

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Tahun 2021 tercatat lebih dari 80% penggunaan energi berasal dari bahan bakar fosil dengan rincian 30,95% dari minyak bumi, 24,44% dari gas alam, dan 26,90% dari batu bara (Karakurt and Aydin, 2023). Ketergantungan terhadap bahan bakar ini dapat menyebabkan krisis lingkungan (Yao, Gao and Meng, 2021) karena emisi karbon yang dihasilkannya telah meningkatkan konsentrasi gas CO₂ di atmosfer. Gas ini merupakan salah satu gas rumah kaca yang berperan sebagai kontributor utama dari isu pemanasan global (Ghahramanifard, Rouhollahi and Fazlollahzadeh, 2018; Karakurt and Aydin, 2023). Karena gas CO₂ menyumbang hampir 76% emisi gas rumah kaca tahunan (Fareza *et al.*, 2022), oleh karena itu, permintaan untuk beralih dari bahan bakar fosil ke energi alternatif yang lebih ramah lingkungan menjadi sangat krusial. Hal ini dikarenakan peningkatan signifikan terhadap kebutuhan energi global, sementara dampak terhadap lingkungan semakin buruk (Marschall, 2021; Kumar *et al.*, 2022).

Salah satu kandidat bahan bakar alternatif dengan *zero carbon emission* adalah hidrogen, karena dapat memiliki densitas energi yang tinggi dan tersedia melimpah di alam, sehingga mengurangi ketergantungan pada bahan bakar fosil (Staffell *et al.*, 2019). Namun, 96% gas hidrogen yang diproduksi sekarang merupakan *grey hydrogen* yang berasal dari *steam methane reforming* dan gasifikasi batu bara, yang pada prosesnya akan menghasilkan gas CO₂ dalam jumlah yang besar. Oleh karena itu, perlu dilakukan proses produksi hidrogen yang hijau, di mana salah satu tekniknya adalah elektrolisis air. Teknik ini telah diandalkan selama berabad-abad, dan pada praktiknya dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu elektrokimia dan fotoelektrokimia (PEC). PEC memanfaatkan energi matahari melalui material semikonduktor (Yao, Gao and Meng, 2021; Lyu *et al.*, 2022; Hassan *et al.*, 2024; Mishra *et al.*, 2024; Mohd Raub *et al.*, 2024)

. Rancangan perangkat PEC umumnya terdiri dari tiga elektroda, yaitu material semikonduktor sebagai *working electrode*, sebuah *reference electrode* dan sebuah *counter electrode* yang berada di dalam larutan elektrolit (Fareza *et al.*, 2022). Proses elektrokimia ini melibatkan fotoelektroda semikonduktor yang dapat menyerap sinar matahari kemudian mengubah energi kimia melalui reaksi elektrokimia sehingga dapat memisahkan molekul hidrogen melalui reaksi reduksi air (Chen *et al.*, 2022; Aslam *et al.*, 2024; Gacha *et al.*, 2024; Mohd Raub *et al.*, 2024). Secara garis besar, ada dua reaksi setengah sel yang terpisah pada proses PEC *water splitting* yaitu reaksi oksidasi air atau *oxygen evolution reaction* (OER) dan reaksi reduksi air atau *hydrogen evolution reaction* (HER) (Fareza *et al.*, 2022). Seiring berkembangnya sistem PEC *water splitting*, penelitian material fotoelektroda berefisiensi tinggi dalam pemisahan air diberi perhatian besar seperti Co, Co-Pi, IrO₃, TiO₂, CuO, ZnO, WO₃, BiVO₄ dan Fe₂O₃ (Noh *et al.*, 2013; Xu, Chatzidakis and Norby, 2017; Liu *et al.*, 2019; Jakubow-Piotrowska, Witkowski and Augustynski, 2022; Pratomo *et al.*, 2023; Sui and Gu, 2024).

Semikonduktor ZnO merupakan salah satu material yang digunakan sebagai fotoanoda PEC *water splitting*, karena posisi *band gap* lebar (3,37 eV) dapat meningkatkan efisiensi pemisahan lubang muatan (X. Wang *et al.*, 2021). Selain itu, ZnO memiliki kelebihan seperti energi pengikatan eksiton tinggi 60 meV, stabilitas elektrokimianya yang tinggi, mobilitas elektronnya yang tinggi, biayanya yang rendah, dan sifatnya yang tidak beracun (Nouasria *et al.*, 2021; Pratomo *et al.*, 2023; Bakry *et al.*, 2024). ZnO memiliki berbagai macam bentuk morfologi nanostruktur, mulai dari *nanowires* hingga *nanobelts* dan *nanoflowers* (Zhang, 2011). Di antara bentuk tersebut, *nanorod* ZnO satu dimensi dengan struktur kristal *wurtzite* telah menarik banyak perhatian karena karakteristik elektronik dan mekaniknya yang unggul (Chalanger *et al.*, 2021; Raub *et al.*, 2024). Morfologi *nanorod* menawarkan berbagai keunggulan, seperti peningkatan penyerapan cahaya, kualitas kristal yang tinggi, serta morfologi yang dapat dikontrol dengan baik (Raub *et al.*, 2024). Lalu *nanorod* menyediakan jalur langsung dan terarah dari daerah fotoaktif ke ‘kolektor arus’ sehingga

meminimalisir rekombinasi (Maity *et al.*, 2021). Meskipun koefisien rekombinasinya tinggi, *nanorod* lebih stabil dibanding *nanowire* yang rentan fotokorosi (Daulbayev *et al.*, 2020). Oleh karena itu, nanostruktur ZnO berdimensi satu (1D) menjadi salah satu bentuk yang paling banyak dimanfaatkan dibandingkan struktur berdimensi lainnya, karena proses sintesisnya yang relatif sederhana serta performanya yang baik dalam berbagai aplikasi elektronik (Aspoukeh, Barzinjy and Hamad, 2022).

