



TUGAS AKHIR – TL184834

**REVIEW: PENGARUH PENAMBAHAN WT% rGO TERHADAP
SIFAT FOTOKATALIS SEMIKONDUKTOR DALAM
MEREDUKSI CO₂**

**ADITYA BASKORO AJI
NRP. 0251164000084**

**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 WT% rGO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALIS SEMIKONDUKTOR
DALAM MEREDUKSI CO₂**

ADITYA BASKORO AJI
NRP. 0251164000084

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 WT% rGO ADDITION TO THE
PHOTOCATALICAL PROPERTIES OF
SEMICONDUCTORS IN REDUCING CO₂**

ADITYA BASKORO AJI
NRP. 0251164000084

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 WT% rGO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALIS SEMIKONDUKTOR
DALAM MEREDUKSI CO₂**

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:

ADITYA BASKORO AJI
NRP 02511640000084

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

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



SURABAYA
September 2020

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**REVIEW: PENGARUH PENAMBAHAN WT% rGO
TERHADAP SIFAT FOTOKATALIS SEMIKONDUKTOR
DALAM MEREDUKSI CO₂**

Nama : Aditya Baskoro Aji
NRP : 0251164000084
Departemen : Teknik Material dan Metalurgi
Pembimbing I : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Pembimbing II : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

Abstrak

Kadar karbon dioksida di udara yang terus meningkat dapat berpotensi menyebabkan terjadinya efek rumah kaca yang tentunya akan merugikan manusia. Salah satu pencegahan yang hingga saat ini dikembangkan adalah mereduksi CO₂ menjadi bahan bakar hidrokarbon menggunakan fotokatalis. Fotokatalis biasa menggunakan semikonduktor sebagai materialnya. Akan tetapi, semikonduktor saja dinilai masih belum cukup efektif sebagai fotokatalis. Banyak hal telah diteliti untuk meningkatkan sifat fotokatalitik semikonduktor salah satunya penambahan graphene. Reduced graphene oxide (rGO) memiliki luas permukaan yang besar dan konduktivitas listriknya yang tinggi. Tujuan dari review jurnal ini adalah menganalisis pengaruh penambahan rGO pada semikonduktor seperti TiO₂, ZnO, Cu-based dan ZCS sebagai fotokatalis untuk mereduksi CO₂. Penambahan rGO dengan berat 5 hingga 10 wt% dapat meningkatkan sifat fotokatalitik semikonduktor seperti meningkatkan sensitifitas cahaya, mencegah terjadinya rekombinasi elektron/hole dan meningkatkan laju pembentukan metanol. Nanokomposit ZnO/rGO memiliki hasil pembentukan metanol tertinggi sebesar 87.72 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Kata Kunci: CO₂, fotokatalis, nanokomposit, rGO, semikonduktor

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

REVIEW: EFFECT OF WT% rGO ADDITION TO THE PHOTOCATALICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS IN REDUCING CO₂

Student Name : Aditya Baskoro Aji
NRP : 0251164000084
Department : Material and Metallurgical Engineering
Supervisor : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph. D.
Co-Supervisor : Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T.

Abstract

Carbon dioxide levels in the air that continues to increase can potentially cause the greenhouse effect which will certainly harm humans. One prevention that has so far been developed is reducing CO₂ to hydrocarbon fuels using photocatalysts. Typical photocatalysts use semiconductors as their material. However, pure semiconductors still not effective enough as a photocatalyst. Many things have been studied to improve the photocatalytic properties of semiconductors, one of them is the addition of graphene. Reduced graphene oxide (rGO) has a large surface area and high electrical conductivity. The purpose of this journal review is to analyze the effect of the addition of rGO on semiconductors such as TiO₂, ZnO, Cu-based and ZCS as photocatalysts to reduce CO₂. The addition of rGO weighing 5 to 10 wt% can improve semiconductor photocatalytic properties such as increasing light sensitivity, preventing electron/hole recombination and increasing the rate of methanol formation. ZnO/rGO nanocomposite has the highest methanol formation at 87.72 μmol g⁻¹cat h⁻¹.

Keywords: CO₂, photocatalysts, nanocomposite, rGO, semiconductor

(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, Juli 2020

Penulis



Aditya Baskoro Aji

(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	xxi
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Review.....	3
1.5 Manfaat Review.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Fotokatalis.....	5
2.2 Semikonduktor.....	9
2.3 <i>Graphene</i>	15
2.4 Sintesis <i>Graphene</i>	21
2.4.1 <i>Bottom-up</i>	22
2.4.2 <i>Top-down</i>	22
2.5 Karbon Dioksida (CO ₂).....	23
2.6 Metanol.....	25
BAB III METODOLOGI	
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Analisa Data.....	31
4.1.1 <i>Graphene Oxide</i> Fotokatalis untuk Mereduksi CO ₂ Menjadi Bahan Bakar.....	31
4.1.2 Penambahan rGO pada Fotokatalis TiO ₂ untuk Mengkonversi CO ₂	34
4.1.3 Penambahan rGO pada Fotokatalis ZnO untuk Mengkonversi CO ₂	43

4.1.4	Penambahan rGO pada Fotokatalis Cu- <i>based</i> untuk Mengkonversi CO ₂	50
4.1.5	Penambahan rGO pada Fotokatalis ZCS	65
4.2	Pembahasan.....	69
4.2.1	Nanokomposit TiO ₂ /rGO.....	70
4.2.2	Nanokomposit ZnO/rGO	72
4.2.3	Nanokomposit Cu- <i>based</i> /rGO	75
4.2.4	Nanokomposit ZCS/rGO	78
4.3	Kritik Jurnal	82
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		
5.1	Kesimpulan	85
5.2	Saran	85
DAFTAR PUSTAKA		87
LAMPIRAN		97
UCAPAN TERIMA KASIH		103
BIODATA PENULIS		105

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Mekanisme fotokatalis.....	7
Gambar 2. 2	Skema ilustrasi mekanisme konversi CO2 menjadi metanol menggunakan fotokatalis CuO/graphene.....	8
Gambar 2. 3	Pita elektrik yang dapat terbentuk pada material solid (a) Pita elektrik yang dapat ditemukan di tembaga. (b) Pita elektrik yang ditemukan pada logam seperti magnesium. (c) Pita elektrik pada insulator. (d) pita elektrik pada semikonduktor.....	11
Gambar 2. 4	Model semikonduksi tipe-n ekstrinsik. (a) Atom pengotor seperti fosfor, memiliki lima elektron valensi, dapat menggantikan atom silikon. Ini menghasilkan elektron berlebih, yang terikat pada atom pengotor dan mengorbitnya. (b) Eksitasi untuk membentuk elektron bebas. (c) Gerakan elektron bebas ini sebagai respons terhadap medan listrik	13
Gambar 2. 5	Model semikonduksi tipe-p ekstrinsik (ikatan elektron). (a) Atom pengotor seperti boron, yang memiliki tiga elektron valensi, dapat menggantikan atom silikon. Hal ini menghasilkan kekurangan satu elektron valensi, atau <i>hole</i> pada atom pengotor. (b) Gerakan <i>hole</i> ini dalam menanggapi medan listrik.....	14
Gambar 2. 6	(a) struktur kristal hexagonal <i>graphene</i> (b) pengamatan <i>graphene</i> menggunakan TEM.....	15
Gambar 2. 7	Representatif dari struktur (A) <i>graphene</i> , (B) <i>graphene oxide</i> , dan (C) <i>reduced graphene oxide</i>	16
Gambar 2. 8	Skematik allotrop karbon	17
Gambar 2. 9	Skema sintesis <i>graphene</i>	21

Gambar 2. 10	Struktur molekul karbon dioksida.....	24
Gambar 2. 11	Struktur molekul metanol	26
Gambar 3. 1	Diagram alir	28
Gambar 4. 1	Gambar SEM dari lembaran graphene oxide yang diletakkan di atas substrat emas (A) GO-1 (B) GO-3. Insets menunjukkan gambar TEM yang sesuai	32
Gambar 4. 2	Tauc plot pada sampel GO dan (sisipan) hasil pengujian Uv-vis.....	33
Gambar 4. 3	Laju pembentukan metanol oleh fotokatalis GO.	34
Gambar 4. 4	(a)Hasil pengujian TEM pada sampel TiO ₂ /GO.(b) hasil pengujian XRD	35
Gambar 4. 5	Hasil uji BET pada TiO ₂ -rGO.....	36
Gambar 4. 6	Perbandingan aktivitas fotokatalis dari sampel Cat-1, Cat-2, Cat-3	37
Gambar 4. 7	Hasil pengujian SEM (a) <i>graphene</i> , (b)TiO ₂ -40%rGO, (c)TiO ₂ -20%rGO, (d)TiO ₂ -5%rG	38
Gambar 4. 8	Hasil dari <i>gas chromatograph</i>	39
Gambar 4. 9	(a) Hasil pengujian TEM pada TiO ₂ murni (b) Hasil pengujian HRTEM pada TiO ₂ murni (c) Hasil pengujian TEM pada TiO ₂ -5.0rGO (d) Hasil pengujian HRTEM pada TiO ₂ -0.5rGO	40
Gambar 4. 10	Hasil pengujian BET pada sampel TiO ₂ murni dan TiO ₂ -rGO.....	41
Gambar 4. 11	Hasil pengujian Uv-vis (1) TiO ₂ murni, (2) 1.0RGO-TiO ₂ , (3) 2.0RGO-TiO ₂ , (4) 5.0RGO-TiO ₂ and (5) 10.0RGO-TiO ₂	41
Gambar 4. 12	(a) laju pembentukan metanol dari reaksi fotokatalis TiO ₂ murni dan TiO ₂ /rGO di bawah iradiasi sinar UV. (b) laju pembentukan metanol dari reaksi fotokatalis TiO ₂ murni dan TiO ₂ /rGO di bawah iradiasi	

	sinar tampak (c) Pengaruh medium pada pembentukan metanol dalam waktu iradiasi 16 jam.	42
Gambar 4. 13	Gambar TEM (a) GO (b) ZnO/10%rGO dengan perbedaan perbesaran.....	44
Gambar 4. 14	(a) Hasil Pengujian XRD dari ZnO, ZnO-rGO dan GO. (b) Hasil Pengujian FTIR dari GO dan ZnO/10%rGO.....	44
Gambar 4. 15	Hasil pengujian BET dan distribusi ukuran pori (sisipan) pada sampel (a) ZnO murni dan (b) ZnO-rGO.....	45
Gambar 4. 16	(a) PL <i>spectra</i> dari ZnO dan ZnO/10%rGO (b) DRS spektrum dari ZnO dan ZnO/rGO	46
Gambar 4. 17	(a) Metanol yang dihasilkan dari reduksi fotokatalitik CO ₂ dari ZnO-rGO nanokomposit dengan jumlah rGO yang berbeda (b) pembentukan metanol dari ZnO-10%rGO dan ZnO murni di bawah iradiasi cahaya UV-vis selama 3 jam.....	47
Gambar 4. 18	Hasil pengujian TEM pada (a) ZnO-rGO, (b) ZnO murni (c) rGO murni (d) Hasil pengujian HRTEM ZnO pada ZnO-rGO	48
Gambar 4. 19	Hasil pengujian Uv-vis dari sampel nanokomposit ZnO/rGO dan nanopartikel ZnO.....	49
Gambar 4. 20	Metanol yang terbentuk dengan bertambahnya waktu.....	50
Gambar 4. 21	Hasil HRTM dari nanokomposit (a) rGO-CuO14, (b) rGO-CuO18, (c) rGO-CuO116 dan (d) rGO-CuO124.....	52
Gambar 4. 22	(a) Hasil pengujian XRD rGO-CuO (b) hasil pengujian FTIR rGO-CuO.....	52
Gambar 4. 23	Hasil pengujian BET dari sampel (a)rGO-CuO14, (b)rGO-CuO18, (c)rGO-CuO116, (d) rGO-CuO124 dan (e)rGO-Cu ₂ O116.....	53

Gambar 4. 24	Hasil pengujian Uv-vis pada sampel rGO-CuO116.....	54
Gambar 4. 25	Pembentukan metanol dengan fungsi waktu dari reaksi fotokatalis rGO-CuO.....	55
Gambar 4. 26	Hasil pengujian XRD GO, CuO, RGO dan CuO/G.....	56
Gambar 4. 27	Hasil pengujian FTIR CuO, CuO/G, GO, RGO	56
Gambar 4. 28	(a) Hasil pengujian SEM nanokomposit CuO/G (b) Hasil pengujian EDS nanokompositi CuO/G	57
Gambar 4. 29	(a) Hasil pengujian Uv-vis pada CuO murni dan CuO/G (b) Hasil plot Tauc untuk pita celah CuO murni dan CuO/G.....	57
Gambar 4. 30	Hasil pengujian XRD dari GO, Cu ₂ O dan nanokomposit GO-Cu ₂ O-x.....	59
Gambar 4. 31	Hasil SEM dan TEM dari (a)rGO, (b)Cu ₂ O dan (c-e)nanokomposit rGO-Cu ₂ O-x	60
Gambar 4. 32	(a) Hasil pengujian Uv-Vis spetra (b) plot Kubelka-Munk dari Cu ₂ O dengan penambahan komposisi rGO yang berbeda	61
Gambar 4. 33	Pola photo-luminescence dari Cu ₂ O-rGO-x (x=1%. 5% dan 10%).....	62
Gambar 4. 34	Pembentukan metanol dari Cu ₂ O dan Cu ₂ O-rGOx di bawah iradiasi sinar tampak.....	62
Gambar 4. 35	Hasil pengujian TEM pada (a) Cu ₂ O-rGO (b) Cu ₂ O murni	63
Gambar 4. 36	<i>Fluorescence spectra</i> dari Cu ₂ O dan Cu ₂ O-RGO dengan eksitasi gelombang 310 nm.....	64
Gambar 4. 37	Hasil reduksi CO ₂ dari reaksi fotokatalis Cu ₂ O/rGO	65
Gambar 4. 38	Gambar TEM ZCS/rGO.....	66
Gambar 4. 39	Hasil pengujian XRD pada sampel ZCS/rGO.....	67

Gambar 4. 40	Hasil pengujian Uv-vis ZCS/rGO dengan perbedaan massa rGO.....	68
Gambar 4. 41	Hasil pengujian BET pada sampel ZCS murni, 2G-ZCS, 5G-ZCS dan distribusi ukuran pori (sisipan).....	68
Gambar 4. 42	(a) <i>Chromatograms</i> dari sampel 2G-ZCS yang disinari cahaya tampak selama 1 jam dibandingkan dengan chromatograms tanpa fotokatalis atau penyinaran cahaya. (b) Laju pembentukan metanol dari sampel yang berbeda.....	69
Gambar 4. 43	Skema reaksi fotoreduksi CO ₂ menjadai metanol pada nanokomposit ZCS/rGO.....	80

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1	Energi pita celah, mobilitas elektron dan <i>hole</i> , dan konduktivitas elektrik intrinsik pada temperatur ruangan.....	12
Tabel 2. 2	Perbandingan Sifat Antara <i>Graphene</i> dan Keluarga Karbon lain	18
Tabel 2. 3	Sifat kimia metanol.....	26
Tabel 3. 1	Bahan dan metode yang digunakan dalam jurnal.....	30
Tabel 4. 1	Energi pita celah dan threshold wavelength Cu_2O dan $\text{Cu}_2\text{O-rGO-x\%}$	61
Tabel 4. 2	Hasil metanol dari setiap jurnal	81

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pertumbuhan industri memang berperan penting dalam keberlangsungan hidup manusia. Namun kegiatan antropogenik dan industri yang luas telah menyebabkan polutan CO₂ dalam jumlah yang besar dan berpotensi mengganggu keberlangsungan ekosistem alam. Tingginya kadar CO₂ di atmosfer dapat menahan panas matahari sehingga panas matahari terperangkap di dalam atmosfer bumi atau bisa disebut sebagai efek rumah kaca (Harvey, 2019). Normalnya, pada siang hari matahari menyinari bumi sehingga permukaan bumi menjadi hangat, dan pada malam hari permukaan bumi mendingin. Akan tetapi, akibat adanya efek rumah kaca, sebagian panas yang harusnya dipantulkan permukaan bumi terperangkap oleh gas-gas di atmosfer. Beberapa dekade ini sudah banyak dilakukan penanggulangan terhadap kadar CO₂ di atmosfer, salah satunya dengan menggunakan fotokatalis untuk mengkonversi CO₂ menjadi bahan bakar seperti metana, metanol, asam format, dan lainnya dengan iradiasi cahaya.

Penanggulangan kadar CO₂ menggunakan metode fotokatalis memiliki potensi yang menjanjikan. Fotokatalis sendiri merupakan reaksi perpaduan antara fotokimia dan katalis. Reaksi fotokatalis memerlukan adanya energi cahaya (foton). Dalam perannya sebagai penanggulangan kadar CO₂, tidak hanya digunakan untuk mengurangi kadar CO₂, metode ini dapat mengkonversi CO₂ menjadi metanol sebagai sumber energi terbarukan. Olowoyo, dkk. (2019) berhasil mengkonversi CO₂ menjadi metanol menggunakan bahan semikonduktor titanium dioksida dengan metode fotokatalisis di bawah penyinaran lampu UV dan *natural sunlight*.

Metanol, juga dikenal sebagai metil alkohol, alkohol kayu atau spiritus adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH₃OH. Ia merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Metanol biasa digunakan sebagai bahan bakar bersih. metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai bahan

additif bagi etanol industri. tingkat produksi metanol global sekarang mencapai 95 juta metrik ton per tahun (Kajaste, dkk., 2018).

Metode fotokatalis biasa menggunakan material semikonduktor dan dapat ditambah dengan material aditif lainnya. Material semikonduktor adalah material dengan konduktivitas listrik di antara material konduktor dan isolator. Material semikonduktor dapat ditandai dengan memiliki band gap dibawah 2 eV. Penggunaan material semikonduktor pada fotokatalis bertujuan untuk memunculkan elektron bebas dan *hole* pada saat disinari. Electron dan *hole* digunakan untuk mereduksi CO₂ dan mengoksidasi air sehingga dapat membentuk metanol. Beberapa semikonduktor yang biasa digunakan untuk fotokatalis adalah TiO₂, *Cu-based nanomaterial*, *bismuth-based naomaterial*. Akan tetapi, sebagian besar semikonduktor hanya dapat menyerap sinar ultraviolet (UV) untuk menghasilkan fotoelektron dan *hole* dan pasangan elektron/*hole* dapat bergabung kembali dengan mudah. Untuk mengatasi masalah ini, banyak pendekatan telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik semikonduktor, seperti *surface photosensitization*, pengendapan logam mulia, dan pembentukan komposit berbasis karbon (Zhang, dkk., 2015).

Graphene adalah sebuah material berbasis karbon yang sedang terus dikembangkan hingga saat ini. Keberadaan material *graphene* dianggap seperti material super dan kedepannya akan beredar luas seperti halnya plastik. *Graphene* merupakan satu lapisan grafit yang tersusun seperti *honeycomb*, namun lebih kuat dari intan dan memiliki konduktivitas listrik lebih baik dari pada tembaga. Dalam pengaplikasiannya sebagai fotokatalis *graphene* digabungkan bersama semikonduktor membentuk sebuah komposit. Hal tersebut memberikan sifat yang unik dalam menyimpan dan memindahkan elektron pada proses transfer electron di dalam reaksi fotokatalis (Gusain, dkk., 2015). Dengan adanya penambahan *graphene* pada semikonduktor akan meningkatkan transfer elektron dari pita valensi ke pita konduksi dibandingkan dengan fotokatalis pada umumnya. Setelah

penyerapan sinar tampak, elektron pada fotokatalis akan berpindah ke *graphene* dengan cepat untuk proses reduksi dan pada hole fotogenerasi akan terjadi proses oksidasi (Kumar, dkk., 2017). Sehingga penelitian tentang fotoakatalis menggunakan komposit *graphene* terus dikembangkan karena memiliki potensi yang menjanjikan. Di dalam pembahasan jurnal ini dilakukan pembahasan tentang pengaruh semikonduktor untuk mengkonversi CO₂ menjadi metanol dengan fotokatalis berbasis komposit *graphene*.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka perumusan masalah pada review jurnal ini adalah bagaimana pengaruh rGO pada semikonduktor yang digunakan sebagai fotokatalis untuk mengkonversi CO₂ menjadi metanol ?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah yang digunakan pada review jurnal ini agar diperoleh hasil akhir yang baik dan sesuai serta tidak menyimpang dari permasalahan yang ditinjau adalah sebagai berikut

1. Review ini tidak membahas tentang pengaruh perbedaan metode sintesis setiap nanokomposit pada sifat fotokatalitik.
2. Review ini tidak membahas tentang pengaruh perbedaan daya dari sumber cahaya yang digunakan pada setiap jurnal.

1.4 Tujuan Review

Dengan adanya rumusan masalah yang telah tertulis di atas, terdapat tujuan review jurnal yaitu menganalisis pengaruh rGO pada semikonduktor yang digunakan sebagai fotokatalis untuk mengkonversi CO₂ menjadi metanol.

1.5 Manfaat Review

Pada review ini diharapkan dapat membantu dalam penelitian tentang fotokatalis nanokomposit semikonduktor dan *graphene* dalam aplikasi reduksi CO₂ menjadi metanol.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Fotokatalis

Pertumbuhan industri memang berperan penting dalam keberlangsungan hidup manusia. Namun kegiatan antropogenik dan industri yang luas telah menyebabkan polutan dalam jumlah yang besar dan berpotensi mengganggu keberlangsungan ekosistem alam. Beberapa dekade ini telah dilakukan penelitian untuk mengatasi polutan tersebut. Metode fisik seperti flokulasi (aglomerasi), *reverse osmosis* (penyaringan), dan adsorpsi pada arang aktif dan mentransfer polutan ke media lain, masih menimbulkan polusi sekunder. Sehingga munculah sebuah metode baru yang dianggap lebih menguntungkan yaitu fotokatalis. Di samping mengurangi polutan yang ada, fotokatalis juga dapat menghasilkan sumber energi terbarukan (Ameta, 2017).

Pada penelitian ini fotokatalis diaplikasikan untuk mengkonversi gas CO₂ menjadi metanol. Gas CO₂ merupakan salah satu gas penyebab efek rumah kaca Gas rumah kaca lainnya adalah metana, *chlorofluorocarbon* (CFC), dan nitrogen oksida (NOx). Diantaranya 72% dari gas rumah kaca adalah karbon dioksida, hal ini dianggap sebagai penyebab utama pemanasan global. Selama beberapa dekade terakhir, peningkatan gas CO₂ di udara sangatlah berbahaya hingga mengancam keberlangsungan ekosistem. Hal ini disebabkan karena adanya peningkatan penggunaan bahan bakar fosil dan semakin luas dan bertambah industri di dunia (Liao, 2015).

Masalah ini dapat diselesaikan menggunakan metode fotokatalis. Gas CO₂ dapat diuraikan dan dikonversi menjadi metanol dengan adanya energi cahaya. Hal ini dapat membantu juga dalam penanganan sumber energi terbarukan dengan menggunakan metanol emisi yang dikeluarkan lebih bersih dibandingkan dengan bahan bakar fosil. Penggunaan fotokatalis untuk mereduksi CO₂ menjadi bahan kimia yang berharga seperti metanol menawarkan cara yang menjanjikan, bersih, biaya rendah,

dan produksi ramah lingkungan (Ola, 2013). Sistem fotosintesis buatan untuk pemanfaatan CO₂ harus memiliki fitur penting berikut:

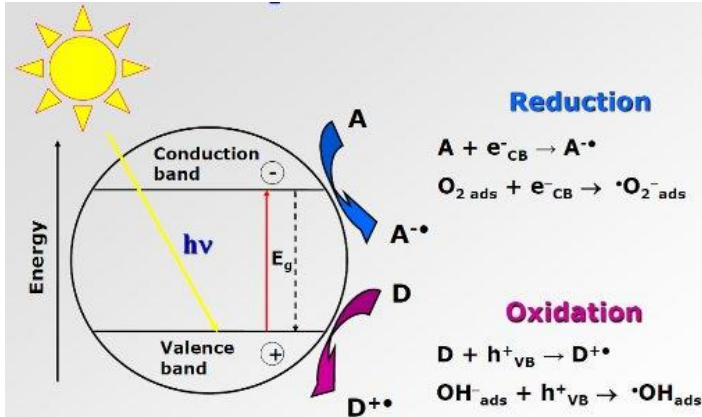
1. Efisien memanfaatkan cahaya tampak karena hanya 5% dari cahaya matahari yang mencapai permukaan bumi berada di kawasan UV.
2. Air yang digunakan sebagai sumber elektron.

Fotokatalisis merupakan reaksi perpaduan antara fotokimia dan katalis. Dalam reaksi fotokatalisis memerlukan sumber energi dari cahaya (foto). Fotokatalis sendiri adalah suatu proses kimia yang terjadi karena adanya cahaya dan dibantu oleh katalis. Katalis adalah suatu zat yang berperan dalam suatu reaksi kimia tetapi tidak ikut berubah secara kimia. Katalis dapat mempercepat fotoreaksi melalui interaksinya dengan substrat baik keadaan dasar maupun tereksitasi atau dengan produk utamanya, tergantung pada mekanisme fotoreaksi tersebut (Lancia, 2002).

Proses fotokatalis sangat dipengaruhi oleh kemampuan katalis dalam membentuk pasangan elektron-hole. Pasangan tersebut dapat terbentuk jika terdapat energi celah yang tidak terlalu besar, atau dengan kata lain material yang biasa digunakan untuk aplikasi fotokatalis berupa semikonduktor. Energi celah pita adalah perbedaan energi antara pita valensi dan pita konduksi. Untuk berlangsungnya proses katalisis, semikonduktor memerlukan serapan energi yang sama atau lebih dari energi gap (Segundo, 2019).

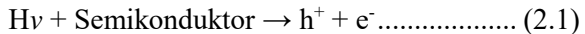
Proses fotodegradasi memerlukan suatu fotokatalis, yang umumnya merupakan bahan semikonduktor dan bahan aditif lain sebagai pemercepat laju degradasi. Prinsip fotodegradasi adalah adanya loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi pada fotokatalis jika dikenai suatu energi foton. Loncatan elektron ini menyebabkan timbulnya hole (lubang elektron) yang dapat berinteraksi membentuk radikal. Radikal bersifat aktif dan dapat berlanjut untuk menguraikan senyawa target. Beberapa fotokatalis semikonduktor seperti CuO, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS dan fotokatalis lain seperti H₂O₂, kamfer dan benzophenon sering

digunakan dalam proses fotodegradasi untuk menyerap foton dan melakukan reaksi fotokimia (Kurniadi, 2000).



