



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGEMBANGAN FOTOKATALIS BERBASIS
TITANIA *NANOTUBE ARRAY* DAN APLIKASINYA
UNTUK PRODUKSI HIDROGEN**

DISERTASI

RATNAWATI

1106044831


**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA**

DEPOK

JULI 2015

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Ratnawati
NPM : 1106044831
Tanda Tangan : 
Tanggal : 24 Juli 2015

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh:

Nama : Ratnawati
NPM : 1106044831
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Disertasi : Pengembangan Fotokatalis Berbasis Titania *Nanotube Array* dan Aplikasinya untuk Produksi Hidrogen

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

DEWAN PENGUJI

Ketua Sidang : Prof. Ir. Sutrasno Kartohardjono, M.Sc., PhD

()

Promotor : Prof. Dr. Ir. Slamet, MT

()

Ko-Promotor : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

()

Tim Penguji : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

()

: Prof. Dr. Mahmud Sudibandriyo, M.Sc. PhD

()

: Prof. Dr. Ir. Muhammad Nasikin, M. Eng

()

: Dr. Eng. Eniya Listiani Dewi, B.Eng, M.Eng

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 24 Juli 2015

DAFTAR ISI

INKLUDIRAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
INKLUDIRAN PENGESAHAN.....	iii
LEMBANG PENGANTAR	iv
INKLUDIRAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL.....	xvii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	6
1.3 Tujuan dan Hipotesis Penelitian.....	7
1.4 Batasan Masalah.....	8
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	9
2.1 Aspek Fundamental Fotokatalisis dan Aplikasinya untuk Produksi H ₂	9
2.1.1 Fotokatalisis	9
2.1.2 Semikonduktor TiO ₂	11
2.1.3 Produksi Hidrogen secara fotokatalitik.....	13
2.1.3.1 Proses Water Splitting	14
2.1.3.2 Produksi Hidrogen dari Campuran Gliserol-Air	17
2.2 Morfologi TiO ₂	19
2.2.1 Morfologi TiO ₂ Nanopartikel	20
2.2.2 Morfologi TiO ₂ <i>Nanotube</i>	21
2.2.3 Komparasi Morfologi TiO ₂ Nanopartikel dan <i>Nanotube</i>	22
2.3 Sintesis TiO ₂ <i>Nanotube Array</i> (TNTAs)	23
2.3.1 Mekanisme Pembentukan TNTAs.....	24
2.3.2 Parameter yang Berpengaruh.....	26
2.4 Modifikasi TiO ₂ <i>Nanotube Array</i> (TNTAs)	30
2.4.1 Penambahan Dopan Non Logam	31
2.4.2 Penambahan Dopan Logam	32

2.4.3 Penambahan Dopan Logam dan Non Logam	37
BAB 3 METODE PENELITIAN	38
3.1 Peralatan Utama Penelitian	38
3.2 Bahan Penelitian	39
3.3 Prosedur Penelitian Sintesis TNTAs	39
3.3.1 Penambahan Dopan Non Logam	42
3.3.1.1 Pengaruh kadar air	42
3.3.1.2 Pengaruh Perlakuan Annealing	44
3.3.2 Penambahan NaBF ₄	46
3.3.3 Pengaruh Metode Pengadukan	47
3.3.4 Penambahan Dopan Logam Pt	48
3.3.4.1 Variasi loading Pt	48
3.3.4.2 Variasi metode pemberian dopan Pt	49
3.4 Karakterisasi TNTAs	55
3.4.1 SEM/FESEM-EDX	55
3.4.2 FTIR	56
3.4.3 UV-Vis DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy)	56
3.4.4 XRD	57
3.4.5 Uji Dispersi	59
3.4.6 Uji Kerapatan Arus	60
3.5 Produksi Hidrogen	61
3.6 Identifikasi Produk <i>Intermediate</i>	63
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	64
4.1 Penambahan Dopan Non Logam	64
4.1.1 Pengaruh Kadar Air	64
4.1.2 Pengaruh Perlakuan <i>Annealing</i>	71
4.1.2.1 Analisis SEM/FESEM	72
4.1.2.2 Analisis FTIR	74
4.1.2.3 Analisis UV-Vis DRS	77
4.1.2.4 Analisis XRD	80
4.1.2.5 Uji Kerapatan Arus	82
4.1.3 Kesimpulan Penambahan Dopan non Logam	85

4.2 Penambahan NaBF ₄	86
4.2.1 Analisis FESEM	86
4.2.2 Analisis FTIR.....	89
4.2.3 Analisis UV-Vis DRS	90
4.2.4 Analisis XRD	92
4.2.5 Uji Kerapatan Arus	95
4.2.6 Uji Kinerja Produksi H ₂	98
4.2.7 Kesimpulan Penambahan NaBF ₄	103
4.3 Pengaruh Metode Pengadukan	104
4.3.1 Pengadukan Ultrasonik.....	104
4.3.1.1 Morfologi dan Ukuran tube TNTAs.....	104
4.3.1.2 Uji Kinerja Produksi H ₂	111
4.3.2 Pengadukan Magnetik.....	112
4.3.2.1 Morfologi dan Ukuran Tube TNTAs	112
4.3.2.2 Uji Kinerja Produksi H ₂	121
4.3.2.3 Pengaruh suhu dan waktu anodisasi magnetik	124
4.3.3 Perbandingan Pengadukan Ultrasonik dan Magnetik.....	125
4.3.4 Kesimpulan Pengaruh Pengadukan	128
4.4 Penambahan Dopan Logam Pt	129
4.4.1 Penambahan dopan Pt pada TiO ₂ P25	129
4.4.2 Penambahan dopan Pt pada TNTAs	135
4.4.3 Kesimpulan Penambahan Dopan Pt.....	145
4.5 Identifikasi Produk Utama dan <i>Intermediate</i> serta Prediksi Mekanisme Reaksi	147
4.5.1 Produk Utama	147
4.5.2 Produk <i>Intermediate</i>	149
4.5.3 Prediksi mekanisme reaksi.....	153
4.5.4 Kesimpulan Identifikasi Produk Utama dan <i>Intermediate</i> serta Prediksi Mekanisme Reaksi.....	155
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	157
5.1 Kesimpulan.....	157
5.2 Saran.....	159

DAFTAR PUBLIKASI	160
DAFTAR PUSTAKA	161
LAMPIRAN	1

NASKAH RINGKAS

Pengembangan Fotokatalis Berbasis Titania Nanotube Array dan Aplikasinya untuk Produksi Hidrogen

