



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**Pengujian Kinerja Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> Untuk Produksi  
Hidrogen Dari Air**

**SKRIPSI**

**SIRHAN BEY  
0405060601**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JULI 2009**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**Pengujian Kinerja Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> Untuk Produksi  
Hidrogen Dari Air**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik**

**SIRHAN BEY  
0405060601**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JULI 2009**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

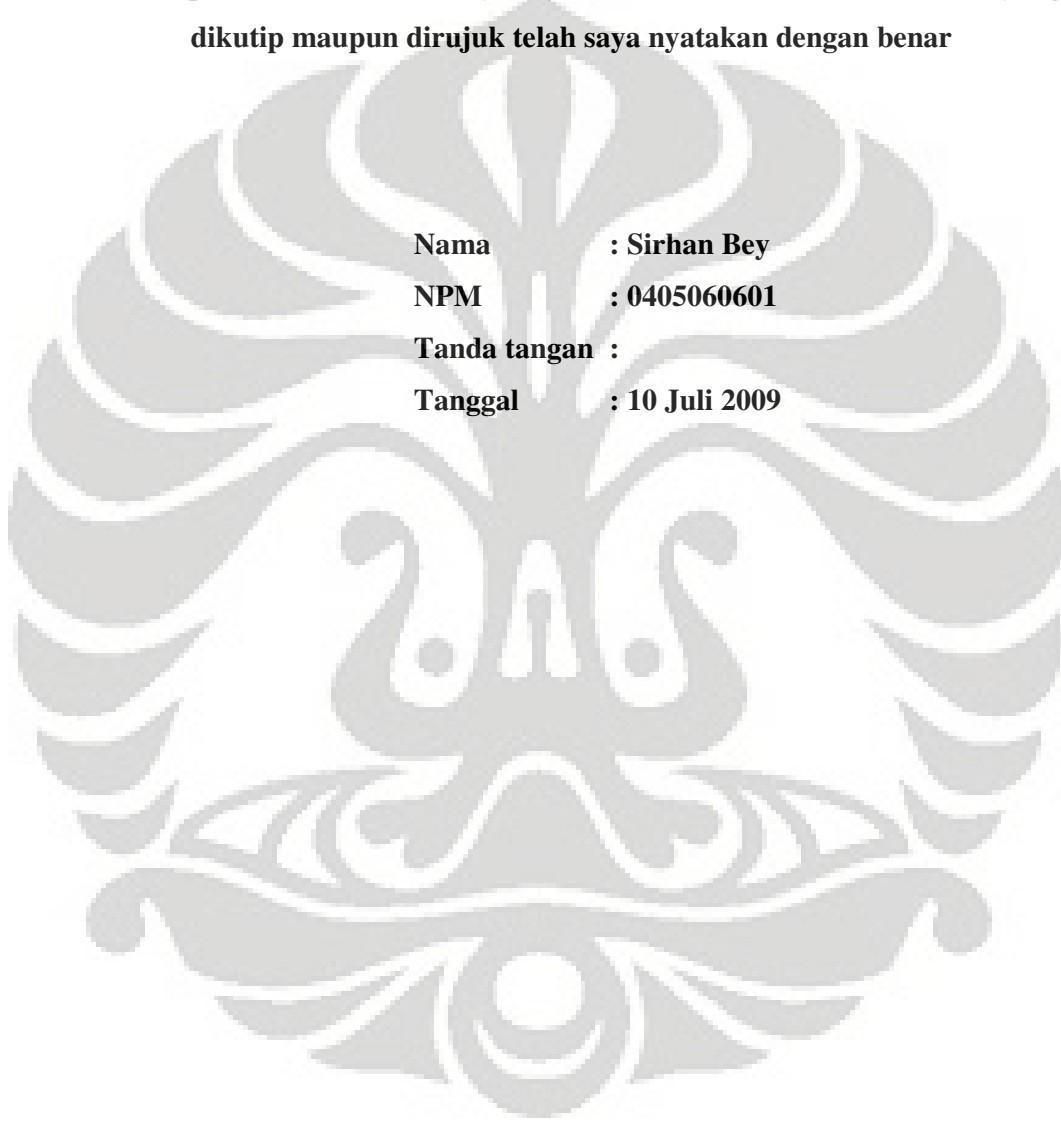
**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar**

**Nama : Sirhan Bey**

**NPM : 0405060601**

**Tanda tangan :**

**Tanggal : 10 Juli 2009**



## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Sirhan Bey  
NPM : 0405060601  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul Skripsi : Pengujian Kinerja Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> Untuk  
Produksi Hidrogen Dari Air

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ir. Slamet, MT. (.....)

Penguji : Ir. Sukirno, M.Eng. (.....)

Penguji : Ir. Bambang Heru S., MT. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 10 Juli 2009

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmat-Nya saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi dengan judul **“Penguji-an Kinerja Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> Untuk Produksi Hidrogen Dari Air”** ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Saya menyadari bahwa sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Dalam kesempatan ini saya ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Dr. Ir. Slamet, MT selaku pembimbing skripsi yang telah memberikan bimbingan dan arahan selama proses penyusunan.
2. Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI
3. Ir. Dianursanti, MT. selaku pembimbing akademik.
4. Ibu Indar Kustiningsih, MT sebagai rekan kerja yang sudah banyak sekali membantu dalam pencarian sumber-sumber dan penopang dana penelitian.
5. Kang Jajat, Mang Ijal, dan Mas Eko sebagai teknisi laboratorium yang telah banyak membantu saya secara teknis.
6. Orang tua dan keluarga yang mendukung secara materil dan moril dalam proses penulisan skripsi.
7. Saudara Dickson, Mbak Latifa, Suryo, Dinda, Ibad, dan Renda yang telah banyak memberi dorongan dan semangat dalam penyelesaian seminar ini.
8. Rekan-rekan mahasiswa Departemen Teknik Kimia angkatan 2005 atas semua kerjasamanya.

Dan akhirnya penulis berharap agar skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca untuk memajukan ilmu pengetahuan Indonesia.

Depok, Juli 2009

Sirhan Bey

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Sirhan Bey  
NPM : 0405060601  
Program Studi : Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Teknik  
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**“Pengujian Kinerja Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> Untuk Produksi Hidrogen Dari Air”**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak bebas Royalti Noneklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 10 Juli 2009

Yang menyatakan

(Sirhan Bey)



## ABSTRAK

Nama : Sirhan Bey  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul : Pengujian Kinerja Fotokatalis Berbasis TiO<sub>2</sub> Untuk Produksi Hidrogen Dari Air

Proses fotokatalisis merupakan salah satu metode yang banyak digunakan dalam aplikasi *water splitting* untuk produksi hidrogen. Tujuan penelitian adalah untuk menguji kinerja fotokatalis berbasis TiO<sub>2</sub> untuk produksi hidrogen dari air. Tahapan penelitian yang dilakukan adalah membuat fotoreaktor, menguji kebocoran fotoreaktor, dan melakukan uji kinerja katalis berbasis TiO<sub>2</sub> dalam produksi hidrogen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan *sacrificial agent* metanol menghasilkan jumlah hidrogen lebih tinggi dibandingkan etanol, yaitu 90 μmol untuk metanol dan 70 μmol untuk etanol. Peningkatan jumlah hidrogen hingga 4 kali terjadi ketika katalis TiO<sub>2</sub> didopan oleh logam Pt. Katalis TiO<sub>2</sub> menjadi reaktif pada iradiasi sinar tampak setelah didopan dengan nitrogen. Katalis TiO<sub>2</sub> yang disintesis dari proses kombinasi sonikasi dengan hidrotermal meningkatkan produksi hidrogen hingga 2 kali dibandingkan dengan katalis TiO<sub>2</sub> *nanotube* tanpa sonikasi. Uji kinerja fotokatalis dianalisa dengan menggunakan kromatografi gas.

