

POTENSI TITANIA NANOTUBE ARRAY DAN APLIKASINYA DALAM PRODUKSI HIDROGEN DAN PENGOLAHAN LIMBAH

(PROSPECT OF TITANIA NANOTUBE ARRAY AND ITS APPLICATION ON HYDROGEN PRODUCTION AND WASTE TREATMENT)

Ratnawati dan Slamet

Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia
Kampus Depok

E-mail: slamet@che.ui.ac.id

Received 17 September 2012; revised 25 September 2012; accepted 23 Oktober 2012

ABSTRAK

Titania (TiO_2) merupakan salah satu material fotokatalis yang banyak diteliti dewasa ini karena mempunyai banyak keunggulan dan aplikasi. Secara umum TiO_2 masih memiliki kelemahan karena luas permukaannya yang rendah, tingginya laju rekombinasi elektron dan *hole* (e^- dan h^+), serta besarnya nilai energi *band gap*. Sintesis TiO_2 dengan morfologi *nanotube array* (TNTAs) secara anodisasi menarik banyak para peneliti karena meningkatkan luas permukaan TiO_2 , dan mengefektifkan penyerapan foton dan transport elektron pada proses fotokatalisis. Untuk mengurangi laju rekombinasi e^- dan h^+ serta memperkecil nilai energi *band gap*, modifikasi TiO_2 *nanotube* dengan dopan logam maupun non logam tertentu juga sering dilakukan agar fotokatalis tersebut memberikan kinerja yang lebih baik. Tinjauan ini difokuskan pada kemajuan terkini dari TiO_2 *nanotube*, terutama dalam hal sintesis TNTAs secara anodisasi, modifikasi TNTAs, serta potensi aplikasinya dalam produksi hidrogen dan pengolahan limbah.

Kata kunci: TiO_2 , *Nanotube array*, Fotokatalis, Pengolahan limbah

ABSTRACT

Recently, Titania (TiO_2) is one of the most investigated photocatalyst material, with many advantages and applications. However, in general TiO_2 still has drawbacks since its low surface area, high rate of recombination electron-hole (e^- and h^+) and high the band gap energy value. Synthesis TiO_2 nanotube arrays (TNTAs) by anodizing process attracts many researchers because it increases the surface area of TiO_2 , and provides a good photon absorption and electron transport in photocatalysis. To reduce the rate of recombination e^- and h^+ as well as the band gap energy, modify TiO_2 nanotubes with certain metallic and non-metallic dopants also can be done as it gives a good performance. This review focuses on the recent advances in TiO_2 nanotube, especially in the synthesis of TNTAs by anodizing process, modify TNTAs with variety of dopants, as well as its potential applications on hydrogen production and waste treatment.

Key words: TiO_2 , *Nanotube array*, Photocatalyst, Waste treatment

PENDAHULUAN

Dewasa ini material berstruktur nano seperti *nanotube* banyak diminati oleh para peneliti karena mempunyai sifat yang unik dibandingkan dengan nanopartikel sehingga banyak publikasi yang *mereview* dan melaporkan hasil penelitian mereka tentang sintesis, modifikasi serta aplikasinya. Salah satu sifat yang penting dan unik dari *nanotube* adalah pada transfer elektron dan *hole* dalam semikonduktor serta transport foton yang dipengaruhi oleh ukuran, struktur geometri dan morfologi dari material tersebut. Ketika ukuran

partikel menjadi kecil (skala nano) tidak hanya luas permukaan spesifik naik secara signifikan, akan tetapi sifat elektronik seperti transfer elektron, modifikasi permukaan juga berubah sehingga akan lebih efektif dalam aplikasinya.

Adapun skenario dalam mensintesis TiO_2 *nanotube* adalah: metode template, proses sol-gel, proses hidrotermal dan proses anodisasi (Ou dan Lo 2007). Dari skenario tersebut, semikonduktor TiO_2 *nanotube array* (TNTAs) banyak diminati karena lebih dari 1000 paper dipublikasi dalam tiga tahun terakhir (Roy *et al.*

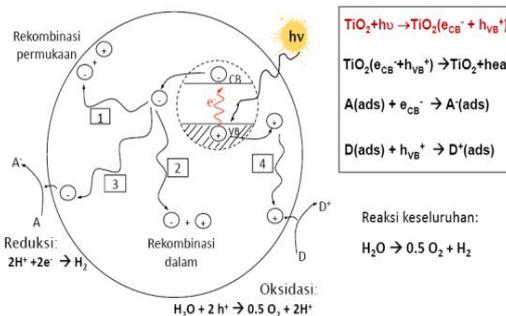
2011). Hal ini dikarenakan *TNTAs* mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi, efek penyerapan foton serta transport elektron yang lebih baik, biaya pembuatannya murah serta mempunyai banyak aplikasi (Prakasam et al. 2007). Aplikasi tersebut antara lain sebagai fotokatalis pada: produksi energi alternatif hidrogen (H_2), degradasi limbah (organik, logam berat, pestisida) baik yang ada di air maupun udara, solar sel, aplikasi swa bersih dan anti kabut serta aplikasi fotokatalisis lainnya (Muhamed et al. 2011).

Fotokatalisis merupakan suatu proses kombinasi antara proses fotokimia dan katalis, yaitu suatu proses sintesis secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut. Semikonduktor bisa berfungsi sebagai fotokatalis karena terdapatnya daerah energi kosong yang disebut celah pita energi (*energy band gap*, E_g), yang terletak antara batas pita konduksi dan pita valensi yang jika diiluminasi dengan foton dengan energi setara atau lebih besar dari E_g menyebabkan elektron dalam pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi (e_{CB}^-) dan menimbulkan lubang positif (*hole* $^+$ tau h^+) pada pita valensi (h_{VB}^+). Tiga kemungkinan yang akan terjadi pada pasangan $e_{CB}^- + h_{VB}^+$ ini yaitu: sebagian pasangan berekombinasi di dalam partikel (*volume recombination*), sebagian pasangan berekombinasi di permukaan (*surface recombination*) atau pada *bulk* dan sebagian kecil pasangan elektron-hole dapat bereaksi masing masing dengan *species* donor (D) dan aseptor (A) yang teradsorb di permukaan partikel. Elektron pada pita konduksi yang mencapai permukaan partikel akan mereduksi substrat (A) yang teradsorb atau pelarut pada permukaan partikel, sedangkan *hole* pada pita valensi akan mengoksidasi substrat (D) yang teradsorb baik secara langsung maupun tidak langsung melalui pembentukan radikal hidroksil (Gambar 1a).

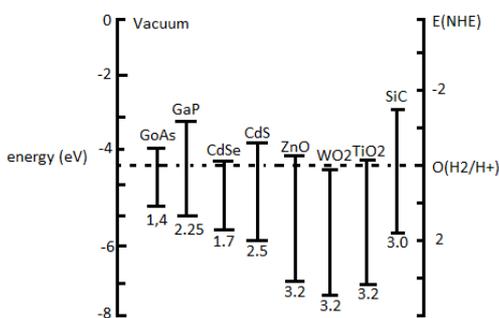
Dibandingkan dengan semikonduktor lain, TiO_2 banyak diteliti karena lebih dari 40.000 publikasi dalam 10 tahun terakhir ini (Roy et al. 2011). Hal ini dikarenakan TiO_2 mempunyai banyak kelebihanannya antara lain: mempunyai aktivitas fotokatalisis yang tinggi, stabil, tidak beracun, tahan terhadap korosi, melimpah jumlahnya, relatif murah dan mempunyai banyak aplikasi (Yan et al. 2011). TiO_2 memiliki tiga fasa kristal yaitu anatase, rutil dan brookite. Anatase dan rutil yang memiliki struktur tetragonal telah secara luas dipelajari untuk berbagai aplikasi fotokatalisis. Untuk meningkatkan kinerja sebagai fotokatalis telah banyak dilakukan rekayasa TiO_2 yang salah satunya adalah

mengubah ukuran katalis menjadi berukuran nano yang dalam aplikasinya TiO_2 bisa dipakai dalam bentuk serbuk maupun film. Dalam dua bentuk tersebut, TiO_2 bisa bermorfologi nanopartikel maupun *nanotube* (*array* dan *non array*). Metoda anodisasi untuk memproduksi TiO_2 *nanotube array* menarik untuk diteliti karena mempunyai kelebihan antara lain: *nanotube* tersusun sendiri (*self-organized*), berorientasi tegak, rapi, seragam dengan ukuran/morfologi yang bisa didisain dengan mengontrol voltase, pH, waktu, jenis dan konsentrasi larutan elektrolit pada proses anodisasi (Muhamed et al. 2011).

Peningkatan kinerja katalis TiO_2 dapat pula dilakukan dengan memodifikasi *nanotube* dengan dopan non logam Y seperti N, B, C, F, S, I maupun logam X seperti Pt, Ni, Cu, Zn, Zr, Fe sehingga terbentuk nano-komposit X-Y- TiO_2 . Tujuan dari modifikasi dengan dopan non logam adalah agar TiO_2 mempunyai daya serap yang tinggi terhadap sinar tampak sehingga lebih responsif terhadap sinar matahari sebagai sumber foton. Hal ini dikarenakan TiO_2 mempunyai *energy band gap* $E_g = 3,2$ eV untuk kristal anatase dan $E_g = 3$ eV untuk rutil sehingga hanya responsif terhadap sinar yang mempunyai $\lambda < 400$ nm. Nilai E_g untuk beberapa oksida logam bisa dilihat pada Gambar 1b.



