.8.2.2.Doping Anion

Penggunaan dari dopan anion relatif lebih baru daripada dopan ion logam. Namun, keduanya memiliki fungsi yang sama, yaitu agar fotokatalis TiO₂ dapat berespon terhadap sinar tampak. Perbedaannya, tidak seperti ion logam, anion lebih jarang menimbulkan *recombination center* dan akibatnya akan lebih efektif dalam meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Asahi et al. (Asahi *et al*, 2001) menunjukkan beberapa dopan pengganti seperti C, N, F, P, dan S untuk O dalam TiO₂ anatase. Ditemukan bahwa pencampuran *p states* dari N dengan 2*p* dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari TiO₂, sementara posisi dari pita konduksi tetap. Pada reaksi *water-splitting*, pita konduksi dari TiO₂ hanya sedikit di atas kemampuannya untuk mereduksi air menjadi H₂, maka seharusnya pita konduksi tidak bergeser.

Untuk dapat meningkatkan kemampuan fotokatalitik secara keseluruhan, cara-cara *doping* ion ini perlu untuk dikopling dengan teknologi lain, seperti pengisian logam mulia atau penambahan elektron donor (aditif kimia).

2.8.3. Usaha untuk Memperoleh Luas Permukaan Besar

Pada proses fotokatalitik heterogen, luas permukaan spesifik memiliki peran yang penting dari suatu fotokatalisis. 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. Berikut usaha-usaha yang dilakukan untuk mendapatkan luas permukaan TiO₂ yang besar, yaitu dengan memperkecil ukuran ke arah nanometer dan membentuk *nanotubes*.

2.8.3.1.Ukuran Nanomaterial

Nanoteknologi memiliki peran dalam hal rekayasa, memanipulasi dan mengontrol sebuah objek dengan ukuran nanometer (sepermiliar meter). Karakteristik material dapat menjadi berbeda setelah menjadi nanomaterial, dalam hal ini ada dua alasan. Pertama, nanomaterial memiliki *surface area* yang besar daripada material awalnya. Hal ini dapat meningkatkan reaktifitas kimia dan meningkatkan kekuatan sifat elektronik, yang kedua adalah efek kuantum yang mendominasi bahan dari nanoscale terutama pada pengaruh optikal dan sifat magnetik material (Material-Science, 2012).

Selama beberapa tahun terakhir ini, nanoteknologi secara global telah berkembang pesat menjadi topik yang banyak menjadi fokus para ilmuwan. Riset nanoteknologi telah berkembang lima kali lipat dari tahun 1997 hingga 2002 (Research and Markets, 2003). Selain itu, pertumbuhan industri nanoteknologi diprediksi akan berkembang dari \$225 juta menjadi \$700 milyar dari tahun 2005 hingga tahun 2007 (Research and markets, 2005).

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 efekefek 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.

Dalam pembentukan nanomaterial perlu diperhatikan mengenai metode sintesis yang dilakukan. Metode sintesis tersebut akan mempengaruhi hasil karakteristik material yang dihasilkan. Seperti penelitian yang dilakukan oleh Wang dengan proses hidrotermal sintesis dalam pembentukan TiO₂ nanotubes dihasilkan material dengan ukuran 9-10 nm (Wang *et al.*, 2008).

2.8.3.2.Bentuk Nanotubes

Ukuran nanopartikel menyebabkan terobosan dalam berbagai bidang ilmu pengetahuan dan teknologi. Material berukuran nano dengan bentuk seperti *nanotubes, nanofiber, nanorods,* atau *nanobelts* mulai dikenal sejak ditemukan nanokarbon. Selama dekade terakhir, TiO_2 *Nanotubes* berbasis (TiNT) digunakan dalam banyak aplikasi karena memiliki keunggulan luas permukaan spesifik yang tinggi, kemampuan menukar ion, dan kemampuan fotokatalisis menjadikannya diperhitungkan untuk banyak aplikasi (Ou *et al.*, 2007). Pengaturan bentuk menjadi *nanotubes*, dalam preparasinya, jauh lebih sulit untuk dilakukan daripada pengaturan ukuran nanometer yang relatif lebih mudah untuk dilakukan. (Su *et al.*, 2004).

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan sebelumnya ada beberapa metode dalam membuat titania *nanotubes*, ada metode menggunakan *template* (Hoyer, 1996), metode sol-gel (Kasuga *et al*, 1998), metode elektrokimia oksidasi anodik (Gong *et al*, 2001), dan hydrothermal *treatment* (Kasuga *et al*, 1999; Tsai *et al*, 2006) seperti pada gambar 2.6.



Setiap metode sintesis memiliki kekurangan dan kelebihan seperti pada tabel 2.2. Dari beberapa metode tersebut *hydrothermal treatment* lebih banyak dilakukan karena penggunaan biaya yang relative lebih sedikit, pengerjaannya sederhana untuk memperoleh *nanotubes*, dapat dibuat berupa serbuk (untuk aplikasi ini), dapat dilakukan berbagai modifikasi dalam proses untuk mencapai karakteristik *nanotubes* yang diinginkan (Ou *et al.*,2007).
Metode	Kelebihan	Kekurangan	Hasil
Template-	(1)Ukuran <i>nanotubes</i>	(1) Proses yang sulit dan	-serbuk
assisted	dapat diatur dengan	bentuk tubes yang sukar	
	template yang digunakan	diperoleh	
Oksidasi	(1)Dapat digunakan	(1)Tidak dapat diproduksi	-Film
anodic-	untuk aplikasi yang	dalam skala besar	
elektrokimia	praktis		
Perlakuan	(1)Proses yang mudah	(1)Membutuhkan proses	-Serbuk
Hidrotermal		dengan waktu yang lama	
- 4 🕒	(2)Dapat dimodifikasi	(2) Memerlukan konsentrasi	
	untuk meningkatkan	NaOH yang tinggi	
	kinerja nanotubes		
	(3) Dapat digunakan	(3) Sukar memperoleh	
	untuk aplikasi yang luas	bentuk dan ukuran yang	
		seragam	

Tabel 2. 2 Perbandingan Berbagai Metode Sintesis TiO₂Nanotubes (Ou et al., 2007)

Perbedaan morfologi *nanotubes* dapat dilihat pada gambar 2.9 melalui hasil karakterisasi SEM pada penelitian yang dikerjakan oleh Gil-Sungkim (Kim *et al*, 2006), yang membuat TNT dari serbuk Ti menggunakan *hydrothermal treatment;*



Gambar 2. 7 Contoh Hasil SEM Nanotubes: (a) TiO2 (Degussa P-25) (b) Anatase TiO2
 Nanotubes yang Telah Disintesis (Kim et al, 2006)

Gambar 2.7a menunjukan struktur morfologi dari TiO₂ degussa (P-25). Sedangkan gambar 2.7b menunjukkan bentuk TiO₂ *nanotubes* setelah melalui tahapan-tahapan sintesis menggunakan *hydrothermal treatment* selama 48 jam dengan konsentrasi larutan NaOH 10M pada suhu 150°C dengan ukuran 8-12 nm.

2.9. Hydrothermal Treatment

Proses hidrotermal merupakan salah satu cara kristalisasi bahan larutan melalui proses pemanasan dan tekanan tinggi. Alat yang digunakan dalam proses *hydrothermal treatment* adalah *autoclave*. Autoclave adalah suatu alat berupa tabung atau tangki ke dalam mana uap dikenakan tekanan tinggi sehingga memungkinkan tempratur di atas 1000°C dapat dicapai.

Alat *autoclave* memiliki cara kerja dimana air atau material yang dipanaskan dalam *autoclave*, dapat dipanaskan pada temperatur yang lebih tinggi dari titik didihnya. Ketika dilangsungkannya pemanasan dalam alat, tekanan meningkat oleh karena volume yang konstan sesuai dengan hukum gas ideal. Titik didih dari air atau material juga meningkat oleh karena energi yang dibutuhkan untuk membentuk uap pada suhu yang lebih tinggi menjadi naik (Wikipedia, 2008).

Hydrothermal treatment merupakan usaha yang dilakukan untuk membuat suatu substansi menjadi kristal dari larutan fasa cair pada suhu tinggi dan tekanan yang tinggi. Pertumbuhan kristal dilangsungkan dalam *autoclave* dengan ditambahkan juga semacam *nutrient* dan air. Perbedaan temperatur dijaga pada ujung dari tempat untuk tumbuh kristal, sehingga bagian yang lebih panas dapat melarutkan *nutrient*, dan bagian yang lebih dingin menyebabkan kristal dapat bertumbuh (Wikipedia, 2008).

Metode *hydrothermal* memiliki keunggulan dibandingkan dengan metode lain untuk pertumbuhan kristal meliputi juga kemampuan untuk membentuk fasa *crystallite* yang tidak stabil pada titik lebur. Selain itu, material yang mempunyai tekanan uap yang tinggi mendekati titik leburnya dapat ditumbuhkan dengan metode *hydrothermal* dan prosesnya pun tidak sulit (Ou *et al*, 2007). Kelemahan dari metode ini ialah biaya yang tinggi untuk alat *autoclave*, kebutuhan akan kualitas *seeds* (yang bertumbuh menjadi kristal) yang tinggi, dan mustahilnya untuk mengamati pertumbuhan kristal (O'Donoghue, 1983).

Dalam *hydrothermal treatment*, metode yang dilakukan untuk membentuk titania *nanotubes* hampir sama dengan yang dilaporkan oleh kasuga yaitu meliputi campuran prekursor TiO₂ P-25 serbuk dengan larutan alkali NaOH. Kemudian larutan dimasukan dalam alat *autoclave* pada suhu 110°C - 140°C selama 24 jam. Produk dari *autoclave* dilakukan pencucian dengan HCl dan aquades dan disentrifugasi dan dikeringkan sehingga didapat produk akhir berupa serbuk amorf (Kasuga *et al*, 1999).

2.10. Faktor yang Mempengaruhi Proses Hydrothermal Treatment

Dalam pembentukan nanotubes dengan *hydrothermal treatment*, beberapa fakor yang mempengaruhi formasi TiO_2 *nanotubes* antara lain adalah material awal yang digunakan, waktu hidrotermal dan suhu autoclave, perlakuan sonikasi, proses pencucian dan proses kalsinasi (Wong *et al*, 2011).

Material awal yang digunakan sebagai precursor akan mempengaruhi diameter TiO_2 *nanotubes* yang terbentuk. Yu dan rekannya (Yu *et al.*, 2006) menggunakan TiO_2 P25 sebagai perkursor direaksikan dengan NaOH 10M pada suhu reaksi 150°C selama 48 jam menghasilkan TiO_2 *nanotubes* dengan diameter dalam sebesar 7-15 nm. Kondisi yang sama juga dilakukan oleh Lan (Lan *et al*, 2005) dimana menggunakan rutile partikel dan didapat TiO_2 *nanotubes* dengan diameter dalam10 nm.