Kata kunci:

Fotokatalis, TiO<sub>2</sub>, hidrogen, *sacrificial agent*, sonikasi, *hydrothermal*



## ABSTRACT

Name : Sirhan Bey  
Study Program: Chemical Engineering  
Title : Performance Test of TiO<sub>2</sub> Based Photocatalysts For Hidrogen Production From Water

Photocatalytic process is one of the method used in water splitting for hydrogen production. The main objective of this research is to test the performance of TiO<sub>2</sub> based photocatalysts for hydrogen production from water. Three steps done in this research were making a photoreactor, leak testing of the reactor, and testing the TiO<sub>2</sub> based photocatalysts performance. The results show that the use of methanol as a sacrificial agent produces more hydrogen than the use of ethanol, which are 90 μmol for methanol and 70 μmol for ethanol. Hydrogen production is 4 times higher when TiO<sub>2</sub> is doped with Pt. TiO<sub>2</sub> doped with nitrogen becomes reactive under visible light irradiation. TiO<sub>2</sub> catalyst synthesized from sonication and hydrothermal combined processes increases hydrogen production up to 2 times compared with using TiO<sub>2</sub> *nanotube* without sonication process. Performance test of photocatalyst was done with a photoreactor analyzed with a gas chromatograph.

Keywords:  
Photocatalyst, TiO<sub>2</sub>, hydrogen, sacrificial agents, sonication, hydrothermal





## DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....	ii
HALAMAN PENGESAHAN .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI .....	v
ABSTRAK .....	vi
ABSTRACT .....	vii
DAFTAR ISI .....	viii
DAFTAR GAMBAR .....	x
DAFTAR TABEL .....	xii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah .....	3
1.5 Sistematika Penulisan .....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	5
2.1 Prinsip Dasar Fotokatalisis.....	5
2.2 Proses Fotokatalisis pada Bahan Semikonduktor.....	6
2.3 Aplikasi Fotokatalisis dalam <i>Water-Splitting</i> .....	9
2.3.1 Tinjauan Aspek Termodinamika.....	10
2.3.2 Tinjauan Aspek Kinetika.....	12
2.4 Perkembangan <i>Water-Splitting</i> dengan UV dan Sinar Tampak. ....	12
2.5 Fotokatalis Semikonduktor $\text{TiO}_2$ dalam Aplikasi <i>Water-Splitting</i> .....	14
2.6 Penambahan Senyawa Kimia pada Reaksi .....	17
2.6.1 Penambahan <i>Sacrificial Agent</i> .....	17
2.6.2 Penggunaan Garam Karbonat .....	18
2.6.3 Penggunaan Iodida.....	18
2.7 Uji Kinerja Fotokatalis.....	19



2.8	Penelusuran Paten.....	19
BAB III METODE PENELITIAN .....		20
3.1	Diagram Alir Penelitian .....	20
3.2	Peralatan Penelitian .....	20
3.2.1	Peralatan Uji Kinerja Fotokatalis.....	20
3.2.2	Peralatan Analisa Produk .....	21
3.3	Bahan Penelitian.....	21
3.4	Variabel Penelitian.....	21
3.4.1	Variabel Bebas.....	21
3.4.2	Variabel Terikat .....	21
3.5	Prosedur Percobaan .....	21
3.5.1	Pembuatan Fotoreaktor.....	21
3.5.2	Pengujian Kinerja Fotokatalis.....	23
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		24
4.1	Uji Blanko .....	24
4.2	Pengaruh Jenis <i>Sacrificial Agent</i> .....	25
4.3	Pengaruh Volume Metanol yang Digunakan .....	27
4.4	Pengaruh Sumber Energi Foton.....	29
4.5	Pengaruh Morfologi TiO <sub>2</sub> dan Suhu Kalsinasi.....	29
4.6	Pengaruh Dopan Nitrogen.....	33
4.7	Pengaruh Penggunaan Dopan Pt .....	36
4.8	Pengaruh Proses Sonifikasi terhadap Keaktifan Fotokatalis.....	38
4.9	Pengaruh Metode <i>Hydrothermal Post-Treatment</i> .....	38
BAB V KESIMPULAN.....		41
DAFTAR PUSTAKA .....		42
LAMPIRAN		



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Gambar daerah energi pada semikonduktor (Licciulli, 2002) ...	6
Gambar 2.2	Posisi energi potensial beberapa semikonduktor dalam kontak dengan elektrolit pada pH =1 (Linsebigler et al., 1995) .....	7
Gambar 2.3	Skema proses fotoeksitasi pada aplikasi <i>water-splitting</i> (Aroutiounian, 2005) .....	9
Gambar 2.4	<i>Band Gap</i> minimal untuk <i>water-splitting</i> (Turner, 2004).....	11
Gambar 2.5	Struktur kristal <i>anatase</i> TiO <sub>2</sub> (Licciulli, 2002) .....	15
Gambar 2.6	Struktur kristal <i>rutile</i> TiO <sub>2</sub> (Licciulli, 2002).....	15
Gambar 2.7	Mekanisme Water-Splitting oleh TiO <sub>2</sub> .....	16
Gambar 2.8	Reaktor Fotolitik (US Patent, 1984) .....	19
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian .....	20
Gambar 3.2	Perancangan dan konstruksi reaktor: (a) skema reaktor; (b) foto reaktor.....	22
Gambar 3.3	Diagram alir uji kinerja fotokatalis.....	23
Gambar 4.1	Hasil Uji Blanko .....	25
Gambar 4.2	Pengaruh penggunaan <i>sacrificial agent</i> pada reaksi: produksi hidrogen dengan menggunakan metanol dan etanol; (V <sub>air</sub> = 500 ml, Katalis = 0.5 gr TiO <sub>2</sub> -P25, dan V <sub>SA</sub> = 10 ml).....	26
Gambar 4.3	Pengaruh volume <i>sacrificial agent</i> pada produksi hidrogen dalam (V <sub>air</sub> = 500 ml, Katalis = 0.5 gr TiO <sub>2</sub> -P25, dan iradiasi = sinar UV) .....	28
Gambar 4.4	Pengaruh jenis iradiasi pada produksi hidrogen (V <sub>air</sub> = 500 ml, Katalis = 0.5 gr TiO <sub>2</sub> -P25, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml) .....	29
Gambar 4.5	Pengaruh morfologi <i>nanotubes</i> TiO <sub>2</sub> pada produksi hidrogen (V <sub>air</sub> = 500 ml, Katalis = 0.5 gr, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml, iradiasi = sinar UV) .....	30



Gambar 4.6	Pengaruh suhu kalsinasi pada N- TiO <sub>2</sub> <i>nanotubes</i> terhadap produksi hidrogen (Vair = 500 ml, V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml, iradiasi = sinar tampak).....	31
Gambar 4.7	Hasil karakterisasi XRD untuk sampel <i>nanotubes</i> sebelum dikalsinasi, kalsinasi 400°C, dan 500°C.....	32
Gambar 4.8	Pengaruh dopan nitrogen pada TiO <sub>2</sub> <i>nanotubes</i> terhadap produksi hidrogen (Vair = 500 ml, Katalis = 0.5 gr, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml, iradiasi = sinar tampak).....	34
Gambar 4.9	Hasil Karakterisasi DRS Produk tanpa Dopan dan dengan Dopan N; keduanya berupa TiO <sub>2</sub> <i>nanotubes</i> dengan kalsinasi 500°C .....	35
Gambar 4.10	Pengaruh dopan logam mulia Pt pada produksi hidrogen menggunakan katalis TiO <sub>2</sub> degussa P25 dan TiO <sub>2</sub> <i>nanotubes</i> (Vair = 500 ml, Katalis = 0.5 gr, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml, iradiasi = sinar UV) .....	36
Gambar 4.11	Pengaruh logam Pt pada iradiasi sinar tampak untuk produksi hidrogen (Vair = 500 ml, Katalis = 0.5 gr, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml, iradiasi = sinar tampak).....	37
Gambar 4.12	Pengaruh sonikasi pada produksi hidrogen (Vair = 500 ml, Katalis = 0.5 gr, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 ml, iradiasi = sinar UV) .....	38
Gambar 4.13	Pengaruh metode <i>hydrothermal post-treatment</i> pada produksi hidrogen (Vair = 500 mL, Katalis = 0.5 g, dan V <sub>SA</sub> = metanol 10 mL, iradiasi = sinar tampak).....	39
Gambar 4.14	Hasil karakterisasi XRD untuk sampel <i>nanotubes</i> kalsinasi 400°C, 500°C (impregnasi dopan 36 jam), dan sampel <i>hydrothermal post-treatment</i> . (Hidrotermal 12 jam + sonikasi 15' pada suhu 130°C.).....	40



## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Ukuran Kristal Produk <i>Nanotubes</i> Tanpa (/sebelum) Kalsinasi, Kalsinasi 400°C, dan 500°C.....	33
-----------	--	----



# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Seiring bertambahnya populasi penduduk di dunia, kebutuhan akan energi bahan bakar pun semakin meningkat. Hampir seluruh aspek dalam kehidupan manusia membutuhkan energi bahan bakar, dari masalah perindustrian hingga transportasi. Namun, yang menjadi permasalahan adalah bahwa mayoritas kebutuhan energi bahan bakar sangat bergantung kepada minyak bumi yang merupakan sumber energi tidak ramah lingkungan dan tidak terbarukan, di mana suatu saat akan habis. Maka muncul pemikiran-pemikiran untuk mencari sumber energi alternatif baru yang tidak hanya ramah lingkungan, tapi juga terbarukan. Salah satu alternatifnya adalah hidrogen yang bersumber dari molekul air dengan proses pemecahan molekulnya.

