



TUGAS AKHIR – TL184834

**REVIEW: PENGARUH PENAMBAHAN MASSA CuO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK SEMIKONDUKTOR
UNTUK KONVERSI CO₂ MENJADI METANOL**

**FADEL OMAR
NRP. 0251164000056**

**Dosen Pembimbing
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.**

**DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020**



TUGAS AKHIR – TL 184834

**REVIEW: PENGARUH PENAMBAHAN MASSA CuO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK
SEMIKONDUKTOR UNTUK KONVERSI CO₂ MENJADI
METANOL**

FADEL OMAR
NRP. 02511640000056

Dosen Pembimbing
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT – TL 184834

**REVIEW: EFFECT OF CuO MASS ADDITION TO THE
PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF
SEMICONDUCTORS FOR CO₂ CONVERSION TO
METHANOL**

FADEL OMAR
NRP. 02511640000056

Supervisor
Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING DEPARTMENT
Faculty of Industrial Technology and System Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2020

(This page is intentionally left blank)

**REVIEW: PENGARUH PENAMBAHAN MASSA CuO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK
SEMIKONDUKTOR UNTUK KONVERSI CO₂ MENJADI
METANOL**

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Program Studi S-1 Departemen Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

FADEL OMAR

NRP 02511640000056

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D. (Pembimbing I)
2. Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T. (Pembimbing II)



SURABAYA
April 2020

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**REVIEW: PENGARUH PENAMBAHAN MASSA CuO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALITIK
SEMIKONDUKTOR UNTUK KONVERSI CO₂ MENJADI
METANOL**

Nama : FADEL OMAR
NRP : 0251164000056
Departemen : Teknik Material dan Metalurgi
Pembimbing I : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Pembimbing II : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

Abstrak

Peningkatan kadar gas CO₂ di atmosfer menyebabkan banyak kerugian pada kehidupan manusia. Salah satu solusi untuk mengurangi jumlah CO₂ adalah dengan mengonversi gas CO₂ menjadi metanol menggunakan proses fotokatalitik. CuO yang mempunyai respon dan kemampuan serap yang tinggi terhadap cahaya tampak karena memiliki celah pita sebesar 1,2 eV sering diaplikasikan sebagai fotokatalis. Tujuan dari paper review ini adalah menganalisis pengaruh penambahan CuO terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor lainnya seperti ZnO, NaTaO₃, TiO₂, InVO₄, dan graphene untuk konversi CO₂ menjadi metanol. Penambahan CuO pada semikonduktor lainnya dengan jumlah sebesar 2-5 wt% CuO dapat meningkatkan sifat fotokatalitik dari semikonduktor tersebut, seperti menurunkan celah pita energi, terjadinya red shift pada absorption edge, menekan rekombinasi pasangan elektron-hole, serta meningkatkan jumlah produksi metanol. Akan tetapi, saat penambahan CuO berlebih akan menurunkan sifat fotokatalitik semikonduktor karena CuO menutupi permukaan aktif dari semikonduktor lainnya. CuO/NaTaO₃ menghasilkan metanol tertinggi dengan jumlah sebesar 1302.22 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$ disebabkan karena nanopartikel CuO tersebar merata pada permukaan NaTaO₃ dan NaTaO₃ memiliki struktur perovskite sehingga elektron menjadi lebih aktif.

Kata Kunci: CuO, CO₂, fotokatalis, semikonduktor, metanol

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

REVIEW: EFFECT OF CuO MASS ADDITION TO THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS FOR CO₂ CONVERSION TO METHANOL

Student Name : Fadel Omar
NRP : 0251164000056
Department : Material and Metallurgical Engineering
Supervisor : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Co-Supervisor : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

Abstract

Increased levels of CO₂ gas in the atmosphere cause many problems to human life. One solution to reduce the amount of CO₂ is to convert it to methanol using a photocatalytic process. CuO which has a high response and absorption ability to visible light because it has a band gap of 1.2 eV is often applied as a photocatalyst. The purpose of this review paper is to analyze the effect of adding CuO to the photocatalytic properties of other semiconductors such as ZnO, NaTaO₃, TiO₂, InVO₄, and graphene for the conversion of CO₂ to methanol. Addition of CuO to other semiconductors with 2 to 5 wt% CuO can improve the photocatalytic properties of the semiconductor, such as decreasing the band gap energy, red shift on the absorption edge, suppressing recombination of electron and hole pairs, and increasing the amount of methanol production. However, when adding excess CuO will reduce the photocatalytic properties of the semiconductor because CuO covers the active surface of other semiconductors. CuO/NaTaO₃ produced the highest methanol with an amount of 1302.22 $\mu\text{mol.g.cat}^{-1}\text{h}^{-1}$ because CuO nanoparticles were spread evenly to the surface of NaTaO₃ and NaTaO₃ has perovskite structure so that electrons become more active.

Keywords: CuO, CO₂, photocatalyst, semiconductor, methanol

(This page is intentionally left blank)

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis ucapkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa berkat rahmat dan karunia-Nya paper review Tugas Akhir dapat terlaksanakan dengan baik dan dapat selesai tepat pada waktunya. Tujuan dari penyusunan Laporan Tugas Akhir adalah untuk memenuhi salah satu syarat akademis yang wajib dipenuhi dalam kuliah program studi Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS, Surabaya.

Terselesaikannya Laporan Tugas Akhir tidak luput dari bantuan, motivasi serta partisipasi dari semua pihak, untuk itu pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

1. Tuhan Yang Maha Esa yang selalu menjadi sumber perlindungan dan kekuatan bagi penulis dalam melaksanakan penyusunan Tugas Akhir.
2. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D. dan Bapak Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T., selaku dosen pembimbing Tugas Akhir atas bimbingannya selama pelaksanaan dan penyusunan Laporan Tugas Akhir.
3. Orang tua, kakak, dan teman-teman sekalian yang selalu mendukung serta memberikan doa selama penyusunan laporan Tugas Akhir.

Penulis menyadari penyusunan laporan ini masih jauh dari kesempurnaan. Untuk itu, penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca. Semoga laporan ini dapat berguna bagi penulis dan semua pihak yang terkait.

Surabaya, 08 April 2020

Penulis



Fadel Omar

(02511640000056)

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xix
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Batasan <i>Review</i>	2
1.4 Tujuan <i>Review</i>	3
1.5 Manfaat <i>Review</i>	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 <i>Copper</i>	5
2.2 Cupric Oxide (CuO) dan Cuprous Oxide (Cu ₂ O).....	6
2.3 <i>Sodium Tantalate</i> (NaTaO ₃)	9
2.4 Metode Sintesis Fotokatalis	12
2.4.1 Hidrotermal	12
2.4.2 Solvotermal	13
2.4.3 <i>Microwave Assisted</i>	14
2.4.4 Sol-gel	16
2.4.5 <i>Electrochemical Deposition</i>	17
2.4.6 <i>Impregnation</i>	18
2.4.7 Presipitasi	19
2.5 Semikonduktor.....	19
2.6 Fotokatalis.....	20
2.6.1 Definisi Fotokatalis	20
2.6.2 Reaksi Fotokatalis	21
2.6.3 Aplikasi Fotokatalis.....	22
2.7 Metanol	26

2.8	Perhitungan Celah Pita Energi	27
BAB III METODOLOGI		
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Data Hasil.....	35
4.1.1	Nanokomposit CuO/ZnO.....	35
4.1.2	Nanokomposit CuO/NaTaO ₃	42
4.1.3	Nanokomposit CuO/TiO ₂	53
4.1.4	Nanokomposit CuO/InVO ₄	74
4.1.5	Nanokomposit CuO/rGO.....	77
4.2	Pembahasan.....	84
4.3	Kritik	92
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan	95
5.2	Saran	95
DAFTAR PUSTAKA		97
LAMPIRAN		103
UCAPAN TERIMA KASIH		107
BIODATA PENULIS		109

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Bongkahan <i>Copper</i>	5
Gambar 2.2	Struktur kristal sel unit CuO monoklinik	7
Gambar 2.3	Struktur kristal sel unit Cu ₂ O kubik	8
Gambar 2.4	Celah pita energi dan posisi pita semikonduktor tipe-n.....	10
Gambar 2.5	Struktur kristal <i>orthorhombic perovskite</i> NaTaO ₃	11
Gambar 2.6	Struktur kristal NaTaO ₃ mode (a) <i>polyhedron cubic</i> dan (b) <i>polyhedron orthorhombic</i>	12
Gambar 2.7	<i>Autoclave</i>	13
Gambar 2.8	Skema efek pemanasan menggunakan metode a) solvothermal konvensional b) <i>microwave-assisted solvothermal</i>	15
Gambar 2.9	<i>Ionic Conduction</i> dan <i>Dipolar Polarization</i> pada kondisi <i>microwave</i>	16
Gambar 2.10	Alur metode sol-gel	17
Gambar 2.11	Skema teknik elektrodosisasi.....	18
Gambar 2.12	Energi pita dari konduktor, semikonduktor dan isolator	19
Gambar 2.13	Diagram skematik mekanisme fotokatalis.....	21
Gambar 2.14	Reaksi fotokatalis pada pemisahan air.....	24
Gambar 2.15	Proses fotoreduksi CO ₂	25
Gambar 2.16	Contoh plot Tauc dari analisis UV-vis	30
Gambar 3.1	Diagram Alir Pembahasan Jurnal	32
Gambar 4.1	Hasil XRD dari (a)ZnO, ZC1, ZC2, ZC3, dan ZC4; (b) Pergeseran sudut difraksi Bragg dari Cu/ZnO; (c) ZC3 setelah reduksi CO ₂	36
Gambar 4.2	Spektra UV-vis dari ZnO dan komposit CuO/ZnO (ZC1-ZC4).....	37
Gambar 4.3	(a-c) Hasil FE-SEM dari ZnO, ZC3, dan ZC4; (d-f) Hasil EDX dari ZnO, ZC3, dan ZC4; (g) FE-SEM dari ZC3 setelah reduksi CO ₂	38

Gambar 4.4	(a) Hasil TEM, (b) Hasil SAED, dan (c-d) HRTEM dari p-CuO/n-ZnO <i>nano-heterojunction</i> pada ZC3	39
Gambar 4.5	(a) Hasil TEM, (b) Hasil SAED, dan (c-d) HRTEM dari p-CuO/n-ZnO <i>nano-heterojunction</i> pada ZC3 setelah reaksi.....	39
Gambar 4.6	Hasil spektra PL dari ZnO dan komposit CuO/ZnO	40
Gambar 4.7	Tingkat hasil metanol yang dihasilkan masing-masing material.....	41
Gambar 4.8	Mekanisme reduksi CO ₂ dengan material CuO-p/ZnO-n.....	42
Gambar 4.9	Hasil SEM <i>nanocubes</i> CuO/NaTaO ₃ (a) 2M NaTaO ₃ ;(b) 1wt% NaTaO ₃ ; (c) 2wt% NaTaO ₃ ; (d) 5wt% NaTaO ₃	43
Gambar 4.10	Hasil XRD dari komposit CuO/NaTaO ₃ dengan variasi penambahan CuO	43
Gambar 4.11	(a) Spektra UV-vis CuO/NaTaO ₃ ; (b) Hasil EDX CuO/NaTaO ₃ ; (c) Hasil metanol dan aseton dari proses fotokatalitik	44
Gambar 4.12	Mekanisme reaksi fotokatalitik CuO/NaTaO ₃	46
Gambar 4.13	Hasil XRD dari NaTaO ₃ murni dan CNTO.....	48
Gambar 4.14	Hasil SEM dari: (a-b)NaTaO ₃ murni ; (c) 2wt% CNTO; (d) 5wt% CNTO; (e) 7wt% CNTO; (f) 10wt% CNTO	49
Gambar 4.15	(a) Hasil TEM 5wt% CNTO; (b) Hasil HRTEM 5wt% CNTO	50
Gambar 4.16	UV-vis <i>diffuse reflectance spectra</i> dari NaTaO ₃ dan CNTO.....	51
Gambar 4.17	(a) Mekanisme proses reaksi fotokatalitik CuO/NaTaO ₃ ; (b) Produksi metanol dari CNTO dengan variasi jumlah penambahan CuO pada NaTaO ₃	52
Gambar 4.18	Hasil PL dari NaTaO ₃ murni dan 5wt% CNTO	53

Gambar 4.19	Hasil SEM dan EDX katalis CuO/TiO ₂ : (a) 1% CuO/TiO ₂ , (b) 5% CuO/TiO ₂ , (c) 10% CuO/TiO ₂	54
Gambar 4.20	Hasil XRD (a) TiO ₂ -P25, (b) 1% CuO/TiO ₂ , (c) 3% CuO/TiO ₂ , (d) 5% CuO/TiO ₂ , (d ⁷) reduced-5% CuO/TiO ₂ , (e) 10% CuO/TiO ₂	55
Gambar 4.21	Spektra DRS dari (a) TiO ₂ -P25, (b) 0.5% CuO/TiO ₂ , (c) 1% CuO/TiO ₂ , (d) 3% CuO/TiO ₂ , (e) 5% CuO/TiO ₂ , dan (f) 10% CuO/TiO ₂	56
Gambar 4.22	Jumlah produksi metanol berdasarkan (a) waktu reaksi dan (b) persentasi jumlah Cu.....	58
Gambar 4.23	Hasil pengujian XRD dari: (a) TiO ₂ -P25,(b-e) CuO/TiO ₂ dengan penambahan 1,3,5, dan 7 wt% CuO	59
Gambar 4.24	(a) Spektra UV-vis TiO ₂ -P25 dan CuO/TiO ₂ ; (b) Metanol dan etanol yang dihasilkan.	60
Gambar 4.25	Posisi pita energi TiO ₂ , CuO, dan arah transfer elektron.....	61
Gambar 4.26	Hasil XRD dari TiO ₂ , CuO, dan komposit CuO/TiO ₂	63
Gambar 4.27	UV <i>diffuse reflectance spectra</i> (DRS) dari katalis dengan (a) <i>Reflectance</i> sebagai fungsi terhadap gelombang dan (b) Fungsi Kubelka-Munk sebagai fungsi terhadap gelombang.	64
Gambar 4.28	Hasil SEM dari (a) TiO ₂ , (b) 1% CuO/TiO ₂ , (c) 3% CuO/TiO ₂ , (d) 5% CuO/TiO ₂ (e) 7% CuO/TiO ₂ , (f) 10% CuO/TiO ₂ , (g) EDS dari 3% CuO/TiO ₂	65
Gambar 4.29	Hasil TEM dari (a) TiO ₂ dan (b) 3% CuO/TiO ₂	65
Gambar 4.30	(a)Produksi metanol dari katalis TiO ₂ dan CuO/TiO ₂ ; (b) Pengaruh persentasi impregnasi CuO pada TiO ₂ terhadap hasil metanol; (c) Pengaruh <i>recycling</i> terhadap	

produksi metanol dari 3%CuO/TiO ₂ ; (d) Produksi metanol di bawah iradiasi cahaya tampak	67
Gambar 4.31 Mekanisme proses reduksi fotokatalitik CO ₂ dari katalis CuO/TiO ₂	69
Gambar 4.32 Hasil XRD dari komposit CuO/TiO ₂ dengan variasi doping CuO (Tian, dkk., 2013).	71
Gambar 4.33 Hasil SEM dari komposit CuO/TiO ₂	71
Gambar 4.34 (a) Spektra UV-vis komposit CuO/TiO ₂ ; (b) Hasil metanol yang dihasilkan dari CuO/TiO ₂ ; (c) Pengaruh lama waktu penyinaran terhadap hasil metanol	73
Gambar 4.35 (a) Hasil XRD dari InVO ₄ dan CuO/InVO ₄ ; (b) Hasil SEM dari sampel InVO ₄	75
Gambar 4.36 (a) Spektra UV-vis CuO/InVO ₄ ; (b) Produksi metanol InVO ₄ dan CuO/InVO ₄	76
Gambar 4.37 Mekanisme reaksi fotokatalitik CuO/InVO ₄	76
Gambar 4.38 Hasil HRTEM dari (a) komposit rGO/CuO dan (b) komposit rGO/Cu ₂ O	78
Gambar 4.39 Hasil XRD dari nanokomposit rGO/CuO dengan variasi NaOH pada sintesis CuO.	78
Gambar 4.40 Spektra UV-vis dari (a) rGO/CuO14, (b) rGO/CuO18, (c) rGO/CuO116, dan (d) rGO/CuO124	79
Gambar 4.41 (a) Hasil metanol berdasarkan peningkatan konsentrasi mol NaOH; (b) Hasil metanol dari Cu, rGO/CuO116, dan rGO/Cu ₂ O; (c) Hasil metanol dari <i>recycle</i> fotokatalis	81
Gambar 4.42 Skema mekanis fotokatalis konversi CO ₂ menjadi metanol dengan nanokomposit rGO/CuO dibawah iradiasi cahaya tampak.	81
Gambar 4.43 Diagram hasil metanol pada setiap nanokomposit	82

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat dari CuO dan Cu ₂ O	9
Tabel 2.2	Beberapa tipe material fotokatalis	26
Tabel 2.3	Sifat metanol.....	27
Tabel 3.1	Bahan dan metode sintesis komposit.....	34
Tabel 4.1	Sifat fisika-kimia katalis.....	64
Tabel 4.2	Hasil metanol dan Efisiensi Kuantum dari sampel fotokatalis CuO/TiO ₂	68
Tabel 4.3	Pengujian BET pada komposit CuO/TiO ₂	72
Tabel 4.4	Hasil metanol pada material fotokatalis komposit CuO.....	83
Tabel 4.5	Celah Pita Energi sebelum dan setelah penambahan massa CuO.....	84

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penurunan kualitas lingkungan terutama yang disebabkan tingginya kadar karbon dioksida sangat merugikan kehidupan manusia. Peningkatan jumlah industri dan kendaraan bermotor serta kebakaran hutan menyebabkan emisi CO₂ ke atmosfer juga meningkat. Tingginya kadar karbon dioksida di atmosfer akan memantulkan kembali panas dari cahaya matahari sehingga terjadinya pemanasan global. Menurut Harvey dan Gronewold (2019), pada akhir tahun 2019 ini emisi dari kegiatan industri dan pembakaran bahan bakar fosil akan memompa sekitar 36,8 miliar metrik ton karbon dioksida ke atmosfer. Total emisi karbon dari semua aktivitas manusia, termasuk pertanian dan penggunaan lahan, kemungkinan akan mencapai sekitar 43,1 miliar metrik ton. Konversi fotokatalitik CO₂ menjadi bahan bakar seperti metana, metanol, asam format, dan lainnya dengan iradiasi cahaya dapat membantu mengurangi emisi CO₂ ke lingkungan dan dapat memenuhi meningkatnya permintaan energi.

Metanol merupakan bahan kimia dasar yang memiliki senyawa turunan yang dapat dimanfaatkan seperti asam asetat sebagai bahan baku *polyethylene terephthalate* (PET), formaldehid sebagai bahan baku resin dan metilamina sebagai bahan dasar pestisida, surfaktan, dan detergen. Selain sebagai bahan baku turunan, metanol juga dimanfaatkan untuk bahan bakar bersih. Pemanfaatan metanol sebagai bahan bakar bisa sebagai bahan campuran langsung dengan bahan bakar cair atau melalui pemrosesan menjadi olefin, dimetil eter (DME) atau biodiesel. Menurut Kajaste, dkk. (2018) tingkat produksi metanol global sekarang mencapai 95 juta metrik ton per tahun.

Reduksi fotokatalitik CO₂ dengan fotosintesis buatan merupakan solusi yang menjanjikan karena menggunakan sinar matahari yang ada untuk mengubah CO₂ menjadi bahan bakar hidrokarbon dengan cara yang ramah lingkungan. Konversi CO₂

dengan fotokatalis, fotosintesis buatan, elektrokimia, kimia dan biologi tidak hanya mengurangi tingkat CO₂ yang meningkat di lingkungan tetapi juga menghasilkan bahan bakar alternatif dan bahan kimia yang berguna. Hingga saat ini, banyak fotokatalis semikonduktor yang telah digunakan untuk reduksi CO₂ tetapi masih kurang efisien. Inoue, dkk. (1979) untuk pertama kalinya mereduksi CO₂ menjadi bahan kimia berharga menggunakan berbagai bahan katalitik berbasis semikonduktor. Beberapa material fotokatalis seperti TiO₂, logam anorganik kompleks, oksida logam, sulfida logam, komposit berbasis karbon, dan lainnya dengan *co-catalyst/photosensitizer* sudah ada digunakan untuk fotoreduksi CO₂ di bawah iradiasi cahaya. Energi celah pita semikonduktor sangat memengaruhi dalam mengontrol aktivitas fotokatalitik nanomaterial.

Material *copper* atau tembaga pada zaman modern ini sudah banyak dikembangkan sebagai salah satu kandidat fotokatalis. *Copper* baik dalam bentuk nanopartikel Cu dan oksida *copper* dengan sifatnya yang aktif, selektif, stabil, kuat, dan murah sangat memungkinkan untuk diaplikasikan sebagai fotokatalis. Oksida *copper* memiliki celah pita yang sempit yaitu sebesar 2.0-2.6eV pada Cu₂O dan 1.2-1.6 eV pada CuO (Alajlani, dkk., 2018). Hal tersebut, menjadikan fotokatalis berbasis material *copper* dapat menghasilkan produk reaksi fotokatalitik dalam jumlah yang lebih tinggi. Oleh karena itu, *paper review* kali ini akan membahas mengenai pengaruh penambahan material CuO terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk konversi CO₂ menjadi metanol.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan penjelasan latar belakang di atas, dapat diambil rumusan masalah pada *paper review* kali ini yaitu bagaimana pengaruh penambahan massa CuO terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk mengonversi CO₂ menjadi metanol ?.

1.3 Batasan Review

Batasan *review* pada *paper review* kali ini adalah:

1. Review ini tidak membahas pengaruh perbedaan metode sintesis pada komposit fotokatalis.
2. Review ini tidak membahas pengaruh perbedaan sumber cahaya dan media reaksi yang digunakan.
3. Review ini tidak membahas perbedaan dari jenis material yang digunakan sebagai semikonduktor.

1.4 Tujuan Review

Tujuan dari *paper review* ini yaitu menganalisis pengaruh penambahan massa CuO terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk mengonversi CO₂ menjadi metanol.

1.5 Manfaat Review

Paper review ini diharapkan dapat bermanfaat dalam aplikasi bidang *nanomaterial* terutama fotokatalis berbahan CuO yang dapat mengonversi CO₂ menjadi metanol untuk mengatasi permasalahan lingkungan dan krisis energi serta membantu dalam pemilihan material fotokatalis terbaik untuk aplikasi tersebut.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Copper*

Copper atau tembaga adalah logam transisi atau elemen blok-d yang termasuk dalam grup-1B pada tabel periodik bersama dengan Perak (Ag) dan Emas (Au). Konfigurasi elektron dari *copper* adalah $3d^{10}4s^1$. Umumnya *copper* ditemukan di Amerika bagian superior, Gunung Ural di Siberia, Assam and (Singhbhum), negara bagian Jharkhand, India. Bijih penting dari *copper* yaitu Malasit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), Azurit $2(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2)$, Kalkosit atau *Copper Glance* (Cu_2S), *Copper Pyrites* (CuFeS_2) ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_2$) (Mustafa & Alsharif, 2018). *Copper* adalah logam mulia berwarna oranye kecoklatan seperti pada Gambar 2.1 yang telah digunakan oleh manusia setidaknya selama 7.000 tahun. Pada zaman kuno sebelum zaman besi, tembaga dicampur dengan timah untuk membuat perunggu. Perunggu kemudian dibentuk menjadi alat dan senjata. Setiap atom tembaga memiliki 29 elektron yang bermuatan negatif. Jumlah elektron dan proton selalu sama, jadi tembaga memiliki 29 proton bermuatan positif di dalam nukleus dan nomor atomnya juga 29 (Beatty, 2011).



Gambar 2.1 Bongkahan *Copper* (Johanson, 2007)

Cu merupakan logam transisi 3d dan memiliki beberapa sifat fisik dan kimia yang menarik. Material berbasis Cu dapat dikembangkan dan melalui berbagai reaksi karena berbagai tingkat oksidasi yang dapat dilakukan Cu (Cu^0 , Cu^I , Cu^{II} , Cu^{III}) yang

memungkinkan reaktivitas dengan satu dan dua elektron. Dikarenakan karakteristik dan sifat unik dari *copper*, nanokatalis berbasis Cu telah banyak diaplikasikan dalam nanoteknologi, termasuk transformasi organik, katalitik, elektrokatalisis, dan fotokatalis. Tantangan utama dalam pengembangan nanopartikel katalitik adalah menyiapkan bahan nano yang sangat aktif, selektif, stabil, kuat, dan murah.

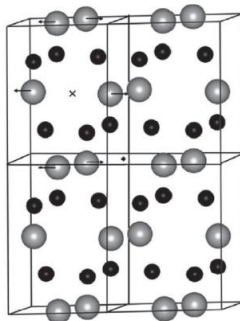
Salah satu cara yang ekonomis untuk membuat nanomaterial berbasis Cu untuk katalisis adalah dengan membentuk beberapa nanopartikel (seperti: Cu, CuO, atau Cu₂O) pada penopang seperti besi oksida, SiO₂, bahan berbasis karbon, atau polimer. Selain itu, titik didih Cu yang tinggi membuatnya kompatibel dengan reaksi kimia temperatur tinggi dan bertekanan tinggi, termasuk reaksi aliran kontinu, reaksi dengan bantuan *microwave*, reaksi fase gas, dan berbagai transformasi organik. Sifat unik tersebut sangat bagus untuk pengembangan sistem katalitik reaktif dan selektif serta menjadikan Cu dan paduannya sebagai logam berharga di masa lalu yang akan terus dimanfaatkan untuk masa depan (Gawande, dkk., 2016).

2.2 *Cupric Oxide (CuO) dan Cuprous Oxide (Cu₂O)*

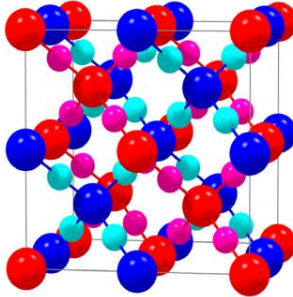
Copper Oxide ada dalam 2 wujud yaitu *cupric oxide* (CuO) dan *cuprous oxide* (Cu₂O), tergantung pada keadaan valensi tembaga. *Copper (II) Oxide* atau Tembaga (II) Oksida adalah senyawa oksida logam transisi yang termasuk semikonduktor tipe-p. CuO memiliki celah pita energi (*band gap*) yang sempit yaitu sebesar 1,2 eV pada fasa ruah (*bulk*). Sifat tersebut membuat CuO dapat diaplikasikan sebagai sel surya, fotodetektor, fotokatalis, dan *field emission displays* (FEDs). Selain harganya yang relatif murah, CuO juga memiliki sifat baik diantaranya absorbansi cahaya yang tinggi, emisi termal yang rendah, tidak beracun, dan proses pembuatannya yang relatif sederhana. Material ini juga memiliki kestabilan dan sifat listrik yang baik. (Sundari, dkk., 2018). Sedangkan, Cuprous Oxide (Cu₂O) adalah logam semikonduktor yang juga tidak beracun dan berbiaya rendah serta

memiliki sumber bahan yang berlimpah. Cu_2O menjadi minat baru dalam berbagai aplikasi teknologi karena sifat optoelektroniknya. Material ini merupakan semikonduktor tipe-p yang terkenal dengan dengan celah pita teoritis sebesar 2,2 eV yang memungkinkan untuk pembuatan sel surya dengan efisiensi tinggi (efisiensi teoritis ~18%). Selain itu, aplikasi yang prospektif dari Cu_2O mencakup industri kimia, biosensor, baterai ion lithium, fotokatalis, *photoluminescence*, optoelektronik dan sensor gas (Sawant, dkk., 2016).

Dari segi struktur kristal, CuO dan Cu_2O memiliki struktur kristal yang berbeda. CuO memiliki struktur kristal monoklinik seperti pada Gambar 2.2. Struktur kristal dari CuO tersebut menunjukkan karakteristik yang menarik seperti superkonduktivitas termal, stabilitas termal, sifat fotovoltaiik, aktivitas antimikroba. (Quirino dkk., 2018). Sedangkan pada Cu_2O mengkristal dalam struktur kubik sederhana yang dapat dilihat sebagai dua *sublattice* yaitu *face-centered cubic* (fcc) dari kation *copper*, dan *body-centered cubic* (bcc) dari anion oksigen. Atom-atom oksigen menempati posisi interstitial tetrahedral relatif terhadap subkisi *copper*, terlihat pada Gambar 2.3 sehingga oksigen dikoordinasikan secara tetrahedral oleh *copper* sedangkan *copper* dikoordinasikan secara linear oleh dua oksigen yang berdekatan (Khorzhavyl & Johansson, 2011).