Ratnawati^{1,2}, Jarnuzi Gunlazuardi³, Slamet²

¹Program Studi Teknik Kimia ITI Serpong, 15320

²Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UI, Depok 16424

³Departemen Kimia, Fakultas MIPA, UI, Depok 16424

Email: rw63@yahoo.co.id

ABSTRAK

Sintesis TiO₂ bermorfologi *nanotube array* bentuk film (TNTAs) telah dilakukan dengan proses anodisasi logam Ti dalam larutan elektrolit gliserol yang mengandung NH₄F, dilanjutkan dengan *annealing* untuk membuat fasa kristal dari TNTAs. Optimasi berbagai parameter meliputi variasi kadar air dalam larutan elektrolit, perlakuan *annealing*, penambahan NaBF₄, metode dan lama pengadukan serta variasi *loading* dan metode dalam penambahan dopan logam Pt. Hasil SEM/FESEM menunjukkan bahwa TNTAs berhasil disintesis dengan *tube* yang rapi, tegak lurus dan mempunyai kisaran diameter dalam antara 49-205 nm, tebal dinding 11-33 nm serta panjang 530-2577 nm. *Annealing* dengan H₂/Ar merupakan cara yang efisien untuk memasukkan dopan C, N dan B dalam matrik TNTAs secara insitu saat anodisasi, sehingga diperoleh penurunan energi *bandgap* sampai pada kisaran 2,20–3,10 eV. Kebanyakan TNTAs berfasa *anatase* dengan ukuran kristal dari 18–33 nm. TNTAs yang disintesis pada kadar air 25% volume dan *annealing* dengan 20% H₂/Ar merupakan fotokatalis optimal yang menghasilkan kerapatan arus tertinggi. Uji TNTAs untuk memproduksi hidrogen menggunakan gliserol sebagai *sacrificial agent*. Penambahan 5 mM NaBF₄ selama anodisasi menghasilkan TNTAs termodifikasi yang mampu menghambat laju rekombinasi elektron-hole sehingga dapat meningkatkan produksi hidrogen sebesar 32 %. Penambahan dopan Pt sebagai *electron trapper* secara menghasilkan hidrogen dari larutan gliserol sebesar lima kali lebih tinggi dibandingkan tanpa penambahan Pt.

Kata kunci: Anodisasi, *annealing*, TNTAs, dopan, hidrogen

Development of Titania Nanotube Arrays Based Photocatalyst and Its Application for the Production of Hydrogen

Abstract

Synthesis of TiO₂ nanotube array (TNTAs) has been performed by anodization process of Ti metal in the glycerol electrolyte solution containing NH₄F followed by annealing to induce crystallization. Optimization some parameters was done including the variation of water content in the electrolyte solution, annealing atmosphere, addition of NaBF₄, mode of mixing, as well as the variation of loading and the methods of Pt addition on the TNTAs. SEM/FESEM analysis showed that well ordered and vertically oriented of TNTAs with inner diameters of 49-205 nm, wall thicknesses from 11 to 33 nm and lengths from 530 to 2577 nm were synthesized. Annealing with H₂/Ar is found to be an efficient method for introducing dopant C, N and B into the lattice of TNTAs via insitu anodization and, therefore, the reducing band gap in the range of 2,20–3,10 eV can be obtained. Most of TNTAs have anatase phase with the crystalline size from 18 to 33 nm. Water content of 25v% and annealing under H₂/Ar of as-synt TNTAs showed optimal condition in producing the highest photocurrent density. The photocatalytic hydrogen production test was performed with glycerol as a sacrificial agent. The addition of 5 mM NaBF₄

during anodization resulted modified TNTAs that can reduce recombination of electron-hole and showed up 32 % improvement in hydrogen production. The photodeposition of Pt on the TNTAs that obtained from ultrasonic anodization can enhance hydrogen production five times higher compare to the one with unplatized TNTAs.

Keywords: Anodization, annealing, TNTAs, dopant, hydrogen

Pendahuluan

Dewasa ini kebutuhan energi semakin meningkat, di lain pihak ketersediaan sumber energi yang berbasis fosil semakin menipis sehingga perlu dikembangkan usaha usaha untuk memproduksi energi alternatif berbahan baku yang terbarukan. Hidrogen merupakan salah satu jenis energi alternatif yang ramah lingkungan dan kebutuhannya semakin meningkat. Hingga saat ini baru 5 % hidrogen diproduksi dari sumber terbarukan melalui proses elektrolisa air yang memerlukan energi listrik yang besar dan sisanya masih diproduksi dari sumber yang tidak terbarukan. Kedua proses tersebut mempunyai kelemahan seperti selektifitas terhadap H₂ yang kecil, perlu oksigen dan energi yang besar. Oleh karena itu, perlu dicari alternatif proses produksi H₂ dengan teknologi murah, hemat energi/listrik dan ramah lingkungan dengan bahan baku terbarukan.

Proses fotokatalisis, dengan fotokatalis TiO₂, merupakan proses potensial untuk diterapkan dalam produksi H₂ menggunakan bahan baku air dan senyawa turunan biomassa yang *renewable* seperti gliserol yang jumlahnya melimpah dengan memanfaatkan energi foton dari sumber matahari. Dengan demikian, proses produksi H₂ ini menjadi lebih murah. TiO₂ merupakan fotokatalis yang menjanjikan karena sifatnya yang stabil, tidak berbahaya/tidak beracun, jumlahnya melimpah dan relatif murah.

Salah satu upaya untuk meminimalisasi kelemahan tersebut adalah mensintesis TiO₂ dengan anodisasi plat Ti untuk mendapatkan morfologi TiO₂ *nanotube array* (TNTAs) yang memberikan transport muatan dalam semikonduktor dan absorpsi foton yang baik sehingga bisa mengurangi rekombinasi e⁻ dan h⁺ dan penyerapan foton menjadi optimal. Upaya lain adalah memodifikasi TNTAs dengan pemberian dopan non logam secara insitu saat anodisasi agar TNTAs lebih responsif terhadap sinar tampak dan pemberian dopan logam sebagai *electrons trapper* yang dapat menekan laju rekombinasi *electrons–holes* (e⁻/h⁺) (Gombac et al., 2009).

Pembentukan nano-komposit X-Y-TNTAs ini diharapkan mampu meningkatkan kinerja TNTAs dalam memproduksi hidrogen.

Tinjauan Teoritis

Proses fotokatalisis, dengan fotokatalis TiO_2 , merupakan proses potensial untuk diterapkan dalam produksi H_2 menggunakan bahan baku air dan senyawa turunan biomassa yang *renewable* seperti gliserol yang jumlahnya melimpah dengan memanfaatkan energi foton dari sumber matahari. Dengan demikian, proses produksi H_2 ini menjadi lebih murah. TiO_2 merupakan fotokatalis yang menjanjikan karena sifatnya yang stabil, tidak berbahaya/tidak beracun, jumlahnya melimpah dan relatif murah. Reaksi fotokatalisis di permukaan TiO_2 menghasilkan *electrons* (e^-) dan *holes* (h^+). Dalam aplikasinya pada produksi hidrogen, elektron akan mereduksi proton menjadi hidrogen dan *hole* akan mengoksidasi air dan senyawa turunan biomassa menjadi H_2 . Akan tetapi secara umum TiO_2 masih memiliki kelemahan karena laju rekombinasi e^- dan h^+ , nilai *energy band gap* yang tinggi serta luas permukaannya yang kecil. Akibatnya, efisiensi penggunaannya terutama dalam penyerapan foton dari sinar matahari masih rendah dikarenakan sinar matahari mengandung 5 % sinar UV dan 45 % sinar tampak (Slamet et al., 2013).