Gambar 1 a. Mekanisme fotokatalisis



Gambar 1b. Struktur band elektronik untuk beberapa logam/logam oksida

Fungsi dopan logam selain sebagai *electron trapper* yang bisa menekan laju rekombinasi e^-/h^+ juga berfungsi sebagai pusat aktif sehingga akan bersinergi dalam aplikasinya.

Aplikasi TiO_2 sebagai fotokatalis antara lain dalam hal produksi H_2 dari air dan senyawa turunan biomasa dimana bahan ini digunakan tidak hanya berfungsi sebagai bahan baku tetapi juga berfungsi sebagai donor elektron yang bisa meningkatkan efisiensi reaksinya (Luo *et al.* 2008). Aplikasi lain adalah untuk mendekomposisi /mendegradasi material/polutan organik. Review ini difokuskan pada kemajuan terkini dalam hal sintesis *TNTAs* secara anodisasi agar didapatkan luas permukaan spesifik yang tinggi, memodifikasi-nya agar rekombinasi elektron-hole bisa dikurangi dan berespon positif terhadap sinar tampak serta potensi aplikasinya dalam produksi hidrogen dan pengolahan limbah.

MORFOLOGI TiO_2 NANOPARTIKEL DAN NANOTUBE

Morfologi nanomaterial mulai berkembang sejalan dengan perkembangan nanoteknologi. Dalam aplikasinya, TiO_2 bisa dipakai dalam bentuk serbuk maupun film dan dalam dua bentuk tersebut, TiO_2 bisa bermorfologi nanopartikel maupun *nanotube* (*array* dan *non array*). Dari morfologi tersebut, *titania nanotube array* (*TNTAs*) mempunyai banyak keunggulan dibanding dengan morfologi lain sehingga mendapatkan banyak perhatian dari para peneliti.

Morfologi TiO_2 Nanopartikel

Nanopartikel merupakan partikel yang mempunyai ukuran $< 100\text{ nm}$ ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Sifat material dengan ukuran nano sangat berbeda secara signifikan dari atomnya juga dari partikel besarnya. Kelebihan partikel yang berdemensi nano adalah mempunyai luas permukaan interaksi yang tinggi dan makin

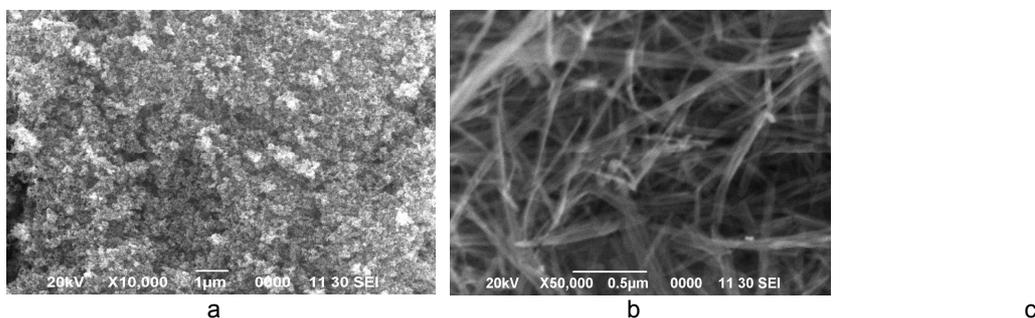
banyak partikel yang berinteraksi, ikatannya menjadi makin kuat sehingga menyebabkan sifat mekaniknya bertambah (Muhamed *et al.* 2011).

Kelebihan yang lain adalah mempunyai luas permukaan spesifik yang tinggi sehingga banyak diaplikasikan sebagai fotokatalis heterogen, lebih fleksibel dalam aplikasinya serta mudah dalam preparasinya. Namun morfologi nanopartikel yang random menyebabkan efisiensi penyerapan foton dan kecepatan transport elektron hasil induksi foton kurang optimal dan apabila digunakan dalam bentuk serbuk, akan ada kesulitan dalam pemisahan katalis dari suspensi serta cenderung menggumpal terutama pada konsentrasi tinggi. Contoh morfologi ini adalah TiO_2 Degussa P25 yang bisa dilihat pada Gambar 2a.

Morfologi TiO_2 Nanotube

Titania nanotube adalah TiO_2 dengan morfologi yang terdiri dari *tube tube* yang mempunyai diameter (D), tebal (t) dan panjang (L) dengan ukuran nano tertentu dimana ukuran ini bisa dikontrol dengan mengatur variabel proses. Morfologi ini dapat disintesis dalam dua bentuk, yaitu dalam bentuk *non array* dan bentuk *array* yang berupa matriks *nanotube* yang tersusun sendiri (*self-organized*).

Bentuk *non array* dapat diproduksi antara lain dengan metode hidrotermal, sedang dalam bentuk *array* dapat diproduksi dengan metode *template* dan anodisasi. Beberapa peneliti sebelumnya telah mensintesis TiO_2 *nanotubes* dengan metode hidrotermal karena mempunyai keunggulan prosedur pengerjaan yang sederhana, bersifat fleksibel, mudah mendapatkan morfologi *nanotube*, mudah dimodifikasi, fisibel untuk aplikasi yang luas serta cocok untuk produksi dengan kapasitas besar (Ou dan Lo 2007). Akan tetapi metode ini mempunyai kelemahan dalam hal waktu sintesis yang relatif lama dan perlu kondisi operasi pada tekanan dan suhu tinggi serta susah untuk mendapatkan ukuran yang seragam (Li *et al.* 2009).



Gambar 2. Bentuk morfologi TiO_2 nanopartikel
(a) TiO_2 *nanotube non array*; (b) *TNTAs* tampak dari atas; (c) *TNTAs* tampak dari samping (insert c).

Proses *template* mempunyai kelebihan bahwa skala *nanotube* yang dihasilkan dapat dikontrol dengan *template* yang digunakan, tetapi proses ini sulit dilakukan. Proses anodisasi mempunyai kelebihan antara lain *nanotube* nya tersusun rapi dengan *aspect ratio* (L/D) yang tinggi dan fisibel untuk aplikasi yang luas. Sayangnya proses ini juga mempunyai kelemahan antara lain mempunyai keterbatasan dalam produksi massal (Ou dan Lo 2007). Morfologi TiO_2 *nanotube* ini bisa dilihat pada Gambar 2b dan 2c.

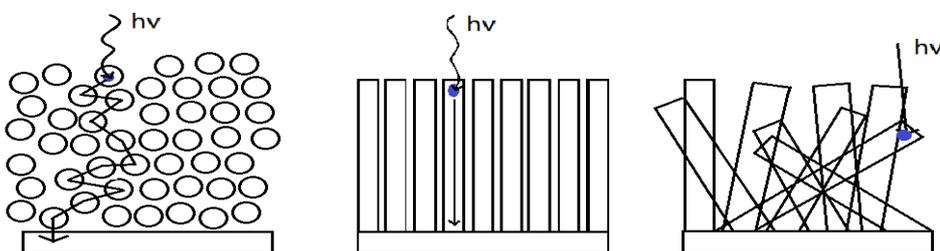
Komparasi Morfologi TiO_2 Nanopartikel dan *Nanotube* (*Array Dan Non Array*)

Gambar 2a menunjukkan morfologi TiO_2 nanopartikel Degussa P25, sedang morfologi TiO_2 *nanotube non array* dengan proses hidrotermal bisa dilihat pada gambar 2b dan *TNTAs* dengan proses anodisasi bisa dilihat pada Gambar 2c.

Dari Gambar 2 terlihat bahwa untuk aplikasi fotokatalisis morfologi *nanotube array* mempunyai kelebihan dibanding dengan morfologi yang lain karena :

- Morfologi *nanotube array* yang seragam, rapi dan tegak lurus dengan lubang *tubunya* terbuka pada bagian atas yang tumbuh di logam Ti akan membantu dalam transport elektron sehingga akan meningkatkan aktifitas fotokatalisis karena rekombinasi elektron – hole bisa dicegah (Roy *et al.* 2011).
- Morfologi *nanotube array* mudah dalam penyerapan energi foton (Prakasam *et al.* 2007).
- Morfologi *nanotube array* dapat dengan mudah diisi dengan bahan organik /anorganik berukuran nano untuk membentuk nanokomposit untuk beberapa aplikasi (Muhamed dan Rohani 2011).

Transport elektron dan penyerapan foton pada morfologi bentuk film berisi TiO_2 nanopartikel dibandingkan dengan morfologi bentuk film yang berisi TiO_2 *nanotube non array* dan morfologi *TNTAs* dapat dilihat pada Gambar 3.