Gambar 2.2 Struktur kristal sel unit CuO monoklinik (Tiginyanu, dkk., 2011)



Gambar 2.3 Struktur kristal sel unit Cu_2O kubik
(Khorzhavyl & Johansson, 2011)

Oksida tembaga, Cu_2O dan CuO dianggap sebagai material yang cocok untuk elektronik transparan karena keduanya murah dan logam yang mudah ditemukan. Kedua oksida tersebut memiliki sifat yang berbeda, Cu_2O berwarna kuning atau merah dan CuO berwarna coklat gelap atau hitam dalam bentuk film tipis karena perbedaan celah pita dan *disperse extinction coefficient* atau wilayah spektrum inframerah yang terlihat. Celah pita dari film Cu_2O sebesar 2.0-2.6eV sedangkan film CuO sebesar 1.2-1.6eV. Sifat elektrik dari keduanya oksida ini juga berbeda, Cu_2O memiliki resistivitas tinggi (10^2 - $10^6 \Omega \text{ cm}$) sedangkan CuO bersifat lebih konduktif (Alajlani, dkk., 2018). Tabel 2.3 berikut menunjukkan sifat dari CuO .

Tabel 2.1 Sifat dari CuO dan Cu₂O (Zoolfakar, dkk., 2014)

Sifat	CuO	Cu ₂ O
<i>Lattice</i>	Monoklinik	
	a = 4.6837 Å	
	b = 3.4226 Å	Kubik
	c = 5.1288 Å	a = 4.2696 Å
	β = 99.54° α = γ = 90°	
<i>Shortest distance</i>		
<i>Interatomic</i>		
<i>Distances Cu-O</i>	1.95 Å	1.84
<i>Interatomic</i>		
<i>Distance O-O</i>	2.62 Å	3.68
<i>Interatomic</i>		
<i>Distances Cu-Cu</i>	2.90 Å	3.01
<i>Formula Weight</i>	79.57	143.14
<i>Density</i>	6.52 g cm ⁻³	5.75 gcm ⁻³
<i>Melting Point</i>	1201°C	1235°C
<i>Cell Volume</i>	81.08 Å ³	77.833x10 ⁻²⁴ cm ⁻³

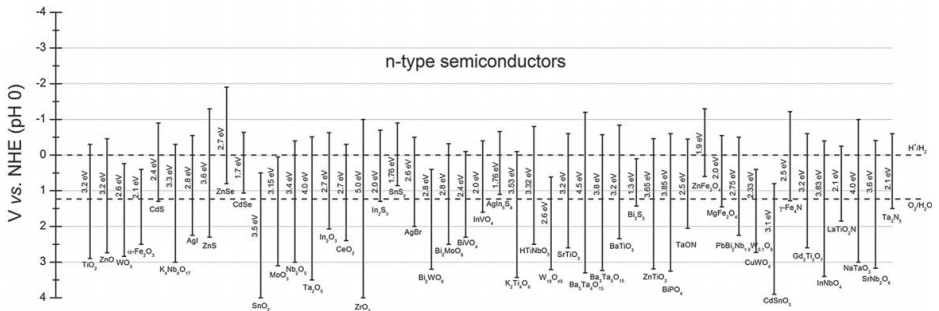
Dalam beberapa tahun terakhir, nanopartikel dari oksida logam transisi menjadi perhatian besar para ilmuwan dan insinyur material karena memiliki sifat berbeda dari material *bulk* yang dapat diaplikasikan di berbagai bidang teknologi. Salah satu oksida logam transisi yang menjadi perhatian adalah *Cupric Oxide* (CuO) karena memiliki sifat yang unik yang berbeda dari oksida logam lainnya. Morfologi dari CuO dapat berbeda tergantung dari proses sintesis yang digunakan. Pemahaman kontrol terhadap morfologi, struktur, dan sifat dari struktur *nanocupric oxide* merupakan hal penting agar dapat mengambil keuntungan dari sifat unik ini (Tran & Nguyen, 2014).

2.3 Sodium Tantalate (NaTaO₃)

NaTaO₃ dengan celah pita energi ~4.07 eV telah diminati untuk terus dikembangkan terutama pada aplikasi fotokatalis



karena memiliki stabilitas yang baik dan aktivitas fotokatalitik yang tinggi. Selain itu, NaTaO₃ dipertimbangan sebagai material utama yang baik untuk perkembangan fotokatalis cahaya tampak. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, NaTaO₃ menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang tinggi dalam degradasi limbah organik, proses pemisahan air, dan mengonversi CO₂ menjadi metanol (Arul & Nithya, 2020). NaTaO₃ memiliki pita konduksi orbit Ta_{5d} yang lebih negatif dibandingkan semikonduktor lainnya seperti TiO₂ dengan orbit Ti_{3d} terlihat pada Gambar 2.4 sehingga memberikannya *driving force* reduksi yang lebih kuat (Xu, dkk., 2018).

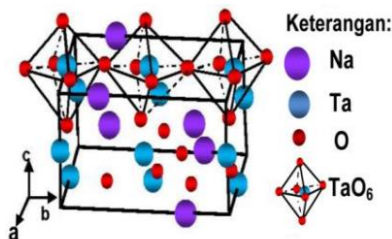


Gambar 2.4 Celah pita energi dan posisi pita semikonduktor tipe-n (Marschall, 2014).

Semikonduktor NaTaO₃ merupakan fotokatalis yang memiliki keunikan struktur kristal berlapis terdiri dari MO₆ (M=Ta) bentuk oktahedral, terletak pada orbital logam d, dan memiliki tingkat energi yang cukup tinggi. NaTaO₃ memiliki sifat ferroelektrik dan struktur kristal *perovskite* (ABO₃) seperti pada Gambar 2.5. Bentuk struktur kristal NaTaO₃ jauh lebih sederhana jika dibandingkan dengan bahan ferroelektrik lainnya. Dari segi penggunaannya, NaTaO₃ sangat praktis karena sifat kimia dan ferroelektrik pada temperatur ruang hingga di atas temperatur ruang. Struktur *sodium tantalate* biasanya berbentuk kubus (*cubic*) seperti pada Gambar 2.6(a) dan persegi panjang (*orthorhombic*)

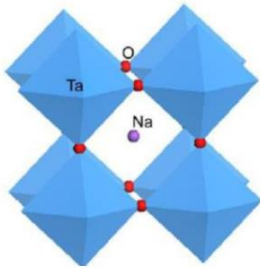
dengan sisi a, b, dan c tidak sama terlihat pada Gambar 2.6(b) . Pada umumnya NaTaO_3 yang dipreparasi pada temperatur tinggi memiliki *unit cell orthorhombic*. Atom tantalum tunggal berada pada pusat *unit cell* (posisi B) berikatan dalam satu koordinat *octahedral*. Sementara 6 atom oksigen berada pada permukaan *octahedral* atau pada sudut runcing. Aton natrium berada pada posisi A di antara *octahedral* pada Gambar 2.5 . Semikonduktor ini juga memiliki sifat yang menarik seperti densitas rendah, kecepatan suara tinggi dan berguna untuk aplikasi ferroelektrik dan *piezoelectric*. Selain itu, tantalat memiliki pita konduksi yang lebih negatif daripada titanat atau niobat (Husin, 2011).

Perovskite dengan rumus umum ABO_3 , dimana bagian A ditempati secara khusus oleh logam tanah jarang atau alkali dan bagian B oleh logam transisi yang membentuk struktur tiga dimensi (dalam hal ini $\text{A}=\text{Na}$ dan $\text{B}=\text{Ta}$). Struktur *perovskite* dapat didefinisikan sebagai kerangka *corner-shared* oktahedral BO_6 , yang dapat memudahkan transfer elektron. Kation A yang terletak pada bagian *interstitial* dan dikelilingi oleh delapan oktahedral memberikan stabilisasi pada beberapa keadaan valensi dari bagian kation B. Hal tersebut membuat elektron oksida ABO_3 lebih aktif dan mudah tereksitasi oleh energi eksternal seperti iradiasi cahaya. Substitusi parsial pada bagian A dan atau bagian B dapat mengurangi celah pita energi dan meningkatkan pemisahan muatan antara fotogenerasi elektron dan *hole* (Panahi, dkk., 2018).

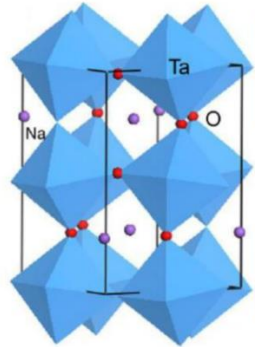


Gambar 2.5 Struktur kristal *orthorhombic perovskite* NaTaO_3 (Husin, 2011)

(a)



(b)



Gambar 2.6 Struktur kristal NaTaO_3 mode (a) *polyhedron cubic* dan (b) *polyhedron orthorhombic* (Husin, 2011).

2.4 Metode Sintesis Fotokatalis

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk mensintesis CuO . CuO dapat disintesis dengan beberapa metode diantaranya yaitu *pulsed laser deposition*, oksidasi termal, *ultrasonic spray pyrolysis*, *chemical bath deposition*, *microwave*, *sol-gel*, *electrodeposition*, *sputtering*, *solvothermal*, *solid-state reaction*, *surfactant templating method*, *solution-phase route*, dan hidrotermal (Siddiqui, dkk., 2014).

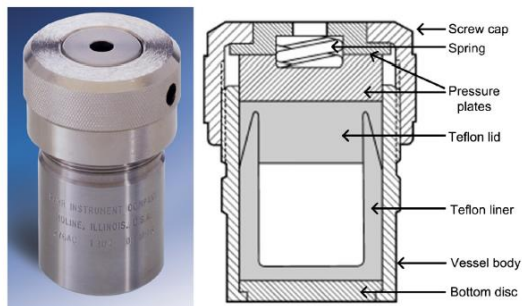
2.4.1 Hidrotermal

Metode hidrotermal mempunyai beberapa kelebihan dari metode lain seperti prosedur yang sederhana, ramah lingkungan, dan mudah dikontrol sehingga metode ini berpotensi dan efektif untuk mensintesis nanostruktur Cu . Pada dasarnya, reaksi hidrotermal dilakukan di dalam *autoclave stainless steel* dengan liner Teflon di bawah temperatur dan atau tekanan yang terkontrol. *Autoclave* ini akan mengalami proses pemanasan melalui oven atau *furnace*. Reaksi terjadi di dalam larutan air dan air bertindak sebagai pelarut. Temperatur dapat dinaikkan di atas titik didih air mencapai tekanan saturasi uap. Tekanan internal yang dihasilkan pada reaksi ini sebagian besar relatif terhadap jumlah larutan yang ditambahkan ke dalam *autoclave* (Yusoff, 2013).

2.4.2 Solvothermal

Metode solvothermal hampir sama dengan metode hidrotermal yang menggunakan air tetapi solvothermal menggunakan pelarut organik. Solvothermal juga disebut alkohothermal dan glikothermal ketika alkohol dan gliserol digunakan sebagai media reaksi. Metode ini penting untuk menghasilkan nanopartikel dengan sifat kristal yang baik. Selama proses solvothermal, reaksi kimia berlangsung dalam pelarut pada temperatur di atas titik didih normal ketika campuran reaksi tersebut berada pada bejana yang disegel (seperti bom atau *autoclave*). Kondisi tersebut akan meningkatkan kemampuan pelarut untuk melarutkan padatan dan mempercepat reaksi antar spesies padat.

Secara prosedural, prekursor dan pereaksi lainnya termasuk pelarut dengan rasio tertentu dimasukkan ke dalam *autoclave* yang ditempatkan di dalam oven pada temperatur yang disetel untuk jangka waktu tertentu. Sampel kemudian dicuci dengan air dan alkohol untuk menghilangkan kotoran, lalu dikeringkan sebelum hasil akhir didapatkan. Kelebihan utama dari metode ini adalah bahwa hampir semua material dapat larut dalam pelarut dengan meningkatkan temperatur dan tekanan ke titik kritisnya (Zhong, dkk., 2011).



Gambar 2.7 *Autoclave* (Nunes, dkk., 2019)

Autoclave yang digunakan untuk metode solvothermal terdiri dari paduan yang kuat, seperti baja untuk menahan tekanan yang dihasilkan selama reaksi. Secara umum, *autoclave* mempunyai line

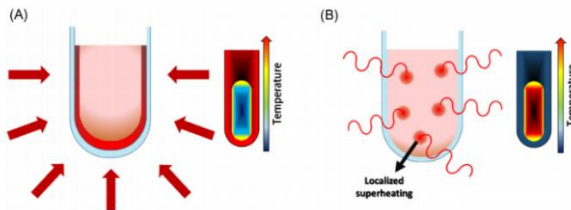
Teflon (PTFE, *polytetrafluoroethylene*) untuk melindunginya dari korosi dan sebagai wadah kimia inert untuk reaksi seperti pada Gambar 2.7. Reaksi solvotermal biasanya dilakukan di dalam oven konvensional hingga temperatur maksimum 250°C, sedangkan tekanan pada umumnya dihasilkan secara autogen. Tergantung pada tingkat pengisian *autoclave*, tekanan beberapa ratus bar dapat diperoleh, bahkan pada temperatur rendah. Volume *autoclave* bervariasi dari beberapa millimeter untuk sintesis skala laboratorium hingga ribuan liter untuk produksi bahan skala industri (Nunes, dkk., 2019).

2.4.3 *Microwave Assisted*

Dalam beberapa tahun terakhir, penggunaan sintesis solvotermal yang dibantu radiasi *microwave* telah menarik minat untuk menumbuhkan struktur nanooksida logam dan digunakan untuk mengembangkan berbagai jenis struktur nano dengan morfologi yang berbeda. Metode sintesis ini memberikan keuntungan jika dibandingkan dengan sintesis solvotermal konvensional. Ini memungkinkan reaksi selesai pada waktu yang sangat singkat seperti pada beberapa struktur nano yang hanya diperlukan waktu beberapa menit (Nunes, dkk., 2019).

Iradiasi *microwave* (gelombang mikro) dalam sintesis nanopartikel sangat efektif jika digunakan untuk pemanasan. Pemanasan secara konduktif atau menggunakan arus konveksi prosesnya sangat lambat dan terjadi kehilangan energi di dinding wadah sehingga tidak efisien. Dinding wadah akan menyerap panas terlebih dahulu kemudian panas tersebut ditransfer ke cairan yang berada di dalam. Hal tersebut menyebabkan temperatur permukaan luar harus melebihi titik didih dari cairan agar cairan tersebut bisa mencapai titik didih. Sedangkan jika menggunakan gelombang mikro (*microwave*), dinding dari wadah menjadi transparan terhadap gelombang mikro sehingga pelarut atau reagen akan menyerap energi secara langsung. Pemanasan langsung *in-core* dan pulsa *on-off* instan dari panas menuju pada pembentukan gradien temperatur yang homogen dan mengurangi

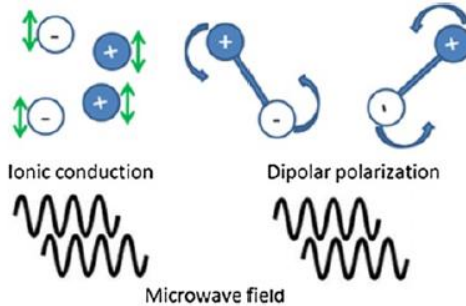
waktu reaksi. Proses ini dapat menghasilkan partikel kecil dengan ukuran dan bentuk yang seragam (Pookanee, dkk., 2018). Mekanisme efek dari pemanasan menggunakan metode konvensional dan metode *microwave assisted* bisa dilihat pada Gambar 2.8 .



Gambar 2.8 Skema efek pemanasan menggunakan metode a) solvothermal konvensional b) *microwave-assisted solvothermal* (Nunes, dkk., 2019).

Proses kimia dalam *microwave* didasarkan pada pemanasan bahan yang efisien (dalam banyak kasus pelarut) oleh efek pemanasan dielektrik. Pemanasan dielektrik bekerja dengan dua mekanisme utama yaitu *Dipolar Polarization* dan *Ionic Conduction*. *Dipolar Polarization* dibutuhkan karena suatu zat dapat menghasilkan panas ketika disinari dengan gelombang mikro, ia harus berupa dipol, yaitu struktur molekulnya harus sebagian bermuatan negatif dan sebagian bermuatan positif. Karena bidang gelombang mikro berosilasi, dipol dalam bidang sejajar dengan bidang berosilasi. Penjajaran ini menyebabkan rotasi, yang menghasilkan gesekan dan akhirnya energi panas. *Ionic Conduction*, selama proses tersebut, partikel yang terisi penuh (sepenuhnya ion) berosilasi bolak-balik di bawah pengaruh iradiasi gelombang mikro. Osilasi ini menyebabkan tabrakan partikel bermuatan dengan molekul atau atom yang berdekatan, yang pada akhirnya akan menciptakan energi panas. Sebagai contoh: jika jumlah air suling dan air keran yang sama dipanaskan oleh iradiasi gelombang mikro, pemanasan yang lebih cepat akan terjadi pada keran air karena kandungan ioniknya dan rotasi dipolar

molekul air. (Gude, dkk., 2013) Proses *Dipolar Polarization* dan *Ionic Conduction* dapat dilihat pada Gambar 2.9 .



Gambar 2.9 *Ionic conduction* dan *dipolar polarization* pada kondisi *microwave* (Gude, dkk., 2013).

2.4.4 Sol-gel

Metode sol-gel adalah salah satu pendekatan untuk menyiapkan nanopartikel oksida logam baru serta campuran komposit oksida. Metode ini mengontrol sifat tekstur dan permukaan material. Langkah-langkah dalam metode ini untuk menghasilkan oksida logam adalah hidrolisis, kondensasi, dan proses pengeringan. Pembentukan oksida logam menggunakan langkah-langkah berurutan yang berbeda, awalnya prekursor logam mengalami hidrolisis secara cepat untuk menghasilkan larutan logam hidroksida, diikuti oleh kondensasi langsung yang mengarah pada pembentukan gel tiga dimensi. Setelah itu, gel tersebut dilakukan proses pengeringan dan produk yang dihasilkan siap dikonversi menjadi *Xerogel* atau *Aerogel* berdasarkan mode pengeringan. Metode sol-gel dapat diklasifikasikan menjadi dua rute tergantung pada sifat pelarut yang digunakan, yaitu sol-gel *aqueous* (berair) jika menggunakan air sebagai media reaksi dan sol-gel *nonaqueous* (tidak berair) jika menggunakan pelarut organik sebagai media reaksi. Metode sol-gel dapat dilihat pada Gambar 2.10 . Pada metode sol-gel, sifat prekursor dan pelarut

logam memiliki peranan penting dalam sintesis nanopartikel oksida logam. (Rao, dkk., 2017)

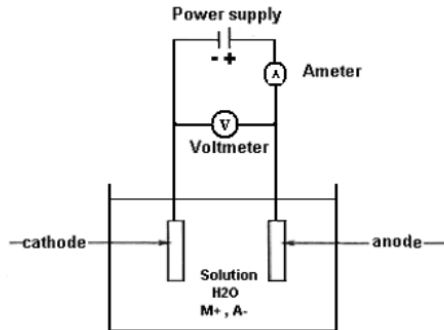


Gambar 2.10 Alur metode sol-gel (Rao, dkk., 2017)

2.4.5 *Electrochemical Deposition*

Electrochemical Deposition atau singkatnya elektrodposisi mengacu pada proses pertumbuhan film yang terdiri dari pembentukan lapisan logam ke material dasar (substrat) yang terjadi melalui reduksi elektrokimia ion logam dari elektrolit untuk mencapai tingkat elektrik dan ketahanan korosi yang diinginkan, mengurangi keausan dan gesekan, meningkatkan toleransi panas, dan untuk dekorasi. Metode ini dianalogikan sebagai *electroplating*. Sebagian besar deposit logam yang diperoleh berupa kristal yang proses ini juga disebut elektrokristalisasi. Untuk mempersiapkan elektrolit, logam yang diinginkan terkandung dalam spesies kimia yang dilikuidasi untuk membentuk garam cair selain cairan organik dan ion yang berbeda dengan biasanya digunakan untuk proses elektroplating tertentu. Untuk memulai proses elektrodposisi, katoda (*work electrode*) direndam dalam elektrolit yang terdapat di dalam bejana (*cell*) bersama anoda (*counter electrode*) untuk memungkinkan arus listrik mengalir di sirkuit, kedua elektroda terhubung ke baterai atau

sumber daya lainnya. Katoda terhubung ke terminal negatif baterai, sedangkan anoda terhubung ke terminal positif sehingga ion logam direduksi menjadi atom logam yang akhirnya membentuk endapan pada permukaan. Gambar 2.11 menunjukkan gambaran skematis sel elektrolit untuk *electroplating* atau *electrodepositing* logam “M” dari larutan garam “MA” (Al-Bat’hi, 2015).



Gambar 2.11 Skema teknik elektrodesposisi (Al-Bat’hi, 2015).

2.4.6 Impregnation

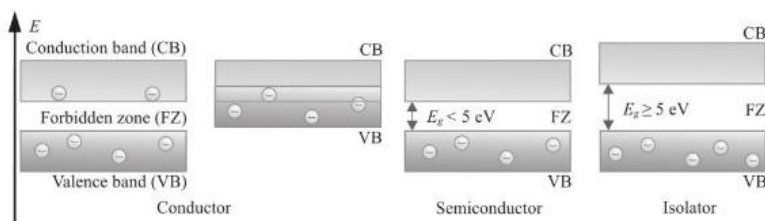
Impregnation dan pengeringan adalah metode sintesis CuO yang sering digunakan karena pelaksanaannya yang sederhana dan limbah yang sedikit. Langkah pertama dari metode ini adalah menghubungkan larutan prekursor logam dengan *support* berpori. Prekursor yang umum digunakan merupakan garam logam anorganik, seperti logam sulfat, karbonat, klorida, nitrat, atau asetat, dan kompleks logam organik. Pelarut yang umum digunakan untuk garam anorganik adalah air karena kelarutan yang tinggi dari kebanyakan prekursor. Untuk mencegah pengendapan cepat dari prekursor logam dalam larutan *bulk* diperlukan konsentrasi di bawah kelarutan (*super*). Metode ini terdiri dari 2 jenis, yaitu menggunakan sejumlah larutan prekursor yang melebihi volume pori dari *support* dan menghasilkan *thin slurry*, disebut *wet impregnation* (WI), sedangkan jika larutan prekursor terbatas untuk mengisi volume pori metode ini disebut *dry impregnation* (DI) (Munnik, dkk., 2015).

2.4.7 Presipitasi

Presipitasi atau pengendapan merupakan salah satu metode yang telah lama digunakan untuk menghasilkan katalis yang dapat disebabkan oleh perubahan kondisi seperti temperatur, pH, atau penguapan. Presipitasi yang terkendali dari sebuah larutan prekursor dengan menggunakan prinsip nukleasi dan pertumbuhan. Berawal dari ledakan nukleasi kecil diikuti pertumbuhan tanpa pembentukan inti baru dapat menghasilkan partikel kecil dan sangat *monodisperse*. Konsep ini dikenal sebagai “Burst Nucleation” dan tidak hanya penting untuk presipitasi tetapi juga penting dalam sintesis koloid dan dapat memainkan peran dalam sintesis katalis melalui impregnasi (Munnik, dkk., 2015).

2.5 Semikonduktor

Bahan semikonduktor adalah suatu material dengan sifat konduktivitas diantara konduktor dan isolator. Konduktivitas dari semikonduktor berkisar antara $10^{-5}\Omega\text{m}$ hingga $10^7\Omega\text{m}$. Mirip dengan isolator, pada pita konduksi semikonduktor tidak terdapat elektron, tetapi memiliki energi celah pita yang relatif kecil ($E_g < 5 \text{ eV}$) seperti pada Gambar 2.12 yang berarti bahwa energi matahari dapat memindahkan elektron ke pita konduksi. (Quasching, 2016).



Gambar 2.12 Energi pita dari konduktor, semikonduktor dan isolator (Quasching, 2016).

Dari segi fotokimia semikonduktor, reaksi fotokatalitik adalah reaksi redoks semikonduktor yang diinduksi oleh cahaya.

Semikonduktor memiliki struktur energi pita yang terdiri dari pita valensi energi rendah (VB), pita konduksi energi tinggi (CB), dan celah pita antara pita konduksi dan pita valensi. Ketika energi cahaya datang lebih besar dari celah pita semikonduktor, elektron dalam VB semikonduktor akan tereksitasi menuju VB oleh foton dan *hole* akan dihasilkan pada VB. Elektron dan *hole* fotogenerasi dipisahkan oleh medan listrik dan bergerak ke permukaan partikel semikonduktor. Pori-pori fotogenerasi memiliki sifat pengoksidasi yang kuat dan dapat mengoksidasi zat yang teradsorpsi pada permukaan atau larutan semikonduktor (Zhang, dkk., 2019).

2.6 Fotokatalis

Fotokatalis pada era sekarang ini sudah sangat banyak dimanfaatkan untuk menyelesaikan beberapa permasalahan seperti masalah lingkungan, energi, dan lainnya. Oleh karena itu, para peneliti selalu mengembangkan fotokatalis agar dapat digunakan secara maksimal. Penjelasan tentang fotokatalis akan dijelaskan dibawah ini.

2.6.1 Definisi Fotokatalis

Fotokatalis berasal dari kata foto yang berarti cahaya dan katalis yang mengacu pada substrat yang mempercepat reaksi kimia dengan menyerap foton atau cahaya. Sejak fotokatalis digunakan untuk mengontrol polusi lingkungan, banyak upaya yang telah dilakukan untuk meningkatkan laju reaksi atau aktivitas fotokatalitiknya. Fotokatalis oksida semikonduktor pada beberapa tahun terakhir menjadi fokus karena memiliki potensi dalam konversi energi matahari dan pemurnian lingkungan. (Ismail dkk., 2019).

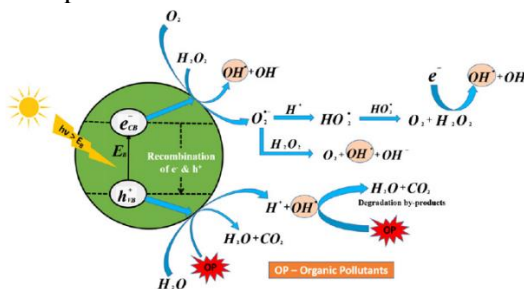
Fotokatalis merupakan material yang meningkatkan reaksi dengan adanya cahaya dan tidak habis pada keseluruhan reaksi. Beberapa karakteristik dari fotokatalis yang baik ,yaitu (a) bersifat fotoaktif (terutama cahaya tampak), (b) *inertness* kimia/biokimia , (c) bersifat fotostabil (misal tidak cenderung *foto-corrosion*, (d) tidak beracun. (Bhatkhande, dkk., 2001).

2.6.2 Reaksi Fotokatalis

Fotokatalis pada umumnya menggunakan prinsip dari celah pita. Agar semikonduktor menjadi fotoaktif secara kimia, potensial redoks dari pita konduksi fotogenerasi harus cukup negatif dan pita valensi fotogenerasi harus cukup positif sehingga elektron dapat mengurangi O_2 teradsorpsi menjadi superoksida dan *hole* dapat menghasilkan radikal OH (kebanyakan zat pengoksidasi kuat) yang kemudian akan mengoksidasi polutan organik.

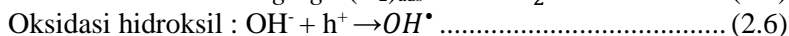
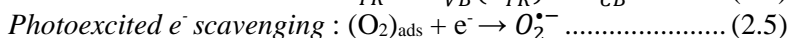
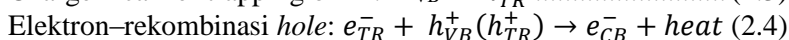
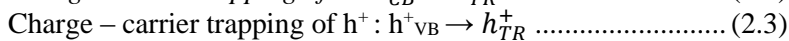
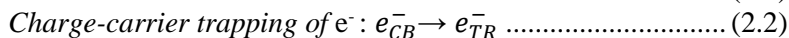
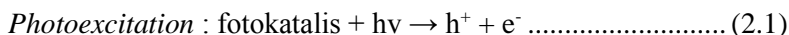
Tidak seperti logam, material semikonduktor memiliki keadaan elektronik yang kontinu. Material semikonduktor mempunyai struktur elektronik yang ditandai dengan wilayah ruang energi kosong dimana tidak ada tingkat energi yang tersedia untuk meningkatkan rekombinasi pasangan elektron-*hole* (e^-/h^+) yang dihasilkan oleh fotoaktivasi dalam semikonduktor padat. Daerah energi kosong disebut celah pita energi (E_g), yang memanjang dari bagian atas pita valensi terisi (VB) ke bagian bawah pita konduksi kosong (CB) dari material semikonduktor. (Segundo, dkk., 2019).