Selain itu, Sodium hidroksida (NaOH) memiliki peran yang sangat penting dalam pembentukan struktur tubular. Selama proses reaksi, titania bereaksi dengan NaOH membentuk lapisan alkali titanate dan H₂ dimana dapat ditemukan pada awal reaksi. Senyawa yang terbentuk dapat berupa $Na_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_3O_7$ atau bisa juga $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ (Kasuga, 2006; Qamar *et al.*, 2008; Tsai *et al.*, 2006). Suzuki dan grupnya (Wei *et al.*, 2005) juga meneliti pembentukan nanotubes dengan variasi *post-treatment*, dengan gambar skema sebagai berikut:



Lapisan layer tersebut sangat tipis dan dan mudah berubah kedalam *nanosheets* individual. Pada tekanan yang tinggi dan suhu sekitar 130°C, struktur lapisan akan menjadi *nanotubes* yang mengacu pada tegangan permukaan. Sehingga tubular struktur terbentuk pada proses hidrotermal. Selama proses pencucian dengan asam, Na⁺ dalam titanate *nanotubes* bertukar dengan ion H⁺ secara bertahap untuk membentuk hidrogen titanium oxide/ hidrogen titanium oxide hidrate; Setelah kalsinasi pada temperature tinggi, hidrogen titanium oxide hidrate; Setelah kalsinasi pada temperature tinggi, hidrogen titanium oxide hidrate nanotube dehidrasi untuk membentuk bentuk TiO₂ *nanotube* (Wang *et al*, 2007). Gil-Sungkim (Kim *et al*, 2006) melakukan penelitian dengan variasi konsentrasi NaOH dari 3-10 M dengan proses hidrotermal pada suhu 150°C selama 48 jam dan menyatakan bahwa konsentrasi NaOH adalah salah satu faktor penting dalam menentukan keseluruhan aspek morfologi dari material berserat. Hasil dari penelitiannya terlihat seperti pada gambar 2.9.

Universitas Indonesia





Gambar 2. 9 SEM Resolusi Tinggi menunjukan formasi dari partikel setelah reaksi antara TiO₂
Degussa P-25 Dengan Variasi Konsentrasi Larutan NaOH Pada Suhu 150°C Selama 48 Jam (Hidrotermal Treatment): (a) 3M, (b) 4M, (c) 5M, (d) 10M (Kim *et al*, 2006)

Dari Gambar tersebut bentuk *nanotubes* terlihat pada gambar 2.9.(b)-(d) dan semakin konsentrasi NaOH meningkat serat *nanotubes* semakin tumbuh dan jelas terlihat.

Banyaknya jumlah dan ukuran *nanotubes* pada TiO₂ juga dipengaruhi oleh suhu operasi (110°C-150°C), dimana luas permukaan dan diameter dalam yang lebih besar serta volume pori maksimum yang terbentuk diperoleh pada suhu operasi 130°C (Tsai *et al*, 2004). Ou *et al*. (2007) menyatakan bahwa suhu operasi yang lebih rendah dari 130°C akan menyebabkan kurangnya pemutusan ikatan Ti-O-Ti yang merupakan tahapan awal dalam sintesis TiO₂ *nanotubes*. Perlakuan diatas 130°C akan menghancurkan struktur lamellar (daun) TiO₂ yang merupakan intermediet dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*.

Waktu proses hidrotermalpun mempengaruhi karakteristik dari formasi TiO_2 nanotubes yang terbentuk. Gil-Sungkim dan rekannya (2006) membuktikan bahwa waktu 48 jam memberikan produk TiO_2 nanotubes dengan panjang, diameter dalam, distribusi seragam, maksimum seperti pada gambar 2.10. Hal tersebut dikarenakan semakin banyaknya waktu reaksi maka intensitas terbentuknya sodium trinitrat akan semakin bertambah yang mengindikasikan terbentuknya struktur kristalitas *nanotubes*.



Gambar 2. 10 Hasil Uji SEM TiO₂ nanotubes pada 150°C dengan larutan 10 M NaOH selama: (a)12 jam, (b) 24 jam, and (c) 48 jam. (Kim et al, 2006)

Lamanya proses hidrotermal tersebut terus membuat peneliti untuk dapat mereduksi waktu reaksi. Beberapa penelitian yang dilakukan untuk mereduksi waktu adalah dengan memberikan perlakuan ultrasonikasi. Seperti yang telah dilakukan oleh Zhu *et al.*, (2001), dimana waktu reaksi divariasikan dari 20 jam sampai 4 jam. Akan tetapi, hasil TiO₂ *nanotubes* dapat terbentuk dengan baik pada waktu 20 jam. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan

penambahan pengadukan dengan variasi kecepatan pengadukan. Hal tersebut diharapkan dapat mereduksi waktu reaksi menjadi lebih singkat. Selain itu, Nawin dan rekannya (2008) melakukan analisa terhadap efek dari perlakuan sonikasi pada panjang TiO₂ *nanotubes* dalam proses hidrotermal. Sonikasi mempercepat dispersi nanopartikel dengan melepas interaksi antar molekul antara partikel titanium oksida dengan larutan NaOH. Ketika sampel yang diiradiasi dengan gelombang suara, larutan yang kental menjadi lebih halus dan bahan material menjadi lebih seragam. Sonikasi juga digunakan untuk mempertahankan reaksi kimia tertentu. Sonikasi memiliki pengaruh kuat terhadap distribusi dan panjangnya sintesis produk. Sonikasi membantu perpindahan ion OH⁻ dan Na⁺ melewati batas interpartikel dari titania yang menghambat pembentukan *nanotubes.* Nawin *et* al, (2008) mendapatkan panjang TiO₂ *nanotubes* yang terbentuk 8-9 kali lebih panjang ketika diberi perlakuan sonikasi dibandingkan dengan yang tidak diberikan perlakuan sonikasi.

Proses selanjutnya adalah pencucian dengan asam HCl dan aquadest. Tujuan pencucian dengan asam ini adalah menghilangkan ion Na⁺ dari sampel dan membentuk ikatan Ti-O-Ti baru yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari titania nanotubes (Kasuga et al., 2009). Ion Na⁺ digantikan dengan ion H⁺ untuk membentuk ikatan Ti-OH pada proses pencucian seperti pada Gambar 2.10. Selanjutnya, terjadi proses dehidrasi pada ikatan Ti-OH yang akan menghasilkan ikatan Ti-O-Ti atau ikatan hidrogen Ti-O-H-O-Ti (Chen et al., 2007). Kemudian ikatan Ti dengan ikatan lainnya berkurang saat permukaan fotokatalis yang menyebabkan lembaran melipat. Hentakan elektrostatik dari ikatan Ti-O-Na memungkinkan secara bersama-sama perubahan dari bentuk lembaran (sheets) menjadi bentuk tabung (tube). Morfologi dan dimensi dari struktur nano pada umumnya ditentukan oleh perlakuan hidrotermal bukan pada proses pencucian. Namun demikian, keasaman pada proses pencucian memiliki pengaruh yang signifikan pada sifat dari struktur nano akhir (Wang et al., 2008). Tsai dan rekannya (Tsai et al, 2006) mendapatkan data bahwa luas permukaan area, volume pori dan ukuran pori dari agregat bertambah seiring dengan perubahan pencucian dengan asam dan mencapai maksimum (luas permuakaan mencapai $400m^2/g$) pada pH 1.6 dan konsentrasi asam optimal adalah 0.2 N HCl.



Gambar 2. 11 Mekanisme formasi pembentukan TiO₂ nanotubes dengan menggunakan proses hidrotermal. (Chen et al, 2006 dan Kasuga et al., 1999)

Faktor yang terakhir adalah proses kalsinasi. Proses kalsinasi yang merupakan *posttreatment* dapat mempengaruhi struktur fase dan struktur mikro produk TiO₂ nanotubes (Wang et al., 2008). Perlakuan thermal dapat meningkatkan transformasi fase anatase dan secara konduksif menghilangkan ion natrium dalam sampel. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk menginyestigasi transformasi fase dari TiO₂ nanotubes dalam proses kalsinasi. Lan dan grupnya (Lan et al., 2005) menyatakan bahwa solid TiO₂ nanotubes terbentuk pada kalsinasi 500°C. Radius TiO₂ nanotubes mencapai 8-22 nm dan produk kalsinasinya konsisten dengan kemurnian struktur fase anatase. Selain itu Qamar (Qamar et al., 2008) juga meneliti bahwa morfologi permukaan tidak berubah dari suhu 300°C-500°C, akan tetapi bentuk nanotubes mulai terbentuk pada suhu kalsinasi 500°C-600°C. Setelah suhu meningkat hingga 700°C material akan bertransformasi menjadi nanorods. Perubahan struktur fase tersebut dikarenakan dilakukan pencucian dengan asam sehingga selama proses kalsinasi proton dalam sampel memfasilitasi kondesasi katalis asam dari kelompok OH dan sampel mulai berubah menjadi nanopartikel bahkan pada saat temperature rendah.

2.11. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis bertujuan untuk mengetahui data-data spesifik katalis. Data-data ini digunakan untuk menganalisa karakteristik TiO₂ yang telah disintesis. Karakterisasi katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah XRD dan SEM/EDS. 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 untuk mengetahui daya absorbsi katalis terhadap sinar terang dan menghitung energi band gap fotokatalis.

2.11.1. Karakterisasi XRD (X –ray Diffraction)

Tujuan dari karakterisasi XRD adalah untuk menganalisa struktur kristal, menentukan rasio fasa *anatase* dan *rutile* serta ukuran partikel setiap fasa tersebut. Prinsip kerja dari XRD adalah difraksi sinar X berdasarkan difraksi yang disebabkan oleh adanya hubungan fasa tertentu antara 2 gerak gelombang atau lebih sehingga paduan gelombang tersebut saling menguatkan. Atom-atom dalam zat padat dapat menghamburkan sinar X. Ketika sinar X jatuh pada kristal maka akan terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan sinar X ini bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau saling melemahkan.

Menurut *Bragg*, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat dipandang sebagai unsur yang dapat membentuk susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya yang disebut bidang Bragg.

Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 20 tertentu.

Menurut Hukum Bragg (Schields, n.d.),

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

(2.22)

dengan:

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

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

- D = lebar celah
- θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Setiap unsur atau senyawa memiliki harga lebar celah (d) dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Berdasarkan sifat tersebut, XRD dapat dipakai untuk menguji suatu zat secara kualitatif untuk mengetahui struktur dari film katalis TiO₂ dengan mencocokkan pola intensitas sampel dengan pola intensitas standar yang ada.

Persentase fasa *rutile* pada sampel dapat diestimasikan dari intensitas peak hasil XRD dengan persamaan (Suryanarayana, 1998):

$$X = \left(1 + \frac{0.8I_A}{I_R}\right)^{-1} \tag{2.23}$$

dengan:

Х

= fraksi berat *rutile* dalam serbuk katalis

 $I_A \text{ dan } I_R$ = intensitas X-ray dari puncak *anatase* dan *rutile* (a.u.)

