

PENGARUH MORFOLOGI TiO₂ DAN DOPANT PLATINA TERHADAP PRODUKSI HIDROGEN DARI AIR DENGAN METODE FOTOKATALISIS

Indar Kustiningsih^{1,2}, Hilda Mareta², Dian Mustofa², Slamet¹
dan Widodo Wahyu Purwanto¹

¹Departemen Teknik Kimia, FT-UI
Kampus Baru UI, Depok 16424

²Jurusan Teknik Kimia, FT-Universitas Sultan Ageng Tirtayasa,
Jl. Jenderal Sudirman Km. 3, Cilegon 42435
e-mail: slamet@che.ui.ac.id

ABSTRAK

PENGARUH MORFOLOGI TiO₂ DAN DOPANT PLATINA TERHADAP PRODUKSI HIDROGEN DARI AIR DENGAN METODE FOTOKATALISIS. Pengaruh morfologi TiO₂ dan *dopant* Pt terhadap produksi hidrogen telah dievaluasi. Produksi TiO₂ *nanotubes* (TiO₂ NT) dilakukan dengan menggunakan kombinasi sonikasi dan *hydrothermal treatment*, sedangkan *dopant* Pt dideposisi ke permukaan TiO₂ NT dengan metode fotodeposisi. Sebagai pembanding adalah TiO₂ Degussa P25 nanopartikel. Sonikasi dilakukan di *ultrasonic cleaner* selama 60 menit dilanjutkan dengan proses hidrotermal di dalam *autoclave* selama 12 jam pada suhu 130 °C. Karakterisasi katalis dilakukan dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *X-Ray Powder Diffractometer (XRD)*, *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)* dan *Brunauer-Emmet-Teller (BET)*. Produksi hidrogen dilakukan dalam reaktor yang terbuat dari *pyrex*, dengan argon dialirkan secara kontinyu. *Sacrificial agent* yang digunakan adalah metanol. Dari hasil *SEM* menunjukkan morfologi katalis yang dihasilkan memiliki morfologi *nanotubes*. Penambahan *dopant* Pt pada TiO₂ NT dapat meningkatkan produksi hidrogen sebanyak 18 kali dibandingkan dengan tanpa menggunakan *dopant* Pt.

Kata kunci : TiO₂ *nanotubes*, Platina, Hidrogen, Fotokatalisis

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF TiO₂ MORPHOLOGY AND DOPED Pt ON HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER WITH PHOTOCATALYTIC METHOD. The influence of TiO₂ morphology and doped Pt on hydrogen production has been investigated. TiO₂ *nanotubes* (TiO₂ NT) were obtained by using combination of sonication and hydrothermal methods. Pt was doped on the surface of TiO₂ NT by using photo-deposition method. TiO₂ Degussa P25 nanoparticle was employed as comparison. Sonication was performed using ultrasonic cleaner for 60 min then followed by hydrothermal treatment in a teflon lined stainless steel autoclave for 12 hours at 13 °C. TiO₂ *nanotubes* were characterized by means of X-Ray Powder Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS) and Brunauer-Emmet-Teller (BET) technique. A *pyrex* reactor was employed to conduct hydrogen production while methanol was used as *sacrificial agent*. The result shows by using Pt/TiO₂ NT increased hydrogen production about 18 times than that of TiO₂ NT without Pt doped.

Key words : TiO₂ *nanotubes*, Platina, Hydrogen, Photocatalytic

PENDAHULUAN

Hidrogen merupakan sumber bahan bakar yang dapat digunakan sebagai alternatif pengganti bahan bakar yang ada saat ini. Bahan bakar hidrogen dapat diproduksi dari sumber energi yang dapat diperbaharui. Menurut data yang ada, kontribusi energi terbarukan hanya berkisar sekitar 5% untuk memproduksi hidrogen terutama melalui metode elektrolisis air, sementara sekitar

95% lainnya, produksi hidrogen banyak diperoleh dari bahan bakar fosil [1]