Gambar 2.1 Mekanisme fotokatalis (Kamat, 2012)

Reaksi fotokatalis dimulai dengan adanya penyinaran dengan energi yang sesuai, menyebabkan elektron melompat dari pita valensi (*valence band, VB*) ke pita konduksi (*conduction band, CB*) dan meninggalkan lubang positif pada pita valensi. Elektron pada CB digunakan untuk mereduksi senyawa lain sedangkan lubang pada pita valensi digunakan untuk mengoksidasi beberapa senyawa seperti pada Gambar 2.1 (Kamat, 2012). Pembentukan pasangan elektron dan *hole* dapat dibentuk menjadi persamaan reaksi sebagai berikut.

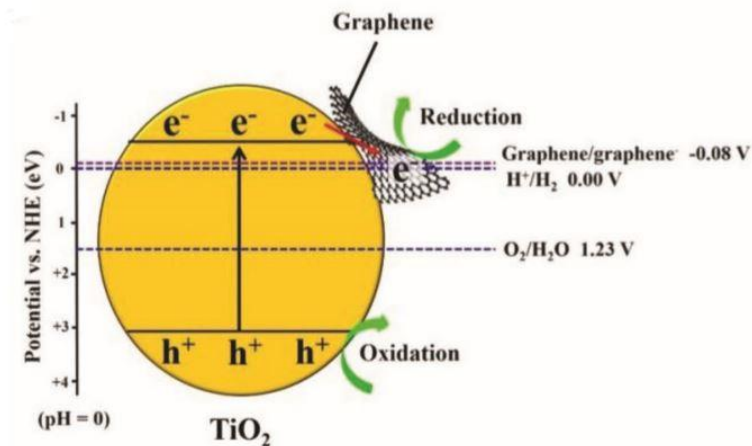
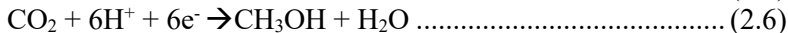
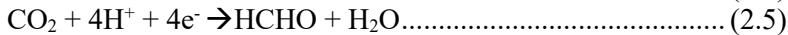


Secara umum, mekanisme reaksi fotokatalis konversi CO₂ menjadi bahan bakar berupa gabungan antara oksidasi H₂O dan reduksi CO₂. Reaksi oksidasi H₂O dapat dibentuk persamaan reaksi sebagai berikut.



Dalam reaksi Fotokatalis yang digunakan untuk mereduksi karbon dioksida dan mengkonversinya menjadi bahan bakar, ada beberapa reaksi yang dapat terjadi dan menghasilkan produk yang

berbeda-beda. Reaksi yang memiliki kemungkinan terjadi dapat ditunjukkan pada Persamaan 2.3 hingga Persamaan 2.7.



Gambar 2. 2 Skema ilustrasi mekanisme konversi CO₂ menjadi metanol menggunakan fotokatalis TiO₂/graphene (Al-Ghamdi, dkk. 2017)

Untuk mekanisme fotokatalis di dalam komposit dapat dijelaskan menggunakan Gambar 2.2 di mana material yang digunakan berupa nanokomposit TiO₂/rGO. Perbedaan yang dapat ditemukan jika dibandingkan dengan mekanisme fotokatalis TiO₂ murni adalah adanya proses *photoluminescence quenching* pada elektron yang tereksitasi. *Photoluminescence quenching* merupakan sebuah proses di mana terjadi penurunan intensitas *photoluminescence* (PL) pada suatu material (Borkman, dkk.,

1986). Di dalam nanokomposit intensitas PL menurun diakibatkan adanya pemisahan muatan yang terjadi. Elektron yang tereksitasi akibat penyinaran tidak lagi terjadi rekombinasi elektron/*hole* di pita valensi, akan tetapi elektron dapat ditransfer ke permukaan *graphene* (Gussain, dkk. 2015)

Reaksi dimulai pada saat TiO_2 menyerap cahaya dan kemudian membentuk pasangan elektron dan *hole*. Akan tetapi pada TiO_2 murni, pasangan elektron-*hole* dapat terjadi rekombinasi secara cepat sebelum melakukan reaksi. Karena itu menghasilkan produk yang kurang efisien. Sedangkan pada nanokomposit yaitu lembaran rGO didekorasi oleh TiO_2 menunjukkan tingkatan energi yang sesuai di mana rGO memiliki tingkat energi di bawah energi pita konduksi TiO_2 . Sehingga transfer elektron yang tereksitasi di CB TiO_2 ke permukaan rGO dapat dimungkinkan terjadi dan pasangan elektron-*hole* dapat terpisah (Al-Ghamdi, dkk. 2017).

Untuk mereduksi CO_2 menjadi metanol, elektron harus memiliki tingkat energi yang lebih negatif dibandingkan dengan energi potensial $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ($E^0 = -0,38\text{V}$) (Madhusudan, dkk. 2019) dan *hole* lebih positif di pita valensi. Sehingga ketika TiO_2/rGO disinari cahaya, TiO_2 akan mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksinya dan meninggalkan *hole* di pita valensi. Karena adanya kontak dengan rGO di mana rGO memiliki energi pita konduksi yang lebih rendah, maka elektron dapat ditransfer ke permukaan rGO (Madhusudan, dkk. 2019). Selanjutnya *hole* yang berada pada pita valensi akan mengoksidasi molekul air menghasilkan proton (H^+) seperti pada persamaan (2.2). Graphene memiliki luas permukaan yang besar dan memiliki banyak daerah aktif yang besar sehingga mudah untuk menyerap CO_2 . Elektron yang berada pada permukaan rGO akan mereduksi CO_2 menjadi produk seperti pada persamaan (2.9) hingga (2.13) (Chai, dkk. 2013).

2.2 Semikonduktor

Semikonduktor adalah sebuah material dengan konduktivitas listrik diantara isolator dan konduktor. Dimana akan

berperan sebagai isolator jika energi yang diberikan lebih kecil dan berperan sebagai konduktor jika energi yang diberikan lebih besar. Semikonduktor dapat terbentuk dengan menambahkan (*doping*) material pengotor ke dalam struktur kristal. Hal ini akan membentuk ikatan p atau n pada semikonduktor. Mekanisme dari elektron bebas, ion dan *hole* digunakan dalam dasar dioda, kapasitor dan semua benda elektronik modern lainnya.

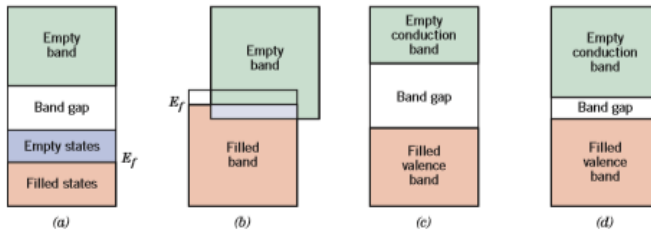
Di dalam *solid state physics* kita mengenal dengan adanya struktur pita elektrik (*electronic band structure*) yaitu rentang energi dimana elektron berada dan rentang energi dimana tidak terdapat elektron disebut pita elektrik kosong (*band gap*). Sifat elektrik dari material solid ditentukan oleh susunan dari pita elektrik dan bagaimana elektron mengisi pita – pita tersebut.

Susunan pita elektrik dapat dibagi menjadi empat kategori. Pertama (Gambar 2.3a) merupakan pita elektrik yang dapat ditemukan pada sebagian logam, dengan satu elektron valensi pada subkulit s seperti tembaga. Setiap atom tembaga memiliki satu elektron yang berada pada subkulit 4s. Pada material solid, subkulit 4s dapat menerima elektron. Akan tetapi pada tembaga kondisi yang lebih stabil yaitu dengan mengisi setengah penuh tiap subkulit valensi.

Pada susunan pita elektrik yang kedua ditemukan juga pada material logam (Gambar 2.3b), pada susunan ini terdapat pita kosong yang tertumpuk oleh pita yang terisi. Magnesium memiliki susunan pita elektron tersebut. Satu atom magnesium memiliki subkulit 3s yang terisi dua elektron valensi. Akan tetapi jika fasa padat terbentuk subkulit 3s dan 3p akan tertumpuk. Dalam kondisi 0 K energi Fermi diambil sebagai energi dibawahnya, untuk N atom, N kondisi energi yang terisi, dua elektron akan mengisi tiap kondisi energi.

Dua susunan pita elektrik yang terakhir hampir sama. Susunan tersebut memiliki dua pita elektron, satu pita elektron (pita valensi) terisi penuh oleh elektron yang terpisah dengan pita konduksi yang kosong dan pita celah berada di antara kedua pita tersebut. Perbedaan pada kedua susunan pita elektron tersebut

terletak pada besar kecilnya pita celah. Material insulator memiliki pita celah yang lebih besar yaitu lebih dari 2 eV sedangkan material semikonduktor memiliki band gap relatif lebih kecil yaitu kurang dari 2 eV (Callister, 2007)



Gambar 2.3 Pita elektrik yang dapat terbentuk pada material solid (a) Pita elektrik yang dapat ditemukan di tembaga. (b) Pita elektrik yang ditemukan pada logam seperti magnesium. (c) Pita elektrik pada insulator. (d) pita elektrik pada semikonduktor (Callister, 2007).

Konduktivitas listrik dari bahan semikonduktor tidak setinggi logam, namun mereka memiliki beberapa karakteristik listrik unik yang membuatnya sangat berguna. Sifat kelistrikan dari bahan-bahan ini sangat peka terhadap keberadaan konsentrasi pengotor yang merata. Semikonduktor intrinsik adalah semikonduktor di mana sifat kelistrikannya didasarkan pada struktur elektronik yang melekat pada material murni antara lain . Sedangkan semikonduktor ekstrinsik memiliki sifat kelistrikannya ditentukan dengan adanya atom - atom pengotor.

Semikonduktor intrinsik ditunjukkan pada Gambar 2.3d, pada 0 K pita valensi terisi penuh oleh elektron, terpisah dengan pita konduksi yang kosong dan di antaranya terdapat pita celah dengan besar kurang dari 2eV. Dua unsur semikonduktor intrinsik adalah silikon (Si) dan germanium (Ge), memiliki energi pita celah sebesar 1,1 dan 0,7 eV. Selain itu beberapa senyawa juga menampilkan sifat semikonduktor intrinsik. Senyawa tersebut

merupakan gabungan dari golongan IIIA dan VA seperti gallium arsenide (GaAs) and indium antimonide (InSb), senyawa tersebut dapat disebut sebagai senyawa III-V. Selain itu grup dari golongan IIB dan VIA juga memiliki sifat semikonduktor antara lain cadmium sulfide (CdS) dan zinc telluride (ZnTe), senyawa ini dapat disebut sebagai senyawa II-VI.

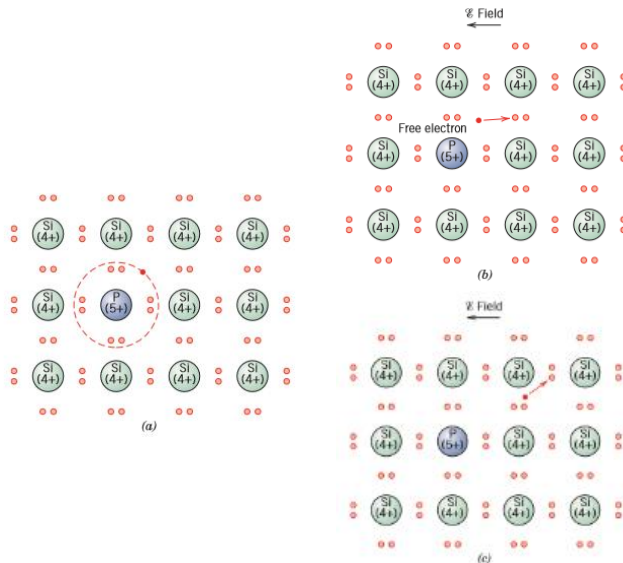
Tabel 2. 1 Energi pita celah, mobilitas elektron dan *hole*, dan konduktivitas elektrik intrinsik pada temperatur ruangan (Callister, 2007)

Material	Band Gap (eV)	Electrical Conductivity [$(\Omega\text{-m})^{-1}$]	Electron Mobility ($\text{m}^2/\text{V-s}$)	Hole Mobility ($\text{m}^2/\text{V-s}$)
Elemental				
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
III-V Compound				
GaP	2.25	-	0.03	0.015
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.04
InSb	0.17	2×10^{-4}	7.7	0.07
II-IV Compound				
CdS	2.40	-	0.03	-
ZnTe	2.26	-	0.03	0.01

Sebagian besar penggunaan semikonduktor berupa semikonduktor ekstrinsik, yaitu sifat elektriknya ditentukan dengan atom pengotor, dimana pada sedikit penambahannya akan memunculkan elektron yang berlebih atau *hole*. Contohnya adalah penambahan atom pengotor pada susunan kristal Si dapat menyebabkan Si menjadi semikonduktor ekstrinsik.

Semikonduktor ekstrinsik dapat dibagi menjadi dua tipe. Pertama merupakan semikonduktor tipe n. Semikonduktor ini ditandai dengan adanya elektron berlebih pada susunan kristal di mana ketika energi diberikan maka elektron tersebut akan

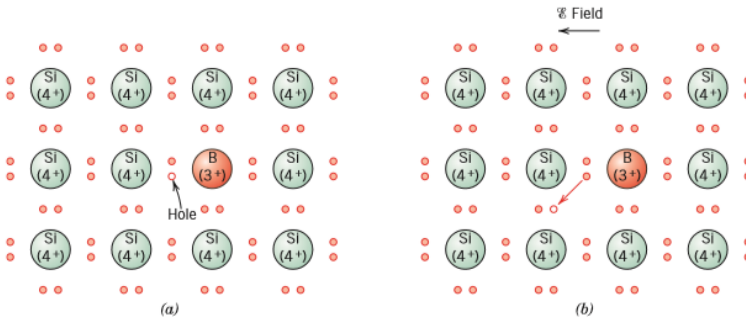
berpindah antar atom satu dan yang lain mengakibatkan terjadinya arus listrik.



Gambar 2.4 Model semikonduksi tipe-n ekstrinsik. (a) Atom pengotor seperti fosfor, memiliki lima elektron valensi, dapat menggantikan atom silikon. Ini menghasilkan elektron berlebih, yang terikat pada atom pengotor dan mengorbitnya. (b) Eksitasi untuk membentuk elektron bebas. (c) Gerakan elektron bebas ini sebagai respons terhadap medan listrik (Callister,2007).

Untuk menggambarkan bagaimana semikonduksi tipe n terjadi, gunakan silikon sebagai unsur dasar semikonduktor. Atom Si memiliki empat elektron, yang masing-masing terikat secara kovalen dengan salah satu dari empat atom Si yang berdekatan. Selanjutnya atom pengotor dengan valensi 5 ditambahkan sebagai pengotor substitusional, atom ini akan mencakup dari kolom Grup VA dari tabel periodik (P, As dan Sb). Hanya empat dari lima elektron valensi atom pengotor ini yang dapat berpartisipasi dalam ikatan karena Si hanya memiliki empat elektron yang mungkin

untuk berikatan. Elektron yang berlebih akan terikat pada daerah di sekitar atom pengotor oleh gaya tarik elektrostatis yang lemah, seperti yang digambarkan pada Gambar 2.4a. Energi pada ikatan elektron tersebut relatif lemah (pada kisaran 0.01 eV), dengan demikian, ia mudah dihilangkan dari atom pengotor, dalam hal ini ia menjadi elektron bebas atau konduktor Gambar 2.4b dan Gambar 2.4c.

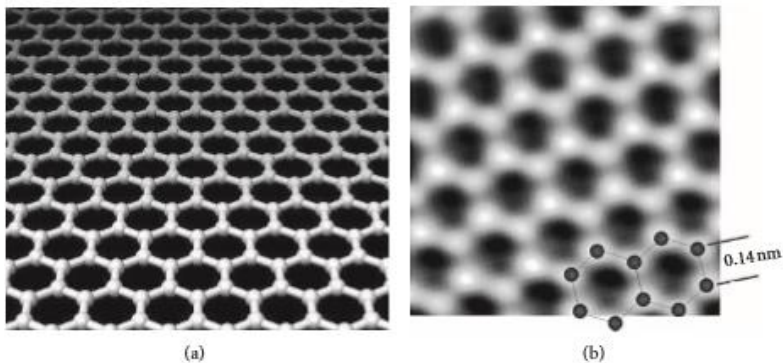


Gambar 2.5 Model semikonduksi tipe-p ekstrinsik (ikatan elektron). (a) Atom pengotor seperti boron, yang memiliki tiga elektron valensi, dapat menggantikan atom silikon. Hal ini menghasilkan kekurangan satu elektron valensi, atau *hole* pada atom pengotor. (b) Gerakan *hole* ini dalam menanggapi medan listrik (Callister,2007).

Efek sebaliknya dihasilkan oleh penambahan silikon atau germanium dari pengotor substitusi trivalen seperti aluminium, boron, dan galium dari Grup IIIA dari tabel periodik. Salah satu ikatan kovalen di sekitar masing-masing atom ini kekurangan elektron; kekurangan seperti itu dapat disebut sebagai *hole* yang terikat lemah pada atom pengotor. *Hole* ini dapat dihilangkan dari atom pengotor dengan mentransfer elektron dari ikatan yang berdekatan seperti yang diilustrasikan dalam Gambar 2.5. Intinya, elektron dan *hole* bertukar posisi. *Hole* yang bergerak dianggap berada dalam keadaan tereksitasi dan berpartisipasi dalam proses konduksi (Callister, 2007).

2.3 Graphene

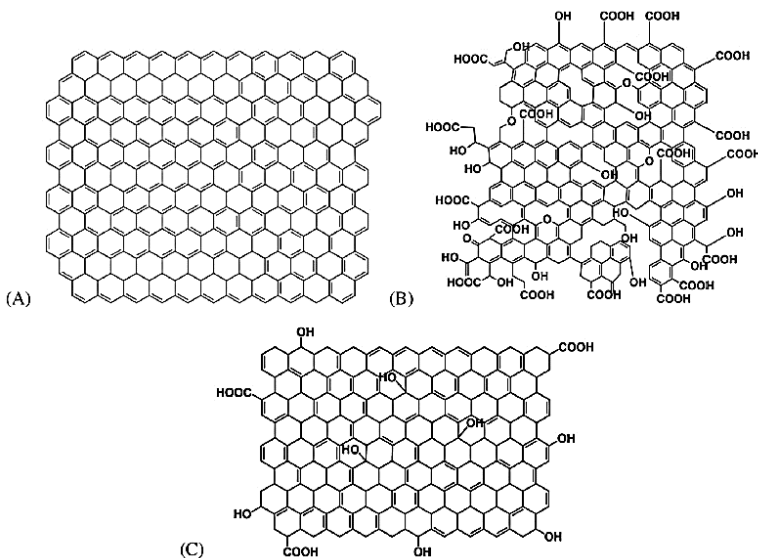
Penelitian nanomaterial karbon sudah dilakukan sejak ditemukannya *fullerene* (C_{60}) oleh Kroto pada tahun 1985. Pada tahun 1991, *carbon nanotube* (CNT) ditemukan oleh Iijima sedangkan *graphene* ditemukan pada tahun 2004 oleh Novoselov, Manchester University UK. Kemunculan *graphene* sangat diminati oleh kalangan peneliti karena selain material tertipis dan kekuatannya yang unik, *graphene* memiliki sifat yang baik pada konduktivitas listrik, panas, sifat mekanik, elektronik dan optik yang baik (Sur,2012). *Graphene* adalah susunan karbon yang berbentuk lembaran dengan ikatan yang membentuk struktur kristal *honeycomb*. Karbon di dalam *graphene* terhibridisasi menjadi sp^2 sehingga membentuk struktur kristal *honeycomb* dengan dua atom per unit cell. Ikatan antar karbon berjarak 0,142 nm (Geim, 2007). Gambar 2.6 merupakan bentuk dari struktur kristal *graphene* dan pengamatan langsung menggunakan *Transmission Electron Microscope* (TEM).



Gambar 2.6 (a) struktur kristal hexagonal *graphene* (b) pengamatan *graphene* menggunakan TEM (Sur, 2012)

Pengoksidasian grafit akan menghasilkan *Graphen Oxide* (GO) dan jika dioksidasi lagi akan membentuk *reduced graphene oxide* (rGO). Metode yang sudah dipublikasikan untuk mendapatkan r-GO antara lain menggunakan *hydrazine hydrate*,

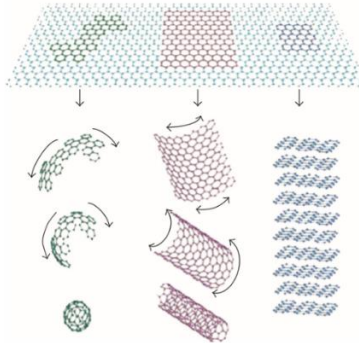
dimethylhydrazine, *hydroquinone*, NaBH_4 , HI dan serbuk Fe dan Zn untuk mereduksi GO. Karena GO dari berbagai sumber mengandung banyak variasi gugus oksigen seperti *hydroxyl*, *carboxyl* dan *epoxy*, sedangkan r-GO diibaratkan sebagai kelompok material lain yang memiliki sifat fisik dan kimia yang berbeda (Azizighannad, 2018). Pada Gambar 2.7 menunjukkan skematik perbedaan antara *graphene*, GO dan r-GO.



Gambar 2.7 Representatif dari struktur (A) *graphene*, (B) *graphene oxide*, dan (C) *reduced graphene oxide* (Kumar & Pattammattel, 2017).

Struktur *graphene* ditetapkan sebagai induk dari material berbasis grafit karena strukturnya merupakan penyusun dasar dari seluruh allotrope karbon. Allotrope karbon lainnya tersusun oleh *graphene* hanya saja di dalam dimensi yang berbeda (Cheng, 2012). Grafit dibentuk dengan menyusun lembaran – lembaran *graphene*. Diamond didapat dari *graphene* yang diberikan panas dan tekanan ekstrim. Pada gambar 2.8 satu dimensi *carbon*

nanotube didapat dengan menggulung lembaran *graphene* dan *zero dimensional fullerenes* didapat dengan membungkus lembaran *graphene*. Perbandingan sifat antara *graphene* dan alotrop karbon lainnya dapat dilihat pada tabel 2.1



Gambar 2. 8 Skematik alotrop karbon (Sur,2012)

Struktur mikro material graphene terdiri dari satu lapisan karbon berbentuk heksagon yang tersusun atas ikatan sp^2 C-C hibridasi dengan awan elektron- π . Secara teknikal, material graphene yang terdiri dari beberapa lapisan atom karbon, termasuk juga *monolayer graphene*, dapat menjadi sangat penting karena karakteristik struktural dan fisiknya yang menarik dan juga aplikasi potensial yang menjanjikan di bidang teknologi (Inagaki dkk., 2014). Karakteristik material graphene yang luar biasa berasal dari orbital 2p, yang pada akhirnya membuat pita p bergerak di atas lembaran karbon yang membentuk graphene. Dari penelitian terdahulu tentang graphene, para peneliti memperhatikan bahwa graphene sangat kaku, menunjukkan konduktivitas termal yang sangat tinggi, dan secara khusus tidak dapat ditembus oleh gas (Goh & Verma , 2019).