Pada iradiasi cahaya (Ultraviolet atau tampak) penyerapan foton terjadi dalam bahan semikonduktor dan mengeksitasi elektron (e^-) dari pita valensi ke pita konduksi jika energi foton ($h\nu$) sama dengan atau lebih besar dari celah pita semikonduktor/fotokatalis. Selama eksitasi elektron (e^-), secara bersamaan *hole* dihasilkan pada pita valensi. Skema dari proses tersebut terlihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Diagram skematik mekanisme fotokatalis (Kumar & Chowdhury, 2018)

Meskipun daya tahan pasangan $e^- - h^+$ hanya beberapa nanodetik tetapi masih cukup lama untuk melakukan reaksi redoks. Secara umum, elektron dapat diberikan ke akseptor elektron seperti ion logam yang potensial redoksnya lebih positif dari pada celah pita fotokatalis atau molekul oksigen untuk membentuk radikal superoksida. Dengan proses yang sama *hole* mengoksidasi air untuk membentuk radikal hidroksil (yang kemudian memulai rantai reaksi yang mengarah pada oksidasi organik). Hal yang sama juga bisa digabungkan dengan elektron dari spesies donor, tergantung pada mekanisme reaksi foto (Kumar & Chowdhury, 2018). Berikut persamaan reaksi redoks (2.1-2.7) yang terjadi pada saat foton mengaktifkan permukaan



(Kumar & Chowdhury , 2018)

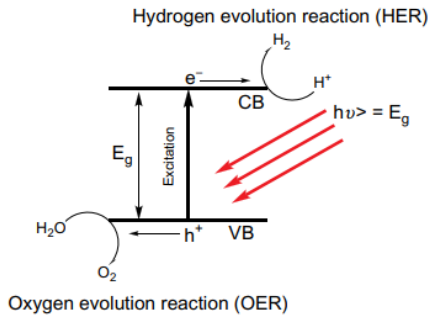
2.6.3 Aplikasi Fotokatalis

Ketika terkena cahaya beberapa material semikonduktor seperti fotokatalis akan mempercepat reaksi kimia yang dihasilkan misalnya dalam dekomposisi molekul organik. Dikarenakan luas permukaannya yang besar, partikel katalis berukuran nano menghasilkan reaktivitas yang meningkat secara signifikan dibandingkan dengan partikel yang lebih besar . Fotokatalis saat ini sangat banyak diaplikasikan pada bidang teknologi. Fotokatalis digunakan sebagai fotodegradasi dari polusi organik, produksi hidrogen, dan fotoreduksi CO_2 yang berkaitan dengan aspek keselamatan lingkungan.

Banyaknya limbah hasil dari proses industri seperti limbah air dan gas yang langsung dibuang ke sungai dan atmosfer, membuat penelitian dalam pengolahan dan degradasi limbah terus dikembangkan. Polutan organik merupakan campuran yang sangat sulit untuk didegradasi dengan metode proses biasa. Teknologi fotokatalis adalah metode ideal untuk mendegradasi campuran organik ini menggunakan energi cahaya matahari yang tidak ada habisnya. Zhang, dkk. (2018) melakukan penelitian menggunakan komposit $\text{TiO}_2/\text{graphene}$ sebagai fotodegradasi terhadap molekul polutan seperti larutan *methylene blue*, *methyl orange*, dan *rhodamine B*. Mereka berhasil membuat *nanoribbon graphene* dan menggunakannya untuk fotodegradasi *rhodamine B* dibawah iradisasi cahaya matahari. Mereka juga menemukan bahwa celah pita *graphene* dan *graphene* berukuran nano mempunyai sifat semikonduktor dan memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik. *Nanoribbon graphene* digunakan sebagai prekursor untuk mensintesis nanokomposit TiO_2 dan *nanoribbon graphene* dengan metode ultasonik dan pencampuran mekanis. Hasil dari penelitian tersebut didapatkan bahwa komposit tersebut memiliki kinerja yang baik untuk fotodegradasi *methyl orange* di bawah iradiasi cahaya matahari. Efisiensi transfer yang luar biasa dari *photo-generated* komposit senyawa berukuran nano TiO_2 dan *graphene* menyebabkan peningkatan aktivitas fotokatalitik.

Pemisahan air (*water splitting*) menggunakan fotokatalis menjadi bahan bakar H_2 juga telah menjadi fokus penelitian untuk memecahkan masalah krisis energi dan lingkungan. Pemisahan air bisa dimanfaatkan untuk produksi hidrogen dan oksigen yang menggunakan reaksi evolusi hidrogen katodik dan reaksi evolusi anodik (Axet, dkk., 2019). Pembentukan hidrogen dari pemisahan air adalah proses yang sangat berat dengan perubahan positif pada standar energi bebas Gibb's. Evolusi hidrogen dari pemecahan air dengan metode fotokatalis memerlukan tiga langkah : (1) pembentukan elektron dan *hole* oleh foton optik yang memiliki energi lebih besar atau sama dengan celah pita (E_g) dari semikonduktor, (2) pemisahan dan transfer dari pembawa

muatan ke permukaan semikonduktor, dan (3) elektron fotogenerasi dalam pita konduksi mereduksi H^+ menjadi H_2 (reaksi evolusi hidrogen atau HER) dan *hole* pada pita valensi mengoksidasi H_2O menjadi O_2 (reaksi evolusi oksigen atau OER) (Mishra, dkk., 2019) seperti Gambar 2.14 .

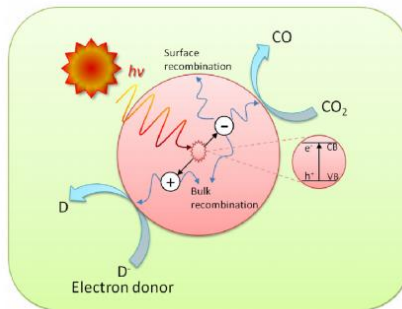


Gambar 2.14 Reaksi fotokatalis pada pemisahan air (Mishra, dkk., 2019).

Pemanasan global dan krisis energi merupakan permasalahan lingkungan yang sangat merugikan manusia. Oleh karena itu, penggunaan fotokatalis untuk mereduksi CO_2 menjadi bahan bakar seperti metanol merupakan salah satu cara yang sangat bermanfaat untuk menyelesaikan permasalahan tersebut dan menarik perhatian peneliti untuk terus dikembangkan. Pada umumnya digunakan semikonduktor oksida logam untuk melakukan proses tersebut. Proses dasar terdiri dari tiga tahap ,yaitu (1) generasi pembawa muatan (pasangan *electron-hole*) setelah penyerapan foton dengan energi yang sesuai dari iradiasi cahaya, (2) pemisahan pembawa muatan dan transportasi, dan (3) reaksi kimia antara permukaan spesies dan pembawa muatan.

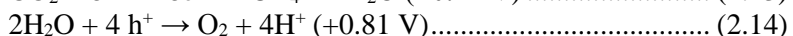
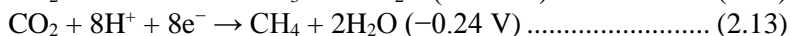
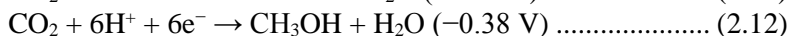
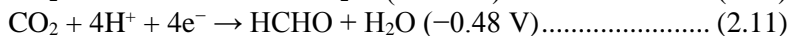
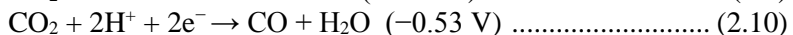
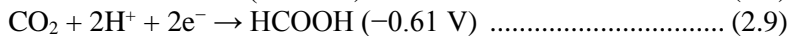
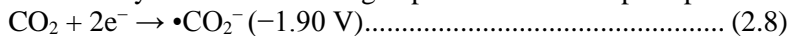
Reaksi redoks dimulai oleh fotoeksitasi ketika energi foton sama atau lebih besar dari celah pita semikonduktor yang diterima oleh fotokatalis. Kemudian elektron tereksitasi dari pita valensi (VB) ke pita konduksi (CB) . Pada Gambar 2.15 terlihat elektron dan *hole* mengalami transisi *intra-band* yang dapat menuju

permukaan bergabung pada *trap sites* (proses rekombinasi) melalui jalur radiasi atau non-radiasi menuju permukaan semikonduktor dan bereaksi dengan CO₂ yang teradsorpsi di permukaan jika rekombinasi terjadi lebih lambat daripada reaksi selama transisi. Untuk mereduksi CO₂ menjadi karbon monoksida atau hidrokarbon, elektron pada semikonduktor harus memiliki potensial kimia yang lebih negatif, sedangkan untuk oksidasi air, *hole* harus memiliki potensial yang lebih positif.



Gambar 2.15 Proses fotoreduksi CO₂ (Li, dkk., 2014).

Persamaan reaksi (2.8) hingga (2.15) berikut menunjukkan proses terbentuknya bahan bakar dengan potensial tertentu pada pH =7 :



(Li, dkk., 2014)

Tabel 2.2 berikut menunjukkan beberapa tipe material fotokatalis yang sering digunakan :

Tabel 2.2 Beberapa tipe material fotokatalis (Bedia, dkk., 2019)

Tipe Fotokatalis	Contoh
Oksida Logam	TiO ₂ , ZnO, WO ₃ , CeO ₂ , Fe ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , dan lainnya
Sulfida Logam	ZnS, CdS, MoS ₂ , Bi ₂ S ₃ , CuS/ZnS, dan lainnya
Senyawa terner	<i>Titanates</i> (BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , La ₂ Ti ₂ O ₇), <i>Tungstates</i> (Bi ₂ WO ₆ , ZnWO ₄), <i>Metalates</i> [A _x B _y O _z] (BiVO ₄) dan lainnya
Semikonduktor Non-logam	g-C ₃ N ₄ , <i>graphene</i>
Material Multikomponen	Bi ₂ S ₃ /Bi ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₂ CO ₃ , BiVO ₄ /Bi ₂ O ₂ CO ₃ , <i>Graphene-heterojunction</i> , dan lainnya

2.7 Metanol

Metanol merupakan alkohol yang paling sederhana dengan rumus kima CH₃OH. Metanol tidak termasuk hidrokarbon karena gugus hidroksil terikat secara kimiawi dengan atom atom karbon. Berbeda dengan metana (CH₄), pada metanol terdapat ikatan karbon-oksigen dan metana berwujud cairan sedangkan metanol berwujud gas. Metanol tidak berwarna, mudah terbakar, memiliki bau alkohol yang samar, dan merupakan pelarut organik yang sangat polar yang larut dengan air dalam semua proporsi. Sifat-sifat metanol dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Sifat metanol (Edlund, 2011)

Sifat	Nilai
Berat molekul	32.04
Berat jenis, 20°C	0,7925 g/cc
Titik Didih	64.6°C
Titik Beku	-97.8°C
Tekanan Uap, 20°C	97 mmHg
Titik Nyala	12.2°C
Indeks Bias, 20°C	1.3284 ± 0.0004
Density	6.603 pounds/gallon @ 20°C
	6.564 pounds/gallon @ 20°C
Densitas Uap (udara = 1.0)	1.11
Temperatur Pengapian	470°C
Nilai ambang batas	220 ppm (260 mg/m ³)

Metanol pada umumnya digunakan dalam industri kimia baik sebagai bahan baku, pelarut, atau *cosolvent*. Contohnya seperti produksi asam asetat, metil dan vinil asetat, metal metakrilat, metilamin, metil tert-butyl eter (MBTE), bahan bakar tambahan, bahan kimia lainnya. Teknologi produksi metanol dari berbagai sumber sudah banyak dikembangkan selama bertahun-tahun. Bahkan metanol dapat disintesis dari beberapa bahan baku yang mengandung karbon, termasuk gas alam, batubara, biomassa, atau CO₂. Sebelum perkembangan era industri modern, metanol didapatkan melalui proses pemanasan kayu dalam kondisi anaerob. Akan tetapi, hasil dari penyulingan kayu memberikan ekstrak yang mengandung banyak pengotor selain metal alkohol. Pada saat ini, 90% metanol diproduksi dari gas alam dengan cara mengonversi syngas menjadi metanol mentah dan melewati proses distilasi untuk memperoleh tingkat kemurnian yang diinginkan (Basile dan Dalena, 2018).

2.8 Perhitungan Celah Pita Energi

Celah Pita Energi (Eg) merupakan karakteristik yang penting dari material semikonduktor untuk menentukan potensi dalam pengaplikasiannya. Namun, seperti halnya sifat fisika dan kimia,

nilai E_g dapat sangat dipengaruhi oleh alur sintesis dan atau metode pemrosesan. Oleh karena itu, penentuan nilai celah pita energi yang tepat menjadi perhatian dalam ilmu dan teknik material. Dalam hal ini, teknik karakterisasi optik dalam kombinasi dengan metode Tauc yang merupakan prosedur yang paling banyak digunakan untuk menentukan nilai E_g dari material. Metode Tauc didasarkan pada hubungan antara E_g dan koefisien absorpsi optik α seperti pada persamaan 2.16 berikut:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (2.16)$$

Dimana:

- C_1 : konstanta proporsionalitas
 $h\nu$: energi dari *photon incident*
 n : koefisien yang tergantung pada jenis transisi elektronik
 ($n = 1/2$ untuk *direct allowed transition*, $n = 3/2$ untuk *direct forbidden transition*, $n = 2$ untuk *indirect allowed transition*, $n = 3$ untuk *indirect forbidden transition*).

Pada dasarnya dalam metode Tauc, nilai E_g ditemukan pada persimpangan garis lurus dari wilayah yang terkait dengan *absorption edge* (yaitu, segmen Tauc, TS) dan sumbu $h\nu$ pada korespondensi $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs plot $h\nu$ (Tauc plot). Nilai E_g dapat diekstrapolasi dengan memasang garis lurus ke segmen linier untuk memotong E atau sumbu $h\nu$ dari plot α^2 vs $h\nu$ atau plot dari $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ seperti pada Gambar 2.16. Telah dibuktikan bahwa, ketika dilakukan secara tepat, metode memberikan nilai-nilai yang akurat dari E_g . Namun, karena α digunakan untuk membentuk Tauc plot, hamburan cahaya dapat diabaikan untuk menerapkan metode ini dengan baik (Morales, dkk., 2019).

Dalam kasus sampel serbuk, komponen hamburan tidak dapat diabaikan. Oleh sebab itu, *optical absorption spectroscopy* bukan teknik yang tepat untuk menentukan E_g . Sebagai gantinya,

Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) merupakan pengujian yang tepat. Penggunaan DRS, plot Tauc analog dapat diperoleh dari menghitung Kubelka-Munk atau fungsi remisi ($F(R_\infty)$) berdasarkan persamaan 2.17 – 2.19 berikut :

$$R = \frac{R_{sampel}}{R_{standard}} \dots\dots\dots (2.17)$$

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \dots\dots\dots (2.18)$$

$$F(R_\infty)hv = C_2(hv - E_g)^n \dots\dots\dots (2.19)$$

Dimana :

R_∞ : pantulan dari sampel dengan ketebalan tak terbatas

K : Koefisien absorpsi

S : Koefisien hamburan

C_2 : Konstanta proporsionalitas

(Morales, dkk., 2019).

Dalam praktiknya, ketebalan > 2 mm cukup untuk menghindari beberapa pengaruh dari material *support* (pemegang sampel) dan nilai dari R_∞ sama dengan rasio reflektansi dari sampel (R_{sampel}) dan material standard *diffuse reflectance* ($R_{standard}$). Dalam korespondensi dengan spektroskopi serapan optik, nilai E_g ditemukan dalam plot Tauc Analog, $(F(R_\infty)hv)^{1/n}$ vs hv pada *intersection* TS dan sumbu hv Untuk menentukan nilai hv atau energi ditentukan menggunakan persamaan Max Planck 2.20 berikut :

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda} \dots\dots\dots (2.20)$$

Dimana :

E_g : Celah pita energi optic (eV)

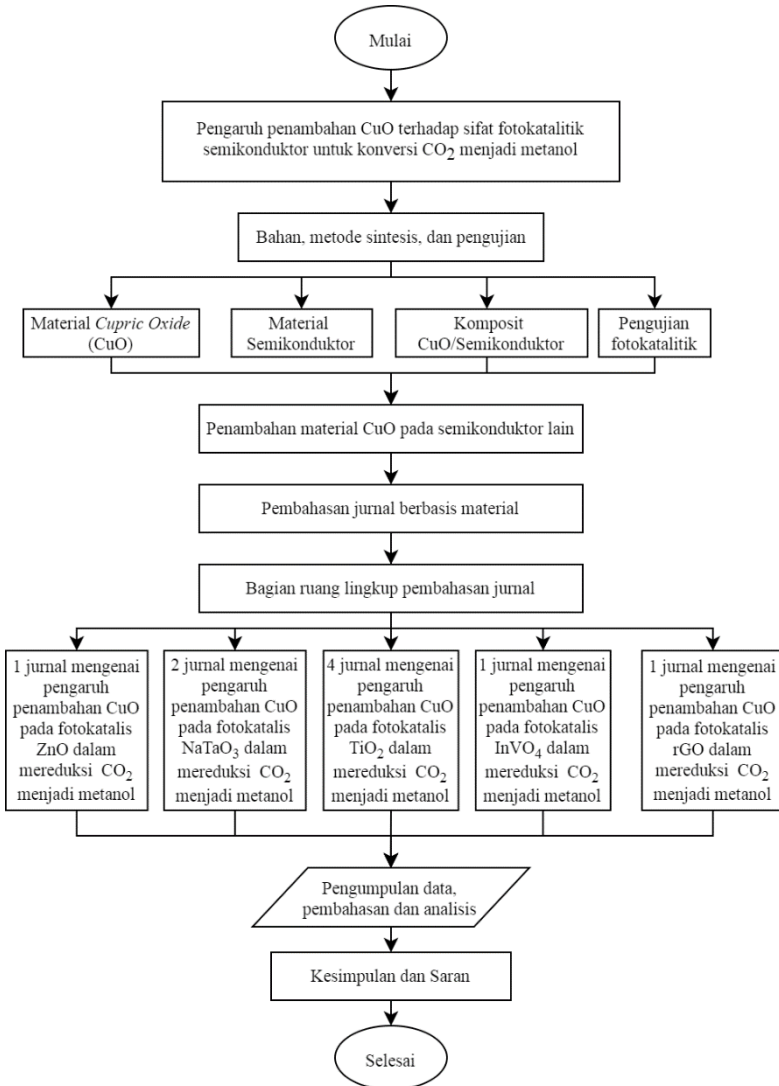
- h : Konstanta Planck (6.6×10^{-34} J.s)
c : Kecepatan cahaya (2.99×10^8 m.s⁻¹)
 λ : Panjang gelombang foton yang terjadi (nm)
(Mannu, dkk., 2020)



Gambar 2.16 Contoh plot Tauc dari analisis UV-vis
(Viezbicke, dkk., 2015)

BAB III METODOLOGI

Selama beberapa tahun terakhir, nanokomposit fotokatalis berbasis CuO telah mendapat perhatian yang tinggi dan dikembangkan untuk aplikasi konversi CO₂ menjadi metanol. Cu merupakan logam transisi dengan berbagai tingkat oksidasi. Dalam pengembangan material, nanopartikel dan oksida logam Cu dapat dihasilkan dan diaplikasikan dalam proses katalitik. Pada *review* kali ini akan membahas pengaruh pengaplikasian material CuO yang dikompositkan dengan semikonduktor seperti ZnO, NaTaO₃, TiO₂, InVO₄, dan rGO terhadap sifat fotokatalitik untuk konversi CO₂ menjadi metanol. Alur penulisan review ditunjukkan oleh Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Diagram Alir Pembahasan Jurnal

Beberapa penelitian telah berhasil melakukan sintesis komposit fotokatalis dengan menggunakan material CuO. Fotokatalis tersebut dapat diaplikasikan untuk mengurangi kadar CO₂ di udara dan mengonversinya menjadi bahan bakar yang dapat dimanfaatkan seperti metanol. Sintesis fotokatalis tersebut dilakukan dengan metode-metode yang telah dikembangkan seperti hidrotermal, solvotermal, impregnasi, *sol-gel*, dan metode kimia sederhana lainnya. Tabel 3.1 menunjukkan prekursor dan metode yang digunakan untuk menghasilkan komposit fotokatalis yang sesuai. *Copper* dalam wujud oksida logam seperti *Copper (II) Oxide* (CuO) dapat diaplikasikan sebagai fotokatalis dan juga dapat dipadukan dengan semikonduktor lainnya membentuk komposit fotokatalis. Untuk melihat bagaimana pengaruh penambahan CuO terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor lainnya untuk konversi CO₂ menjadi metanol maka dilakukan beberapa pengujian fotokatalitik yang akan dibahas pada *review* kali ini. Ruang lingkup pembahasan jurnal ini mencakup jurnal mengenai pengaruh penambahan CuO pada fotokatalis semikonduktor ZnO (1 jurnal), NaTaO₃ (2 jurnal), TiO₂ (4 jurnal), InVO₄ (1 jurnal), dan rGO (1 jurnal) yang selanjutnya akan ditarik kesimpulan dan saran dari *review* tersebut.

Tabel 3.1 Bahan dan metode sintesis komposit

Fotokatalis	Prekursor	Sintesis Komposit	Referensi
CuO/ZnO	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O dan Zn(NO ₃).6H ₂ O	<i>Modified Hydrothermal</i>	Taraka, dkk., 2015
CuO/NaTaO ₃ (1)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O dan NaTaO ₃	<i>Impregnation</i>	Xiang, dkk., 2016
CuO/NaTaO ₃ (2)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O dan NaTaO ₃	<i>Solvothermal</i>	Xin, dkk., 2018
CuO/TiO ₂ (1)	<i>Copper nitrate dan Degussa-P25</i>	<i>Impregnation</i>	Slamet, dkk., 2009
CuO/TiO ₂ (2)	<i>Copper nitrate dan Degussa-P25</i>	<i>Impregnation</i>	Li, dkk., 2016
CuO/TiO ₂ (3)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O dan <i>titanium tetra isopropoxide (TTIP)</i>	<i>Impregnation</i>	Thamaraiselvi dan Sivakumar, 2017
CuO/TiO ₂ (4)	CuCl ₂ .6H ₂ O dan Ti(OC ₄ H ₉) ₄	<i>Sol-gel</i>	Tian, dkk., 2013
CuO/InVO ₄	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O dan InCl ₃ .4H ₂ O	<i>Impregnation</i>	Jia, dkk., 2012
CuO/rGO	Cu(CH ₃ COOH) ₂ .H ₂ O dan Grafit	<i>Hydrothermal</i>	Gusain, dkk., 2015

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Data Hasil

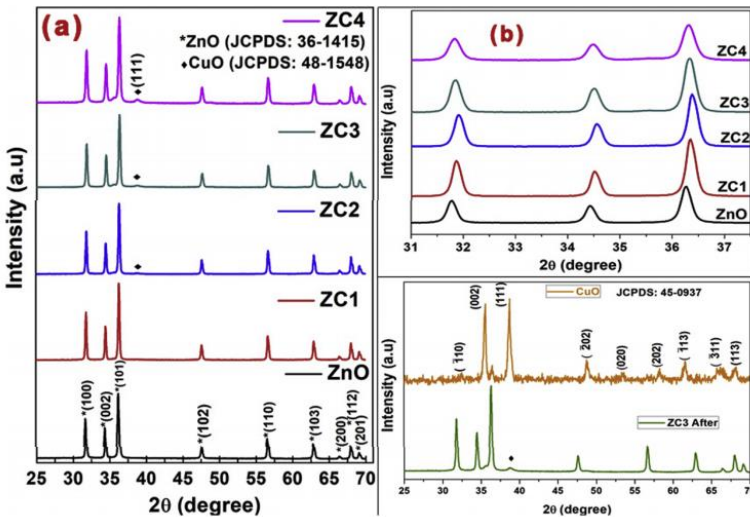
CuO merupakan fotokatalis yang bekerja dengan menyerap cahaya tampak dari spektrum cahaya matahari dengan sangat efisien dan menghasilkan pasangan *electron-hole*. Namun, dikarenakan celah pita yang sempit (1,2-1,6 eV) pasangan *electron-hole* ini berekombinasi kembali dengan sangat cepat sebelum mereka dapat melakukan reaksi fotokatalitik. Menambahkan material semikonduktor tipe-n yang sesuai ke dalam CuO untuk membentuk p-n *heterojunction* yang efektif, dapat meningkatkan *lifetime* dari pembawa muatan dengan membentuk medan listrik pada *interface* yang memiliki perbedaan potensial pada kedua sisi. Berikut adalah beberapa pengaplikasian CuO sebagai fotokatalis untuk konversi CO₂ menjadi metanol.

4.1.1 Nanokomposit CuO/ZnO

Taraka, dkk., (2015) melakukan penelitian fotokatalis untuk mereduksi CO₂ menjadi metanol menggunakan material CuO/ZnO p-n *heterojunction*. Komposit tersebut disintesis menggunakan metode modifikasi hidrotermal. Pada proses tersebut, ZnO dihasilkan dengan cara mencampurkan larutan EDTA dengan larutan Zn(NO₃).6H₂O lalu dikeringkan saat proses *stirring* dan dilakukan proses kalsinasi. Selanjutnya, partikel ZnO dicampurkan dengan Cu(CH₃COO)₂.H₂O dan ditambahkan H₂O dengan reflux dan *stirring* konstan. Di akhir proses sintesis, presipitat disaring dan dicuci menggunakan etanol sebanyak tiga kali lalu dilakukan kalsinasi. Variasi dari komposit ini digunakan kadar penambahan *copper* yang berbeda yaitu sebesar 0, 0.1, 0.2, 0.4, dan 0.5 mmol dari Cu(CH₃COO)₂.H₂O yang selanjutnya disebut ZnO, ZC1, ZC2, ZC3, dan ZC4. Proses reduksi fotokatalitik CO₂ dengan cara memasukkan komposit fotokatalis yang sudah disintesis ke dalam tabung borosil yang sudah berisi DMF/TEA/air (30/10/10 mL) , lalu dialiri N₂ dengan cara *bubbling* untuk menghilangkan gas lain yang terlarut pada larutan dan disonikasi agar fotokatalis

terdispersi merata. Selanjutnya, Gas CO_2 dialiri selama 30 menit dan wadah tersebut diiradiasi cahaya tampak menggunakan lampu LED 20 W selama 24 jam.

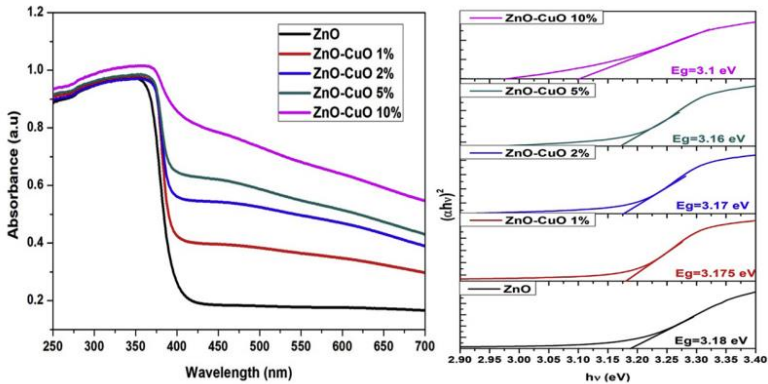
Pengujian XRD dilakukan pada material ZnO dan komposit CuO/ZnO. Gambar 4.1(a) menunjukkan struktur kristal ZnO tidak berubah meskipun sudah digabungkan dengan CuO. Gambar 4.1(b) terlihat bahwa pola XRD dari (ZC1-ZC4) lebih luas daripada ZnO yang menunjukkan adanya penurunan kristalinitas setelah penambahan CuO. Pada Gambar 4.1(c) juga terlihat tidak ada puncak tambahan yang lain sehingga menunjukkan kemurnian dari fotokatalis yang disintesis.



Gambar 4.1 Hasil XRD dari (a)ZnO, ZC1, ZC2, ZC3, dan ZC4; (b) Pergeseran sudut difraksi Bragg dari Cu/ZnO; (c) ZC3 setelah reduksi CO_2 (Taraka, dkk., 2015).

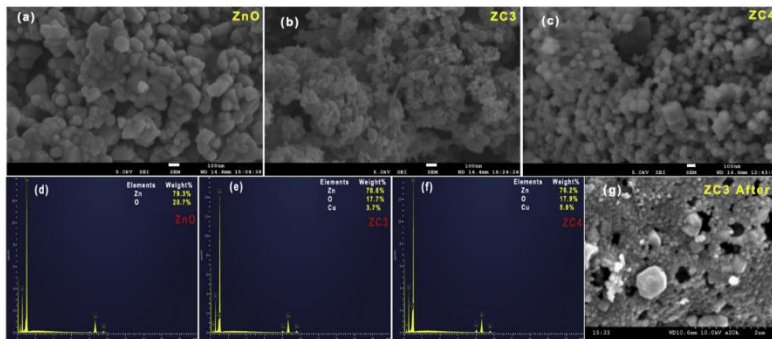
Spektra UV-vis dari ZnO dan komposit CuO/ZnO ditunjukkan pada Gambar 4.2. Terlihat bahwa ZnO dan komposit CuO/ZnO memiliki absorbansi yang tinggi pada daerah UV dan cenderung meningkat seiring peningkatan jumlah penambahan

CuO. Celah pita energi dari ZnO, ZC1, ZC2, ZC3, dan ZC4 diperoleh berturut-turut sebesar 3.18, 3.175, 3.17, 3.1 dan 3.16 eV . Celah pita energi yang lebar dari ZnO menyebabkan absorbansi yang rendah pada cahaya tampak, sedangkan komposit CuO/ZnO cenderung konstan pada absorbansi cahaya di antara 400-800 nm.



