

## PENGARUH pH PADA SINTESIS KATALIS Cu-ZnO DENGAN PROSES SOL GEL UNTUK HIDROGENOLISIS GLISEROL

Dona Sulistia Kusuma<sup>1,2</sup>, Bambang Soegijono<sup>2</sup>,  
Rakhman Sarwono<sup>1</sup> dan Kiky C. Sembiring<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Kimia (P2K) - LIPI

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

<sup>2</sup>Pascasarjana Program Studi Ilmu Material, FMIPA - UI

Jl. Salemba Raya No. 4, Jakarta

e-mail: d\_sulistia@yahoo.com

### ABSTRAK

**PENGARUH pH PADA SINTESIS KATALIS Cu-ZnO DENGAN PROSES SOL GEL UNTUK HIDROGENOLISIS GLISEROL.** Pada penelitian ini dibuat katalis Cu-ZnO untuk reaksi hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol dengan proses sol gel dari garam asetat. pH merupakan parameter penting pada proses sol gel pada sintesis nanokatalis Cu-ZnO. Pengaturan pH pada sol sangat berpengaruh pada morfologi dan struktur katalis Cu-ZnO, terlihat dari karakterisasi yang dilakukan dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Difraktogram XRD menunjukkan kristalinitas Cu-ZnO sangat dipengaruhi oleh perlakuan pH, dimana pada pH 7 dan pH 8 struktur Cu-ZnO berbentuk kristalin sedangkan pada pH 9 terlihat amorf. Dari *SEM-EDS* terlihat rasio Cu dan Zn yang berbeda, dimana pada pH 7 dan pH 8, rasio Cu lebih besar dari Zn sedangkan pada pH 9, rasio Zn lebih besar dari Cu yang menunjukkan adanya interaksi yang berubah. Dikonfirmasi oleh analisis *GC-MS*, pada pH 7 dan pH 8 struktur Cu berada di dalam inti material dan dikelilingi oleh Zn, dan sebaliknya pada pH 9 struktur Zn berada di dalam inti dan dikelilingi oleh Cu.

**Kata kunci:** Katalis Cu-ZnO, Sol gel, pH, Kristalinitas

### ABSTRACT

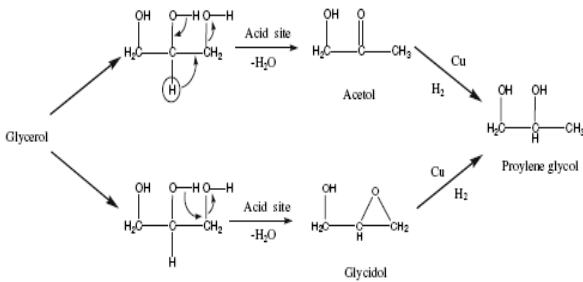
**EFFECT OF pH ON THE SYNTHESIS OF Cu-ZnO CATALYSTS BY SOL GEL PROCESS FOR GLYCEROL HYDROGENOLYSIS.** Cu-ZnO catalyst in this study made for the reaction of glycerol to propylene glycol hydrogenolysis with sol gel process from acetate salts. pH is an important parameter in sol gel process in the synthesis of Cu-ZnO nanocatalyst. pH adjustment of the sol influencing the morphology and structure of Cu-ZnO catalyst, seen from the characterization performed by X-Ray Diffractometer (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). Diffraction spectra showed that the particle size of Cu-ZnO material is strongly influenced by the preparation. Cu-ZnO materials prepared at pH 7 and 8 showed a strong peak, mean the peak is broadening on Cu-ZnO prepared at pH 9. SEM-EDS of Cu and Zn ratios is different, which at pH 7 and 8, the ratio of Cu greater than Zn, while at pH 9, the ratio of Zn is higher than Cu which shows the interaction that changes the structure of the material in the presence of pH treatment. Confirmed by GC-MS analysis, at pH 7 and 8 the structure of Cu is in the core material and surrounded by Zn, and vice versa at pH 9 the structure of Zn in the nucleus and surrounded by Cu.