Setelah penelitian yang dilakukan Fujishima dan Honda pada tahun 1972, banyak cara telah dikembangkan untuk memecah molekul air untuk menghasilkan hidrogen, seperti fotoelektrokimia, ataupun dengan menggunakan metode fotokatalitik dengan semikonduktor. Akan tetapi, metode fotoelektrokimia dan segala pengembangannya dianggap terlalu sulit dan mahal untuk dikonstruksi, sehingga biaya yang dibutuhkan akan lebih besar daripada nilai produk  $H_2$  yang dihasilkan (Fujishima et al., 2007). Oleh sebab itu, untuk aplikasi produksi hidrogen dari air ini, metode fotokatalitik lebih disukai.

Diantara berbagai semikonduktor fotokatalitik,  $TiO_2$  merupakan semikonduktor yang memiliki berbagai keunggulan, terutama untuk aplikasi produksi hidrogen dari air ini (Radecka M, 2008). Keunggulannya antara lain, memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif rendah. Disamping itu,  $TiO_2$  juga memenuhi persyaratan khusus untuk *water-splitting*, yaitu posisi pita konduksi dan pita valensi tertentu agar dapat terjadi pembentukan hidrogen dan oksigen dari air.

Namun,  $\text{TiO}_2$  yang beredar di pasaran memiliki kekurangan, yaitu efisiensinya yang rendah dalam menyerap energi foton ketika digunakan di bawah sinar tampak. Oleh sebab itu, salah satu cara yang dapat digunakan ialah dengan penambahan dopan ke dalam struktur kristal  $\text{TiO}_2$ . Di antara berbagai macam dopan, dopan nitrogen telah dilaporkan merupakan yang paling efektif untuk dapat meningkatkan respon fotokatalis  $\text{TiO}_2$  terhadap energi foton dari sinar tampak (Asahi et al., 2001).

Selanjutnya, penggunaan  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk partikel menyebabkan performanya dalam berbagai aplikasi bergantung pada ukuran dan morfologi dari partikel tersebut. Oleh karena itu, pengaturan terhadap ukuran dan bentuk dari partikel tersebut akan memainkan peranan yang penting dalam aktivitas fotokatalisis dari  $\text{TiO}_2$  (Yuan & Su, 2004). Secara umum, semakin kecil ukuran partikel, hingga ke skala nano, dan semakin memadainya morfologi, akan membuat semakin besarnya luas permukaan yang aktif untuk bereaksi, sehingga akan semakin baik pula kinerja dari fotokatalis.

Produksi hidrogen juga dapat ditingkatkan dengan menggunakan *sacrificial agent* yang berfungsi diantaranya untuk mengurangi terjadinya rekombinasi elektron dan *hole* yang terbentuk dan untuk mengurangi terjadinya reaksi balik oksigen dan hidrogen yang terbentuk. Terdapat dua jenis *sacrificial agent* yaitu senyawa organik dan ion anorganik. Metanol merupakan *sacrificial agent* yang terbaik untuk jenis senyawa organik (Galińska and Walendziewski, 2005).

## 1.2 Rumusan Masalah

Kinerja fotokatalis  $\text{TiO}_2$  pada produksi hidrogen secara fotokatalitik masih rendah. Hal ini disebabkan karena masih besarnya rekombinasi elektron dan hole yang terbentuk, serta besarnya reaksi balik antara oksigen dan hidrogen yang dihasilkan selama proses berlangsung, sehingga dilakukan variasi penambahan *sacrificial agent* pada reaksi. Selain itu  $\text{TiO}_2$  kurang responsif terhadap sinar tampak. Hal inilah yang mendasari pemodifikasian katalis  $\text{TiO}_2$  agar dapat bekerja dalam rentang sinar tampak dengan penambahan dopan nitrogen.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari dilakukannya penelitian ini antara lain:

1. Menentukan pengaruh penambahan dopan nitrogen dan Pt untuk peningkatan efisiensi produksi hidrogen, baik dengan iradiasi sinar UV maupun sinar tampak.
2. Mendapatkan jenis dan konsentrasi *sacrificial agent* yang paling efektif dalam produksi hidrogen.
3. Menentukan pengaruh morfologi katalis  $\text{TiO}_2$  terhadap kinerjanya dalam memproduksi  $\text{H}_2$ .

### 1.4 Batasan Masalah

Berikut ini adalah penjabaran ruang lingkup penelitian ini:

1. Fotokatalis yang digunakan meliputi:  $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  *nanotube*, Pt- $\text{TiO}_2$  P25, Pt/N- $\text{TiO}_2$  *nanotube*, N-  $\text{TiO}_2$  *nanotube*. Fotokatalis yang digunakan dibuat oleh tim peneliti lain.
2. *Sacrificial agents* yang digunakan adalah metanol dan etanol.
3. Pada penelitian ini tidak dilakukan karakterisasi katalis.

### 1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam skripsi ini dilakukan dengan membagi tulisan menjadi lima bab, yaitu:

#### BAB I: PENDAHULUAN

Bab ini berisi latar belakang penelitian dan penulisan, perumusan masalah yang dibahas, tujuan dilakukannya penelitian, batasan masalah, serta sistematika penulisan.

#### BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tentang prinsip dasar fotokatalisis, reaksi fotokatalitik pada proses *water-splitting*, perkembangan proses *water-splitting* dibawah UV dan sinar tampak, fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dalam proses *water-splitting*, usaha-usaha untuk meningkatkan aktivitas fotokatalisis, dan uji kinerja fotokatalis.



### BAB III: METODE PENELITIAN

Bab ini berisi tentang diagram alir penelitian, bahan dan peralatan yang digunakan dalam penelitian, serta prosedur penelitian.