Selain mensintesis TiO_2 dengan anodisasi plat Ti untuk mendapatkan morfologi TiO_2 *nanotube array* (TNTAs), upaya lain adalah memodifikasi TNTAs dengan pemberian dopan non logam secara insitu saat anodisasi agar TNTAs lebih responsif terhadap sinar tampak dan pemberian dopan logam sebagai *electrons trapper* yang dapat menekan laju rekombinasi *electrons-holes* (e^-/h^+) (Gombac et al., 2009). Pembentukan nano-komposit X-Y-TNTAs ini diharapkan mampu meningkatkan kinerja TNTAs dalam memproduksi hidrogen.

Mengingat sintesis TNTAs ini berpeluang sekaligus memodifikasi TNTAs dengan dopan non logam baik C, N, F maupun B dan proses *annealing* bisa membantu memasukkan dopan kedalam matrik TNTAs, maka pengaruh perlakuan *annealing* (tanpa *annealing*, *annealing* dengan udara dan *annealing* dengan campuran gas 20 % H_2 /Argon) dipelajari. Dengan demikian kondisi ini akan berpengaruh terhadap TNTAs yang dihasilkan seperti besarnya nilai energi *bandgap*, fasa dan ukuran kristal yang terbentuk (*anatase* atau *rutile*) dan sifat fotoelektrokimia yang semuanya itu akan meningkatkan kinerja TNTAs.

Metode Penelitian

Penelitian sintesis dan modifikasi TNTAs dimulai dengan proses anodisasi logam Ti dalam larutan elektrolit gliserol yang mengandung NH_4F dengan variasi kadar air dalam larutan elektrolit (5; 10; 25 dan 50% volume). Dari hasil optimal variasi kadar air yang ditentukan dengan karakterisasi SEM, dilakukan variasi perlakuan *annealing* (tanpa *annealing*, *annealing* dengan udara dan *annealing* dengan gas 20% H_2/Ar). Untuk variasi ini, karakterisasi yang dilakukan adalah SEM/FESEM, FTIR, UV-Vis DRS, XRD dan uji kerapatan arus. Kondisi terbaik TNTAs yang didapatkan digunakan sebagai variabel kontrol dalam mempelajari sintesis TNTAs pada pengaruh penambahan NaBF_4 dan metode pengadukan.

Penambahan NaBF_4 dilakukan pada variasi konsentrasi: 0; 2,5; 5,0 dan 7,5 mM secara insitu saat anodisasi, sedangkan variasi pengaruh metode pengadukan dilakukan untuk pengadukan magnetik dan ultrasonik. Penentuan kondisi optimal pada pengaruh penambahan NaBF_4 dilakukan dengan karakterisasi FESEM/EDX, FTIR, UV-Vis DRS, XRD serta uji kerapatan arus dan uji kinerja fotokatalis dalam memproduksi H_2 . Sedangkan penentuan kondisi optimal pada pengaruh metode pengadukan dilakukan dengan karakterisasi FESEM dan uji kinerja fotokatalis dalam memproduksi H_2 . Proses selanjutnya dilakukan sintesis TNTAs dengan penambahan dopan logam Pt dengan variasi *loading* (0; 1; 3; 5; 8 % massa Pt) dan metode pemberian dopan. Penambahan dopan logam pada sintesis TNTAs dilakukan dengan metode reduksi kimia dan fotodeposisi dengan *loading* Pt optimal dari proses sebelumnya.

Karakterisasi TNTAs hasil variasi *loading* Pt dan metode pemberian dopan adalah: FESEM/EDX, UV-Vis DRS, XRD dan uji produksi H_2 . Pada tahap akhir penelitian dilakukan analisis produk *intermediate* untuk fasa gas dan cair yang terdeteksi selama produksi H_2 dengan GC FID. Produk *intermediate* yang terbentuk digunakan untuk memprediksi mekanisme reaksi fotoreformasi gliserol.

Pembahasan

Paragraf-paragraf di bawah ini membahas hasil penelitian dari variasi-variasi yang dilakukan.

1. Penambahan Dopan Non Logam

➤ Variasi Kadar air

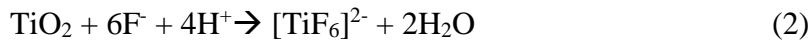
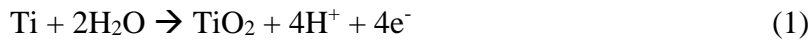
Pengaruh kadar air dalam larutan elektrolit terhadap morfologi dan ukuran *tube*TNTAs (diameter dalam, tebal dan panjang *tube*) yang dianalisis dengan SEM dapat dilihat Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh kadar air pada ukuran *tube* TNTAs

Kadar air (%)	Di ^a (nm)	t ^b (nm)	L ^c (μm)	<i>Tube</i> yang dihasilkan
5	27	23	1,313	Belum sempurna
10	38	24	1,407	Seragam
25	102	24	1,570	Seragam
50	71	30	1,830	Rusak

Di^a=rata-rata diameter dalam, t^b=rata-rata tebal *tube*, L^c= rata-rata panjang *tube*

Kadar air dalam larutan elektrolit merupakan faktor yang berpengaruh dalam reaksi pembentukan TNTAs. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi Ti menjadi lapisan TiO₂ seperti persamaan 1 (Bay et al., 2008 dan pelarutan secara kimia TiO₂ membentuk stuktur *tube* yang teratur (TNTAs) sesuai dengan persamaan 2.



Pada kadar air dalam larutan elektrolit yang rendah (5%), ketersediaan O₂ untuk reaksi oksidasi Ti menjadi TiO₂ akan berkurang sehingga menghasilkan lapisan TiO₂ yang tipis sesuai persamaan 1. Lebih jauh pelarutan/desolusi secara kimia (persamaan 2) yang terjadi pada dasar *tube* dan seluruh dinding *tube* bagian dalam menjadi berkurang karena kekurangan ion H⁺. Oleh sebab itu, pada kadar air yang rendah dihasilkan diameter dan panjang *tube* yang pendek (Tabel 1). Kadar air yang terlalu rendah, keberadaan H⁺ menjadi berkurang dan larutan elektrolit gliserol menjadi kental menyebabkan pembentukan awal *tube* (lubang kecil/nuclei) menjadi tidak sempurna. Hasil yang sama juga dilaporkan oleh peneliti lain (Muhamed A.E.R. dan Rohani S, 2009).