**Key words:** Cu-ZnO Catalyst, Sol gel, pH, Crystallinity

### PENDAHULUAN

Pengolahan limbah gliserol menjadi bahan baku polimer, salah satunya adalah propilen glikol. Proses hidrogenolisis gliserol menjadi propandiol terdiri dari dua tahap, tahap pertama yaitu reaksi dehidrasi dari gliserol menjadi aseton atau glisidol dengan adanya sisi asam katalis, dan tahap kedua yaitu reaksi hidrogenasi dengan katalis logam yang menghasilkan propilen glikol [1-3].

Katalis asam padat bifungsi merupakan katalis yang dipakai untuk reaksi 2 tahap, dimana katalis memiliki sisi asam disamping memiliki sisi logam untuk bereaksi. Katalis bifungsi ini memiliki peran penting terhadap konversi produk dan berpengaruh dalam selektivitas reaksi [1]. Mekanisme reaksi hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol dapat di gambarkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme reaksi hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol [2]

Beberapa penelitian mengenai hidrogenolisis gliserol banyak menggunakan katalis Pt, Ru, Rh, Cu dan Pd yang berpenyangga. Beberapa contoh katalis yang digunakan dalam hidrogenolisis gliserol adalah Ru/C, Ru/alumina, Pd/C, Pt/C, Pd/C, Raney nickel, Cu, Cu-Cr, Ni/C, dan Ni/silica-alumina [3]. Tembaga (Cu) merupakan salah satu katalis yang baik untuk reaksi hidrogenasi. Logam Cu merupakan katalis hidrogenasi yang selektif pada hidrogenolisis gliserol untuk pemutusan rantai C-O tanpa memutuskan ikatan rantai C-C untuk mendapatkan propilen glikol. Karenanya katalis Cu untuk proses ini lebih baik dibanding katalis logam transisi lainnya. Di samping itu katalis berbasis Cu tidak memerlukan katalis tambahan dan dapat digunakan untuk proses pada tekanan rendah [1-2]

Penelitian tentang hidrogenolisis gliserol dengan katalis Cu-ZnO yang telah dilakukan adalah dengan preparasi dengan metode kopresipitasi. Garam nitrat dari Cu dan Zn yang direaksikan dengan urea [2] atau sodium karbonat [1]. Untuk katalis asam padat, metode preparasi katalis bisa dilakukan dengan mikroemulsi, impregnasi dan sol-gel. Metode yang sering digunakan selain kopresipitasi adalah metode impregnasi Cu pada penyangga Zn. Kelemahan dari metode ini adalah penyebaran logam Cu yang tidak merata sehingga konversinya kurang optimum.

Metode sol gel merupakan salah satu metode sintesis katalis asam padat yang banyak digunakan untuk sintesis katalis padat yaitu metode berbasis larutan melalui tahap hidrolisis dan kondensasi untuk membentuk jaringan molekul makro tiga dimensi. Setelah pelarut dipisahkan dari gel, struktur produk masih menyerupai struktur induknya sehingga sifat dan karakteristiknya bisa diatur dengan pengaturan saat gelatasi [5]. Dengan metode sol gel, akan dihasilkan material katalis berukuran nano dengan penyebaran logam yang merata dengan luas permukaan spesifik yang besar. Keunggulan lain dari metode ini adalah proses dapat dilakukan pada suhu dan tekanan yang tidak terlalu tinggi, sehingga lebih ekonomis dan mudah untuk diperbesar skalanya untuk keperluan industri [4,6].

Dengan metode preparasi sol gel, ukuran material yang diharapkan adalah pada ukuran nano, dimana nano katalis sangat penting dalam sintesis yang efisien dari senyawa aktif, khususnya dalam produksi kimia [6-8].

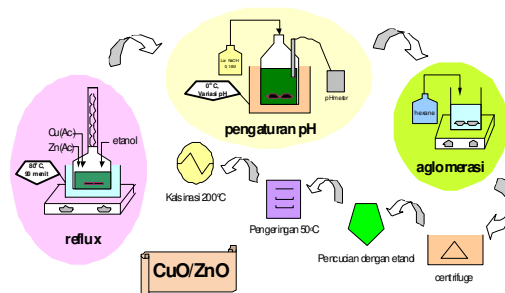
Pada penelitian ini akan digunakan metode sol gel dari gram asetatnya untuk sintesis katalis Cu/Zn, dimana paduan material Zn dan Cu dicampurkan bersama menggunakan etanol sebagai pelarutnya (*solvent based sol gel*) dimana garam asetat Zn dan Cu larut di dalamnya setelah proses pemanasan dengan refluks. Salah satu parameter penting dalam preparasi sol gel adalah pengaturan pH [8]. Perbedaan struktur karena pengaruh pH akan dipelajari hubungannya terhadap aktivitasnya untuk hidrogenolisis gliserol.