Gambar 4.2 Spektra UV-vis dari ZnO dan komposit CuO/ZnO (ZC1-ZC4) (Taraka, dkk., 2015).

Morfologi dari ZnO dan komposit CuO/ZnO (ZC3 dan ZC4) terlihat pada hasil pengujian FESEM Gambar 4.3 (a-c) . Diamati bahwa nanopartikel berada pada *range* 50-200 nm. Setelah bergabung dengan CuO, terlihat distribusi seragam dari CuO pada nanopartikel ZnO. FESEM dan EDX menunjukkan keseragaman CuO pada permukaan ZnO berbentuk seperti pola *nanosphere*. Begitupun hasil pengujian EDX seperti pada Gambar 4.3 (d-f) menunjukkan bahwa rasio molar Cu dengan Zn sangat dekat dengan jumlah asli yang diambil untuk proses sintesis.

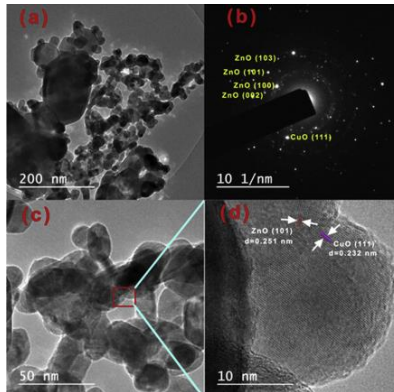


Gambar 4.3 (a-c) Hasil FE-SEM dari ZnO, ZC3, dan ZC4; (d-f) Hasil EDX dari ZnO, ZC3, dan ZC4; (g) FE-SEM dari ZC3 setelah reduksi CO₂ (Taraka, dkk., 2015).

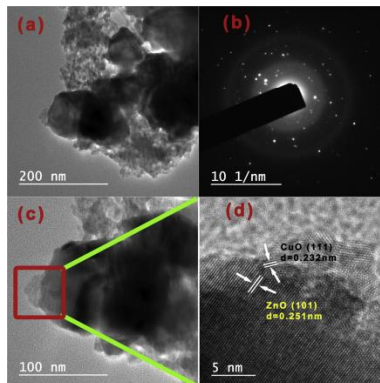
Pengujian TEM juga dilakukan pada katalis CuO/ZnO. Gambar 4.4(a) merupakan hasil TEM dengan perbesaran rendah dari katalis CuO/ZnO yang terlihat ukuran rata-rata nanopartikel berada dalam rentang 30-50 nm. Gambar 4.4(c-d) menunjukkan hasil resolusi tinggi yang terlihat kisi kristal dari *heterojunction* CuO/ZnO. *Interplanar distance* 0.251 nm dan 0.232 nm sesuai dengan jarak kisi dari ZnO dan CuO. P-n *heterojunction* CuO/ZnO menunjukkan adanya distribusi yang acak dari pinggir kisi dengan jarak 0.232 nm (berkorelasi dengan bidang (111) CuO) dan pinggir kisi dengan jarak 0.251 nm (sesuai dengan bidang (101) ZnO) di seluruh permukaan yang jelas menunjukkan geometri gabungan dari komposit *heterojunction* CuO/ZnO .

Interface antara pinggir kisi yang pas dengan ZnO dan CuO dapat dilihat pada Gambar 4.4(d), yang menunjukkan pembentukan p-n *heterojunction* antara CuO dan ZnO dari fotokatalis CuO/ZnO. Gambar 4.4(b) menunjukkan pola *selected area electron diffraction* (SAED) dari komposit CuO/ZnO yang terlihat terbentuknya polikristalin *heterojunction* CuO/ZnO sesuai dengan pola XRD. Gambar 4.5(a-d) menunjukkan hasil TEM dari CuO/ZnO setelah reaksi fotokatalitik. *Interface* antara nanopartikel ZnO dan CuO masih utuh dan pinggir kisi ZnO dan CuO yang

stabil terlihat pada Gambar 4.5(d) , juga terlihat bahwa fotokatalis tetapi dalam kondisi baik setelah reaksi.



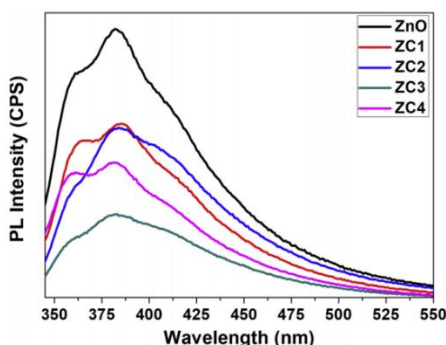
Gambar 4.4 (a) Hasil TEM, (b) Hasil SAED, dan (c-d) HRTEM dari p-CuO/n-ZnO nano-heterojunction pada ZC3 (Taraka, dkk., 2015).



Gambar 4.5 (a) Hasil TEM, (b) Hasil SAED, dan (c-d) HRTEM dari p-CuO/n-ZnO nano-heterojunction pada ZC3 setelah reaksi (Taraka, dkk., 2015).

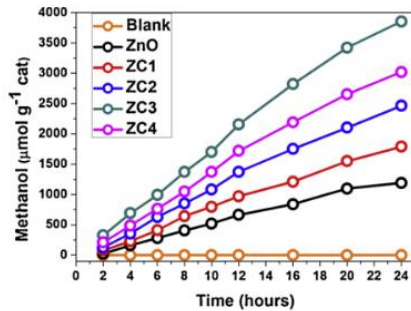
Pada Gambar 4.6 menunjukkan spektra dari *photoluminescence* dari ZnO dan komposit CuO/ZnO. Pita emisi

PL dari ZnO berada pada 382 nm . Semua sampel menunjukkan pita emisi pada wilayah UV karena rekombinasi pembawa muatan di ZnO. Kekosongan oksigen dan cacat intersisi pada ZnO menyebabkan peningkatan pita emisi pada daerah cahaya tampak. Intensitas puncak PL dari fotokatalis didapatkan dengan urutan $ZC3 < ZC4 < ZC2 < ZC1 < ZnO$. Intensitas $ZC3$ merupakan yang terendah yang menunjukkan bahwa komposit CuO/ZnO memiliki rekombinasi pembawa muatan fotogenerasi yang rendah. Pemisahan muatan yang efektif akan memperpanjang umur pembawa muatan fotogenerasi yang akan menghasilkan peningkatan transfer muatan *interfacial* antara CuO dan ZnO. Oleh karena itu, $ZC3$ menunjukkan peningkatan dari aktivitas fotokatalitik dari fotokatalis CuO/ZnO.



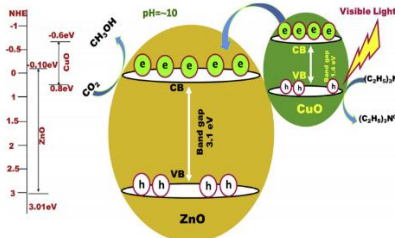
Gambar 4.6 Hasil spektra PL dari ZnO dan komposit CuO/ZnO (Taraka, dkk., 2015).

Berdasarkan hasil analisis kuantitatif *Gas Chromatography* FID (GC-FID) terlihat pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa $ZC3$ atau komposit CuO-p/ZnO-n dengan kadar CuO 0,4 mmol menghasilkan metanol lebih banyak dari pada material dengan kadar CuO lainnya pada proses reduksi CO_2 yakni sebesar $3855,35 \mu\text{mol.gcat}^{-1}$ dari ZnO murni yang diperoleh sebesar $1190,5 \mu\text{mol.gcat}^{-1}$. Namun, terjadi penurunan produksi metanol pada fotokatalis $ZC4$ dari jumlah metanol yang dihasilkan $ZC3$.



Gambar 4.7 Tingkat hasil metanol yang dihasilkan masing-masing material (Taraka, dkk., 2015).

Mekanisme reduksi dari fotokatalis tersebut dijelaskan pada Gambar 4.8. Celah pita konduksi antara ZnO dan CuO diperkirakan sebesar 0,43 eV. Penyerapan foton pada CuO menghasilkan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi. Pita konduksi ZnO yang lebih rendah dari CuO menyebabkan elektron pada CuO tereksitasi dengan mudah ke pita konduksi ZnO. Oleh karena itu, terjadi kelebihan elektron pada ZnO sehingga terjadi pergeseran negatif pada tingkat Fermi dari ZnO. Perubahan tingkat Fermi tersebut memberi ZnO tegangan lebih yang diperlukan untuk melakukan reaksi reduksi CO₂ secara efisien. CuO yang di dispersikan pada permukaan ZnO dapat menyerap cahaya tampak dan mentransfer elektron yang tereksitasi ke ZnO sehingga spesies karbonat pada ZnO dapat tereduksi menjadi metanol. CuO menutup permukaan ZnO optimal pada ZC3 sehingga permukaan ZnO yang tidak tertutup cukup untuk adsorpsi spesies karbonat. Semakin banyak CuO yang menutupi permukaan ZnO seperti pada ZC4 maka semakin sedikit permukaan ZnO yang berkontak pada spesies karbonat sehingga metanol yang dihasilkan dari proses reduksi akan menurun.

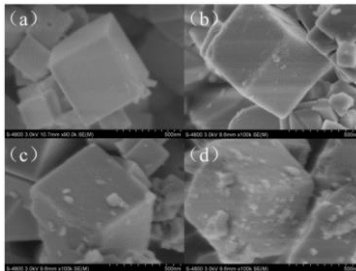


Gambar 4.8 Mekanisme reduksi CO_2 dengan material CuO-p/ZnO-n (Taraka, dkk., 2015).

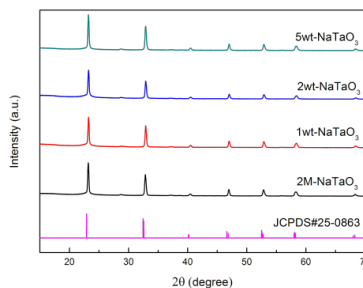
4.1.2 Nanokomposit CuO/NaTaO_3

Xiang, dkk., (2016) melakukan proses reduksi fotokatalitik CO_2 menjadi metanol menggunakan katalis komposit CuO/NaTaO_3 pada media isopropanol. NaTaO_3 disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan memasukkan campuran Ta_2O_5 dan NaOH ke dalam *Teflon-lined autoclave* dengan tambahan air deionisasi lalu dipanaskan pada temperatur 140°C selama 12 jam. Produk hasil hidrotermal dicuci menggunakan air deionisasi dan dikeringkan dengan oven. Komposit CuO/NaTaO_3 disintesis dengan cara menambahkan CuO pada permukaan NaTaO_3 melalui metode impregnasi. NaTaO_3 dan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dicampurkan pada *crucible* menggunakan air deionisasi. Setelah proses *stirring*, *crucible* dipanaskan menggunakan *muffle furnace* dengan temperatur 450°C selama 4 jam. Setelah proses pendinginan pada temperatur ruang, produk dicuci dan dikeringkan. Proses reduksi fotokatalitik CO_2 dilakukan pada *batch* transparan dengan *slurry bed* dilengkapi *cooling jacket*. Sumber cahaya adalah lampu merkuri 250W bertekanan tinggi dengan puncak iradiasi 365 nm. Temperatur dikontrol oleh *thermostatic water bath* pada $25 \pm 3^\circ\text{C}$. Katalis didispersikan di dalam 12 mL isopropanol dengan reaktor dalam keadaan tertutup. *Magnetic stirrer* mengaduk pada bagian bawah reaktor sampai reaksi berakhir. Gas CO_2 digelembungkan melalui reaktor selama 30 menit untuk menghilangkan udara dan melarutkan temperatur dan iradiasi selama 6 jam.

Morfologi dari komposit CuO/NaTaO₃ seperti pada hasil SEM Gambar 4.9 (a) , terlihat struktur *nanocubes* dari NaTaO₃ yang datar dan halus. Pada penambahan 1 wt% dan 2 wt% CuO (Gambar 4.9 (b)-(c)) tampak CuO tersebar pada permukaan *nanocubes* NaTaO₃ dengan rata-rata berukuran 10 nm, sedangkan pada penambahan 5 wt% CuO (Gambar 4.9 (d)) , nanopartikel CuO mulai membentuk agregat dan *cluster* besar. Begitupun hasil pengujian XRD dari komposit CuO/NaTaO₃ dengan variasi penambahan CuO seperti pada Gambar 4.10, terlihat bahwa tidak ada perubahan struktur kristal NaTaO₃ dengan penambahan CuO. Puncak CuO tidak terlihat karena jumlahnya yang relatif kecil pada komposit CuO/NaTaO₃.

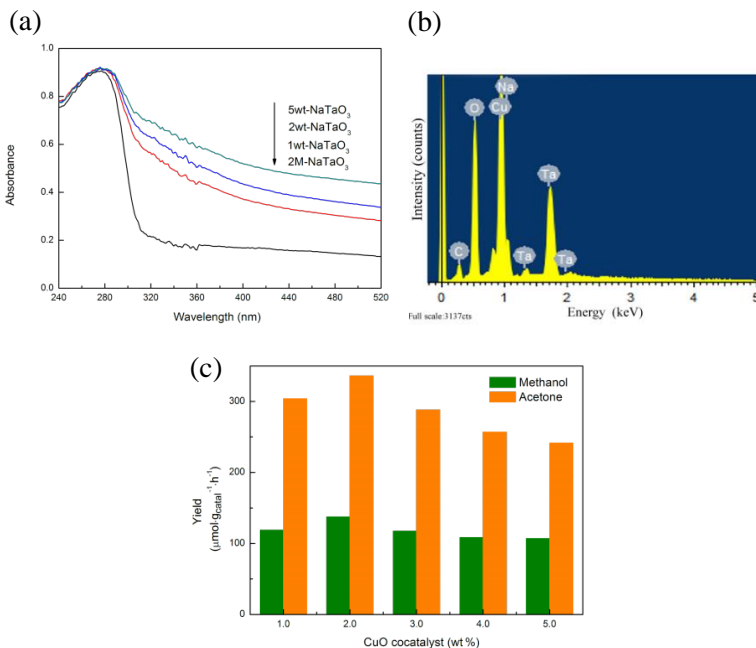


Gambar 4.9 Hasil SEM *nanocubes* CuO/NaTaO₃ (a) 2M NaTaO₃; (b) 1wt% NaTaO₃; (c) 2wt% NaTaO₃; (d) 5wt% NaTaO₃ (Xiang, dkk., 2016).



Gambar 4.10 Hasil XRD dari komposit CuO/NaTaO₃ dengan variasi penambahan CuO (Xiang, dkk., 2016).

Spektra UV-vis dari $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ ditunjukkan pada Gambar 4.11 (a). Energi celah yang besar menyebabkan NaTaO_3 murni memiliki absorbansi yang rendah pada daerah cahaya tampak. Setelah penambahan CuO , absorbansi dari komposit $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ pada daerah cahaya tampak ($\lambda > 400 \text{ nm}$) menjadi lebih kuat seiring meningkatnya penambahan CuO . Peningkatan absorbansi cahaya tampak berkaitan dengan tingkat pembentukan dan bertambahnya elektron dan *hole* pada permukaan fotokatalis. Pengujian EDX pada komposit $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ dengan 5wt% CuO seperti pada Gambar 4.11 (b) menunjukkan unsur-unsur komposisi utama dari partikel nano Cu dan O .



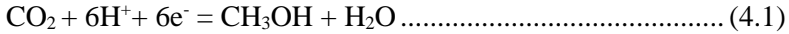
Gambar 4.11 (a) Spektra UV-vis $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$; (b) Hasil EDX $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$; (c) Hasil metanol dan aseton dari proses fotokatalitik (Xiang, dkk., 2016).

Proses reduksi fotokatalitik CO₂ dilakukan menggunakan katalis CuO/NaTaO₃ dengan 2M NaTaO₃ karena memiliki morfologi yang bagus. Gambar 4.11 (c) menunjukkan hasil metanol dan aseton yang diperoleh dengan variasi jumlah CuO. Jumlah produksi metanol dan aseton tertinggi diperoleh sebesar 137.48 μmol.gcat⁻¹ h⁻¹ dan 335.93 μmol.gcat⁻¹ h⁻¹ setelah 6 jam iradiasi.

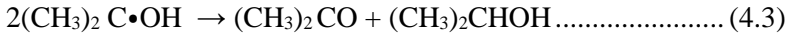
Ketika penambahan di bawah jumlah optimal pada 2 wt%, aktivitas meningkat seiring peningkatan jumlah CuO. Akan tetapi, ketika penambahan CuO melebihi 2wt% , aktivitas mulai menurun. Aktivitas tertinggi ditunjukkan pada penambahan 2 wt% CuO yang disebabkan oleh kristalinitas yang baik serta morfologi dan jumlah CuO yang tepat. Nanopartikel CuO memberikan banyak bagian reduktif yang akan mengurangi rekombinasi pasangan fotogenerasi elektron-*hole* dengan tingkat penambahan menengah hingga 2wt%. Ketika penambahan CuO yang berlebih, jumlah bagian reduktif yang efisien akan menurun. Jumlah partikel CuO yang terlalu banyak juga menurunkan efisiensi dari pemisahan pasangan elektron-*hole* dibandingkan dengan jumlah yang sedikit.

Mekanisme reduksi fotokatalitik CO₂ menjadi metanol dari komposit CuO/NaTaO₃ ditunjukkan pada Gambar 4.12 . Saat katalis CuO/NaTaO₃ diiradiasi oleh sinar UV maka pasangan fotogenerasi elektron-*hole* dihasilkan. Elektron pada pita konduksi (CB) NaTaO₃ (E_{CB} = -0.92V vs NHE pada pH 7) dapat berekombinasi kembali dengan *hole* pada pita valensi (VB) CuO menyebabkan pemisahan dan memperpanjang masa fotogenerasi pasangan elektron-*hole* . Diyakini bahwa reaksi reduksi terjadi pada CB dari CuO (-0.78V) yang CO₂ bereaksi dengan elektron dan proton untuk menghasilkan metanol (E_{CO₂/CH₃OH} = -0.38 V) dan pada NaTaO₃ tidak terdapat metanol yang dihasilkan. Potensial pita valensi (VB) NaTaO₃ adalah sebesar 3.13 V yang lebih positif daripada potensial oksidasi isopropanol menjadi aseton (sekitar 0.47 V) sehingga reaksi oksidasi dapat terjadi pada VB NaTaO₃ .

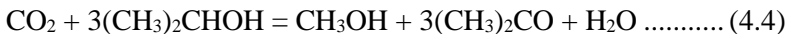
Reaksi pada CB dari CuO seperti pada persamaan reaksi 4.1 berikut :



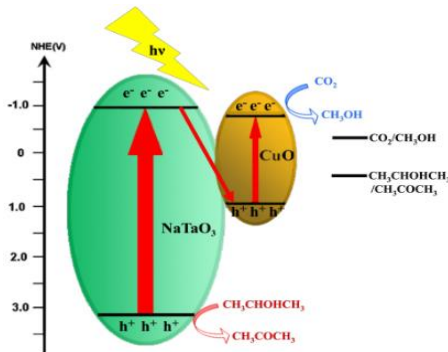
Isopropanol teroksidasi menjadi aseton dan proton oleh *hole* pada pita valensi NaTaO₃ yang reaksinya seperti persamaan reaksi 4.2-4.3 berikut :



dan reaksi secara keseluruhan seperti persamaan reaksi 4.4 berikut :



Secara teori, satu mol metanol dan 3 mol aseton dihasilkan secara bersamaan. Akan tetapi, penelitian ini rasio mol dari aseton dengan metanol berkisar antara 2.33 hingga 2.55. Hal tersebut dikaitkan dengan generasi aseton yang secara beraturan teroksidasi menjadi molekul kecil yang tidak terdeteksi GC.



Gambar 4.12 Mekanisme reaksi fotokatalitik CuO/NaTaO₃ (Xiang, dkk., 2016).

Xin, dkk., (2018) juga melakukan sintesis komposit dari kubus *sodium tantalate* (NaTaO₃) dan nano *copper oxide* (CuO)

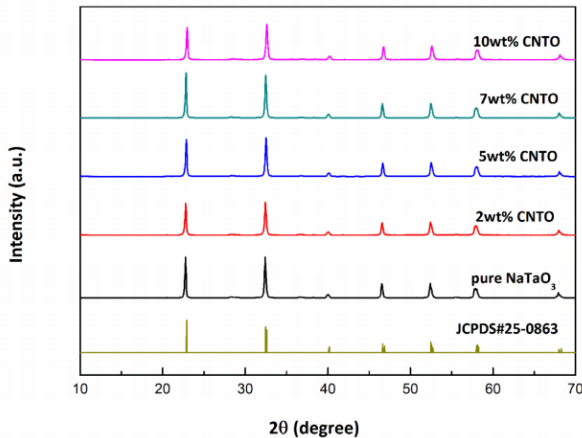
yang diaplikasikan untuk reduksi fotokatalitik CO_2 menjadi metanol. *Nanocubes* NaTaO_3 disintesis menggunakan metode hidrotermal. Prosedur sintesis tersebut dimulai dengan memasukkan 0.442g Ta_2O_5 , 3.2 g NaOH dan 40 ml *ultrapure water* ke dalam 50 ml *Teflon-line autoclave*. Setelah proses *stirring* selama 10 menit, *autoclave* ditutup dan dimasukkan ke dalam *oven* dengan temperatur 140°C selama 12 jam, lalu didinginkan pada temperatur ruang. Produk padat dicuci beberapa kali dengan air dan dikeringkan pada 60° selama semalam sehingga diperoleh *nanocubes* NaTaO_3 . Sedangkan nanopartikel CuO berukuran 15 nm disintesis dengan cara *phase-transfer protocol*. Proses tersebut dimulai dengan menambahkan 50 ml air yang mengandung $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pada 50 ml etanol yang mengandung 1 ml DDA. Setelah proses *stirring* selama 2 menit, lalu ditambahkan 50 ml *n-hexane* dan proses *stirring* dilanjutkan selama 1 menit. Lapisan atas dari fasa *n-hexane* yang mengandung Cu^{2+} dipindahkan pada *beaker* lain dan disimpan pada temperatur 50° selama 90 menit untuk memperoleh CuO pada *n-hexane*.

$\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ atau CNTO disintesis menggunakan metode hidrotermal. Pertama sekali, 0.1 g NaTaO_3 didispersikan dalam 150 ml etanol dan dilakukan proses *stirring* selama 10 menit. Kemudian suspensi 50 ml CuO ditambahkan sedikit demi sedikit dan proses *stirring* dilanjutkan selama 10 menit. Campuran disegel di dalam *autoclave* kemudian disimpan pada temperatur 120°C selama 3 jam. Produk pada dipisahkan dengan sentrifugasi dan dicuci dengan etanol beberapa kali, lalu dikeringkan pada 60°C selama semalam. Serbuk dikalsinasi pada 250°C selama 1 jam untuk menghilangkan dan diperoleh komposit $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$. Variasi massa CuO yang digunakan yaitu 2 wt%, 5 wt%, 7wt%, dan 10 wt% selanjutnya disebut 2wt% CNTO, 5wt% CNTO, 7wt% CNTO, dan 10wt% CNTO.

Proses reduksi fotokatalitik CO_2 dilakukan pada 50 ml *batch reactor* yang dilindungi lapisan pendingin. Iradiasi dilakukan menggunakan lampu merkuri bertekanan tinggi 250W dengan puncak radiasi 365 nm. Temperatur reaksi dijaga pada 25°C

dengan bak air termostatik. Katalis sebanyak 12 mg dan isopropanol 12 ml dimasukkan ke reaktor dan CO₂ dengan kemurnian 99.99% digelembungkan pada campuran selama 30 menit untuk menghilangkan udara dan melarutkan CO₂ pada suspensi. Kemudian reaktor ditutup rapat dan lampu dinyalakan, lalu *magnetic stirrer* pada bagian bawah reaktor mengaduk larutan saat reaksi berlangsung. Reaksi pada setiap sampel dilakukan selama 6 jam.

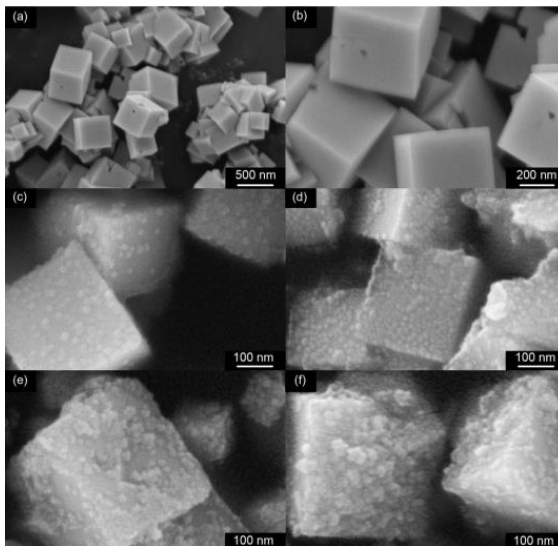
Hasil XRD dari NaTaO₃ murni dan CuO/NaTaO₃ atau CNTO terlihat pada Gambar 4.13. Puncak difraksi dari NaTaO₃ murni menunjukkan struktur *orthorhombic* dan puncak yang tajam menunjukkan bahwa NaTaO₃ terkristalisasi dengan baik. Pola XRD dari CNTO sama dengan NaTaO₃ murni. Tidak terdapat puncak CuO karena hanya terdapat dalam jumlah yang sedikit.



Gambar 4.13 Hasil XRD dari NaTaO₃ murni dan CNTO
(Xin, dkk., 2018)

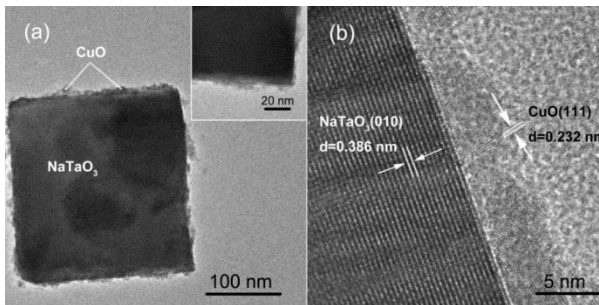
Morfologi dari *nanocubes* NaTaO₃ murni dan komposit CuO/NaTaO₃ dilihat melalui pengujian SEM. Gambar 4.14(a) memberikan gambaran perbesaran rendah dari NaTaO₃. Terlihat bahwa hampir semua NaTaO₃ merupakan kubus dengan ukuran ratusan nanometer. Gambar 4.14(b) dengan perbesaran tinggi

menunjukkan *nanocubes* NaTaO_3 mempunyai morfologi kubus yang sempurna dengan permukaan yang mulus, sudut yang tajam, dan tepi yang jelas karena kondisi hidrotermal yang tepat. Gambar 4.14(c-f) menunjukkan CNTO dengan kadar CuO 2wt%, 5wt%, 7wt%, dan 10wt%. Dari gambar tersebut terlihat CuO menempel pada *nanocubes* NaTaO_3 dengan ukuran sekitar 15 nm. Pada penambahan 2wt% dan 5wt% CuO terlihat distribusi yang baik lapisan tunggal CuO pada *nanocubes* NaTaO_3 . Namun, nanopartikel CuO mulai membentuk agregat dan distribusinya menjadi buruk saat penambahan 7wt% CuO . Ketika penambahan 10wt% CuO . Agregat nanopartikel CuO menjadi lebih besar dan hampir menutupi seluruh permukaan luar dari NaTaO_3 . Oleh karena itu, eksitasi foto dari NaTaO_3 akan terhambat dan efisiensi dari pemisahan pembawa muatan akan menurun sehingga menyebabkan aktivitas fotokatalitik yang rendah.



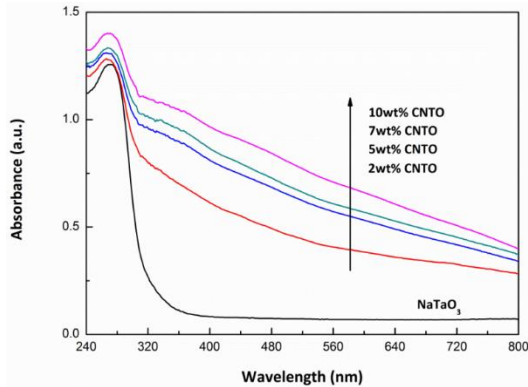
Gambar 4.14 Hasil SEM dari: (a-b) NaTaO_3 murni ; (c) 2wt% CNTO; (d) 5wt% CNTO; (e) 7wt% CNTO; (f) 10wt% CNTO (Xin, dkk., 2018).