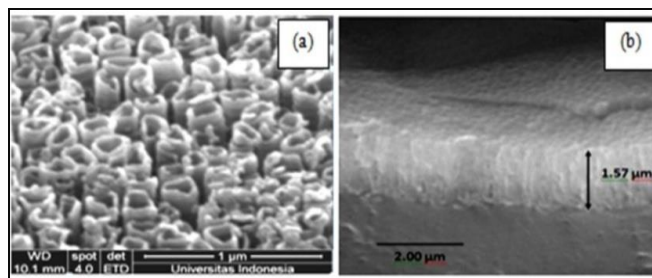
Pada kadar air dalam larutan yang terlalu tinggi (50%) juga mengakibatkan rusaknya *tube* yang terbentuk. Hal ini disebabkan karena pelarutan kimia yang terlalu tinggi pada mulut *tube* sehingga menghasilkan *tube* yang rusak/*collapse*, tidak teratur dengan diameter dan tebal *tube* yang tidak seragam.

➤ Variasi Perlakuan *Annealing*

Pada penelitian ini, fotokatalis TNTAs yang sintesis dengan kadar air dalam larutan elektrolit 10 dan 25% akan digunakan karena pada kondisi tersebut menghasilkan TNTAs dengan morfologi yang bagus. Variasi perlakuan *annealing* terhadap TNTAs yang digunakan adalah TNTAs tanpa perlakuan *annealing* (A-TNTAs), *diannealing* dengan udara (U-TNTAs) dan *diannealing* dengan campuran gas H₂/Argon (H₂-TNTAs). Simbol 10 dan 25 setelah TNTAs mengindikasikan kadar air dalam larutan elektrolit.

Analisis FESEM

Morfologi TNTAs relatif tidak berubah setelah proses *annealing*. Gambar 1 menunjukkan hasil FESEM H₂-TNTAs-25 yang terbentuk rapi, tegak lurus dengan substrat Ti sehingga memberikan kekuatan mekanik yang bagus.



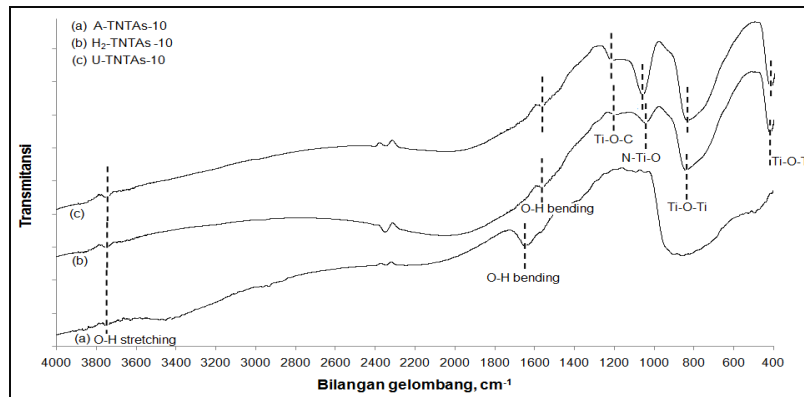
Gambar 1. Hasil FESEM dari H₂-TNTAs-25 (a) tampak atas dengan sudut 45° dan (b) tampak samping

Analisis EDX menunjukkan bahwa elemen utama yang ada pada TNTAs adalah Ti dan O. Namun, C, N, dan F juga terdeteksi. Elemen-elemen tersebut teradsorp selama proses anodisasi. Sumber karbon adalah gliserol (Hasaan et al., 2010) dan sumber N dan F adalah NH₄F (Wu H dan Zhang Z. 2011). *Annealing* TNTAs pada 500 °C selama 3 jam mendorong difusi C, N dan F dalam kisi-kisi TNTAs (Mohapatra et al., 2007^a). Untuk mengetahui masuknya elemen-elemen tersebut dalam matrik TNTAs dilakukan analisis FTIR sehingga gugus fungsi yang terdapat pada TNTAs dapat diketahui.

Analisis FTIR

Gambar 2 menunjukkan bahwa spektrum FTIR pada bilangan gelombang sekitar 1060 cm⁻¹ di U-TNTAs maupun H₂-TNTAs menunjukkan ikatan N-Ti-O (Pang Y.L dan Abdulah A Z.

2013). Lebih jauh, puncak pada sekitar 1200 cm^{-1} merupakan ikatan Ti-O-C (Sener et al., 2005 dan Parra et al. 2008).

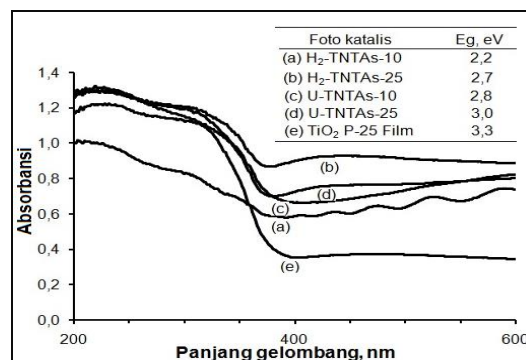


Gambar 2. Spektra FTIR variasi *annealing* pada TNTAs-10.

Adanya ikatan Ti-O-C maupun N-Ti-O memberikan indikasi bahwa doping C maupun N dalam TNTAs telah berhasil dilakukan. sehingga bisa menurunkan *energy bandgap*.

Analisis UV-Vis DRS

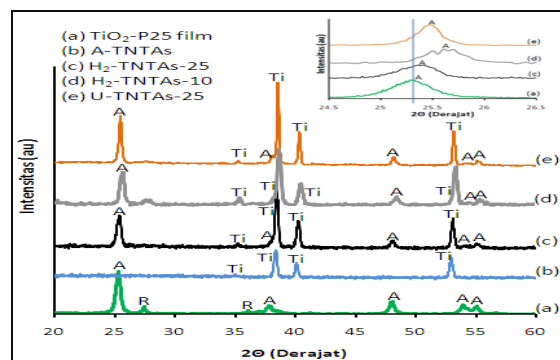
Nilai *energy bandgap* TNTAs ditentukan dengan grafik Tauc $[F(R).hv]^{1/2}$ terhadap hv . Spektrum UV-Vis DRS untuk berbagai fotokatalis dapat dilihat pada Gambar 3 dengan nilai *energy bandgap* tertera pada Gambar 3 (inset). A-TNTAs tidak mempunyai *energy bandgap* karena masih bersifat amorf.



Gambar 3. Spektra UV-Vis DRS dan nilai *energy bandgap* (inset) untuk berbagai fotokatalis

Analisis XRD

Annealing 500 °C selama 3 jam menghasilkan 100 % kristal *anatase* tanpa ada struktur *rutile*. *Annealing* dengan H₂/Ar menghasilkan intensitas *peak* yang lebih rendah dibanding dengan *annealing* menggunakan udara, sehingga menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil. Masuknya dopan C dan N dalam matrik TNTAs juga telah menggeser sedikit sudut difraksi kearah yang lebih besar (perubahan *d spacing*) bila dibandingkan dengan TiO₂ P25 (Gambar 4 inset). Dengan ukuran kristal yang lebih kecil dibanding 2 fotokatalis yang lain, H₂-TNTAs-25 memberikan aktifitas fotokatalis dan stabilitas pada fasa *anatase* yang lebih baik.