## METODE PERCOBAAN

### Preparasi Katalis

Material Cu-ZnO dibuat dengan proses sol gel, dengan rasio mol Cu terhadap Zn adalah 1 : 1.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dalam etanol membentuk larutan 0,1M. Larutan tersebut dipanaskan dan diaduk pada suhu 80 °C dengan refluks selama 90 menit untuk homogenisasi ion dalam larutan. Larutan yang berbentuk sol kemudian didinginkan dalam suhu ruang dan dimasukkan dalam penangas es. Sol kemudian diatur pHnya dengan larutan NaOH 0,14M (dengan pelarut etanol) pada variasi pH 7, pH 8 dan pH 9.

Pengaturan pH dilakukan secara perlahan dalam kondisi dingin untuk mencegah aglomerasi yang terlalu cepat. Setelah pH tercapai, sol kemudian ditambahkan dengan 600 mL heksana untuk agregasi dan pengendapan CuO-ZnO. Kemudian disentrifugasi untuk pemisahan dari filtrat dan dilakukan pencucian 2 kali dengan etanol. Material kemudian dipanaskan pada 50 °C semalaman dilanjutkan dengan kalsinasi pada 200 °C selama 2 jam. CuO-ZnO ini kemudian direduksi dengan hidrogen pada 350 °C selama 2 jam untuk menjadikan katalis CuO-ZnO. Secara skematis, preparasi tersebut dapat di lihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Preparasi katalis

### Karakterisasi

Karakterisasi hasil material dilakukan dengan beberapa peralatan. Difraktogram diukur dengan *X-Ray Diffractometer* (XRD) Philips PW 3710/40 kV dengan radiasi Co ( $\lambda = 1,7889\text{nm}$ ). Morfologi permukaan material diukur dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) JSM-5310LV dengan tegangan 35kV dan

analisis unturnya oleh *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

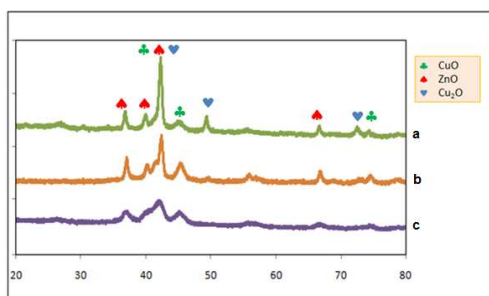
### Aktivitas Katalitik

Pengukuran aktivitas katalitik Cu-ZnO dengan variasi pH dilakukan pada proses hidrogenolisis gliserol. Proses hidrogenolisis dilakukan dalam *autoclave stainless steel* dengan 2 gram gliserol dalam 8 mL air (20% gliserol) menggunakan 6% katalis Cu-ZnO. Sebelum proses, terlebih dilakukan *flushing* dengan hidrogen kemudian tekanan dinaikkan hingga 20 bar. Suhu proses pada 200 °C selama 16 jam. Reaktan dan produk dianalisis dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Konversi dihitung sebagai perbandingan gliserol yang bereaksi terhadap gliserol awal, *yield* sebagai perbandingan produk aseton, glisidol serta propilen glikol terhadap gliserol yang bereaksi sedangkan selektivitas sebagai perbandingan propilen glikol yang terbentuk terhadap gliserol yang bereaksi.

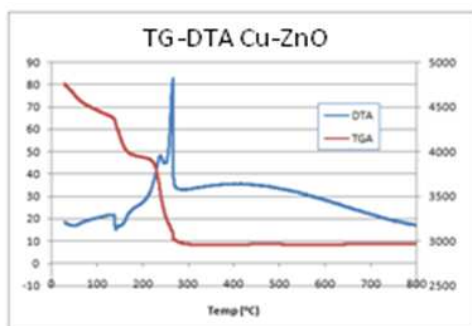
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Difraktogram sinar-X pada Gambar 3 adalah gabungan CuO-ZnO pada pH 7, pH 8 dan pH 9. Dari difraktogram tersebut terlihat penurunan kristalinitas CuO-ZnO mulai di pH 9, yang terlihat dari landainya puncak yang mengindikasikan keteraturan struktur kristalnya yang menurun.