Sedangkan ukuran kristal dapat ditentukan dari persamaan Scherrer (Gunlazuardi, 1984):

$$L = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cos \theta)} \tag{2.24}$$

dengan:

L = ukuran kristal

 λ = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan

 β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

 θ = sudut puncak

2.11.2. Karakterisasi SEM

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

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

- 1. Elektron ditembakkan dengan kecepatan dibawah 100 kV difokuskan pada spesimen dengan menggunakan dua lensa kondensasi dan lensa objektif.
- 2. Hasil tembakan tersebut kemudian dipindai dengan menggunakan dua kawat *scanning* dan transmisi elektron, lalu kemudian direkam dengan menggunakan dua rekorder yang terpisah dengan masing-masing rekorder memiliki fungsi sebagai berikut:
- Rekorder utama mengumpulkan transmitan yang menyebar dan transmitan yang penyebarannya tidak elastis pada sudut rendah.
- Rekorder kedua merupakan rekorder *annular* yang berfungsi 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 dan sesuai dengan kawat scanning pada kolom. Gambar tersebut selanjutnya ditampilkan pada dua tabung perekam *cathode-ray*.
- 4. Setelah gambar terbentuk, kemudian 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 dari gliserol dan air secara fotokatalisis dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian Keseluruhan

3.2. Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Peralatan Sintesis Fotokatalis

Beaker glass 250 ml, 500 ml dan 100 ml, Gelas ukur, Corong, Spatula, Pipet tetes, Alat sentrifugal, Autoclave, Sonikator, Kertas Indikator PH

3.2.2 Peralatan Uji Kinerja Fotokatalis dan Analisa Produk

Reaktor Pyrex, Kotak Uji, Philips HPL-N 250 W/542 E40 HG ISL, Gas Kromatograf, Tabung Argon

3.2.3 Bahan Sintesis Fotokatalis

TiO₂ P-25 Degussa, NaOH (10M, 8M, 5M, dan 3M), Air demineralisasi, HCl 0.2M

3.2.4 Bahan Uji Kinerja Fotokatalis

Air distilasi, Gliserol, TiO₂ P-25, TiO₂ nanotubes

3.3. Prosedur Penelitian

3.3.1. Sintesis Fotokatalis

Dalam pembentukan nantotubes, tahapan utama yang dilakukan adalah *hydrothermal treatment*. Tujuannya adalah meningkatkan laju pembentukan fotokatalis TiO₂ *nanotubes*. Penelitian ini menggunakan prosedur dengan langkah-langkah yang paling optimal berdasarkan penelitian yang telah dilakukan penelitian sebelumnya. Pada tahapan ini, dilakukan variasi kecepatan pengadukan rotation per minutes (rpm) dan lamanya waktu saat menggunakan alat autoclave serta penggunaan NaOH dengan berbagai variasi konsentrasi.

Sebelum dimasukan dalam *autoclave*, dilakukan proses ultrasonikasi terlebih dahulu selama 10 menit. Pada proses *hydrothermal treatment*, *Autoclave* yang digunakan terdiri dari bejana teflon dengan volume 1 liter dan ditutup dengan penutup yang terhubung dengan pengaduk dan *pressure indicator*. Bejana *autoclave* dimasukkan *termocouple* yang dihubungkan dengan *temperature controller* dan *temperature indicator*. Selain itu, pengaduk juga dihubungkan dengan motor untuk mengatur kecepatan pengadukan. Penelitian ini melakukan variasi kecepatan pengadukan (RPM) dan waktu proses hidrotermal. Setelah

didapatkan kecepatan pengadukan dan waktu yang optimal, dilakukan variasi konsentrasi NaOH.



Gambar 3. 2 Diagram Alir Sintesis Fotokatalis Dengan Variasi Modifikasi

Penjelasan dari proses tersebut pada gambar 3.2:

- TiO₂ P25 sebanyak 6 gram dicampur dengan larutan NaOH sebanyak 300 ml dan dilakukan variasi konsentrasi NaOH seperti berikut:
 - ↓ 10M
 ↓ 8M
 ↓ 5M
 ↓ 3M
- 2. Campuran diultrasonikasi dengan ultrasonic processor selama 10 menit
- 3. Campuran dimasukan dalam bejana teflon, yang kemudian dimasukkan ke dalam *autoclave* seperti pada gambar 3.3 dengan suhu 130°C dengan variasi kecepatan pengaduk (rpm) dan waktu, Variasi yang dilakukan adalah:
 - 🖊 Pengadukan 200 rpm dengan lama pengadukan 6 jam
 - Pengadukan 400 rpm dengan lama pengadukan 6 jam
 - 🖊 🛛 Pengadukan 600 rpm dengan lama pengadukan 6 jam
 - Pengadukan 600 rpm dengan lama pengadukan 4 jam
 - Pengadukan 600 rpm dengan lama pengadukan 2 jam
- Sampel yang berupa *slurry* dicuci dengan larutan HCl 0.2M untuk menjaga pH berkisar 2.
- 5. Endapan sampel yang terbentuk akan dipisah dan dibilas dengan air demin hingga pH air demin, dikeringkan dan hasil akhir yang diperoleh adalah serbuk Ti-Nanotube (TiNT). TiNT yang terbentuk memiliki sifat amorf.
- Kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam untuk mendapatkan struktur kristalin.
- 7. Dilakukan uji produktivitas hidrogen dari gliserol dan air dengan proses fotokatalisis dengan sinar tampak dalam reaktor pyrex.



Gambar 3. 3 Skema Autoclave yyang digunakan pada proses hidrotermal

٠

3.3.2. Karakterisasi Fotokatalis

Tujuan dari tahapan ini adalah 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. Metode karakterisasi yang digunakan antara lain adalah:

- 4 XRD untuk menentukan struktur dan komposisi kristal katalis dilakukan di PT BIN BATAN
- SEM/EDS untuk menganalisis morfologi dari katalis dan ukuran partikel dalam fotokatalis. Uji SEM/EDS dilakukan dilaboratorium Metalurgi LIPI, Serpong
- BET untuk mengetahui luas permukaan aktif dari fotokatalis serta mengetahui struktur pori dan distribusi ukuran pori. UJI BET dilakukan dilaboratorium PERTAMINA

3.3.3. Uji Kinerja Fotokatalis

Pengujian kinerja fotokatalis dilakukan dengan melihat keaktifan dalam memproduksi hidrogen di bawah sinar tampak dengan *sacrificial agent* berupa gliserol. Metode yang digunakan diadopsi berdasarkan penelitian Valentina yang dilakukan terlebih dahulu (Valentina, 2011).

Reaktor yang akan digunakan adalah fotoreaktor pyrex yang dilengkapi dengan *hotplate* dan *magnetic stirrer*. *Magnetic stirer* berfungsi untuk mengaduk campuran katalis dan reaktan dengan tujuan untuk meningkatkan kinetika reaksi. Reaktor diletakan di dalam kotak uji dengan *fitting* untuk lampu yang digunakan sebagai sumber foton. Kotak uji tersebut digunakan sebagai reflector sehingga energi foton dapat terpakai dengan maksimal. Gas argon dialirkan dalam reaktor secara terus menerus dengan aliran lambat yang bertujuan sebagai gas pembawa. Aliran keluaran dari reaktor dilanjutkan ke *Gas Chromatrograph Thermal Conductivity Detector* untuk pengambilan data. Pengambilan sampel dilakukan setiap 30 menit.

Pada penelitian ini, diukur pula perubahan suhu dengan termokopel yang diakibatkan karena adanya reaksi dan akibat energi dari lampu. Suhu reaksi pada reaktor adalah sekitar 30-80°C yang merupakan suhu reaksi fotokatalitik pada umumnya serta merupakan suhu operasi dari peneliti sebelumnya. Suhu ini sedikit lebih tinggi dari suhu lingkungan karena adanya lampu dalam kotak uji sebagai sumber energi berlangsungnya reaksi. Pada penelitian ini tidak dilakukan variasi watt lampu karena sudah dilakukan oleh peneliti lain. Selain itu, pada saat reaksi berlangsung, akan diukur perubahan suhu akibat terjadinya reaksi dengan memasang termometer.

Sebelum dilakukan pengujian produksi hidrogen, akan dilakukan terlebih dahulu *purging* pada udara dalam kotak uji agar oksigen yang terkandung pada sistem uji hilang sehingga terjadi reaksi balik antara O_2 dan H_2 yang terbentuk. *Purging* merupakan proses pengujian bersih atau tidaknya reaktor dan kotak uji dari O_2 dan N_2 . Waktu iradiasi yang digunakan selama reaksi adalah 5 jam. Besarnya volum reaktor yang digunakan adalah 1,2 liter dan larutan yang digunakan ketika pengujian ini adalah 400 ml.



Gambar 3. 4 Skema Reaktor untuk Pengujian Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air secara Fotokatalitik

3.4. Variabel Penelitian

Variabel yang terkait pada penelitian ini adalah adalah:

- Variasi pengadukan dalam proses *hydrothermal treatment*. yaitu 200 rpm, 400 rpm ,dan 600 rpm. Variabel terikatnya adalah % massa Ti dan O yang dihasilkan.
- Variasi lama waktu pengadukan menggunakan autoclave, yaitu 6 jam, 4 jam dan 2 jam. Variabel terikatnya adalah % massa Ti dan O yang dihasilkan.
- Variasi konsentrasi NaOH 10M, 8M, 5M, dan 3M dalam campuran dengan katalis TiO₂ Degussa-P25. Variabel terikatnya adalah % massa Ti dan O yang dihasilkan.

3.5 Teknik Pengambilan Data

Konsentrasi hidrogen diukur dengan menggunakan Gas Chromatograph Thermal Conductivity Detector (GC TCD) secara offline dengan data yang dihasilkan berupa peak area. Sampel dari reaktor dalam kotak uji dialirkan melalui selang dengan valve/keran menuju GC TCD. Dengan demikian, dapat meminimalisasi terjadinya kebocoran. Reaktor bersifat semibatch di mana reaktan dan fotokatalis hanya dimasukkan sekali yaitu pada saat reaksi belum dimulai. Setelah itu produk (gas hidrogen) akan terus terbentuk secara kontinu dan terus mengalir. Gas dapat mengalir keluar maupun menuju selang. Proses pengambilan data tidak dilakukan secara kontinu melainkan setiap satuan waktu tertentu. Gas pembawa (*carrier gas*) yang digunakan adalah gas argon yang juga digunakan sebagai gas *purging*. Gas argon dipilih karena tidak mahal dan juga dapat mendeteksi ada tidaknya nitrogen dari udara. Jika menggunakan gas nitrogen sebagai gas pembawa, maka tidak dapat terdeteksi adanya nitrogen yang berasal dari udara.

Untuk mengetahui sifat fisik dan kimia dari material yang telah dipreparasi, dilakukan karakterisasi katalis. Karakterisasi yang dilakukan meliputi XRD, SEM dan EDS.