Gambar 4. Pola XRD untuk berbagai fotokatalis

Uji Kerapatan Arus

Uji ini digunakan untuk mengukur kerapatan arus (*photocurrent density*) yang menggambarkan berapa jumlah elektron (hasil eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi fotokatalis) yang mengalir (yang diindikasikan dengan terbentuknya arus) dari elektroda kerja (*working electrode*) TNTAs ke elektroda lawan (*counter electrode*) Pt, apabila fotokatalis disinari baik sinar UV maupun sinar tampak persatuan luas fotokatalis. Hasil menunjukkan bahwa fotokatalis H₂-TNTAs-25 maupun H₂-TNTAs-10 (0,086 dan 0,074 mA/cm²) mempunyai kerapatan arus yang lebih tinggi dibandingkan dengan U-TNTAs-25 dan U-TNTAs-10 (0,062 dan 0,058 mA/cm²).

Besarnya kerapatan arus yang merepresentasikan tingginya aktifitas fotokatalis TNTAs bila dikenahi sinar, merupakan hasil kerja gabungan atau resultansi dari tingginya elektron yang tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi dan rendahnya rekombinasi *electron-hole* sehingga akan menimbulkan tingginya elektron yang berpindah dari pita konduksi dari elektroda kerja (TNTAs) ke elektroda lawan, Pt. (Lai C.W dan Sreekantan S. 2012). Kerapatan arus yang tinggi

mengindikasikan aktifitas fotokatalis yang besar. Dari hasil ini kerapatan arus tertinggi dicapai oleh fotokatalis H₂-TNTAs-25.

2. Penambahan NaBF₄

Kondisi operasi anodisasi adalah kadar air dalam larutan elektrolit gliserol 25% volume, NH₄F 0,5% massa, 2 jam anodisasi, 30V, bantuan pengadukan magnetik (150 rpm) dan *annealing* dilakukan dengan menggunakan campuran 20% gas H₂ dalam Ar selama 3 jam pada suhu 500 °C. Fotokatalis hasil sintesis ini sebelumnya dinamai sebagai H₂-TNTAs-25. Namun untuk penyederhanaan penulisan, penamaan selanjutnya adalah TNTAs (fotokatalis yang disintesis dengan tidak ditambah NaBF₄ dinamai TNTAs). Penambahan NaBF₄ pada TNTAs dilakukan secara insitu saat anodisasi pada larutan elektrolit dengan konsentrasi NaBF₄ (2,5; 5,0 dan 7,5 mM) dan fotokatalis yang dihasilkan dinamai berturut-turut sebagai: TNTAs,**a**, TNTAs,**b** dan TNTAs,**c**.

Analisis FESEM

Morfologi TNTAs tidak berubah dengan penambahan NaBF₄ dan dihasilkan rata-rata diameter dalam *tube* 62-130, tebal *tube* antara 26-29 dan panjang *tube* antara 1470-1580 nm.

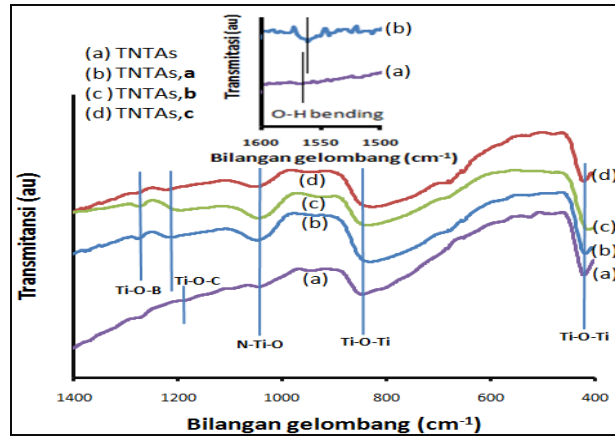
Komposisi elemen hasil analisis EDX dari TNTAs menunjukkan bahwa di samping Ti dan O, non logam C, N, F dan B juga terdeteksi. Karbon disediakan oleh gliserol (Hassan et al., 2010), N oleh NH₄F (Wu H. dan Zhang Z., 2011), F oleh NH₄F (Wu H. dan Zhang Z., 2011) dan NaBF₄, sedangkan B oleh NaBF₄ (Lu et al., 2008).

Analisis FTIR

Dari Gambar 5, puncak-puncak pada 1046 cm⁻¹ diidentifikasi sebagai ikatan N-Ti-O bond (*substitutional N doping in the TNTAs*) (Pang Y.L. dan Abdullah A.Z., 2013), sementara itu puncak yang terlihat pada sekitar 1200 cm⁻¹ diidentifikasi sebagai ikatan Ti-O-C (*interstitial C doping in the lattice of TNTAs*) (Sener et al., 2005 dan Parra et al. 2008). Untuk fotokatalis TNTAs,**a**, TNTAs,**b**, dan TNTAs,**c**, puncak-puncak yang terdeteksi sekitar 1276 cm⁻¹ ditengarai sebagai *asymmetric stretching vibration* dari B-O (ikatan Ti-O-B atau ikatan B secara *interstitial* pada kisi-kisi TNTAs) (Liu et al., 2009^a).

Adanya ikatan-ikatan Ti-O-C, Ti-O-B atau N-Ti-O pada analisis FTIR menunjukkan bahwa C, N dan B telah terdopan dalam kisi-kisi TNTAs. Ketika *annealing* TNTAs fasa *amorf*

pada 500 °C selama 3 jam dengan gas 20% H₂/Ar, gliserol, NH₄F and NaBF₄ yang ada dalam larutan



Gambar 5. Spektra FTIR dari berbagai fotokatalis

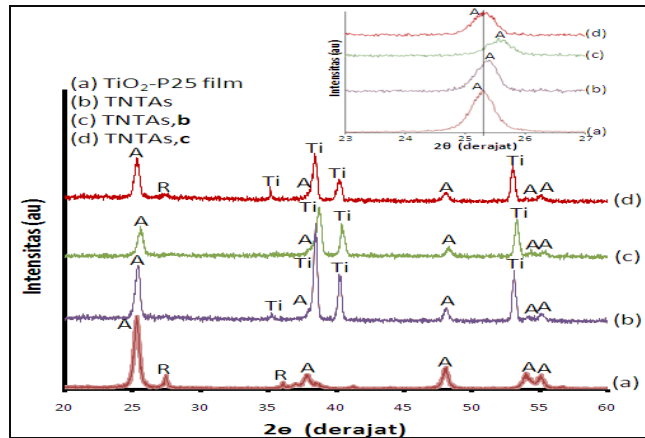
Analisis UV-Vis DRS

Setelah penambahan NaBF₄, fotokatalis TNTAs,a; TNTAs,b dan TNTAs,c memperlihatkan penyerapan sedikit ke arah sinar UV/blue shift (sekitar 3.0 eV, 410 nm) dibandingkan dengan fotokatalis TNTAs yang tidak ditambah dengan NaBF₄ (2.7 eV, 460 nm). Dalam penelitian ini, semua fotokatalis hasil sintesis mengalami penurunan *energy bandgap*, sehingga semua fotokatalis memperlihatkan kenaikan fotorespon terhadap sinar UV dan tentunya juga aktif bila disinari oleh sinar tampak.