Tabel 2.2 Perbandingan Sifat Antara *Graphene* dan Keluarga Karbon lain (Cheng dkk., 2012)

Karbon alotrop	Grafit	Berlian	Fullerene (C ₆₀)	Carbon nanotube	Graphene
Bentuk hibridasi	sp ²	sp ³	Sebagian besar sp ²	Sebagian besar sp ²	sp ²
Sistem kristal	Heksagonal	Oktahedral	Tetragonal	Ikosahedral	Heksagonal
Dimensi	3	3	0	1	2
Luas permukaan spesifik (m ² g ⁻¹)	~10-20	20-160	80-90	~1300	~1500
Densitas (g cm ⁻³)	2.09-2.23	3.5-3.53	1.72	>1	>1
Karakteristik Optik	Uniaksial	Isotropik	Respon optikal non-linear	Tergantung strukturnya	97.7% optikal transmittan
Konduktivitas Termal (W m ⁻¹ K ⁻¹)	1500-2000 (arah-a), 5-10 (arah-c)	900-2320	0.4	3500	4840-5300
Kekerasan	Tinggi	Sangat tinggi	Tinggi	Tinggi	Paling tinggi (satu lapis)
Keuletan	Fleksibel tidak elastis	-	Elastis	Fleksibel elastis	Fleksibel elastis

Karbon alotrop	Grafit	Berlian	Fullerene (C₆₀)	Carbon nanotube	Graphene
Karakteristik Elektronik	Konduktor elektrik	Insulator, semi-konduktor	Insulator	Metalik dan semi konduktor tergantung strukturnya	Semimetal, semikonduktor zero-gap
Konduktivitas Elektrik (S cm⁻¹)	Anisotropik 2-3x10 ⁴ (arah-a), 6 (arah-c)	-	10 ⁻¹⁰	Tergantung strukturnya	2000

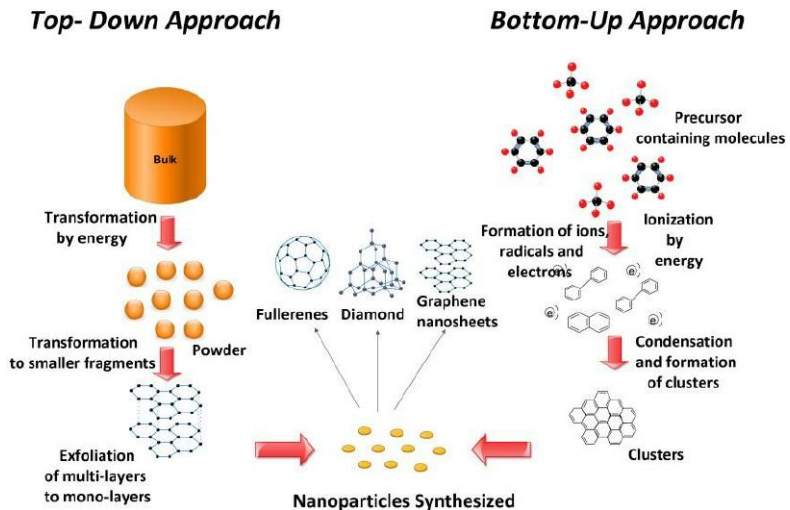
Dalam material *graphene* dapat ditemukan sifat – sifat sebagai berikut

1. *Graphene* merupakan material tertipis dan terkuat di dunia diukur dengan modulus young dan kekakuannya. *Graphene* memiliki kekuatan 200 kali lebih kuat daripada besi dengan kekuatan Tarik sebesar 130 GPa (Hone dkk, 2008) dan modulus youngnya adalah $0.5 \times 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$ (Frank dkk, 2007).
2. *Graphene* memiliki partikel muatan tak bermassa. Dalam *graphene*, elektron berperilaku sebagai partikel relativistik tanpa massa yang disebut sebagai *dirac fermions* . Kecepatan elektron ditemukan menjadi 10^6 ms^{-1} . Kecepatan ini disebut sebagai kecepatan Fermi. Meskipun massa yang lainya tidak nol, massa relativistik mereka lenyap (Das S., & Sahoo, S, 2009).
3. Mendekati temperatur kamar, konduktivitas termal *graphene* terletak antara $(4,84 \pm 0,44) \times 10^3$ hingga $(5,30 \pm 0,48) \times 10^3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ di mana 100 kali lebih besar dari konduktivitas grafit (Balandin, dkk., 2008). *Graphene* juga mengalahkan berlian dalam konduktivitas termal. *Graphene* sekarang memegang rekor untuk mengalirkan panas. Konduktivitas *graphene* merupakan yang terbaik diantara material lain yang sudah ditemukan.
4. *Graphene* memiliki sifat seperti semikonduktor dan juga logam. Dia dapat mengalirkan listrik lebih baik daripada tembaga. *Graphene* memiliki pita konduksi dan pita valensi sama seperti semikonduktor hanya saja tidak memiliki band gap. Sehingga *graphene* dapat disebut sebagai semi-metal (Andrei, dkk., 2010) atau *zero gap semiconductor*.
5. Resistivitas selembaar *graphene* sebesar 10^{-6} ohm cm dimana lebih rendah daripada resistivitas perak. *Graphene* merupakan material dengan resistivitas terendah pada temperature kamar (Dutta, dkk., 2015).
6. Pengamatan integral dan fraksional quantum hall effect pada *graphene* di temperatur kamar. *Graphene* menunjukkan anomali pada quantum hall effect dengan sequeance bergeser $\frac{1}{2}$

dari sequence normal. Anomali yang ditunjukkan *graphene* merupakan bukti adanya Dirac fermions di dalam *graphene* (Andrei, dkk., 2010)

2.4 Sintesis *Graphene*

Dalam beberapa tahun sudah banyak dilakukan analisa tentang sintesis dan aplikasi *graphene* dan nanomaterial berbasis *graphene*. Wang dkk. telah melakukan analisa tentang kemajuan terbaru terhadap sintesis dan pengaplikasian dalam pengiriman obat dari nanomaterial berbasis *graphene*. Metode pengelupasan *graphene* secara mekanik, kimia, reduksi thermal dan *chemical vapour deposition* (CVD) telah dibahas pada jurnal tersebut. Sintesis *graphene* dapat dilakukan dua pendekatan antara lain adalah metode *bottom-up* dan metode *top-down* (Bouhfid, dkk., 2018) dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Skema sintesis *graphene* (Habiba, 2014)

2.4.1 *Bottom-up*

Metode *bottom-up* adalah mengkonstruksi entitas yang lebih kecil hingga membentuk material sesuai dengan spesifikasi yang diinginkan. Salah satu keuntungan terbesar dari metode *bottom-up* ini adalah kontrol resolusi yang baik. Karena *graphene* dapat dibangun dari prekursor karbon yang lebih kecil, sehingga memungkinkan untuk mengontrol struktur dengan lebih presisi dari pita *graphene* yang disintesis untuk membentuk konfigurasi zigzag atau kursi, yang akan mempengaruhi perilaku elektron mereka. Dalam proses ini dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain deposisi uap kimia (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) (Qi, dkk., 2010; Chen, dkk., 2017), pertumbuhan epitaxial pada SiC (Flege dkk., 2008), dan sintesis organik total (Kim & Zheng, 2015).

Chemical vapor deposition adalah metode sintesis nanopartikel dengan mengendapkannya di dalam kondisi hampa udara. Metode yang biasa dilakukan dengan cara memaparkan prekursor yang mudah menguap ke wafer (*substrat*), yang kemudian akan bereaksi atau terdekomposisi menghasilkan produk di permukaan *substrat* (Bachmann, dkk., 2014). *Epitaxy* mengacu pada jenis pertumbuhan kristal atau deposisi material dimana lapisan baru dibentuk dengan orientasi yang searah dengan kristalin *substrat*. Untuk *epitaxial growth*, lapisan baru yang terbentuk berupa kristal dan memiliki orientasi yang sama dengan *substrat* (Cheng, 1997).

2.4.2 *Top-down*

Pada metode *top-down*, *graphene* diproduksi dengan cara mengelupas lapisan – lapisan grafit hingga menjadi dua dimensi ikatan karbon. Dalam metode ini, *graphene* disintesis melalui 3 cara: *mechanical exfoliation* (Avouris & Dimitrakopoulos, 2012), *chemical exfoliation* (Bhuyan dkk., 2016), *electrolytic exfoliation* (Basirun dkk., 2016).

Andre Geim dan Konstantin Novoselov melakukan penelitian terhadap sifat elektrik pada *flake* karbon, mereka

melakukannya dengan flake karbon yang semakin tipis hingga beberapa lapisan atom saja. Mereka menggunakan *scotch tape* untuk mengelupas grafit, mereka mengulangi hal tersebut sampai hanya beberapa atom saja yang tersisa kemudian *scotch tape* dilarutkan untuk mendapatkan material *graphene* (Bonaccorso dkk., 2015). Penelitian tersebut membuka kemungkinan membentuk *graphene* dengan cara *mechanical exfoliation*. *Chemical exfoliation* atau pengelupasan secara kimia dilakukan dengan cara menempatkan grafit pada pelarut yang kemudian pelarut tersebut akan melebarkan dan memisahkan lapisan – lapisan karbon yang memiliki ikatan lemah di dalam grafit. Selanjutnya dilakukan sonikasi larutan tersebut yang akan menghasilkan *graphene* (Coleman, 2012).

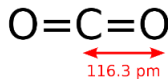
2.5 Karbon Dioksida (CO₂)

Karbon dioksida (CO₂) adalah gas tidak berwarna dengan densitas 60% lebih besar dibanding dengan udara kering. Karbon dioksida terdiri dari satu atom karbon yang berikatan kovalen dengan dua atom oksigen. Karbon dioksida adalah gas yang dapat ditemui dalam atmosfer alam. Secara volume konsentrasi CO₂ di udara berkisar sekitar 0,04% (412 ppm), sudah mengalami kenaikan dari 280 ppm sejak era pra-industri (Eggleton, 2013). Sumber karbon dioksida di alam adalah dari aktivitas vulkanik, uap panas bumi dan *geyser*, CO₂ dapat terbebas dari batuan karbonat melalui pelarutan di dalam air atau asam. Karena karbon dioksida larut dalam air, maka CO₂ dapat terbentuk secara alami di air tanah, sungai dan danau, lapisan es, gletser dan air laut. Karbon dioksida tidak berbau pada konsentrasi yang biasanya ditemui, tetapi pada konsentrasi tinggi, CO₂ memiliki bau yang tajam dan asam. Pada temperatur dan tekanan normal densitasnya sebesar 1.98 kg/m³, sekitar 1,67 kali lebih besar dari densitas udara

Sebagai sumber karbon dalam siklus karbon, karbon dioksida di atmosfer adalah sumber karbon utama untuk semua kehidupan di Bumi. Konsentrasi CO₂ di atmosfer pra-industri Bumi dapat diatur oleh organisme fotosintesis dan fenomena

geologis. Tumbuhan, alga dan cyanobacteria menggunakan energi cahaya untuk melakukan fotosintesis karbohidrat dari karbon dioksida dan air, dengan oksigen yang dihasilkan sebagai produk limbah (Kaufman & Franz, 1996).

CO₂ adalah bahan industri serbaguna, misalnya, sebagai gas inert dalam pengelasan dan pemadam api, pemulihan minyak, sebagai bahan baku kimia dan sebagai pelarut fluida superkritis dalam dekafeinasi kopi dan pengeringan superkritis. CO₂ dapat ditambahkan ke air minum dan minuman berkarbonasi termasuk bir dan anggur bersoda untuk menambahkan *effervescentt*. Bentuk padat CO₂, dikenal sebagai es kering digunakan sebagai pendingin dan sebagai abrasif dalam *dry-ice blasting*. Ini adalah bahan baku untuk sintesis bahan bakar dan bahan kimia (Mujumdar, 2011).



Gambar 2. 10 Struktur molekul karbon dioksida (Earnshaw, 1997)

Molekul karbon dioksida adalah linear dan centrosymmetric. Panjang ikatan karbon-oksigen adalah 116,3 pm, lebih pendek dari panjang ikatan tunggal C-O dan bahkan lebih pendek dari sebagian besar kelompok fungsional ikatan ganda C-O lainnya (Earnshaw, 1997). Karena bersifat *centrosymmetric*, molekul tidak memiliki dipol listrik. Akibatnya, hanya dua pita vibrasi yang diamati dalam spektrum IR - mode peregangan antisimetri pada bilangan gelombang 2349 cm⁻¹ dan sepasang mode lentur pada 667 cm⁻¹ (panjang gelombang 15 μm) (Atkins, 2006).

CO₂ adalah gas asphyxiant yaitu gas tidak beracun atau gas dengan sifat racun lemah yang mengurangi atau mengusur konsentrasi oksigen normal di udara. Dalam konsentrasi hingga 1% (10.000 ppm), akan membuat beberapa orang merasa mengantuk dan membuat paru-paru merasa pengap (Giordano, dkk., 2007). Konsentrasi 7% hingga 10% (70.000 hingga 100.000 ppm) dapat menyebabkan mati lemas, bahkan di ruangan dengan oksigen yang

cukup, gejala dapat berupa pusing, sakit kepala, disfungsi penglihatan dan pendengaran, dan ketidaksadaran dalam beberapa menit hingga satu jam (Giordano, dkk., 2007). Efek fisiologis dari paparan karbon dioksida akut dikelompokkan bersama di bawah istilah hiperkapnia, bagian dari sesak napas.

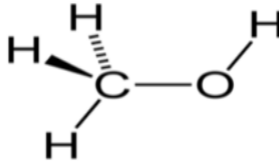
2.6 Metanol

Metanol atau dikenal sebagai metil alkohol merupakan alkohol yang paling sederhana dengan rumus kimia CH_3OH seperti pada Gambar 2.11. Metanol memiliki berat molekul 32. Titik didih $64\text{-}65^\circ\text{C}$ (tergantung kemurnian), dan berat jenis $0,7920\text{-}0,7930$ (juga tergantung kemurnian). Secara fisik metanol merupakan cairan bening, berbau seperti alkohol, dapat bercampur dengan air, etanol, kloroform dalam perbandingan berapapun, higroskopis, mudah menguap dan mudah terbakar dengan api yang berwarna biru (Chinchen, dkk., 1988). Sifat Metanol dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Metanol dapat diperoleh dari sintesis bahan baku yang mengandung karbon seperti gas alam, batu bara, biomassa dan CO_2 . Biasanya, metanol digunakan di dalam produksi bahan kimia, baik menjadi bahan baku, pereaksi maupun pelarut. Saat ini, metanol dianggap sebagai bahan kimia yang paling berguna. Faktanya, metanol merupakan bahan kimia penyusun yang sangat menjanjikan untuk memproduksi senyawa yang lebih kompleks seperti asam asetat, dimetil eter, atau untuk memproduksi rantai hidrokarbon sintesis termasuk polimer dan protein *single-cell*. Lebih lanjut, metanol juga dikategorikan sebagai bahan bakar bersih yang dapat digunakan dengan cara mencampurkannya dengan bahan bakar konvensional tanpa ada teknik khusus (Basile, 2017).

Metanol memiliki toksisitas akut rendah terhadap manusia, tetapi menjadi sangat berbahaya jika tertelan dengan volume yang besar. 10 ml metanol murni dapat menyebabkan kebutaan dengan merusak saraf optik sedangkan 30 ml berpotensi fatal. Efek toksik terdeteksi beberapa jam setelah tertelan, beberapa antibiotik

digunakan untuk mencegah kerusakan yang bersifat permanen (Vale, 2007).



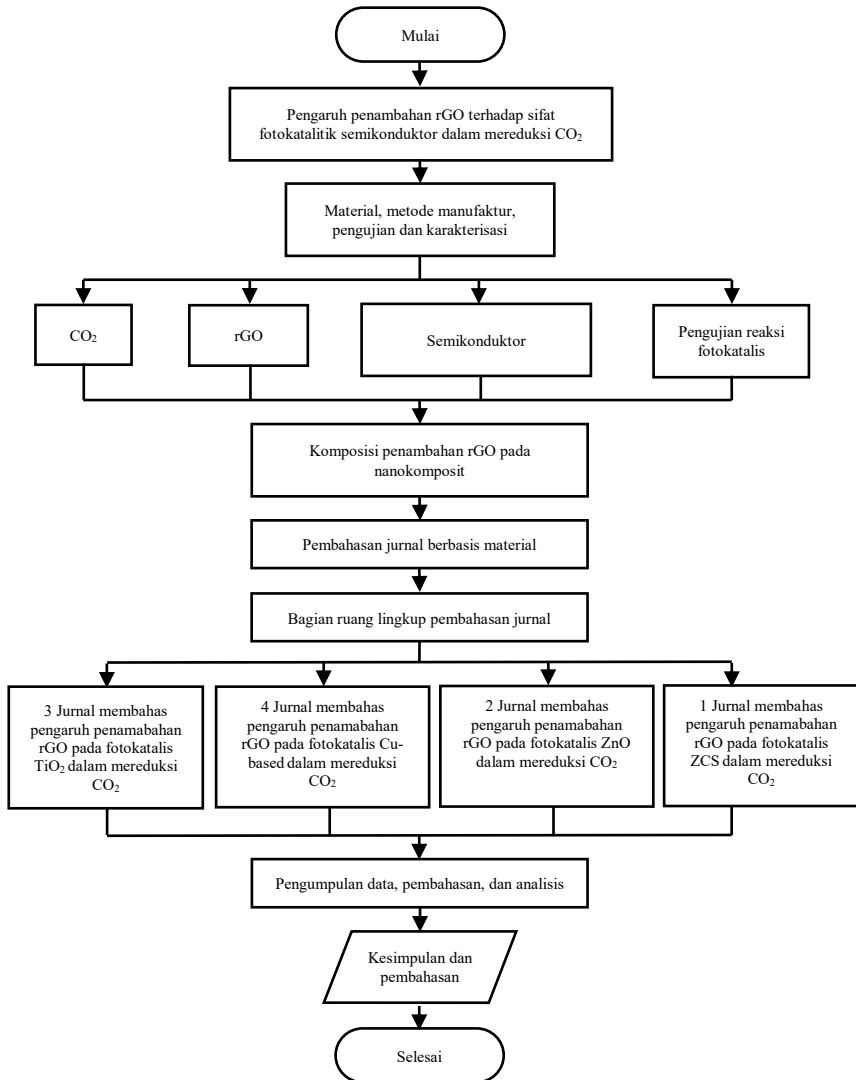
Gambar 2. 11 Struktur molekul metanol (Bhaskar, 2017)

Tabel 2. 3 Sifat kimia metanol (Bhaskar, 2017)

Sifat	Nilai
Berat molekul (g/mol)	32.04
Warna, fasa	Tak berwarna, fasa cair
Densitas (g/cm ³ , cair)	0.7918
Titik Leleh (176 K)	-97 °C
Titik Didih (337,8 K)	64,7°C
Kelarutan	Sepenuhnya larut dalam air
Viskositas, 20°C	0.59 mPa.s

BAB III METODOLOGI

Banyak upaya dilakukan untuk meningkatkan sifat fotokatalitik suatu semikonduktor salah satunya membentuk suatu nanokomposit menggunakan rGO. Pada review jurnal ini akan membahas tentang peningkatan sifat fotokatalitik semikonduktor dalam mereduksi CO₂ dengan cara menambahkan rGO membentuk nanokomposit rGO/semikonduktor. Review jurnal ini disusun dengan mereview 10 jurnal yang meliputi pengaruh penambahan graphene terhadap fotokatalis TiO₂, *Cu-based nanomaterial*, dan ZnO yang kemudian akan diuji fotokatalitik untuk mengetahui seberapa efektif nanokomposit tersebut dalam mereduksi CO₂. Untuk menjelaskan lebih lanjut, alur penulisan review ditunjukkan pada Gambar 3.1.

**Gambar 3.1** Diagram alir

Tema dari review jurnal ini adalah pengaruh penambahan rGO terhadap sifat fotokatalitik semikonduktor dalam mereduksi CO₂. Semikonduktor yang digunakan berupa TiO₂, ZnO, semikonduktor berbasis Cu dan ZCS. Untuk bahan dan metode yang digunakan pada setiap fotokatalis dapat dilihat pada Tabel 3.1. Pada setiap fotokatalis dilakukan pengujian difraksi sinar X (XRD) Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR), mikroskop elektron transmisi (TEM), mikroskop elektron transmisi beresolusi tinggi (HRTEM), *Brunauer Emmett Teller* (BET), *Photoluminescence spectroscopy* (PL) dan *UV-vis spectroscopy*. Sedangkan untuk mengukur laju pembentukan metanol maka dilakukan pengujian *gas chromatograph* (GC).

Pada review ini diambil variabel dengan perbedaan massa pada penambahan rGO di dalam nanokomposit dengan semikonduktor. Sedangkan pembahasan dilakukan dengan ruang lingkup tiga jurnal membahas pengaruh rGO terhadap semikonduktor TiO₂, empat jurnal membahas pengaruh rGO terhadap semikonduktor berbasis Cu, dua jurnal membahas pengaruh rGO terhadap semikonduktor ZnO dan satu jurnal membahas pengaruh penambahan rGO terhadap semikonduktor ZCS. Selanjutnya dilakukan analisa data dan pembahasan. Terakhir, menarik kesimpulan dari review jurnal ini.

Tabel 3. 1 Bahan dan metode yang digunakan dalam jurnal.

Komposit	Prekursor Semikonduktor	Sintesis Graphene	Sintesis Komposit	Referensi
TiO ₂ /rGO	TiO ₂ nanopartikel	Modified Hummer	Hydrothermal	Liu, dkk (2016)
	TiO ₂ nanopartikel	Modified Hummer	Hydrothermal	Zhang, dkk (2015)
	Ti(OBu) ₄	Modified Hummer	Hydrothermal, Solvothermal	Olowoyo, dkk (2019)
ZnO/rGO	Zn(NO ₃) ₂	Modified Hummer	Hydrothermal	Zhang, dkk (2015)
	ZnCl ₂	Modified Hummer	Hydrothermal	Li, dkk (2013)
CuO/rGO	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	Modified Hummer	Solvothermal	Gusain, dkk (2015)
	CuO	Modified Hummer	Microwave irradiation	Darvishi, dkk (2017)
Cu ₂ O/rGO	CuCl ₂	Modified Hummer	Hydrothermal	Liu, dkk (2018)
	Cu ₂ (OAc) ₄	Modified Hummer	Hydrothermal	Wang, dkk (2013)
ZCS/rGO	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ Cd(CH ₃ CO ₂) ₂	Modified Hummer	Hydrothermal	Madhusudan, dkk (2019)

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisa Data

Pada review jurnal ini dilakukan analisa data pada tiap jurnal seperti berikut:

4.1.1 *Graphene Oxide* Fotokatalis untuk Mereduksi CO₂ Menjadi Bahan Bakar

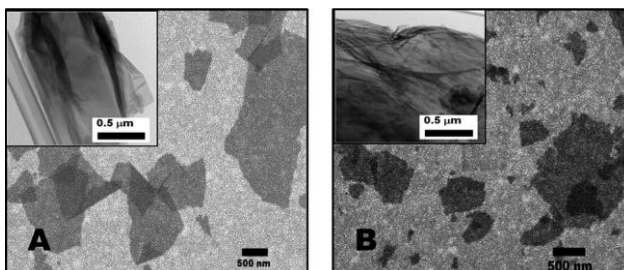
Graphene adalah lembaran atom tunggal dua dimensi (2D) dengan struktur heksagonal dan memiliki pita celah nol (Dubonos, dkk. 2004). Sementara itu, GO yang merupakan lembaran graphene teroksidasi, terdiri dari gugus fungsi oksigen terikat kovalen dan non-kovalen seperti epoksi, fenolik dan karboksilat. Penelitian tentang GO sebagai fotokatalis telah banyak dilakukan karena sifatnya yang sangat menarik. Sifatnya yang membedakan material graphene adalah pembawa muatan yang cepat dan rekombinasi elektron/*hole* yang lebih rendah di seluruh fotokatalis (Bafaqeer, dkk. 2018). GO memiliki energi celah pita lebar yang memiliki potensi besar untuk diaplikasikan sebagai fotokatalis untuk mereduksi CO₂ menjadi produk yang bermanfaat seperti metana, metanol, dan asam format.

Chang, dkk. (2012) telah melakukan penelitian tentang fotokatalis berbahan dasar GO untuk mereduksi CO₂ menjadi metanol. Dalam penelitiannya, GO disintesis menggunakan metode modifikasi Hummer. Dalam prosedurnya, 0.5g bubuk grafit dan 0.375g NaNO₃ ditempatkan dalam labu reaksi 500 ml dan direndam dalam *ice bath*. Kemudian, 37,5 ml H₂SO₄ pekat ditambahkan ke dalam campuran tersebut dan diaduk selama 20 menit. Selanjutnya, 2.25g KMnO₄ ditambahkan perlahan ke dalam larutan dan terus diaduk selama lima hari pada suhu sekitar. Setelah itu 70ml H₂SO₄ encer (5 wt%) ditambahkan ke dalam campuran dan dipanaskan hingga 90°C dengan pengadukan terus menerus selama 2 jam. Kemudian 3ml H₂O₂ ditambahkan ke dalam larutan dan diaduk selama 2 jam lagi dalam kondisi ruangan. Setelah reaksi selesai, campuran disentrifugasi (6000 rpm, 10 menit) dan dicuci

dengan 400 ml 3 wt% H_2SO_4 (3 wt%), H_2O_2 (0,5 wt%), dan HCl (3 wt%), dan kemudian berulang kali dicuci dengan air suling sampai pH filtrat menjadi netral. Terakhir, GO yang disiapkan didispersikan dalam air suling dan kemudian disentrifugasi dan disaring. GO kemudian dikumpulkan dan dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 40°C semalam sebelum disimpan dalam bentuk bubuk untuk penggunaan lebih lanjut.

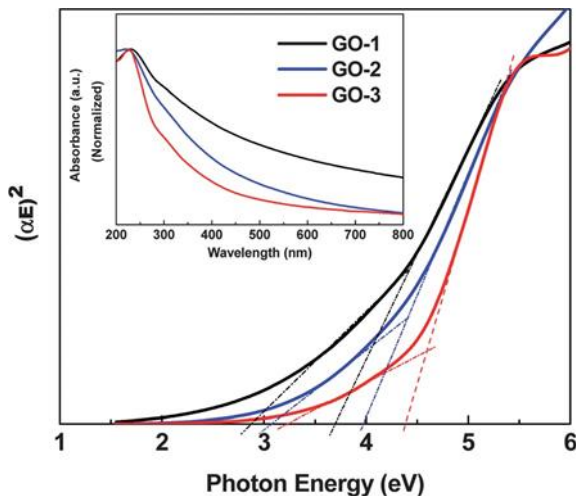
Dalam proses untuk sintesis GO-2 dan GO-3, bubuk grafit 0,5 g ditangguhkan dalam 37,5 ml H_2SO_4 dengan mengaduk campuran selama 20 menit. Selanjutnya, 85% H_3PO_4 dengan volume yang diinginkan (untuk GO-2 = 5 ml dan GO-3 = 10 ml) ditambahkan ke campuran kemudian diaduk selama 15 menit sebelum penambahan KMnO_4 (4,5 g). Campuran reaksi kemudian diaduk pada suhu kamar selama 5 hari. Setelah itu prosedur sama, seperti yang digunakan sebelumnya.

GO hasil dari sintesis tersebut dikarakterisasi menggunakan pengujian difraksi sinar X (XRD), mikroskop elektron transmisi (TEM), TEM beresolusi tinggi (HRTM), *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), dan UV-vis *spectra*. Gambar 4.1 menunjukkan hasil pengujian SEM, Semua sampel GO terkelupas dengan baik dengan ukuran partikel hanya setebal beberapa lapis dan berdiameter beberapa mikrometer.



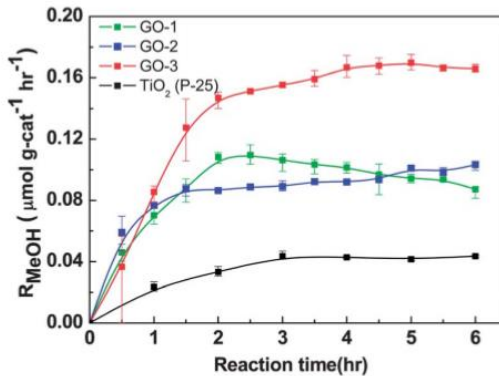
Gambar 4.1 Gambar SEM dari lembaran graphene oxide yang diletakkan di atas substrat emas (A) GO-1 (B) GO-3. Inset menunjukkan gambar TEM yang sesuai (Chang, dkk. 2012).

Untuk mengetahui sifat optik GO yang disintesis, spektrum UV-terlihat diplot seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 Absorpsi yang diamati di dekat 200 nm menunjukkan bahwa semua sampel GO yang disintesis memiliki struktur grafit yang teratur dengan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari $C = C$. Peak kecil dekat 300 nm dapat diamati pada semua spektrum GOs, yang dikaitkan dengan transisi $n \rightarrow \pi^*$ dari $C = O$. energi pita celah dihitung menggunakan metode ekstrapolasi Tauc menghasilkan 2.9–3.7, 3.1–3.9 dan 3.2–4.4 eV untuk GO-1, GO-2 dan GO-3.



Gambar 4.2 Tauc plot pada sampel GO dan (sisipan) hasil pengujian Uv-vis (Chang, dkk. 2012).

Reaksi fotokatalitik dilakukan menggunakan reaktor gas kontinu yang terbuat dari *stainless steel* dan ditutup dengan kaca kuarsa. Sumber cahaya yang digunakan berupa lampu komersial halogen 300 W. Kemudian sampel dari produk diambil secara berkala dan diuji menggunakan *gas chromatograph*. Gambar 4.3 menunjukkan hasil pengujian GC dengan pembentukan metanol tertinggi oleh GO-3 sebesar $0.172 \mu\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$, sedangkan untuk GO-1 dan GO-2 sebesar 0.110 dan $0.089 \mu\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$.