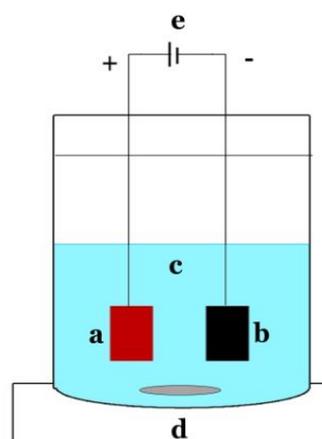


Gambar 3. Transport elektron dan penyerapan foton pada morfologi bentuk film TiO_2 nanopartikel (a) dibandingkan dengan morfologi TiO_2 *nanotube non array* (b) dan morfologi *TNTAs* (c)

Dari Gambar 3 terlihat bahwa morfologi *TNTAs* akan memberikan kemudahan dalam hal transport elektron dan penyerapan foton yang optimal sehingga akan meningkatkan kinerja dalam proses fotokatalisis. Pada Gambar 3 (a) bagian dalam partikel tidak terkena foton dan difusi elektronnya rendah, sedangkan Gambar 3 (b) walaupun bagian dalam terkena foton akan tetapi kurang optimal dibanding dengan Gambar 3 (c) karena posisi *tubunya* yang tidak teratur. Dari fenomena tersebut, pada review ini hanya akan dibahas tentang sintesis, modifikasi dan potensi aplikasi *TNTAs* dalam produksi hidrogen dan pengolahan limbah.

SINTESIS TiO_2 NANOTUBE ARRAY

Anodisasi pada lembaran titanium/Ti dilakukan menggunakan dua elektroda yang tercelup dalam larutan elektrolit dalam sel elektrokimia. Sebagai katoda digunakan logam inert platina, Pt dan sebagai anoda digunakan logam Ti (Gambar 4).



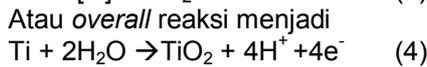
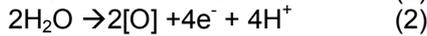
Gambar 4. Skema alat proses anodisasi untuk sintesis *TNTAs* yang dilengkapi dengan a) anoda Ti, b) katoda Pt, c) larutan elektrolit, d) *magnetik stirrer* dan e) *power supply*

Logam Ti akan teranodisasi menghasilkan lapisan TiO₂ ketika potensial listrik dihidupkan dan pada logam Pt akan dihasilkan gelembung gas H₂. Larutan elektrolit yang digunakan adalah yang larutan berbasis asam dan zat organik yang mengandung ion florida atau klorida. Variabel seperti waktu, jenis dan konsentrasi larutan elektrolit (kandungan air), pH, konsentrasi ion flor dan potensial anodisasi merupakan parameter kunci terbentuknya TNTAs. Setelah proses anodisasi selesai, TiO₂ yang amorph akan dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 3 jam atau pada suhu 500 °C selama 2 jam untuk mendapatkan struktur kristal anatase yang stabil. Secara umum material berstruktur amorph dapat diubah menjadi berstruktur kristal bila dikalsinasi pada 300-500 °C untuk anatase dan diatas 550 °C untuk rutile. Kalsinasi dengan gas yang berbeda seperti udara, N₂, O₂ atau campuran N₂/H₂ akan memberikan rasio anatase/rutile yang berbeda dari TiO₂ (Roy *et al.* 2011).

Mekanisme reaksi anodisasi dan pembentukan nanotube array

Reaksi terbentuknya TiO₂ dengan proses anodisasi dapat dituliskan sebagai berikut (Bai *et al.* 2008):

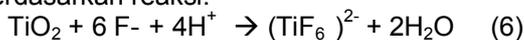
Pada Anoda terjadi reaksi oksidasi Ti (reaksi pembentukan lapisan film TiO₂) yaitu:



Logam Ti mempunyai kereaktifan yang tinggi terhadap O₂ sehingga dihasilkan lapisan oksida yang stabil. Pada katoda Pt, terjadi reaksi reduksi sehingga dihasilkan gas H₂ dengan reaksi:



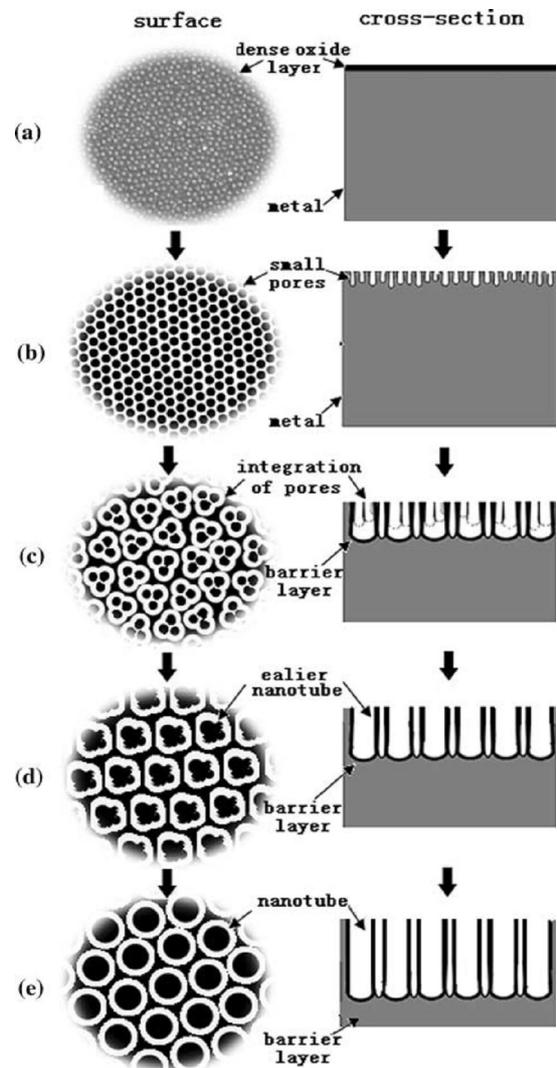
Pada awal proses anodisasi, pelarutan lapisan film TiO₂ dalam larutan elektrolit yang mengandung ion F⁻ (disolusi kimia) mendominasi sehingga mengakibatkan terbentuknya lubang kecil dan bertindak sebagai *nuclei* dalam pembentukan pori. Pembentukan lubang kecil ini berdasarkan reaksi:



Munculnya pori dan ruang kosong (*void*) di permukaan lapisan/film TiO₂ merupakan langkah awal terbentuknya *nanotube* (Bai *et al.* 2008) dan tingkat keasaman yang tinggi pada dasar *tube* membantu untuk menggores pori menjadi struktur *tube*.

Skema diagram (Gambar 5) dan mekanisme pembentukan TiO₂ *nanotube array* (TNTAs) dalam larutan elektrolit yang mengandung ion F⁻ dapat diterangkan sebagai berikut (Bai *et al.* 2008).

1. Mula mula permukaan logam tertutupi lapisan oksida dari Ti (pembentukan lapisan oksida TiO₂) (Gambar 5a).
2. Lapisan oksida tersebut kemudian mengalami pelarutan karena adanya HF dalam larutan elektrolit sehingga lapisan oksida hilang dan dignti oleh lapisan yang terdiri dari pori-pori kecil (Gambar 5b) dimana pori-pori kecil yang letaknya berdekatan akan terintegrasi menjadi pori-pori besar (Gambar 5c).



Gambar 5. Skema diagram evolusi pembentukan TiO₂ *nanotube array* (diprint ulang dengan ijin dari ref. Bai *et al.* 2008).

3. Dengan adanya pelarutan, terbentuknya pori-pori besar merupakan langkah awal pembentukan tube. Karena pori-pori tersebut sempit dan tingkat keasaman yang rendah pada dasar pori oleh ion H⁺ maka hal ini akan membantu terjadi penggoresan pori membentuk struktur tube (Gambar 5d).
4. Dengan bertambahnya waktu, pembentukan *nanotube array* yang sempurna akan terbentuk diikuti bertambahnya panjang *tube* (Gambar 5e).

Sintesis dari *TNTAs* dengan proses anodisasi pertama kali dilaporkan oleh Gong *et al.* (2001). Penelitian selanjutnya difokuskan bagaimana mengontrol variabel-variabel proses anodisasi yang berpengaruh agar diperoleh morfologi *nanotube* dengan perbandingan panjang, (L) dan diameter, (D) yang besar.

Karakteristik TiO₂ Nanotube Array

Karakteristik *TNTAs* yang dihasilkan dari proses anodisasi meliputi panjang, diameter, tebal serta halus dan tidaknya dinding *tube* yang dihasilkan. Karakteristik tersebut bisa dikontrol dengan parameter proses seperti besarnya potensial anodisasi, pH, waktu, jenis dan komposisi larutan elektrolit, metoda pengadukan dan suhu.