Pada pH 7, terbentuk tiga fasa kristal ZnO pada 36,81°, 39,98° dan 42,29°. Sedangkan CuO pada 41,31°, 45,68° dan 72,49°, dan Cu<sub>2</sub>O pada 42,29° 49,34°,



**Gambar 3.** Spektra difraksi Cu-ZnO pada (a) pH 7 (b) pH 8 dan (c) pH 9



**Gambar 4.** Grafik TG/DTA CuO-ZnO pada pH 7

dan 72,41°. Terjadi tumpang tindih puncak dari ketiga fasa pada sekitar 42° sehingga intensitas pada puncak tersebut terlihat menonjol.

Pada pH 8, fasa Cu<sub>2</sub>O mulai menghilang, terlihat dari tidak adanya puncak di 49,34° dan 72,41°. Fasa Cu<sub>2</sub>O benar-benar tidak tampak pada pH 9 dan setelahnya. Pada pH 9 dan setelahnya, kristalinitas ZnO dan CuO juga terlihat menurun drastis, ditunjukkan dengan puncak yang terlihat landai.

Pengaruh suhu pada CuO-ZnO dianalisis dengan TG/DTA seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Dari hasil pengujian TG/DTA pada CuO-ZnO didapat bahwa perubahan fasa akan sempurna terjadi pada temperatur sekitar 260 °C. Perubahan berat pertama merupakan hilangnya molekul air yang terkandung dalam struktur kristal. Sedangkan perubahan berat kedua yang signifikan diindikasikan adalah pembentukan fasa ZnO serta perubahan fasa Cu<sub>2</sub>O menjadi CuO. Ketika dilakukan kalsinasi CuO-ZnO pada suhu 200 °C, maka pada pH 7 dan pH 8, fasa Cu<sub>2</sub>O belum sempurna bertransformasi menjadi fasa CuO. Sedangkan pada pH 9 dan setelahnya, penambahan NaOH memberikan penyediaan gugus hidroksil untuk mempermudah oksidasi ketika dilakukan kalsinasi. Dengan demikian pada pH 9, fasa Cu<sub>2</sub>O telah terkonversi menjadi CuO.

Analisis morfologi material CuO-ZnO dianalisis dengan SEM seperti ditunjukkan pada Gambar 5.