Ada beberapa metode sintesis ZnO *nanorods* yaitu metode hidrotermal (M. Wang *et al.*, 2021), metode sol-gel (Kao, Chen and Young, 2010), metode *spin-coating* (Lo and Rodri, 2021), metode elektrodeposisi (X. Wang *et al.*, 2021), dan metode *chemical bath deposition* (Chalangar *et al.*, 2021). Di antara beberapa metode tersebut, metode elektrodeposisi merupakan metode tepat untuk sintesis ZnO NRs karena menawarkan kontrol yang presisi terhadap proses pertumbuhan, sehingga memungkinkan penyesuaian sifat *nanorod* seperti ukuran, kepadatan, dan orientasinya. Selain itu, teknik ini memiliki keunggulan dalam hal skalabilitas, efisiensi biaya, serta kompatibilitas dengan berbagai jenis substrat karena dapat dijalankan pada suhu rendah (Hssi *et al.*, 2020; Bakry *et al.*, 2024). Hal ini memungkinkan terbentuknya film yang sangat kristalin langsung setelah proses pengendapan, tanpa perlu proses *annealing* dan tanpa membentuk fase sekunder (Hssi *et al.*, 2020). Alur penelitian ini memakai dua tahap metode elektrodeposisi, pada tahap pertama untuk pertumbuhan *seed layer* lalu tahap kedua untuk pertumbuhan NRs. Dengan adanya *seed layer* ZnO pada proses deposisi tahap pertama dapat memberikan pengaruh yang signifikan terhadap pertumbuhan ZnO pada tahap selanjutnya (Gao *et al.*, 2007).

Beberapa penelitian terdahulu telah membuktikan adanya efek dari *seed layer* pada pertumbuhan ZnO *nanorods* (NRs). Misalnya, Hssi *et al.*, (2020) menunjukkan bahwa *seed layer* dideposisi elektrokimia dengan potensial -1,3 V vs SCE selama 60 detik memiliki kristalinitas yang baik, kepadatan tinggi dan NR berorientasi sumbu-c dan respons PEC yang bagus (0,25 mA/cm²) (Hssi *et al.*, 2020). Lalu selanjutnya, Bouzerara *et al.* (2025) menyatakan bahwa ketebalan dari

seed layer ZnO NRs (25 nm-100 nm) dapat memengaruhi karakteristik morfologi dan performa PEC. Hal ini didukung oleh penelitian Sarac *et al.* (2021) di mana saat mereka meningkatkan durasi pelapisan *seed layer* dari 25 menjadi 50 detik, diameter ZnO NRs menjadi lebih kecil. Mereka juga melaporkan bahwa permukaan yang paling rapat, dengan arah tegak lurus yang baik dan ukuran batang yang seragam, diperoleh pada waktu pelapisan *seed layer* selama 50 detik, sehingga dapat disimpulkan bahwa ukuran kristalit rata-rata ZnO dipengaruhi oleh waktu deposisi *seed layer*.

Selain pengaruh waktu *seed layer*, waktu deposisi ZnO NRs juga berpengaruh, seperti yang dilaporkan oleh X. Wang *et al.* (2021) yaitu saat waktu deposisi mencapai 30 menit, diameter *nanorod* mencapai maksimum yaitu sekitar 0,2 μm . Ukuran *nanorod* yang besar ini memberikan luas permukaan spesifik yang lebih besar dan kemampuan efisiensi katalitik yang lebih tinggi. Namun, saat mereka memperpanjang durasinya menjadi 45 menit, diameter *nanorod* menjadi lebih kecil dan melekat. Hal ini menandakan bahwa durasi penumbuhan *seed layer* dan deposisi memengaruhi morfologi dan performa fotokatalitik dari ZnO, yang akan berpengaruh juga pada mekanisme pemisahan dan transfer muatan di antarmuka elektroda/elektrolit pada aplikasi PEC *water splitting*. Namun penelitian berkaitan dengan pengaruh konsentrasi prekursor belum dilaporkan.

Oleh karena itu, penelitian ini berfokus pada sintesis ZnO NRs dari larutan elektrolit seng nitrat memakai prosedur elektrodposisi dua tahap, yaitu penumbuhan *seed layer* dan pelapisan ZnO. Selain itu, penelitian ini juga akan mengamati pengaruh durasi deposisi penumbuhan *nanorod* terhadap sifat struktural, morfologi, dan optik melalui karakterisasi *scanning electron microscopy* (SEM), difraksi sinar-X (XRD), dan spektrofotometer UV-Vis. Kemudian, material tersebut akan melewati uji parameter elektrokimia untuk menilai performa PEC dengan metode *linear sweep voltammetry* (LSV), menilai respons arus gelap-terang dengan metode LSV juga, dan menganalisis interaksi transfer muatan di antarmuka dengan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS).

1.2. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kinerja fotoelektrokimia pada *nanorods* ZnO yang disintesis dengan dua tahap elektrodeposisi

1.3. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjelaskan bagaimana kinerja fotoelektrokimia pada *nanorods* ZnO yang disintesis dengan dua tahap elektrodeposisi