Berdasarkan panjang *TNTAs* dan elektrolit yang digunakan pada proses anodisasi, perkembangan metode anodisasi dapat dibagi dalam 3 kelompok (Sang *et al.* 2011):

1. Generasi pertama, *TNTAs* diproduksi dengan larutan elektrolit yang mengandung HF dan hasilnya adalah disolusi kimia TiO₂ terjadi dalam larutan elektrolit dengan kecepatan tinggi sehingga panjang nanotube yang dihasilkan hanya sampai 500 nm.
2. Generasi kedua adalah nanotube dengan panjang sampai dengan beberapa mikrometer dengan perbandingan L/D mendekati 50 yang dibentuk dengan cara mengatur perbedaan pH dalam tube.
3. Generasi ketiga adalah nanotube yang diproduksi dalam sistem larutan organik untuk mendapatkan nanotube yang lebih panjang. Sistem larutan organik yang digunakan adalah larutan elektrolit berbasis gliserol, Dimetil sulfoksida (DMSO), formamide (FA) dan N-metil formamide (NMF) dan etilen glikol.

Parameter Yang Berpengaruh Pada Proses Anodisasi

Untuk mendapatkan *TNTAs* yang bisa meningkatkan efisiensi dalam proses fotokatalisis dan pengaruh beberapa parameter proses akan dipaparkan sebagai berikut.

1. Pengaruh potensial anodisasi

Potensial anodisasi mempengaruhi panjang dan diameter *nanotube* yang dihasilkan. Gong *et al.* (2001) melaporkan dibawah 10 V belum ada *nanotube* yang terbentuk dan baru terbentuk lapisan porous. Efek potensial pada anodisasi dengan larutan H₃PO₄/NaF dilaporkan bahwa pada rentang 5 – 20 Volt, dihasilkan *nanotube* dengan diameter yang semakin besar secara linier (Mohapatra *et al.* 2007). Pada anodisasi dengan larutan elektrolit gliserol/NH₄F, semakin besar potensial anodisasi (pada rentang 30-60 V) dihasilkan diameter yang semakin besar (90-150 nm) karena potensial anodisasi yang besar menaikkan oksidasi dari Ti dan juga desolusi kimia sehingga akan menaikkan ukuran *nanotube* sebelum kesetimbangan tercapai (Hassan *et al.* 2009). Besarnya potensial anodisasi dalam pembuatan TiO₂ *nanotube array* tergantung dari karakteristik larutan elektrolit. Untuk larutan elektrolit encer pembentukan *nanotube* berkisar pada harga potensial 10 – 30 V dan optimal pada 20-30 V. Untuk larutan elektrolit berbasis organik rentangnya lebih lebar yaitu: untuk gliserol (30 - 60 V), DMSO (10 - 70 V) dan etilen glikol (20 - 65 V).

2. Pengaruh pH

Pada pH dibawah 1 (rendah), tingginya laju disolusi dan laju pertumbuhan *nanotubes* dalam elektrolit asam menghasilkan *nanotubes* yang pendek antara 500-600 nm (Roy *et al.* 2011) meskipun waktu anodisasinya lama (Gong *et al.* 2001). Pada pH netral akan dihasilkan *nanotube* dengan panjang 2-4 μm karena disolusi kimia berkurang, sedangkan pada pH yang tinggi akan dihasilkan *nanotube* yang panjang karena disolusi kimia yang rendah. Akan tetapi pada pH yang tinggi diperlukan waktu lama untuk pembentukan *nanotube* karena kecepatan pertumbuhan *nanotubenya* rendah.

3. Pengaruh waktu anodisasi

Bai *et al.* (2008) melaporkan bahwa anodisasi dengan larutan elektrolit berisi 0,5 % berat HF diperlukan waktu 30 menit dilakukan untuk mendapatkan bentuk *nanotube* yang sempurna. Panjang *tube* merupakan fungsi dari waktu anodisasi dalam larutan elektrolit gliserol + 0,5 % berat NH₄F dan 1M (NH₄)₂SO₄ + 0,5 % NH₄F pada 20 V, 20°C (Macak *et al.* 2006) dan hasilnya adalah untuk larutan elektrolit gliserol semakin lama waktu anodisasi (sampai 18 jam), semakin panjang *tube* yang dihasilkan secara linier (mencapai 6,1 μm). Dibandingkan dengan larutan elektrolit encer (NH₄)₂SO₄, pada satu jam pertama diperoleh panjang tube 2,5 μm akan

tetapi setelah itu panjang tube konstan sampai waktu 18 jam. Dari penelitian tersebut disimpulkan bahwa untuk larutan elektrolit encer, panjang tube dipengaruhi oleh waktu sampai pada kondisi tertentu kemudian panjang yang dihasilkan tidak bertambah. Untuk larutan elektrolit gliserol, panjang *nanotube* berkorelasi linier sampai dengan 18 jam dan *tube* yang dihasilkan lebih panjang dari larutan elektrolit encer.

4. Pengaruh jenis dan konsentrasi larutan elektrolit (kandungan air)

Jenis larutan elektrolit seperti H_3PO_4/NH_4F dan H_3PO_4/NaF tidak mempengaruhi panjang dan diameter *tube* (Mohapatra *et al.* 2007). Untuk larutan elektrolit encer, pembentukan *nanotube* sensitif terhadap potensial anodisasi, sedangkan pada larutan elektrolit berbasis organik (gliserol, etilen glikol) kekentalan akan mempengaruhi dimensi *nanotube* dan besarnya potensial anodisasi hanya berpengaruh kecil (Wang *et al.* 2008). Larutan elektrolit kental akan menghasilkan *nanotube* yang lebih panjang dan *smooth* (Macak *et al.* 2005). Untuk larutan elektrolit yang kental (kadar airnya kecil), mobilitas ion fluor dihambat sehingga disolusi kimia dan *etching* ke TiO_2 menjadi berkurang dan hal ini akan menghasilkan *nanotube* yang panjang dan diameter yang kecil.

Kandungan air mempengaruhi kecepatan pertumbuhan dan kecepatan *etching* (kecepatan disolusi kimia). Berdasarkan reaksi disolusi kimia, $[TiF_6]^{2-}$ yang terbentuk sangat larut dalam air sehingga apabila kandungan air rendah maka disolusi kimia menjadi kecil. Dengan kata lain, kandungan air mempunyai 2 efek yaitu dibutuhkan pada pembentukan oksida pada dasar *tube* dan dapat mempercepat disolusi dari lapisan *nanotube*. Efek yang lain adalah kandungan air yang rendah (larutan kental) akan menghasilkan dinding *tube* yang *smooth*/halus, sedangkan kandungan air yang tinggi menyebabkan dinding *tube* menjadi *ripple*/tidak rata. Hal ini disebabkan pada kandungan air yang tinggi, kecepatan disolusi kimia pada dinding *tube* lebih besar dari kecepatan terbentuknya *tube* pada substrat Ti sehingga dinding *tube* yang tidak rata merupakan disolusi yang terus menerus (Roy *et al.* 2011).

5. Pengaruh konsentrasi ion Fluor (F^-)

Panjang *nanotube* berbanding lurus dengan konsentrasi ion fluor dalam larutan elektrolit. Jika konsentrasi ion fluor rendah (< 0,05 %berat) hanya lapisan oksida yang terbentuk, dan apabila konsentrasi ion fluor tinggi (> 1 %berat) tidak ada lapisan oksida terbentuk

karena semua Ti^{4+} yang terbentuk secara cepat akan bereaksi dengan ion fluor yang berlebih membentuk $[TiF_6]^{2-}$ yang larut. Pada konsentrasi ion fluor yang cukup (0,1-1% berat), kompetisi pembentukan lapisan oksida dan disolusi kimia terjadi sehingga pembentukan *nanotube* bisa diamati (Roy *et al.* 2011).

6. Pengaruh jenis pengadukan

Anodisasi Ti dengan larutan elektrolit kental seperti etilen glikol dan gliserol dilaporkan menghasilkan *nanotube* lebih panjang dibanding dengan larutan encer, akan tetapi membutuhkan waktu yang lama (Macak *et al.* 2006). Untuk itu perlu usaha untuk memperpendek waktu dengan memberi pengadukan pada proses anodisasi dengan menggunakan magnetik stirrer atau dengan pengadukan ultrasonik (Mohapatra *et al.* 2007).

Proses pengadukan dengan bantuan ultrasonik akan meningkatkan aliran masa melalui permukaan *nanotube* (meningkatkan mobilitas dari ion dalam larutan elektrolit) sehingga akan meningkatkan kecepatan pembentukan *nanotube*. Kualitas *nanotube* yang lebih bagus juga dihasilkan melalui pengadukan ultrasonik karena transfer masa dalam proses tersebut seragam. Mohapatra *et al.* (2007) melaporkan anodisasi dengan larutan elektrolit H_3PO_4/NaF dengan bantuan ultrasonik dapat mengurangi waktu lebih dari 50% dibanding pengadukan dengan magnetik stirrer dengan hasil *nanotube* yang lebih panjang, kompak (berdekatan satu dengan yang lain) dan teratur.

7. Pengaruh suhu

Anodisasi dengan larutan elektrolit encer pada suhu rentang 0-25°C tidak begitu berpengaruh terhadap morfologi *nanotube*, tetapi pada suhu yang lebih tinggi pembentukan *nanotube* akan semakin cepat. Sedangkan pada larutan elektrolit kental, pada suhu rendah akan dihasilkan diameter *nanotube* yang kecil karena pada suhu rendah pergerakan ion F^- tertekan sehingga pembentukan TiO_2 menjadi rendah dan menghasilkan diameter yang rendah juga (Wang *et al.* 2009).