3. 6 Teknik Pengolahan dan Analisis Data

Beberapa metode pengolahan dan analisis data yang digunakan antara lain:

1. Konsentrasi Hidrogen

Data yang diperoleh dari GC adalah berupa data *peak area* dan waktu retensi dari gas hidrogen serta berbagai gas lain yang mungkin terdapat dalam sampel yang dialirkan dalam GC. Dari data *peak area*, akan dihitung konsentrasi hidrogen dengan persamaan sebagi berikut:

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

Laju produksi hidrogen (µliter/s) =
$$\frac{Flow \ argon}{0.5} x \frac{Area \ H_2}{8415}$$
 (3.2)

Laju produksi hidrogen (µmol/s) = $\frac{P x \text{ Laju produksi hidrogen (µliter/s)}}{R x T}$ (3.3)

Produksi hidrogen (µmol) = Laju produksi hidrogen (µmol/s) $x\Delta t_{reaksi}$ (3.4) Dimana :

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

P = tekanan (diasumsikan 1 atm)

R = 0,082 atm liter/ mol K

T = Temperatur saat reaksi berlansung (K)

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

(2)

2. Karkterisasi Fotokatalis

Pengolahan data hasil karakterisasi akan menggunakan persamaan-persamaan yang tercantum pada sub-bab 2.11.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Katalis TiO₂ Nanotubes

Penelitian ini bertujuan untuk membentuk fotokatalis menjadi bentuk *nanotubes*. Bentuk *nanotubes* ini memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, kemampuan pertukaran ion dan kemampuan fotokatalitik sehingga dipertimbangkan dalam berbagai aplikasi (Ou *et al.*, 2007). Proses utama dalam sintesis katalis ini adalah ultrasonikasi dan *hydrothermal treatment*.

Larutan campuran TiO₂ dan NaOH diberi perlakuan ultrasonikasi selama 10 menit. Perlakuan sonikasi tersebut dilakukan untuk membantu mengatasi kelemahan dari proses hidrotermal. Menurut Ou (Ou *et al.*,2007), beberapa kelemahan dari proses hidrotermal adalah waktu proses yang lama serta penggunaan konsentrasi NaOH yang tinggi. Proses ultrasonikasi dapat membantu mengurangi durasi waktu hidrotermal (Zhu *et al.*, 2001), mempercepat dispersi nanopartikel dan membantu proses perpindahan ion OH⁻ dan Na⁺, (Nawin *et al*, 2008). Sehingga hasil TiO₂ *nanotubes* yang terbentuk lebih panjang dan seragam. Setelah diultrasonikasi, larutan menjadi lebih kental, tercampur merata dan berwarna putih. Hal tersebut dikarenakan pada saat ultrasonikasi terjadi pemecahan agregat-agregat yang ada hingga tingkat molekular sehingga tidak ada partikel yang mengendap dan terdispersi merata (Meskin *et al.*, 2006).

Pada proses hidrotermal dilakukan pada suhu 130° C. Suhu tersebut merupakan suhu yang optimum untuk memperoleh luas permukaan spesifik terluas, diameter yang besar (Ou *et al.* 2007) dan volume pori maksimum yang dapat terbentuk (Tsai *et al*, 2004). Menurut Ou (Ou *et al.* 2007), menyatakan bahwa suhu operasi yang lebih rendah dari 130° C akan menyebabkan kurangnya pemutusan ikatan Ti-O-Ti yang merupakan tahapan awal dalam sintesis TiO₂ *nanotubes*. Sedangkan perlakuan dengan suhu diatas 130° C akan membuat struktur lamellar (daun) TiO₂ yang merupakan intermediet dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*.

Selain suhu reaksi, waktu hidrotermal juga berpengaruh dalam pembentukan *nanotubes*. Semakin lama waktu reaksi maka intensitas

terbentuknya sodium trinitrat akan semakin bertambah yang mengindikasikan terbentuknya struktur kristalitas *nanotubes* (Kim *et al.*, 2006). Gil-Sungkim dan rekannya (2006) membuktikan bahwa waktu reaksi selama 48 jam tanpa sonikasi dan pengadukan selama proses hidrotermal memberikan produk TiO_2 *nanotubes* dengan panjang, diameter dalam, dan distribusi seragam yang maksimum.

Dalam penelitian ini, selain diberikan perlakuan ultrasonikasi juga diberikan modifikasi dengan ditambahkan proses pengadukan selama waktu hidrotermal. Hasil setelah dilakukan proses hidrotermal, larutan menjadi sangat kental. Hal tersebut dikarenakan adanya pengadukan dengan kecepatan yang tinggi sehingga NaOH dan TiO₂ dapat bercampur dengan merata.

Setelah itu, dilakukan proses pencucian dengan asam HCl 0.2 N dan *aquadest*. Tsai dan rekannya (Tsai *et al*, 2006) mendapatkan data bahwa luas permukaan area, volume pori dan ukuran pori dari agregat bertambah seiring dengan perubahan pencucian dengan asam dan mencapai maksimum (luas permukaan mencapai 400 m²/g) pada pH 1.6 dan konsentrasi asam optimal adalah 0.2 N HCl. Kemudian dikeringkan dalam oven dan didapat serbuk dengan bentuk amorf. Bentuk amorf tersebut terbentuk karena penambahan NaOH yang menyebabkan kerusakan pada fasa kristalin TiO₂ degussa P25 dari anatase menjadi amorf (Uchida *et al.*, 2003).

Untuk membentuk kristalin, serbuk TiO_2 dikalsinasi pada suhu 500°C sehingga didapatkan TiO_2 *nanotubes* dengan struktur kristal anatase. Struktur *anatase* merupakan bentuk yang paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur *rutile* dan struktur ini muncul pada rentang suhu pemanasan dekomposisi senyawa titanium (400°C-650°C). Selain itu *bandgap* energi *anatase* lebih besar daripada *rutile* sehingga memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi (Licciuli, Lisi, 2002). Berikut merupakan hasil karakterisasi yang telah dilakukan terhadap sintesis TiO_2 *nanotubes* yang terbentuk.

Pembentukan *nanotubes* sendiri sebenarnya sudah terjadi didalam proses hidrotermal. Menurut Wang (Wang, 2008), pembentukan nanotubes terbentuk ketika NaOH bereaksi dengan TiO₂ membentuk sodium titanate berupa layer tipis yang menjadi *nanosheets*. Pada kondisi suhu tinggi dan bertekanan, *nanosheets*

tersebut kemudian mengalami *folding* akibat tegangan permukaan. Akan tetapi menurut Chen dan grupnya (Chen et al., 2007), morfologi tubular terbentuk ketika post treatment. Dimana setelah proses pencucian dengan HCl dan Aquades, terjadi proses dehidrasi pada ikatan Ti-OH yang akan menghasilkan ikatan Ti-O-Ti atau ikatan hidrogen Ti-O-H-O-Ti. Jarak antara ikatan Ti dengan ikatan Ti lainnya berkurang yang menyebabkan proses penggulungan nanosheets menjadi nanotubes. Electostatic repulsion dari ikatan Ti-O-Na memungkinkan secara bersama-sama perubahan dari bentuk lembaran (sheets) menjadi bentuk tabung (tube). Kedua pernyataan tersebut didukung oleh Ribbens (Ribbens et al., 2008) yang menyatakan bahwa permukaan turbular telah terbentuk setelah proses hidrotermal treatment dimana terbentuk senyawa $Na_2Ti_3O_7$ (Sodium tritanate nanotubes). Setelah proses pencucian dengan HCl, ion Na akan digantikan dengan proton dan terbentuk $H_2Ti_3O_7$ (Sodium free nanotubes). Selain $H_2Ti_3O_7$, bentuk lain yang mungkin sodium free nanotubes yang mungkin terbentuk adalah tipe lepidocrocite dan $H_2Ti_2O_5$ (Pradhan *et al.*, 2007). $Na_2Ti_3O_7$ dan $H_2Ti_3O_7$ memiliki struktur yang hampir sama. Skema pembentukan dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Model Skematik yang menunjukan pengaruh alkali dan pelepasan lapisan permukaan akibat berkurangnya ion hidrogen pada permukaan. Bola putih: H; bola hitam: O; bola abu-abu: Na (Zhang, 2003)

Gambar 4.6 (a-d) menunjukan banyaknya ion Na^+ dan OH^- diatas permukaan. Ion OH^- tersebut membawa H^+ membentuk H_2O . Hilangnya ion hidrogen menyebabkan nilai kritis energi regangan permukaan menjadi besar sehingga lapisan permukaan lepas dari lapisan dan membentuk tubular (Zhang *et al.* 2003). Selanjutnya ikatan Ti-O-Na dan Ti-OH bereaksi dengan asam yang dicairkan membentuk ikatan Ti-O-Ti yang baru.

Bentuk nanotubes/nanoparticle yang terbentuk pun memiliki pengaruh terhadap binding energy. Morgan dan grupnya (Morgan et al., 2006) menyatakan bahwa perubahan morfologi menjadi nanotubes/nanoparticle menyebabkan perubahan binding energies. Kenaikan binding energies dari ikatan Ti $(2p^{3/2})$ dan O(1s) mempengaruhi kekuatan dari ikatan Ti-OH yang integral dengan pembentukan dan stabilitas struktur TiO₂ nanotubes. Bentuk nanotubes juga menaikan band gap. Mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh anny (Anny, 2010), diketahui bahwa TiO₂ nanotubes dapat meningkatkan respon fotokatalis terhadap sinar tampak, dilihat dari besar energy bandgap yang lebih kecil dibandingkan TiO₂ degussa P25 seperti pada tabel 4.1. Liu (2004) menyatakan bahwa semakin kecil struktur partikel, maka semakin besar *energy bandgap* yang dimiliki. Hal ini disebabkan rintangan sterik dalam struktur akan semakin besar seiring dengan mengecilnya ukuran struktur partikel. Karena Degussa P25 merupakan nanopartikel, maka ukuran strukturnya menjadi lebih kecil dibandingkan nanotube. Oleh karena itu, energy bandgap TiO₂ nanotube menjadi lebih kecil dibandingkan dengan *energy bandgap* Degussa P25.

Tabel 4. 1 Perbandingan Panjang Gelombang Absorbansi dan *Bandgap* untuk TiO₂P25 dan TNT (Anny, 2010)

Fotokatalis	Degussa P25	TNT
Panjang gelombang absorbansi, nm	377*	430
Bandgap, eV	3,28	2,88

*Slamet, 2004

Untuk memudahkan penamaan sampel dari variasi yang telah dilakukan, maka dibuat penamaan seperti berikut:

Variasi Sampel	Nama Sampel
TiO ₂ P25	TiO ₂ DegP25
600 rpm, 6jam, 10M NaOH	$TiNT_{600-6h-10M}$
600 rpm, 4jam, 10M NaOH	$TiNT_{600-4h-10M}$
600 rpm, 2jam, 10M NaOH	$TiNT_{600-2h-10M}$
400 rpm, 6jam, 10M NaOH	$TiNT_{400-6h-10M}$
200 rpm, 6jam, 10M NaOH	<i>TiNT</i> _{200-6<i>h</i>-10<i>M</i>}
600 rpm, 6jam, 8M NaOH	$TiNT_{600-6h-8M}$
600 rpm, 6jam, 5M NaOH	$TiNT_{600-6h-5M}$
600 rpm, 6jam, 3M NaOH	$TiNT_{600-6h-3M}$

Tabel 4. 2 Penamaan Sampel Berdasarkan Variasi Dalam Penelitian

Penamaan tersebut digunakan dalam pembahasan selanjutnya.