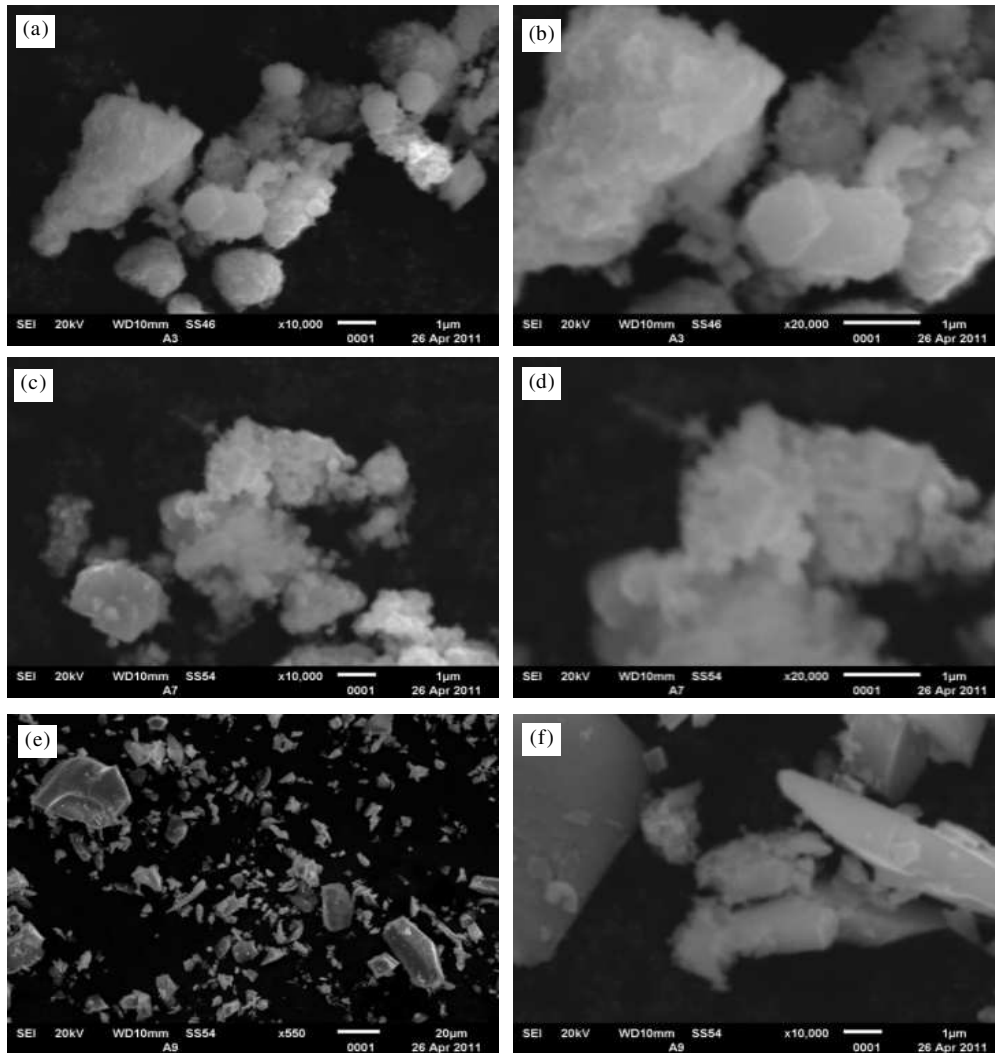
Dari hasil analisis morfologi material CuO-ZnO seperti pada Gambar 5 terlihat bahwa pada pH 7 dan pH 8 terlihat struktur kristal yang halus berukuran kecil. Namun tidak demikian dengan CuO-ZnO pada pH 9. Pada pH 9 terlihat partikel yang kasar dan berukuran besar. Pada perbesaran 550 kali, partikel Cu-ZnO pada pH 9 terlihat keras dengan ukuran yang tidak merata. Struktur kristal pada pH 7 dan pH 8 yang halus dengan sebaran ukuran partikel yang merata ini kemungkinan pengamatan kristalinitas yang baik pada difraktogramnya. Sedangkan struktur kristal pada pH 9 yang terlihat seperti pecahan kaca dengan ukuran tidak merata ini kemungkinan pengamatan kristalinitas yang menurun pada difraktogram.

Perbandingan persen massa Cu dan Zn dianalisis dengan EDS, seperti terlihat pada Tabel 1. Pada pH 7 terlihat perbandingan persen massa Cu : Zn = 2,2 : 1 tidak berbeda jauh dengan pH 8, yaitu massa Cu : Zn = 2,46 : 1. Namun pada pH 9, rasio berbalik dengan Zn lebih besar dari Cu yaitu Cu : Zn = 1 : 2,71.

Dikaji dari rasio awal material penyusunnya yaitu Cu : Zn = 1 : 1, maka pada pH 7 dan pH 8, rendahnya rasio Zn yang terbentuk mengindikasikan belum sempurnanya konversi Zn asetat menjadi ZnO, yang

**Tabel 1.** Persen atom pada analisis EDS dan rasio Cu:Zn pada CuO-ZnO dengan perlakuan pH

pH	C	O	Cu	Zn	% Cu	% Zn
7	42,3	35,3	15,4	6,9	2,2	1
8	38,1	44,6	12,2	5,0	2,5	1
9	25,2	35,2	10,7	28,9	1	2,7



**Gambar 5.** Morfologi CuO-ZnO dengan SEM (a) pH 7 perbesaran 10000x (b) pH 7 perbesaran 20000x (c) pH 8 perbesaran 10000x (d) pH 8 perbesaran 20000x (e) pH 9 perbesaran 550x dan (f) pH 9 perbesaran 10000x

kemungkinan diakibatkan kurangnya NaOH sebagai penyuplai ion Na untuk menggantikan posisi ion Zn pada Zn asetat. Karena kurangnya ion Na untuk menggantikan Zn, maka Zn masih dalam fasa garam asetatnya, dan ketika dilakukan pencucian dengan etanol, maka Zn asetat akan larut dan keluar dari endapan material CuO-ZnO.