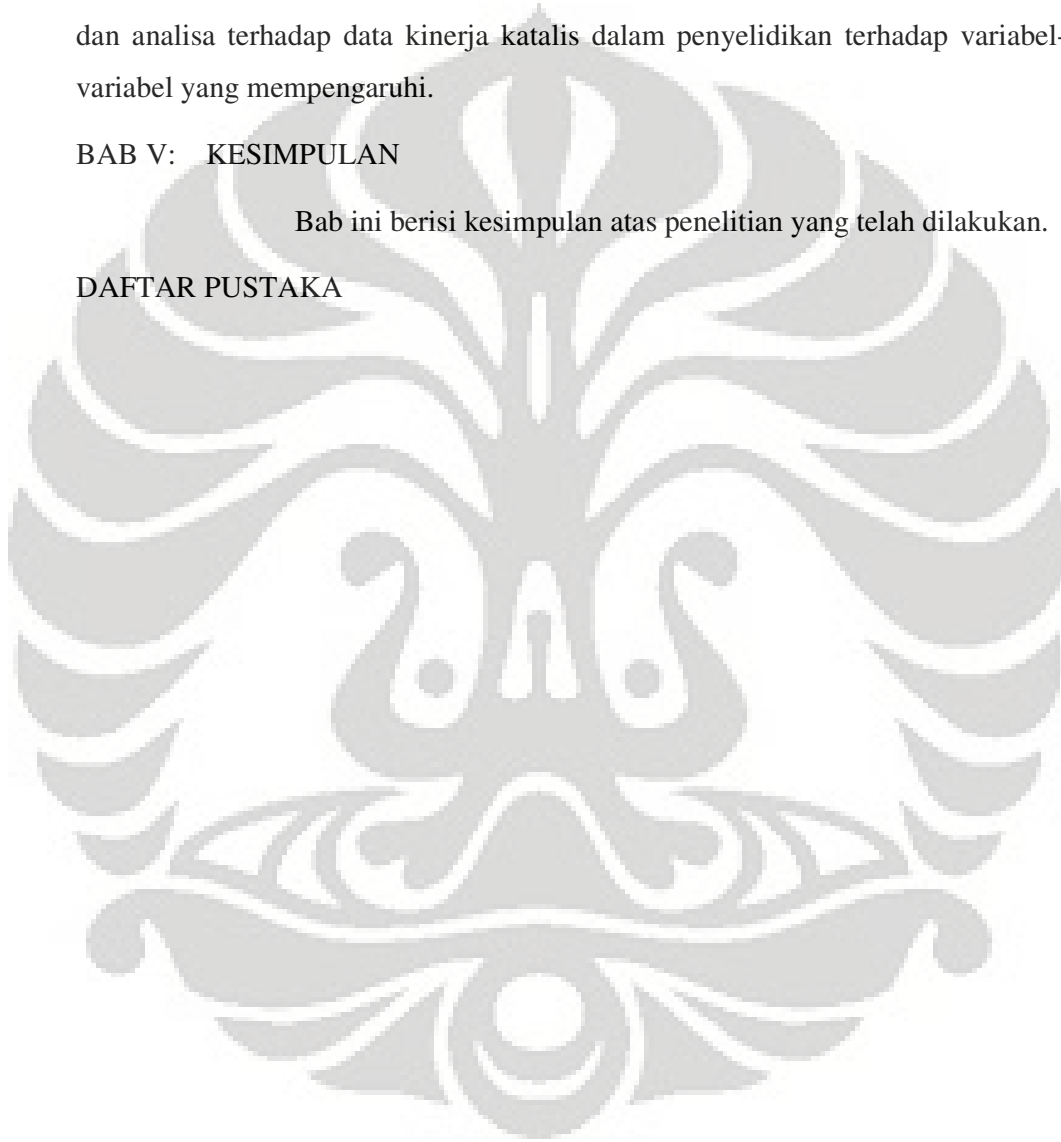
### BAB IV: HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi tentang hasil dan pembahasan dari penelitian yang berupa uraian dan analisa terhadap data kinerja katalis dalam penyelidikan terhadap variabel-variabel yang mempengaruhi.

### BAB V: KESIMPULAN

Bab ini berisi kesimpulan atas penelitian yang telah dilakukan.

### DAFTAR PUSTAKA





## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Prinsip Dasar Fotokatalisis

Definisi dari fotokatalisis adalah suatu kombinasi antara proses fotokimia dan katalisis. Proses fotokimia adalah proses sintesis (transformasi) secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicunya. Sedangkan katalis adalah substansi yang dapat mempercepat jalannya reaksi dengan jalan mengubah jalur (mekanisme) reaksi tanpa ikut terkonsumsi pada reaksi tersebut. Bahan-bahan yang dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis ialah bahan-bahan yang memiliki celah pita energi (*energy bandgap*) seperti kebanyakan logam transisi dan saat dikenai cahaya maka energi cahaya tersebut dapat mengeksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Ini terjadi jika energi cahaya yang diberikan sama atau lebih besar daripada celah pita energi dari bahan tersebut.

Proses fotokatalisis dapat dibagi menjadi dua berdasarkan jenis katalisnya yaitu fotokatalis homogen dan fotokatalis heterogen. Fotokatalitik homogen adalah proses fotokatalitik yang terjadi pada fasa yang sama dan dengan bantuan oksidator seperti ozon dan hidrogen peroksida, sedangkan proses fotokatalis heterogen ialah proses fotokatalisis yang terjadi antara dua fasa atau lebih dan biasanya dibantu oleh cahaya atau katalis padat. Proses fotokatalitik heterogen merupakan teknologi berdasarkan iradiasi fotokatalis semikonduktor seperti titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), seng oksida ( $\text{ZnO}$ ) ataupun kadmium sulfida ( $\text{CdS}$ ).

Fotokatalisis heterogen bisa terjadi pada berbagai medium baik fasa gas, cairan organik murni ataupun fasa berair. Proses keseluruhan yang terjadi pada fotokatalisis heterogen dapat dibagi menjadi lima tahap, yaitu:

1. Difusi reaktan dari fasa fluida menuju permukaan katalis.
2. Absorpsi reaktan paling sedikit satu jenis reaktan.
3. Reaksi dalam fasa teradsorpsi.
4. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
5. Pemisahan (perpindahan massa) produk dari daerah interfasa.

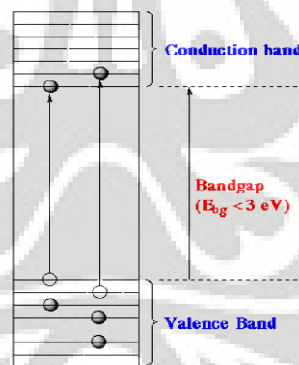
## 2.2 Proses Fotokatalisis pada Bahan Semikonduktor

Bahan semikonduktor dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis karena memiliki daerah energi kosong yang disebut dengan celah pita energi (*band gap energy*), yang berada diantara batas pita valensinya. Besarnya celah pita energi ini dapat diukur dengan menggunakan panjang gelombang cahaya yang lebih baik dalam mengeksitasi elektron. Pada semikonduktor yang memiliki celah pita energi yang lebar, elektron pada pita valensi tidak bisa tereksitasi menuju pita konduksi. Akan tetapi jika diberikan suatu energi dari luar maka elektron dari pita valensi dapat mencapai pita konduksi dan akan terbentuk lubang (*holes*) sebanyak elektron yang berpindah.

Ada beberapa faktor yang dapat mempengaruhi reaksi fotokatalisis pada semikonduktor menyangkut struktur pita yang dimilikinya, yaitu:

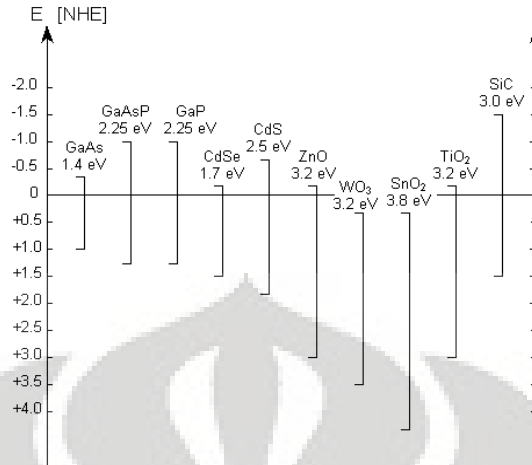
1. Celah pita energi (*band gap energy*).
2. Posisi terbawah dari pita konduksi.
3. Posisi teratas dari pita valensi.

Struktur pita dapat dilihat pada Gambar 2. 1 di bawah ini.



Gambar 2. 1. Gambar daerah energi pada semikonduktor (Licciulli, 2002)

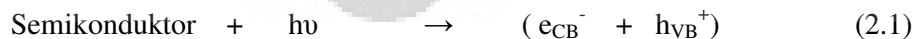
Gambar 2.2 memperlihatkan besarnya celah pita energi dan posisi pita pada beberapa bahan semikonduktor. Data tersebut disusun pada kondisi dimana semikonduktor berada dalam kontak dengan larutan elektrolit pada pH 1.



**Gambar 2.2** Posisi energi potensial beberapa semikonduktor dalam kontak dengan elektrolit pada pH =1 (Linsebigler et al., 1995)

Energi pita valensi dan pita konduksi semikonduktor akan mengontrol kemampuan transfer muatan yang diinduksi radiasi pada molekul teradsorpsi pada permukaan semikonduktor. Molekul penerima muatan (akseptor) harus memiliki tingkat potensial yang lebih positif (terletak lebih di bawah pada kurva energi potensial) daripada tingkat energi potensial pita konduksi semikonduktor. Sedangkan untuk molekul donor muatan harus memiliki tingkat potensial yang lebih negatif (lebih atas pada kurva energi potensial) daripada tingkat potensial pita valensi semikonduktor tersebut.