Produksi hidrogen menggunakan proses *photocatalytic water splitting* merupakan salah satu metode yang potensial untuk memperoleh energi bersih dan terbarukan dari sumber air yang melimpah menggunakan energi matahari. TiO₂ merupakan

fotokatalis yang banyak digunakan untuk *water splitting* dibandingkan semikonduktor lain, karena memiliki aktifitas fotokatalis dan stabilitas fotokimia yang tinggi serta harganya yang relatif murah [2,3]. Disamping itu, TiO_2 juga memenuhi persyaratan khusus untuk *water splitting*, yaitu memiliki posisi pita konduksi dan pita valensi tertentu agar dapat terjadi pembentukan hidrogen dan oksigen dari air secara spontan, yaitu sebesar 1,23 eV [4].

Beberapa metode untuk meningkatkan *water splitting* dari TiO_2 , diantaranya adalah memodifikasi fotokatalis TiO_2 dengan membentuk morfologi seperti *nanomaterial (nanofiber, nanotube, nanowires)*, *metal loading*, *metal ion doping*, *dye sensitization*, *composite semiconductor*, *anion doping* dan *metal ion implantation*. Selain itu beberapa peneliti mempelajari pengaruh penambahan *sacrificial reagent* dan garam-garam karbonat untuk menghambat rekombinasi elektron dengan cepat atau *hole pairs* dan *backward reactions* [1]. Akan tetapi *water splitting* menggunakan katalis TiO_2 masih memiliki efisiensi yang rendah. Hal ini disebabkan masih tingginya proses rekombinasi antara *hole* dan elektron tereksitasi baik di *bulk* maupun permukaan katalis.

Untuk meningkatkan produksi hidrogen dapat dilakukan beberapa modifikasi, diantaranya modifikasi morfologi TiO_2 untuk meningkatkan luas permukaan dan modifikasi menggunakan *dopant* logam untuk mengurangi rekombinasi. Beberapa modifikasi morfologi TiO_2 yang telah dikembangkan oleh para peneliti diantaranya adalah *nanotubes*, *nanowires*, *nanofiber*, *nanorods* dan beberapa bentuk lain [5]. Diantara bentuk nano material yang telah disebutkan *nanotubes* merupakan morfologi yang memiliki beberapa keunggulan, diantaranya memiliki luas permukaan yang jauh lebih tinggi, kemampuan *ion exchange* dan aktifitas fotokatalis yang tinggi untuk berbagai aplikasi [4].

Sintesis TiO_2 NT dapat dilakukan beberapa metode, diantaranya *sol gel* [6], metode *templatte* [7], *electrochemical anodic oxidation* [8] dan *hydrothermal* [6, 9-11]. Diantara beberapa metode tersebut, metode *hydrothermal* merupakan metode yang paling mudah dibandingkan yang lain. Kelemahan metode ini salah satunya membutuhkan waktu reaksi yang lama. Beberapa peneliti memodifikasi metode ini untuk mempersingkat waktu reaksi, salah satunya dengan kombinasi sonikasi dan *hydrothermal* [12,13]. Untuk mengurangi rekombinasi *hole* dan elektron tereksitasi digunakan *dopant* logam. *Dopant* Pt merupakan *dopant* logam paling efektif untuk produksi hidrogen karena menjadi pusat aktif untuk reduksi air dengan menjerat elektron yang tereksitasi [14,15]. Untuk meningkatkan performa fotokatalitik dengan *dopant* Pt, beberapa peneliti memberikan perhatian khusus terhadap struktur TiO_2 untuk menghasilkan distribusi *dopant* Pt yang homogen [16-18], diantaranya dengan menyediakan TiO_2 dengan *surface area* yang tinggi.

Pada penelitian ini untuk meningkatkan produksi hidrogen dilakukan sintesis Pt/TiO_2 NT. Sintesis TiO_2 *nanotubes* dilakukan menggunakan metode sonikasi hidrotermal, sedangkan metode untuk *dopant* Pt menggunakan metode fotodeposisi. Sebagai pembanding dilakukan pula sintesis Pt/TiO_2 P25 nanopartikel.