Hasil TEM dan HRETEM dari 5wt% CNTO terlihat pada Gambar 4.15. Pada Gambar 4.15(a) terlihat bahwa NaTaO_3 berupa kubus dengan ukuran panjang tepi 200 nm dan CuO menempel pada permukaan luar. Dari Gambar 4.15(b) terlihat nanopartikel CuO melekat dengan permukaan NaTaO_3 dan tinggi dari nanopartikel tersebut kurang dari 8 nm. Digabungkan dengan hasil SEM, ukuran lateral dari nanopartikel CuO sekitar 15 nm yang dapat disimpulkan bahwa *nanopatches* CuO hampir *hemispheric*. Nanopartikel CuO menempel dengan erat pada permukaan NaTaO_3 dan memiliki luas *interface* yang besar sehingga menguntungkan untuk perpindahan dan pemisahan dari pembawa muatan.



Gambar 4.15 (a) Hasil TEM 5wt% CNTO; (b) Hasil HRTEM 5wt% CNTO (Xin, dkk., 2018).

Gambar 4.16 merupakan UV-vis *diffuse reflectance spectra* dari NaTaO_3 dan CNTO. Terlihat bahwa NaTaO_3 murni memiliki sudut absorpsi sekitar 305 nm. Celah pita energi dari NaTaO_3 sebesar 4.06eV berdasarkan metode David-Mott. Celah pita energi yang besar dari NaTaO_3 membutuhkan cahaya dengan frekuensi tinggi untuk eksitasi dan tidak menyerap cahaya tampak. Akan tetapi CuO dengan celah pita energi yang sempit, memiliki absorpsi cahaya tampak ($\lambda > 400$ nm). Ketika CuO menempel pada kubus NaTaO_3 , membuat eksitasi gelombang pergeseran merah maksimum dan lebih banyak menyerap cahaya tampak.

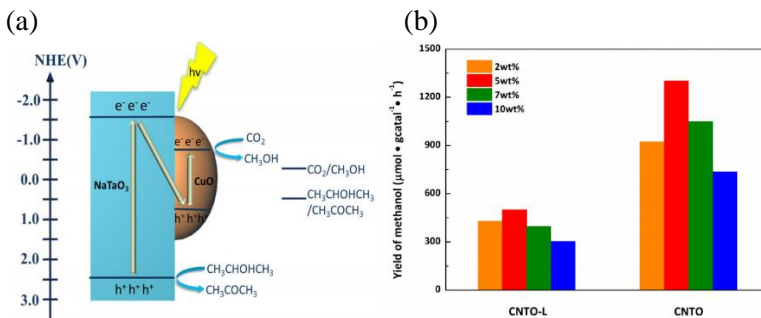


Gambar 4.16 UV-vis *diffuse reflectance spectra* dari NaTaO₃ dan CNTO (Xin, dkk., 2018).

Pada proses reduksi fotokatalitik CO₂, isopropanol berperan sebagai *sacrificial reagent* untuk menangkap *hole* dan sebagai pelarut untuk melarutkan CO₂. Saat reaksi terjadi, CO₂ tereduksi secara fotokatalitik menjadi metanol dan isopropanol teroksidasi membentuk aseton. Tidak terdapat produk metanol ketika NaTaO₃ murni digunakan sebagai katalis. Oleh karena itu, menjadi salah satu alasan CuO sebagai daerah reduksi untuk mengonversi CO₂ menjadi metanol. Tidak terdapat produk metanol ketika tidak ada cahaya atau katalis. Ketika N₂ digelembungkan pada reaktor sebagai pengganti CO₂, hanya aseton yang diperoleh dari reaksi. Hal tersebut menunjukkan bahwa metanol dihasilkan dari CO₂.

Mekanisme proses fotokatalitik ditunjukkan pada Gambar 4.17(a). Ketika CuO/NaTaO₃ katalis tereksitasi oleh cahaya, elektron dan *hole* dihasilkan dan terpisah. Elektron pada CB dari NaTaO₃ bergabung kembali dengan *hole* pada VB dari CuO. Elektron dan *hole* dibiarkan bebas masing-masing pada CB CuO dan VB NaTaO₃. Proses ini akan meningkatkan pemisahan dan memperpanjang masa pakai fotogenerasi pasangan elektron-*hole*. CO₂ tereduksi menjadi metanol ($E_{\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}} = -0.38\text{V}$ vs NHE pada pH=7) dengan elektron pada CB dari CuO ($E_{\text{CB}} = -0.78\text{V}$). Potensial VB dari NaTaO₃ sebesar 2.53V yang lebih positif

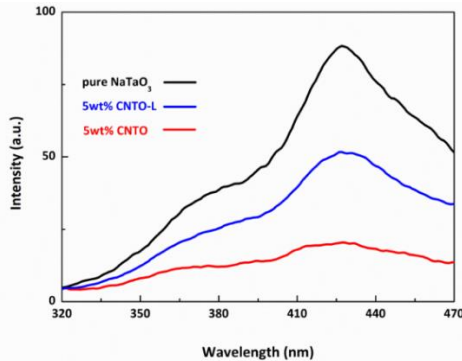
dibandingkan potensial oksidasi isopropanol sehingga isopropanol akan teroksidasi menjadi aseton pada VB dari NaTaO_3 dan menghasilkan proton pada saat yang sama.



Gambar 4.17 (a) Mekanisme proses reaksi fotokatalitik $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$; (b) Produksi metanol dari CNTO dengan variasi jumlah penambahan CuO pada NaTaO_3 (Xin, dkk., 2018).

Jumlah produksi metanol dari katalis $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ ditunjukkan pada Gambar 4.17(b). Katalis $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ yang dihasilkan dari metode *phase-transe protocol* menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan dari hasil menggunakan metode *liquid phase reduction*. Produksi metanol yang paling tinggi terjadi saat penambahan 5wt% CuO pada NaTaO_3 yaitu sebesar $1302.22 \mu\text{mol} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Namun, produksi metanol mengalami penurunan saat penambahan 7wt% dan 10wt% CuO .

Untuk membuktikan peningkatan transfer elektron pada CNTO maka dilakukan pengujian spektra *photoluminescence* (PL) pada NaTaO_3 murni dan 5wt% CNTO. Terlihat pada Gambar 4.18, NaTaO_3 murni memiliki emisi puncak pada 427 nm dan intensitasnya lebih tinggi dari pada 5wt% CNTO. Intensitas puncak dari 5wt% CNTO lebih rendah yang menunjukkan efisiensi pemisahan pasangan elektron-hole yang terbaik sehingga menghasilkan metanol yang tinggi.



Gambar 4.18 Hasil PL dari NaTaO₃ murni dan 5wt% CNTO (Xin, dkk., 2018).

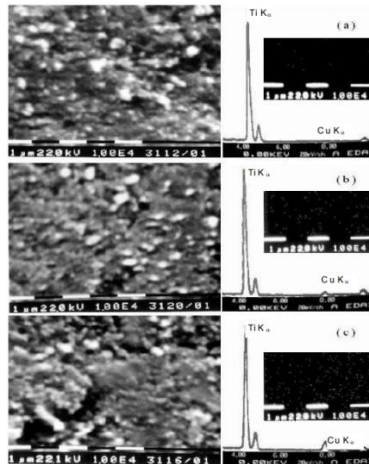
4.1.3 Nanokomposit CuO/TiO₂

Selain ZnO, material semikonduktor yang sering digunakan sebagai fotokatalis untuk konversi CO₂ menjadi metanol adalah TiO₂. Beberapa penelitian telah meneliti bagaimana pengaruh penambahan CuO pada matriks TiO₂ terhadap efisiensi dari konversi CO₂ untuk memproduksi bahan bakar khususnya metanol. Salah satunya, Slamet, dkk., (2009) yang berhasil mensintesis fotokatalis CuO/TiO₂ dengan metode *impregnation* atau impregnasi. Metode ini dilakukan dengan cara mengimpregnasi TiO₂ Degussa-P25 dengan *copper nitrate* untuk memberikan kandungan *copper* dengan variasi antara 0.5 dan 10 wt%. Setelah proses impregnasi konvensional dilakukan maka diikuti dengan proses sonikasi bubuk TiO₂ yang terimpregnasi, proses *stirring* pada temperatur 368 K, dan pengeringan serta kalsinasi dan reduksi-oksidasi untuk membentuk katalis Cu⁰/TiO₂ dan Cu¹/TiO₂. Produk hasil kalsinasi atmosfer (773 K, 0.5 h) diprediksi membentuk CuO/TiO₂.

Reaksi reduksi fotokatalitik CO₂ di bawah iradiasi cahaya UV dilakukan pada sistem reaktor. Penyinaran dilakukan dari bagian atas reaktor dengan lampu UV 10 W 6 Toki tubular black light dengan puncak radiasi sekitar 365 nm dan intensitas 2450 μW/cm² pada permukaan katalis. Reaktor ditutup dengan

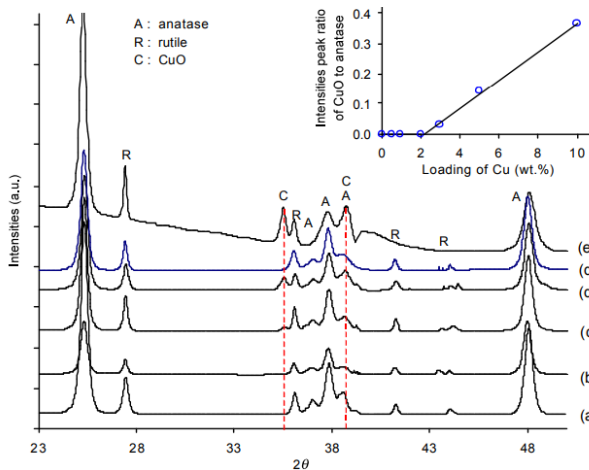
aluminium foil reflector untuk mengoptimalkan iradiasi U $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ V dan mencegah interferensi dari cahaya luar. Temperatur reaksi diatur dengan *hot plate magnetic stirrer* dan kipas pendingin. Suspensi reaksi dilakukan dengan larutan 300ml 1m KHCO_3 dan 0.3 bubuk katalis. *Ultra High Purity* (UHP) gas CO_2 digelembungkan pada reaktor selama 30 menit untuk melarutkan CO_2 . Kemudian reaktor ditutup dan *magnetic stirrer* mengaduk larutan katalis dan CO_2 pada bagian bawah untuk mencegah sedimentasi katalis.

Morfologi dari katalis CuO/TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4.19 . Hasil tersebut menunjukkan adanya pengaruh dari penambahan CuO pada TiO_2 terhadap morfologi permukaan katalis. Akan tetapi, tidak terdapat pengaruh yang signifikan dari ukuran agregat. Ukuran agregat dari katalis berkisar antara 0.4 hingga 1.0 μm . Analisis EDX menunjukkan bahwa CuO terdispersi merata pada permukaan TiO_2 dan peningkatan penambahan CuO juga meningkatkan puncak intensitas dari Cu .



Gambar 4.19 Hasil SEM dan EDX katalis CuO/TiO_2 : (a) 1% CuO/TiO_2 , (b) 5% CuO/TiO_2 , (c) 10% CuO/TiO_2 (Slamet, dkk., 2009).

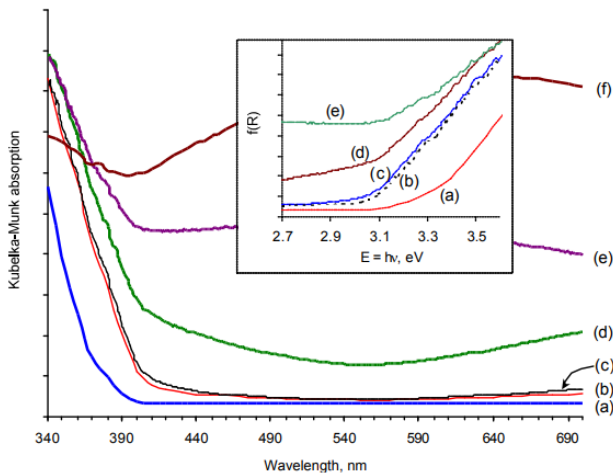
Gambar 4.20 menunjukkan spectra XRD dari *Degussa P25* dan CuO/TiO_2 dengan varian penambahan CuO . Puncak pada $2\theta = 25.3^\circ$ dan 27.4° merupakan puncak *anatase* dan *rutile*. Dapat dikonfirmasi pada semua sampel CuO/TiO_2 hanya puncak karakteristik P25 yang ditemukan (79% *anatase* dan 21% *rutile*). Difraksi kecil dari CuO muncul pada $2\theta = 35.6^\circ$ dan 38.8° hanya saat penambahan CuO yang tinggi ($\geq 3\%$) dan puncak intensitas meningkat dengan penambahan CuO . Ukuran kristal *anatase* dan *rutile* masing-masing seragam antara 19 hingga 22 nm dan 23 hingga 31 nm. Spesies kelompok *copper* tumbuh dari 16 hingga 25 nm seiring penambahan CuO dari 3 hingga 10 wt%. Tidak terdapat puncak CuO saat penambahan CuO yang sedikit karena jumlah *copper* yang sedikit atau ukuran partikel CuO yang sangat kecil akan menghasilkan disperse yang tinggi pada spesies *dopant*.



Gambar 4.20 Hasil XRD (a) TiO_2 -P25, (b) 1% CuO/TiO_2 , (c) 3% CuO/TiO_2 , (d) 5% CuO/TiO_2 , (d') reduced-5% CuO/TiO_2 , (e) 10% CuO/TiO_2 (Slamet, dkk., 2009).

Pola *diffuse reflectance spectra* (DRS) dari katalis ditunjukkan pada Gambar 4.21. Pola tersebut menunjukkan perbedaan spektra dari katalis *copper-titania* dari TiO_2 P25 tanpa

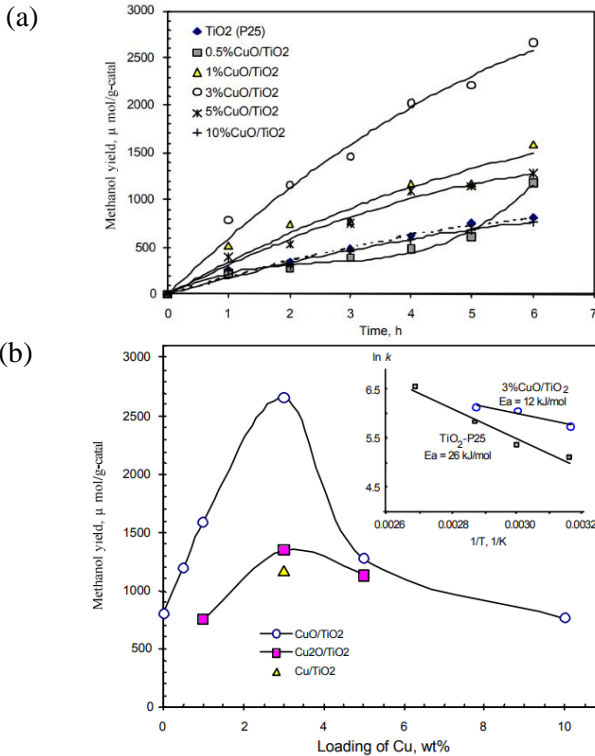
modifikasi. Modifikasi permukaan dari TiO_2 dengan CuO memberikan pengaruh signifikan pada sifat absorpsi dari katalis. Terlihat bahwa absorbansi dari sampel yang ditambahkan CuO mengalami kenaikan seiring kenaikan jumlah CuO . Daerah penyerapan cahaya dari TiO_2 bergeser ke daerah tampak dan intensitas cahaya tampak yang diserap mengalami peningkatan dengan penambahan CuO . Seperti pada Gambar 4.21, celah pita energi dari komposit CuO/TiO_2 mengalami penurunan seiring kenaikan jumlah CuO . Celah pita energi ditentang oleh struktur kristal dan cacat pada jaringan TiO_2 . Besar celah pita energi dari katalis CuO/TiO_2 dengan kandungan 0.5, 1, dan 3 wt% CuO secara berturut-turut sebesar 3.05 eV, 3.02 eV, dan 2.88 eV yang mengalami penurunan dari celah pita energi TiO_2 (P25) sebesar 3.28 eV.



Gambar 4.21 Spektra DRS dari (a) TiO_2 -P25, (b) 0.5% CuO/TiO_2 , (c) 1% CuO/TiO_2 , (d) 3% CuO/TiO_2 , (e) 5% CuO/TiO_2 , dan (f) 10% CuO/TiO_2 (Slamet, dkk., 2009).

Luas permukaan spesifik dari TiO_2 diperoleh sebesar $54 \text{ m}^2/\text{g}$ dan luas permukaan dari CuO/TiO_2 berkisar antar 45 hingga $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal tersebut menunjukkan dengan penambahan CuO pada permukaan TiO_2 tidak mengubah luas permukaan spesifik katalis secara signifikan. Penurunan yang kecil disebabkan karena perlakuan panas ketika proses sintesis katalis. Luas permukaan hanya akan berkurang pada tingkat penambahan CuO tertentu. Perubahan luas permukaan yang sedikit tidak berpengaruh pada reaktivitas dari katalis.

Produk metanol yang dihasilkan dari katalis CuO/TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4.22(a). *Blank experiment* yang dilakukan dengan tanpa katalis TiO_2 dan reaksi dalam keadaan gelap sama-sama tidak menghasilkan metanol sama sekali. Produksi metanol juga mengalami kenaikan selama waktu reaksi berlangsung. Metanol dengan jumlah maksimum diperoleh dari 3% CuO/TiO_2 yaitu sebesar $2655 (\mu\text{mol.gcat}^{-1})$ selama 6 jam reaksi. Akan tetapi, Gambar 4.22(b) menunjukkan bahwa jumlah metanol dihasilkan mengalami penurunan saat penambahan CuO melebihi 3wt%. Hal tersebut disebabkan karena CuO menutupi permukaan aktif dari TiO_2 sehingga reaksi fotokatalitik mengalami penurunan.

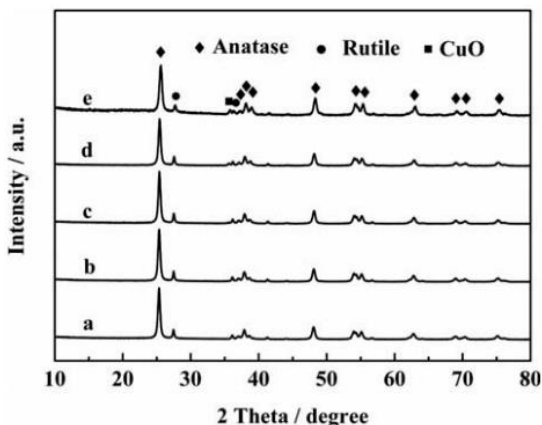


Gambar 4.22 Jumlah produksi metanol berdasarkan (a) waktu reaksi dan (b) persentasi jumlah Cu (Slamet, dkk., 2009).

Li, dkk., (2016) dalam studinya juga berhasil mensintesis katalis komposit CuO/TiO_2 dengan metode yang sama yaitu metode *impregnation* atau impregnasi. Metode tersebut dilakukan dengan cara mengimpregnasi Degussa-P25 dengan larutan *copper nitrate* untuk memberikan kandungan *copper* antara 1-7 wt%, lalu dilakukan proses sonikasi dan *stirring* hingga air menguap. Selanjutnya bubuk tersebut dikeringkan dan dikalsinasi sehingga membentuk CuO/TiO_2 . Reaksi fotokatalitik reduksi CO_2

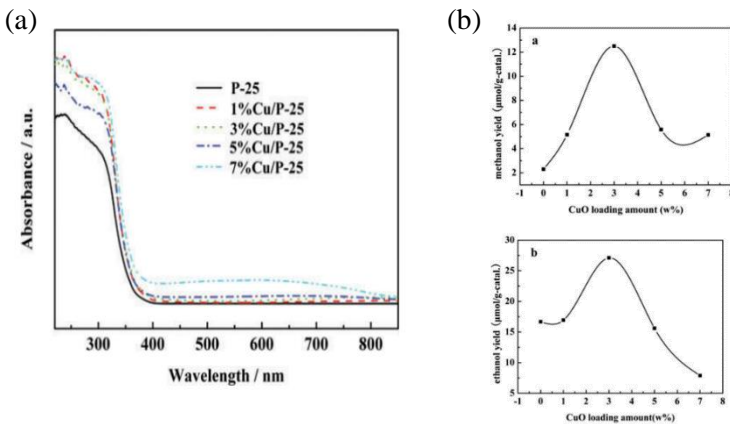
dilakukan pada sebuah reaktor kuarsa selama 6 jam. Iradiasi dilakukan dari bagian atas reaktor menggunakan lampu Hg 500W bertekanan tinggi dengan intensitas *peak* cahaya sebesar 365 nm dengan total intensitas 4.2 mW/cm^2 pada permukaan bubuk katalis. Bubuk katalis disuspensikan dalam larutan KHCO_3 dan Na_2SO_3 sebagai *hole scavenger*, lalu *Ultra high purity* (UHP) CO_2 digelembungkan pada reaktor selama 60 menit untuk membersihkan udara dan menjenuhkan larutan tersebut.

Pengujian XRD dilakukan pada sampel TiO_2 -P25 murni dan CuO/TiO_2 dengan variasi penambahan CuO seperti pada Gambar 4.23. Dari hasil tersebut terlihat bahwa dengan penambahan CuO tidak merubah struktur kristalin dari TiO_2 karena bentuk dan intensitas dari puncak TiO_2 juga tidak berubah. Luas permukaan spesifik TiO_2 -P25 hanya mengalami sedikit penurunan dari $54.4 \text{ m}^2/\text{g}$ menjadi $43.3\text{-}44.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal tersebut disebabkan karena perlakuan panas saat proses sintesis katalis. Akan tetapi, penurunan luas permukaan spesifik yang hanya sedikit tidak memengaruhi performa dari fotokatalis tersebut.



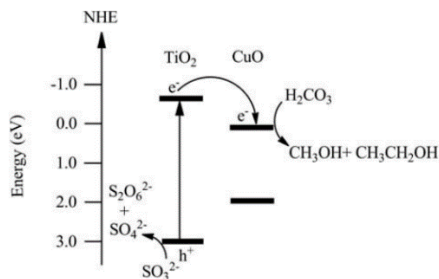
Gambar 4.23 Hasil pengujian XRD dari: (a) TiO_2 -P25, (b-e) CuO/TiO_2 dengan penambahan 1, 3, 5, dan 7 wt% CuO (Li, dkk., 2016).

Hasil dari spektra UV-vis seperti pada Gambar 4.24 (a) menunjukkan bahwa TiO_2 yang memiliki celah pita energi sebesar 3,40 eV memiliki daerah absorpsi yang sama dengan fotokatalis dengan penambahan CuO yaitu pada $<400\text{nm}$. Pengaruh dari penambahan CuO menyebabkan kenaikan jumlah metanol dan etanol yang dihasilkan. Gambar 4.24 (b) menunjukkan penambahan hingga 3 wt% CuO menghasilkan metanol dan etanol tertinggi yaitu sebanyak 12.5 dan 27.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{gcat}^{-1}$, lalu mengalami penurunan setelahnya. Penambahan CuO akan memengaruhi jumlah sisi aktif dari fotokatalis. *Copper* akan berfungsi sebagai penangkap elektron dan mencegah rekombinasi elektron dan *hole* yang secara signifikan akan meningkatkan efisiensi fotokatalis. Fotokatalis lebih dari 3 wt% CuO mengalami penurunan metanol dan etanol yang dihasil disebabkan karena penambahan CuO menutupi permukaan TiO_2 sehingga mengurangi kapasitas eksitasi elektron dari TiO_2 . Adanya Na_2SO_3 juga akan mendorong pembentukan etanol sehingga produk yang dihasilkan lebih banyak etanol dibandingkan metanol.



Gambar 4.24 (a) Spektra UV-vis TiO_2 -P25 dan CuO/TiO_2 ; (b) Metanol dan etanol yang dihasilkan (Li, dkk., 2016).

Mekanisme proses reduksi CO_2 fotokatalis CuO/TiO_2 dapat diilustrasikan pada Gambar 4.25. Fotokatalis yang menggunakan CuO sebagai semikonduktor tipe-p memiliki celah pita sebesar 1,7 eV. Perbedaan sudut pita konduksi antara TiO_2 dan CuO sebesar 0.75 eV. Penyerapan energi cahaya yang lebih besar daripada celah pita energi akan menghasilkan elektron dan *hole* masing-masing pada CB dan VB dari TiO_2 . Donor elektron korban mengonsumsi *hole* pada VB dengan cepat meninggalkan elektron pada CB TiO_2 . CB dari CuO yang rendah dari TiO_2 , menyebabkan elektron yang tereksitasi dari CB TiO_2 dengan mudah ditransfer ke CB CuO menghasilkan akumulasi kelebihan elektron dalam CuO sehingga terjadi perubahan pada tingkat Fermi dari CuO . Tingkat Fermi yang mengalami kenaikan memberi endapan CuO pada tegangan yang diperlukan untuk reaksi reduksi CO_2 yang efisien. Transfer muatan antarpartikel yang efisien akan mencegah rekombinasi elektron-*hole* pada TiO_2 , sehingga menghasilkan aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi dari CuO/TiO_2 .



Gambar 4.25 Posisi pita energi TiO_2 , CuO , dan arah transfer elektron (Li, dkk, 2017)

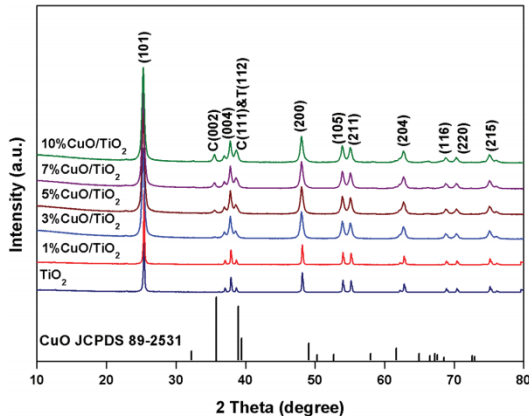
Pada tahun selanjutnya, Thamaraiselvi dan Sivakumar (2017) juga berhasil melakukan sintesis komposit CuO/TiO_2 menggunakan metode impregnasi untuk reduksi fotokatalitik CO_2 menjadi metanol. Nanopartikel TiO_2 disintesis menggunakan metode *sol-gel*. *Glacial acetic acid* dicampurkan dengan *titanium tetra isopropoxide* (TTIP) dengan perbandingan 10:1, lalu

ditambahkan air sebanyak 100 kali lebih banyak dari TTIP dan dilakukan proses *stirring* selama 8 jam pada temperatur ruang membentuk *yellow color sol*. Kemudian dikeringkan pada temperatur 120°C selama 18 jam. Produk yang diperoleh dikalsinasi pada 500°C selama 2 jam. Komposit CuO/TiO₂ disintesis menggunakan teknik impregnasi sederhana. Persentase massa CuO yang berbeda (1%, 3%, 5%, 7%, dan 10% w/w) menggunakan perkursor Cu(NO₃)₂·3H₂O (kemurnian 99%) diimpregnasikan pada TiO₂. Larutan dilakukan proses *stirring* pada temperatur ruang selama 2 jam, terbentuk *slurry* yang kemudian disentrifugasi dan dicuci menggunakan etanol. Presipitat dikeringkan pada temperatur 60°C selama 8 jam dan dikalsinasi pada 400°C selama 3 jam sehingga diperoleh komposit CuO/TiO₂.

Proses reduksi fotokatalitik CO₂ dilakukan pada reaktor kaca dengan tipe silinder berdinding ganda. Lampu Merkuri 6 W dengan intensitas maksimum pada 254 nm dan lampu Tungsten 150 W dengan intensitas maksimum 420 nm masing-masing digunakan sebagai sumber iradiasi cahaya UV dan cahaya tampak. Reaktor yang memiliki saluran masuk dan keluar untuk mengalirkan CO₂ dan penarikan sampel cairan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Terdapat sirkulasi air untuk mengurangi panas yang dihasilkan selama reaksi. Katalis sebanyak 0.1 g dilarutkan pada 100 ml 0.2N NaOH dimasukkan pada reaktor. Gas CO₂ murni dialirkan pada larutan alkali hingga pH mencapai 7. Saluran masuk dan keluar ditutup rapat dengan septum karet.