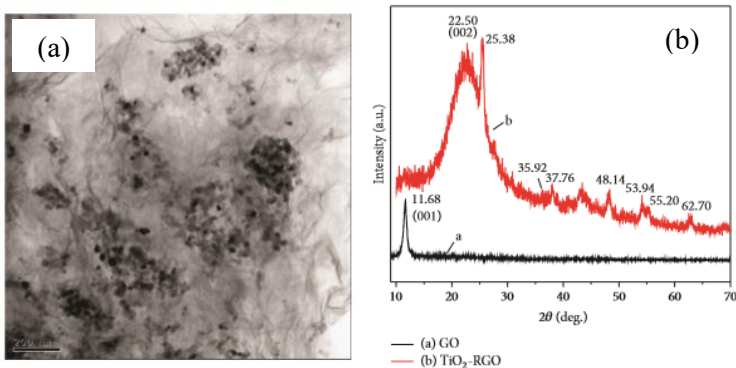
Gambar 4.3 Laju pembentukan metanol oleh fotokatalis GO (Chang, dkk. 2012).

4.1.2 Penambahan rGO pada Fotokatalis TiO₂ untuk Mengkonversi CO₂

Liu, dkk, (2016) melakukan penelitian fotokatalis untuk reduksi CO₂ menggunakan material nanokomposit TiO₂/GO. GO disintesis menggunakan metode Hummer yang dimodifikasi. Nanokomposit TiO₂/rGO disintesis menggunakan metode hidrotermal. Pertama GO yang sudah disintesis dilarutkan ke dalam 250 ml air. Kemudian nanopartikel TiO₂ (0,10g) ditambahkan ke dalam labu, dan campuran diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Kemudian *hydrazine monohydrate* (3,00 mL, 50%) kemudian ditambahkan ke campuran TiO₂-GO, dan suspensi dipanaskan dalam *oil bath* pada 100°C di bawah kondensor berpendingin air selama 24 jam, di mana lembaran rGO secara bertahap diendapkan sebagai padatan hitam dan pada akhirnya membentuk TiO₂-rGO. Produk ini diambil dengan penyaringan melalui corong kaca berbingkai sedang, dicuci dengan air dengan air dan metanol, dan dikeringkan dengan uap. Sampel ini diberi nama Cat-2, Cat-3 untuk penambahan GO 0.1 g dan Cat-1 merupakan TiO₂ murni

Kemudian material dikarakterisasi menggunakan pengujian difraksi sinar X (XRD), mikroskop elektron transmisi (TEM),

TEM beresolusi tinggi (HRTEM), *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), dan UV-vis *spectra*. Pengujian aktivitas fotokatalitik dilakukan dengan menggunakan reaktor *double-wall cylindrical quartz* pada kondisi ruangan dan dialiri gas secara kontinu. Sumber cahaya menggunakan lampu merkuri bertegangan tinggi (250w). Metanol dideteksi sebagai produk utama berdasarkan analisis *gas chromatograph*.

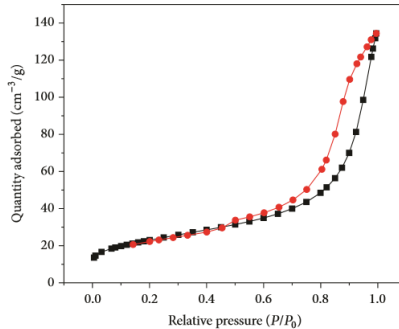


Gambar 4.4 (a) Hasil pengujian TEM pada sampel TiO₂/GO. (b) hasil pengujian XRD (Liu, dkk. 2016)

Pada Gambar 4.4(a) menunjukkan banyak nanopartikel yang melekat pada lembaran graphene yaitu bintik-bintik hitam yang tersebar pada lembaran putih, yang menegaskan keberhasilan nanopartikel TiO₂ yang dapat melekat pada lembaran graphene.

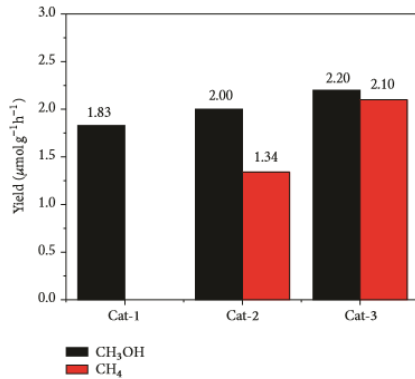
Karakterisasi XRD dilakukan untuk melihat kristalinitas pada GO murni dan TiO₂/GO. Pada GO murni terdapat peak tajam pada $2\theta=11.6^\circ$ yang menunjukkan terbentuknya GO karena jarak antar lapisan yang meregang sehingga kristalinitasnya berkurang signifikan jika dibandingkan dengan grafit. Pada nanokomposit terdapat peak $2\theta = 25.38, 35.92, 37.76, 48.14, 53.94, 55.20,$ dan 62.70° pada bidang kristal (101), (103), (004), (200), (105), (211), dan (204) dimana menunjukkan peak dari anatase TiO₂.

Selanjutnya, untuk menganalisis luas permukaan spesifik, pengukuran penyerapan N_2 dilakukan dengan temperatur 77K. Gambar 4.5 menunjukkan kurva hasil pengujian penyerapan N_2 dengan tipe kurva IV. Sedangkan untuk luas permukaan spesifik pada nanokomposit TiO_2 -rGO sebesar $80.18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Gambar 4.5 Hasil uji BET pada TiO_2 -rGO. (Liu, dkk. 2016)

Untuk menganalisis aktivitas fotokatalitik sampel TiO_2/GO untuk mengkonversi CO_2 , pengujian nanokomposit dilakukan di dalam reaktor *double-wall cylindrical quartz* dengan sumber cahaya tampak berupa lampu merkuri 250W. Selanjutnya hasil reaksi fotokatalis diuji menggunakan *gas chromatograph* dan setelah dianalisis menghasilkan grafik pada Gambar 4.6. Pada grafik tersebut menunjukkan laju pembentukan metanol tertinggi sebesar $2.20 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ dan metana sebesar $2.10 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$.

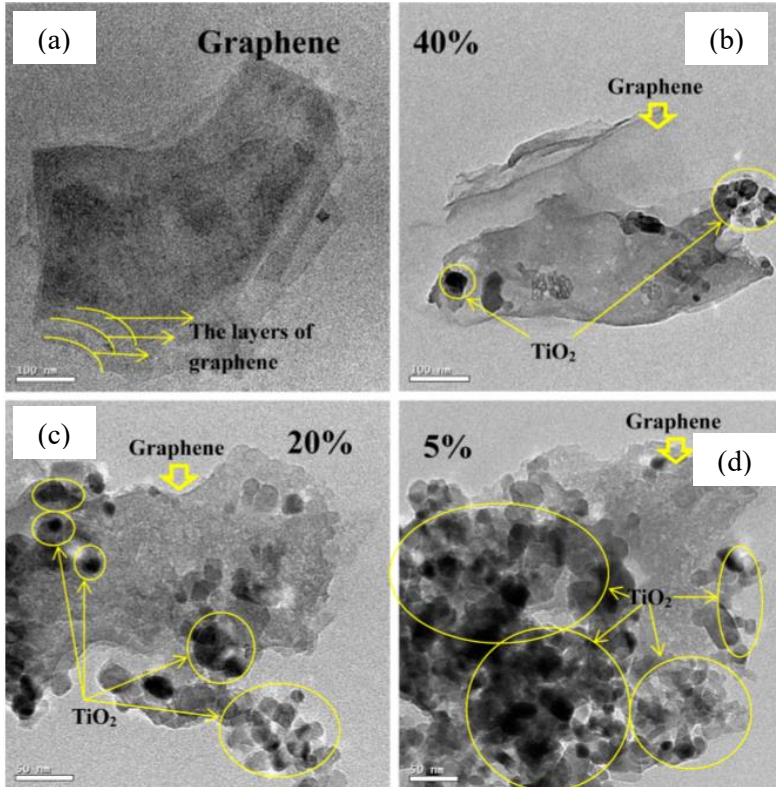


Gambar 4.6 Perbandingan aktivitas fotokatalis dari sampel Cat-1, Cat-2, Cat-3 (Liu, dkk. 2016)

Penelitian lainya juga dilakukan oleh Zhang, dkk.(2015). Pada penelitiannya, mereka menggunakan bahan sisa pensil sebagai bahan utama grafit. Kemudian dihancurkan sampai 200 mesh dan direndam pada larutan NaOH selama 24 jam dan diaduk dengan temperatur 423 K untuk menghilangkan SiO₂ dan pengotor lainnya. Grafit didapat setelah pencucian menggunakan larutan HNO₃. Selanjutnya untuk mendapatkan GO, Zhang menggunakan metode hummer yang dimodifikasi. TiO₂ yang digunakan berupa TiO₂ komersial. Terakhir nanokomposit TiO₂/rGO disintesis menggunakan metode hidrotermal.

Gambar 4.7 menunjukkan hasil pengujian TEM dari nanokomposit TiO₂/rGO. Hasil TEM menunjukkan rGO berbentuk seperti *flake*. Dapat diperhatikan dengan jelas terdapat adanya tiga tumpukan *graphene* yang menunjukkan sintesis ini hanya dapat mengelupas grafit hingga menjadi rGO saja. Cacat pada struktur yang terbentuk dapat disebabkan karena proses hidrotermal yang tidak selesai secara sempurna menyebabkan bentuk lembaran yang mengkerut. Pada semua sampel dengan komposisi rGO yang berbeda, nanopartikel TiO₂ dan kerutan pada lembaran *graphene* dapat dilihat dengan jelas. Nanopartikel TiO₂ memiliki ukuran

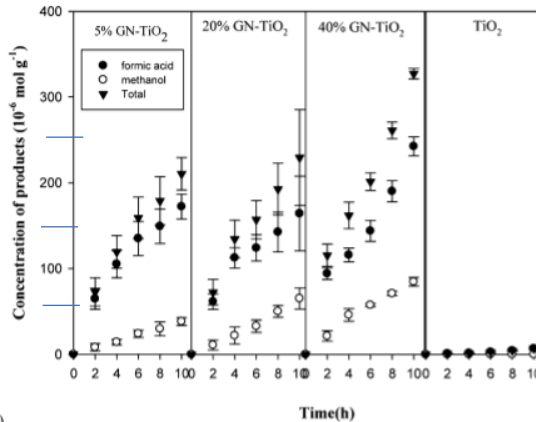
dengan rata-rata 10-20 nm tersebar secara merata pada permukaan *graphene*.



Gambar 4.7 Hasil pengujian SEM (a) *graphene*, (b)TiO₂-40%rGO, (c)TiO₂-20%rGO, (d)TiO₂-5%rGO (Zhang, dkk. 2015)

Reaksi reduksi CO₂ menggunakan reaktor *double-wall cylindrical quartz*. Aquades digunakan sebagai pelarut untuk menjaga temperatur 25°C. Sebelum direaksikan, pelarut dialiri gas CO₂ selama 30 menit. Pada saat penyinaran, sumber cahaya tampak menggunakan lampu 150 W; 1358 W/m². Hasil dari reaksi reduksi CO₂ diuji menggunakan *gas chromatograph*, dari Gambar

4.8 menunjukkan reaksi fotokatalis tersebut menghasilkan produk utama berupa formic acid dan metanol dengan hasil tertinggi sebesar $23,5 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ dan $7,5 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$.



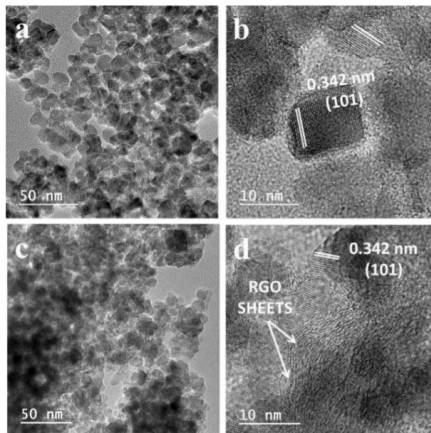
Gambar 4.8 Hasil dari *gas chromatograph* (Zhang, dkk. 2015)

Penelitian tentang fotokatalis rGO/TiO₂ juga dilakukan oleh Olowoyo, dkk. (2019). Graphene oxide disintesis menggunakan metode hummer yang dimodifikasi dan kemudian direduksi menggunakan *hydrazine monohydrate* untuk mendapatkan rGO. Sedangkan nanokomposit TiO₂/rGO disintesis menggunakan metode solvothermal dan hidrotermal. Pertama 15 ml rGO direndam pada larutan air (30mL) dan etanol dengan perbandingan 2:1 (v:v) dan sonikasi pada 70°C selama 15 menit. Kemudian, 10g Ti(OBu)₄ dilarutkan dalam 30 mL etanol, ditambahkan tetes demi tetes ke suspensi rGO di bawah ultrasonication pada 70°C diikuti dengan penambahan beberapa tetes HNO₃.

Sonikasi campuran selanjutnya dilanjutkan selama 45 menit. Setelah itu, campuran yang disonikasi dipindahkan ke dalam *autoclave* stainless steel berlapis teflon 100 mL. *Autoclave* disegel dan dipanaskan pada 180°C selama 12 jam, dan kemudian didinginkan hingga suhu kamar. Setelah perlakuan hidrotermal, endapan yang diperoleh dipisahkan dengan sentrifugasi (6.000

rpm), dan dikeringkan dalam oven udara pada suhu 80°C . Sampel yang dikumpulkan kemudian dikalsinasi dalam tungku pada suhu 400°C selama 2 jam dengan laju pemanasan $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ untuk akhirnya mendapatkan 1 wt% RGO-TiO₂ (rasio w/w), dengan nama kode 1.0rGO-TiO₂. Rasio massa lainnya termasuk 2, 5 dan 10 wt% juga disintesis untuk memperoleh 2.0rGO-TiO₂, 5.0rGO-TiO₂, dan 10.0rGO-TiO₂, masing-masing. Prosedur yang sama diadopsi untuk sintesis TiO₂ murni sebagai referensi.

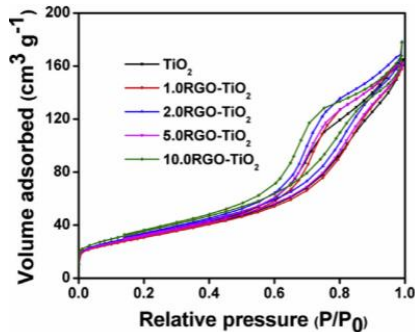
Morfologi dan struktur kristal TiO₂ dan TiO₂-rGO dianalisis menggunakan TEM dan HRTEM (Gambar 4.8). Pada Gambar 4.8(d) menunjukkan nanopartikel TiO₂ yang melekat pada lembaran rGO. Ketebalan lembaran rGO didapat sebesar 0.35 nm. Penambahan rGO lebih lanjut dapat membantu persebaran TiO₂ dan menghambat TiO₂ untuk tumbuh. *D-spacing* pada dua sampel (Gambar 4.8 (b) dan (d)) memiliki nilai yang sama yaitu 0.342 di bidang anatase TiO₂, menunjukkan rGO tidak banyak berpengaruh pada fasa kristal TiO₂.



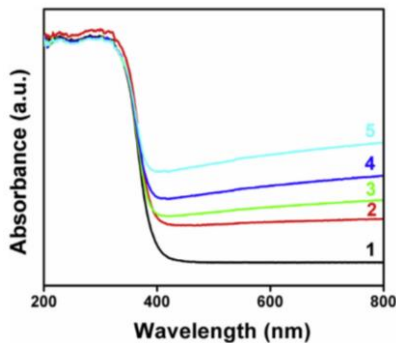
Gambar 4.9 (a) Hasil pengujian TEM pada TiO₂ murni (b) Hasil pengujian HRTEM pada TiO₂ murni (c) Hasil pengujian TEM pada TiO₂-5.0rGO (d) Hasil pengujian HRTEM pada TiO₂-0.5rGO (Olowoyo, dkk. 2019)

Hasil pengujian BET ditunjukkan pada Gambar 4.10. Permukaan spesifik dari TiO₂ murni didapat $108.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Akan

tetapi, peningkatan luas permukaan spesifik terjadi pada sampel yang telah dikompositkan dengan rGO. Pada nanokomposit TiO_2 -5.0rGO didapat luas permukaan spesifik sebesar $115.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



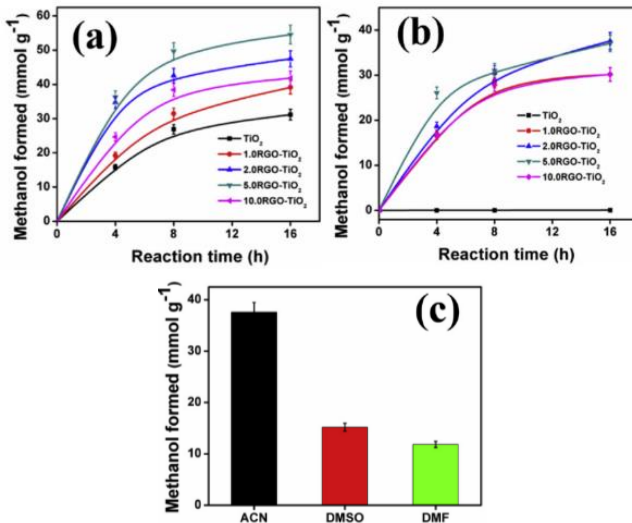
Gambar 4. 10 Hasil pengujian BET pada sampel TiO_2 murni dan TiO_2 -rGO (Olowoyo, dkk. 2019)



Gambar 4. 11 Hasil pengujian Uv-vis (1) TiO_2 murni, (2) 1.0RGO- TiO_2 , (3) 2.0RGO- TiO_2 , (4) 5.0RGO- TiO_2 and (5) 10.0RGO- TiO_2 (Olowoyo, dkk. 2019)

Pengujian Uv-vis menghasilkan data pada Gambar 4.11. Sudut absorpsi TiO_2 ditentukan dengan cara ekstrapolasi dan didapat sekitar 392 nm, dimana terjadi sedikit *redshift* jika dibandingkan dengan nanokomposit TiO_2 /rGO. Hal ini

menunjukkan cahaya yang diserap pada panjang gelombang yang lebih tinggi juga meningkat. Setelah dihitung menggunakan persamaan Tauc, energi pita celah TiO_2 didapat sebesar 3.2 eV dan mengecil hingga 2.9 eV setelah penambahan rGO 10 wt%.



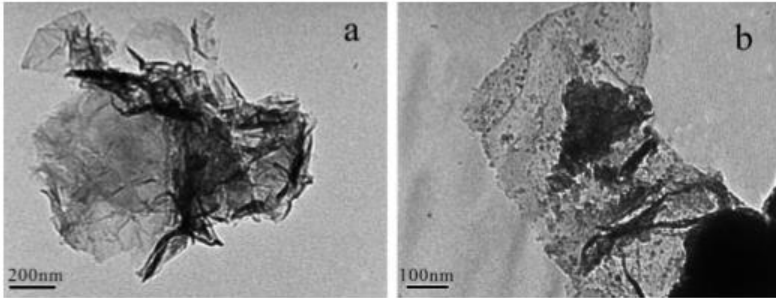
Gambar 4.12 (a) laju pembentukan metanol dari reaksi fotokatalis TiO_2 murni dan TiO_2/rGO di bawah iradiasi sinar UV. (b) laju pembentukan metanol dari reaksi fotokatalis TiO_2 murni dan TiO_2/rGO di bawah iradiasi sinar tampak (c) Pengaruh medium pada pembentukan metanol dalam waktu iradiasi 16 jam (Olowoyo, dkk. 2019).

Reaksi fotokatalis dilakukan dalam reaktor *closed gas-recirculation quartz* dengan pelarut menggunakan sumber penyinaran UV-a 8 W. Kemudian hasil reaksi diambil secara berkala dan diuji menggunakan *gas-chromatograph* hasil berupa grafik pada Gambar 4.12. Pada iradiasi UV TiO_2 murni menunjukkan laju pembentukan paling rendah dengan nilai sebesar $1.95 \text{ mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ dan nilai tertinggi didapat dengan penambahan

rGO 5 wt% yaitu sebesar $3.41 \text{ mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, sekitar dua kali lebih besar dibandingkan dengan TiO_2 murni. Untuk iradiasi sinar tampak (Gambar 4.12(b)), laju metanol paling tinggi didapat sebesar $2.33 \text{ mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ pada nanokomposit TiO_2/rGO .

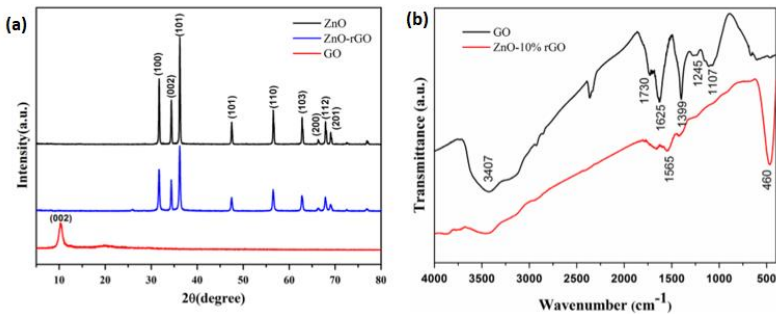
4.1.3 Penambahan rGO pada Fotokatalis ZnO untuk Mengkonversi CO_2

Zhang, dkk., (2015) telah melakukan penelitian tentang peningkatan aktivitas fotokatalitik ZnO menggunakan *reduce graphene oxide* (rGO). Pada penelitian tersebut, rGO disintesis menggunakan metode Hummer yang dimodifikasi, sedangkan nanokomposit ZnO/rGO disintesis menggunakan metode hidrotermal. Dalam sintesis nanokomposit tersebut, pertama 3 mmol seng nitrat ditambahkan ke 60 mL aquades dan diaduk terus menerus selama 10 menit. GO ditambahkan ke dalam larutan seng nitrat dan disonikasi selama 1 jam. Kemudian, nilai pH dinaikan menjadi 8 oleh amonia. Setelah diaduk selama 0,5 jam, larutan dimasukkan ke dalam *autoclave* teflon dan dipanaskan pada temperatur 160°C selama 10 jam. Selanjutnya, *autoclave* didinginkan sampai suhu kamar secara alami. Sampel yang dihasilkan dicuci dengan aquades dan etanol beberapa kali, dan kemudian dikeringkan dalam *furnace* di bawah 50°C selama 8 jam. Variasi yang digunakan berupa komposisi rGO yang ditambahkan (1, 5, 10, 20 wt%). Pengujian karakterisasi yang dilakukan berupa XRD, TEM, XPS spectra, FTIR dan pengukuran *photoluminescence*.



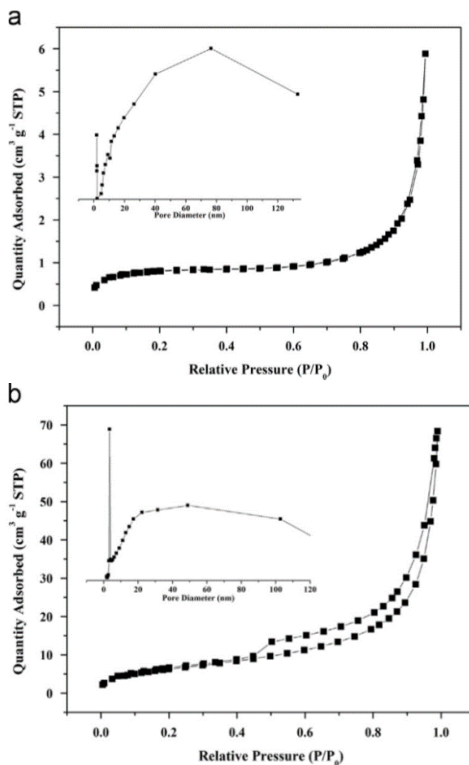
Gambar 4.13 Gambar TEM (a) GO (b) ZnO/10%rGO dengan perbedaan perbesaran (Zhang, dkk., 2015)

Hasil pengujian TEM pada Gambar 4.13(a) menunjukkan GO memiliki bentuk lembaran dengan beberapa kerutan. Untuk hasil TEM ZnO/rGO, nanopartikel ZnO tersebar merata pada permukaan rGO yang menunjukkan kombinasi yang baik antara rGO dan nanopartikel ZnO. Lebih lanjut tiap nanopartikel ZnO dapat diperhatikan dengan jelas dan tersebar merata pada permukaan rGO.



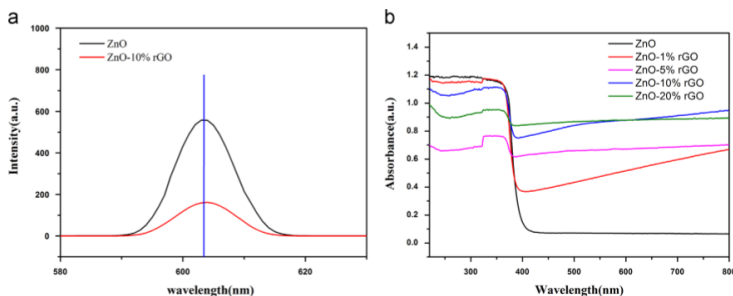
Gambar 4.14 (a) Hasil Pengujian XRD dari ZnO, ZnO-rGO dan GO. (b) Hasil Pengujian FTIR dari GO dan ZnO/10%rGO (Zhang, dkk., 2015)

Pada Gambar 4.14 (a), GO menunjukkan peak (002) sebesar 10.3° , yang menunjukkan serbuk grafit berhasil dioksidasi menjadi GO. ZnO dan ZnO/rGO memiliki pola yang hampir mirip dan semua difraksi menunjukkan adanya kristal wurtzite ZnO. Pada nanokomposit ZnO-rGO peak pada 10.3° menghilang dan muncul peak yang rendah pada 25.9° menunjukkan reduksi GO menjadi rGO. Gambar 4.14 (b) Menunjukkan ikatan kimia atau gugus fungsi komposit $\text{TiO}_2/\text{Graphene}$ yang mana ikatan Zn-O, C=O, C-OH.



Gambar 4.15 Hasil pengujian BET dan distribusi ukuran pori (sisipan) pada sampel (a) ZnO murni dan (b) ZnO-rGO (Zhang, dkk., 2015)

Pengujian BET pada Gambar 4.15 dilakukan untuk menentukan luas area spesifik dan distribusi ukuran pori. Pada Gambar 4.15(a) menunjukkan kurva pada sampel ZnO murni dengan tipe kurva II. Luas permukaan spesifik ZnO murni didapat sebesar $2.7989 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sedangkan untuk nanokomposit ZnO/rGO memiliki kurva dengan tipe IV. Luas permukaan spesifik ZnO/rGO (Gambar 4.15(b)) didapat sebesar $23.6863 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, di mana lebih tinggi dibandingkan dengan ZnO murni luas permukaan spesifik yang lebih besar dapat menyediakan daerah aktif yang lebih banyak dan membantu dalam transfer muatan. Berdasarkan distribusi ukuran pori (Gambar 4.15 (b)(sisipan)), ZnO/rGO merupakan material mesopori dengan peak diameter pori sekitar 3 nm dan sebagian makropori yang berkurang jika dibandingkan dengan ZnO murni. Struktur yang berpori pada ZnO/rGO dapat membantu dalam penyerapan reaktan dan distribusi produk.