METODE PERCOBAAN

Proses pembuatan TiO_2 NT dengan menggunakan metode yang telah digunakan sebelumnya yaitu kombinasi sonikasi dan *hydrothermal*. 2 gram TiO_2 P-25 Degussa dicampur dengan 100 mL larutan NaOH 10 M, dilanjutkan dengan proses sonikasi menggunakan *ultrasonic bath* selama 1 jam. Kemudian dimasukkan ke dalam *autoclave* pada suhu 130 °C selama 12 jam. Sampel yang dihasilkan kemudian dicuci dengan larutan HCl 0,2 N sampai pH 2. Pencucian kemudian dilanjutkan dengan air sampai pH 6 hingga pH 7. Tahap berikutnya adalah pengeringan di dalam *atmospheric furnace* pada suhu 150 °C. Untuk *dopant* Pt dilakukan dengan metode fotodeposisi di larutan metanol dengan *loading* Pt sebesar 0,5 % berat. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada suhu 500 °C selama 1 jam.

Karakterisasi fasa yang dihasilkan menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* Philips PW 1710 *Diffractionmeter Ni-filtered Cu K α radiation ($\lambda = 0,154056$)* yang beroperasi pada 40 kV dan 30 mA. Jarak *scanning* $2\theta = 5^\circ$ hingga 60° dengan *step size* = $0,01^\circ$ dan *time per step* = 1,0 detik. Karakterisasi morfologi menggunakan *SEM JEOL JSM-6390A* yang dilengkapi dengan *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)*. Untuk mengukur luas permukaan spesifik *BET* menggunakan *Quantachrome Autosorb-6*, untuk mendapatkan luas permukaan spesifik *BET* (S_{BET}), yang ditentukan dengan metode *multipoint BET* menggunakan data absorpsi N_2 pada tekanan relatif (P/P_0) dari 0,05 hingga 0,3 sebanyak 7 titik. Untuk mengukur energi *band gap* sampel digunakan *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)* SHIMADZU 2450.

Uji aktifitas fotokatalitik TiO_2 *nanotubes* dilakukan untuk produksi hidrogen di sebuah reaktor yang terbuat dari *pyrex* yang dilengkapi 6 buah lampu *UV black light (10 Watt)*. Sejumlah sampel ditambahkan ke larutan metanol dengan konsentrasi metanol sebesar 20 %. *Loading* katalis yang digunakan sebesar 1 g/L. Untuk menjaga homogenitas katalis TiO_2 *nanotubes* di dalam reaktor digunakan pengaduk magnetik. Untuk menghilangkan nitrogen dan oksigen serta gas lain, dilakukan *purging* menggunakan gas argon. Selama proses reaksi gas argon secara kontinyu dimasukkan ke dalam reaktor dengan kecepatan tertentu. Aliran gas keluar dari reaktor dimasukkan ke dalam *Gas Chromatography (GC)* untuk diukur hidrogen yang terbentuk. *GC* yang digunakan Shimadzu GC 8A yang dilengkapi dengan *Thermal Conductivity Detector*

(TCD) dan sebuah kolom *stainless steel* dengan *Molecular Sieve*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Uji *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

TiO_2 NT yang dihasilkan dari proses kombinasi sonikasi dan *hydrothermal* dilanjutkan dengan proses fotodeposisi Pt di larutan metanol. Untuk mengetahui