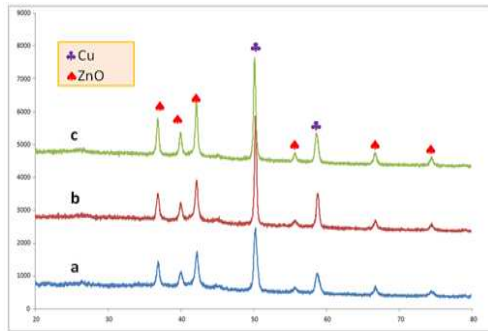
Kecenderung ion Na untuk terlebih dulu menggantikan ion Cu daripada ion Zn dijelaskan dengan memahami mekanisme reaksi pada proses pembentukan sol dan pengaturan pH. Pada proses ini dilakukan penambahan NaOH yang bertujuan untuk tergantikannya ion Zn dan Cu oleh ion Na menjadi Na asetat. Beda potensial antara ion Na dengan ion Cu lebih tinggi dari beda potensial antara ion Na dengan ion Zn, sehingga pada pH 7 dan pH 8, ion Na lebih dahulu menggantikan ion Cu.

Pada pH 9, persentase Zn yang terbentuk berbalik lebih besar dari persentase Cu, hal ini kemungkinan disebabkan penambahan NaOH yang berlebih membuat

rusaknya kristalinitas ZnO dan CuO sehingga strukturnya mendekati amorf. Maka menarik dikaji lebih dalam interaksi fasa CuO dan ZnO dalam perlakuan pH tertentu.

Kemungkinannya adalah pada pH 9, ion Zn lebih mudah untuk ditukar oleh ion Na daripada ion Cu karena pada deret volta, unsur logam dengan potensial elektrode lebih negatif ditempatkan di bagian kiri, sedangkan unsur dengan potensial elektrode yang lebih positif ditempatkan di bagian kanan. Dimana semakin ke kiri kedudukan suatu logam dalam deret tersebut, maka logam semakin reaktif (semakin mudah melepas elektron) dan merupakan logam reduktor yang semakin kuat (semakin mudah mengalami oksidasi). Posisi Zn pada deret volta terletak di sebelah kiri dibandingkan Cu, sehingga ion Zn lebih dahulu digantikan oleh ion Na dibandingkan ion Cu.

Setelah proses kalsinasi, dilakukan proses reduksi untuk mendapatkan fasa Cu sebagai sisi aktif logam untuk