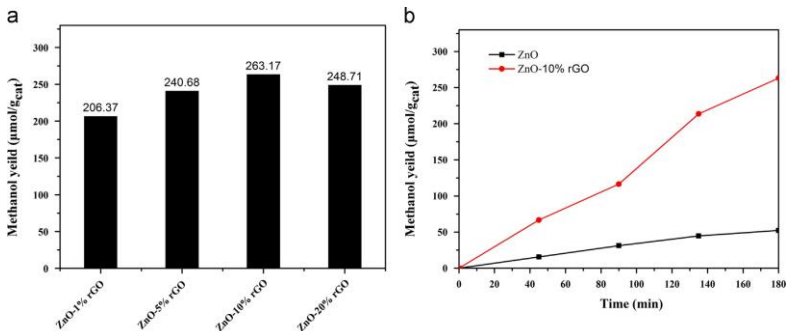


Gambar 4.16 (a) PL spectra dari ZnO dan ZnO/10%rGO (b) DRS spektrum dari ZnO dan ZnO/rGO (Zhang, dkk., 2015)

Pengukuran *photoluminescence* (PL) dilakukan untuk mengukur energi transfer elektron yang ditunjukkan oleh Gambar 4.16(a) ZnO menunjukkan peak sekitar 603 nm, sedangkan ZnO/10%rGO peak yang ditunjukkan menurun drastis. Pengujian Uv-vis dilakukan untuk mengetahui sifat optik dari sampel tersebut yang ditunjukkan pada Gambar 4.16(b). ZnO murni menunjukkan bahwa ia lebih cenderung menyerap cahaya ultraviolet sedangkan

ZnO/10%rGO menunjukkan daerah penyerapan yang lebih baik pada spektrum cahaya tampak. Hal ini ditandai adanya redshift pada sudut absorpsi nanokomposit jika dibandingkan dengan ZnO murni.

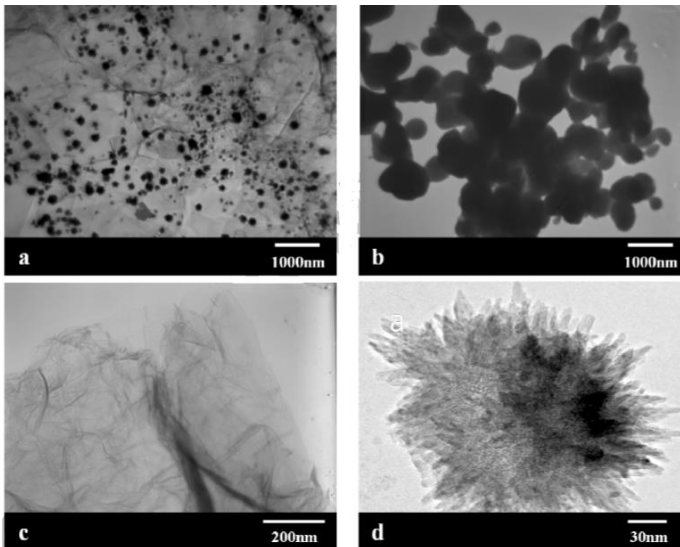
Reaksi fotokatalis dilakukan menggunakan reaktor tabung gelas kuarsa dengan volume 60 mL dan sumber cahaya menggunakan lampu Xe 300W. Kemudian metanol yang dihasilkan diukur dengan cara mengambil sampel tiap 45 menit dan diuji dengan *gas chromatograph* (GC-7900). Hasil pengujian *gas chromatograph* dan setelah dianalisis dapat dibentuk grafik seperti pada Gambar 4.17. Penelitian tersebut menghasilkan laju pembentukan metanol yang tertinggi ditunjukkan oleh sampel nanokomposit ZnO/rGO dengan komposisi rGO sebesar 10 wt% dan dengan penggunaan katalis sebesar 2.0 g/L yaitu sebesar 263.17 $\mu\text{mol/gcat}$ yang kurang lebih lima kali lebih tinggi jika dibandingkan dengan ZnO murni.



Gambar 4.17 (a) Metanol yang dihasilkan dari reduksi fotokatalitik CO_2 dari ZnO-rGO nanokomposit dengan jumlah rGO yang berbeda (b) pembentukan metanol dari ZnO-10%rGO dan ZnO murni di bawah iradiasi cahaya UV-vis selama 3 jam (Zhang, dkk., 2015)

Penelitian tentang peningkatan sifat fotokatalitik ZnO oleh rGO juga dilakukan oleh Li, dkk. pada tahun 2013. Dalam penelitian tersebut nanokomposit ZnO/rGO digunakan sebagai

fotokatalis dalam mereduksi Rodamin B dan CO_2 . *Graphene oxide* dalam penelitian tersebut disintesis menggunakan metode hummer yang dimodifikasi. Sedangkan nanokomposit ZnO/rGO disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan proses sebagai berikut 5 mL ZnCl_2 ditambahkan ke 100 mL larutan dingin dengan pengadukan kuat selama 1,5 jam pada suhu kamar. Selanjutnya larutan coklat dipindahkan ke autoclave stainless steel berlapis Teflon untuk reaksi hidrotermal pada 160°C selama 10 jam dan didinginkan secara alami. Produk hitam yang dihasilkan dikumpulkan dengan cara sentrifugasi, dicuci dengan air deionisasi dan etanol dan dikeringkan pada 60°C selama 8 jam.

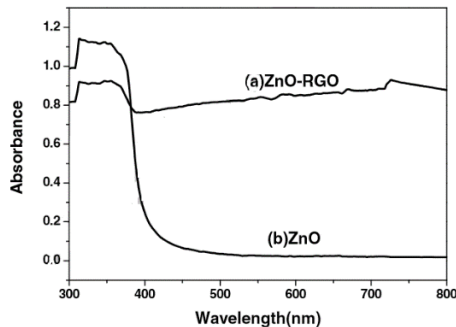


Gambar 4. 18 Hasil pengujian TEM pada (a) ZnO-rGO, (b) ZnO murni (c) rGO murni (d) Hasil pengujian HRTEM ZnO pada ZnO-rGO (Li, dkk. 2013)

Morfologi dan mikrostruktur sampel diuji menggunakan TEM dan HRTEM. Gambar 4.18(a) menunjukkan dengan jelas lembaran rGO yang didekorasi dengan partikel *spherical* ZnO.

Partikel ZnO memiliki ukuran rata-rata sebesar 150 nm yang terdistribusi merata pada permukaan rGO. Pada Gambar 4.18(b) menunjukkan tanpa adanya rGO, partikel ZnO berkumpul membentuk partikel yang lebih besar. rGO pada Gambar 4.18(c) memiliki bentuk seperti lembaran kertas dengan beberapa kerutan, yang terbentuk akibat deformasi pada saat pengelupasan. Pada gambar-gambar tersebut menunjukkan penambahan rGO pada ZnO dapat mengurangi penggumpalan partikel semikonduktor dan juga dapat mentransfer elektron lebih cepat melalui lapisan rGO. Gambar 4.18(d) menunjukkan HRTEM dari ZnO di dalam nanokomposit, dapat dilihat bahwa nanopartikel ZnO terbentuk dari kumpulan *nanorods* ZnO dengan diameter rata-rata sebesar 5 nm.

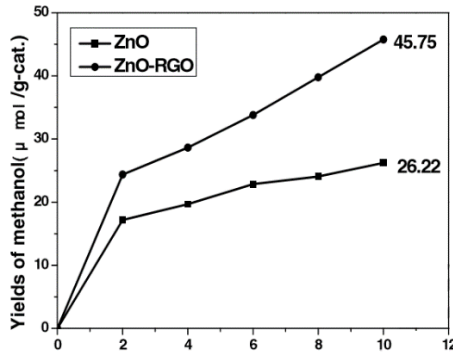
Pengujian Uv-vis menghasilkan data pada Gambar 4.19. Grafik dari sampel ZnO menunjukkan sudut absorpsi yang tajam pada 400 nm. Sedangkan pada grafik nanokomposit ZnO/rGO terjadi *redshift* dan menunjukkan sudut absorpsi pada 520 nm. Setelah dilakukan perhitungan menggunakan metode Tauc, dapat diketahui energi pita celah ZnO berubah dari 3.2 eV menjadi 2.5 eV.



Gambar 4. 19 Hasil pengujian Uv-vis dari sampel nanokomposit ZnO/rGO dan nanopartikel ZnO (Li, dkk., 2013)

Reaksi fotokatalis dilakukan pada reaktor kaca yang diisolasi sehingga tidak ada cahaya yang masuk selain dari sumber

cahaya buatan yang digunakan (lampu Xe 500W). Kemudian sampel diambil dengan rentang dua jam selama iradiasi dan diuji dengan *gas-chromatograph*. Hasil dari reduksi CO₂ ditunjukkan pada Gambar 4.20 dengan hasil tertinggi didapat sebesar 45.75 $\mu\text{mol/g-cat}$ pada iradiasi 10 jam.



Gambar 4. 20 Metanol yang terbentuk dengan bertambahnya waktu (Li, dkk., 2013).

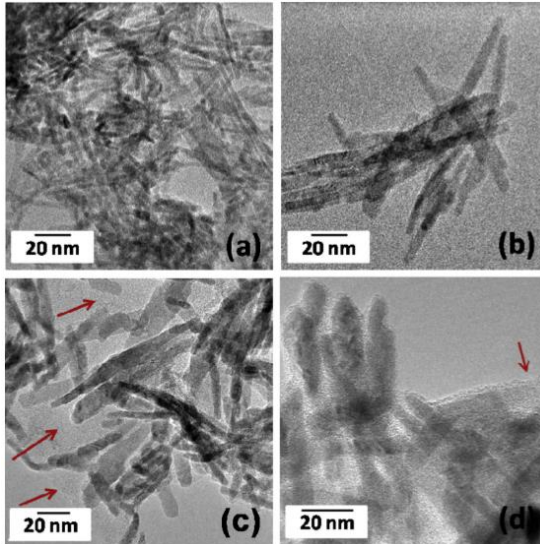
4.1.4 Penambahan rGO pada Fotokatalis Cu-based untuk Mengkonversi CO₂

Semikonduktor berbasis tembaga merupakan semikonduktor yang berbiaya rendah, banyak ketersediaannya di kerak bumi dan memiliki potensi yang besar untuk reaksi fotokatalitik. Nanokomposit Cu, Cu₂O dan CuO dengan TiO₂ menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang sangat baik dibandingkan dengan TiO₂ murni yang bermuatan logam mulia (Li, dkk., 2010). Oksida tembaga murni menyerap cahaya tampak secara efisien, namun, rekombinasi elektron dan *hole* yang cepat dapat mengurangi kinerja dari fotokatalitik (Bandara dan Yasomanee 2008).

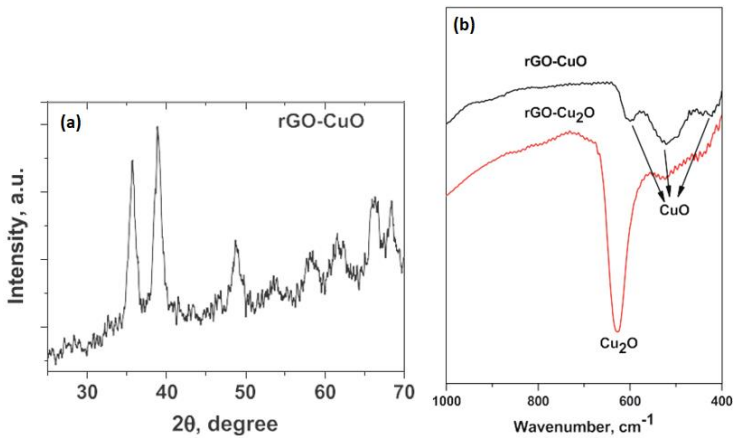
Cuprous oxide adalah semikonduktor tipe p, yang telah sering diteliti sebagai fotokatalis dalam reaksi fotosintesis buatan karena murah, memiliki pita celah yang relatif kecil (2.0–2.2 eV) dan memiliki energi yang cocok pada pita konduksi dan pita valensinya untuk mereduksi CO₂ (Penconi, et al. 2017). Pada tahun

2015 Gusain, dkk. melakukan penelitian tentang pengaruh perbedaan komposisi NaOH dalam sintesis rGO sebagai fotokatalis CuO/ rGO untuk mereduksi CO₂. Pada penelitian tersebut rGO dan CuO *nanorods* disintesis masing-masing dengan metode yang berbeda. CuO *nanorods* disintesis menggunakan prekursor Cu(CH₃COO)₂.H₂O yang dicampur dengan konsentrasi NaOH 0.05, 0.1, 0.2 and 0.3 mol.

Nanorod CuO yang disintesis dapat diambil dengan sentrifugasi pada 3000 rpm dan kemudian dicuci beberapa kali dengan air untuk menghilangkan prekursor reaksi yang teradsorpsi. GO disintesis dengan oksidasi serbuk grafit menggunakan NaNO₃, H₂SO₄ dan KMnO₄ sebagai reagen pengoksidasi kuat dan kemudian pengelupasan dengan bantuan ultrasonik dari produk teroksidasi. GO kemudian direduksi menjadi rGO menggunakan *hydrazine hydrate* sebagai pereduksi untuk mengembalikan karakteristik grafit. Setelah GO dan CuO *nanorods* disintesis, untuk mensintesis nanokomposit GO/CuO dengan perbandingan 1:20 lalu ditambahkan 1.5 ml APTMS dan diaduk selama satu malam. Kemudian larutan dicuci menggunakan toluene kemudian etanol dan terakhir aquades dilanjutkan dengan metode hidrotermal 300 °C selama dua jam. Selanjutnya karakterisasi yang dilakukan berupa pengujian difraksi sinar X (XRD) Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR), mikroskop elektron transmisi (TEM), mikroskop elektron transmisi beresolusi tinggi (HRTEM), *Brunauer Emmett Teller* (BET).

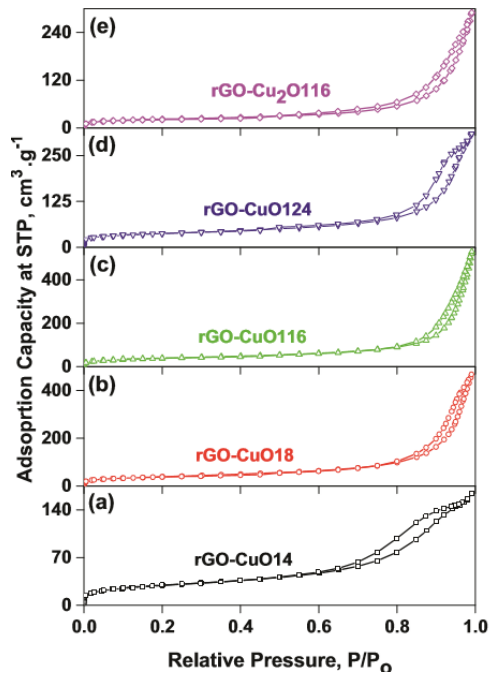


Gambar 4. 21 Hasil HRTM dari nanokomposit (a) rGO–CuO14, (b) rGO–CuO18, (c) rGO–CuO116 dan (d) rGO–CuO124 (Gusain, dkk., 2015)



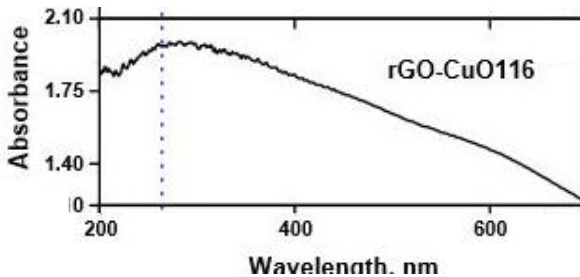
Gambar 4. 22 (a) Hasil pengujian XRD rGO-CuO (b) hasil pengujian FTIR rGO-CuO (Gusain, dkk., 2015)

Gambar 4.21 menunjukkan hasil dari pengujian HRTEM dari nanokomposit CuO/rGO. rGO ditunjukkan oleh panah warna merah Pada pengujian XRD rGO-CuO yang ditunjukkan Gambar 4.22(a), peak utama terdapat pada $2\theta = 35.75^\circ$ dan 38.88° pada bidang kristal (1 1 1)/(0 0 2) dan (1 1 1)/(2 0 0), yang menunjukkan kristal *monoclinic* dari CuO dalam nanokomposit rGO-CuO. Pada pengujian FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 4.22 (b) dapat mewakili terbentuknya nanokomposit rGO-CuO karena menampilkan ikatan OH, C=O, Cu-O, C-O.



Gambar 4.23 Hasil pengujian BET dari sampel (a)rGO-CuO14, (b)rGO-CuO18, (c)rGO-CuO116, (d) rGO-CuO124 dan (e)rGO-Cu₂O116 (Gusain, dkk., 2015)

Hasil pengujian BET pada Gambar 4.23 menunjukkan luas permukaan tertinggi didapat pada sampel rGO–CuO116 dengan nilai sebesar $116.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sampel tersebut memiliki struktur mesopori dengan diameter sekitar 3-6 nm.

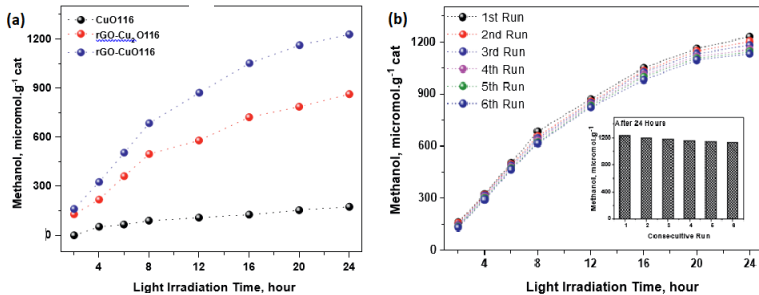


Gambar 4. 24 Hasil pengujian Uv-vis pada sampel rGO-CuO116 (Gussain, dkk 2015)

Pengujian Uv-vis (Gambar 4.24) menunjukkan sampel rGO-CuO116 lebih cenderung menyerap sinar UV dibandingkan dengan cahaya tampak. Setelah dilakukan perhitungan metode Tauc maka didapat pita celah sebesar 1.6 eV.

Reaksi fotokatalitik dilakukan didalam tabung reaktor dengan pelarut DMF (45mL) dan aquades (15mL). Kemudian dialiri gas nitrogen selama 15 menit untuk menghilangkan gas yang tidak dibutuhkan dan diikuti dengan pengaliran gas CO_2 selama 15 menit. Penyinaran menggunakan sumber cahaya tampak lampu LED 20W. Setelah dilakukan eksperimen fotokatalis, gas-gas yang dihasilkan diuji menggunakan *gas chromatograph* dan dianalisis berdasarkan laju pembentukan metanol yang menunjukkan hasil pada Gambar 4.25. Dari gambar tersebut diketahui bahwa dengan adanya penambahan graphene pada CuO dapat meningkatkan laju pembentukan metanol dengan pembentukan metanol tertinggi sebesar $1228 \mu\text{mol g}^{-1}$ yaitu sampel rGO–CuO116 (0.3 mol NaOH) dan pembentukan metanol paling rendah sebesar $82 \mu\text{mol g}^{-1}$ yaitu

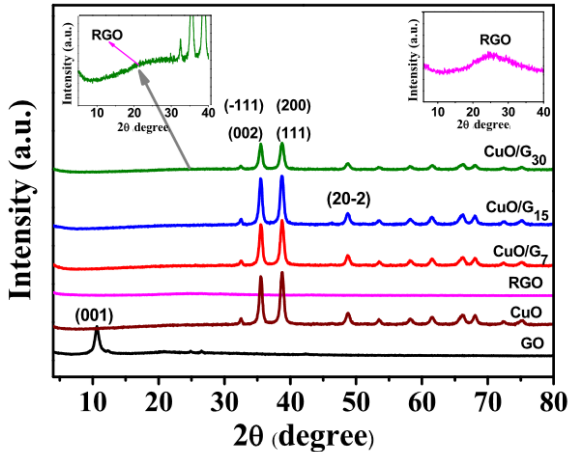
sampel rGO murni. Hasil metanol meningkat dengan meningkatnya luas permukaan spesifik.



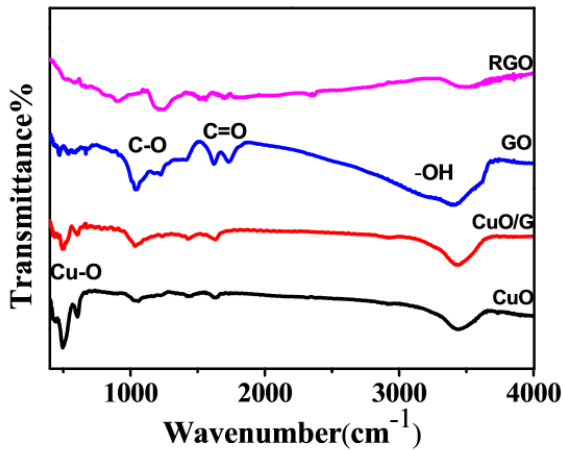
Gambar 4.25 Pembentukan metanol dengan fungsi waktu dari reaksi fotokatalis rGO-CuO (Gusain, dkk., 2015)

Penelitian lainnya dilakukan oleh Asgerani, dkk (2017). Metode yang digunakan dalam sintesis rGO berupa metode modified hummer, lalu nanokomposit dapat disintesis sebagai berikut. GO dicampurkan dengan CuO dalam keadaan diaduk selama 2 jam, setelah itu CuO/GO direduksi menggunakan microwave (720W) selama 7 menit untuk menghasilkan komposit CuO/Graphene. Pada penelitian ini variabel yang digunakan adalah penambahan 7 wt% rGO, 15 wt% rGO dan 30 wt% rGO dengan penamaan sampel CuO/G-7, CuO/G-15, dan CuO/G-30..

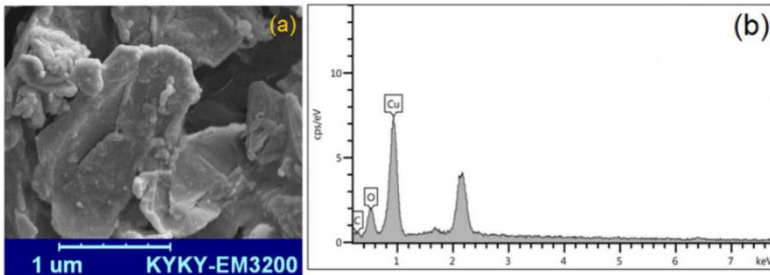
Pengujian XRD menghasilkan data pada Gambar 4.26. Pada grafik tersebut peak pada pada $2\theta = 32.5^\circ, 35.5^\circ, 38.7^\circ, 48.7^\circ, 58.2^\circ, 58^\circ, 61.5^\circ, \sim 66^\circ$ dan 68° menunjukkan adanya kristalinitas CuO/G di mana tidak banyak perubahan susunan kristal CuO di dalam nanokomposit. Oleh karena itu, penambahan rGO tidak mengubah susunan kristal CuO Pengujian FTIR menghasilkan data pada Gambar 4.27 dimana terdapat gugus OH, C=O, Cu-O, C-O.



Gambar 4. 26 Hasil pengujian XRD GO, CuO, RGO dan CuO/G (Asgerani,dkk. 2017)

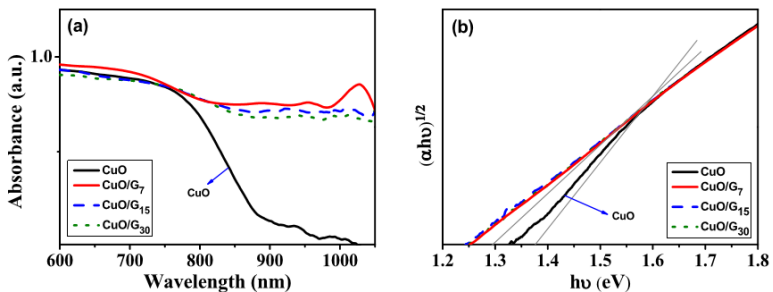


Gambar 4. 27 Hasil pengujian FTIR CuO, CuO/G, GO, RGO (Asgerani,dkk. 2017)



Gambar 4.28 (a) Hasil pengujian SEM nanokomposit CuO/G (b) Hasil pengujian EDS nanokompositi CuO/G (Asgerani,dkk. 2017)

Pada pengujian SEM, Gambar 4.28(a) merupakan hasil SEM dari nanokomposit CuO/G. Jika dibandingkan dengan gambar SEM lembaran graphene (Asgerani, dkk., 2016), nanokomposit menunjukkan dengan jelas adanya persebaran nanopartikel CuO secara merata dan mencegah adanya aglomerasi. Pada Gambar 4.28(b), hasil EDS menunjukkan pada nanokomposit hanya terdapat Cu, C dan O pada sampel yang sudah disintesis.



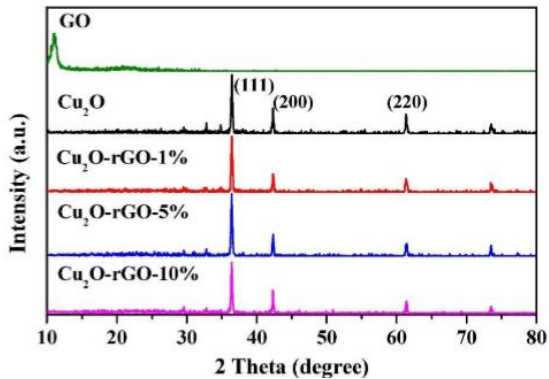
Gambar 4.29 (a) Hasil pengujian Uv-vis pada CuO murni dan CuO/G (b) Hasil plot Tauc untuk pita celah CuO murni dan CuO/G (Asgerani,dkk. 2017)

Gambar 4.29(a) menunjukkan hasil pengujian Uv-vis spectra dari CuO murni dan nanokomposit CuO/G. Sudut absorpsi

dari nanopartikel CuO murni terdapat pada panjang gelombang 850 nm dengan energi pita celah sebesar 1.4 eV. Sedangkan untuk nanokomposit CuO/G menunjukkan sudut absorpsi di atas panjang gelombang 1000nm dengan pita celah sebesar 1.3 eV.