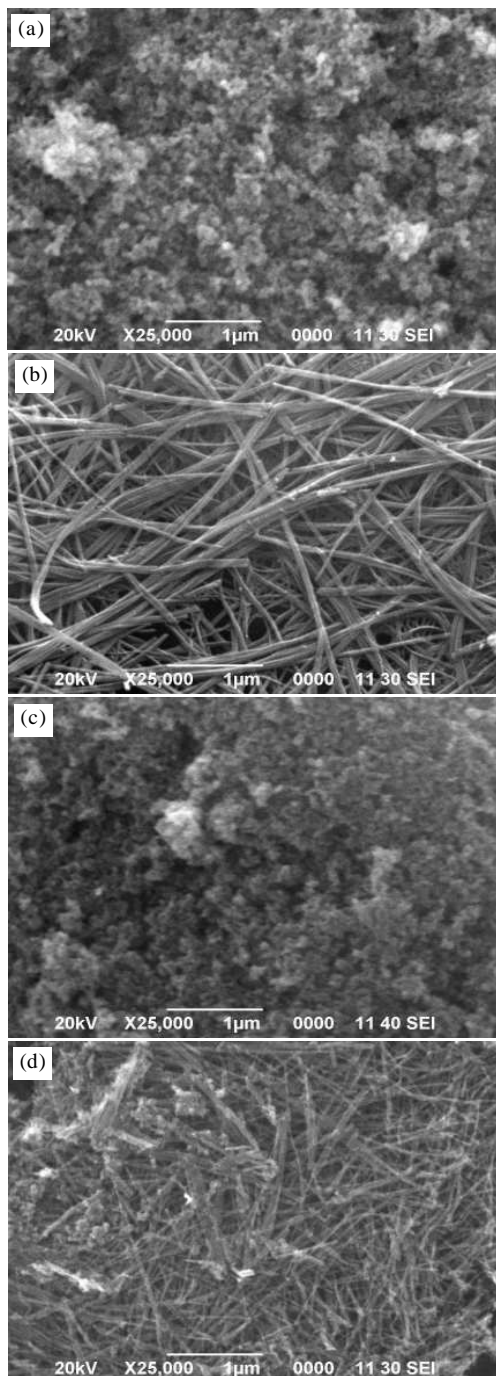
pengaruh deposisi Pt terhadap morfologi TiO_2 NT maka dilakukan pengujian *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)*. Untuk perbandingan morfologi *nanotubes* dengan nanopartikel, pada penelitian ini telah diuji juga TiO_2 P25 dan Pt/ TiO_2 P25. Hasil analisis *SEM-EDS* pada TiO_2 P25, Pt/ TiO_2 P25, TiO_2 NT dan Pt/ TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 1.

Gambar 1(a) merupakan hasil analisis *SEM* TiO_2 P25. Terlihat jelas bahwa TiO_2 P25 merupakan nanopartikel dengan bentuk granular. Gambar 2(b) merupakan hasil analisis TiO_2 setelah proses kombinasi sonikasi dan *hydrothermal* yang dilanjutkan dengan proses pencucian. Dapat dilihat dengan jelas bahwa TiO_2 hasil proses tersebut memiliki morfologi *nanotubes*. Gambar 1(c) dan Gambar 1(d) merupakan hasil analisis *SEM* TiO_2 P25 dan TiO_2 NT setelah proses fotodeposisi Pt. Dapat dilihat setelah proses fotodeposisi ada sedikit perubahan terhadap morfologi baik nanopartikel maupun *nanotubes*. Pada Pt/ TiO_2 P25 terlihat ukuran butiran menjadi lebih kecil dibandingkan dengan perkursor TiO_2 P25, sedangkan pada Pt/ TiO_2 P25 terlihat morfologi *nanotubes* menjadi lebih mengecil dan terlihat tidak halus lagi. *Dopant* Pt pada TiO_2 *nanotubes* dengan proses *fotodeposisi* tidak menyebabkan kerusakan terhadap morfologi *nanotubes* [19].

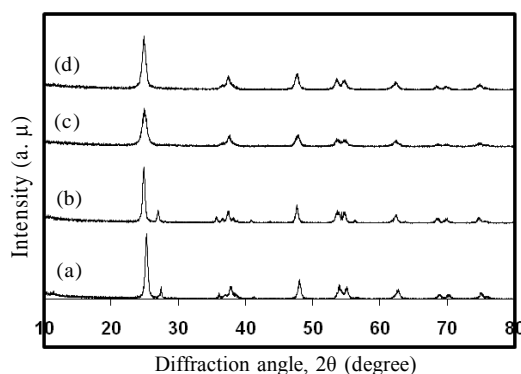
Untuk mengetahui penyebaran Pt pada katalis TiO_2 *nanotubes* maupun TiO_2 P25 nanopartikel dilakukan pengujian *mapping* pada analisis *SEM*. Dari Hasil pengujian *mapping* diperoleh penyebaran *dopant* Pt cukup merata baik pada katalis Pt/ TiO_2 NT maupun Pt/ TiO_2 P25. Untuk mengetahui persentase massa *dopant* Pt untuk kedua katalis tersebut dilakukan analisis *EDS*. Hasil analisis *EDS* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis *EDS* pada katalis Pt/ TiO_2 dan Pt/ TiO_2 NT