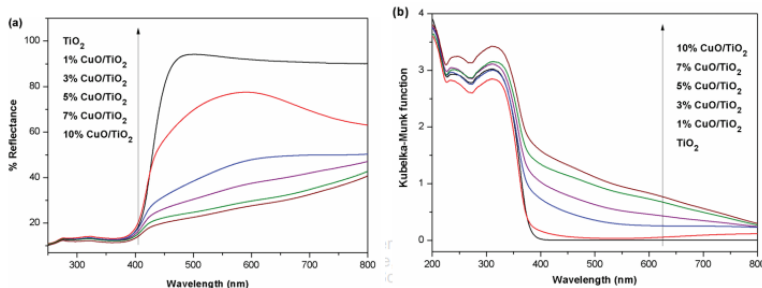
Berdasarkan pola XRD Gambar 4.26, semua sampel katalis TiO₂ murni dan dengan penambahan CuO menunjukkan kristalinitas yang tinggi. Puncak 2θ = 25.35°, 37.01°, 37.84°, 38.64°, 48.1°, 53.97°, 55.18°, 62.81°, 68.87°, 70.45°, dan 75.20° menunjukkan struktur *anatase* murni. Tidak adanya puncak pada 27.4°, 36.1°, 41.2°, dan 54.4° menunjukkan fasa *rutile* dari TiO₂ tidak terbentuk dan tidak adanya puncak 30.8° juga menunjukkan tidak adanya fasa *brookite*. Puncak yang terlihat pada 35.5° dan 38.76° merupakan difraksi dari CuO pada katalis CuO/TiO₂. 1% CuO tidak menunjukkan adanya puncak yang intens dari CuO

karena jumlah penambahannya yang sedikit. Puncak pada 38.76° meningkat seiring peningkatan jumlah CuO dari 3% hingga 10%.



Gambar 4.26 Hasil XRD dari TiO_2 , CuO, dan komposit CuO/TiO_2 (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

Pengujian DRS dilakukan pada sampel seperti pada Gambar 4.27(a). Terlihat bahwa semakin tinggi kadar CuO maka semakin rendah tingkat reflektansi cahaya yang menandakan semakin banyaknya cahaya yang diserap. Gambar 4.27(b) merupakan kurva fungsi Kubelka-Munk dari TiO_2 dan CuO/TiO_2 yang terlihat adanya peningkatan intensitas seiring peningkatan jumlah penambahan CuO. Celah pita energi maksimum dari TiO_2 diperoleh sebesar 3.22eV dan penambahan CuO pada TiO_2 menyebabkan celah pita energi lebih rendah dibandingkan TiO_2 murni seperti pada Tabel 4.1. Hal tersebut menandakan bahwa impregnasi oksida logam pada TiO_2 menyebabkan pergeseran merah yang menyebabkan katalis aktif pada daerah cahaya tampak. Dari hasil pengujian BET seperti pada Tabel 4.1, nilai luas permukaan spesifik dari TiO_2 mengalami penurunan seiring peningkatan penambahan impregnasi CuO. Hal tersebut menunjukkan terjadinya penutupan permukaan TiO_2 oleh oksida logam lainnya sehingga mencegah masuknya molekul *probe* N_2 .



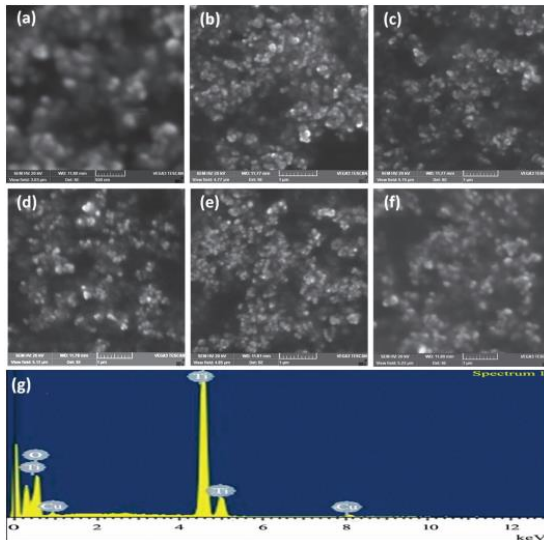
Gambar 4.27 UV diffuse reflectance spectra (DRS) dari katalis dengan (a) *Reflectance* sebagai fungsi terhadap gelombang dan (b) Fungsi Kubelka-Munk sebagai fungsi terhadap gelombang (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

Tabel 4.1 Sifat fisika-kimia katalis (Thamaraiselvi dan Sivakumar, 2017).

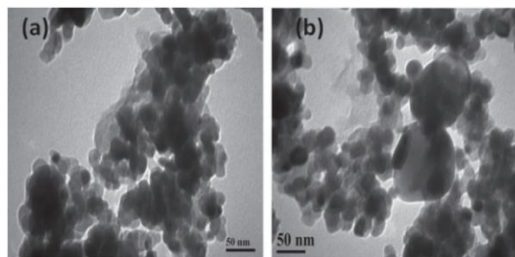
Katalis	Luas Permukaan Spesifik (m^2/g)	Ukuran Kristal (nm)	Kandungan CuO (%)	Celah Pita Energi (eV)
TiO_2	98.0	15	-	3.22
1% CuO/ TiO_2	70.4	16	0.99	3.20
3% CuO/ TiO_2	67.8	17	2.98	2.96
5% CuO/ TiO_2	67.3	17	4.54	2.94
7% CuO/ TiO_2	66.2	18	6.28	2.84
10% CuO/ TiO_2	64.7	19	9.57	2.82

Morfologi permukaan dari katalis bisa dilihat dari hasil pengujian SEM seperti pada Gambar 4.28 . Partikel TiO_2 yang berbentuk bola membentuk agregat dan berkelompok. Nanopartikel TiO_2 yang berkumpul terbentuk karena temperatur kalsinasi yang tinggi. Keberadaan oksida metal tidak dapat diidentifikasi dari hasil SEM tersebut, tetapi kehadiran spesies *copper* dapat diketahui dari hasil EDS dari 3% CuO yang diimpregnasikan pada TiO_2 . Gambar 4.29 merupakan hasil TEM

dari katalis CuO/TiO_2 dengan penambahan 3% CuO . Ukuran partikel dari semua katalis lebih kurang sama. Oleh karena itu, penambahan CuO pada TiO_2 tidak memengaruhi morfologi dari TiO_2 .



Gambar 4.28 Hasil SEM dari (a) TiO_2 , (b) 1% CuO/TiO_2 , (c) 3% CuO/TiO_2 , (d) 5% CuO/TiO_2 (e) 7% CuO/TiO_2 , (f) 10% CuO/TiO_2 , (g) EDS dari 3% CuO/TiO_2 (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

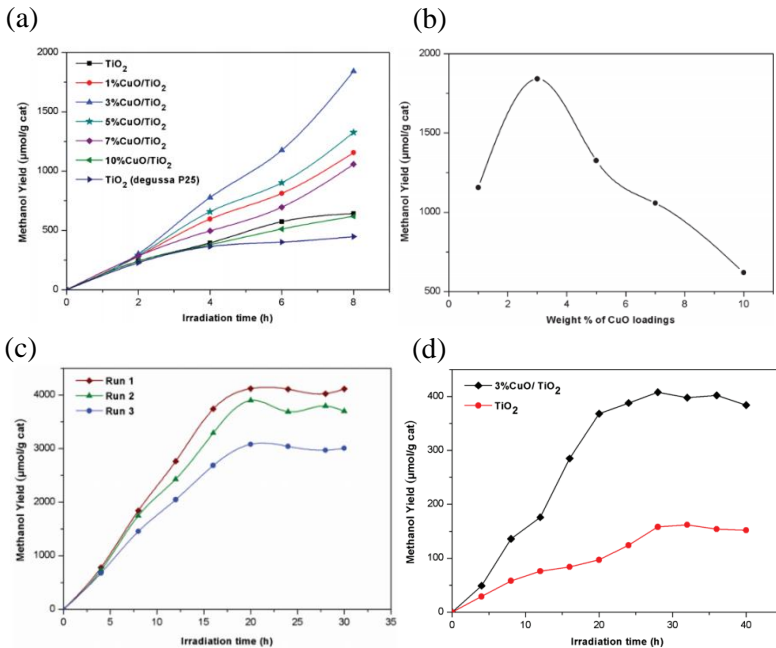


Gambar 4.29 Hasil TEM dari (a) TiO_2 dan (b) 3% CuO/TiO_2 (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

Produksi metanol yang dihasilkan dari reaksi reduksi fotokatalitik CO₂ di bawah iradiasi cahaya UV dari katalis TiO₂ dan komposit CuO/TiO₂ setelah 8 jam reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.30(a). Terlihat bahwa TiO₂ hasil sintesis memiliki aktivitas yang lebih tinggi daripada *Degussa P25*. Kemampuan pembentukan metanol dari komposit CuO/TiO₂ mengalami peningkatan dengan tingkat impregnasi tertentu. Ketika tingkat impregnasi melebihi 3% CuO maka kemampuan reduksi menurun secara drastis. Kemampuan reduksi fotokatalitik dari 10%CuO/TiO₂ bahkan tidak jauh lebih baik dari katalis *Degussa P25*.

Jumlah maksimum metanol diperoleh dari katalis 3%CuO/TiO₂ yakni sebesar 1814 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$. Gambar 4.30(b) menggambarkan bahwa penambahan CuO melebihi 3wt% menyebabkan produksi metanol mengalami penurunan. Setelah 30 jam disentrifugasi, katalis disaring dan keringkan pada 60°C selama 24 jam, lalu digunakan kembali untuk reduksi fotokatalitik CO₂ dengan dua *cycles* lainnya selama 32 jam seperti pada Gambar 4.30(c). Penurunan yang sedikit pada reaksi fotokatalitik terjadi pada *cycle* ke dua dan ke tiga (masing-masing 3900 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ and 3080 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$) dari semula 4120 $\mu\text{mol/g cat}$ dalam 20 jam yang mungkin disebabkan partikel katalis yang hilang saat disaring. Data hasil metanol dari katalis TiO₂ dan CuO/TiO₂ terdapat pada Tabel 4.2.

Pada penelitian ini juga melakukan iradiasi cahaya tampak terhadap katalis TiO₂ murni dan 3%CuO/TiO₂. Produksi metanol dengan menggunakan iradiasi cahaya tampak diperoleh seperti pada Gambar 4.30(d). Katalis TiO₂ menghasilkan metanol lebih rendah dibandingkan 3%CuO/TiO₂ yakni sebesar 408 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ karena TiO₂ memiliki celah pita energi yang lebih besar. Hanya 0.4 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ asam format yang terbentuk dan tidak terdapat formaldehid yang dihasilkan pada saat iradiasi cahaya tampak.

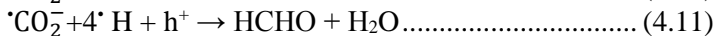
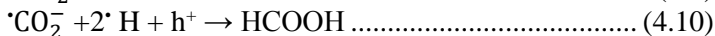
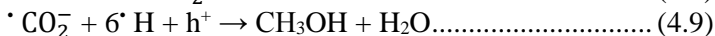
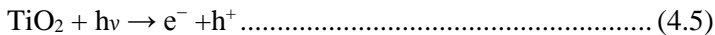


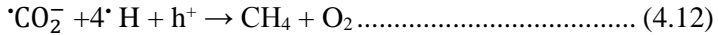
Gambar 4.30 (a)Produksi metanol dari katalis TiO_2 dan CuO/TiO_2 ; (b) Pengaruh persentasi impregnasi CuO pada TiO_2 terhadap hasil metanol; (c) Pengaruh *recycling* terhadap produksi metanol dari 3% CuO/TiO_2 ; (d) Produksi metanol di bawah iradiasi cahaya tampak (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

Tabel 4.2 Hasil metanol dan Efisiensi Kuantum dari sampel fotokatalis CuO/TiO₂ (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

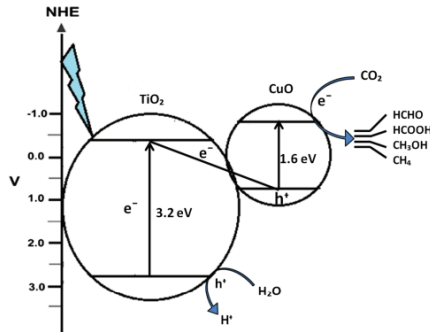
Katalis	Hasil Metanol (8 jam) (μmol.gcat ⁻¹)	Efisiensi Kuantum (%)
UV		
TiO ₂	643	4.2
1% CuO/TiO ₂	1156	7.55
3% CuO/TiO ₂	1814	11.85
5% CuO/TiO ₂	1326	8.66
7% CuO/TiO ₂	1058	6.9
10% CuO/TiO ₂	619	4.04
<i>Degussa P25</i>	448	2.93
3% Cu/TiO ₂	936	6.11
3% Cu ₂ O/TiO ₂	1180	7.7
Visible		
TiO ₂	58	0.01
3% CuO/TiO ₂	126	0.022

Mekanisme reaksi reduksi fotokatalitik CO₂ dari katalis komposit CuO/TiO₂ digambarkan seperti Gambar 4.31 . Kedekatan dari posisi pita konduksi TiO₂ dan pita valensi CuO mencegah rekombinasi pasangan elektron dan *hole* karena elektron dari pita konduksi TiO₂ bergabung kembali dengan *hole* yang terbentuk pada pita valensi CuO. Elektron pada pita konduksi CuO merupakan elektron bebas dan berperan untuk reduksi fotokatalitik CO₂ membentuk radikal [•]H dan [•]CO₂. Berikut persamaan reaksi (4.5-4.12) yang terjadi pada proses fotokatalitik CuO/TiO₂.





Potensial reduksi untuk konversi CO_2/CH_4 , $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, CO_2/HCHO , dan CO_2/HCOOH masing-masing sebesar -0.24 V, -0.39 V, -0.48 V, dan -0.61 V. Akan tetapi, potensial pita konduksi CuO ($E_{\text{cb}} = -0.78 \text{ eV}$) lebih negatif dibandingkan produk-produk tersebut dan sehingga produk-produk tersebut dapat terbentuk.

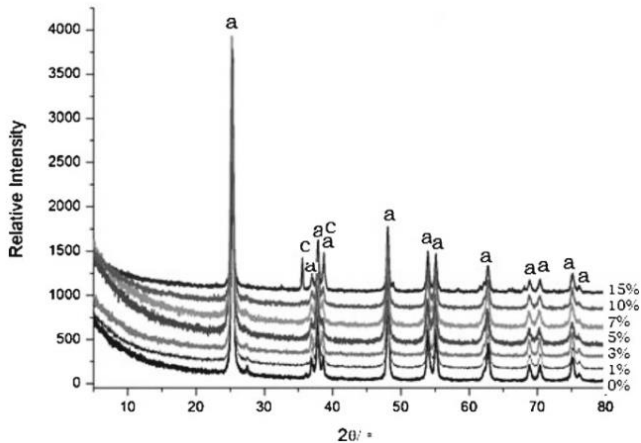


Gambar 4.31 Mekanisme proses reduksi fotokatalitik CO_2 dari katalis CuO/TiO_2 (Thamaraiselvi dan Sivakumar 2017).

Tian, dkk., (2013) berhasil mensintesis komposit fotokatalis CuO/TiO_2 dengan menggunakan metode yang berbeda yaitu metode *sol-gel* untuk aplikasi konversi CO_2 menjadi metanol. Katalis disintesis dengan cara menyampurkan larutan $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ dan $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, dan dilakukan proses *stirring* 0.5 jam. Kemudian menambahkan H_2O , $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, dan CH_3COOH dan melanjutkan proses *stirring*. Setelah terbentuk larutan jernih, lalu ditambahkan $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan jumlah tertentu pada larutan dan melanjutkan *stirring* selama 8 jam hingga membentuk *green wet gel*. Proses *stirring* dihentikan dan *wet gel* dilakukan proses *aging* selama 3 jam, lalu dimasukkan ke dalam oven pengering pada temperatur 80°C selama 8 jam. Setelah itu, dipindahkan ke *muffle furnace* dan dikalsinasi dengan temperatur 400°C selama 3 jam, lalu didinginkan pada temperatur ruangan. Selanjutnya temperatur dinaikkan hingga 500°C dengan tetap dalam keadaan kalsinasi

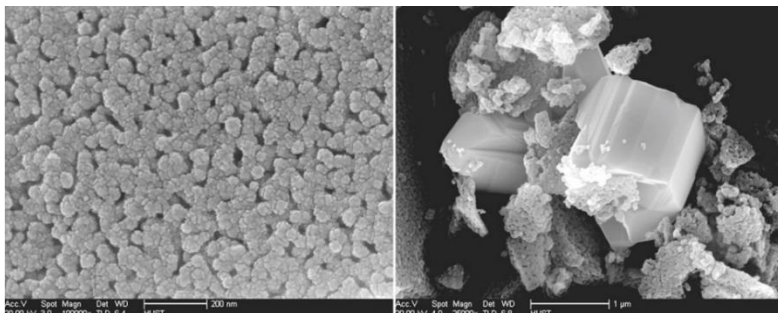
selama 1 jam untuk membakar hidrokarbon. Penelitian ini melihat pengaruh doping CuO pada TiO₂ dengan konsentrasi (0, 1, 3, 5, 7, 10, 15% (wt)). Proses fotoreduksi dari CO₂ dilakukan pada fotokatalitik reaktor dengan menggunakan 0.5 katalis pada larutan NaHCO₃. CO₂ dialirkan pada reaktor kuarsa dan penyinaran menggunakan iradiasi UV 8W pada gelombang 253.7 nm dari bagian tengah reaktor selama 10 jam. Semua bagian sistem dilapisi dengan beberapa kantong plastik hitam. *Magnetic stirrer* akan mengaduk larutan katalis pada bagian bawah agar mencegah sedimentasi katalis. Temperatur *steady-state* reaktor berkisar 60°C saat proses penyinaran.

Pola difraksi XRD dari sampel ditunjukkan pada Gambar 4.32. Dari hasil tersebut, terlihat bahwa tidak ada puncak yang jelas CuO saat sampel dengan doping CuO kurang dari 10 wt%, tetapi ketika melebihi 10 wt% seperti pada penambahan 15 wt% CuO puncak CuO dapat dideteksi pada $2\theta = 35.5^\circ$ dan 38° . Analisis XRD tersebut juga menunjukkan bahwa komposit CuO/TiO₂ berhasil disintesis dengan metode *sol-gel*. Kristal TiO₂ hampir sepenuhnya ada sebagai *anatase* dan penelitian sebelumnya *anatase* TiO₂ adalah fase paling aktif untuk reaksi fotokatalitik. Bentuk kristal TiO₂ tidak berubah dengan penambahan CuO dari segi bentuk dan intensitas. Puncak TiO₂ yang tidak berubah menjelaskan bahwa doping CuO hanya dilakukan pada permukaan TiO₂ serta tidak menyebabkan distorsi kisi TiO₂.



Gambar 4.32 Hasil XRD dari komposit CuO/TiO₂ dengan variasi doping CuO (Tian, dkk., 2013).

Morfologi mikrostruktur dari komposit CuO/TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 4.33. Terlihat bahwa *grain size* dari TiO₂ berkisar 30 nm dan partikel tersebar merata. Analisis spektrum energi mengungkapkan bahwa partikel dengan permukaan *glossy* yang tersebar pada permukaan TiO₂ adalah kelompok *copper oxide*.



Gambar 4.33 Hasil SEM dari komposit CuO/TiO₂ (Tian, dkk., 2013).

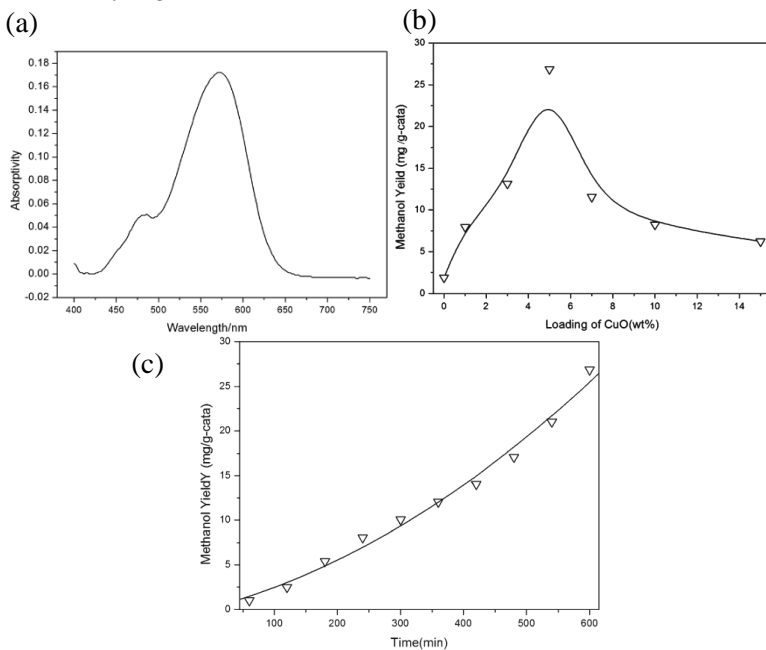
Berdasarkan analisis pengujian BET, diperoleh hasil seperti pada Tabel 4.3. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa *surface area* dengan doping yang berbeda pada CuO/TiO₂ mengalami sedikit perubahan dan hampir stabil di antara 15 dan 32 m²/g. Akan tetapi, perubahan yang sedikit dari *surface area* tidak berpengaruh pada reaktivitas pada katalis.

Tabel 4.3 Pengujian BET pada komposit CuO/TiO₂
(Tian, dkk., 2013).

Sampel (wt%)	<i>Surface Area</i> (m ² /g)	Volume Pori (m ³ /g)	Ukuran Pori (nm)
TiO ₂	19.128	0.179	37.476
1% CuO-TiO ₂	15.837	0.031	7.4078
3% CuO-TiO ₂	18.163	0.043	15.373
5% CuO-TiO ₂	31.806	0.073	9.147
7% CuO-TiO ₂	25.703	0.075	12.477
10% CuO-TiO ₂	20.775	0.112	19.323
15% CuO-TiO ₂	20.515	0.202	39.447

Dari kurva UV-vis seperti pada Gambar 4.34 (a), dapat dilihat bahwa puncak absorpsi muncul pada panjang gelombang mulai dari 570 hingga 580 nm yang dapat disimpulkan bahwa produk fotoreduksi CO₂ telah terbentuk. Dengan membandingkan kurva absorpsi UV-vis dengan puncak absorpsi standar senyawa organik dapat dipastikan bahwa senyawa tersebut adalah metanol. Gambar 4.34 (b) menunjukkan tingkat metanol yang dihasilkan setelah 10 jam reaksi fotoreduksi dengan perbedaan jumlah doping CuO/TiO₂ (0, 1, .3, 5, 7, 10, 15% (wt)) . Dari hasil tersebut menunjukkan hasil metanol yang bervariasi dari perbedaan jumlah doping fotokatalis. Ketika penambahan CuO dibawah 5 wt%, hasil metanol cenderung meningkat seiring peningkatan jumlah doping. Akan tetapi, jumlah metanol yang dihasilkan mengalami penurunan ketika doping CuO melebihi 5 wt%. CuO/TiO₂ dengan doping 5 wt% memiliki performa katalitik terbaik yang menghasilkan metanol sebesar 27 mmol. gcat⁻¹ dalam 10 jam

reaksi. Sedangkan Gambar 4.34 (c) menunjukkan pengaruh waktu penyinaran pada hasil metanol dengan doping 5 wt% CuO/TiO₂. Dari hasil tersebut dengan jelas menunjukkan bahwa dengan meningkatnya waktu reaksi maka hasil metanol juga meningkat. Hal ini menegaskan bahwa waktu penyinaran yang tepat akan menjamin fotoreduksi CO₂ dengan adanya fotokatalis CuO/TiO₂, dan dapat disimpulkan bahwa semakin banyak foton yang disediakan maka semakin banyak peluang untuk foto elektron dan HCO₃ bertabrakan serta bergabung sehingga meningkatkan metanol yang dihasilkan.



Gambar 4.34 (a) Spektra UV-vis komposit CuO/TiO₂; (b) Hasil metanol yang dihasilkan dari CuO/TiO₂; (c) Pengaruh lama waktu penyinaran terhadap hasil metanol (Tian, dkk., 2013).

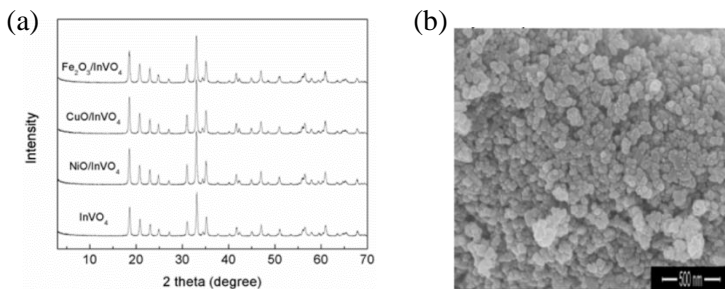
4.1.4 Nanokomposit CuO/InVO₄

Jia, dkk., (2012) melakukan sintesis fotokatalis menggunakan material InVO₄ yang ditambahkan oksida logam (CuO, Fe₂O₃, NiO) dan melihat perbedaan pengaruh dari penambahan oksida metal tersebut terhadap fotoreduksi CO₂. Fotokatalis tersebut disintesis dengan menggunakan metode impregnasi. Sintesis InVO₄ dimulai dengan cara 3 mmol InCl₃·4H₂O dilarutkan pada larutan 1 mol/L HNO₃ sebanyak 25 mL dan 6 mmol NH₄VO₃ dilarutkan pada larutan 1 mol/L NaOH. Kedua larutan tersebut dicampurkan dengan proses *stirring* dan pH disesuaikan menjadi 4 dengan larutan 1 mol/L HNO₃. Kemudian campuran dipindahkan pada *autoclave Teflon-lined stainless steel* dengan kapasitas 120 mL. *Autoclave* ditutup dan dipanaskan pada 170°C selama 24 jam dan kemudian didinginkan pada temperatur ruang. Presipitat diambil dengan cara sentrifugasi dan dicuci beberapa kali dengan air dan etanol dan kemudian dikeringkan dengan oven pada 80° selama 12 jam.

Metode impregnasi untuk menghasilkan katalis CuO/InVO₄ dilakukan dengan larutan nitrat 0.1521g Cu(NO₃)₂·3H₂O dilarutkan pada 10 ml air deionisasi, lalu InVO₄ dimasukkan pada 1 ml dari larutan logam nitrat tersebut. Campuran dilakukan proses *stirring* selama 6 jam dan dikeringkan pada 80°C, kemudian dikalsinasi pada 350° selama 1 jam. Proses fotokatalitik dilakukan dengan cara 0.25 g katalis dimasukkan pada 250ml larutan dari 0.2mol/L NaOH dan 0.008 mol/L Na₂SO₃ sebagai *electron donor*. Reduksi dilakukan pada sel reaksi dari gelas kuarsa dengan berlapis dinding pendingin ganda untuk mempertahankan temperatur saat reaksi dan iradiasi menggunakan lampu Hg 500 W dengan intensitas 365 nm selama 8 jam reaksi. *Ultrapure* CO₂ digelembungkan pada reaktor selama 30 menit untuk menghilangkan oksigen terlarut dan melarutkan larutan.

Pola difraksi XRD dari InVO₄ dan katalis CuO/InVO₄ ditunjukkan pada Gambar 4.35(a). Puncak dari sampel menunjukkan struktur *orthorhombic* dari InVO₄ dan semua sampel fotokatalis memiliki struktur kristal yang sama. Penambahan CuO

pada InVO_4 menghasilkan intensitas difraksi yang tinggi dibandingkan InVO_4 murni yang menunjukkan peningkatan kristalinitas yang disebabkan oleh kalsinasi. Tidak terdapat puncak XRD dari CuO pada katalis CuO/InVO_4 yang menunjukkan dispersi yang baik dari partikel CuO yang sangat kecil. Morfologi dari sampel InVO_4 dapat dilihat pada Gambar 4.35(b) yang terlihat produk terdiri dari banyak nanopartikel dengan ukuran sekitar 40 nm.

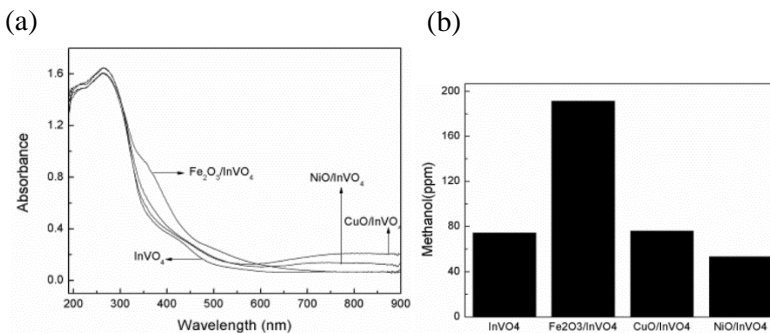


Gambar 4.35 (a) Hasil XRD dari InVO_4 dan CuO/InVO_4 ; (b) Hasil SEM dari sampel InVO_4 (Jia, dkk., 2012).