Analisis XRD

Ukuran kristal untuk TNTAs, TNTAs,b dan TNTAs,c yang berfase *anatase* berturut-turut adalah 22, 18 and 20 nm. Dengan penambahan NaBF₄, intensitas peak yang dihasilkan lebih rendah dibanding dengan tanpa penambahan, sehingga menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan NaBF₄ telah menghambat pertumbuhan kristal TNTAs. Masuknya dopan C, N dan B dalam matrik TNTAs juga telah menggeser sedikit sudut difraksi ke arah yang lebih besar (perubahan *d spacing*) bila dibandingkan dengan TiO₂ P25.

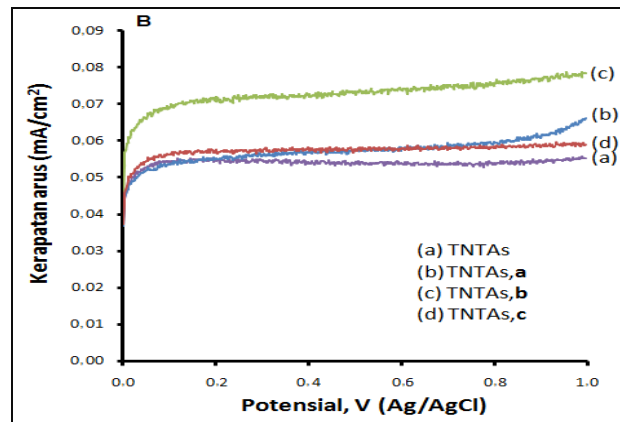
Dalam penelitian ini, dibandingkan dengan TNTAs,b, TNTAs,c menyebabkan sedikit perubahan fasa dari *anatase* ke *rutile* sebesar 10% dengan ukuran kristal dari *anatase* naik menjadi 20 nm.



Gambar 6. Pola XRD untuk berbagai fotokatalis

Uji Kerapatan Arus

Gambar 7 memperlihatkan hasil kerapatan arus sebagai fungsi besarnya voltase dari fotokatalis TNTAs dan TNTAs,a, TNTAs,b, dan TNTAs,c pada penyinaran sinar tampak. Kerapatan arus tersebut dihasilkan dari fotokatalis dengan luas 2 cm^2 .



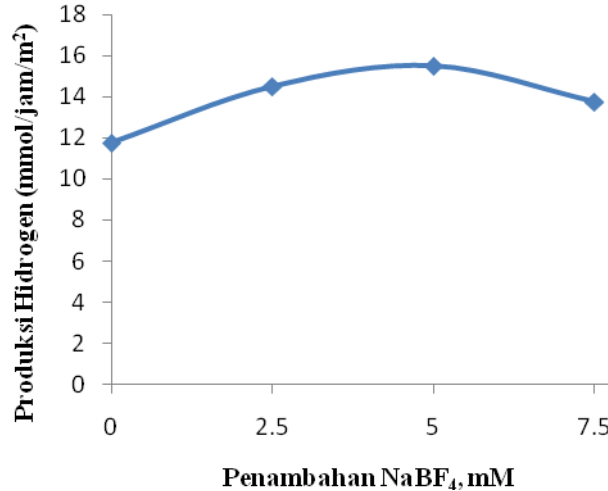
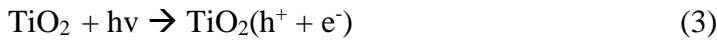
Gambar 7. Pengaruh jenis fotokatalis terhadap kerapatan arus pada sinar tampak

Uji Kinerja Produksi H_2

Gambar 8 memperlihatkan laju terbentuknya H_2 (mmol/jam m^2) dari berbagai TNTAs dengan variasi banyaknya penambahan NaBF_4 . Setelah 240 menit penyinaran, fotokatalis TNTAs,a, TNTAs,b, dan TNTAs,c menghasilkan berturut-turut 58; 62 dan 55 mmol/m^2 fotokatalis. Sementara itu, TNTAs hanya menghasilkan 47 mmol/m^2 fotokatalis. Dapat dikatakan bahwa TNTAs,b memperlihatkan kenaikan produksi H_2 sampai 32% dibandingkan

dengan TNTAs Peningkatan produksi H₂ merupakan efek dari penambahan NaBF₄ dimana dopan B bisa menghambat laju rekombinasi *electrons-holes* pada fotokatalis (Luo et al., 2009).

Produksi H₂ dari larutan gliserol secara fotokatalitik terdiri dari dua mekanisme yaitu peruraian air/*photo-splitting of water* (pada konsentrasi gliserol 0%) dan reformasi gliserol/*photo-reforming of glycerol* (Slamet et al., 2013). Dalam peruraian air, *hole* mengoksidasi air menghasilkan $\cdot\text{OH}$ and H⁺ sesuai dengan persamaan (4), kemudian H⁺ mengalami reaksi reduksi dengan elektron menghasilkan H₂ sesuai persamaan (5).

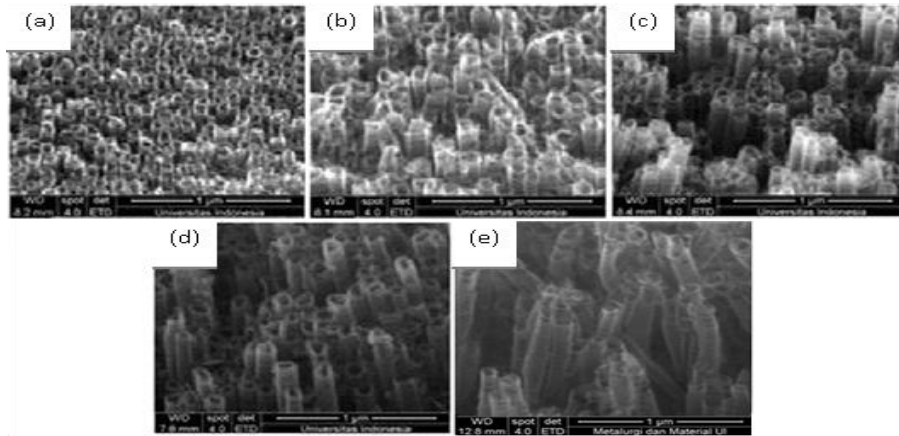


Gambar 8. Pengaruh penambahan NaBF₄ terhadap produksi H₂ dari larutan gliserol selama 4 jam penyinaran.