4.1.1 Hasil Karakterisasi SEM Katalis TiO₂ Nanotubes

Hasil SEM dari katalis TiO₂ *nanotubes* dengan variasi waktu reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.2 sebagai berikut:





EM Manfalazi TiQ. (Darlahuan Hidratamaal dan sar Ka

Gambar 4. 2 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal dengan Kecepatan pengadukan 600 rpm 130°C, 10M NaOH) dengan waktu hidrotermal selama: (a) 6 jam, (b) 4 jam, (c) 2 jam

Berdasarkan Gambar 4.2 (a-c) dapat dilihat bahwa struktur morfologi *nanotubes* terlihat jelas pada Gambar 4.2 (a) dimana serat dan batas antar *nanotubes* yang jelas. Terlihat pada Gambar 4.2 (c), morfologi masih berupa *nanosheets*. Hal tersebut dikarenakan, pada awal reaksi titania bereaksi dengan NaOH membentuk lapisan sodium trinitrate berupa layer yang sangat tipis dan dan mudah berubah kedalam bentuk *nanosheets* (Wang, 2008). Sedangkan pada Gambar 4.2 (b) morfologi *nanotubes* telah terbentuk dengan distribusi yang tidak merata, ukuran diameter yang besar dan pendeknya serat *nanotubes* yang terbentuk. Semakin lama waktu hidrotermal, morfologi *nanotubes* akan semakin terbentuk. Sehingga waktu hidrotermal memainkan peran penting dalam pembentukan spesifik morfologi pada struktur nano (Kim *et al.*, 2006). Akan tetapi untuk aplikasi produksi hidrogen dari air dan gliserol, keseragaman ukuran *nanotubes* tidak berpengaruh pada reaksi yang terjadi.

Kemudian hasil SEM dari katalis TiO₂ *nanotubes* dengan variasi kecepatan pengadukan dapat dilihat pada Gambar 4.3 sebagai berikut:



Gambar 4. 3 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130°C, 10M NaOH) dengan kecepatan pengadukan: (a) 600rpm, (b) 400rpm, (c) 200rpm
Berdasarkan Gambar 4.3 (c) morfologi *nanotubes* belum terbentuk

sempurna, sedangkan pada Gambar 4.3 (a-b) sudah terbentuk struktur nanotubes

yang panjang dan jelas. Hal tersebut membuktikan *nanotubes* dapat terbentuk dengan baik pada waktu hidrotermal selama 6 jam dengan ditambahkannya pengadukan dengan kecepatan 600 rpm selama proses hidrotermal. Kemungkinan pengadukan tersebut membantu pemutusan ikatan Ti-O-Ti dan reaksi dengan Na⁺ membentuk Ti-O-Na yang merupakan tahapan awal dalam sintesis TiO₂ *nanotubes*.

Berdasarkan penelitian terdahulu, dengan metode penelitian yang sama tanpa perlakuan sonikasi dan pengadukan dengan kecepatan tinggi, *nanotubes* terbentuk dengan waktu hidrotermal mencapai 48 jam (Kim *et al.*, 2006), 24 jam (Tsai *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008), dan 20 jam (Kasuga *et al.*, 1999). Selain itu, penelitian terdahulu yang hanya menambahkan proses ultrasonikasi dapat mereduksi waktu hidrotermal hingga menjadi 20 jam (Zhu *et al.*, 2001) dan 12 jam (Valentina, 2011). Dengan kombinasi proses ultrasonikasi dan pengadukan pada proses hidrotermal membantu mengatasi kelemahan dari proses hidrotermal dimana membutuhkan waktu hidrotermal yang sangat lama. Karena dengan kombinasi proses tersebut, semakin banyaknya ikatan Ti-O-Ti untuk bereaksi tanpa sonikasi dan pengadukan, jumlah *nanotubes* akan lebih sedikit dengan ukuran yang lebih pendek karena pemutusan ikatan TiO₂ baru berlangsung ketika proses hidrotermal. Sehingga waktu yang dibutuhkan menjadi lebih lama.

-

Berikutnya adalah hasil SEM dari katalis TiO₂ *nanotubes* dengan variasi konsentrasi NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.4 sebagai berikut:



Gambar 4. 4 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130^oC. 600rpm) dengan konsentrasi NaOH: (a) 10M, (b) 8M, (c) 5M, (d) 3M

Berdasarkan Gambar 4.4 (d) terlihat banyak partikel dengan bentuk bola yang membentuk permukaan dari aglomerat dan tidak terlihat bentuk serat dalam kondisi reaksi ini. Namun seperti ditunjukan pada Gambar 4.4 (a-c), dapat dilihat bahwa partikel dengan bentuk fibrosa telah terbentuk pada 5M NaOH dan rasio partikel bertambah seiring bertambahnya konsentrasi NaOH dan terbentuk dengan baik pada konsentrasi NaOH 10M selama waktu hidrotermal 6 jam dan suhu reaksi 130°C.

Bila dibandingkan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Sungkim (Kim *et al*, 2006) didapat bahwa bentuk *nanotubes* mulai terbentuk pada konsentrasi 4M dengan waktu proses 48 jam dan suhu reaksi 150°C. Seiring bertambahnya konsentrasi NaOH maka jumlah dan ukuran TiO₂ *nanotubes* semakin bertambah. Hal tersebut diperkuat dengan penelitian yang dilakukan oleh Wang. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Wang (Wang *et al*, 2008), NaOH memiliki peran yang sangat penting dalam pembentukan struktur tubular, dimana titanium akan bereaksi dengan NaOH membentuk lapisan alkali titanate (Ti-O-Na) yang merupakan intermediet dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*. Kemudian dengan dilakukannya pencucian dengan HCl dan aquadest, ion Na⁺ digantikan dengan ion H⁺ untuk membentuk ikatan Ti-OH pada proses pencucian seperti pada Gambar 2.10. Selanjutnya, terjadi proses dehidrasi pada ikatan Ti-OH yang akan menghasilkan ikatan Ti-O-Ti atau ikatan hidrogen Ti-O-H-O-Ti (Chen *et al.*, 2007). Ikatan Ti dengan ikatan lainnya berkurang saat permukaan fotokatalis yang menyebabkan lembaran melipat. Hentakan elektrostatik dari ikatan Ti-O-Na memungkinkan secara bersama-sama perubahan dari bentuk lembaran (*sheets*) menjadi bentuk tabung (*tube*).

Menurut Godbole (2005), peningkatan konsentrasi NaOH akan meningkatkan pembentukan *sodium titanate nanotubes* (Na₂Ti₃O₇) dan konsentrasi NaOH 10M merupakan konsentrasi yang paling optimal. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa konsentrasi NaOH adalah salah satu faktor penting dalam menentukan keseluruhan aspek morfologi dari material berserat (*fibrous material*).

Kemudian adalah hasil SEM dari katalis TiO₂ *nanotubes* dengan kondisi kecepatan pengaduk 400 rpm dan waktu hidrotermal selama 6 jam sebelum kalsinasi dan sesudah kalsinasi yang dapat dilihat pada Gambar 4.6 sebagai berikut:



Gambar 4. 5 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130°C, 400rpm, 10M NaOH) saat: (a) sebelum kalsinasi, (b) sesudah kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam

Dari Gambar 4.5 (a-b) dapat dilihat bahwa setelah proses kalsinasi struktur nanotubes tetap terlihat meskipun mendapat perlakuan termal dengan suhu yang sangat tinggi. Kalsinasi pada suhu 500°C menyebabkan berubahnya bentuk amorf menjadi kristalin anatase. Secara fotokatalitik, struktur *anatase* menunjukkan

aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan struktur *rutile* (Su, 2004). Struktur *anatase* merupakan bentuk yang paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur *rutile* dan struktur ini muncul pada rentang suhu pemanasan dekomposisi senyawa titanium (400°C-650°C). Selain itu *bandgap* energi *anatase* lebih besar daripada *rutile* sehingga memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi (Licciuli, Lisi, 2002).

4.1.2 Hasil Karakterisasi EDS Katalis TiO₂ Nanotubes

Hasil Karakterisasi EDS untuk katalis TiO₂ nanotubes pada tabel 4.1 menunjukan bahwa tidak ada unsur selain Ti dan O. Hal itu mengindikasikan bahwa proses pencucian katalis yang telah direndam dengan NaOH konsentrasi tinggi dengan HCl 0.2 N dan *aquadest* berhasil sehingga tidak tersisa unsur Na atau Cl pada katalis TiO₂ nanotubes. Adanya elemen Na yang terletak di antara lapisan (*interlayer*) diduga dapat menyebabkan masih banyaknya *tubes* dalam *sheets* yang belum terpisah satu sama lain. Pada proses pencucian, elemen Na bertukar dengan proton hidrogen yang memiliki ukuran atom yang lebih kecil sehingga menyebabkan jarak antar lapisan menjadi lebih tipis, sehingga *nanotubes* terlihat berdiri sendiri dan tidak lagi terdapat banyak *sheets* (Qamar *et al.*, 2008). **Tabel 4. 3** Hasil EDS pada TiO₂ *nanotubes*

Variasi	% Ma	% Massa	
	Ti	0	
$TiNT_{600-6h-10M}$	47,48	52,52	
$TiNT_{600-4h-10M}$	66,13	33,87	
$TiNT_{600-2h-10M}$	60,68	39,32	
$TiNT_{400-6h-10M}$	35,97	64,03	
$TiNT_{200-6h-10M}$	48,24	51,66	
$TiNT_{600-6h-8M}$	73,27	26,73	
$TiNT_{600-6h-5M}$	67,00	33,00	

4.1.3 Hasil Karakterisasi XRD Katalis TiO₂ Nanotubes

Karakterisasi XRD dilakukan agar dapat mengetahui struktur kristal, menentukan rasio fasa *anatase* dan *rutile* serta ukuran partikel pada setiap fasa tersebut. Gambar 4.6 (a-c) merupakan hasil karakterisasi XRD katalis TiO₂ *nanotubes* dengan variasi kecepatan pengaduk 600rpm dan 200rpm selama 6 jam. Kedua katalis tersebut telah dikalsinasi selama 1 jam pada suhu 500°C.



Gambar 4. 6 Hasil XRD Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130^oC) dengan kecepatan pengadukan: (a) TiO₂ DegP25 , (b) TiNT_{600-6h-10M};
(c)TiNT_{200-6h-10M}

Pada Gambar 4.6 terlihat bahwa katalis $TiNT_{600-6h-10M}$ dan $TiNT_{200-6h-10M}$ telah terbentuk fasa kristalin yang baik dan memiliki karakteristik yang hampir serupa dengan TiO₂ degussa-P25. Perbedaanya adalah bentuk peak anatase yang tidak terlalu ramping dan lebih pendek serta tidak adanya lagi peak rutile pada puncak 27,4° dan 36.1° yang merupakan difraksi

(132) dan (66). Tidak adanya fase rutile tersebut dikarenakan fase rutile mulai terbentuk ketika suhu kalsinasi mencapai 900°C (Jitputti *et al.*, 2008). Perlakuan thermal pada proses kalsinasi meningkatkan transformasi fase anatase dan secara konduksif menghilangkan ion natrium dalam sampel (Wang *et al.*, 2008). Selain dikarenakan proses kalsinasi, proses pencucian dengan HCl juga memberikan peranan penting terbadap terbentuknya kristalin yang baik. Menurut Ou (Ou *et al*, 2007), pencucian dengan asam dapat mempengaruhi pembentukan kristalin dan untuk mendapatkan kristalin yang baik konsentrasi asam yang paling optimal adalah 0.2N.