Selain dari CuO, bentuk semikonduktor oksida tembaga lain yang dapat diterapkan sebagai fotokatalis merupakan Cu₂O. Pengaplikasiannya sering diterapkan sebagai fotokatalis dalam mereduksi bahan polutan akan tetapi jarang digunakan dalam aplikasi reduksi CO₂. Liu, dkk., (2018) telah melakukan penelitian fotokatalis menggunakan nanokomposit Cu₂O/rGO untuk mereduksi CO₂. Dalam percobaannya mereka berhasil meningkatkan kinerja fotokatalis Cu₂O, yaitu dengan penambahan graphene, mengakibatkan sekitar 36 kali lebih besar metanol yang terbentuk dibandingkan dengan Cu₂O murni.

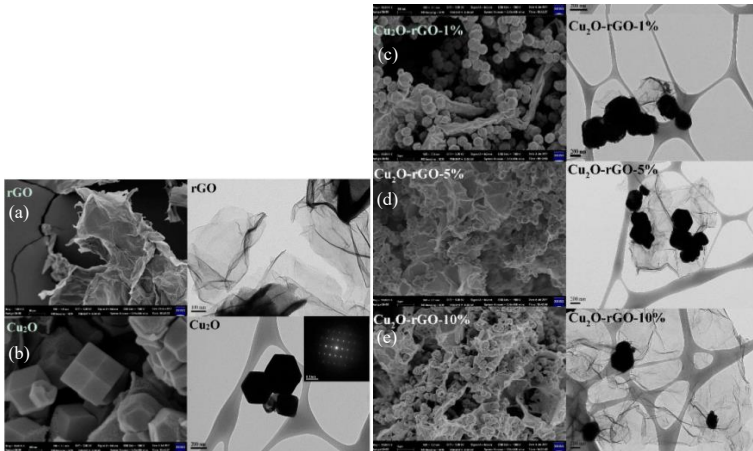
Metode yang digunakan untuk sintesis rGO yaitu metode hummer yang dimodifikasi dan nanokomposit Cu₂O/rGO disintesis menggunakan metode hidrotermal. Sintesis nanokomposit pertama 0.1 M CuCl₂ and *sodium dodecyl sulfate* ditambahkan rGO dengan masa yang berbeda-beda (1-10%) dengan diaduk di dalam *water bath* selama 20 menit. Kemudian ditambahkan 1.8mL 1M NaOH ke dalam larutan dan diaduk selama 20 detik. Dua puluh empat mililiter 0.1 M NH₂OH·HCl ditambahkan perlahan sambil diaduk selama 20 detik dan didiamkan selama satu jam. Terakhir produk diambil dengan cara sentrifugasi dan kemudian dikeringkan pada temperatur 30°C selama 8 jam.



Gambar 4. 30 Hasil pengujian XRD dari GO, Cu₂O dan nanokomposit GO-Cu₂O-x (Liu, dkk., 2018)

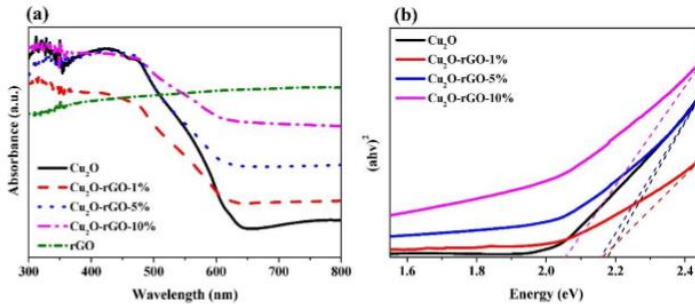
Hasil nanokomposit Cu₂O/rGO dilakukan pengujian difraksi sinar X (XRD), mikroskop elektron transmisi (TEM), TEM beresolusi tinggi (HRTM), *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), dan UV-vis spectra.

Pada data pengujian XRD (Gambar 4.30) peak 2θ dari 29.6°, 36.4°, 42.3°, 61.4°, 73.6° dan 77.5° pada bidang kristal (110), (111), (200), (220), (311), dan (222) menunjukkan keberadaan kristal Cu₂O pada nanokomposit. Tidak ada peak 2θ = 10.6° pada GO menunjukkan GO sudah tereduksi menjadi rGO. Gambar 4.31 menunjukkan hasil pengujian SEM dan TEM dari sampel nanokomposit, rGO ditunjukkan sebagai lembaran tipis dengan kerutan, yang mirip seperti kertas. Warna rGO yang lebih gelap menunjukkan bahwa adanya penumpukan lembaran rGO. Sedangkan, morfologi Cu₂O berbentuk *rhombic dodecahedral* yang mirip seperti *honeycomb* dengan ukuran partikel sebesar 400-500 nm.



Gambar 4.31 Hasil SEM dan TEM dari (a)rGO, (b)Cu₂O dan (c-e)nanokomposit rGO-Cu₂O-x (Liu, dkk., 2018)

Kemampuan penyerapan cahaya oleh suatu material dapat dilihat dalam pengujian UV-vis dengan hasil pada Gambar 4.32(a), pada sampel dengan penambahan *graphene* menunjukkan peningkatan intensitas penyerapan cahaya pada daerah panjang gelombang $>600\text{nm}$ jika dibandingkan dengan Cu₂O murni. Intensitas penyerapan cahaya meningkat dengan meningkatnya komposisi rGO. Setelah dilakukan perhitungan didapatkan energi pita celah pada tabel 4.1. Pada tabel tersebut menunjukkan energi pita celah yang menurun seiring dengan penambahan komposisi rGO dengan band-gap terendah didapat sebesar 2.06 eV pada penambahan 10% rGO.

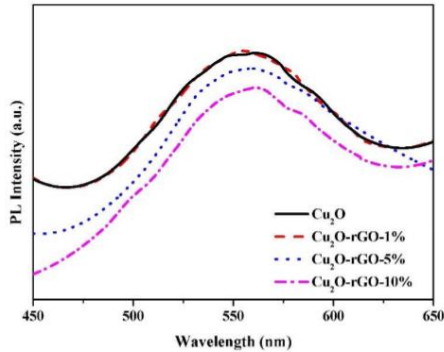


Gambar 4. 32 (a) Hasil pengujian Uv-Vis spektra (b) plot Kubelka-Munk dari Cu_2O dengan penambahan komposisi rGO yang berbeda (Liu, dkk., 2018)

Tabel 4. 1 Energi pita celah dan threshold wavelength Cu_2O dan $\text{Cu}_2\text{O-rGO-x}\%$ (Liu, dkk., 2018)

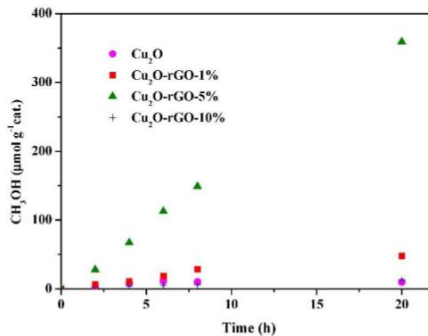
Sampel	Energi Celah (eV)	Threshold Wavelength (nm)
Cu_2O	2.18	570.11
$\text{Cu}_2\text{O-rGO-1}\%$	2.16	573.01
$\text{Cu}_2\text{O-rGO-5}\%$	2.16	574.87
$\text{Cu}_2\text{O-rGO-10}\%$	2.06	603.11

Kecepatan rekombinasi elektron dan *hole* dapat diuji menggunakan *photoluminescence* (PL). Puncak yang lebih tinggi menunjukkan kecepatan rekombinasi elektron *hole* yang lebih besar juga. Pada Gambar 4.33 dapat diperhatikan bahwa pada penambahan 10 wt% rGO menunjukkan puncak yang paling rendah yang berarti memiliki kecepatan rekombinasi elektron dan *hole* yang paling rendah.



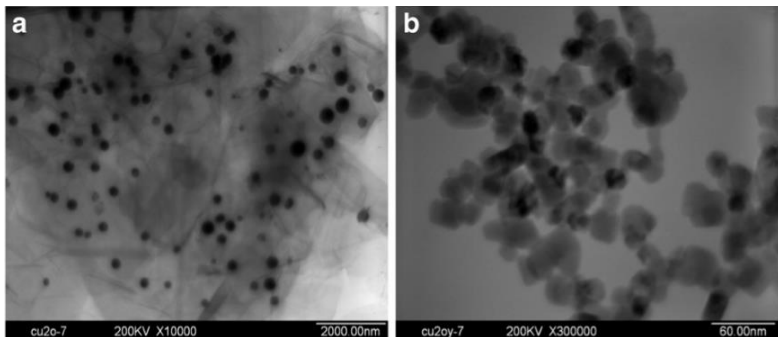
Gambar 4.33 Pola photo-luminescence dari Cu₂O-rGO-x (x=1%, 5% dan 10%) (Liu, dkk., 2018).

Pada percobaan ini hasil reaksi fotokatalisis dilakukan didalam batch reaktor dengan sistem pendingin sirkulasi air dan iradiasi menggunakan sinar tampak dengan sumber 300W Xe lamp selama 20 jam. Pada Gambar 4.34 merupakan hasil dari pengujian metanol yang terbentuk. Dari gambar tersebut laju pembentukan metanol paling tinggi ditunjukkan oleh sampel dengan penambahan rGO sebesar 15 wt% yaitu dengan nilai sebesar $17,78 \mu\text{mol g}^{-1} \text{cat h}^{-1}$ sedangkan laju pembentukan metanol paling rendah ditunjukkan oleh Cu₂O murni.



Gambar 4.34 Pembentukan metanol dari Cu₂O dan Cu₂O-rGOx di bawah iradiasi sinar tampak (Liu, dkk., 2018)

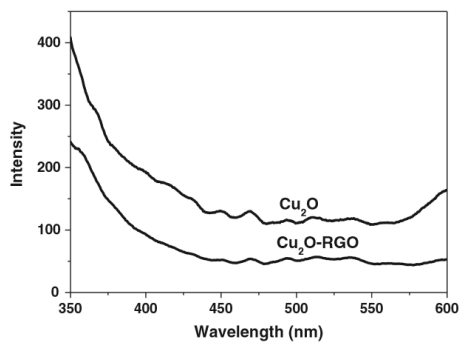
Penelitian yang serupa juga dilakukan oleh Wang, dkk. (2014) tentang peningkatan aktivitas fotokatalis Cu_2O oleh *graphene oxide*. Pada penelitiannya mereka, Graphene oxide (GO) disintesis dari bubuk grafit dengan metode modifikasi Hummers. Nanokomposit $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ disintesis menggunakan metode hidrotermal dengan dua langkah. Pada langkah pertama, 120 mg tembaga asetat ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) dan 200 mg GO didispersikan dalam 400 mL etanol dengan sonikasi selama 2 jam. Larutan diaduk selama 4 jam, kemudian disentrifugasi dan dicuci dengan etanol. Sampel yang diperoleh dikeringkan pada 60°C selama 8 jam, diberi label sebagai $\text{GO-Cu}(\text{OAc})_2$. Pada langkah kedua, 100 mg $\text{GO-Cu}(\text{OAc})_2$ komposit dicampur dengan 100 mL etilen glikol dengan disonikasi selama 0,5 jam dan nilai pH diatur ke 8, kemudian dipindahkan ke gelas 250 mL dan dipanaskan hingga 140°C dan diaduk dengan magnet yang kuat. Selanjutnya, 5 mL air suling ditambahkan, dan larutan dipanaskan pada 160°C selama 2 jam. Setelah sistem didinginkan di suhu ruang, suspensi disentrifugasi, dicuci dengan etanol selama lima kali untuk menghilangkan etilena glikol yang tersisa dan produk sampingan yang larut, dan dikeringkan dalam oven vakum pada 60°C selama 6 jam. Produk ini diberi label $\text{Cu}_2\text{O-rGO}$.



Gambar 4. 35 Hasil pengujian TEM pada (a) $\text{Cu}_2\text{O-rGO}$ (b) Cu_2O murni (Wang, dkk. 2014)

Gambar 4.35(a) menunjukkan hasil pengujian TEM pada nanokomposit Cu_2O -rGO dengan diameter rata-rata Cu_2O sebesar 200 nm. Pada permukaan rGO, nanopartikel Cu_2O tersebar merata dan tidak terlihat adanya agregasi partikel Cu_2O . Akan tetapi jika tidak ada rGO seperti pada Gambar 4.35(b), nanopartikel Cu_2O cenderung terjadi aglomerasi dengan diameter rata-rata sebesar 30 nm. Hal ini dapat menjelaskan bahwa penggabungan Cu_2O dan rGO tidak hanya mencegah aglomerasi Cu_2O tetapi juga dapat mencegah lembaran-lembaran rGO menyatu kembali.

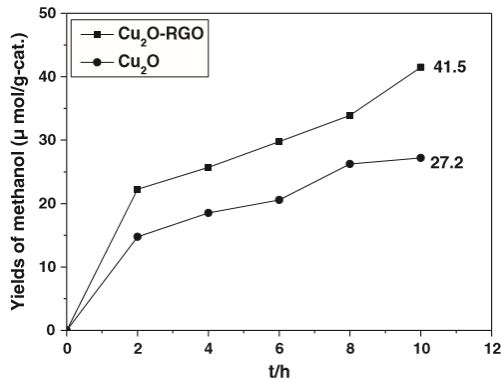
Pengujian *fluorescence spectra* digunakan untuk menganalisis efisiensi dari laju, imigrasi dan transfer pembawa muatan dan untuk menganalisis aktivitas elektron-*hole* pada semikonduktor di bawah penyinaran cahaya. Hasil pengujian *fluorescence* dari Cu_2O murni dan nanokomposit ditunjukkan pada Gambar 4.36. Penambahan rGO pada Cu_2O menghasilkan kurva yang lebih rendah jika dibandingkan dengan Cu_2O murni. Hal ini dapat menjelaskan bahwa penambahan rGO dapat mengurangi aktivitas rekombinasi elektron dan *hole* di dalam semikonduktor.



Gambar 4.36 *Fluorescence spectra* dari Cu_2O dan Cu_2O -RGO dengan eksitasi gelombang 310 nm (Wang, dkk. 2014).

Reaksi fotokatalis dilakukan di dalam reaktor *quartz cuvette* dengan jarak 200 mm dari sumber cahaya. Sumber cahaya menggunakan lampu Xe 500W. Sampel dari produk diambil secara

berkala dan diuji dengan *gas chromatograph*. Hasil dari *gas chromatograph* ditunjukkan pada gambar 4.37 dimana metanol yang terbentuk paling tinggi diperoleh dari sampel $\text{Cu}_2\text{O}/\text{GO}$ sebesar $41.5 \mu\text{mol g}^{-1}\text{cat}$ dalam waktu iradiasi 10 jam.

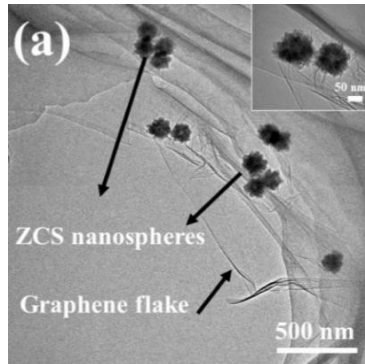


Gambar 4. 37 Hasil reduksi CO_2 dari reaksi fotokatalis $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ (Wang, dkk. 2014).

4.1.5 Penambahan rGO pada Fotokatalis ZCS

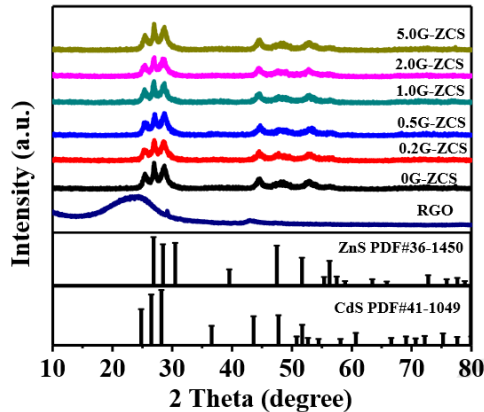
Penelitian tentang nanokomposit ZCS/rGO telah dilakukan oleh Madhusudan, dkk pada tahun 2019. Pada eksperimennya rGO disintesis menggunakan metode hummer yang dimodifikasi (Hummers and Offerman 1958) dan ZCS disintesis menggunakan metode hidrotermal. Untuk nanokomposit ZCS/rGO disintesis menggunakan metode hidrotermal, pertama memasukan GO dengan jumlah sesuai variabel ke dalam 10 ml etanol dan 20 ml air dan diultrasonikasi selama 1 jam, kemudian ditambahkan ZCS (0.2g) yang sudah disintesis dan diaduk selama 1 jam. Campuran yang dihasilkan ditempatkan ke dalam autoclave stainless berlapis teflon 60 mL dan dipanaskan pada suhu 180°C selama 3 jam untuk menempelkan lembaran GO dan *nanospheres* $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ dan sekaligus mereduksi GO menjadi rGO. Setelah pendinginan hingga suhu kamar, sampel yang dihasilkan diambil dengan sentrifugasi, dicuci dengan etanol dan air suling lima kali, dan dikeringkan pada

60 °C selama 8 jam. Variabel yang digunakan adalah penambahan graphene dalam nanokomposit yaitu sebesar 0 wt% hingga 5 wt% (0, 0.2, 0.5, 1, 2, dan 5 wt%). Karakterisasi material menggunakan pengujian difraksi sinar X (XRD), mikroskop elektron transmisi (TEM), TEM beresolusi tinggi (HRTM), *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), dan *UV-vis spectra*.



Gambar 4. 38 Gambar TEM ZCS/rGO (Madhasudan,dkk. 2019)

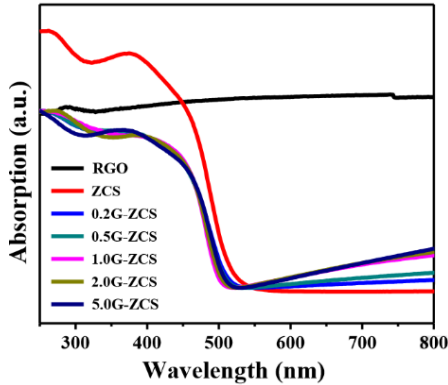
Pada Gambar 4.38 dapat diperhatikan *ZCS hollow nanospheres* mendekorasi pada permukaan lembaran *graphene*. Lebih lanjut, bagian rGO yang telah tereksfoliasi tampak mengkerut yang mungkin disebabkan oleh fungsionalisasi oksigen dan cacat yang terbentuk pada saat sintesis GO. Inset pada Gambar 4.36 menunjukkan bahwa *nanospheres* terdiri dari partikel nanoclustered, yang dikumpulkan untuk membentuk struktur *nanospheres*. Selain itu, kontras warna yang jelas dari nanosfer ZCS menegaskan struktur berongga dari ZCS yang disiapkan.



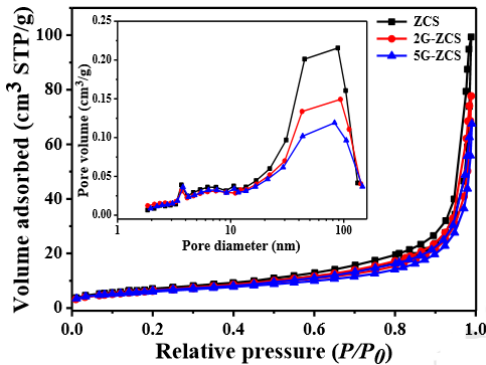
Gambar 4. 39 Hasil pengujian XRD pada sampel ZCS/rGO (Madhasudan, 2019)

Grafik hasil XRD ditunjukkan (Gambar 4.39) hasil pengujian ZnS dan CdS murni dengan peak yang tajam, menunjukkan strukturnya yang sangat kristalin. Peak pada nanokomposit menunjukkan pergeseran kiri ke sudut yang lebih kecil dibandingkan dengan pola ZnS standar. Hal ini menunjukkan bahwa ZCS berbentuk larutan padat tidak hanya membentuk komposit antara ZnS dan CdS. Selanjutnya pada sampel tidak menunjukkan peak pada 10.8° dan 24.8° , menunjukkan bahwa GO berhasil direduksi menjadi rGO.

Untuk mengetahui panjang gelombang yang dapat diserap nanokomposit maka dilakukan uji Uv-vis dengan hasil pada gambar 4.40. ZCS murni memperlihatkan sudut absorpsi yang tajam sebesar 532 nm dengan bandgap diperkirakan 2.33 eV. Peningkatan adsorpsi terjadi pada panjang gelombang 700 sampai 900 nm.



Gambar 4. 40 Hasil pengujian Uv-vis ZCS/rGO dengan perbedaan massa rGO (Madhasudan, 2019)

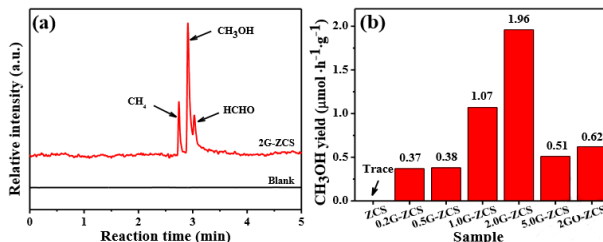


Gambar 4. 41 Hasil pengujian BET pada sampel ZCS murni, 2G-ZCS, 5G-ZCS dan distribusi ukuran pori (sisipan) (Madhasudan, 2019)

Luas permukaan spesifik dapat dianalisis menggunakan pengujian BET. Penambahan *graphene* pada ZCS menghasilkan luas permukaan spesifik yang lebih besar dibandingkan dengan ZCS murni. Semua kurva hasil uji BET (Gambar 4.41) menunjukkan kurva bertipe IV. Pada gambar sisipan menunjukkan adanya mesopori yang besar dan makropori. Semua sampel dari

nanokomposit menunjukkan luas permukaan spesifik yang besar dibanding ZCS murni. Nilai luas permukaan spesifik masing-masing sebesar 15, 22, 25 m^2g^{-1} untuk sampel ZCS murni, 2G-ZCS dan 5G-ZCS.

Reaksi fotokatalis menggunakan sumber cahaya berupa lampu Xe arc 300 W. Selanjutnya hasil dari reaksi fotokatalis diambil sampel secara berkala dan diuji menggunakan CHI CHI660C *electrochemical analyzer*. Pada Gambar 4.42 merupakan hasil dari pengujian aktivitas fotokatalis ZCS/graphene yang disinari oleh cahaya tampak selama 1 jam. Pada ZCS murni hanya terdapat hasil metanol yang sangat sedikit akan tetapi, dengan adanya penambahan *graphene* dalam nanokomposit terjadi peningkatan metanol yang terbentuk. Hasil metanol yang terbentuk paling tinggi didapat sebesar 1.96 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ dengan penambahan rGO sebesar 2 wt%.



Gambar 4.42 (a) *Chromatograms* dari sampel 2G-ZCS yang disinari cahaya tampak selama 1 jam dibandingkan dengan *chromatograms* tanpa fotokatalis atau penyinaran cahaya. (b) Laju pembentukan metanol dari sampel yang berbeda (Madhasudan, 2019).

4.2 Pembahasan

Pada penelitian-penelitian sebelumnya sudah banyak upaya untuk meningkatkan suatu sifat fotokatalitik sebuah semikonduktor dan salah satunya adalah pembentukan komposit berbasis karbon yang sudah dipaparkan beberapa jurnal yang membahasnya di atas. Setelah dilakukan analisa data, mekanisme

peningkatan sifat fotokatalis pada setiap semikonduktor untuk mengkonversi CO₂ menjadi bahan bakar hidrokarbon dapat dibahas sebagai berikut.

4.2.1 Nanokomposit TiO₂/rGO

Dari semua tipe semikonduktor oksida, TiO₂ merupakan semikonduktor yang sering dipelajari sebagai fotokatalis untuk mereduksi CO₂ karena sifatnya yang tidak beracun, stabilitas yang tinggi, murah dan melimpah ketersediaannya. Sedangkan *graphene* adalah lembaran satu atom karbon planar dengan ikatan karbon sp², dan merupakan material karbon skala nano 2D yang hampir ideal. Karena struktur, properti elektronik dan termal yang unik, *graphene* diharapkan menjadi pendukung katalis. Kombinasi *graphene* dengan TiO₂ dapat membuat komposit dengan sifat dan fungsi luar biasa.

Dalam upaya meningkatkan sifat fotokatalitik TiO₂ dalam mereduksi CO₂, penambahan rGO pada TiO₂ akan mempengaruhi beberapa sifat dari semikonduktor TiO₂. Olowoyo, dkk. (2019), membahas pengaruh rGO terhadap sifat optik TiO₂ yang diuji dengan Uv-vis *spectrophotometer* dengan hasil pada Gambar 4.11. Jika dibandingkan anatase murni, nanokomposit TiO₂/rGO menunjukkan adanya *redshift* pada sudut absorpsinya, menunjukkan adanya peningkatan penyerapan pada daerah panjang gelombang yang lebih besar. Peningkatan penyerapan cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi dapat dikaitkan dengan mengecilnya energi pita celah. Semakin kecil energi pita celah maka semakin kecil juga energi yang dibutuhkan untuk menghasilkan pasangan elektron dan karena cahaya dengan panjang gelombang yang tinggi memiliki energi yang rendah sehingga lebih mudah untuk menghasilkan pasangan elektron pada semikonduktor.

Energi celah pita dihitung menggunakan plot Tauc dari fungsi modifikasi Kubelka-Munk (KM) dengan ekstrapolasi linier. Hasil plot menunjukkan penurunan energi celah anatase ke TiO₂/rGO sebesar 3.20 menjadi 2.90 eV. Penyempitan celah pita dapat dikaitkan dengan ikatan kimia antara TiO₂ dan gugus

spesifik karbon selama perlakuan solvotermal. Peningkatan intensitas penyerapan cahaya dan penyempitan energi pita celah untuk komposit rGO-TiO₂ menunjukkan bahwa mereka dapat menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang ditingkatkan untuk reaksi yang diberikan.

Pada hasil pengujian SEM menunjukan bahwa TiO₂ tersebar merata pada permukaan rGO. Pada TiO₂ murni, nanopartikel TiO₂ cenderung berkumpul membentuk partikel yang lebih besar, dengan adanya penambahan rGO dapat menghambat penggumpalan TiO₂ sehingga permukaan TiO₂ dapat menyerap cahaya secara langsung tanpa terhalang. Lebih lanjut penambahan rGO dapat meningkatkan luas permukaan spesifik nanokomposit karena rGO sendiri memiliki luas permukaan yang besar. Hal ini ditunjukan pada pengujian BET di mana luas permukaan spesifik meningkat dari 108.3 m²g⁻¹ menjadi 115.2 m²g⁻¹ pada penambahan 5 wt% rGO. Permukaan rGO yang luas dan memiliki banyak daerah aktif memudahkan untuk menyerap CO₂ sehingga dapat meningkatkan efektifitas reaksi reduksi CO₂.