Unsur	% massa	
	Pt/ TiO_2 P25	Pt/ TiO_2 NT
Ti	50.72	36.35
O	49.05	62.70
Pt	0.22	0.22



Gambar 1. Hasil Analisis *SEM* (a) TiO_2 Degussa P25, (b) TiO_2 *nanotubes*, (c) Pt/ TiO_2 P25 dan (d) Pt/ TiO_2 *nanotubes*



Gambar 2. Hasil analisis *XRD* katalis (a). TiO_2 (b). Pt/ TiO_2 (c). TiO_2 NT dan (d). Pt/ TiO_2 NT

Dari Tabel 1 dapat dilihat Pt yang terdeposisi pada katalis Pt/TiO₂ dan Pt/TiO₂NT memiliki persentase yang sama, yaitu sebesar 0,22 persen. Hal ini menunjukkan bahwa dengan proses fotodeposisi tidak semua Pt dapat terdeposisi sempurna ke permukaan katalis Pt/TiO₂ dan Pt/TiO₂NT.

Hasil Analisis X-Ray Diffractometer

Untuk mengetahui fasa Kristal katalis Pt/TiO₂ dan Pt/TiO₂NT yang dihasilkan maka dilakukan analisis XRD. Untuk perbandingan juga dilakukan pengujian XRD pada katalis TiO₂ P25 dan TiO₂ NT. Hasil analisis keempat katalis tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.

Dari Gambar 2. dapat dilihat TiO₂ NT memiliki fasa kristal anatase, tidak tampak adanya kristal rutile baik pada katalis TiO₂NT maupun katalis Pt/ TiO₂NT. Akan tetapi TiO₂NT memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan dengan TiO₂P25. Pada katalis Pt/TiO₂NT terlihat peak yang terbentuk memiliki puncak yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂NT. Hal ini mengindikasikan dengan penambahan dopant Pt dapat meningkatkan kristalinitas katalis TiO₂NT. Akan tetapi hal ini tidak berlaku untuk katalis TiO₂ P25. Penambahan dopant Pt menyebabkan ketinggian puncak puncak kristal menjadi lebih kecil. Fasa rutile masih tetap terlihat pada katalis Pt/TiO₂ P25. Perhitungan ukuran kristal dilakukan menggunakan metode scherrer [20]. Hasil perhitungan masing-masing katalis dapat dilihat pada Tabel 2.

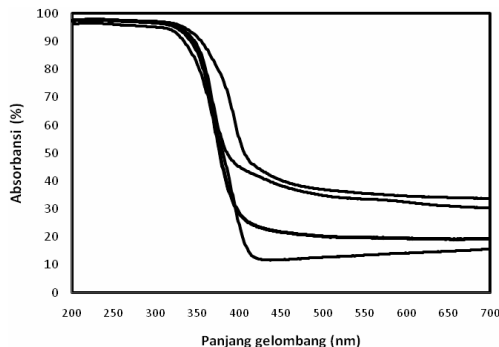
Fasa kristal TiO₂NT setelah kalsinasi 500 °C tidak terbentuk fasa anatase [21]. Kristal anatase terbentuk setelah kalsinasi antara suhu 400 °C hingga 600 °C, akan tetapi struktur nanotubes menjadi rusak [22]. Fasa TiO₂ NT sebagian besar anatase tetapi terbentuk rutile dalam jumlah yang sedikit [23]. Beberapa penelitian memperoleh TiO₂ NT dengan fasa anatase tanpa merusak morfologi nanotubes dan tidak terbentuk rutile dengan metode pembuatan anodic oxidation [24] dan metode sol gel [25].