Berdasarkan Gambar. 4.4 juga dapat diketahui bahwa fraksi struktur fase anatase mencapai 100% (tidak terdapat fase *rutile*). Berikut tabel ukuran kristal, fraksi rutile dan anatase yang berdasarkan hasil karakterisasi XRD:

Katalis	Ukuran	Ukuran Rutile	Fraksi Anatase
	Anatase (nm)	(nm)	(wt%)
TiO ₂ P25	20	23	79
<i>TiNT</i> _{600-6<i>h</i>-10<i>M</i>}	11,5	1	100
<i>TiNT</i> _{200-6<i>h</i>-10<i>M</i>}	11,6	7 P ``	100
*Slamet <i>et al</i> , 2005			

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

4.2 Uji Katalis

Dalam penelitian ini dilakukan modifikasi sintesis katalis dalam proses hidrotermal. Modifikasinya meliputi penambahan pengadukan dengan variasi kecepatan pengadukan, variasi durasi waktu reaksi dan variasi konsentrasi NaOH. Ketiganya memberikan pengaruh yang signifikan terhadap morfologi *nanotubes* yang terbentuk. Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh variasi tersebut terhadap kinerja katalis, maka dilakukan uji kinerja produksi hidrogen. Produksi hidrogen ini menggunakan proses fotokatalisis dari air dan gliserol. Volume campuran setiap reaksi adalah 400 ml dengan *loading* katalis sebanyak 0.4 g. Uji kinerja ini menggunakan sumber cahaya berupa sinar tampak (*visible light*) yang memiliki kanudngan sinar UV sebesar 17,25%. Sehingga katalis dapat teraktivasi dan menghasilkan hidrogen. Uji katalis dengan proses fotokatalis menggunakan campuran air dan gliserol dengan konsentrasi gliserol 10% dengan waktu iridiasi selama 5 jam. Konsentrasi tersebut dipilih karena penelitian ini akan diaplikasikan untuk pengolahan limbah gliserol dengan perbandingan produksi gliserol sebesar 10% berat.

Mekanisme reaksi fotokatalisis ini dibagi dua yaitu *photosplitting* dan *photoreforming*. Pada proses *photoreforming*, gliserol akan menghasilkan produk samping berupa gas karbon dioksida dengan rasio produk antara H₂ dan gas CO₂ yang terbentuk adalah 7:3. Tetapi pada penelitian ini tidak dilakukan besarnya pengukuran konsentrasi CO₂.

4.2.1 Pengaruh Waktu Hidrotermal Terhadap Kinerja Katalis

Variasi waktu hidrotermal yang dilakukan adalah selama 6 jam, 4 jam dan 2 jam dengan kecepatan pengadukan 600rpm. Hasil pengujian untuk setiap waktu hidrotermal dapat dilihat pada Gambar 4.7.





Waktu iridiasi yang dilakukan adalah selama 5 jam. Berdasarkan Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa pada katalis $TiNT_{600-6h-10M}$ menunjukan produksi hidrogen tertinggi yaitu mencapai 793 µmol. Produksi hidrogen terus menurun seiring pengurangan waktu reaksi. Meskipun begitu, profil laju reaksi produksi

hidrogen pada katalis $TiNT_{600-6h-10M}$, $TiNT_{600-4h-10M}$, dan $TiNT_{600-2h-10M}$ tetap lebih tinggi dari laju reaksi pada katalis TiO₂ Deg-P25. Hal itu dikarenakan waktu proses hidrotermal mempengaruhi karakteristik dari formasi TiO₂ *nanotubes* yang terbentuk. Gil-Sungkim dan rekannya (2006) menyatakan bahwa semakin banyaknya waktu reaksi maka intensitas terbentuknya sodium tritanate akan semakin bertambah yang mengindikasikan awal terbentuknya struktur *nanotubes*.

TiO₂ *nanotubes* memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, kemampuan pertukaran ion dan kemampuan fotokatalitik yang baik (Ou *et al.*, 2007). Dengan meningkatnya luas permukaan katalis, aktivasi katalis meningkat dan meningkatkan efektivitas dalam reaksi fotokatalitik. Penelitian yang dilakukan widyanto (2009) menunjukan bahwa luas permukaan spesifik katalis TiO₂ *nanotubes* mencapai 116,05 m²/g. Luas permukaan katalis tersebut lebih besar bila dibandingkan dengan luas permukaan spesifik TiO₂-P25 yaitu 53,6 m²/g (Slamet *et al.*, 2005).

4.2.2 Pengaruh Kecepatan Pengadukan Terhadap Kinerja Katalis

Variasi kecepatan pengadukan yang dilakukan adalah selama 600rpm, 400rpm dan 200rpm. Variabel penelitiannya sama dengan variasi waktu reaksi. Hasil pengujian untuk setiap waktu reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4. 8 Pengaruh Kecepatan Pengadukan dalam Proses Hidrotermal Terhadap Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air

Berdasarkan Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa pada produksi hidrogen pada profil katalis $TiNT_{600-6h-10M}$ dan $TiNT_{400-6h-10M}$ hampir sama dan lebih tinggi dibandingkan dengan $TiNT_{200-6h-10M}$ ataupun TiO₂-DegP25. Kecepatan pengadukan tersebut mempengaruhi bentuk morfologi *nanotubes*. Seperti terlihat pada Gambar 4.6 (a-c) bentuk *nanotubes* terlihat jelas pada variasi kecepatan pengaduk sebesar 400 rpm dan 600 rpm. Morfologi *nanotubes* tersebut memperluas permukaan spesifik (Ou *et al.*, 2007) yang membantu meningkatkan produksi hidrogen dalam proses fotokatalisis.

Valentina (2011) juga telah membentuk TiO₂ *nanotubes* dengan metode yang sama dengan metode yang dilakukan dalam penelitian ini, yakni ultrasonikasi selama 10 menit dan *hydrothermal* pada suhu 130°C. Akan tetapi dengan waktu hidrotermal lebih lama yaitu 12 jam dan kecepatan pengadukan 60 rpm menghasilkan titania *nanotubes* dengan hasil produksi hidrogen 372 µmol selama waktu iridiasi 4 jam. Bila dibandingkan dengan profil pada katalis *TiNT (Valentina, 2011) hasil produksi hidrogen pada katalis $TiNT_{600-6h-10M}$ lebih tinggi. Sehingga dapat dikatakan bahwa peningkatan kecepatan pengadukan dari 60 rpm menjadi 600 rpm dapat mengurangi waktu hidrotermal 12 jam menjadi 6 jam dengan aktivitas katalis pada produksi hidrogen yang lebih baik (372 µmol menjadi 551 µmol) yang mungkin dikarenakan pengaruh bertambahnya luas permukaan spesifik akibat terbentuknya struktur morfologi *nanotubes*.

4.2.3 Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Kinerja Katalis

Variasi konsentrasi NaOH yang dilakukan adalah 10M, 8M, 5M dan 3M. Variabel penelitiannya sama dengan variasi waktu reaksi. Hasil pengujian untuk setiap variasi konsentrasi NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4. 9 Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air

Berdasarkan Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa pada produksi hidrogen pada profil katalis $TiNT_{600-6h-10M}$ dan $TiNT_{600-6h-8M}$ hampir sama dan lebih tinggi dibandingkan dengan $TiNT_{600-6h-5M}$, $TiNT_{600-6h-3M}$ dan TiO₂ DegP25. Sama halnya dengan pengadukan, konsentrasi NaOH juga mempengaruhi bentuk morfologi *nanotubes* (Kim *et al.*, 2006), dimana bentuk *nanotubes* terlihat jelas, dengan serat yang panjang pada katalis $TiNT_{600-6h-10M}$. Jelas pada hasil karakterisasi SEM pada Gambar 4.6 (c-d) bentuk *nanotubes* yang terbentuk masih sedikit ataupun masih berbentuk bola (*spherical*).

Reaksi pembentukan *nanotubes* diawali dengan pembentukan *nanosheets* yang dapat terbentuk apabila terjadi reaksi antara NaOH dengan ikatan kimia Ti-O (hasil pemutusan ikatan kimia TiO₂) (Kasuga *et al.*, 1999). Sehingga semakin tinggi konsentrasi NaOH maka akan lebih banyak Na⁺ yang dapat bereaksi dengan Ti-O membentuk sodium titanate yang merupakan intermediet dalam pembentukan TiO₂ *nanotubes*. Dengan semakin bertambahnya *nanotubes* yang terbentuk luas permukaan spesifik katalis pun semakin bertambah yang berimbas pada peningkatan produksi hidrogen.

4.2.4 Pengaruh Waktu Iradiasi dan Suhu Terhadap Kinerja Katalis

Pengukuran suhu dilakukan selama proses produksi hidrogen dilakukan dengan memasang termokopel dalam reaktor. Pengukuran suhu dan waktu iradiasi ini dilakukan dengan tujuan mengukur pengaruh suhu dan waktu iradiasi terhadap laju alir produksi hidrogen dan mengamati aspek termodinamika dari reaksi fotokatalisis. Berikut beberapa grafik yang menunjukan profil suhu terhadap laju alir dan waktu iradiasi.







Gambar 4. 11 Profil Kenaikan Suhu Terhadap Waktu Iradiasi Pada Variasi Kecepatan Pengaduk
Dari Gambar 4.10 dapat dilihat bahwa pada profil katalis $TiNT_{200-6h-10M}$ laju alir produksi hidrogen naik secara tidak signifikan sampai pada suhu 90°C. Sedangkan pada katalis $TiNT_{600-6h-10M}$ dan $TiNT_{400-6h-10M}$ laju alir produksi terus meningkat secara signifikan (sekitar 0,02 µmol/s sampai 0,067 µmol/s) dari suhu 80°C sampai suhu 90°C. Kenaikan laju alir yang signifikan tersebut dikarenakan peranan dari dua proses utama yaitu *photospliiting* dan *photreforming* dari produksi hidrogen dari sistem campuran gliserol dan air.

Ketika suhu awal hingga mencapai sekitar 80°C menunjukan peranan proses *photospliiting* pada air lebih dominan. Sedangkan ketika suhu lebih tinggi dari 80°C proses *photo-steamreforming* menjadi lebih dominan (Valentina, 2011). Sinergisme antara *photospliiting* dan *photreforming* untuk sistem reaktan airgliserol dalam produksi hidrogen dengan mekanisme fotokatalisis mulai dirasakan dampaknya pada suhu sekitar 80°C. Sehingga dapat disimpulkan bahwa suhu sekitar 80°C dan terus bertambah seiring dengan kenaikan suhu.

Gambar 4.11 menunjukan bahwa kenaikan suhu terus terjadi sampai 120 menit pertama dari suhu 30°C sampai dengan suhu 90°C. Setelah itu, suhu menjadi konstan hingga menit ke-300. Hal ini menunjukan kenaikan suhu hanya dipengaruhi oleh lampu yang digunakan. Kenaikan suhu tersebut tidak mempengaruhi proses fotokatalisis. Dapat dilihat bahwa pada saat suhu menjadi konstan, laju alir produksi hidrogen tetap naik secara signifikan.