Dalam menentukan aktivitas fotokatalitik hasil reaksi dapat diuji menggunakan *gas chromatograph* untuk mengetahui kandungan yang terbentuk. Pada penelitian Zhang, dkk. (2015), hasil pengujian *gas chromatograph* (Gambar 4.8) menunjukkan dengan penambahan rGO yang meningkat dari 0% menjadi 40%, hasil asam format dan metanol meningkat secara bersamaan. Hal serupa juga terlihat pada penelitian Liu, dkk. (2016). Gambar 4.6 menunjukkan CO₂ dapat direduksi menggunakan TiO₂ murni membentuk metana dan jika menggunakan nanokomposit TiO₂/GO, CO₂ dapat direduksi menjadi metana dan metanol. Dari gambar tersebut menunjukkan bahwa efisiensi fotokatalis meningkat dengan meningkatnya komposisi *graphene*. Dengan peningkatan Graphene dari 0% hingga 50% menunjukkan pembentukan metana dan metanol meningkat secara bersamaan.

Kecepatan rekombinasi elektron dan *hole* dapat dikaitkan oleh beberapa hal. Pertama, celah pita yang menyempit dari komposit rGO-TiO₂ (3,2 eV → 2,90 eV) memungkinkan

peningkatan penyerapan cahaya tampak. Ditinjau dari strukturnya, nanokomposit TiO_2/rGO bersinergi membentuk *pn junction* yang menyebabkan aliran elektron satu arah. Selain itu energi pita konduksi anatase TiO_2 yang terletak di atas energi pita konduksi (Gambar 2.2). Tingkat energi seperti itu sangat membantu untuk memindahkan elektron dari CB anatase ke rGO, sehingga terjadi pemisahan elektron dan *hole*. Sehingga reaksi fotokatalis akan berjalan lebih efisien.

Struktur rGO yang berupa lembaran memiliki daerah aktif yang lebih banyak sehingga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi CO_2 pada nanokomposit. Dengan tidak adanya rGO, sebagian besar elektron akan cepat rekombinasi dengan *hole* sebelum reaksi fotokatalitik terjadi. Hal ini terutama disebabkan oleh adsorpsi kinetik molekul CO_2 (10^{-8} hingga 10^{-3} detik) pada TiO_2 yang lebih lambat daripada waktu rekombinasi lubang elektron (10^{-9} detik). Selain itu, struktur 2D dan *planar π -conjugation* dari rGO membuat rGO memiliki konduktivitas elektron yang tinggi. Seperti yang kita ketahui, satu foton hanya dapat menginduksi satu elektron, akan tetapi reaksi reduksi CO_2 membutuhkan beberapa elektron untuk membentuk metanol. Karena itu, rGO pada nanokomposit memiliki fungsi sebagai kolektor elektron dan transporter untuk memisahkan secara efektif pasangan elektron dan *hole*, hal ini dapat mengurangi kelemahan dalam reaksi fotokatalis. Pada reaksi fotokatalis elektron dapat diproduksi dalam jumlah yang banyak akibat persebaran TiO_2 yang merata pada lembaran rGO. Lebih lanjut luas spesifik area rGO yang besar meningkatkan adsorpsi molekul CO_2

4.2.2 Nanokomposit ZnO/rGO

Dalam aplikasi fotokatalis banyak semikonduktor yang cocok untuk mereduksi CO_2 , semikonduktor yang sering diteliti untuk aplikasi tersebut merupakan TiO_2 dan ZnO. ZnO sendiri merupakan semikonduktor tipe N yang memiliki pita celah 3.37 eV, murah, dan ramah lingkungan, karena sifatnya tersebut ZnO memiliki potensi yang bagus dalam pengaplikasian fotokatalis

untuk mereduksi CO₂. Terlebih lagi mobilitas elektron ZnO lebih tinggi jika dibandingkan dengan TiO₂. Akan tetapi, ZnO hanya dapat menyerap sinar ultraviolet (UV) untuk menghasilkan fotoelektron dan *hole* dan pasangan elektron/*hole* dapat bergabung kembali dengan mudah. Untuk mengatasi masalah ini, banyak pendekatan telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik ZnO, seperti mempersiapkan nanokristalitas ZnO yang dikuantisasi, *surface photosensitization*, pengendapan logam mulia, dan pembentukan komposit berbasis karbon.

Pada tahun 2013, Li dkk. berhasil meningkatkan aktivitas fotokatalis ZnO dalam mereduksi CO₂ menggunakan rGO. Seperti yang bisa dilihat pada Gambar 4.20 menunjukkan hasil tertinggi didapat oleh sampel ZnO/rGO sebesar 45.75 μmol/g-cat dan sekitar 1.7 kali lebih besar dibandingkan ZnO murni yang sebesar 26.2 μmol/g-cat. Pada tahun 2015, Zhang dkk berhasil meningkatkan produksi metanol hingga mencapai 263.17 μmol/g-cat dan sekitar lima kali lebih tinggi dibandingkan ZnO murni (52,36 μmol/g-cat) dalam waktu iradiasi tiga jam.

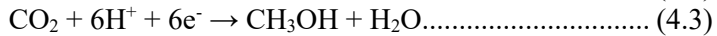
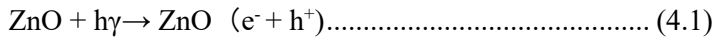
Pengujian dilakukan pengujian *photoluminescence* untuk mengetahui kemampuan rekombinasi elektron/*hole*. Ketika material menyerap cahaya, material tersebut akan mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Kemudian elektron tersebut dapat kembali lagi ke pita valensi dengan melepas energi yang tererap dan dengan radiasi di area spektrum sinar tampak atau sinar dekat infra merah. Cahaya yang dipancarkan oleh material disebut *photoluminescence* yang kemudian ditangkap oleh sensor (Gao, dkk. 2019). Oleh karena itu semakin tinggi graik PL menunjukkan semakin banyak elektron yang kembali ke tingkat energi pita valensi atau terjadi rekombinasi elektron-*hole* di pita valensi. Pada penelitian Zhang, dkk.(2015) (Gambar 4.16(a)) menunjukkan PL *spectra* dari sampel ZnO dan ZnO/rGO. ZnO menunjukkan grafik PL yang luas dengan tinggi peak sekitar 603 nm. Sedangkan pada sampel ZnO/rGO menunjukkan grafik PL yang lebih kecil dengan puncaknya yang menurun signifikan.

Grafik yang landai dalam pengujian PL menunjukkan kecepatan rekombinasi elektron/*hole* yang rendah.

Pengujian Uv-vis dilakukan untuk mengetahui penyerapan gelombang cahaya. Pada gambar 4.19, grafik ZnO menunjukkan sudut absorpsi yang tajam pada 400 nm. Akan tetapi grafik nanokomposit ZnO/rGO menunjukkan bentuk grafik yang lebih luas dan menunjukkan *redshift* ke panjang gelombang 520 nm. Gambar 4.16(b) menunjukkan pada penambahan rGO dapat menyebabkan *redshift* sehingga dapat meningkatkan kemampuan nanokomposit dalam menggenerasi muatan. Energi pita celah ZnO memiliki nilai sekitar 3.2 eV dari *sudut absorpsi*. Namun, celah pita nanokomposit berkurang menjadi 2,5 eV. Hal ini dapat terjadi karena dengan adanya penambahan rGO di mana pita celahnya lebih kecil, memungkinkan untuk menyerap cahaya dengan energi yang lebih rendah (Asgerani, dkk. 2017). Dengan demikian, energi cahaya dapat terserap akan meningkat dan aktivitas fotokatalitik dapat ditingkatkan.

Rekombinasi elektron dapat terjadi pada semua reaksi fotokatalis, dalam efektivitas aktivitas fotokatalis ditentukan oleh seberapa cepat rekombinasi elektron terjadi. Untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis salah satunya menurunkan kecepatan rekombinasi elektron/*hole*. Dengan adanya penambahan rGO dalam semikonduktor ZnO menunjukkan adanya penurunan aktivitas rekombinasi elektron/*hole* yang sudah di uji dengan *photoluminescence spectroscopy* Gambar 4.16(a). Hal ini disebabkan karena dalam *photoreduction*, elektron yang tereksitasi di pita konduksi ZnO dapat dimigrasikan ke permukaan rGO karena tingkat energi rGO yang di bawah tingkat energi ZnO (Khana dan Tahira, 2019) dan rGO sendiri berfungsi sebagai area pereduksi dan elektron akan bereaksi dengan CO₂ yang diserap. Selanjutnya karena potensial reduksi e⁻ di permukaan rGO adalah -4.42eV, yang lebih rendah daripada potensial CO₂/CH₃OH (-0.38 eV), sehingga e⁻ dapat bertindak sebagai donor. *Hole* yang tertinggal pada pita valensi ZnO akan bereaksi dengan H₂O membentuk O₂ and H⁺. Kemudian H⁺, e⁻ dan CO₂ bereaksi

membentuk metanol. Reaksi yang terjadi dapat ditulis sebagai berikut:



Meskipun elektron yang tereksitasi juga terbentuk pada ZnO murni, tanpa adanya rGO menyebabkan rekombinasi elektron akan lebih mudah terjadi, sehingga aktivitas fotokatalis akan menurun. Lebih lanjut jika diperhatikan pada gambar 4.17(a) jumlah metanol yang dihasilkan juga menurun pada penambahan rGO diatas 10%. Hal ini dapat disebabkan karena graphene yang berlebih dapat menghalangi penyerapan cahaya, sehingga aktivitas fotokatalis akan berkurang.

4.2.3 Nanokomposit Cu-based/rGO

Oksida tembaga sering diteliti untuk material fotokatalis karena dikenal sebagai semikonduktor yang memiliki pita celah yang relatif kecil. *Cuprous oxide* adalah semikonduktor tipe p, yang telah sering diteliti sebagai fotokatalis dalam reaksi fotosintesis buatan karena murah, memiliki pita celah yang relatif kecil (2.0–2.2 eV) dan memiliki energi yang cocok pada pita konduksi dan pita valensinya (Penconi, dkk., 2017). Semikonduktor Cu₂O sering diterapkan sebagai fotokatalis dalam mereduksi bahan polutan akan tetapi jarang digunakan dalam aplikasi reduksi CO₂.

Pada tahun 2015, Gusain, dkk. melakukan penelitian tentang reduksi CO₂ menggunakan nanokomposit CuO/rGO sebagai fotokatalis. Seperti ditunjukkan pada Gambar 4.25(a), tingkat produksi CH₃OH tertinggi adalah 1228 μmol g⁻¹cat, di mana 7 kali lipat dari sampel CuO murni. Selain itu, penggunaan ulang yang optimal dari sampel rGO-CuO ditunjukkan pada Gambar 4.25 (b). Hasil CH₃OH tetap hampir sama setelah 6 siklus reaksi, yang mengesampingkan kemungkinan kontaminasi karbon permukaan. Peningkatan aktivitas fotokatalis rGO-CuO berasal dari interaksi yang kuat antara rGO dan CuO, rGO berperan untuk menangkap

dan mentransfer secara efisien fotoelektron yang dihasilkan dari CuO ke area permukaan katalitik untuk reduksi CO₂.

Pengujian Uv-vis pada nanokomposit terjadi *redshift* pada sudut absorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan rGO dapat meningkatkan kemampuan penyerapan cahaya pada nanokomposit. Peningkatan penyerapan dapat diakibatkan karena bersinggungannya CuO dan rGO (satu lapisan karbon dengan pita celah nol) memungkinkan penyerapan cahaya pada energi yang lebih rendah. Penyerapan cahaya dengan spektrum yang lebih lebar secara langsung dapat meningkatkan pembentukan muatan (elektron dan *hole*) oleh semikonduktor, sehingga reaksi fotokatalis dapat ditingkatkan efektifitasnya.

Liu, dkk., (2018) telah melakukan penelitian fotokatalis menggunakan nanokomposit Cu₂O/rGO untuk mereduksi CO₂. Dalam penelitiannya rGO dapat mempengaruhi sifat dari Cu₂O dalam mereduksi CO₂. Pertama ditinjau dari kemampuan penyerapan cahaya dari nanokomposit Cu₂O/rGO yang diuji menggunakan Uv-vis *spectrophotometer*. Gambar 4.30(a), menunjukkan pada sampel dengan penambahan *graphene* menunjukkan peningkatan intensitas penyerapan cahaya pada daerah panjang gelombang >600nm jika dibandingkan dengan Cu₂O murni. Intensitas penyerapan cahaya meningkat dengan adanya *redshift* pada sudut absorpsi. Setelah dilakukan perhitungan metode Tauc maka energi pita celah didapat nilai di Tabel 4.1 di mana menunjukkan energi pita celah yang menurun seiring dengan penambahan komposisi rGO dengan band-gap terendah didapat sebesar 2.06 eV pada penambahan 10% rGO.

Photoluminescence dan *fluorescence spectroscopy* banyak digunakan untuk menyelidiki efisiensi pembawa muatan, imigrasi, dan transfer, dan untuk menentukan kecepatan rekombinasi elektron/*hole* yang dihasilkan foton dari partikel semikonduktor di bawah penyinaran. Rekombinasi elektron yang terjadi akan melepaskan foton dan panas yang kemudian akan ditangkap oleh reseptor. Pada Gambar 4.33 menunjukkan grafik hasil pengujian *photoluminescence* dari Cu₂O-rGO. Pada grafik tersebut, sampel

dari $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ tampak lebih landai dari Cu_2O murni. Puncak yang semakin landai menunjukkan semakin rendahnya juga aktivitas rekombinasi elektron/*hole*. Hal ini juga ditunjukkan pada pengujian *fluorescence spectroscopy* yang ditunjukkan pada Gambar 4.36. Penambahan rGO menyebabkan grafik yang dihasilkan lebih rendah dari grafik Cu_2O murni.

Pengujian SEM dan TEM pada nanokomposit $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ menunjukkan bahwa agregasi Cu_2O dapat dihambat seiring dengan penambahan massa rGO sehingga daerah aktif akan bertambah dan meningkatkan aktivitas fotokatalis. Permukaan rGO berbentuk lembaran dan memiliki luas permukaan yang besar dan berongga, hal ini dapat membantu dalam menyerap gas CO_2

Pengujian produk fotokatalis dapat diuji menggunakan *gas chromatograph* yang ditunjukkan pada Gambar 4.34 (Liu, dkk. 2018) dan Gambar 4.37 (Wang, dkk. 2014). Pada gambar 4.34 menunjukkan penambahan rGO memiliki efek yang besar terhadap aktivitas fotokatalis. Semakin tinggi komposisi rGO yang ditambahkan menyebabkan semakin tinggi metanol yang dihasilkan dengan hasil tertinggi $335.26 \mu\text{molg}^{-1}\text{cat}^{-1}$ pada penambahan rGO 5 wt%, di mana 36 kali lebih tinggi dari Cu_2O murni ($9.76 \mu\text{molg}^{-1}\text{cat}^{-1}$). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan rGO dengan komposisi yang pas akan mendapatkan hasil yang lebih baik. Berdasarkan pengujian *Uv-vis spectrum*, intensitas penyerapan cahaya tampak Cu_2O meningkat dan energi celah yang dihasilkan juga menurun, menunjukkan bahwa Cu_2O akan lebih mudah menyerap cahaya dan mengeksitasi elektron. Pengujian PL menunjukkan bahwa rGO dapat mencegah rekombinasi elektron/*hole*. Pada pengujian TEM menunjukkan agregasi nanocrystals Cu_2O dapat ditekan dengan dekorasi dengan rGO, dan dengan demikian daerah aktif juga meningkat. Akan tetapi pada penambahan GO diatas 5 wt% menunjukkan aktivitas fotokatalis yang menurun. Hal ini mungkin dapat disebabkan rGO yang berlebih akan merusak struktur kristal Cu_2O dan menghalangi cahaya untuk mencapai permukaan Cu_2O , di mana akan

membentuk pasangan elektron/*hole* yang sedikit dan reduksi CO₂ juga akan terhambat.

Komposit Cu₂O-rGO-x memiliki celah pita 2.1 eV dengan potensial reduksi lebih negatif daripada pembentukan metanol (E⁰ = -0.38 V vs NHE pada pH = 7) dan potensial oksidasi yang sedikit lebih positif daripada evolusi oksigen (E⁰ = 0.81 V vs NHE pada pH = 7). Elektron fotogenerasi akan ditransfer ke rGO yang sangat konduktif untuk bereaksi dengan CO₂ atau O₂ yang memiliki dua pasangan elektron bebas untuk pembentukan ikatan π -elektron pada permukaan rGO. Dengan demikian, rekombinasi pasangan lubang elektron akan terhambat secara signifikan (An, dkk. 2014). Lebih lanjut, elektron yang hilang dari pita konduksi Cu₂O melalui rGO dapat mencegah fotoreduksi Cu₂O dan dengan demikian meningkatkan kemampuan fotostabilitas. Selain itu, rGO dapat melindungi oksidasi Cu₂O oleh air dan dapat mempertahankan tembaga dalam keadaan Cu (I).

4.2.4 Nanokomposit ZCS/rGO

Logam sulfida memiliki potensi yang bagus untuk aplikasi fotokatalis karena sifat elektrik dan optiknya yang menarik (Zhang and Guo 2013). CdS adalah fotokatalis sulfida yang paling banyak diteliti, tetapi penerapan CdS dibatasi oleh fotokorosi dan permintaan untuk kokatalis logam mulia (Zhu, et al. 2017). ZnS juga memiliki potensi yang baik untuk fotokatalis, namun celah pita yang lebar sulit untuk diaplikasikan di rentang cahaya tampak (Dong, et al. 2017). Untuk mengatasi keterbatasan ini, Madhusudan, dkk. (2019) telah berfokus pada Zn_xCd_{1-x}S yaitu larutan padat dengan struktur kristal yang sebanding CdS (tipe wurtzite) ZnS (tipe seng-blende) (Shao, et al. 2019). Katalis semikonduktor Zn_{0.5}Cd_{0.5}S menunjukkan respons cahaya tampak pada 560 nm, dengan celah pita 2,4 eV. Lebih menarik lagi sudut pita konduksi ZnS memberikan peningkatan dalam efektifitas pergerakan elektron hasil *photogeneration* ke permukaan luar katalis dan meningkatkan aktivitas fotokatalis.

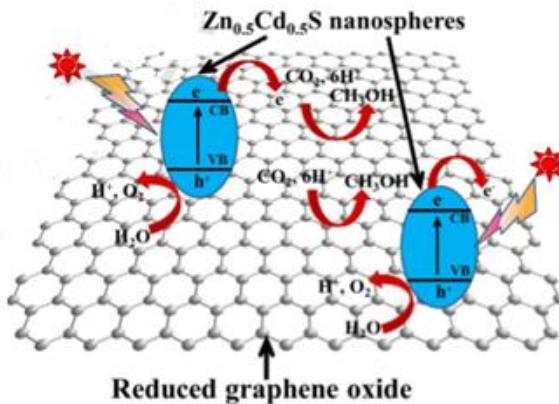
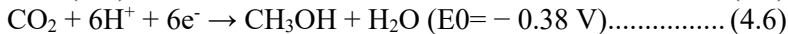
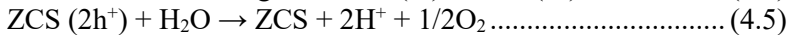
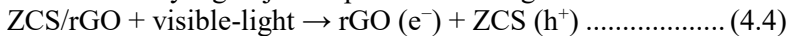
Hasil pengujian uv-vis menunjukkan peningkatan kemampuan penyerapan sinar tampak pada nanokomposit. Pada Gambar 4.40, sudut absorpsi sampel 5.0G-ZCS menunjukkan adanya *redshift* yang mengindikasikan bahwa rGO dapat membantu ZCS untuk menyerap cahaya di panjang gelombang yang lebih tinggi. Grafik nanokomposit juga menunjukkan kenaikan penyerapan cahaya tampak pada panjang gelombang 700-900 nm. Sehingga dengan penambahan beberapa rGO pada nanokomposit menyebabkan kenaikan tingkat penyerapan cahaya dan sifat katalis juga akan meningkat.

Reaksi fotoreduksi CO₂ dengan iradiasi cahaya tampak telah diujikan pada semua sampel yang sudah disiapkan dengan hasil pada Gambar 4.40. CH₃OH dideteksi sebagai hasil utama dan metana sebagai hasil sampingan. Dapat diamati penambahan rGO dapat meningkatkan laju pembentukan metanol dengan hasil tertinggi 1.96 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ dimana hampir 98 kali lebih besar dari ZCS murni. Akan tetapi penambahan rGO lebih lanjut dapat menurunkan laju pembentukan metanol, seperti pada penambahan rGO 5 wt% laju pembentukan metanol menurun menjadi 0.51 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$. Hal ini disebabkan akibat rGO yang berlebih dapat menghambat penyerapan cahaya oleh semikonduktor. Sebagai tambahan dalam penelitian tersebut juga menguji nanokomposit ZCS/GO dimana hasilnya jauh lebih rendah dibandingkan dengan nanokomposit ZCS/rGO. Hal ini menunjukkan bahwa pantulan cahaya pada sampel *graphene oxide*-ZCS lebih lemah dan semakin sedikit elektron yang dihasilkan di atas permukaan *graphene oxide* untuk fotoreduksi CO₂ menjadi metanol. Selain itu, peningkatan aktivitas fotokatalitik dapat dikaitkan dengan hasil kolektif dari beberapa aspek seperti luas permukaan yang tinggi, transfer muatan, dan pemisahan muatan yang memadai.

Mekanisme fotoreduksi CO₂ menjadi metanol dapat dibuat skema seperti pada gambar 4.43. Seperti yang sudah diketahui elektron harus memiliki potensial reduksi yang lebih negatif untuk mereduksi CO₂ menjadi CH₃OH, sedangkan *hole* harus memiliki potensial yang positif dan berada di level yang lebih tinggi untuk

mengoksidasi. Sehingga pada saat nanokomposit disinari cahaya, sinar tampak akan mengaktifkan nanopartikel untuk memisahkan muatan, menyebabkan elektron akan berpindah ke pita konduksi dan *hole* akan tetap pada pita valensi. Jika penyinaran dilakukan pada ZCS murni, pemisahan muatan tetap terjadi tetapi rekombinasi muatan akan terjadi secara instan. Sehingga laju pembentukan metanol akan terhambat. Akan tetapi, dengan adanya penambahan rGO pada nanokomposit menyebabkan elektron yang tereksitasi dapat berpindah pada permukaan *graphene*, untuk menghasilkan CH_3OH , dimana *graphene* berperan sebagai penerima dan pembawa elektron, sehingga dapat menghambat terjadinya rekombinasi elektron/hole

Reaksi yang terjadi dapat ditulis sebagai berikut :



Gambar 4. 43 Skema reaksi fotoreduksi CO_2 menjadi metanol pada nanokomposit ZCS/rGO (Madhasudan, 2019).

Tabel 4. 2 Hasil metanol dari setiap jurnal.

Fotokatalis	Energi Pita Celah (eV)	Luas Permukaan Spesifik (m ² g ⁻¹)	Hasil Metanol (μmolg ⁻¹ cath ⁻¹)	Tahun dan Penulis
GO	2.9–3.7	-	0.172	Hsu, dkk. 2012
TiO ₂ /rGO	-	80.18	2.0	Liu, dkk, 2016
	2.95	-	7.5	Zhang, dkk, 2018
	2.99	115.2	2.33	Olowoyo, dkk. 2019
ZnO/rGO	2.0	23.6863	87.72	Zhang, dkk, 2015
	2.5	-	4.57	(Li, et al. 2013) ³
CuO/rGO	1.6	116.6	51.16	Gusain, dkk., 2015
	1.3	-	-	Asregani, dkk., 2017
Cu ₂ O/rGO	-	-	4.15	Wang, dkk, 2013
	2.06	-	17,78	Liu, dkk. 2018
ZCS/rGO	2.33	25	1,96	Madhasu dan, dkk. 2019

Dari semikonduktor yang sudah dibahas pada review ini, dalam peningkatan sifat fotokatalik, rGO memiliki kinerja yang baik pada saat dikompositkan dengan CuO. Hal ini dapat dilihat pada energi celah terkecil yang didapat sebesar 1,3 eV, luas permukaan spesifik sebesar 116.6 m²g⁻¹ dan hasil metanol yang tinggi sebesar 51.16 μmolg⁻¹cath⁻¹. Akan tetapi laju pembentukan metanol tertinggi didapat dengan mengkompositkan rGO dengan ZnO dengan nilai sebesar 87.72 μmolg⁻¹cath⁻¹. Hal ini dapat dikaitkan dengan beberapa hal. Selain karena kecocokan antara semikonduktor ZnO dengan rGO, ada beberapa faktor yang dapat

mempengaruhi hasil reaksi yang tidak dibahas pada review jurnal ini. Pertama medium yang digunakan pada reaksi fotokatalis, hal ini mempengaruhi solubilitas CO_2 dalam medium. Kedua perbedaan sumber daya cahaya yang digunakan. Ketiga jumlah katalis yang digunakan pada setiap reaksi. Lebih lanjut, reaksi yang terjadi pada saat konversi CO_2 menjadi metanol atau bahan bakar lain bersifat saling kompetitif. Hal ini dapat menghasilkan metanol dengan nilai yang selalu berbeda pada setiap percobaan.

Meningkatnya aktivitas katalis sudah ditunjukkan dengan grafik pembentukan metanol yang naik. Akan tetapi, pada beberapa kasus menunjukkan saat penambahan rGO di atas komposisi tertentu, menghasilkan grafik yang turun. Hal ini dapat disebabkan karena rGO yang berlebih tidak menyatu dengan semikonduktor secara sempurna, sehingga dapat menghalangi cahaya untuk menembus dan mencapai permukaan semikonduktor untuk menghasilkan pasangan elektron/*hole* dan mengurangi efektifitas dari reaksi fotokatalis tersebut.

4.3 Kritik Jurnal

Dari jurnal-jurnal yang sudah dibahas di atas semua menunjukkan hasil yang luar biasa. Secara keseluruhan aktivitas fotokatalis dapat ditingkatkan oleh adanya rGO. RGO dalam nanokomposit memiliki peran sebagai pembawa dan transfer elektron. Setelah dilakukan pengujian beberapa faktor yang ditingkatkan berupa daya serap cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi, mengurangi aktivitas rekombinasi pasangan elektron dan menyediakan area aktif yang lebih besar untuk reaksi katalis.