3. Pengaruh Metode Pengadukan

Hasil FESEM tampak tampak atas dengan sudut 45° untuk fotokatalis TNTAs yang disintesis secara anodisasi dengan bantuan pengadukan ultrasonik (anodisasi ultrasonik) pada suhu 50 °C dapat dilihat pada Gambar 9. Tabel 2 menunjukkan pengaruh waktu anodisasi ultrasonik terhadap ukuran *tube*. Waktu anodisasi kurang begitu berpengaruh terhadap diameter dalam dan tebal *tube* karena perbedaannya tidak terlalu signifikan. Naiknya diameter dalam *tube* dikarenakan pelarutan TiO₂. Kecepatan pembentukan *nanotube* yang lebih besar pada proses

anodisasi ultrasonik dikarenakan gerakan cepat dari ion O^{2-} , F^- dan H^+ kedalam *tube* untuk bereaksi sesuai persamaan 1 dan 2.



Gambar 9. Hasil FESEM dari TNTAs anodisasi ultrasonik selama (a) 10, (b) 30, (c) 60, (d) 90, (e)150 menit tampak atas dengan sudut 45° .

Tabel 2. Pengaruh waktu anodisasi ultrasonik terhadap ukuran *tube* TNTAs.

Waktu Anodisasi, menit	Di^a (nm)	t^b (nm)	L^c (μm)	Laju Pertumbuhan (dL/dt), μm /menit
10	70 (49-100)	14 (11-19)	0,555 (0,530-0,583)	0,056
30	84 (49-105)	19 (15-24)	1,043 (0,921-1,148)	0,035
60	75 (59-89)	20 (12-26)	1,458 (1,377-1,541)	0,024
90	81 (54-100)	21 (12-25)	2,493 (2,348-2,577)	0,028
150	81 (63-112)	15 (11-20)	1,879 (1,779-1,986)	0,013

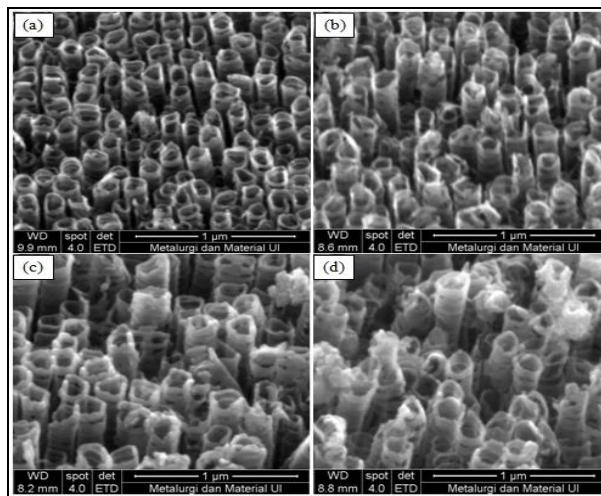
Di^a = rata-rata diameter dalam, t^b = rata-rata tebal *tube*, L^c = rata-rata panjang *tube*. Angka di dalam kurung adalah kisarannya.

Hidrogen yang dihasilkan oleh TNTAs hasil anodisasi ultrasonik selama 10; 30; 60; 90 dan 150 menit untuk 240 menit penyinaran (waktu reaksi) adalah berturut turut: 32,4; 36,1; 47,2;

65,5 dan 40,7 mmol/m²fotokatalis dan pengaruh waktu anodisasi ultrasonik pada sintesis TNTAs terhadap panjang *tube* dan produksi H₂ pada penyinaran 240 menit bisa dilihat pada Gambar 21.

Pengadukan Magnetik pada suhu 50 C

Morfologi hasil FESEM untuk fotokatalis TNTAs yang disintesis secara anodisasi dengan bantuan pengadukan magnetik (anodisasi magnetik) pada suhu 50 °C dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Hasil FESEM dari TNTAs anodisasi magnetik pada suhu 50 °C selama (a) 1 jam, (b) 2 jam, (c) 4 jam dan (d) 6 jam tampak atas dengan sudut 45°.

Hydrogen yang dihasilkan oleh TNTAs hasil anodisasi magnetik 50 °C selama 1; 2; 4 dan 6 jam adalah berturut turut: 29,5; 32,6; 31,3 dan 31,3 mmol/m²fotokatalis.

4. Penambahan Dopan Logam Pt

Dalam sub bab ini akan dibahas pemberian dopan Pt pada TiO₂ P25 dan TNTAs. Penambahan dopan Pt pada TiO₂ P25 dilakukan untuk mempelajari pengaruh metode penambahan dopan Pt secara reduksi kimia dan fotodeposisi.

Pengaruh loading dopan Pt pada TNTAs

Dari variasi ini terlihat bahwa *loading* dopan Pt terbaik adalah 5% massa (Pt-TNTAs RKA 5%) karena pada konsentrasi tersebut dihasilkan produksi H₂ optimal (249,1 mmol/m²). Hal ini dikarenakan peran Pt sebagai *electron trapper* yang bisa menghambat rekombinasi

elektrons-holes. Dari hasil EDX, komposisi elemen yang terkandung dalam Pt-TNTAs RKA loading 5% massa adalah Ti, O, C, N, F dan Pt.

Pengaruh Metode Penambahan Dopan

Variasi metode penambahan dopan Pt dilakukan secara reduksi kimia pada TNTAs amorf (Pt-TNTAs RKA), reduksi kimia pada TNTAs kristal (Pt-TNTAs RKK) dan fotodeposisi pada TNTAs kristal (Pt-TNTAs FDK).

Uji Produksi Hidrogen

Hasil menunjukkan bahwa metode penambahan dopan Pt dengan metode fotodeposisi pada TNTAs fasa kristal menghasilkan H_2 ($311,5 \text{ mmol/m}^2$) yang 1,3 kali dibandingkan dengan metode reduksi kimia pada TNTAs fasa amorf ($249,1 \text{ mmol/m}^2$) dan 3,1 kali bila dibandingkan dengan TNTAs fasa kristal ($99,7 \text{ mmol/m}^2$).

Kesimpulan

Berikut ini adalah kesimpulan yang didapat dari hasil penelitian yang sudah dilakukan.