Proses fotokatalitik heterogen pada bahan semikonduktor diawali dengan fotoeksitasi sebagai akibat cahaya yang mengenai bahan semikonduktor. Cahaya yang mengenai bahan semikonduktor ini memiliki energi yang lebih besar daripada energi celah pita semikonduktor, sehingga akan mentransfer elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan menghasilkan *hole* ( $h^+$ ) pada pita valensi. Jadi pada proses fotoeksitasi dihasilkan elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi. Reaksi yang terjadi pada peristiwa ini adalah:

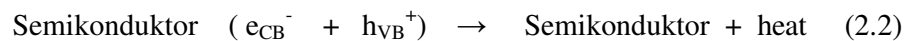


Ada beberapa kemungkinan yang terjadi pada pasangan *electron-hole*, yaitu:

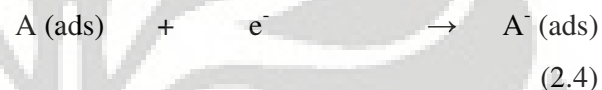
1. Sebagian pasangan berekombinasi dalam partikel (*volume recombination*).
2. Pasangan *elektron-hole* berekombinasi di permukaan (*surface recombination*) atau pada *bulk* partikel hanya dalam waktu beberapa *nanosecon* (energi



hilang sebagai panas). Reaksi rekombinasi pasangan elektron-*hole* dapat dituliskan sebagai berikut:



3. Pasangan elektron masing-masing dapat bereaksi dengan species donor (D) dan akseptor (A) yang teradsorb di permukaan partikel. Dengan kata lain elektron pada pita konduksi yang mencapai permukaan akan mereduksi substrat (A) atau pelarut pada permukaan partikel, sedangkan *hole* pada pita valensi akan mengoksidasi substrat (D) baik secara langsung maupun tidak langsung melalui pembentukan radikal *hidroksil*. Fenomena ini mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut (Hermann, 1999):



Beberapa kemungkinan reaksi yang dapat terjadi pada ion-ion radikal yang terbentuk ( $A^-$  dan  $D^+$ ) antara lain adalah:

- $A^-$  dan  $D^+$  bereaksi antar sesama ion-ion radikal atau bereaksi dengan adsorbat-adsorbat (species yang teradsorpsi ke permukaan).
- $A^-$  dan  $D^+$  berekombinasi melalui transfer elektron balik untuk membentuk keadaan tereksitasi dari salah satu reaktan atau melepaskan panas.
- $A^-$  dan  $D^+$  berdifusi dari permukaan semikonduktor dan berpartisipasi dalam reaksi kimia yang terjadi dalam medium larutan.

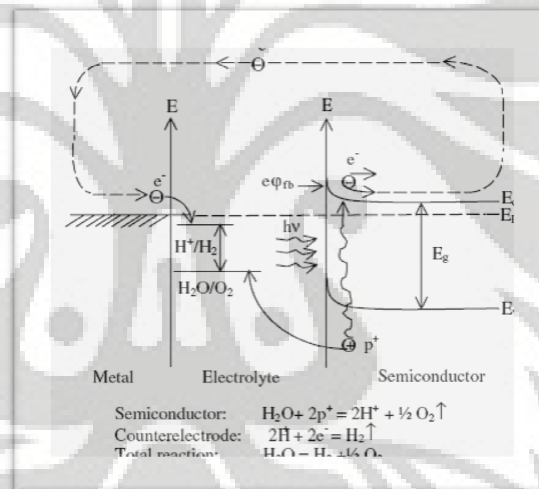
Agar fotokatalisis dapat berlangsung dengan efisien, maka laju rekombinasi elektron dan *hole* harus dihalangi.

### 2.3 Aplikasi Fotokatalisis dalam *Water-splitting*

Sejarah ditemukannya fotokatalisis bermula dari percobaan yang dilakukan Fujishima dan Honda yang menggunakan sel fotoelektrokimia (PEC) dengan semikonduktor tipe-n  $\text{TiO}_2$  sebagai fotoanode di tahun 1972. Percobaan mereka dapat menunjukkan terjadinya fenomena *water-splitting*, dimana terjadi dekomposisi air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) menjadi oksigen ( $\text{O}_2$ ) dan hidrogen ( $\text{H}_2$ ) menurut reaksi berikut:



PEC Dalam bentuk diagram:



**Gambar 2.3.** Skema proses fotoeksitasi pada aplikasi *water-splitting* (Aroutiounian, 2005)

Untuk selanjutnya, dalam aplikasi produksi hidrogen dari air ini, proses fotokatalitik heterogen lebih disukai daripada dalam bentuk sel fotoelektrokimia dengan elektroda tersebut. Reaksi fotokatalitik heterogen yang menggunakan serbuk merupakan sebuah miniatur dari PEC. Sebagai contoh, penggunaan serbuk  $\text{TiO}_2$  dengan sedikit deposit dari Pt yang terdapat didalamnya, bekerja layaknya sebuah PEC dengan elektroda Pt dimana air dapat tereduksi pada permukaan yang dilapisi membentuk hidrogen. Sistem partikulat seperti ini memiliki keunggulan



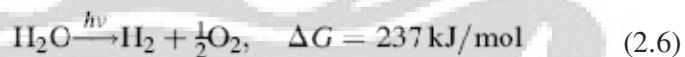
yaitu lebih sederhana dan jauh lebih murah dalam konstruksi dan penggunaannya dibanding dengan PEC (Fujishima et al., 2007).

Namun, pada kenyataannya, reaksi fotokatalitik heterogen juga memiliki beberapa kekurangan, yang menjadikan efisiensi konversi yang dicapainya menjadi kecil. Berbagai hambatan dari aspek termodinamika dan juga aspek kinetika muncul ketika digunakannya sistem partikulat ini yang akan dibahas pada bagian selanjutnya.

### 2.3.1 Tinjauan Aspek Termodinamika

*Uphill* dan *downhill reaction* merupakan fenomena yang terjadi pada reaksi fotokatalitik heterogen. (Matsuoka, 2007). *Downhill reaction* terjadi ketika energi foton yang diserap oleh suatu fotokatalis secara termodinamik diinduksikan untuk mengoksidasi secara sempurna, seperti contohnya, oksidasi senyawa organik menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Reaksi *downhill* disertai dengan perubahan besar energi bebas Gibbs secara negatif ( $\Delta G < 0$ ), yang berarti reaksi berlangsung spontan. Reaksi ini sangat sering digunakan untuk mendegradasi senyawa organik beracun dari udara ataupun air menggunakan fotokatalis semikonduktor padat seperti TiO<sub>2</sub> (Ollis, 1993). Peran fotokatalis yang diiluminasi dapat mempercepat proses oksidasi yang terjadi oleh karena reaksi telah berlangsung (spontan).

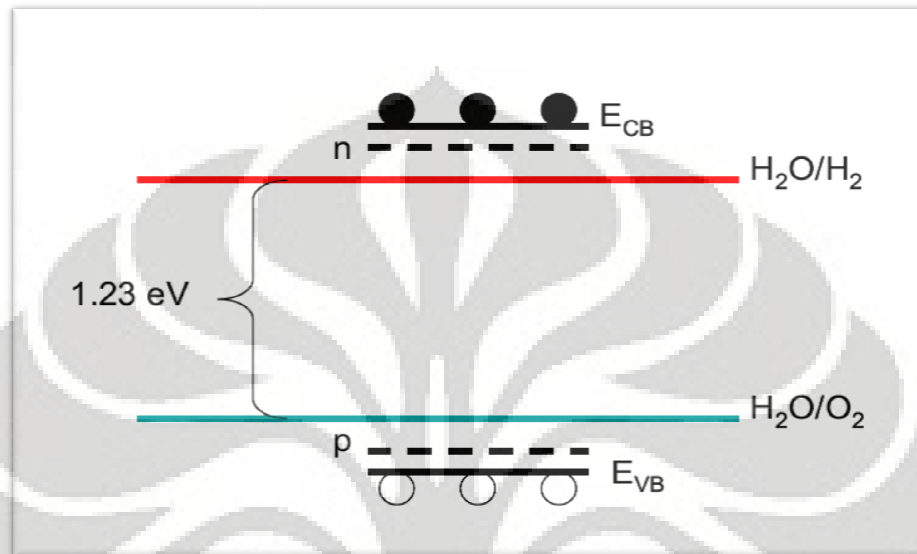
Sebaliknya, *uphill reaction* merupakan reaksi yang memiliki perubahan energi bebas Gibbs secara positif ( $\Delta G > 0$ ). Reaksi inilah yang terjadi pada proses *water-splitting*, dimana:



Pada reaksi ini fotokatalis yang diiluminasi yang menyebabkan reaksi ini dapat terjadi. Hal ini dikarenakan,  $\Delta G$  positif berarti reaksi tersebut tidak spontan, sehingga perlu dibantu dengan adanya katalis agar reaksi menjadi spontan. Maka dapat disimpulkan, bahwa proses *water-splitting* (*uphill reaction*) lebih sulit terjadi dibandingkan dengan proses oksidasi senyawa organik (*downhill reaction*) dengan bahan semikonduktor dan proses fotokatalitik yang sama.