Hasil Analisis BET dan DRS

Katalis yang di analisis luas permukaannya adalah TiO₂ P25 dan TiO₂ nanotubes sebelum di kalsinasi. Hasil analisis BET masing-masing sebesar 54 m²/g dan 259 m²/g. Dari hasil analisis BET terlihat jelas

Tabel 2. Ukuran kristal katalis hasil perhitungan dengan metode scherrer

Katalis	Ukuran kristal, (nm)
TiO ₂ P25	18
TiO ₂ NT	9
Pt/TiO ₂ P25	20
Pt/TiO ₂ NT	13



Gambar 3. Hasil analisis UV-Vis Spektrum katalis (a). TiO₂P25, (b) TiO₂NT, (c) Pt/TiO₂P25 dan (d). Pt/ TiO₂NT,

Tabel 3. Hasil perhitungan energi band gap dari analisis UV-Vis DRS

Katalis	Band gap (eV)
TiO ₂ P25	3.05
TiO ₂ NT	3.02
Pt/TiO ₂ P25	2.81
Pt/ TiO ₂ NT	2.97

morfologi nanotubes memberikan luas permukaan yang jauh lebih besar dibandingkan dengan luas permukaan nanopartikel

Untuk mengetahui pengaruh penambahan dopant Pt terhadap energi band gap katalis TiO₂P25 dan TiO₂NT maka dilakukan pengujian UV-Vis. Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 3.

Dari Gambar 3 dapat dilihat dengan penambahan dopant Pt dapat meningkatkan absorbansi terhadap sinar tampak dengan panjang gelombang berkisar antara 411nm hingga 442 nm. Penyerapan sinar tampak yang terbaik dihasilkan oleh katalis Pt/TiO₂P25. Dari pola UV-Vis DRS tersebut dapat pula digunakan untuk menghitung band gap dari katalis yang dihasilkan. Hasil perhitungan energi band gap masing-masing katalis dapat dilihat pada Tabel 3.

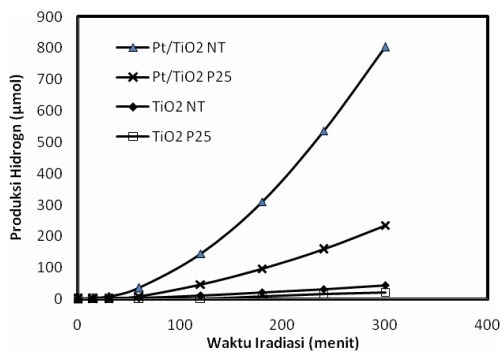
Dari Tabel 3 dapat dilihat dengan mengubah bentuk nanopartikel ke bentuk nanotubes tidak mengubah besarnya energi band gap secara signifikan, walaupun absorbansi terhadap sinar tampak meningkat. Akan tetapi dengan menambahkan dopant Pt baik pada TiO₂ nanopartikel maupun TiO₂ nanotubes dapat menurunkan energi band gap.

Aktifitas Katalis pada Produksi Hidrogen

Pada tahap ini dilakukan pengujian aktivitas fotokatalis antara TiO₂P25, TiO₂NT, Pt/ TiO₂P25 dan Pt/TiO₂NT dalam memproduksi hidrogen dari air. Sumber energi foton yang digunakan adalah 6 buah lampu UV 10 watt. Metanol digunakan sebagai sacrificial agent dengan konsentrasi sebesar 20%. Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 4.