1. Morfologi dan ukuran *tube* TNTAs dapat dioptimasi dengan memvariasikan kadar air dalam larutan elektrolit dan metode pengadukan (ultrasonik dan magnetik). Laju pembentukan TNTAs hasil anodisasi ultrasonik lebih besar dibandingkan dengan anodisasi magnetik. Morfologi dan ukuran *tube* dari TNTAs yang dihasilkan berpengaruh terhadap rekombinasi elektron-*hole* dan penyerapan foton.
2. *Annealing* tidak hanya mengubah TNTAs fasa *amorf* menjadi *anatase*, tetapi juga membantu memasukkan dopan C, B secara *interstitial* dan N secara *substitutional* kedalam kisi-kisi TNTAs secara insitu saat anodisasi. TNTAs dengan *annealing* H_2/Ar mempunyai energi *bandgap* lebih rendah dibandingkan dengan TNTAs hasil *annealing* menggunakan udara. Penurunan *energy bandgap* dan fasa/ukuran kristal bukan merupakan penentu utama dalam peningkatan aktifitas TNTAs.
3. Penambahan $NaBF_4$ dalam larutan elektrolit gliserol yang mengandung NH_4F selama anodisasi logam Ti diikuti dengan *annealing* dengan H_2/Ar tidak merubah morfologi TNTAs, namun menghasilkan TNTAs yang berdopan C dan B secara *interstitial* serta dopan N secara *substitutional* dan kebanyakan berfasa *anatase*. Penambahan $NaBF_4$ ini

menghasilkan TNTAs yang termodifikasi yang mampu meningkatkan aktifitas TNTAs sebesar 32%, dibuktikan dengan uji kerapatan arus dan produksi H₂. Hal ini dikarenakan peran dopan B yang mampu mengurangi laju rekombinasi elektron-hole.

4. Penambahan dopan Pt pada *loading* optimal 5% massa dengan metode fotodeposisi pada TNTAs anodisasi ultrasonik menghasilkan fotokatalis C/N-Pt-TNTAs yang paling efektif dengan peningkatan sebesar 5 kali dibandingkan dengan tanpa penambahan dopan Pt. Peningkatan ini dikarenakan adanya peran Pt sebagai *electron trapper* yang secara efektif mampu menghambat laju rekombinasi elektron-hole.
5. Laju rekombinasi elektron-hole dipengaruhi oleh morfologi dan ukuran *tube* serta besarnya *energy bandgap*, penambahan NaBF₄, dan penambahan dopan Pt pada TNTAs. Dalam penelitian ini yang lebih dominan berperan dalam menghambat terjadinya laju rekombinasi adalah berturut turut: penambahan dopan Pt, penambahan NaBF₄ dan yang terakhir adalah morfologi dan ukuran *tube* serta besarnya *energy bandgap* dari TNTAs.
6. Proses anodisasi secara otomatis menghasilkan TNTAs yang terdopan C dan N. Pemberian dopan C dan N pada TNTAs mampu menghasilkan H₂ sebesar 47 mmol H₂/m² fotokatalis (dengan laju 11,8 mmol H₂/jam m²), sedangkan penambahan dopan C, N, B secara simultan menghasilkan H₂ yang optimal sebesar 62 mmol H₂/m² fotokatalis (dengan laju 15,5 mmol H₂/jam m²). Peningkatan laju produksi H₂ sebesar 32 % dengan penambahan NaBF₄ dikarenakan peran dopan B yang mampu menghambat laju rekombinasi. Pemberian dopan Pt pada TNTAs yang telah terdopan dengan C dan N mampu menghasikan H₂ sebesar 311,5 mmol H₂/m² fotokatalis (dengan laju 77,9 mmol H₂/jam m²). Hasil ini lima kali lebih besar dibandingkan dengan TNTAs tanpa penambahan dopan Pt (65,5 mmol H₂/m² fotokatalis).

Saran

1. Perlu dilakukan analisis TEM untuk melihat keberadaan Pt dalam TNTAs dan distribusi ukuran partikel Pt.
2. Perlu dilakukan pengukuran kerapatan arus dari TNTAs dan Pt-TNTAs sehingga peran dopan Pt sebagai *electron trapper* terferifikasi.
3. Perlu dilakukan variasi jenis larutan elektrolit (misalnya dengan etilen glikol) dan frekwensi dari pengaduk ultrasonik. Hal ini dimaksudkan untuk mendapatkan morfologi dan ukuran tube TNTAs yang lebih baik.

Kepustakaan

- Bai, J., Zhou, B., Li, L., Liu, Y. (2008). The Formation Mechanism of Titania Nanotube Arrays in Hydrofluoric Acid Electrolyte. *J. Mater. Sci.*, 43, 1880-1884
- Daskalaki, V. M. dan Kondarides, D. I. (2009). Efficient Production of Hydrogen by Photo Induced Reforming of Glycerol at Ambient Conditions. *Catal.Today*, 144, 75-80.
- Gombac, V., Sordelli, L., Montini, T., Delgano, J.J., Adamski A., Adami G., et al., (2009). CuO_x-TiO₂ Photocatalyst for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions. *J. Phys. Chem. A.*, 114 (11), 3916-25.
- Lai C.W. and Sreekantan S. (2012) Photoelectrochemical Performance of Smooth TiO₂ Nanotube Arrays: Effect of Anodization Temperature and Cleaning Methods. *Int. J. Photoenergy*, 2012, 1-11.
- Liu, G., Sun, C., Cheng, L., Jin, Y., Lu, H., Wang, L. et al. (2009^a). Efficient Promotion of Anatase TiO₂ Photocatalysis via Bifunctional Surface-Terminating Ti-O-B-N Structures. *J. Phys. Chem C*, 113, 12317-12324.
- Luo, N., Jiang, Z., Shi, H., Cao, F., Xiao, T. Edwards, P.P. (2009). Photo-catalytic Conversion of Oxygenated Hydrocarbons to Hydrogen over Heteroatom-Doped TiO₂ Catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy*, 34, 125-129
- Mohamed, A. E. R. dan Robani, S. (2009). Synthesis Of Titania Nanotube Arrays by Anodization. *AIDIC Conference Series*. 9,121-129.
- Mohapatra, S.K., Misra, M., Mahajan, V.K., Raja, K.S. (2007^a). A Novel Method for the Synthesis of Titania Nanotube Using Sonochemical Method and its Application for Photoelectrochemical Splitting of Water. *J. Catal.*, 246, 362-369.
- Pang, Y.L. dan Abdullah, A.Z., (2013). Effect of Carbon and Nitrogen Co-Doping on Characteristics and Sonocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Catalyst for Degradation of Rhodamine B in Water. *Chem. Eng. J.*, 214, 129-138.
- Sener, S., Erdemoglu, M., Asilturk, M., Sayilkan, H. (2005). The effect of silane modification on the adsorptive properties of natural pirophyllite and synthetic titanium-based powders prepared by sol-gel process. *Turk J. Chem.*, 29, 487- 495.
- Slamet, Tristantini, D., Valentina, Ibadurohman M., (2013), Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol-water Mixture over Pt-N-TiO₂ Nanotube Photocatalyst. *Int. J. Energy Res.*, 37, 1372-1381.
- Stengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N (2009). Preparation and Photocatalytic Activity of Rare Earth Doped TiO₂ Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 114, 217-226.
- Wu, H., Zhang, Z. (2011). High Photoelectrochemical Water Splitting Performance on Nitrogen Doped Double Wall TiO₂ Nanotube Array Electrode. *Int. J. Hydrog. Energy*. (36), 13481-13487.
- Yu Wang, W. dan Rwei Chen B., (2013). Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Films Prepared by Anodization. *Int. J. Photoenergy*. 2013, 1-12.