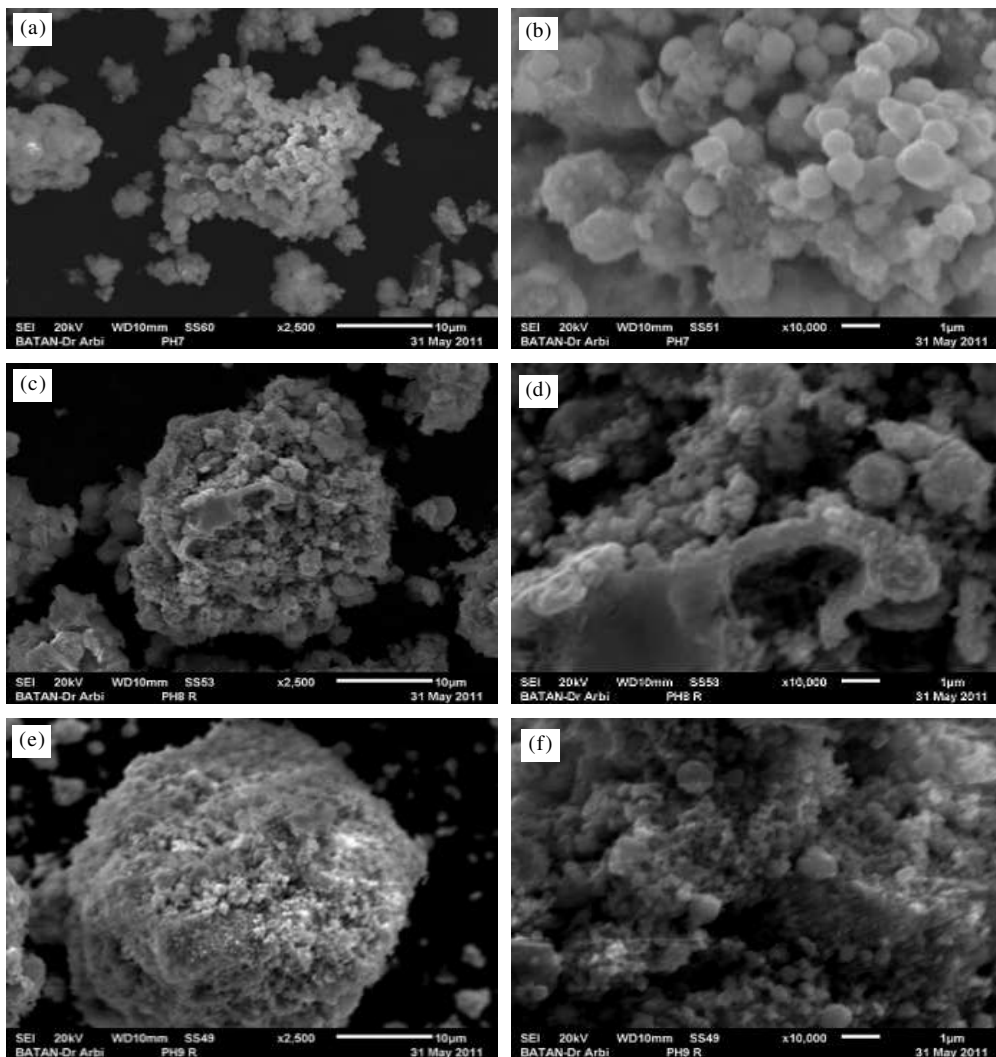
**Gambar 6.** Difraktogram Cu-ZnO pada (a) pH 7, (b) pH 8, dan (c) pH 9

reaksi hidrogenasi. Difraktogram dari material Cu-ZnO pada pH tersebut terlihat pada Gambar 6.

Dari Gambar 6 terlihat bahwa prekursor CuO-ZnO yang berbeda memberikan hasil fasa yang sama setelah melalui tahap reduksi dengan gas hidrogen. Setelah proses reduksi, terbentuk fasa Cu

yang menggantikan fasa CuO, yang dikonfirmasi oleh puncak pada 50,2 dan 58,64 serta hilangnya puncak 72,56° dan turunnya intensitas gabungan dengan fasa ZnO di 42,29°. Sedangkan fasa ZnO tetap dan tidak bereaksi, yang dikonfirmasi oleh puncak pada 36,81°, 39,98°, dan 42,29°. Kesamaan puncak material Cu-ZnO dari ketiga perlakuan pH ini disebabkan proses reduksi mengubah baik fasa CuO serta Cu<sub>2</sub>O menjadi fasa Cu sehingga hanya ZnO dan Cu yang terdeteksi pada difraktogramnya.

Dari morfologinya Gambar 7, terlihat material Cu-ZnO pada pH 7 memiliki keteraturan yang homogen sedangkan pada pH 8 dan pH 9 mulai rusak keteraturannya. Namun pada pH 9, material tidak terlihat amorf seperti ketika belum mengalami proses reduksi, yang dikonfirmasi oleh difraktogramnya yang menunjukkan kristalinitas yang tidak jauh berbeda dengan fasa Cu-ZnO pH 7 dan pH 8. Tabel 2. menunjukkan hasil analisis EDS.



**Gambar 7.** Morfologi Cu-ZnO dengan SEM (a) pH 7 perbesaran 2500x (b) pH 7 perbesaran 10000x (c) pH 8 perbesaran 2500x (d) pH 8 perbesaran 10000x (e) pH 9 perbesaran 2500x (f) pH 9 perbesaran 10000x

**Tabel 2.** Persen atom pada analisis EDS dan rasio Cu : Zn pada Cu-ZnO dengan perlakuan pH

pH	C	O	Cu	Zn	% Cu	% Zn
7R	26,0	32,0	32,3	9,7	3,3	1
8R	15,4	34,1	27,1	23,3	1,2	1
9R	22,6	41,1	14,5	21,8	1	1,5

**Tabel 3.** Konversi gliserol menjadi propilen glikol

pH	Gliserol	Glisidol	Asetol	Prop glikol	Konv (%)	Yield (%)	Selektivitas (%)
7	95,9	0,2	0,3	0,6	4,1	28,5	15,2
8	92,8	0,3	1,1	2,7	7,2	56,7	37,6
9	96,5	0,1	0,3	1,3	3,5	49,4	36,6

Katalis yang telah disintesis kemudian digunakan untuk mengkatalisis reaksi hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol. Unjuk kerja katalis ditampilkan pada Tabel 3.