BAB 5

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian optimasi proses hidrotermal pada pembuatan titania *nanotubes* untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air adalah:

- Titania *nanotubes* berhasil disintesis dengan proses hidrotermal pada suhu 130°C dengan perkursor awal TiO₂ P25 (nanopartikel).
- Pembentukan morfologi *nanotubes* sangat dipengaruhi oleh waktu hidrotermal, kecepatan pengadukan dan konsentrasi NaOH.
- Pembentukan titania nanotubes dengan produksi hidrogen optimal diperoleh pada kecepatan pengadukan 400 rpm, konsentrasi NaOH 8 M dengan waktu hidrotermal yang singkat (6 jam)
- Konversi nanopartikel menjadi *nanotubes* terbukti meningkatkan produksi hidrogen hingga 3 kali lebih banyak.
- Peningkatan laju pengadukan dari 60 rpm menjadi 600 rpm dapat mengurangi waktu hidrotermal dari 12 jam menjadi 6 jam dengan morfologi nanotubes yang lebih baik dan produksi hidrogen yang meningkat hingga 1,5 kali lebih banyak.

DAFTAR PUSTAKA

- Anny. (2010). Sintesis dan uji kinerjafotokatalis N-TiO2 nanotube untuk aplikasi produksi hidrogen dari gliserol dan air. Skripsi, Departemen Teknik Kimia-FT-UI: Depok
- Abdullah, M., Virgus, Y., Nirmin, Khairurrijal. (2008). Review: Sintesis Nanomaterial. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*. Vol. 1 no. 2
- Anonim. Autoclave [Online]. Available from: http://en.wikipedia. org/wiki/Autoclave. [Accessed 6th May 2012]
- Anonim. Glicerol [Online]. Available from: http://www.chem-is-try. org/materi_kimia/kimia-kesehatan/biomolekul/gliserol/. [Accessed 3th June 2012]
- Anonm. Hydrothermal synthesis [Online]. Available at: http://en.wikipedia. org/wiki/Hydrothermal_synthesis. [Accesed 5th May 2012]
- Anonim. Nanomaterial [Online]. Avaible at: http://material-sciences. blogspot.com/2010/03/sekilas-tentang-nanomaterial-dan.html. [Accesed 5th May 2012]
- Anonim. Nanotechnology and government strategies worldwide [Online] 2003. Available at: http://www.researchandmarkets.com/reports/37902. [Accessed 6th June 2012]
- Anonim. Nanotechnology The coming revolution [Online], 2005. Available at: http://www.researchandmarkets.com/reports/10810. [Accessed 6th June 2012]
- Anonim. Sonication [Online]. Available from: http:en.wikipedia. org/wiki/Sonication. [Accessed 6th June 2012]
- Anonim. Ttanium Dioksida [Online]. Avaible from: http://www.kulitatom.
 blogspot.com/2010/03/sekilas-mengenai-titanium-dioksida-tio2.html.
 [Accessed 6th April 2012]
- Anpo, M., Takeuchi, M., (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. J Catal, Vol. 216, 505–516.

- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, Vol. 293, 269– 271.
- Chen, X.B., Mao, S.S., (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.*, Vol. 107, 2891-2959.
- Choi, W.Y., Termin, A., Hoffmann, M.R., (1994). The role of metal ion dopants in quantumsized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys Chem.*, Vol.84, 13669–13679.
- Daskalaki, Vasileia, M., Kondarides, Dimitris, I., (2008). Efficient production of hydrogen by photo induced reforming of glycerol at ambient conditions. *J. Catal.*, Vol. 144, 75- 80.
- Godbole, V. P., Kim, G. S., Dar, M.A., Kim, Y. S., Seo, H.K., Khang, G. and Shin, H. S. (2005). Hot filament chemical vapour deposition processing of titanate nanotube coatings. *Nanotech.*, Vol. 16, 1186.
- Gong, G., 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, *J. Mater. Res.*, Vol. 16, 3331–3334.
- Hoyer, P., (1996). Formation of titanium dioxide nanotube array, *Langmuir*, Vol. 12, 1411–1413.
- Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez, M.C., Fierro, J.L.G., (2009). Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen. *J Catal. Commun.*, Vol. xxx-xxx.
- Mondello, Jeremiah. "Hydrogen Power, Paving the way to a brighter new future in fuel" [Online], 2002. Available at: http://www.oocities.org/hydrogenpower1/essays/main/hydrogen.html. [Accessed 10th June 2012]
- Jitputti, J., Suzuki, Y., Yoshikawa, (2007). Synthesis of TiO₂ nanowires their photocatalytic activity for hydrogen evolution. Japan: *Elsevier*

- Kasuga, T., (2006). Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, Vol.496, 141-5.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., (1998). Formation of titanium oxide nanotubes. *Langmuir*, Vol. 14, 3160–3163.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, .A, Sekino, T., Niihara, K., (1999) Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv Mater*, Vol. 11, 1307– 1311.
- Kim, G.S., Kim, Y., Seo, H., Shin, H., (2006). Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 23(6), 1037-1045.
- Kim, G.S., Godbole, V. P., Seo, H.K., Kim, Y.S., Shin, H.S., (2006). Sodium removal from titanate nanotubes in electrodeposition process. *Electrochemistry Communication*, Vol. 8, 471.
- Lan, Y., Gao, X.P., Zhu, H.Y., Zheng, Z.F., Yan, T.F., Wu, F., Ringer, S.P., Song, D.Y., (2005). Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder. *Adv. Funct. Mater*, Vol. 15, 1310-1318.
- Licciulli, A., Lisi, D., (2002). Self-Cleaning Glass. Universita Degli Studio Di Lecce
- Liu, Z.J., Zhang, Q., Lu, C.Q., (2004) Reduction in the electronic band gap of titanium oxide nanotubes. North Carolina: *Elsevier*
- Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., Thomas, J.M., (2007). Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal Today*. Vol.122, 51–61.
- Meskin, P.E., Ivanov, K.I., Barantchikov, A.E., Churagulov, B.R., Tertyakov, Y.D., (2006) Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders. *Ultason. Sonochem.*, Vol. 13, 47-53.
- Mohamed, R.M., (2009). Characterization and catalytic properties of nano-sized Pt metal catalyst on TiO₂-SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods. *J.Mater. Proces. Tech.*, Vol. 209, 577-583.

- Morgan, D.L., Eric, R.W., Ray, L.F., (2006). Relationship of titania nanotube binding energies and raman spectra. IEEE., Vol. 1-4244, 453.
- Muliawati, Neni. (2008). Hidrogen Sebagai Sel Bahan Bakar : Sumber Energi Masa Depan. Makalah, Departemen Teknik Kimia-FT-Universitas Lampung: Lampung
- Nawin, V.E., Noriaki, S., Tawatchai, C., Takeyuki, K., Wiwut, T., (2008). A step towards length control of titanate nanotubes using hydrothermal reaction with sonication pretreatment. *Nanotechnol*. Vol. 19, 1-6.
- Nawin, V.E., Tawatchai, C., Noriaki, S., Apinan, S., Takeyuki, K., Kajornsak, F., Wiwut, T., (2009). Effect of preparation variables on morphology and anatasebrookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures. *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 118, 254-258.
- Ni, M., Leung, M., Leung, D., Sumathy, K., (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* Vol.11, 401–425.
- Nianjun, L., Zheng, J., Huahong, S., Fahai, C., Tiancun, X., Edwards P.P., (2009). Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen over heteroatom-doped TiO₂ catalysts. J. Catal., Vol. 34, 125–129.
- O'Donoghue, M. A., guide to Man-made Gemstones (in english), (1983). Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company, issues 40-44.
- Ollis D.F., Al-Ekabi H., (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: *Elsevier*
- Othmer, K., (1994). Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. Wiley Interscience: Singapore
- Ou, H.H., Lo, S.L., (2007). Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. Sep. Purif. Technol. Vol.58, 179–191.
- Pachauri, N., He, B., (2006). Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. Written for presentation at the 2006 ASABE Annual International Meeting.: 066223

- Pradhan, S.K., Mao, Y., Wong, S.S., Chupas, P., Petkov, V., (2007) Atomic-Scale Structure of Nanosized Titania and Titanate: particles, wires, and tubes. *Chem. Mater.* Vol. 19, 6180-6186.
- Qamar, M., Yoon, C.R., Oh, H.J., Lee, N.H., Park, K., Kim, D.H., Lee, K.S., Lee,
 W.J., Kim, S.J., (2008). Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide. *Catal. Today*, Vol.131, 3-14.
- Ribbens, S., Meynen, V., VanTendeloo, G., Ke, X., Mertens, M., Maes, B.U.W., Cool, P., Vansant, E.F., (2008). Development of photocatalytic efficient Ti-based nanotubes and nanoribbons by conventional and microwave assisted synthesis strategies. *Micro. and Meso.Mater.* Vol. 114, 401-409.
- Richardson, J.T., (1989). Principles of Catalyst Development. New York: *Plenum Press*
- Schields, P.J., (n.d.) Bragg's law and diffraction: how waves reveal the atomic structure of crystal. http://www/eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/. [Accessed 21th March 2012]
- Slamet, Nasution, H.W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J. (2005). Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalyst prepared by improved-impregnation method. *Catal. Commun.*, Vol. 6, 313-319.
- Su, C., Hong, B.Y., Tseng, C.M., (2004) Sol-gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide. *Catal Today*, Vol. 96, 119-126.
- Subramanian, V., Wolf, E., Kamat, P., (2004). Catalysis with TiO2/gold nanocomposites: effect of metal particle size on the fermi level equilibration. J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, 4943–4950.
- Suryanarayana, C., Norton M.G., (1998). X-ray Diffraction. *Plenum Press*: New York
- Torres, G.R., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist CG, Lindquist SE., (2004) Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation. J. Phys. Chem. B., Vol. 108, 5995–6003.
- Tsai, C.C., Nian, J.N., Teng, H., (2006). Mesoporous nanotubes aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH. *Appl. Surf. Sci*, Vol.253, 1898–1902.