Dari Gambar 4 terlihat morfologi TiO₂ mempunyai peranan penting terhadap produksi hidrogen. Dengan menggunakan TiO₂ morfologi *nanotubes*, hidrogen yang terbentuk menjadi dua kali lebih besar dibandingkan dengan katalis TiO₂ nanopartikel, meskipun katalis TiO₂ NT memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan TiO₂ P25 nanopartikel. Hal ini juga terlihat pada katalis dengan *dopant* Pt. Produksi hidrogen katalis Pt/TiO₂ NT jauh lebih besar dibandingkan dengan katalis Pt/TiO₂ P25. Pengujian produksi hidrogen menggunakan katalis Au/TiO₂ dengan *sacrificial agent* etanol. Kristalinitas TiO₂ pada katalis Au/TiO₂ sangat berpengaruh terhadap produksi hidrogen. TiO₂ dengan fasa *anatase* dapat memproduksi hidrogen 100 kali lebih besar dibandingkan dengan fasa *rutile*. Pada penelitian ini TiO₂ yang digunakan memiliki fasa *anatase*, akan tetapi kristalinitas untuk katalis TiO₂ P25 dan TiO₂ NT baik yang dengan *dopant* maupun tidak memiliki kristalinitas yang berbeda.

Gambar 4 menunjukkan *dopant* platina mampu meningkatkan produksi hidrogen, baik itu bagi TiO₂ degussa P-25 maupun TiO₂ NT. Setelah lima jam pengujian dengan menggunakan iradiasi lampu *ultraviolet*, fotokatalis TiO₂ NT *dopant* Pt dapat menghasilkan hidrogen hingga 803 µmol atau sebesar 18 kali lebih banyak dibandingkan fotokatalis TiO₂ NT yang hanya mampu menghasilkan hidrogen sebesar 44 µmol. Sedangkan pada fotokatalis TiO₂ degussa P-25 *dopant* Pt dapat menghasilkan hidrogen hingga 234 µmol atau sebesar 10 kali lebih banyak dibandingkan fotokatalis TiO₂ degussa P-25 yang hanya mampu menghasilkan hidrogen sebesar 22 µmol. Terlihat bahwa *dopant* Pt di katalis dengan morfologi *nanotubes* dapat meningkatkan produksi hidrogen sangat signifikan. Jika dilihat hasil karakterisasi EDX di Tabel 1, Pt yang terdeposisi di katalis TiO₂ NT maupun TiO₂ P25 sama, yaitu 0,22%, kemungkinan penyebab perbedaan aktifitas kedua katalis ini adalah penyebaran *dopant* Pt di katalis TiO₂ *nanotubes* jauh lebih baik dibandingkan dengan penyebaran di katalis TiO₂ nanopartikel. Hal ini sesuai hasil penelitian yang dilakukan peneliti sebelumnya bahwa *dopant* Pt akan meningkatkan produksi hidrogen yang jauh lebih signifikan ketika di *dopant* pada katalis



Gambar 4. Pengaruh *dopant* Platina terhadap kinerja TiO₂ dalam produksi hidrogen dari air pada lampu Ultra Violet

TiO₂ yang memiliki kristalinitas dan miliki luas permukaan yang tinggi [27].