MODIFIKASI TiO_2 NANOTUBE ARRAY

Untuk semikonduktor TiO_2 , maksimum tepi pita valensinya (HOMO) berasal dari orbital 2p oksigen (O_2) dan minimum tepi pita konduksinya (LUMO) berasal dari orbital 3d titanium (Ti), dengan nilai energi *band gap* TiO_2 sebesar 3,2 eV untuk kristal anatase dan 3 eV untuk rutil. Dengan nilai *band gap* tersebut maka TiO_2 hanya berespon terhadap sinar UV (mempunyai panjang gelombang < 400 nm) yang

dalam spektrum sinar matahari hanya terdapat 5%.

Agar dalam aplikasinya mempunyai dampak yang positif terutama dalam fotokatalisis maka perlu usaha agar TiO₂ berespon baik terhadap sinar tampak (45% dari sinar matahari) yang mempunyai panjang gelombang berkisar antara 400-800nm. Salah satu usaha tersebut adalah dengan memodifikasi struktur elektronik fotokatalis TiO₂ yang bisa menurunkan nilai *energi band gap*nya yaitu dengan memberikan dopan non logam. Sedangkan pemberian dopan logam bertujuan agar rekombinasi elektron-hole bisa dikurangi. Hasil menunjukkan bahwa pemberian dopan baik logam maupun non logam menaikkan efisiensi TiO₂ dan pemberian dopan lebih dari satu memberikan aktifitas fotokatalis yang lebih bagus.

Penambahan Dopan Logam

Penambahan dopan logam pada semikonduktor TiO₂ selain berfungsi sebagai *electron trapping* sehingga rekombinasi elektron-hole bisa dicegah juga berfungsi untuk menurunkan *band gap* (Yoong *et al.* 2009). Tetapi apabila konsentrasi dopan lebih besar dari kebutuhan optimum maka terjadi rekombinasi elektron-hole pada permukaan TiO₂ (cenderung menjadi pusat rekombinasi) karena beberapa dopan logam tidak bisa masuk dalam kisi-kisi TiO₂ (Liu *et al.* 2009).

Menurut Hussain *et al.* (2011), penambahan dopan logam bisa menaikkan luas permukaan sehingga aktifitas fotokatalitik menjadi bagus. Tetapi jika kebanyakan, justru akan terjadi aglomerasi yang mengurangi luas permukaan. Akibat lain adalah *shielding effect* dari TiO₂ sehingga penyinaran foton menjadi kurang bagus.

Untuk menjadi *electron trapper*, logam harus mempunyai beberapa kriteria yaitu:

1. Mempunyai *electron work function* lebih besar dari TiO₂ (4,6 eV). *Elektron work function* merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk mengambil elektron dari permukaan padatan atau energi yang diperlukan untuk memindahkan elektron dari kondisi vakum ke tingkat energi Fermi. Semakin besar perbedaan *electron work function* dari logam dengan TiO₂, semakin meningkatkan efisiensi elektron trap dan transfer.
2. Mempunyai tingkat energi Fermi yang lebih kecil dari TiO₂ sehingga elektron akan berpindah dari pita konduksi ke logam yang terdeposit pada permukaan TiO₂ sementara *hole* tetap pada pita valensi.
3. Mempunyai potensial reduksi lebih positif dari pita konduksi TiO₂ yaitu terletak dibawah potensial reduksi pita konduksi TiO₂

Logam yang akan menjadi dopan lebih baik berada pada golongan yang sama dengan Ti dengan jari-jari yang tidak terlalu jauh berbeda sehingga memungkinkan dopan masuk kedalam matrik Ti. Sebagai contoh Zr mempunyai jari jari atom 2,16 Å, sedangkan Ti jari-jarinya 2 Å dan mereka sama sama berada pada golongan 4 dari (Liu *et al.* 2009). Menurut Yi *et al.* (2010) dan Liu *et al.* (2009) morfologi *nanotube* tidak berpengaruh setelah pemberian dopan dan struktur kristal TiO₂ dipengaruhi oleh temperatur kalsinasi. Konsentrasi dopan mempunyai harga optimal agar dopan tidak menjadi pusat rekombinasi. Pemberian dopan Zr pada TNTAs sangat stabil yang artinya Zr tidak *terleaching* pada saat diaplikasikan.

Penambahan Dopan Non Logam

Asahi *et al.* (2001) menemukan bahwa ketika orbital p dari dopan N bercampur dengan orbital 2p dari O dari TiO₂ nanopartikel (TNP), tepi pita valensi bergeser ke atas sehingga mempersempit *band gap* TiO₂. Disamping itu, substitusi dopan N terhadap O paling efektif di antara dopan non logam lainnya karena orbital p menempati tepi atas pita valensi maksimum TiO₂ sehingga *band gap* N-TiO₂ menjadi sempit tanpa meningkatkan rekombinasi.

Penambahan Dopan Logam dan Non Logam

Penambahan dopan non logam Y maupun logam X sehingga terbentuk nano-komposit X-Y-TiO₂ bertujuan untuk meningkatkan daya serap terhadap sinar tampak serta menekan laju rekombinasi e⁻/h⁺. Produksi H₂ dari biomassa secara fotokatalisis menggunakan komposit Pt/(B,N)-TiO₂ *nanotube* secara hidrotermal (TNT) dilakukan oleh Luo *et al.* (2009).

Prekursor yang digunakan adalah urea sebagai sumber dopan N dan asam borat sebagai sumber dopan B. Pemberian dopan B dilaporkan mengurangi pertumbuhan ukuran partikel dan pemberian dopan B dan N bisa menurunkan *band gap*. Modifikasi komposit Pt/(B,N)-TiO₂ menghasilkan H₂ paling banyak secara signifikan dibandingkan dengan Pt/TiO₂, Pt/B-TiO₂, Pt/N-TiO₂. Degradasi rodamin B menggunakan TNTAs dengan dopan N dan Zr meningkatkan aktifitas fotokatalisnya (Liu *et al.* 2010).

Produksi H₂ dari gliserol dan air secara fotokatalisis menggunakan komposit Pt/N-TiO₂ *nanotube* secara hidrotermal juga dilakukan oleh Anny *et al.* (2010) dengan prekursor TiO₂ degussa P25. Pemberian dopan dilakukan dengan metoda impregnasi untuk dopan N dan cara fotodeposisi untuk dopan Pt.

Pemberian dopan N menurunkan energi *band gap* sampai 2,69 eV, sedang pemberian dopan Pt dan N hanya menurunkan sampai 2,91 eV. Hal ini disebabkan banyak dopan N yang diberikan hilang (*leaching*) pada saat pemberian dopan Pt. Untuk penyempurnaan hasil, penelitian serupa dilakukan dengan pemberian dahulu dopan Pt secara fotodeposisi dilanjutkan dengan pemberian dopan N dengan metoda impregnasi dalam larutan NH₄OH (Valentina *et al.* 2011). Efek penambahan dopan Pt pada N-TiO₂ *nanotube* terhadap produksi H₂ adalah 4,5 x dibanding N-TiO₂ *nanotube*, 5,6 x dibanding TiO₂ *nanotube* dan 13,5 x dibanding TiO₂ degussa P25.

Pemberian dopan logam, non logam dan gabungan dopan logam dan non logam pada TiO₂ nanopartikel (TNP), TNT maupun TNTAs beserta aplikasinya bisa dilihat pada Tabel 1 dan hasil menunjukkan bahwa kinerja fotokatalis menjadi lebih baik setelah diberi dopan.

POTENSI APLIKASI TiO₂ NANOTUBE ARRAY

Dalam aplikasinya TNTAs dapat digunakan sebagai fotokatalis dalam produksi hidrogen dan degradasi limbah. TNTAs ini

sangat berpotensi untuk aplikasi tersebut mengingat banyaknya kelebihan yang dipunyai oleh semikonduktor ini.

Produksi Hidrogen

Salah satu aplikasi semikonduktor TiO₂ adalah sebagai fotokatalis pada produksi hidrogen (H₂) yang merupakan salah satu jenis energi alternatif yang ramah lingkungan (Daskalaki *et al.* 2008) dan saat ini banyak dibutuhkan di banyak industri terutama *fuel cell*. Proses yang potensial dan efektif untuk diaplikasikan dalam produksi H₂ dari turunan biomasa (etanol, methanol, gliserol, metana) dan air adalah fotokatalis yang memanfaatkan energi foton dengan katalis TiO₂.

TiO₂ memenuhi syarat untuk menjadi fotokatalis pada produksi H₂ dari air (*water splitting*) dan gliserol. Ketika TiO₂ menyerap foton dengan energi lebih besar dari energi *band gap*-nya, akan dihasilkan elektron di pita konduksi dan hole di pita valensi yang akan digunakan dalam reaksi redoks dimana molekul air akan dioksidasi oleh hole membentuk O₂ dan ion hidrogen (Persamaan 10) dan elektron akan mereduksi ion hidrogen membentuk gas H₂ (Persamaan 11).