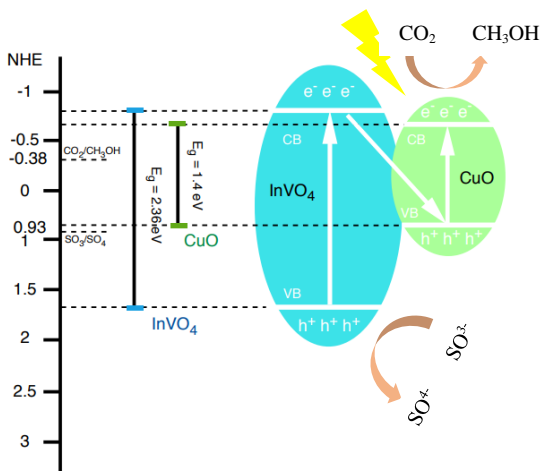
Gambar 4.36(a) menunjukkan spektra *diffuse reflectance absorption* dari sampel komposit oksida logam dan InVO_4 . Dibandingkan dengan InVO_4 murni, penambahan CuO pada InVO_4 dapat meningkatkan absorpsi pada daerah cahaya tampak. Hal tersebut dapat meningkatkan jumlah dari fotogenerasi elektron dan *hole* untuk reaksi fotokatalitik.

Konsentrasi metanol dari proses reduksi fotokatalitik CO_2 dengan InVO_4 dan komposit oksida logam dan InVO_4 dapat dilihat pada Gambar 4.36(b). Terlihat bahwa dengan penambahan CuO pada InVO_4 dapat meningkatkan produksi metanol dari semula 74.48 (InVO_4 murni) menjadi 75.97 ppm (CuO/InVO_4). Hal tersebut menunjukkan bahwa penambahan CuO pada permukaan katalis InVO_4 dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Mekanisme reaksi fotokatalitik dari CuO/InVO_4 diilustrasikan

seperti pada Gambar 4.37. Elektron pada pita konduksi InVO_4 akan ditangkap oleh *hole* pita valensi CuO dan elektron akan tereksitasi dari pita valensi CuO menuju pita konduksi CuO . Reaksi reduksi CO_2 terjadi pada pita konduksi CuO dan reaksi oksidasi SO_4^{4-} terjadi pada pita valensi InVO_4 .



Gambar 4.36 (a) Spektra UV-vis CuO/InVO_4 ; (b) Produksi metanol InVO_4 dan CuO/InVO_4 (Jia, dkk., 2012).

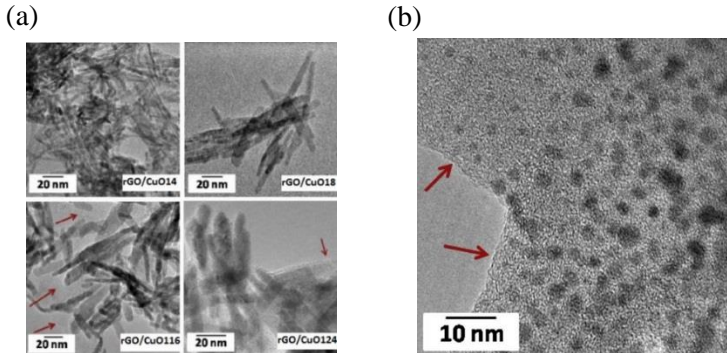


Gambar 4.37 Mekanisme reaksi fotokatalitik CuO/InVO_4 (Jia, dkk., 2012).

4.1.5 Nanokomposit CuO/rGO

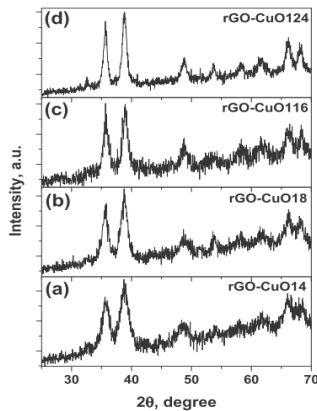
Di era teknologi modern sekarang ini, pengembangan pada penggunaan material nanokarbon terutama *graphene* sebagai heterostruktur semikonduktor untuk aplikasi fotokatalis sudah banyak dilakukan. *Graphene* yang memiliki karakteristik unik seperti luas permukaan spesifik yang tinggi hingga $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dan mobilitas elektron $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 (\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$ (Wang dkk., 2017) sangat berpotensi meningkatkan sifat fotokatalitik jika dikompositkan dengan semikonduktor seperti *graphene*/CuO.

Gusain, dkk. (2015) berhasil mensintesis nanokomposit *reduced graphene oxide* (rGO)/CuO dengan cara *covalent grafting nanorods* CuO pada kerangka rGO. *Nanorod* CuO disintesis dengan cara mencampurkan $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan larutan NaOH pada temperatur ruang dan dilakukan *stirring*. Pada penelitian ini menggunakan variasi konsentrasi molar NaOH sebesar (0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mol) yang selanjutnya disebut CuO14, CuO18, CuO116 dan CuO124. Sedangkan GO disintesis dengan cara oksidasi harsh dari bubuk grafit menggunakan NaNO_3 , H_2SO_4 , dan KMNO_4 sebagai reagen oksidasi kuat kemudian produk tersebut dilakukan ekfoliasi dengan *ultrasound-assisted*. Selanjutnya GO direduksi menjadi rGO menggunakan hidrazin hidrat sebagai agen reduktor. Setelah *nanorod* CuO dan rGO disintesis, kemudian ditambahkan APTMS yang mempunyai bifungsi untuk mencangkokkan *nanorod* CuO pada kerangka rGO melalui interaksi kimia sehingga terbentuk nanokomposit fotokatalis rGO/CuO yang terlihat seperti hasil HRTEM pada Gambar 4.38 (a) yang panah merah menunjukkan *nanosheets* rGO. Pada Gambar 4.38 (a) juga menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi molar NaOH akan menyebabkan *nanorod* CuO semakin lebar. Untuk studi perbandingan, juga dilakukan sintesis rGO/Cu₂O dengan menggunakan metode reduksi hidrotermal dari rGO/CuO116 dengan hasil HRTEM seperti pada Gambar 4.38 (b).



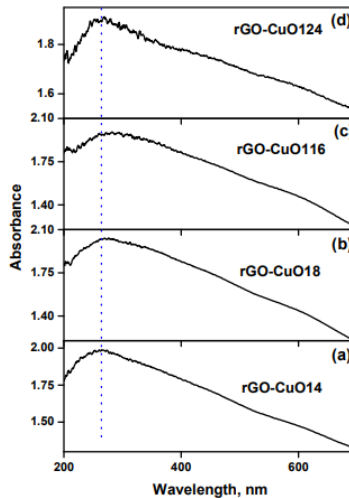
Gambar 4.38 Hasil HRTEM dari (a) komposit rGO/CuO dan (b) komposit rGO/Cu₂O (Gusain, dkk., 2015)

Pengujian XRD dilakukan pada komposit rGO/CuO dengan variasi konsentrasi molar NaOH dalam proses sintesis CuO seperti pada Gambar 4.39 . Hasil tersebut menunjukkan struktur kristal dari CuO yang monoklinik. Puncak dari rGO pada nanokomposit rGO/CuO tidak dapat terlihat karena pola difraksi yang tajam dari puncak CuO dan konsentrasinya yang rendah.



Gambar 4.39 Hasil XRD dari nanokomposit rGO/CuO dengan variasi NaOH pada sintesis CuO (Gusain, dkk., 2015).

Pada hasil pengujian UV-vis seperti pada Gambar 4.40 , penyerapan cahaya rGO/CuO berada pada daerah antara 200-700 nm. Penyerapan karakteristik rGO tumpang tindih dengan penyerapan CuO pada kisaran 250-270 nm. Absorbansi maksimum rGO/CuO secara bertahap bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih tinggi seiring meningkatnya luasnya *nanorod* CuO yang maksimum pada rGO/CuO116.

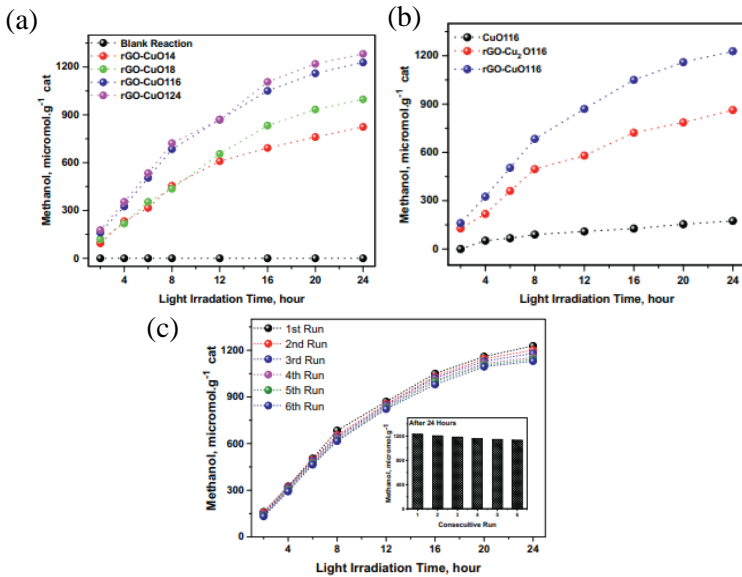


Gambar 4.40 Spektra UV-vis dari (a) rGO/CuO14, (b) rGO/CuO18, (c) rGO/CuO116, dan (d) rGO/CuO124 (Gusain, dkk., 2015).

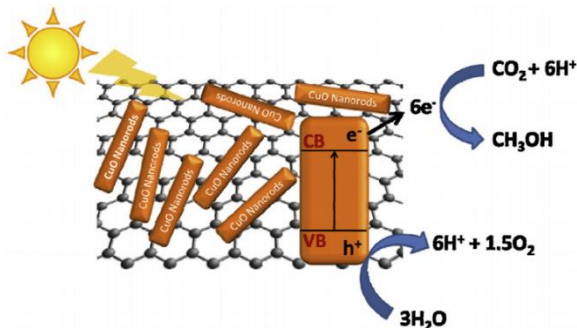
Fotokatalis ini digunakan untuk mereduksi CO₂ menjadi metanol dibawah iradiasi cahaya tampak. Reaksi fotokatalis dilakukan pada wadah silindris berukuran 100ml , lalu campuran DMF (45 mL) dan air (5mL) yang berfungsi melarutkan gas CO₂. Selanjutnya dialiri gas nitrogen selama 15 menit untuk menetralkan dari gas-gas lain. Kemudian wadah dialiri gas CO₂ selama 30 menit dan dimasukkan fotokatalis sebanyak 100mg lalu ditutup dengan sekat. Proses reduksi CO₂ dilakukan selama 24 jam menggunakan iradiasi cahaya tampak dari lampu LED 80 W.

Hasil dari reaksi reduksi CO₂ dari fotokatalis pada Gambar 4.41 (a) terlihat bahwa semakin lebar *nanorods* CuO maka jumlah metanol yang dihasilkan semakin banyak dengan jumlah tertinggi sebesar 498 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$. Pada Gambar 4.41 (b) *Nanorod* CuO murni menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang sangat rendah karena proses rekombinasi yang cepat pada pembawa muatan sehingga hanya menghasilkan metanol sebesar 175 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$, sedangkan dengan rGO murni sebesar 82 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$. Akan tetapi, rGO/Cu₂O dan rGO/CuO menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang meningkat secara signifikan sehingga menghasilkan 5 kali lipat (862 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$) dan 7 kali lipat (1228 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$) metanol. Pada fotokatalis rGO/CuO116 juga dilakukan pengujian untuk melihat performa setelah pemakaian pertama reaksi fotokatalitik. Gambar 4.41 (c) menunjukkan bahwa setelah 6 *cycles* penggunaan katalis, tetap menghasilkan metanol dengan jumlah yang tidak jauh dari hasil pertama. Hal tersebut membuktikan bahwa material katalis tersebut memiliki struktur dan kimia yang stabil saat melakukan reaksi fotokatalik.

Mekanisme reaksi fotokatalitik dari nanokomposit rGO /CuO dimulai dari elektron yang dihasilkan foton pada *nanorod* CuO ditransmisikan ke bagian katalitik rGO dan kemudian mereduksi CO₂ yang diserap menjadi metanol. Pada proses akhir, *hole* yang dihasilkan foto akan mengoksidasi molekul air menjadi proton (H⁺). Satu mol CO₂, dan enam mol H⁺ yang telah direduksi akan bereaksi dengan enam mol foto yang dihasilkan elektron seperti pada Gambar 4.42. Oleh sebab itu, satu mol metanol dan 1,5 mol oksigen akan dihasilkan. Hasil selanjutnya akan sesuai dengan rasio mol metanol dan oksigen yang dihasilkan oleh foto.

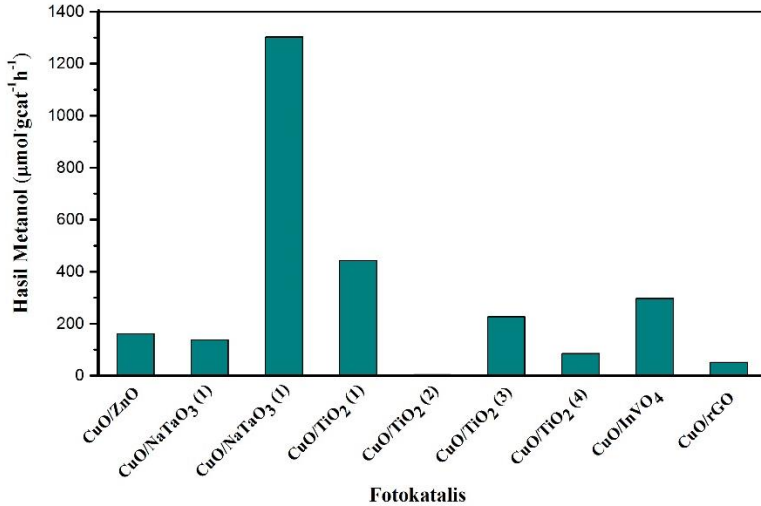


Gambar 4.41 (a) Hasil metanol berdasarkan peningkatan konsentrasi mol NaOH; (b) Hasil metanol dari Cu, rGO/CuO116, dan rGO/Cu₂O; (c) Hasil metanol dari *recycle* fotokatalis (Gusain, dkk., 2015).



Gambar 4.42 Skema mekanis fotokatalis konversi CO₂ menjadi metanol dengan nanokomposit rGO/CuO dibawah iradiasi cahaya tampak (Gusain, dkk., 2015).

Data hasil jumlah metanol yang dihasilkan dari proses fotokatalitik reduksi CO_2 yang ditunjukkan pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.43. Begitupun data celah pita energi sebelum dan setelah penambahan CuO dapat dilihat pada Tabel 4.5.



Gambar 4.43 Diagram hasil metanol pada setiap nanokomposit.

Tabel 4.4 Hasil metanol pada material fotokatalis komposit CuO

Fotokatalis	Sumber Cahaya	Produk Utama	Hasil Metanol ($\mu\text{mol.gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Tahun dan Penulis
CuO/ZnO	Cahaya tampak (LED 20W)	Metanol	160.64	Taraka, dkk., 2015
CuO/NaTaO ₃ (1)	Cahaya UV (Hg 250W)	Metanol dan Aseton	137.48	Xiang, dkk., 2016
CuO/NaTaO ₃ (2)	Cahaya UV (Hg 250W)	Metanol	1302.22	Xin, dkk., 2018
CuO/TiO ₂ (1)	Cahaya UV (10 W 6 Toki tubular black light)	Metanol	442.5	Slamet, dkk., 2009
CuO/TiO ₂ (2)	Cahaya UV (Hg 500W)	Metanol dan Etanol	4.17	Li, dkk., 2016
CuO/TiO ₂ (3)	Cahaya UV dan tampak (lampu Hg 6W dan lampu W 150 W)	Metanol	226.75	Thamaraiselvi dan Sivakumar, 2017
CuO/TiO ₂ (4)	Cahaya UV 8W, 253.7 nm	Metanol	84.38	Tian, dkk., 2013
CuO/InVO ₄	Cahaya UV (lampu Hg 500W)	Metanol	296.75	Jia, dkk., 2012
CuO/rGO	Cahaya tampak (LED 20W)	Metanol	51.16	Gusain, dkk., 2015

Tabel 4.5 Celah Pita Energi sebelum dan setelah penambahan massa CuO.

Fotokatalis	Tanpa CuO (eV)	Setelah Penambahan CuO (eV)	Tahun dan Penulis
CuO/ZnO	3.18	3.10-3.175	Taraka, dkk., 2015
CuO/NaTaO ₃ (1)	4.06 - 4.12	-	Xiang, dkk., 2016
CuO/NaTaO ₃ (2)	4.06	-	Xin, dkk., 2018
CuO/TiO ₂ (1)	3.28	2.88-3.05	Slamet, dkk., 2009
CuO/TiO ₂ (2)	3.40	3.39	Li, dkk., 2016
CuO/TiO ₂ (3)	3.22	2.82-3.20	Thamaraiselvi dan Sivakumar, 2017
CuO/TiO ₂ (4)	3.22	-	Tian, dkk., 2013
CuO/InVO ₄	2.00	-	Marschall, 2014
CuO/rGO	1.40	1.30	Darvishi, dkk., 2017

4.2 Pembahasan

Pada review kali ini dilakukan pembahasan dari pengaruh penambahan material *copper* terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor untuk konversi CO₂ menjadi metanol serta mekanisme reaksi fotokatalitiknya. *Copper* diaplikasikan sebagai fotokatalis sering dilakukan dengan cara membentuk komposit dengan semikonduktor lain salah satunya dalam bentuk *curpric oxide* (CuO).

Pengaplikasian dan pengembangan CuO sebagai fotokatalis terutama untuk aplikasi konversi CO₂ menjadi metanol sudah banyak dilakukan pada beberapa penelitian. Salah satunya Taraka, dkk., (2015) yang berhasil mensintesis komposit fotokatalis CuO/ZnO. Penambahan CuO pada ZnO diketahui dapat menurunkan celah pita energi dari 3.18 eV (ZnO murni) menjadi sebesar 3.1 eV saat membentuk komposit CuO/ZnO. Spektra UV-vis menunjukkan terjadinya *red shift* pada *absorption edge* dari ZnO dengan penambahan CuO yang dapat meningkatkan daya serap cahaya tampak untuk komposit CuO/ZnO.

Berdasarkan hasil pengujian *gas chromatography*, penambahan CuO pada ZnO juga akan meningkatkan produksi metanol yang awalnya sebesar 1190.5 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ menjadi dengan jumlah maksimal sebesar 3855.35 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$. Namun pada tingkat penambahan CuO tertentu, produksi metanol menjadi menurun dari jumlah maksimal yang dapat dihasilkan karena permukaan ZnO yang berkontak pada spesies karbonat akan tertutupi oleh CuO. Penambahan CuO pada ZnO dengan tingkat tertentu juga akan menurunkan intensitas *photoluminescence* (PL) yang berarti tingkat rekombinasi elektron dan *hole* mengalami penurunan sehingga aktivitas fotokatalitik menjadi meningkat. (Taraka, dkk., 2015)

Xiang, dkk., (2016) melakukan proses reduksi fotokatalitik CO₂ menjadi metanol menggunakan katalis komposit CuO/NaTaO₃. Spektra UV-vis menunjukkan NaTaO₃ memiliki celah energi yang besar sehingga memiliki absorbansi yang rendah pada daerah cahaya tampak. Namun, setelah dilakukan penambahan CuO, absorbansi dari komposit CuO/NaTaO₃ pada daerah cahaya tampak menjadi lebih kuat seiring peningkatan jumlah CuO. Peningkatan absorbansi pada daerah cahaya tampak berkaitan dengan tingkat pembentukan dan peningkatan jumlah elektron dan *hole* pada permukaan NaTaO₃. Penambahan CuO pada NaTaO₃ menyebabkan produksi metanol mengalami peningkatan hingga jumlah maksimal sebesar 137.48 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$ sedangkan dari NaTaO₃ murni yang tidak terdapat metanol yang

dihasilkan. Kristalinitas yang baik serta morfologi dan jumlah CuO yang tepat dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Adanya cacat akan menjadikannya sebagai pusat rekombinasi yang cepat dari fotogenerasi elektron dan *hole* yang menyebabkan aktivitas fotokatalitik menjadi rendah. Morfologi regular juga akan membantu proses transmisi elektron karena dapat mempersingkat jalur elektron yang dihasilkan berpindah dari *bulk* ke permukaan kristal sehingga reaksi elektron menjadi lebih efisien. Penambahan CuO melebihi tingkat tertentu juga menyebabkan penurunan aktivitas fotokatalitik. Nanopartikel CuO akan memberikan banyak bagian reduktif yang akan mengurangi rekombinasi elektron-*hole*, tetapi dengan jumlah berlebih maka jumlah bagian yang reduktif akan menurun dan efisien pemisahan pasangan elektron-*hole* juga akan menurun.

Masih pada material komposit fotokatalis yang sama Xin, dkk., (2018) juga melakukan sintesis komposit dari kubus *sodium tantalate* (NaTaO_3) yang ditambahkan nano *copper (II) oxide* (CuO) untuk aplikasi reduksi fotokatalitik CO_2 menjadi metanol. Komposit $\text{CuO}/\text{NaTaO}_3$ disintesis menggunakan metode solvothermal. Berdasarkan hasil pengujian UV-vis, terlihat bahwa NaTaO_3 murni memiliki *absorption edge* utama sekitar 305 nm. NaTaO_3 memiliki celah pita energi yang besar yakni sebesar 4.06 eV sehingga membutuhkan cahaya dengan frekuensi yang tinggi untuk terjadinya eksitasi dan tidak menyerap cahaya tampak. Ketika dilakukan penambahan CuO yang memiliki absorbansi yang bagus terhadap cahaya tampak ($\lambda > 400$ nm) pada NaTaO_3 menyebabkan panjang gelombang eksitasi maksimum mengalami *red shift* dan cahaya tampak lebih banyak bisa diserap. Tidak terdapat metanol yang dihasilkan saat penggunaan katalis NaTaO_3 murni.

Ketika *nanocube* NaTaO_3 membentuk komposit $\text{NaTaO}_3/\text{CuO}$, diperoleh produksi metanol yang maksimal sebesar $1302.22 \mu\text{mol.gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$ pada penambahan 5wt% CuO pada NaTaO_3 . Saat penambahan dengan jumlah tertentu dapat meningkatkan *light harvest* dan pemisahan pasangan elektron dan

hole sehingga terjadi peningkatan produksi metanol. Akan tetapi, penambahan CuO dengan jumlah melebihi 5wt% menyebabkan penurunan produksi metanol. Saat jumlah penambahan CuO terus meningkat, CuO mulai membentuk agregat dan hampir menutupi keseluruhan permukaan luar dari NaTaO₃. Oleh karena itu, eksitasi foton pada NaTaO₃ menjadi terhambat yang menyebabkan transfer dan efisiensi pemisahan pembawa muatan menjadi rendah. Berdasarkan spektra PL, intensitas PL dari NaTaO₃ mengalami penurunan saat membentuk komposit CuO/NaTaO₃. Hal tersebut menunjukkan menurunnya tingkat rekombinasi elektron-*hole* dan pemisahan elektron-*hole* menjadi lebih efisien (Xin, dkk., 2018).

Titanium oksida juga dikembangkan sebagai fotokatalis untuk mengonversi CO₂ menjadi metanol. Slamet, dkk., (2009) berhasil melakukan sintesis fotokatalis CuO/TiO₂ dengan menggunakan metode Impregnasi. Berdasarkan pola DRS, modifikasi permukaan TiO₂ dengan CuO memberikan pengaruh signifikan pada sifat absorpsi dari katalis. *Absorption edge* dari TiO₂ mengalami pergeseran ke daerah cahaya tampak (*red shift*) dan garis dasar absorpsi cahaya tampak menjadi meningkat. Celah pita energi TiO₂ mengalami penurunan saat penambahan CuO yakni dari sebesar 3.28 eV menjadi 2.88 eV. Penambahan CuO pada TiO₂ tidak mengubah luas permukaan spesifik secara signifikan.

Luas permukaan spesifik dari TiO₂ hanya akan berkurang pada tingkat penambahan CuO tertentu. Perubahan luas permukaan spesifik yang sedikit tidak berpengaruh pada reaktivitas katalis. Produksi metanol mengalami kenaikan saat penambahan CuO pada TiO₂. Metanol dengan jumlah maksimum diperoleh saat penambahan 3wt% CuO pada TiO₂ yaitu sebesar 2655 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ selama 6 jam reaksi. Namun, produksi metanol mengalami penurunan saat penambahan CuO melebihi 3wt%. Hal tersebut disebabkan karena CuO menutupi permukaan aktif dari TiO₂ sehingga reaksi fotokatalitik mengalami penurunan (Slamet, dkk., 2009).

Pada tahun 2016 Li, dkk. juga berhasil mensintesis nanokomposit CuO/TiO₂ yang diaplikasikan untuk mereduksi CO₂ menjadi metanol. Berdasarkan hasil uji UV-vis, TiO₂ memiliki daerah absorpsi yang sama dengan fotokatalis CuO/TiO₂ pada daerah $\lambda < 400$ nm. Celah pita energi dari TiO₂ mengalami penurunan dari 3.40 eV menjadi 0.75 eV setelah penambahan CuO membentuk komposit CuO/TiO₂. Pengaruh penambahan CuO menyebabkan kenaikan jumlah produksi metanol dari yang awalnya sebesar 2 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ menjadi dengan jumlah maksimal sebesar 12.5 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$. *Copper* akan berfungsi sebagai penangkap eletron dan mencegah rekombinasi e⁻ dan h⁺ yang signifikan akan meningkatkan efisiensi fotokatalis. Akan tetapi, penambahan CuO melebihi jumlah tertentu akan mengurangi produksi metanol. Hal tersebut disebabkan karena penambahan CuO akan menutupi permukaan TiO₂ sehingga mengurangi eksitasi elektron dari TiO₂.

Thamaraiselvi dan Sivakumar (2017) juga melakukan sintesis katalis komposit CuO/TiO₂ dengan menggunakan metode yang sama yakni metode impregnasi ,tetapi menggunakan prekursor yang berbeda yaitu *titanium tetra isopropoxide* (TTIP). Berdasarkan pengujian DRS, terlihat bahwa *impregnasi* CuO pada TiO₂ menyebabkan terjadinya *red shift* yang memungkinkan katalis menjadi aktif terhadap cahaya tampak. Celah pita energi juga mengalami penurunan seiring penambahan CuO dari yang semula 3.22 eV (TiO₂) menjadi 2.82 eV (10%CuO/TiO₂). Hasil pengujian BET menunjukkan adanya penurunan luas permukaan spesifik dari TiO₂ dengan penambahan jumlah CuO . Hal tersebut menunjukkan permukaan TiO₂ semakin tertutup oleh oksida logam lainnya seiring meningkatnya jumlah oksida logam tersebut.

Penambahan CuO ke dalam sistem TiO₂ akan menghasilkan *heterojunction interface* (*intrerface* dari komposit yang terdiri dari material dan *band gap* yang berbeda) antara dua semikonduktor dengan ikatan potensial yang sesuai. Produksi metanol dari TiO₂ mengalami peningkatan dengan penambahan CuO hingga 3wt% dengan jumlah metanol sebanyak 1814 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$. Akan tetapi,

saat penambahan CuO melebihi 3wt%, produksi metanol menurun drastis. Hal ini terjadi karena peningkatan jumlah impregnasi CuO pada TiO₂ akan menutupi permukaan TiO₂ sehingga menurunkan kemampuan untuk mereduksi CO₂. TiO₂ murni hanya menghasilkan metanol sebesar 408 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ karena TiO₂ memiliki celah pita energi yang lebih besar dibandingkan CuO/TiO₂. TiO₂ hasil sintesis memiliki kemampuan aktivitas fotokatalitik yang baik dibandingkan *Degussa P25* karena luas permukaannya yang lebih besar. Setelah dilakukan *recycle*, katalis CuO/TiO₂ mengalami penurunan jumlah produksi metanol. Diperoleh metanol sebesar 3900 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ pada *cycle* kedua dan 3080 $\mu\text{mol.gcat}^{-1}$ pada *cycle* ketiga. Hal tersebut dapat disebabkan oleh berkurangnya jumlah katalis setelah proses penyaringan. (Thamaraiselvi & Sivakumar, 2017)

Tian, dkk., (2013) juga berhasil mensintesis komposit CuO/TiO₂ dengan menggunakan metode *sol-gel* untuk aplikasi konversi CO₂ menjadi metanol. Berdasarkan pengujian BET, doping CuO pada TiO₂ menyebabkan sedikit perubahan pada luas permukaan spesifik dan stabil pada rentang 15 dan 32 m²/g. Akan tetapi, perubahan luas permukaan spesifik yang sedikit tidak berpengaruh pada reaktivitas dari katalis. Dari hasil kurva UV-vis, puncak absorbansi muncul pada daerah cahaya tampak pada panjang gelombang dari 570 hingga 580 nm. Produksi metanol saat penambahan CuO di bawah 5wt%, hasil metanol cenderung meningkat seiring peningkatan jumlah doping. Namun, saat doping CuO melebihi 5wt%, jumlah metanol yang dihasilkan mulai mengalami penurunan. CuO/TiO₂ dengan doping 5wt% memiliki performa katalitik terbaik yang menghasilkan metanol sebesar 27 mg. gcat^{-1} selama 10 jam reaksi.