Meskipun telah banyak dilakukan penelitian tentang fotokatalis berbasis rGO, penelitian ini masih memiliki area yang luas untuk lebih dikembangkan lagi seperti selektivitas dan banyaknya bahan bakar yang dihasilkan. Hal ini membutuhkan pengujian fotokatalis yang menunjang untuk setiap penelitian. Namun, dari beberapa jurnal yang telah direview ada beberapa yang perlu dilakukan pengujian lebih lengkap untuk menganalisis

peningkatan aktivitas fotokatalis seperti *uv-vis spectrophotometer* yang digunakan untuk menentukan energi celah, *photoluminescence spectroscopy* untuk menentukan aktivitas rekombinasi elektron/*hole* dan pengujian BET untuk menentukan luas permukaan spesifik dari sampel.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Setelah dilakukan review tentang pengaruh penambahan rGO terhadap semikonduktor TiO_2 , ZnO , *Cu-based* dan ZCS. Maka dapat diambil kesimpulan. Penambahan rGO dengan komposisi sekitar 5 sampai 10 wt% pada semikonduktor dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis dalam mereduksi CO_2 . Mekanisme rGO dalam meningkatkan aktivitas fotokatalis semikonduktor dapat melalui aspek sebagai berikut:

1. Penambahan rGO mampu meningkatkan kemampuan semikonduktor dalam menyerap sinar tampak dan mengurangi energi pita celah dengan nilai terendah 1.3 eV dari nanokomposit CuO/rGO .
2. Penambahan rGO mampu menambah luas permukaan spesifik dengan nilai tertinggi $116,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ dari nanokomposit CuO/rGO .
3. Penambahan rGO mampu mengurangi aktivitas rekombinasi elektron/*hole* pada saat reaksi fotokatalis terjadi dengan mentransfer elektron yang terbentuk ke area permukaan rGO.

Pada nanokomposit rGO/semikonduktor, dapat disimpulkan bahwa mengkompositkan rGO dengan CuO menghasilkan sifat yang lebih baik dibandingkan dengan mengkompositkan rGO bersama semikonduktor lainnya.

5.2 Saran

Meskipun telah banyak dilakukan penelitian tentang fotokatalis berbasis rGO, penelitian ini masih memiliki area yang luas untuk lebih dikembangkan lagi seperti selektivitas dan banyaknya bahan bakar yang dihasilkan. Menurut pendapat saya berikut merupakan hal yang perlu difokuskan pada penelitian tentang fotokatalis berbasis rGO

1. Penelitian yang dilakukan lebih beragam dalam menemukan metode sintesis nanokomposit yang lebih efektif, terjangkau dan ramah lingkungan.
2. Sumber cahaya yang digunakan lebih difokuskan pada sinar tampak karena ketersediaannya pada lingkungan lebih banyak.
3. Penelitian fotokatalis menggunakan nanokomposit CuO/rGO lebih lanjut sangat dianjurkan karena hasil yang sangat baik pada review ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Ghamdi, A.A., Low, J., Jaroniec, M., Wageh, S., dan Yu, J. 2017. "Heterojunction Photocatalysts." **Advanced Material** 1601694.
- Ameta, Rakshit & Ameta Suresh C. 2016. **Photocatalysis: Principles and Applications**. New York: CRC Press.
- An, X., Li, K., & Tang, J. 2014. "Cu₂O/reduced graphene oxide composites for the photocatalytic conversion of CO₂ ." **ChemSusChem** 1086–1093.
- Andrei, E.Y., Castro Neto, A., Guohong L.A., Luican, J.M.B. Lopes dos Santos, A.H., & Reina, J.K. 2010. "Observation of Van Hove Singularities in Twisted Graphene Layers." **Nature Physics** 6, 109–113.
- Asgerani, G.M., Darvishi, M., Yazdi, J.S. 2017. "Simple Microwave Irradiation Procedure for The Synthesis of CuO/Graphene Hybrid Composite with Significant Photocatalytic Enhancement ." **Surfaces and Interfaces** 69-73.
- Atkins, P., & de Paula, J. 2013. **Elements of Physical Chemistry**. Oxford: OUP Oxford.
- Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C. 2012 . " Graphene: Synthesis and Applications." **Materials Today** 15(3), 86–97.
- Azizighannad, S., Mitra, S. 2018. "Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties." **Sci Rep** 8: 10083.
- Bachmann, P.K., Bain, C.D., Bunshah, R.F., Edler, K.J., Hieber, K., Joyce, B.A., Miyazawa, S., Paul, B.D., Remmers, M., Strathmann, H., Sundgren, J.E., Thelen, A., Wahl, G., Walsh, F.C., & Wegner, G.,. 2014. "Thin Films." **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** 520.
- Bafaqeer, A, Tahir M, dan Amin NAS. 2018. "Synergistic effects of 2D/2D ZnV₂O₆/RGO nanosheets heterojunction for stable and high-performance photo-induced CO₂

- reduction to solar fuels.” **Chemical Engineering Journal** 2142.
- Balandin, A.A., Bao, W., Calizo, I., Ghosh, S., Lau, C.N., Miao, F., & Teweldebrhan, D.,. 2008. “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene.” **Nano Letters** 8 (3): 902–907.
- Bandara, J., & Yasomanee, J.P. 2008. “Multi-Electron Storage of Photoenergy Using Cu₂O–TiO₂ Thin Film Photocatalyst.” **Solar Energy Materials and Solar Cells** 348-352.
- Basile, A., & Dalena, F. 2017. **Methanol Science and Engineering**. Amsterdam: Elsevier.
- Basirun, W., Bhargava, S., Julkapli, N., Khalil, I., & Yehye, W.,. 2016. “Graphene–Gold Nanoparticles Hybrid—Synthesis, Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor.” **Materials** 9(6), 406.
- Bhaskar, K., & Sendilvelan, S. 2017. “Chemical and Experimental Analysis of Fumigation Process to Reduce Emission without Affecting the Performance of an Engine.” **Rasayan Journal** 111-116.
- Bhuyan, M.S.A., Bipasha, F.A., Hossain, S.S., Islam, M.M., & Uddin, M.N.,. 2016. “Synthesis of Graphene.” **International Nano Letters** 6(2), 65–83.
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Ferrari, A. C., Pellegrini, V., Ruoff, R. S., Stoller, M., Tozzini, V., & Yu, G.,. 2015. “Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems for Energy Conversion and Storage.” **Science** 1246501–1246501.
- Borkman, R.F., Phillips, S.R., dan Wilson, L.J.,. 1986. “Acrylamide and Iodide Fluorescence Quenching as a Structural Probe of Tryptophan Microenvironment in Bovine Lens Crystallins .” **Current Eye Research** 611-619.
- Bouhfid R., Jawaid M., & Qaiss, Abu el Kace,. 2018. **Functionalized Graphene Nanocomposites and Their**

Derivatives: Synthesis, Processing and Applications.

Amsterdam: Elsevier.

- Callister, W. D. 2007. **Materials Science and Engineering.** New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Chai, S.P., Mohamed, A.R., Ong, W.J., & Tan, L.L.,. 2013. "Reduced Graphene Oxide-TiO₂ Nanocomposite As A Promising Visible-Light-Active Photocatalyst for the Conversion of Carbon Dioxide." **Nanoscale Research Letters** 465-474.
- Chang, Y.C., Chen, K.H., Chen, L.C., Du, H.Y., Hsu, H.C., Lin, Y.C., Lin, Y.G., Shown, I., Tseng, C.A., Wang, C.H., & Wei, H.Y. 2013. "Graphene Oxide as A Promising Photocatalyst for CO₂ to Methanol Conversion." **Nanoscale.**
- Chen, H., Liang, T., Luan, C., & Xu, M. 2017. "Exploring oxygen in graphene chemical vapor deposition synthesis." **Nanoscale**, 9(11) 3719–3735.
- Cheng, H.M., Li, F., Ren, W., Wu, Z.S., Yin, L.C., & Zhou, G.,. 2012. "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage." **Nano Energy** 1(1) 107–131.
- Cheng, K. Y. 1997. "Molecular Beam Epitaxy Technology of III-V Compound Semiconductors for Optoelectronic Applications." **Materials Science** 1694-1695.
- Chinchen, G.C., Denny, P.J., Jennings, J.R., Spencer, M.S., & Waugh, K.C. 1988. "Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics." **Applied Catalysis** 1-65.
- Coleman, J.N. 2012. "Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene." **Account of Chemical Research** 14-22.
- Das S., & Sahoo, S. 2009. "Supersymmetric structure of fractional quantum Hall effect in graphene." **Indian Journal of Pure and Applied Physics** 47,186. .
- Dong, M., P. Zhou, C. Jiang, B. Cheng, dan J. Yu. 2017. "First-principles investigation of Cu doped ZnS with enhanced photocatalytic hydrogen production activity." **Chem. Phys. Lett.** 1-6.
-

-
- Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski, dan R. S Ruoff. 2010. **Chem. Soc. Rev** 229-240.
- Dubonos, S.V., Firsov, A.A., Geim, A.K., Grigorieva I.V., Jiang, D., Morozov, S.V., Novoselov K.S., & Zhang, Y. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films." **Science** 306.
- Dutta, S., Jana, J., Negishib Y., Pal, T., Ray, C., Sahoo, R., & Sarkar, S. 2015. "Biomolecule-Mediated CdS-TiO₂-Reduced Graphene Oxide Ternary Nanocomposites for Efficient Visible Light-Driven Photocatalysis." **Dalton Transaction** 193-201.
- Earnshaw, A., & Greenwood, N.N. 1997. **Chemistry of the Elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Eggleton, T., & Eggleton, R.A. 2013. **A Short Introduction to Climate Change**. Cambridge : Cambridge University Press.
- Flege, J.I., Sutter, E. A., & Sutter, P. W. 2008. "Epitaxial Graphene on Ruthenium." **Nature Materials**, 7(5) 406–411.
- Frank, I. W., McEuen, P. L., Tanenbaum, D. M., & Van Der Zande, A.M. 2007. "J. Vac." **Sci. Technol.B** 25 2558–2561.
- Gao, F., Liu, X.K., & Wang, F. 2019. "Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes." **Micro and Nano Technologies** 1-35.
- Giordano, M., Morse, D., & Ratti,S.,. 2007. "CO₂-Concentrating Mechanisms of The Potentially Toxic Dinoflagellate *Protoceratium Reticulatum* (Dinophyceae, Gonyaulacales)." **Journal of Phycology** 693-701.
- Goh, K. L., & Verma, D. 2019. "Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications." **Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives** 219–243.
- Gómez-Navarro, C., R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, dan K. Kern. 2007. "Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets." **Nano Lett** 7: 3499–3503.
-

-
- 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 : Environmental** 352-362.
- Habiba, K., Makarov, V.I., Morell, G., & Weiner, B.R.,. 2014. "Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis." **Manufacturing Nanostructures** 263-291.
- Harvey, C., & Gronewold, N. 2019. "CO₂ Emissions Will Break Another Record in 2019." **Scientific American**.
- Hone, J., Kysar, J.W., Lee, C., & Wei, X. 2008. "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene." **Science** 321-385.
- Hummers, W.S., dan R.E. Offerman. 1958. "Preparation of graphitic oxide." **J. Am. Chem. Soc.** 1339-1339.
- Inagaki, M., Kang, F., Konno, H., & Toyoda, M. 2014. "Graphene." Dalam **Advanced Materials Science and Engineering of Carbon**, oleh M., Kang, F., Konno, H., & Toyoda, M. Inagaki, 41-65. Elsevier.inc .
- Kajaste, R. , Hurme, M., & Oinas, P. 2018. "Methanol-Managing Greenhouse Gas Emissions in The Production Chain by Optimizing The Resource Base." **AIMS Energy** 6 1074-1102.
- Kamat, P.V. 2012. "Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. Acrriterion that Cannot be Ignored in Photocatalyst Design." **Journal of Physical Chemistry Letters**, Vol 3 663-672.
- Kaufman, D.G., & Franz, C.M. 1996. **Biosphere 2000 : Protecting Our Global Environment**. Dubuque: Kendall/Hunt Pub. Co.
- Khana, A.A., & Tahira, M. 2019. "Recent Advancements in Engineering Approach Towards Design of Photoreactors for Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to Renewable Fuels ." **Journal of CO₂ Utilization** 205-239.
-

-
- Kim, J.K., & Zheng, Q. 2015. **Graphene for Transparent Conductors**. New York: Springer Science & Business Media New York.
- Krishnamoorthy, K., R. Mohan, dan S.-J. Kim. 2011 . “Graphene oxide as a photocatalytic material.” **Appl. Phys. Lett** 244101.
- Kumar, Challa V., Pattammattel, Ajith. 2017. **Introduction to Graphene: Chemical and Biochemical Applications**. United State: Elsevier Inc.
- Kurniadi, Tedi. 2000 . “Studi Fotodegradasi dan Biodegradasi PET Beraditif Benzofenon Naftalen dan Kitin.” **FMIPA Univeritas Diponegoro**.
- Lancia, A., M. Prisciandaro, dan D. Musmarra. 2002. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition**. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Li, J., Li, Y., Lv, X., Wang, Y., & Zhang, H.,. 2010. “P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst.” **ACS Nano** 380–386.
- Li, Q., H. Meng, P. Zhou, Y. Zheng, J. Wang, J. Yu, dan J. Gong. 2013. “Zn_{1-x}Cd_xS solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H₂ production activity.” **ACS Catal.** 3 882-889.
- Li, X., Wang, Q., Wu, W., Zhao, Y., Chen, J., & Meng, H. 2013. “Green Synthesis and Photo-catalytic Performances for ZnO-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites.” **Journal of Colloid and Interface Science** 69-75.
- Li, Xueshan, Qian Wang, Yibo Zhao, Wei Wu, Jianfeng Chen, dan Hong Meng. 2013. “Green Synthesis and Photo-catalytic Performances for ZnO-Reduced .” **Journal of Colloid and Interface Science**.
- Liao, Y., Z. Hu, Q. Gu, and C. Xue. 2015. “Amine-Functionalized ZnO Nanosheets for Efficient CO₂ Capture and Photoreduction.” **Molecules**, Vol 20 18847– 18855.
-

-
- Liu, J., Li, X., He,X., Niu, Y., & Qi,J. 2016. “Photocatalytic Reduction of CO₂ Using TiO₂-Graphene Nanocomposites.” **Journal of Nanomaterials**.
- Liu, Jinghua, Niu,Yinghua, He,Xiong, Qi,Jingyao, and Xin Li. 2016. “Photocatalytic Reduction of CO₂ Using TiO₂-Graphene Nanocomposites.” **Journal of Nanomaterials** 1-5.
- Liu, S.H., Lu, J.S., & Yi, C.C. 2018. “Sustainable Recovery of CO₂ by Using Visible-Light-Responsive Crystal Cuprous Oxide/Reduced Graphene Oxide.” **Sustainability** 4145.
- Liu, Shou-Heng, Jun-Sheng Lu, dan and Yi-Chiun C. 2018. “Sustainable Recovery of CO₂ by Using Visible-Light-Responsive Crystal Cuprous Oxide/Reduced Graphene Oxide.” **Sustainability** 10: 4145-4158.
- Madhusudan, P., S., Al-Ghamdi, Cheng, B., Wageh, A.A. Yu, Y., Zhang, J.,. 2019. “Graphene-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S Nanocomposite with Enhanced Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction Activity .” **Applied Surface Science** 144683.
- Mujumdar, A.S., & Tsotsas, E. 2011. **Modern Drying Technology, Volume 3**. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Ola, O., M. M. Maroto-Valer, and S. Mackintosh. 2013. “Turning CO₂ into Valuable Chemicals.” **Energy Procedia, Vol 37** 6704–6709.
- Olowoyo, J. O., Oninla, V. O., Babalola, J. O., Kumar, M., Singh, B., Valdés, H., Vorontsov, A.V., Umesh,K. 2019. “Self-assembled reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposites: Synthesis, DFTB+ calculations, and enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to methanol.” **Carbon** 385-397.
- Penconi, M., F. Rossi, F. Ortica, F. Elisei, dan P.L. Gentili. 2017. “ Heterojunction p-n-p Cu₂O/S-TiO₂/CuO: Synthesis and application to photocatalytic conversion of CO₂ to methane.” **J. CO₂ Util** 91–96.
-

-
- Qi, Y., Rhim, S. H., Sun, G. F., Weinert, M., & Li, L. 2010. "Epitaxial Graphene on SiC(0001): More than Just Honeycombs." **Physical Review Letters** 105.
- Samsudin E.M., Hamid S.B.A. , Juan J.C. , Basirun, W.J., Kandjani, A.E. 2015. "Surface modification of mixed-phase hydrogenated TiO₂ and corresponding photocatalytic response." **Applied Surface Science** 883-896.
- 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.
- Shao, Z., T. Zeng, Y. He, D. Zhang, dan X. Pu. 2019. "A novel magnetically separable CoFe₂O₄/Cd_{0.9}Zn_{0.1}S photocatalyst with remarkably enhanced H₂ evolution activity under visible light irradiation." **Chem. Eng. J.** 485-495.
- Shehzad, N., K. Johari, T. Murugesan, dan M. Tahir. 2018. "Graphene Oxide as An Efficient Photocatalyst For Photocatalytic Reduction of CO₂ Into Solar Fuel." **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering** 4909-4918 .
- Sur, Ujjal Kumar. 2012. "Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science." **International Journal of Electrochemistry**, 12.
- Vale, A. 2007. "Methanol." **Medicine** 35 (12) 633.
- Varghese, O. K., M. Paulose, T. J. LaTempa, dan C. A. Grimes. 2009. "High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels." **Nano Lett** 731-737.
- Wang, A., Wu, W., Zhao, Y., Jianfeng, C., Li, X., & Meng, H., 2014. "Preparation and Characterizations of Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with High Photo-Catalytic Performances." **Powder Technology** 42-48.
-

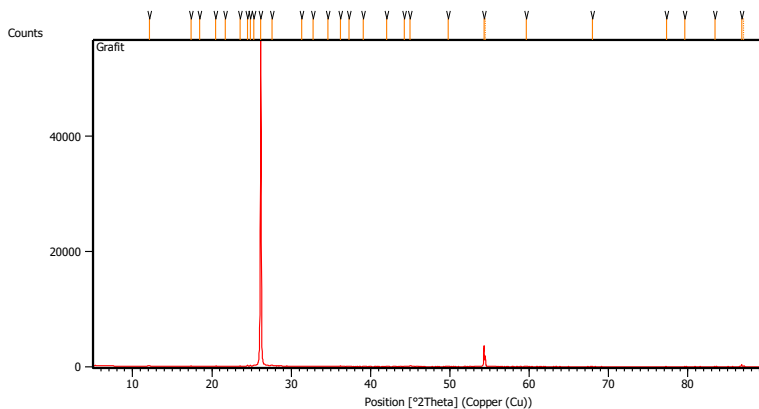
-
- Yasomanee, J.P., dan J. Bandara. 2008. "Multi-electron storage of photoenergy using $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ thin film photocatalyst." **Solar Energy Mater, Solar Cells** 92 348-352.
- Zhang, H., X. Lv, Y. Li, Y. Wang, dan J. Li. 2010. "P25-graphene composite as a high performance photocatalyst." **ACS Nano** 4 380-386.
- Zhang, K., dan L.J. Guo. 2013. "Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen ." **Catal. Sci. Technol** 1672-1690.
- Zhang, L., Huang, Y., Jiu, H., Lia, N., & Qi, G.,. 2015. "ZnO-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as Efficient Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO_2 ." **Ceramics International** 6256-6262.
- Zhang, Q., Chang, C.T., Chen, B.Y., Lin, C.F., & Ouyang, T. 2015. "Deciphering Visible Light Photoreductive Conversion of CO_2 to Formic Acid and Methanol Using Waste Prepared Material ." **Environmental Science & Technology** 49, 4, 2405–2417.
- Zhang, Q., Lin, C.-F. , Chen, B.-Y., Ouyang, T., and Chang, C.-T. 2015. "Deciphering visible light photoreductive conversion of CO_2 to formic acid and methanol using waste prepared material." **Environmental Science & Technology**, vol. 49, no. 4 2405–2417.
- Zhu, Z., J. Qin, M. Jiang, Z. Ding, dan Y. Hou. 2017. " Enhanced selective photocatalytic CO_2 reduction into CO over Ag/CdS nanocomposites under visible light." **Appl. Surf. Sci.** 572-579 .
- Zou, W., L. Zhang, L. Liu, X. Wang, J. Sun, S. Wu, Y. Deng, C. Tang, F. Gao, dan L. Dong. 2016. " Engineering the Cu_2O –reduced graphene oxide interface to enhance photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light." **Appl. Catal. B Environ** 495–503.
-

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

LAMPIRAN

Hasil Pengujian XRD

a. Grafit

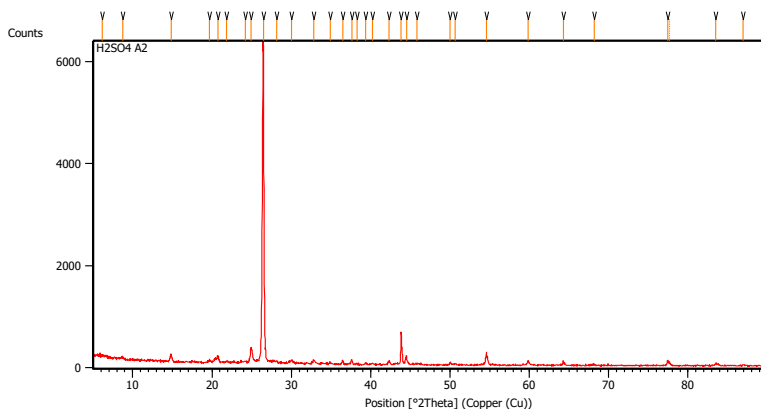


Peak List

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

Perhitungan pita celah metode plot Tauc

Contoh perhitungan pita celah pada nanokomposit CuO/rGO.

Diketahui: $\lambda = 209 \text{ nm}$
Absorbance = 1.51 au

Penyelesaian:

Untuk sumbu x dapat dihitung dari

$$\begin{aligned}
 \text{Energi} &= \frac{h \cdot c}{\lambda} \\
 &= \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{209 \text{ nm}} \\
 &= \frac{4.12 \cdot 10^{-15} \text{ eV s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{209 \text{ nm}} \\
 &= \frac{1240 \text{ eV nm}}{209 \text{ nm}} \\
 &= 5.933 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

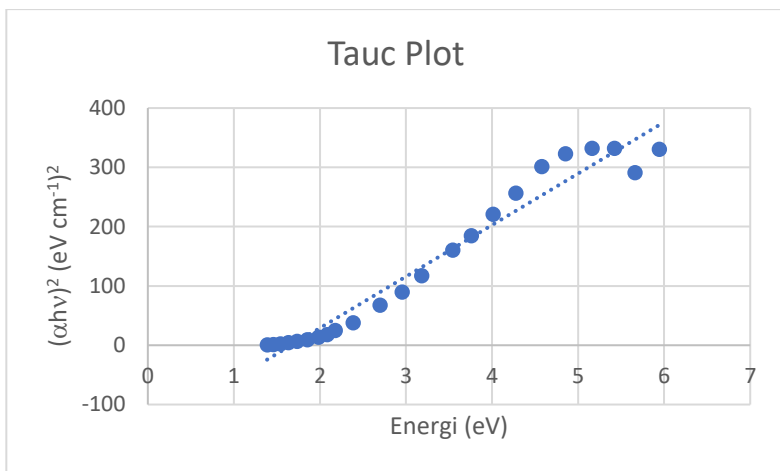
Sedangkan sumbu y dihitung dari

$$\begin{aligned}
 \alpha h\nu &= \left(\frac{2.303 \times \text{absorbance}}{\text{energi}} \right)^2 \\
 &= \left(\frac{2.303 \times 1.51}{5.933} \right)^2 \\
 &= 330.19
 \end{aligned}$$

Setelah dilakukan perhitungan pada semua panjang gelombang maka dapat dibentuk tabel seperti pada Tabel 1 kemudian diplot pada diagram kartesius dimana panjang gelombang sebagai sumbu X dan absorbance sebagai sumbu Y seperti pada Gambar 1.

Tabel 1. Perhitungan plot Tauc

Panjang Gelombang (nm)	Absorbance (au)	Energy (eV)	$(\alpha h\nu)^2$
209	1.51	5.943793	330.1941
219	1.49	5.658044	290.9227
229	1.66	5.421097	331.7129
240	1.74	5.16172	332.0321
256	1.82	4.852165	322.7847
271	1.87	4.577656	301.0003
290	1.85	4.275302	256.4002
309	1.82	4.010414	220.5059
330	1.78	3.757576	184.7664
350	1.76	3.542857	160.4051
390	1.68	3.179487	117.0184
420	1.58	2.952381	89.6708
460	1.50	2.695652	67.37555
520	1.27	2.384615	37.97393
570	1.12	2.175439	24.63873
595	1.00	2.084034	17.79065
625	0.91	1.983829	13.48932
670	0.81	1.850547	9.167746
715	0.72	1.734047	6.441464
760	0.64	1.631347	4.436077
805	0.47	1.540132	2.131776
850	0.32	1.458576	0.886553
895	0.19	1.385224	0.288469



Setelah didapatkan grafik pada Gambar 1. selanjutnya membentuk garis dari hasil ekstrapolasi. Sehingga didapat energi pita celah pada nanokomposit CuO/rGO sebesar 1.5 eV.

UCAPAN TERIMA KASIH

Sebagai penutup penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Fadel Omar sebagai *partner* tugas akhir penulis yang sudah membantu dan memberi semangat selama mengerjakan 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, adik dan teman-teman sekalian yang selalu mendukung serta memberikan doa selama penelitian Tugas Akhir dan penyusunan laporan.
4. 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 Aditya Baskoro Aji. Lahir dari pasangan Sukarno dengan Damai Tjahjani di Kabupaten Sukoharjo pada tanggal 10 Januari 1999. Penulis merupakan anak pertama pada dua bersaudara. Penulis menempuh Pendidikan formal di Sekolah Dasar Cemara Dua Surakarta, Sekolah Menengah Pertama Negeri 2 Surakarta, Sekolah Menengah Atas Negeri 2 Surakarta.

Kemudian penulis melanjutkan Pendidikan di Perguruan Tinggi Negeri tepatnya di Departemen Teknik material FTI-ITS pada tahun 2016 melalui jalur SBMPTN. Selama menjadi mahasiswa, penulis sempat menjadi staff Material Techno Club Departemen Teknik Material FTI-ITS 2017/2018. Penulis juga sempat menjadi Kepala Biro aplikasi terbarukan pada departemen keilmuan Mahasiswa Material dan Metalurgi Departemen Teknik Material FTI-ITS 2018/2019. Penulis juga sempat menjadi kepala departemen Research and Development Indocor pada tahun 2019. Penulis melaksanakan Kerja Praktik di PT. Bhirawa Steel tbk. selama kurang lebih dua bulan. Penulis mengakhiri studi S1-nya dengan mengambil bidang Material Inovatif khususnya material terbarukan yaitu *graphene*. Penulis dapat dihubungi melalui alamat *e-mail* dan nomor telepon: aditaji15@gmail.com dan 085899580354.