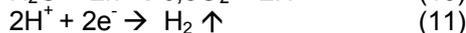
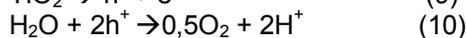
Tabel 1. Beberapa jenis dopan yang dimodifikasikan dalam TiO₂ dan aplikasinya sebagai fotokatalis

Jenis dopan	Contoh dopan	Aplikasi	Referensi
Logam	Pt pada TNT	Water splitting	Khan <i>et al.</i> 2008
	Cu pada Degussa P-25, TNP	H ₂ dari air, Reduksi CO ₂	Young <i>et al.</i> 2009, Slamet <i>et al.</i> 2005
	Zr pada TNTAs	Degradasi Rhodamine B	Liu <i>et al.</i> 2009
	Zn pada TNTAs	-	Yi <i>et al.</i> 2010
	Ag pada TNTAs	Degradasi MB	Sun <i>et al.</i> 2009
	Fe pada TNTAs	Degradasi MB	Sun <i>et al.</i> 2008
	Cr pada TNT	Degradasi fenol, fotoreduksi CO ₂	Hussain <i>et al.</i> 2009
Non logam	N pada TNP, TNTAs,	Degradasi MO, asetaldehid	Asahi, <i>et al.</i> 2001, Lin <i>et al.</i> 2009, dan Sang <i>et al.</i> 2011),
	C pada TNTAs	Produksi H ₂	Mohapatra <i>et al.</i> 2007, Jia <i>et al.</i> 2010, Milad <i>et al.</i> 2011 dan Sang <i>et al.</i> 2011
	B pada TNTAs	Degradasi atrazine, MO	Lu <i>et al.</i> 2008 dan Su <i>et al.</i> 2008
	F pada TNT	Degradasi metal orange	Yu <i>et al.</i> 2007
	S pada TNP	Degradasi MO dan asetaldehid	Asahi <i>et al.</i> 2001
	IO ₃ ⁻ pada Degussa P25	Degradasi monocrotophos	Anandan <i>et al.</i> 2009
	C dan N pada TNP	Degradasi sulfanilamide	Wang <i>et al.</i> 2011
Logan dan non logam	N dan F pada TNTAs	Degradasi MB	Li <i>et al.</i> 2009
	N dan S pada TNTAs	Degradasi MB	Yan <i>et al.</i> 2011
	N, F dan I pada TNTAs	-	Lei <i>et al.</i> 2007
	Pt(B,N)-TiO ₂ (TNP)	Produksi H ₂	Luo <i>et al.</i> 2009.
	N dan Zr pada TNTAs	Degradasi Rhodamine B	Liu <i>et al.</i> 2010
	Pt/N-TiO ₂ degussa P25	Produksi H ₂	Slamet <i>et al.</i> 2011, Anny dkk. 2010, Valentina dkk, 2011

Hole juga akan mengoksidasi gliserol menjadi CO₂ dan H₂. Untuk mencapai reaksi ini, posisi relatif *energetic* dari pita konduksi dan pita valensi sangat penting. Posisi pita konduksi TiO₂ harus lebih negatif dari potensial reduksi H⁺/H₂ (0 V versus *normal hydrogen electrode*, NHE) dan pita valensi TiO₂ harus lebih positif dari potensial oksidasi O₂/H₂O (1,23 V versus NHE) sehingga secara termodinamika reaksi ini bisa terjadi (Gambar 2).

Secara kinetika (kecepatan produksi H₂) faktor faktor yang berpengaruh antara lain: pemisahan muatan, mobilitas serta umur elektron – *hole* hasil induksi foton (Nah *et al.* 2010). Namun karena *Eg* dari TiO₂ 3,2 eV untuk anatase, katalis ini hanya berespon pada sinar UV sehingga untuk berespon positif terhadap sinar tampak pemberian dopan bisa dilakukan.

Beberapa penelitian melaporkan produksi hidrogen dengan bahan baku gliserol secara fotokatalitik dengan katalis TiO₂ Degussa P25 (Daskalaki *et al.* 2008). Gombac *et al.* (2009) melaporkan bahwa produksi hidrogen secara fotokatalitik dari etanol dan gliserol mengalami peningkatan. Gliserol tersebut selain teroksidasi oleh *hole* yang menghasilkan H₂, juga berfungsi sebagai *sacrificial agent* yang berfungsi sebagai donor elektron yang bisa mengurangi rekombinasi sehingga bisa meningkatkan aktifitas fotokatalisis reduksi air menjadi H₂. Proses oksidasi reduksi tersebut secara simultan akan bersinergi sehingga akan menghasilkan H₂ secara efektif. Adapun reaksi *water splitting* air menjadi H₂ dan gliserol menjadi H₂ dapat dituliskan sebagai berikut:



Dari stoikiometri reaksi tersebut, 1 mol gliserol akan menghasilkan 7 mol H₂ dan *yield* ini tentunya lebih besar dari produksi H₂ secara *water splitting*. Dari aspek termodinamika, perubahan energi bebas Gibbs produksi H₂ dari gliserol ($\Delta G^\circ = -48,73 \text{ kJ/mol}$) lebih rendah dari *water splitting* ($\Delta G^\circ = + 228,64 \text{ kJ/mol}$) sehingga reaksi akan mudah terjadi. Disamping itu, perubahan entalpi reaksi pembentukan H₂ dari gliserol ($\Delta H^\circ = 127,67 \text{ kJ/mol}$) dan perubahan entalpi reaksi pembentukan *water splitting* ($\Delta H^\circ = 238,41 \text{ kJ/mol}$) nilainya lebih rendah sehingga dibutuhkan energi yang lebih rendah untuk produksi H₂ dari gliserol. Karena reaksi produksi H₂ dari gliserol ini bersifat endotermik maka semakin tinggi suhu reaksi, semakin besar pula konversinya. Disamping itu kecepatan produksi

H₂ dipengaruhi oleh konsentrasi gliserol, pH dan banyaknya katalis (Daskalaki *et al.* 2008).

Reaksi fotokatalisis untuk produksi H₂ dari gliserol memerlukan logam sebagai *co-catalyst* yang berfungsi sebagai *electron trapper* yang meminimalisasi rekombinasi dan sebagai katalis termal yang berpengaruh pada laju reaksi dan selektifitas produk. Menurut Daskalaki *et al.*(2008), reaksi pembentukan H₂ dari gliserol secara fotokatalisis memerlukan suhu operasi yang rendah, menggunakan katalis Pt/TiO₂ dengan kondisi optimal yang diperoleh pada kandungan Pt 0,1-0,5 % berat dan laju reaksi akan semakin meningkat seiring dengan naiknya temperatur dari 40 sampai 60-80⁰C dan pada kondisi netral atau basa.

Peningkatan kinerja proses fotokatalitik dalam produksi H₂ dari gliserol dilaporkan juga oleh Luo *et al.* (2009) dengan menambahkan dopan N dan B dalam TiO₂ yang disintesis dengan proses hidrotermal. Dalam laporannya, gliserol mempunyai fungsi ganda yaitu sebagai bahan baku dan donor elektron (*sacrificial agent*) dan hasil penelitian menyatakan bahwa gliserol dapat menghasilkan banyak hidrogen dibanding turunan biomasa yang lain seperti glukosa dan sukrosa.

Produksi H₂ dari asam propionat menggunakan TiO₂ yang disintesis dengan metoda sol gel berdopan Pt (metode *impegnasi*) menunjukkan bahwa hasil optimum diperoleh pada konsentrasi Pt 1% (Wei *et al.* 2012), sedangkan produksi H₂ dari air dengan TiO₂ (metoda hidrotermal) dengan dopan Pt (metode *ion exchange*) dengan dan tanpa *sacrificial agent* metanol memberikan hasil 14,6 dan 2,3 $\mu\text{mol H}_2/\text{jam}$ dan secara signifikan menurunkan *band gap* 2,48eV (Khan *et al.* 2008). Slamet *et al.* (2010) memproduksi H₂ secara fotokatalitik dengan TiO₂ (hasil proses hidrotermal) dari gliserol dan air.

Wu *et al.* (2011) menggunakan *TNTAs* yang didopan N untuk produksi H₂ dari air. Produksi hidrogen dari air dengan katalis *TNTAs* yang didopan dengan N atau C menghasilkan 282 $\mu\text{L}/\text{jam cm}^2 \text{ H}_2$ (Sang *et al.* 2010). Penelitian lain yang memproduksi H₂ dari air menggunakan katalis *TNTAs* adalah Mohapatra *et al.* (2006) dan hasil menunjukkan *TNTAs* yang dikalsinasi dengan gas N₂ memberikan *photocurrent density* yang lebih bagus dibandingkan dengan yang dianeling dengan O₂, sedangkan *TNTAs* yang didopan dengan C digunakan oleh Park *et al.* (2006) untuk memproduksi H₂ dari air dan *photocurrent* menunjukkan C/*TNTAs* 20x lebih bagus dari pada TiO₂ Degussa P25.