Selanjutnya, aspek termodinamik yang juga perlu diperhatikan ialah, agar proses *water-splitting* ini dapat berlangsung (spontan), dibutuhkan persyaratan

*band gap* minimal dari semikonduktor yaitu sebesar 1.23 eV, oleh karena pita konduksi minimum,  $E_C$ , harus diatas level elektrokimia untuk reduksi air,  $H_2O/H_2$  ( $E_C > E_{H_2O/H_2}$ ); dan pita valensi maksimum,  $E_V$ , harus dibawah level elektrokimia dari oksidasi air,  $O_2/H_2O$  ( $E_V < E_{O_2/H_2O}$ )



**Gambar 2.4** *Band Gap* minimal untuk *water-splitting* (Turner, 2004)

Oleh sebab itu, tantangan yang harus dihadapi dari *aspek termodinamik* berkaitan dengan *band gap* adalah (Turner, 2004):

- ✓ **Daya Tahan/Kestabilan dari Material** – Semikonduktor yang paling stabil dalam proses fotokatalisis dalam larutan fasa cair ialah oksida, namun *band gap* dari kebanyakan senyawa tersebut terlalu besar ( $\sim 3$  eV) untuk dapat menyerap energi dari sinar tampak.
- ✓ **Efisiensi** – Agar memiliki efisiensi yang baik terhadap penyerapan terhadap sinar matahari, maka *band gap* dari semikonduktor harus berkisar antara 2.2 eV. Sayangnya, banyak semikonduktor yang bekerja pada kisaran tersebut secara fotokimia tidak stabil dalam air.
- ✓ **Posisi Energetik** – Meskipun secara teoritis elektroda semikonduktor dapat menghasilkan energi yang cukup untuk mengadakan reaksi elektrokimia, akan tetapi posisi dari pita (*band edges*) dapat menghambat terjadinya reaksi tersebut oleh karena posisi energetiknya. Agar reaksi *water-splitting* dapat





berjalan spontan, maka dibutuhkan syarat posisi pita dari konduksi dan valensi harus merentang..

Kestabilan dari suatu material katalis amat diperlukan dalam reaksi fotokatalisis, sebab kestabilan sangat mempengaruhi *band gap* dari suatu material katalis. Oleh karena itu, agar material tersebut memiliki *band gap* yang memadai untuk dilangsungkannya reaksi fotokatalisis, maka syarat utama dari material tersebut adalah kestabilan.

### 2.3.2 Tinjauan Aspek Kinetika

Aspek kinetika yang perlu ditinjau dalam reaksi *water splitting* terdiri dari 2 hal, yaitu (Ni et al., 2007):

1. Rekombinasi dari elektron – hole. Secara teoritis, agar dapat menyerap sinar tampak dari matahari, maka *band gap* yang disyaratkan relatif kecil ( $\sim 2.2$  eV). Padahal, semakin kecil *band gap*, proses rekombinasi akan semakin mudah terjadi, sehingga aktivitas fotokatalisis menjadi terhambat. Elektron dari pita konduksi dapat berekombinasi secara cepat dengan *hole* pita valensi dan melepaskan energi dalam bentuk panas yang tidak produktif atau foton.
2. Reaksi balik yang cepat antara produk hidrogen dan oksigen membentuk air (reaktan) kembali. Reaksi *water-splitting* ialah proses yang menghasilkan energi, sehingga reaksi balik akan mudah sekali terjadi.

## 2.4 Perkembangan *Water-Splitting* dengan UV dan Sinar Tampak

Proses fotokatalisis untuk aplikasi *water-splitting* dapat digolongkan berdasarkan sumber energi cahaya yang diterimanya, yaitu sinar UV dan sinar tampak. Sinar tampak memiliki panjang gelombang berkisar antara 400 – 800 nm, sedangkan sinar UV memiliki panjang gelombang  $< 400$  nm. Semikonduktor dengan *band gap* yang besar ( $\sim 3$  eV) kurang berespon terhadap sinar matahari oleh karena mereka hanya peka terhadap UV yang memiliki panjang gelombang lebih kecil daripada sinar tampak ( $< 400$  nm).

Menurut Kudo (Kudo, 2007), perkembangan fotokatalis diawali pada masa tahun 1970-an dan awal 1980-an dengan metode dibawah sinar UV, dimana kebanyakan reaksi *water-splitting* menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{SrTiO}_3$ . Pada



pertengahan pertama tahun 1980-an, material fotokatalis baru, selain  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{SrTiO}_3$  ditemukan. Fotokatalis dengan struktur yang unik seperti  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  9 (Kudo, 1989) dan  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  dengan struktur yang berlapis, dan  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  dengan struktur *tunnel* juga ditemukan.  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Sayama, 1994) juga ditemukan sebagai fotokatalis yang aktif untuk aplikasi *water-splitting*. Banyak fotokatalis *tantalate* kemudian ditemukan pada pertengahan kedua tahun 1990-an. Fotokatalis  $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3:\text{La}$  telah menunjukkan aktivitas paling besar diantara *tantalates* dan memberikan efisiensi quantum sebesar 56% dibawah sinar dengan panjang gelombang 270 nm. Aktivitasnya ditandai dengan gelembung-gelembung  $\text{H}_2$  dan  $\text{O}_2$  yang dengan cepat terbentuk di bawah sinar UV.

Banyak fotokatalis oksida yang mengandung kation logam  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , dan  $\text{Sb}^{5+}$ , dengan konfigurasi  $d_{10}$  dan dibantu dengan  $\text{RuO}_2$  sebagai kokatalis belakangan sering dilaporkan. Lebih lanjut, untuk katalis non-oksida seperti  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  dengan  $\text{RuO}_2$  sebagai kokatalis juga ditemukan sebagai fotokatalis (Sato, 2005).

Dengan demikian, *database* untuk fotokatalis untuk aplikasi *water-splitting* menjadi semakin banyak. Efisiensi tinggi untuk reaksi inipun telah dicapai. Bagaimanapun, oleh karena *band gaps* dari fotokatalis oksida yang mengandung  $d_0$  dan  $d_{10}$  kation logam memiliki *band gap* yang besar ( $E_g > 3.0$  eV), maka mereka hanya berespon terhadap sinar UV. Hal ini menimbulkan kontradiksi, untuk menghasilkan sumber energi (bahan bakar  $\text{H}_2$ ) diperlukan sumber energi lain yang berupa pencahayaan UV, yang menjadikan percobaan ini kurang menarik untuk dikembangkan. Oleh sebab itu, target dari riset-riset selanjutnya mengutamakan pengembangan dari penggunaan sinar matahari (dengan sebagian besar berupa sinar tampak) sebagai sumber energi untuk proses fotokatalitik *water-splitting*.

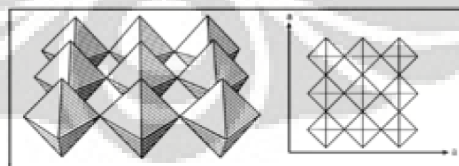
Selanjutnya, dimulai dari paruh pertama tahun 1990-an, fotokatalis yang aktif digunakan untuk aplikasi *water-splitting* ini ialah hanya  $\text{Pt}/\text{CdS}$  ( $E_g$  2.4 eV) dengan kehadiran  $\text{S}^{2-}$  sebagai pendonor elektron dan  $\text{WO}_3$  ( $E_g$  2.8 eV) dengan kehadiran  $\text{Ag}^+$  sebagai elektron akseptor. Material fotokatalis yang bereaksi terhadap sinar tampak sangatlah terbatas pada era tersebut.