Hasil proses hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol dengan GC-MS ditunjukkan oleh Tabel 3. Aktivitas tertinggi dicapai menggunakan katalis Cu-ZnO pada pH 8 dengan konversi 7,18 % dan selektivitas 37,6 %. Sintesis katalis dengan pengaturan pH berpengaruh pada konversi dan peningkatan selektivitas katalis. Berdasarkan alur reaksi yang bisa dilihat pada Gambar 1, konversi ditentukan oleh tahap dehidrasi gliserol yang dikatalisis oleh ZnO. Pada pH 7, konversi yang rendah kemungkinan disebabkan oleh persentase ZnO yang jauh lebih sedikit dibanding Cu, sehingga reaksi dehidrasi gliserol yang dikatalisis oleh sisi asam ZnO juga lebih rendah. Pada pH 8, rasio Cu:Zn mendekati 1 : 1, dimana reaksi dari kedua tahapan reaksi berjalan lebih optimal. Sedangkan pada pH 9, meskipun persentase ZnO lebih tinggi, tetapi konversi gliserol lebih rendah daripada pH 8. Ukuran katalis seperti terlihat pada analisis SEM menunjukkan bahwa ukuran katalis pada pH 9 lebih besar daripada pH 8 serta strukturnya yang amorf kemungkinan mempengaruhi unjuk kerja katalis.

## KESIMPULAN

Pengaturan pH pada proses sol gel pada sintesis katalis Cu-ZnO sangat berpengaruh pada struktur material katalis. Dari difraktogram terlihat pada pH 9, kristalinitas CuO-ZnO menurun drastis dengan lebarnya puncak pada fasa CuO dan ZnO. Namun sebaliknya, dengan bertambahnya NaOH yang ditambahkan untuk pengaturan pH tersebut menaikkan konversi fasa CuO dan ZnO yang terbentuk dengan mempermudah proses oksidasi. Setelah reduksi, seluruh fasa CuO dan Cu<sub>2</sub>O terkonversi menjadi fasa Cu, sehingga tidak berbeda struktur kristalnya pada perlakuan pH. Morfologi material yang terlihat dengan SEM juga mendukung konfirmasi turunnya kristalinitas pada pH 9. Studi pengaruh pH terhadap karakterisasi material Cu-ZnO ini merupakan tahap awal screening katalis untuk optimasi proses hidrogenolisis gliserol menjadi propilen glikol.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. M. BALARAJU, V. REKHA, P.S. SAI PRASAD, R.B.N. PRASAD, and N. LINGAIAH, *Catalysis Letters*, **126**, (2008) 119-124
- [2]. S. WANG and H. LIU, *Catalysis Letters*, **117** (1-2) (2007)
- [3]. M.A. DASARI, P. KIATSIMKUL, W.R. SUTTERLIN, and G.J. SUPPES, *Applied Catalysis: A:General*, **281** (2005) 225-231
- [4]. J. BAO, Z. LIU, Y. ZHANG, and N. TSUBAKI, *Catalysis Communications*, **9** (2007) 913-918
- [5]. J.B. MILLER, H. HSIEH, B.H. HOWARD, and E. BROIMAN, *Thin Solid Films*, (2010)
- [6]. Y. GUO, W. MEYER-ZAIKA, M. MUHLER, S. VUKOJEVIC, and M. EPPLE, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **23** (2006) 4774-4781
- [7]. D.M. FERNANDES, R. SILVA, A.A.W. HECHENLEITNER, and E. RADOVANOVIC, *Materials Chemistry and Physics*, **115** (2009) 110-115
- [8]. S. RANI, POONAMSURI, P.K. SHISHODIA, and R.M. MEHRA, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **82** (2008) 1639-1645