Penambahan zat organik seperti metanol, etilen glikol dan gliserol untuk mengurangi

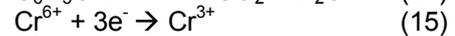
rekombinasi pada produksi H₂ dari air diteliti oleh Mohapatra *et al.* (2008) dan hasil menunjukkan etilen glikol merupakan zat organik paling bagus mengurangi rekombinasi.

Dari uraian tersebut di atas, *TNTAs* mempunyai potensi yang bagus dalam produksi hidrogen dengan bahan baku air maupun turunan biomassa. Gliserol, methanol dan etanol merupakan senyawa turunan biomassa yang secara fotokatalisis akan menghasilkan hidrogen dengan konversi tinggi karena material tersebut selain sebagai *sacrificial agent* juga sebagai bahan baku.

Gliserol dan metanol yang merupakan produk samping pembuatan biodiesel melalui transesterifikasi minyak nabati mempunyai kemurnian rendah, sehingga seiring dengan perkembangan industri biodiesel material ini cenderung menjadi limbah sehingga perlu penanganan lebih lanjut. Sedangkan etanol yang merupakan hasil fermentasi selulosa/lignoselulosa juga bisa menghasilkan H₂ dengan efisiensi tinggi tanpa menghasilkan emisi gas yang berbahaya. Karena penelitian mengenai pemanfaatan *TNTAs* untuk fotokatalis pada produksi hidrogen dari air dan limbah senyawa turunan biomassa (gliserol, methanol dan etanol) secara simultan masih sangat terbatas, maka agar mempunyai efek sinergi dalam memproduksi hidrogen dan pengolahan limbah, penelitian tentang produksi hidrogen dari air dan limbah senyawa turunan biomassa menjadi sangat penting.

Pengolahan Limbah

Dalam aplikasi TiO₂ sebagai fotokatalis untuk pengolahan limbah, elektron hasil eksitasi akan mereduksi logam berat sedangkan *hole* atau radikal bebas hidroksil (hasil oksidasi OH⁻ oleh *hole*) akan mengoksidasi polutan organik menjadi CO₂ dan H₂O. Proses fotokatalitis dengan limbah jamak seperti logam berat dan polutan organik akan memberikan nilai konversi yang lebih tinggi karena adanya proses fotooksidasi dan fotoreduksi secara bersamaan. Hal ini dikarenakan keberadaan zat organik bisa berfungsi sebagai *hole scavenger* yang menangkap *hole* sehingga bisa mengurangi laju rekombinasi. Aerasi pada pengolahan limbah secara fotokatalisis juga sering dilakukan agar elektron bereaksi dengan O₂ membentuk 'O₂⁻. *Hole*, 'OH dan 'O₂⁻ merupakan oksidator kuat sehingga akan mengoksidasi spesikimia lainnya yang mempunyai potensial oksidasi lebih kecil. Dalam oksidasi *hole* dengan zat organik akan dihasilkan CO₂ dan H₂O atau CO₂ dan H₂. Contoh reaksi yang terjadi pada pengolahan limbah jamak fenol dan Cr⁶⁺ secara fotokatalisis dapat dituliskan sebagai berikut:



Pembuatan *TNTAs* dengan pemberian dopan logam Zr secara insitu untuk aplikasi degradasi rhodamin B sebagai model polutan telah dipelajari dan hasil menunjukkan peningkatan efisiensi fotokatalitik dibanding dengan yang tidak didopan (Liu *et al.* 2009). Disamping itu penggunaan kembali katalis tersebut sampai 20 kali masih memberikan aktifitas fotokatalis yang baik. *TNTAs* yang didopan dengan Ag juga digunakan untuk degradasi polutan metilen biru dan katalis yang didopan memberikan hasil yang lebih baik (Sun *et al.* 2009). Pemberian dopan N dengan mengalirkan gas ammonia (*thermal treatment*) selama 30-120 menit pada *TNTAs* memberikan efek fotokatalisis yang bagus pada degradasi methyl orange karena menyebabkan nilai *band gap* menyempit sehingga berespon positif terhadap sinar tampak (Lin *et al.* 2009).

Fotodegradasi rhodamine B dengan katalis N-Zr-*TNTAs* menunjukkan bahwa pemberian *codoped* pada katalis meningkatkan efisiensi fotokatalisis baik penyinaran dengan sinar UV maupun sinar tampak (Liu *et al.* 2010). Degradasi polutan dengan *TNTAs* yang didopan dengan logam maupun non logam menunjukkan bahwa pemberian dopan bisa meningkatkan efisiensi fotokatalitiknya antara lain dengan dopan N dan S untuk degradasi metilen biru (Yan *et al.* 2011), dopan N dan F untuk degradasi metilen biru (Li *et al.* 2009). Pemberian dopan B untuk degradasi PCP, atrazine (Lu *et al.* 2008) dan metyl orange (Su *et al.* 2008) dengan *TNTAs* menunjukkan hasil yang baik.

REKOMENDASI UNTUK PENELITIAN KEDEPAN

Dari review ini, *TNTAs* yang disintesis secara anodisasi dan dimodifikasi dengan pemberian dopan logam maupun non logam untuk membentuk nanokomposit merupakan fotokatalis yang sangat potensial dan efektif untuk produksi hidrogen maupun pengolahan limbah karena memberikan aktifitas yang baik. Namun perlu dipilih kondisi proses anodisasi yang optimum serta jenis, metode preparasi dan konsentrasi dopan yang tepat agar memberikan aktifitas yang baik dalam aplikasinya. Aplikasi *TNTAs* untuk pengolahan limbah sudah cukup banyak dilakukan, sedangkan aplikasi *TNTAs* untuk produksi H₂ masih terbatas pada *water spitting*.

Produksi H₂ dari limbah senyawa turunan biomassa seperti gliserol, methanol dan etanol dengan katalis *TNTAs* belum banyak dilakukan sehingga kondisi optimum proses perlu dicari. Oleh sebab itu, untuk penelitian selanjutnya mengenai pengembangan nanokomposit X-Y-*TNTAs* untuk produksi hidrogen secara fotokatalitik dari air dan limbah senyawa turunan biomassa secara simultan perlu dilakukan. Hasil penelitian ini tentunya akan memberikan kontribusi signifikan dalam menanggulangi krisis energi dan pengolahan limbah itu sendiri.

KESIMPULAN

Pemanfaatan TiO₂ dengan morfologi *nanotube array (TNTAs)* sebagai fotokatalis banyak diminati para peneliti pada tahun-tahun terakhir ini karena mempunyai banyak keunggulan dan aplikasinya yang luas. Untuk meningkatkan efisiensi dalam aplikasinya, *TNTAs* yang disintesis secara anodisasi dapat dimodifikasi dengan pemberian dopan non logam agar fotokatalis lebih responsif terhadap sinar tampak dan dopan logam untuk mengurangi laju rekombinasi elektron-hole. Dalam *review* ini sintesis, modifikasi dan potensi aplikasi dari *TNTAs* untuk produksi hidrogen dan pengolahan limbah telah dipaparkan. Hasil *review* menunjukkan bahwa morfologi *TNTAs* memberikan kinerja yang efektif sebagai fotokatalis sehingga mempunyai potensi yang baik untuk produksi hidrogen dari air dan limbah senyawa turunan biomassa secara simultan serta untuk mendegradasi polutan.

DAFTAR PUSTAKA

Anandan S, Kathiravan K., Murugesan V., Ikuma Y. 2009. Anionic (IO₃) non-metal Doped TiO₂ Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Hazardous Pollutan in Water. *Catal. Commun.* 10: 1014-1019.

Anny, 2010. Sintesis dan Uji Kinerja Fotokatalis Pt-N-TiO₂ Nanotube untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Air. Skripsi. Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.

Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293:269-71.

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., Kondarides, D. I. 2008. 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., Cargnello M., Bernal S., Fornasiero P. 2009. CuO_x-TiO₂ Photocatalyst for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions. *J. Phys. Chem. A.*, 114 (11): 3916-25.

Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W.C., Singh R.S., Chen Z., Dickey E.C. 2001. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation. *J. Mater. Res.* 16: 3331.

Hassan F.M.B., Nanjo H., Kanakubo M., Ishikawa I., Nishioka M. 2009. Effect of Ultrasonic waves on the Formation of TiO₂ Nanotube by Electrochemical Anodization of Titanium in Glycerol and NH₄F. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* :84-88.

Hussain, S.T., Siddiq, A. 2011. Iron and Chromium Doped Titanium Dioxide Nanotube for the Degradation of Environmental and Industrial Pollutans. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 8(2): 351-362.

Jia F., Yao Z., Jiang Z., Li C.X. 2011. Preparation of Carbon Coated TiO₂ Nanotubes Film and its Catalytic Application for H₂ Generation. *Catal.Comun.*12: 497-501.

Khan M.A., Akhtar M.S., Woo S.I., Yang O.B. 2008. Enhanced Photoresponse Under Visible Light in Pt Ionized TiO₂ Nanotube for the Photocatalytic Splitting of Water. *Catal. Commun.*10:1-5.