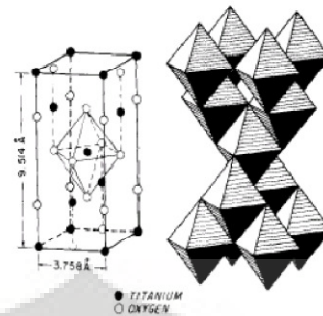
Perkembangan penelitian ke depannya mencanangkan target efisiensi hingga 30% dalam *yield quantum* pada penyinaran dengan panjang gelombang 600 nm. Ini berarti harus dikembangkan fotokatalis dengan keaktifan yang tinggi dengan *band gap* 2 eV. Sangat diperlukan suatu terobosan baru dalam memproduksi hidrogen dari air di bawah sinar matahari (Kudo, 2007).

## 2.5 Fotokatalis Semikonduktor TiO<sub>2</sub> dalam Aplikasi *Water-splitting*

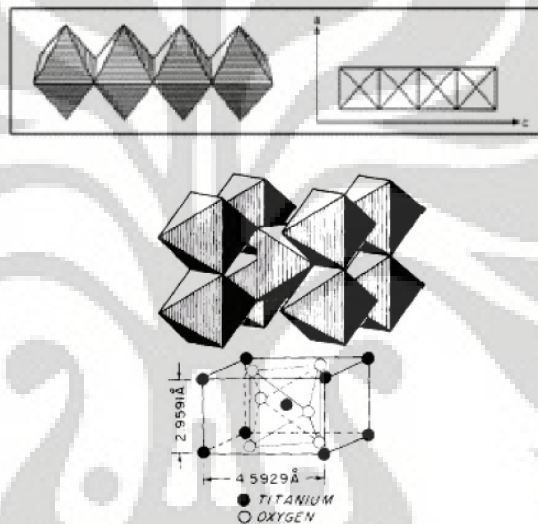
Katalis TiO<sub>2</sub> memiliki 3 jenis struktur kristal yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite*. Struktur kristal *brookite* sulit untuk dipreparasi sehingga biasanya hanya struktur kristal *rutile* dan *anatase* yang umum digunakan pada reaksi fotokatalitik. Secara fotokatalitik, struktur *anatase* menunjukkan aktivitas yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan struktur *rutile* (Su, 2004). Struktur *anatase* merupakan bentuk yang paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur *rutile* dan struktur ini muncul pada rentang suhu pemanasan dekomposisi senyawa titanium (400<sup>0</sup>C-650<sup>0</sup>C). Selain itu *bandgap* energi *anatase* lebih besar daripada *rutile* sehingga memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi (Licciulli, 2002). Gambaran struktur *anatase* dan *rutile* dapat dilihat pada Gambar 2.5 dan Gambar 2.6.

Pengaruh struktur fotokatalis terhadap aktivitas laju reaksi fotokatalitik sangat tergantung dari struktur fotokatalis itu sendiri. Untuk memperoleh struktur fotokatalis *anatase* dan *rutile* perlu diperhatikan beberapa hal seperti pemilihan bahan awal, tahap preparasi katalis dan metode yang digunakan.





**Gambar 2.5** Struktur kristal *anatase* TiO<sub>2</sub> (Licciulli, 2002)



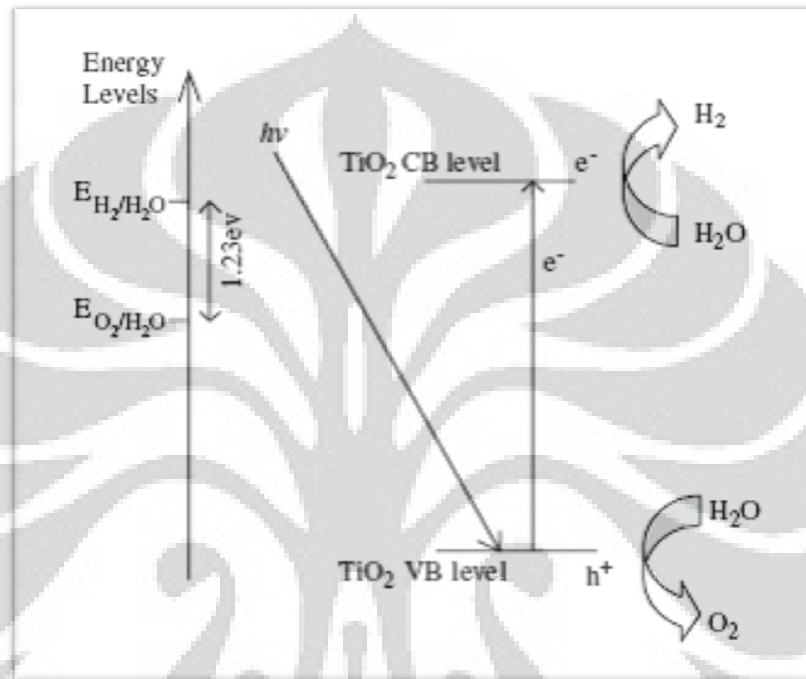
**Gambar 2. 6** Struktur kristal *rutile* TiO<sub>2</sub> (Licciulli, 2002)

Untuk kebutuhan dari proses *water-splitting*, secara umum, dibutuhkan karakteristik katalis sebagai berikut (Radecka, 2008):

1. Kestabilan tinggi dan ketahanan terhadap korosi dan fotokorosi;
2. Harga rendah dan ketersediaan melimpah;
3. Pita konduksi minimum diatas level elektrokimia reduksi air, H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>;
4. Pita valensi maksimum dibawah level elektrokimia oksidasi air, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O;
5. Memiliki absorptivitas yang efektif terhadap foton dari spectrum matahari yang berhubungan dengan *band gap* di dalam 1.6–1.9 eV *photon energy range*.

Oleh sebab kesemua syarat dapat dipenuhi oleh TiO<sub>2</sub> dalam struktur *anatase* (struktur *rutile* tidak dapat digunakan sebab syarat no. 3 sudah terlebih

dahulu tidak terpenuhi), kecuali yang terakhir, maka telah diakui bahwa modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  merupakan suatu cara untuk mendapatkan reaksi fotokatalitik untuk *water-splitting* dengan tingkat efisiensi yang baik (Radecka, 2008). Mekanisme fotokatalitik *water-splitting* oleh  $\text{TiO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 2.7.



**Gambar 2. 7** Mekanisme Water-Splitting oleh  $\text{TiO}_2$

Saat ini, efisiensi konversi energi dari solar menjadi hidrogen masih rendah dengan penggunaan  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis dalam reaksi *water-splitting*. Hal ini dapat disimpulkan terutama karena (Ni, 2007):

1. Rekombinasi dari pasangan elektron-hole; Elektron pada pita konduksi dapat berekombinasi dengan hole di pita valensi dengan sangat cepat dan melepaskan energi dalam bentuk panas yang tak berguna atau foton.
2. Reaksi balik yang cepat; Dekomposisi air menjadi hidrogen dan oksigen ialah proses yang meningkatkan energi. Dengan demikian, reaksi balik (rekombinasi hidrogen dan oksigen menjadi air) akan mudah terjadi.
3. Ketidakmampuan untuk menggunakan sinar tampak; *Band gap* dari  $\text{TiO}_2$  anatase ialah sebesar 3.2 eV dan hanya sinar UV yang dapat digunakan untuk produksi hidrogen. Oleh karena UV hanya terdapat sekitar 5% dari energi



radiasi dari matahari sementara sinar tampak terdapat sekitar 50%, maka ketidakmampuan untuk menggunakan sinar tampak membatasi efisiensi dari produksi hidrogen pada reaksi fotokatalitik dengan energi matahari.

Oleh karena itu berbagai cara telah dilakukan untuk mengatasi hambatan-hambatan tersebut. Cara-cara tersebut dibagi menjadi dua bagian besar, yaitu melalui penambahan *sacrificial agent* (*sacrificial agent*), dan dengan modifikasi fotokatalis. Kedua cara ini telah banyak dilakukan penelitian dan beberapa diantaranya terbukti dapat meningkatkan produksi hidrogen.