Jia, dkk., (2012) melakukan sintesis fotokatalis menggunakan material InVO₄ yang ditambahkan oksida logam seperti CuO. Spektra UV-vis menunjukkan bahwa dibandingkan InVO₄ murni, penambahan CuO pada InVO₄ dapat meningkatkan absorpsi pada daerah cahaya tampak. Hal tersebut dapat meningkatkan jumlah fotogenerasi elektron dan *hole* untuk reaksi

fotokatalitik. Produksi metanol juga mengalami peningkatan dari 74.48 ppm menjadi 75.97 ppm. Peningkatan tersebut menunjukkan bahwa penambahan CuO pada permukaan katalis InVO₄ dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Graphene yang memiliki karakteristik unik seperti luas permukaan spesifik yang tinggi hingga 2630 m²g⁻¹ dan mobilitas elektron 2x10⁵ cm²(V⁻¹s⁻¹) (Wang, dkk. 2017) sudah dikembangkan sebagai material fotokatalis. Penelitian yang dilakukan Gusain, dkk (2015) menunjukkan bahwa CuO dapat dikombinasikan dengan *graphene* membentuk nanokomposit rGO/CuO sebagai fotokatalis untuk konversi CO₂ menjadi metanol. Dengan membentuk nanokomposit rGO/CuO, produksi metanol menjadi meningkat dari 82 μmol.gcat⁻¹ (rGO murni) dan 175 μmol.gcat⁻¹ (CuO murni) menjadi sebesar 1.282 μmol.gcat⁻¹. Aktivitas fotokatalitik nanokomposit rGO/CuO yang tinggi disebabkan lambatnya rekombinasi pembawa muatan dan transfer elektron yang lebih efisien pada kerangka rGO.

Nanomaterial CuO menyerap cahaya tampak dari spektrum cahaya matahari dengan sangat efisien dan menghasilkan pasangan *electron-hole*. Namun, dikarenakan celah pita yang sempit, pasangan *electron-hole* ini berekombinasi kembali dengan sangat cepat sebelum mereka dapat melakukan reaksi fotokatalitik. Dengan demikian, CuO dicangkokkan pada kerangka rGO sehingga elektron yang dihasilkan foto pada pita konduksi CuO dapat dengan mudah ditransfer ke *nanosheets* rGO . Hal tersebut akan menghambat rekombinasi pasangan *electron-hole* dan memfasilitasi perpindahan elektron ke bagian katalitik untuk mereduksi CO₂ . rGO dengan luas permukaan yang besar dan terdapat beberapa bagian yang *defective* akan cenderung menyerap CO₂ . Fotokatalis rGO/CuO juga menunjukkan setelah 6 *cycles* penggunaan katalis, tetap menghasilkan metanol dengan jumlah yang tidak jauh dari hasil pertama . Hal tersebut membuktikan bahwa material katalis tersebut memiliki struktur dan kimia yang stabil saat melakukan reaksi fotokatalik (Gusain, dkk., 2015).

Penambahan semikonduktor tipe-p seperti CuO pada semikonduktor tipe-n seperti ZnO, NaTaO₃, TiO₂, dan InVO₄ akan membentuk *interface* antara kedua semikonduktor tersebut yang disebut p-n *heterojunction*. P-n *heterojunction* dapat mempercepat migrasi elektron-hole dengan membentuk medan elektrik tambahan. Sebelum iradiasi cahaya, elektron pada semikonduktor tipe-n yang berada dekat pada *interface* p-n cenderung bergerak menuju semikonduktor tipe-p meninggalkan muatan positif. Sementara itu, *hole* pada semikonduktor tipe-p yang berada pada *interface* p-n cenderung bergerak menuju semikonduktor tipe-n meninggalkan muatan negatif. Difusi elektron-hole akan terus terjadi hingga mencapai kesetimbangan tingkat Fermi. Sebagai hasilnya daerah sekitar interface p-n membentuk *internal electric field* atau medan listrik internal. Setelah dilakukan iradiasi cahaya dengan energi yang sama atau lebih tinggi dari celah pita energinya maka kedua semikonduktor tersebut akan menghasilkan pasangan elektron-hole dan mengalami migrasi di bawah pengaruh *internal electric field*. Hal tersebut akan meningkatkan efisiensi pemisahan elektron-hole menjadi lebih cepat (Low, dkk., 2017).

Perbedaan potensial energi dari pita konduksi dan pita valensi antara dua semikonduktor dapat menyebabkan elektron dan *hole* berpindah dari semikonduktor satu ke semikonduktor lainnya. Elektron dapat berpindah dari tingkat pita konduksi yang lebih tinggi ke tingkat pita konduksi yang lebih rendah. Begitupun dengan *hole* dapat berpindah dari tingkat pita valensi yang lebih rendah ke tingkat pita valensi yang lebih tinggi. Dalam kasus lain seperti pada NaTaO₃, elektron dari pita konduksi NaTaO₃ berekombinasi dengan *hole* pada pita valensi CuO yang disebut tipe *z-scheme*. Oleh karena itu, pembentukan *heterojunction* atau komposit antara dua semikonduktor akan menekan laju rekombinasi dari elektron dan *hole* sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik dan menyebabkan intensitas spektra PL menjadi menurun.

Celah pita energi dari semikonduktor mengalami penurunan setelah penambahan CuO. Hal ini disebabkan oleh pengaruh

kandungan Cu karena CuO memiliki celah pita energi yang lebih kecil yaitu diantara 1.2 dan 1.3 eV. Saat penambahan CuO pada semikonduktor lainnya maka akan terjadi pergeseran ke atas dari HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) pita valensi dan pergeseran ke bawah dari LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) pita konduksi sehingga terjadi penyempitan celah pita energi (*band gap*) (Kamarulzaman, dkk., 2015). Penyempitan celah pita energi ini akan menyebabkan *red shift* pada *absorption edge* ke daerah cahaya tampak. Berdasarkan hasil UV-vis dari beberapa nanokomposit, penambahan CuO terhadap semikonduktor lainnya akan meningkatkan penyerapan optik. Penambahan CuO akan menyebabkan *red shift* pada *absorption edge* sehingga cahaya tampak dapat lebih banyak diserap. Tingginya intensitas absorpsi menunjukkan tingkat pembentukan pasangan elektron-hole yang lebih cepat pada permukaan fotokatalis. Hal tersebut dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik menjadi lebih tinggi (Liu & Zhou, 2015).

4.3 Kritik

Berdasarkan penelitian dalam beberapa tahun terakhir, jelas bahwa penggunaan fotokatalis dapat dimanfaatkan untuk mengurangi kadar CO₂ di udara dan mengonversinya menjadi bahan bakar seperti metanol. Fotokatalis berbasis *copper* (Cu) adalah kandidat yang menjanjikan. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa penambahan material CuO pada material semikonduktor lainnya dengan komposisi yang tepat, dapat menekan rekombinasi elektron-hole dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Namun dari beberapa penelitian tersebut terdapat penelitian yang dibutuhkan pengujian yang lebih untuk dapat membuktikan pengaruh penambahan material CuO terhadap sifat fotokatalitik dari semikonduktor. Hal tersebut ditunjukkan seperti tidak adanya data pengujian UV-vis yang memperlihatkan perubahan absorpsi cahaya, tidak menjelaskan adanya perubahan celah pita energi setelah penambahan material CuO, tidak terdapat data pengujian *photoluminescence* (PL) yang menjelaskan adanya

perubahan pada laju rekombinasi elektron-*hole*, dan jumlah produksi metanol yang dihasilkan dari material murni tanpa penambahan CuO tidak dijelaskan sehingga tidak dapat membandingkan hasil produksi metanol sebelum dan sesudah penambahan CuO. Meskipun demikian, penelitian yang sudah dilakukan secara keseluruhan telah menunjukkan adanya pengaruh CuO terhadap sifat fotokatalik dari semikonduktor.

Fotokatalis CuO/NaTaO₃ menghasilkan produk metanol yang lebih banyak dibandingkan komposit CuO dan semikonduktor lainnya. CuO/NaTaO₃ menghasilkan metanol dalam jumlah maksimal sebesar 1302.22 $\mu\text{mol.gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$. Hal tersebut dapat disebabkan oleh struktur *perovskite* NaTaO₃ yang menyebabkan elektron menjadi lebih aktif jika menerima energi dari luar seperti iradiasi cahaya. Terlihat pada hasil SEM, nanopartikel CuO lebih tersebar merata dengan baik pada permukaan *nanocube* NaTaO₃. Begitupun dengan jumlah CuO yang ditambahkan, produksi metanol dari katalis CuO/NaTaO₃ (2) terus meningkat hingga penambahan 5wt% CuO.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Adapun kesimpulan dari *paper review* kali ini , yaitu penambahan CuO sebesar 2-5wt% dapat dengan efektif meningkatkan sifat fotokatalitik dari material semikonduktor lainnya sebagai fotokatalis untuk mengonversi CO₂ menjadi metanol. Penambahan CuO pada semikonduktor lainnya memberikan pengaruh seperti:

1. Menurunnya celah pita energi semikonduktor menjadi lebih sempit;
2. Terjadinya *red shift* pada *absorption edge* sehingga dapat menyerap cahaya tampak lebih banyak ;
3. Laju rekombinasi elektron dan *hole* yang menurun;
4. Adanya peningkatan jumlah produksi metanol .

Fotokatalis CuO/NaTaO₃ menghasilkan produk metanol yang lebih banyak dibandingkan komposit CuO dan semikonduktor lainnya yakni sebesar 1302.22 $\mu\text{mol.gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Hal tersebut dapat disebabkan karena struktur *perovskite* dari NaTaO₃ yang menyebabkan elektron menjadi lebih aktif dan nanopartikel CuO tersebar merata pada permukaan NaTaO₃. Penambahan CuO pada NaTaO₃ dapat meningkatkan produksi metanol dengan penambahan hingga 5wt% CuO .

5.2 Saran

Penelitian dari fotokatalis komposit CuO dan semikonduktor sangat berpotensi untuk terus dikembangkan karena memiliki sifat fotokatalitik yang baik terutama untuk mengonversi CO₂ menjadi metanol. Dari *paper review* kali ini terdapat beberapa saran yaitu:

1. Komposit CuO/NaTaO₃ merupakan salah satu kandidat fotokatalis terbaik karena menghasilkan metanol dengan jumlah terbanyak sehingga berpotensi untuk terus dikembangkan;

-
2. Penelitian menggunakan sumber iradiasi cahaya tampak lebih dianjurkan karena ketersediannya pada lingkungan yang banyak;
 3. Dibutuhkan pengujian yang lebih lanjut agar dapat menganalisis sifat fotokatalitik dari katalis menjadi lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Alajlani, Y., Alaswad, A., Placido, F., Gibson, D., & Diyaf, A. .2018. "Inorganic Thin Film Materials for Solar Cell Applications". **Reference Module in Materials Science**, 1-15.
- Al-Bat'hu, S.A. .2015."Electrodeposition of Nanostructure Materials". **Intech Open**.
- Arul, N. S., & Nithya V. D. .2020. **Revolution of Perovskite Synthesis, Properties, and Applications**. Singapura: Springer.
- Axet, M. R., Durand, J., Gouygou, M., & Serp, P. .2019."Surface Coordination Chemistry on Graphene and Two-Dimensional Carbon Materials for Well-Defined Single Atom Supported Catalysts". **Advances in Organometallic Chemistry**, 71.
- Basile, A. & Dalena F. .2018. **Methanol Science and Engineering**. India: Elsevier.
- Beatty, R. .2011. **The Elements Copper**. New York : Benchmark Book.
- Bedia, J., Ramos, V. M., Garzon, M. P., Aviles, A. G., Rodriguez, J. J., & Bolver, C. .2019."A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification". **Catalyst**, 9:52.
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. .2001. "Photocatalytic Degradation for Environmental Applications-A Review". **J Chem Technol Biotechnol**, 77:102-116.
- Darvishi, M., Mohseni-Asgerani, G., & Seyed-Yazdi, J. .2017. "Simple microwave irradiation procedure for the synthesis of CuO/Graphene hybrid composite with significant photocatalytic enhancement". **Surfaces and Interfaces**, 7: 69-73.
- Edlund, D. .2011. **Methanol Fuel Cell Systems**. USA: Pan Stanford Publishing.

-
- Gawande, Manoj B., Goswami, A., Felpin, F., Asefa, T., Huang, X., Silva R., Zou, X., Zbrol, R., & Varma, R. S. .2016. "Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalys". **Chemical Reviews**, 116:3722–3811.
- Gude, V. G., Patil, P., Guerra, E.M., & Deng, S. .2013." Microwave Energy Potential for Biodiesel Production". **Sustainable Chemical Processes**, 1:5.
- Gusain, R., Kumar, P., Sharma, O. P., Jain, S. L., & Khatri, O. P. .2015." Reduced Graphene Oxide-CuO Nanocomposites for Photocatalytic Conversion of CO₂ Into Methanol Under Visible Light Irradiation". **Applied Catalysis B : Enviromental** , 181: 352-362.
- Harvey, C., & Gronewold, N. .(2019)."CO₂ Emissions Will Break Another Record in 2019". **Scientific American**. E&E News.
- Husin, H. .2011."Preparasi dan Karakterisasi Fotokatalis NaTaO₃ Didoping Ion Lantanum (La/NaTaO₃) dengan Metode Sol-Gel". **Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan**, 8:60-65.
- Inoue, T., Fujishima, A. , Konishi, S., & Honda, K. .1979. "Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders". **Nature** , 277:637-638.
- Jia, Z. F., Wang, F. M., Bai, Y., & Liu, N. .2012."Photocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol Using the InVO₄-based Photocatalyst". **Advanced Material Research**, 396-398:2033-2037.
- Johanson, P. .2007. **Understanding the Elements of the Periodic Table Copper**. New York : Rosen Central.
- Johansson, B , & Korzhavyi, P. A. .2011. "Literature Review on The Properties of Cuprous Oxide Cu₂O and The Process of Copper Oxidation". **Technical Report**, TR-11-08.
- Kajaste, R. , Hurme, M., & Oinas, P. .2018. "Methanol-Managing Greenhouse Gas Emissions in The Production Chain by
-

- Optimizing The Resource Base". **AIMS Energy** **6**, 6: 1074-1102.
- Kamarulzaman, N., Kasim, M.F., & Rusdi, R. .2015."Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials". **Nanoscale Research Letters**, 10:346.
- Kumar, K., & Chowdhury, A. .2018. "Use of Novel Nanostructured Photocatalysts for Enviromental Sutainability of Wasterwater Treatmens". **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, 1:949-964.
- Li, H., Li, C., Han, L., Lo, C., & Zhang, S. .2016."Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on CuO/TiO₂ Catalysts". **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects** **3**, 38:420–426.
- Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., & Tang, J. .2014. "A Critical Review of CO₂ Photoconversion: Catalyst and Reactors". **Catalysis Today**, 224:3-12.
- Mannu, A., Pietro, M. E. D., & Mele, A. .2020."Band Gap Energies of Choline Chloride and Triphenylmethylphophoniumbromide-Based Systems". **Molecules**, 25:1495.
- Marschall, R. .2014."Semiconductor Composite: Strategies for Enchancing Charge Separation to Improve Photocatalytic Activity". **Advanced Functional Materials**, 24:2421-2440.
- Mishra, A., Basu, S., Shetti, N. P., Reddy, K. R. .2019." Photocatalysis of Graphene and Carbon Nitride-Based Functional Carbon Quantum DOTS". **Photocatalysis of Graphene**, 27.
- Morales, A. E., Lopez, I. I. R., Peralta, M. R., Carrillo, L. T., Cantu, M. S., & Orea, J. E. M. .2019."Automated Method fot The Determination of The BandGap Energy of Pure and Mixed Powder Samples Using Diffuse Refletance Spectroscopy". **Heliyon**, 5:1-19.

-
- Munnik, P., Jongh, P. E., & Jong, K. P. .2015."Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts". **Chemical Reviews**, 115:6687–6718.
- Nunes,D., A. P., Pinto, J.V., Calmeiro, T.R., Nandy, S., & Barquinha, P. .(2019). "Synthesis, Design, dan Morfologi of Metal Oxide Nanostructures". **Metal Oxide Nanostructures**, 2:21-55.
- Panahi, P. N., Rasoulifard, M. H., & Babaci, S. .2018."Photocatalytic Activity of Cation (Mn) and Anion (N) Substitution in LaCoO₃ Nanoperovskite Under Visible Light". **Rare Metals**, 39.2:139-146.
- Quaschnig, V. .2016. **Understanding Renewable Energy Systems Second Edition**. New York : Earthcan from Routledge.
- Quirino, M. R., Lucena, G. L., Medeiros, J. A., Santos, I. M. G., & Oliveira, M. J. C. .2018. "CuO Rapid Synthesis with Different Morphologies by the Microwave Hydrothermal Method". **Material Research** 21, 6: e20180227.
- Rao, B. G., Mukherjee, D. & Reddy, B. M. .2017."Novel Approaches for Preparation of Nanopartikel". **Nanostructure for Novel Therapy**, 1.
- Razali, M. H., & Yusoff, M. .2018."Highly Efficient CuO Loades TiO₂ Nanotube Photocatalyst for CO₂ Photoconversion". **Material Letters**, 221:168-171.
- Sawant, S. S., Ashok D. B., & Mahajan, C. N. .2016. "Synthesis of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles- a Review". **Journal of Nano-And Electronic Physics** 1, 8:5.
- Segundo, I. R., Freitas, E., Junior, S. L., Costa, M. F. M. & Carneiro, J. O. .2019. "Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review". **Coatings**, 9:696.
- Siddiqui, H., Qureshi, M. S. & Haque, F. Z. .2014. "One-Step, Template-Free Hydrothermal Synthesis of CuO Tetrapods". **Optik**, 1-5.
-

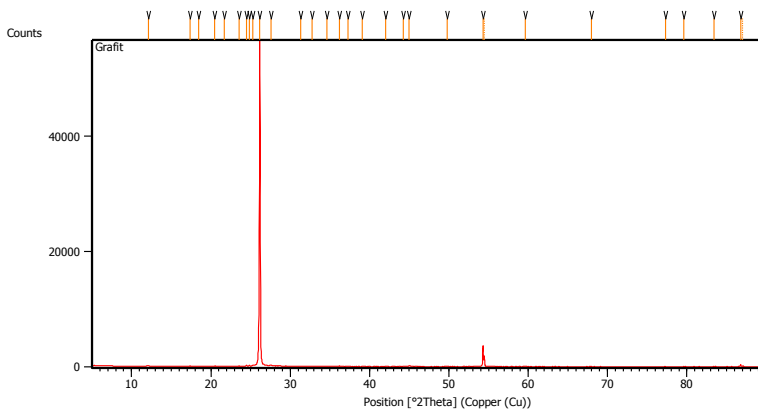
-
- Slamet, H. W. N., Purnama, E., Riyani, K., & Gunlazwardi, J. .2009."Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts". **World Applied Sciences Journal** **6**, 1:112-122.
- Sundari, C. D. D., Rahayu, R. F. & Windayani, N. .2018. "Sintesis dan Karakterisasi Nanostruktur Tembaga Oksida dengan Metode Hidrotermal. **Al-Kimiya** **1** , 5:48-51.
- Taraka, P. Y. T., Gautam, A., Jain, S.L., Bojja, S., & Pal, U. .2015."Controlled Addition of Cu/Zn in Hierarchical CuO/ZnO p-n Heterojunction Photocatalyst for High Photoreduction of CO₂ to MeOH". **Journal of CO₂ Utilization**, 31:214.
- Thamaraiselvi, K. & Sivakumar, T. .2017."Photocatalytic Reduciton of Carbon Dioxide by Using Bare and Copper Oxide Impregnated Nano Titania Catalysts". **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 17:313–322.
- Tiginayu, I. M., Lupan, O., Ursaki, V. V., Chow, L., Enachi, M. .2011. "Nanostructures of Metal Oxides". **Physica Status Solidi** **6**, 7:345-347.
- Tian, C., Zhano, Y., Zhang, J., & Zheng, C. .2013."Photocatalytic Reduction of CO₂ Over Sol-Gel Derived Copper-Doped Titania Catalysts". **Cleaner Combustion and Suistanable World**, 1247-1254.
- Tran, T. H., & Nguyen, V. T. .2014. "Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review". **International Scholarly Research Notices**, 2014:1-14.
- Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie, D. P. .2015."Evaluation of The Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System". **Rutgers University**, 252:1700-1710.
- Xiang, T., Cin F., Wang, J. C. Y., Yin, X., & Shao, X. .2016."Selective Photocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol in CuO-loaded NaTaO₃ Nanocubes in
-

- Isopropanol". **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 7: 776–783.
- Xin, F., Xiang, F., Zhao, C., Lou, S., Qu, W., Wang, Y., Song, Y., Zhang, S., & Yin, X. .2018."Fabrication of Nano Copper Oxide Evenly Patched on Cubic Sodium Tantalate for Oriented Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide". **Journal of Colloid and Interface Science**, S0021-9797(18)30127-9.
- Xu, J., Luo, B., Gu, W., Jian, Y., Wu, F., Tang Y., & Shen, H. .2018."Fabrication of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{NaTaO}_3$ Composite for Enhancing the Photocatalytic Activity Toward the Degradation of Tetracycline". **New J. Chem.**, 00:1-3.
- Yusoff, N., Huang, N. M., Muhamad, M.R., Kumar, S.V., Lin, H. N., & Harrison, L. .2013. "Hydrothermal Synthesis of CuO/Functionalized Graphene Nanocomposites for Dye Degradation". **Material Letters**, 93:393-396.
- Zhang, F., Wang, X., Liu, H., Liu, C., Wan, Y., Long, Y., & Cai, Z .2019. "Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology". **Applied Sciences**, 9:2489.
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, L. .2018. "Photocatalysis, Fundamentals, Materials, and Applications". **Lecture Notes in Chemistry**, 100.
- Zong, H, Mirkovic, T., & Scholes, G. D. .2011. "Nanocrystal Synthesis". **Elsevier B.V.**, 154-192.
- Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morga, A. J., O'Mullane, A.P., & Zadeh, K. K. .2014. "Nanostructured Copper Oxide Semiconductor: A Perspective On Materials, Synthesis Methods and Applications". **Materials Chemistry C**, 2-24.

LAMPIRAN

Hasil Pengujian XRD

a. Grafit

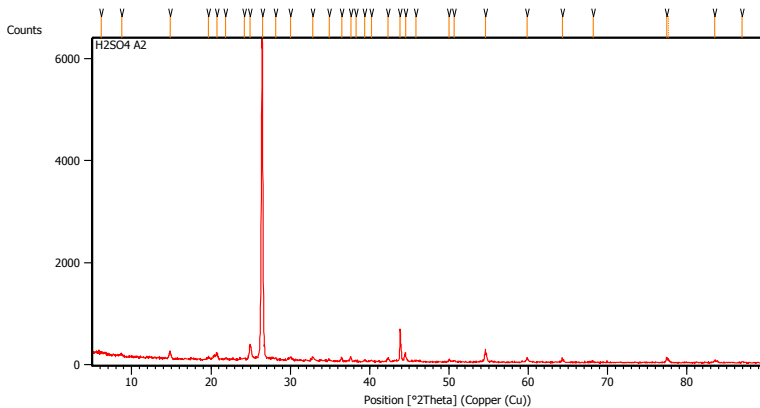


Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.1487	144.30	0.0836	7.28543	0.26
17.3772	97.33	0.0836	5.10337	0.17
18.4581	62.22	0.0502	4.80688	0.11
20.4814	92.19	0.0836	4.33637	0.17
21.6720	29.98	0.1004	4.10077	0.05
23.5432	123.72	0.0502	3.77891	0.22
24.4601	165.69	0.1171	3.63928	0.30
24.8228	163.96	0.0669	3.58693	0.29
25.2941	233.57	0.1004	3.52115	0.42
26.1477	55737.40	0.1004	3.40810	100.00
27.5428	141.43	0.1673	3.23857	0.25
31.3090	13.77	0.8029	2.85706	0.02
32.7235	20.03	0.2007	2.73672	0.04
34.6274	36.76	0.1673	2.59048	0.07

36.1697	99.77	0.1338	2.48349	0.18
37.2978	22.63	0.2676	2.41093	0.04
39.0774	50.20	0.1004	2.30513	0.09
42.0275	44.05	0.2007	2.14990	0.08
44.2403	31.72	0.2007	2.04737	0.06
44.9706	118.29	0.1004	2.01581	0.21
49.7790	95.84	0.0669	1.83177	0.17
54.3053	3546.96	0.0816	1.68791	6.36
54.4586	1809.67	0.0816	1.68770	3.25
59.6163	76.06	0.0816	1.54959	0.14
67.9753	15.78	0.6528	1.37796	0.03
77.3225	14.62	0.4896	1.23304	0.03
79.6012	24.11	0.1224	1.20337	0.04
83.4248	15.39	0.4896	1.15766	0.03
86.7733	368.00	0.0816	1.12138	0.66
87.0425	175.69	0.1020	1.12139	0.32

b. *Expanded Graphite*



Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.1472	79.15	0.8029	14.37823	1.24
8.7294	64.05	0.2007	10.12998	1.01
14.8470	127.40	0.1171	5.96689	2.00
19.7047	43.29	0.2676	4.50551	0.68
20.7827	100.51	0.2007	4.27419	1.58
21.8329	30.81	0.2007	4.07090	0.48
24.2124	40.66	0.2007	3.67595	0.64
24.9290	289.61	0.2342	3.57189	4.55
26.4715	6366.36	0.2342	3.36715	100.00
28.1713	49.59	0.2007	3.16773	0.78
30.0460	69.23	0.2676	2.97422	1.09
32.8448	67.56	0.1673	2.72689	1.06
34.8831	33.72	0.2342	2.57208	0.53
36.4874	57.77	0.1338	2.46259	0.91
37.6059	87.79	0.2342	2.39188	1.38
38.2715	19.34	0.2007	2.35180	0.30
39.3670	26.85	0.2007	2.28884	0.42
40.2405	20.82	0.2676	2.24115	0.33
42.3137	67.55	0.2676	2.13602	1.06
43.8451	642.74	0.0669	2.06490	10.10
44.5221	163.43	0.0836	2.03506	2.57
45.8549	23.08	0.5353	1.97897	0.36
50.0223	45.67	0.1338	1.82343	0.72
50.6440	25.11	0.2676	1.80250	0.39
54.5914	251.68	0.0836	1.68113	3.95
59.8371	69.34	0.2007	1.54568	1.09
64.2760	87.98	0.0836	1.44924	1.38
68.1740	19.20	0.5353	1.37556	0.30
77.4460	108.96	0.1632	1.23138	1.71
77.6947	59.22	0.1224	1.23111	0.93
83.4860	45.00	0.2040	1.15697	0.71
86.9668	20.05	0.2448	1.11939	0.31

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

UCAPAN TERIMA KASIH

Sebagai penutup penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Tuhan Yang Maha Esa yang selalu menjadi sumber perlindungan dan kekuatan bagi penulis dalam melaksanakan review Tugas Akhir.
2. Aditya Baskoro Aji sebagai *partner* Tugas Akhir dan teman-teman laboratorium kimia material yang sudah membantu dan memberi semangat selama mengerjakan Tugas Akhir.
3. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D., Bapak Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T., Ibu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si., dan Ibu Vania Mitha Pratiwi, S.T., M.T. atas bimbingannya selama pelaksanaan dan penyusunan Laporan Tugas Akhir.
4. Orang tua, kakak, dan teman-teman sekalian yang selalu mendukung serta memberikan doa selama penyusunan Tugas Akhir dan penyusunan laporan.
5. Semua pihak yang secara langsung maupun tidak langsung memberikan dukungan dan membantu kelancaran proses pengerjaan Tugas Akhir ini.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Fadel Omar. Lahir dari pasangan Zulbadri dan Khairumi di Kota Payakumbuh pada tanggal 28 September 1997. Penulis merupakan anak ke dua dari dua bersaudara. Penulis menempuh Pendidikan formal di Sekolah Dasar Negeri 31 Payakumbuh, Sekolah Menengah Pertama Islam Raudhatul Jannah, Sekolah Menengah Atas Negeri 1 Payakumbuh. Kemudian penulis melanjutkan Pendidikan di Perguruan Tinggi Negeri tepatnya di Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS pada tahun 2016 melalui jalur SBMPTN. Selama menjadi mahasiswa, penulis sempat menjadi staff Badan Semi Otonom Kewirausahaan Himpunan Mahasiswa Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS 2017/2018 dan staff departemen internal INDOCOR ITS SC 2017/2018. Kemudian menjadi wakil direktur Badan Semi Otonom Kewirausahaan Himpunan Mahasiswa Teknik Material dan Metalurgi FTIRS-ITS 2018/2019 dan Kepala Departemen Fundraising INDOCOR ITS SC 2018/2019. Penulis melaksanakan Kerja Praktik di PT.Pupuk Kalimantan Timur selama kurang lebih dua bulan. Penulis mengakhiri studi S1-nya dengan mengambil bidang Material Inovatif khususnya material fotokatalis. Penulis dapat dihubungi melalui alamat e-mail: fadelomar28@gmail.com dan nomor telepon: 082387084024 .