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dibuat Pt/TiO₂ *nanotubes* tanpa merusak morfologi *nanotubes*. *Dopant* Pt yang terdeposisi ke permukaan TiO₂ *nanotubes* sebesar 0,22%. Dengan penambahan *dopant* Pt dapat meningkatkan kristalinitas TiO₂ *nanotubes* yang signifikan, dan dapat meningkatkan absorpsi terhadap sinar tampak. Morfologi TiO₂ memiliki peranan yang penting terhadap aktifitas *dopant* Pt. *Dopant* Pt pada katalis TiO₂ dengan morfologi *nanotubes* jauh lebih baik dibandingkan dengan Pt/TiO₂ nanopartikel. Dengan menggunakan Pt/TiO₂ NT dapat meningkatkan produksi hidrogen 18 kali lebih banyak dibandingkan dengan TiO₂ *nanotubes*. Sedangkan Pt/TiO₂ P25 hanya meningkatkan produksi hidrogen sebesar 10 kali dibandingkan TiO₂ P25.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Indonesia melalui penelitian Hibah Pasca Sarjana (No Kontrak 1721/H2.R12.3/PPM.00Penelitian/2010) atas kontribusi financial dan kerjasamanya dalam penyelenggaraan penelitian ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. M. NI, K.H. LEUNG, Y.C. LEUNG DENNIS, K. SUMATHY, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **11** (2007) 401-425
- [2]. C.M. LIN, S.K. YEN. *Mater. Sci. Eng.*, **C 26** (2006) 54
- [3]. A.M. CARICATO, M. MARTINO, R. RELLA, F. ROMANO, J. SPADAVECCHIA, T. TUNNO, D. VALERINI, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6471
- [4]. H.H. OU, S.L. LO, *Sep Purif Technol.*, **58** (2007) 179-191
- [5]. O. CARP, C.L. HUIJMAN, A. RELLER, *Prod. Solid. State Chem.*, **32** (2004) 33-177
- [6]. T. KASUGA, M. HIRAMATSU, A. HOSON, T. SEKINO, K. NIIHARA, *Langmuir*, **14** (1998) 3160-3163
- [7]. J.H. LEE, I.C. LEU, M.C. HSU, Y.W. CHUNG, M.H. HON, *J. Phys. Chem.*, **B 109** (2005) 13056-13059
- [8]. H. TSUCHIYA, J.M. MACAK, L. TAVEIRA, E. BALAUR, A. GHICOV, K. SIROTA, P. SCHMUKI, *Electrochem. Commun.*, **7** (2005) 576-580
- [9]. S. ZHANG, W. LI, Z. JIN, J. YANG, J. ZHANG, Z. DU, Z. ZHANG, *J. Solid State Chem.*, **11** (2004) 1365-1371
- [10]. A. THORNE, A. KRUTH, D. TUNSTALL, J.T.S. IRVINE, W. ZHOU, *J. Phys. Chem.*, **11** (2004) 1365-1371

- [11]. C.C. TSAI, J.N. NIAN, H. TENG, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006) 1898-1902
- [12]. Y. MA, Y. LIN, X. XIAN, X. ZHOU, X. LI, *Materials Research Bulletin*, (2006) 237-243
- [13]. I. KUSTININGSIH, SLAMET, S. BEI, W.W. PURWANTO, *Prosiding ISSEEP Yogyakarta, Indonesia*, (2009)
- [14]. G.R. BAMWENDA. S. TSUBOTA, T. NAKAMURA, M. HARUTA, *J. Photochem Photobiol.*, **A89** (1995) 177-189
- [15]. Y.Z. YANG, C.H. CHANG, H. IDRIS, *Appl. Catal. B Environ.*, **67** (2006) 217-222
- [16]. D.W. JING, Y.J. YANG, L.J. GUO, *Chem. Phys. Lett.*, **415** (2005) 74-78
- [17]. T. SREETHAWONG, S. YOSHIKAWA, *Int. J. Hydrogen Energy*, **6** (2005) 661-668
- [18]. T. SREETHAWONG, S. YOSHIKAWA, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31** (2006) 786-796
- [19]. S.H. CHIEN, Y.C. LIOU and M.C. KUO, *Synthetic Metals*, **152** (2005) 333-336
- [20]. H. WELLER, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 41-53
- [21]. Y. SUZUKI, S. YOSHIKAWA, *J. Mater. Res.*, **19** (2004) 982
- [22]. A.R. ARMSTRONG. G. ARMSTRONG, J. CANALES, P.G. BRUCE, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 2286
- [23]. S.K. MOHAPATRA, M. MISRA, V.K. MAHAJAN, K.S. RAJA, *Journal of Catalysis*, **246** (2007) 362-369
- [24]. X. QUAN, D.G. YANG, X.L. RUAN, H.M. ZHAO, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 994-999
- [25]. H. IMAI, Y TAKEI, K. SHIMIZU, M. MATSUDA, H. HIRASHIMA, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 2971-2973
- [26]. M. MURDOCH, G.I.N. WATERHOUSE, M.A. NADEEM, J.B. METSON, M.A. KEANE, R.F. HOWE, J. LIORCA AND H. IDRIS, *Nature Chemistry*, **3** (2011) 489-492
- [27]. W. SUN, S. ZHANG, Z. LIU, C. WANG, Z. MAO, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 1112-1117