Lei L., Su Y., Zhou M., Zhang X., Chen X. 2007. Fabrication of Multi metal-Doped TiO₂ Nanotube by Anodization in Mixed Acid Solution. *Material Research Bulletin.* 42: 2230-2236

Li Q., Shang K.J. 2009. Self Organized Nitrogen and Fluorine Co-Doped Titanium Oxide Nanotube Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance. *Environ. Sci. Technol.* 43:8923-8929.

Lin D., Guo-xi C., Ying M.A., Xiao-lin J., Guo-tian YE., Shao-kang G. 2009. Enhanced Photocatalytic Degradation Properties of Nitrogen-Doped Titania Nanotube Array. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*19: 1583-1587

Liu H., Liu, G., Zhou, Q. 2009. Preparation and Characterization of Zr Doped TiO₂ Nanotube Arrays on the Titanium Sheet and Their Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Solid State Chem.* 182: 3238-3242

Liu H., Liu G., Shi X. 2010. N/Zr-codoped TiO₂ Nanotube array: Fabrication,

- Characterization, and Enhanced Photocatalytic Activity. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 363: 35-40.
- 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. Hydrogen Energy*, 34: 125-129.
- Lu N., Zhao H., Li J., Quan X., Chen S. 2008. Characterization of Boron-Doped TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Electrochemical Method and its Visible Light Activity. *Sep. and Purif. Technol.* 62:668-673.
- Macak, J. M., Schmuki P. 2006. Anodic Growth of Self-Organized Anodic TiO₂ Nanotubes in Viscous Electrolytes. *Electrochim. Acta*, 52: 1258-1264.
- Macak J.M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S., Schmuki P. 2005. Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44:7463-7465.
- Milad A.M., Kassim M.B., Daud W.R. 2011. Fabrication of Carbon Doped TiO₂ Nanotubes via In situ Anodization of Ti-foil in Acidic Medium. *World Academy of Science, Engineering and Technology.* 74:171-175.
- Mohammed A.E.L, Rohani S. 2011. Modified TiO₂ Nanotube Arrays (TNTAs): Progressive Strategies towards Visible Light Responsive Photoanode, a Review. *Energy Environ. Sci.*, 4:1065-1086.
- Mohapatra S.K., Raja K.S., Mahajan V.K., Misra, M. 2008. Efficient Photoelectrolysis of Water Using TiO₂ Nanotube Arrays by Minimizing Recombination Losses with Organic Additives. *J. Phys. Chem.* 112: 11007-11012.
- Mohapatra S.K., Misra M., Mahajam V.K., Raja K.S. 2006. A Novel Method for the Synthesis of Titania Nanotube Using Sono-electrochemical Method and its Application for Photoelectrochemical Splitting of Water. *J. Catal.* 246: 362-369
- Mohapatra S.K., Misra M., Mahajam V.K., Raja K.S. 2007. A Novel Method for the Synthesis of Titania Nanotube using Sono-electrochemical Method and its application for Photoelectrochemical Splitting of Water. *J. Catal.* 246: 362-369
- Nah. Y.C., Paramasivan I., Schmuki, P. 2010. Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotube: Synthesis and Applications. *Chem. Phys. Chem.* 11: 2698-2713
- Ou H.H., Lo S.L. 2007. Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application. *Sep. Purif. Technol.* 58: 179-191.
- Park J.H., Kim S., Bard A.J. 2006. Novel Carbon Doped TiO₂ Nanotube Array with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters.* 6(1): 24-28
- Prakasam, H.E., Shankar K., Paulose M., Varghese O K., Gimes C.A. 2007. A New Benchmark for TiO₂ Array Growth by Anodization. *J. Phys. Chem. C.* 111: 7235-7241.
- Roy P., Berger S., Schuki P. 2011. TiO₂ Nanotube: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: 2904-2939.
- Sang L., Zhi-yu Z., Gung-mei B., Chun-xu D., Chong-fang M. 2011. A Photochemical Investigation of the Hydrogen-evolving Doped TiO₂ Nanotube Arrays Electrode. *Int. J. Hydrogen Energy*, xxx, 1-6.
- Sreekatan S., Lockman Z., Hazan R., Tashibi M., Tong LK., Muhamed A.R. 2009. Influence of Electrolyte pH on TiO₂ Nanotube Formation by Ti Anodization. *J. Alloys and Compound.* 485: 478-483.
- Slamet, Nasution, H. W., Purnama, E., Kosela, S. & Gunlazuardi, J. 2005. Photocatalytic Reduction of CO₂ on Copper-Doped Titania Catalysts Prepared by Improved-Impregnation Method. *Catal. Commun.* 6: 313-319.
- Slamet, Setiadi, Kusriani E., Anny, Afrozi A.S. 2010. Produksi Hidrogen dari Glycerol dan Air Secara Fotokatalitik. *Simposium Nasional RAPI IX*, ISSN 1412-9612.
- Slamet, Anny, Setiadi 2011. Photocatalytic Hydrogen Generation from Glycerol and Water using Pt Loaded N-Doped TiO₂ Nanotube. *Int. J. Eng. & Tech.* 11, issue 03.
- Slamet, Eliana, M. Bismo, S. 2008. Modifikasi Zeolit Alam Lampung Dengan Fotokatalis TiO₂ Melalui Metoda Sol Gel dan Aplikasinya Untuk Penyisihan Fenol. *Jurnal Teknologi.* Edisi No 1. Tahun XXII ISSN 0215-1685.
- Slamet, Bismo, S., Arbianti, R. 2007. Modifikasi Zeolit Alam dan Karbon Aktif dengan TiO₂ serta Aplikasinya sebagai Bahan Adsorben dan Fotokatalis untuk Degradasi Polutan Organik. *Laporan Penelitian Hibah Bersaing Universitas Indonesia.* Depok.
- Slamet, Bismo, S., Firdaus, F., Jabbar, A. Putera, A. 2010. Performance Test of a Novel Tubular V-Collector for Phenol Removal from Aqueous Solutions over

- TiO₂ -Activated Carbon Composites. *J. World App. Sci.* 8 (6): 672-679.
- Su Y., Han S., Zhang X., Chen X., Lei L. 2008. Preparation and Visible-Light-Driven Photoelectrocatalytic Properties of Boron-Doped TiO₂ Nanotubes. *Mat. Chem. and Phys.* 110:239-246.
- Sun L., Li J., Wang C., Li S., Lai Y., Chen H., Lin C. 2009. Ultrasound Aided Photochemical Synthesis of Ag Loaded TiO₂ Nanotube Arrays to Enhance Photocatalytic Activity. *J. Hazardous Mat.* 171, 1045-1050
- Sun W., Zhang S., Liu Z., Wang C, Mao Z. 2008. Studies on Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution Over Pt/PEG Modified TiO₂ Photocatalyst. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 1112-1117.
- Valentina, 2011, Optimasi Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotube Untuk Aplikasi Produksi Hidrogen. Skripsi, Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok.
- Wang D., Zhou F., Liu Y., Liu W. 2008. Synthesis and Characterization of Anatase TiO₂ Nanotubes with Uniform Diameter from Titanium Powder. *Mat. Let.*, 62, 1819-1822.
- Wang J., Lin Z. (2009). Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effect of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. *J. Phys. Chem.C.*, 113, 4026-4030.
- Wang P., Zhou T., Wang R., Lim T.T. 2011. Carbon Sensitized and Nitrogen-Doped TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Sulfanilamide under Visible-light Irradiation. *Wat. Res.* 45: 5015-5026
- Wei L.F., Zheng X.J., Zhang Z H, Wei Y.J., Xie B., Wei M.B., Sun X.L. 2012. A Systematic Study of Photocatalytic H₂ Production from Propionic Acid Solution over Pt/TiO₂ Photocatalyst. *Int. J. Energy Res.*36:75-86.
- Wu H., Zhang Z. 2011. High Photoelectrochemical Water Splitting performance on Nitrogen Doped Double Wall TiO₂ Nanotube Array Electrode. *Int. J. Hydrogen Energy.* 36: 13481-13487.
- Xiaobo Chen, Samuel S.Mao. 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*,107: 2891-2959.
- Yan G., Zhang M., HOU J., Yang J. 2011. Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of N+S Co-Doped TiO₂ Nanotube Array Films Under Visible Light Irradiation. *Mat. Chem. Phys.* 129:553-557.
- Yi Z., Hui S.D., Hong L., Ming D.M., Xia L.C., Long K.H. 2010. Preparation and Photoelectric Effect on Zn²⁺-TiO₂ Nanotube Arrays, *Trans. Nonferrous Met.Soc.China*, 20: 2320-2325.
- Ying Y., Wu H.H., Zhu B.L., Wang S.R., Huang W.P., Wu S.H., Zhang S.M. 2008. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of F-doped TiO₂ Nanotubes. *Catal Lett.* 121: 165-171.
- Yoong L.S.,Chong, F.K., Duta B.K. 2009. Development of Copper-Doped TiO₂ Photocatalyst for Hydrogen Production Under Visible Light. *Energy XXX*, 1-10.
- Yu Y., Wu H.H., Zhu B.L., Wang S.R., Huang W.P., Wu S.H., Zhang S.M. 2008. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of F-Doped TiO₂ Nanotubes. *Catal. Lett.* 121:165-171.