- Turner, J., (2004). Photoelectrochemical Water splitting. DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Rev.
- Uchida, S., Chiba, R., Tomiha, M., Masaki, N., & Shirai, M., (2003) Hydrothermal synthesis of titania nanotube and its application for dyesensitized solar cell. *Sci. Catal.*, Vol. 146, 791-794.
- Valentina. 2011. Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO2 nanotubes yang diaktivasi sinar tampak untuk produksi hidrogen dan glierol. Universitas Indonesia.
- Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., Zhang, Q., (2006). Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanofibers by a hydrothermal method. J. Photochem. Photobiol. A: Chem, Vol. 182, 121– 127.
- Yu, J.G., Yu, H.G., Cheng, B., Trapalis, C., (2006). Effect of calcinations temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. J. Mol. Catal. A Chem., Vol. 249, 135-142.
- Wang, D., Zhou, F., Liu, Y., Liu, W., (2008). Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubess with uniform diameter from titanium powder. *Mater. Letters* Vol. 62,1819–1822.
- Wei, S.L., Hu, M. Z., Gogotsi, Y., (2005). Ceramic nanomaterials and nanotechnology III. Proceedings of the 106th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Indianapolis., Vol.159, 185-192
- Widyanto, S. (2009). Skripsi: Pengaruh sonikasi terhadap sintesis fotokatalis Pt/N- TiO₂ berbentuk nanotube untuk produksi hidrogen dari air. Cilegon: Departemen Teknik Kimia Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, hlm. 1-52.
- Wong, L., Yong, N., Abdul, R., (2011). A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. Malaysia: *Elsevier*
- Wu, N.L., Lee, M.S., (2004). Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hidrogen production from aqueous methanol solution. Vol. 29, Issue 15, 1601–1605.
- Zhang, S., Peng, L.M., Chen, Q., Du, G.H., Dawson, G., Zhou, W.,Z., (2003). Formation mechanism of H₂Ti₃O₇ nanotubes. *Physic.Rev.Let.*, Vol. 91,25.
- Zhu, Y.C., Li, H.L., Koltypin, Y., Hacohenb, Y.R., Gedanken, A., (2001). Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes, *Chem. Commun.*, Vol. 24, 2616–2617.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Hasil Pengujian Produksi Hidrogen dengan Gas Chromatography

1.1 Data Hasil Pengujian Produksi Hidrogen untuk Berbagai Variasi

Tabel L1.1 Data Produksi Hidrogen dengan Kecepatan Pengadukan 600 rpm

((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10% v, Waktu iridiasi: 5 jam, Waktu Reaksi: 6 jam)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	30.24	0	0
15	44.69	0.004294	1.932143123
30	53.76	0.006551	6.812110012
60	69.53	0.009195	20.98324376
90	79.52	0.022198	49.23648902
120	84.86	0.039004	104.3180449
150	88.63	0.052919	187.0492794
180	89.48	0.075495	302.6220223
210	90.53	0.076224	439.1686806
240	90.68	0.048462	551.3859094
270	90.55	0.07636	663.7259589
300	90.81	0.067864	793.5275584

Tabel L1.2 Data Produksi Hidrogen dengan Kecepatan Pengadukan 400 rpm ((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10% v, Waktu iridiasi: 5 jam, Waktu Reaksi: 6 jam)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	28.51	0	0
15	30.05	0.002547	1.146096
30	39.8	0.002135	3.252992
60	60.55	0.004362	9.100771
90	73.11	0.014268	25.86806
120	80.14	0.024279	60.56059
150	86.34	0.041873	120.0978
180	88.09	0.064306	215.6588
210	89.32	0.062768	330.0253
240	89.43	0.070854	450.2848
270	90.01	0.070804	577.7767

300 90.21	0.077488	711.2401
-----------	----------	----------

Tabel L1.3 Data Produksi Hidrogen dengan Kecepatan Pengadukan 200 rpm ((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 5 jam, Waktu Reaksi: 6 jam)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	30.69	0.002728	0
15	34.68	0.001598	1.946558072
30	44.67	0.001104	3.162395376
60	60.22	0.002851	6.722115067
90	73.97	0.001715	10.8313743
120	79.75	0.003713	15.71671253
150	83.66	0.006112	24.55943692
180	85.59	0.009342	38.46782174
210	86.67	0.01088	56.66786909
240	86.74	0.011949	77.21418043
270	86.91	0.024546	110.0598016
300	87.21	0.065469	191.0737702

Tabel L1.4 Data Produksi Hidrogen dengan waktu reaksi 4 jam ((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 5 jam, Kecepatan pengadukan: 600rpm)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	27.81	0	0
15	31.32	0.001923	0.865254
30	41.48	0.000454	1.934649
60	63.51	0.003346	5.35445
90	75.42	0.007956	15.52611
120	85.26	0.020677	41.29557
150	88.19	0.021084	78.88041
180	89.84	0.030331	125.1541
210	90.19	0.043699	191.781
240	91.4	0.041397	268.3669
270	91.22	0.042201	343.6052
300	92.15	0.069266	443.9258

Tabel L1.5 Data Produksi Hidrogen dengan waktu reaksi 2 jam ((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 5 jam, Kecepatan pengadukan: 600rpm)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	30.69	0	0
15	34.68	0	0
30	44.67	0.000681	0.306333
60	60.22	0.003307	3.895012
90	73.97	0.009551	15.46704
120	79.75	0.018661	40.85794
150	83.66	0.016321	72.34183
180	85.59	0.029867	113.9114
210	86.67	0.029537	167.3755
240	86.74	0.036529	226.8347
270	86.91	0.034397	290.6675
300	87.21	0.0319	350.335

Tabel L1.6 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi NaOH 8M (V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 5 jam, Kecepatan pengadukan: 600rpm, Waktu reaksi: 6 jam)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	29.32	0.002113	0
15	31.55	0.005967	3.636164
30	37.4	0.000907	6.729688
60	58.89	0.005406	12.41134
90	70.21	0.022492	37.51944
120	78.89	0.038422	92.34249
150	85.32	0.06538	185.7651
180	88.2	0.058444	297.2073
210	89.21	0.068862	411.7831
240	89.56	0.068993	535.8529
270	91.2	0.061865	653.6251
300	91.34	0.055744	759.4735

Tabel L1.7 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi NaOH 5M ((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 5 jam, Kecepatan pengadukan: 600rpm, Waktu reaksi: 6 jam)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	27.89	0.001881	0
15	30.13	0.004483	2.863792
30	36.09	0.005379	7.301723
60	55.21	0.006917	18.36819
90	69.3	0.019031	41.72166
120	77.32	0.030976	86.72832
150	83.34	0.045833	155.8567
180	87.21	0.056511	247.966
210	88.65	0.057747	350.7979
240	89.32	0.050382	448.1135
270	89.56	0.053663	541.7536
300	89.78	0.055872	640.3352

Tabel L1.8 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi NaOH 3M ((V_{campuran}: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 5 jam, Kecepatan pengadukan: 600rpm, Waktu reaksi: 6 jam)

t (menit)	T (°C)	Flowrate Produksi H ₂	Total Produksi H ₂
0	29.54	0	0
15	30.53	0.002118	0.95296
30	39.03	0.00162	2.634878
60	56.32	0.004997	8.589808
90	72.43	0.006286	18.74382
120	78.3	0.010539	33.88594
150	85.32	0.025085	65.94735
180	89.21	0.024383	110.4683
210	89.4	0.02352	153.5813
240	89.87	0.020419	193.1271
270	89.95	0.024746	233.776
300	90.1	0.025696	279.1737

Tabel L1.9 Data Produksi Hidrogen dengan Konsentrasi NaOH 10M((Vcampuran: 400 mL, Massa Katalis: 0,4 gram, Sumber Foton: Visible,

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

Konsentrasi Gliserol 10%v, Waktu iridiasi: 4 jam, Kecepatan pengadukan: 60 rpm, Waktu reaksi: 12 jam)

Lampiran 2. Hasil Karakterisasi SEM

2.1 Hasil SEM Katalis TiO₂ nanotubes



Gambar L2.1 Hasil SEM Morfologi TiO_2 (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130^{0} C) dengan kecepatan pengadukan 600 rpm dengan perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.2 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130^oC) dengan kecepatan pengadukan 400 rpm dengan perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.3 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam 130^oC) dengan kecepatan pengadukan 200 rpm dengan perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.4 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130⁰C) waktu reaksi selama 4 jam perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.5 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130^oC) waktu reaksi selama 2 jam perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.6 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130^oC, waktu reaksi: 6 jam) dengan Konsentrasi NaOH 8M dan perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.7 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130°C, waktu reaksi: 6 jam) dengan Konsentrasi NaOH 5M dan perbesaran 50.000 kali



Gambar L2.8 Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal dengan kecepatan pengadukan 600 rpm, 130^oC, waktu reaksi: 6 jam) dengan Konsentrasi NaOH 3M dan perbesaran 50.000 kali

Lampiran 3. Hasil Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD dilakukan dengan menggunakan alat merek Shimadzu di PT BIN-BATAN dengan spesifikasi seperti berikut:

- Diffr Type : PW1710
- Diffr Number : 1
- Anode : Cu
- Labda Alpha 1 : 1.5406
- Labda Alpha 2 : 1.54439
- Ratio Alpha 21 : 0.5
- Divergence Slit Auto : 12
- Receiving Slit : 0.2
- Monochromator Used : YES
- Generator Voltage : 40
- Tube Current : 20
- Data Angle Range : 10.01 79.990
- Scan Step Size : 0.02
- Scan Type : Continuous

• Scan Step Time : 1



3.1 Data Hasil SEM Morfologi TiO₂ (Perlakuan Hidrotermal selama 6 jam

Gambar L3.1 Hasil karakterisasi XRD katalis TiO₂ *nanotubes* dengan variasi kecepatan pengaduk 600rpm

Tabel	L3.1	Data	karakterisasi	XRD	katalis	TiO ₂	nanotubes	dengan	variasi	kecepatan
		penga	aduk 600rpm							

2Theta	d (A)	Height	Area	FWHM
25.403	3.50344	103.5	1862.1	0.7
37.927	2.37042	24.4	364.7	0.55
48.142	1.88861	32	575.9	0.7
54.064	1.69488	17.8	264.9	0.6
55.205	1.66251	20.4	344.4	0.65
62.8	1.47907	15.4	307.9	0.8

3.2	Data	Hasil	SEM	Morf	ologi	TiO ₂	(Perlakuan	Hidrotermal	selama	6 jam
13	0 ⁰ C) d	engan	kecep	atan p	oenga	dukar	n: 200rpm			



Gambar L3.2 Hasil karakterisasi XRD katalis TiO₂ nanotubes dengan variasi kecepatan pengaduk 200rpm

 Tabel L3.2 Data karakterisasi XRD katalis TiO2 nanotubes dengan variasi kecepatan pengaduk 200rpm

2Theta	d (A)	Height	Area	FWHM
25.517	3.48799	96.1	1728	0.7
38.019	2.36487	26.1	468.1	0.7
48.258	1.88431	35.4	596.8	0.65
54.2	1.69093	24.7	392	0.6
55.218	1.66216	24.7	362.6	0.55
62.854	1.47733	18.4	385.5	0.85

3.3 Perhitungan Ukuran Krisral dan Fraksi Kristal

Perhitungan dengan menggunakan persamaan Scherrer untuk menghitung ukuran kristal (L) dengan persamaan seperti berikut:

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

dengan:

L = ukuran kristal

- λ = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan
- β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

 θ = sudut puncak

FWHM dapat dilihat pada tabel L3.1, dimana perhitungannya adalah:

 β (dalam rad) = FHWM*3.14/180 = 0.7*3.14/180 = 0.012211 L = 0.9* 0.154/(0.012211 cos(25.403/2)= 11.45474 nm FWHM dapat dilihat pada **tabel L3.2**, dimana perhitungannya adalah: β (dalam rad) = FHWM*3.14/180 = 0.7*3.14/180 = 0.012211 L = 0.9* 0.154/(0.012211 cos(25.517/2)= 11.56038 nm

Sedangkan persentase fasa *rutile* pada sampel dapat diestimasikan dari intensitas peak hasil XRD dengan persamaan:

$$X = \left(1 + \frac{0.8I_A}{I_R}\right)^{-1} \tag{2.33}$$

dengan:

X = fraksi berat rutile dalam serbuk katalis $I_A \text{ dan } I_R = \text{intensitas X-ray dari puncak anatase dan rutile (a.u.)}$





Gambar L4.1 Pengaruh Waktu Reaksi dalam Proses Hidrotermal Terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air



Gambar L4.2 Pengaruh Kecepatan Pengadukan dalam Proses Hidrotermal Terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air



Gambar L4.3 Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Laju Alir Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air