## 2.6 Penambahan Senyawa Kimia pada Reaksi

Pada proses fotokatalisis *water splitting* dapat ditingkatkan produksinya dengan menambahkan senyawa kimia ke dalam larutan. Penambahan senyawa ini mempunyai beberapa tujuan, diantaranya adalah untuk mencegah terjadinya rekombinasi elektron-hole dan mencegah terjadinya reaksi balik.

### 2.6.1 Penambahan *Sacrificial Agent*

Pada proses fotokatalisis akan terjadi proses rekombinasi elektron-hole. Proses ini berlangsung sangat cepat sehingga akan menghambat proses *water splitting*. Untuk mencegah terjadinya proses rekombinasi elektron hole maka ditambahkan elektron donor (*sacrificial agent* atau *hole scavenger*). Dengan penambahan elektron donor diharapkan akan terjadi reaksi dengan *hole* sehingga dapat meningkatkan pemisahan elektron-hole yang dapat meningkatkan efisiensi produksi hidrogen. Senyawa yang dapat digunakan sebagai *hole scavenger* diantaranya adalah senyawa organik dan ion anorganik. Senyawa organik dapat digunakan sebagai elektron donor karena dapat dioksidasi oleh holes. Menurut Abe et al (2003)  $\text{TiO}_2$  murni tanpa penambahan *sacrificial agent* tidak dapat memisahkan air menjadi  $\text{H}_2$  dan  $\text{O}_2$ , hal ini disebabkan tingginya proses rekombinasi hole yang terbentuk dengan elektron tereksitasi. Menurut penelitian yang dilakukan Huabing Yi, dengan menggunakan fotokatalis Pt/ $\text{TiO}_2$  tanpa menggunakan metanol maka  $\text{H}_2$  yang dihasilkan sangat sedikit sekali, mendekati nol (Huabing Yi., et al., 2008).



Ion anorganik yang dapat digunakan sebagai sacrificial agent pada proses water splitting diantaranya adalah  $S^{2-}/SO_3^{2-}$ ,  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  (Bamwenda GR, et al., 2001), dan  $IO_3^- / I^-$  (Abe, R., et al., 2001, Sayama K., et al., 2002; Lee K., et al., 2004). Selain sebagai elektron donor  $S_2^{2-}/SO_3^{2-}$  dapat digunakan untuk menghindari terjadinya fotokorosi pada proses water splitting yang menggunakan CdS sebagai fotokatalis semikonduktor.

### 2.6.2 Penggunaan Garam Karbonat

Reaksi balik dapat terjadi pada proses *water splitting*. Untuk mencegah terjadinya hal ini dapat digunakan garam karbonat. (Abe, R., et al., 2003; Tsuyoshi T., et al., 1998; Huabing Yi., et al., 2008; Galińska and Walendziewski, 2005; Bae, E., et al. 2004; 5 Bae, E., et al., 2006) melaporkan bahwa dengan penambahan garam karbonat dapat secara signifikan meningkatkan produksi hidrogen dan oksigen secara stoikiometris. Penambahan  $Na_2CO_3$  dapat meningkatkan produksi hidrogen pada saat menggunakan  $TiO_2$  dengan kokatalis Pt ( $Pt-TiO_2$ ) (Abe, R., et. al., 2003). Beberapa fotokatalis semikonduktor seperti  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ , dan  $ZrO_2$  telah diuji dan penggunaan  $Na_2CO_3$  sangat menguntungkan untuk meningkatkan produksi hidrogen dan oksigen (Tsuyoshi T., et al., 1998).

### 2.6.3 Penggunaan Iodida

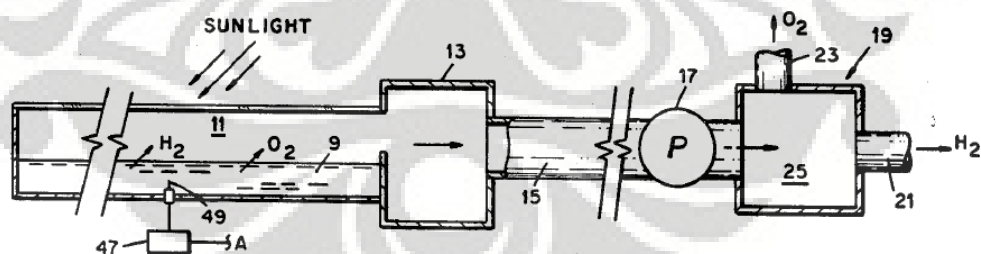
Penambahan iodide juga bermanfaat dalam produksi hidrogen, seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Abe (Abe R, et al., 2003). Anion iodide ( $I^-$ ) dalam bentuk suspensi dapat secara mudah diserap oleh permukaan Pt, membentuk lapisan iodin. Lapisan iodin tersebut dapat menghambat terjadinya reaksi balik dari  $H_2$  dan  $O_2$  membentuk kembali  $H_2O$ . Hal ini dapat meningkatkan produksi hidrogen dan oksigen secara signifikan. Akan tetapi, apabila terlalu banyak garam karbonat yang digunakan, garam karbonat tersebut akan dapat terabsorb ke permukaan katalis dan dapat mengurangi respon katalis terhadap cahaya.

## 2.7 Uji Kinerja Fotokatalis

Pada pengujian kinerja fotokatalis, terdapat beberapa cara yang dapat dilakukan. Pengujian ini dilakukan dengan mengukur jumlah hidrogen yang dihasilkan pada proses pemecahan molekul air dengan menggunakan suatu fotokatalis. Semakin banyak hidrogen yang dihasilkan dengan menggunakan sejumlah fotokatalis maka semakin baik pula kinerja dari fotokatalis yang digunakan itu. Keberadaan hidrogen dapat dideteksi menggunakan *hidrogen detector*, seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Anpo (Anpo, 2005) atau juga bisa menggunakan kromatografi gas. Beberapa variable yang mempengaruhi kinerja fotokatalis adalah jenis dan konsentrasi fotokatalis, konsentrasi karbon aktif, pH, iradiasi yang digunakan, dan lamanya iradiasi (Anpo, 2005).

## 2.8 Penelusuran Paten

Elias pada tahun 1984 membuat paten mengenai proses dalam produksi hidrogen dan oksigen dari air (Elias, 1984). Proses ini terjadi pada reaktor fotolitik yang mengandung suspensi air dari material fotoaktif yang mengandung katalis yang dapat melepas hidrogen dari air. Reaktor ini juga memiliki volum untuk menerima gas hidrogen dan oksigen yang dihasilkan pada proses ini. Dapat dilihat pada gambar 2.8 yang merupakan reaktor yang digunakan.



Gambar 2. 8. Reaktor Fotolitik (Elias, 1984)

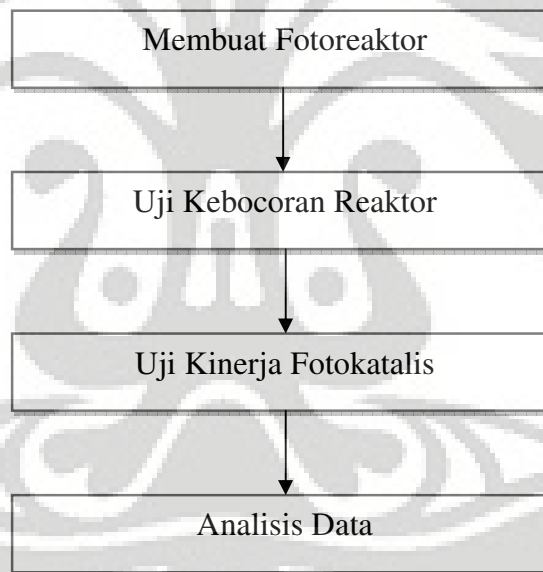


## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini ditujukan untuk melakukan uji aktifitas dari beberapa jenis fotokatalis yang sebelumnya telah melalui tahap preparasi dan karakterisasi dengan penambahan dua jenis *sacrificial agents* pada beberapa macam konsentrasi. Skemanya adalah sebagai berikut:



**Gambar 3. 1. Diagram Alir Penelitian**

Aktivitas utama riset ini dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Alam, Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok.

#### 3.2 Peralatan Penelitian

##### 3.2.1 Peralatan Uji Kinerja Fotokatalis

- Fotoreaktor
- Lampu *visible*

- Lampu UV-A
- Pengaduk magnetik

### 3.2.2 Peralatan Analisa Produk

- Gas kromatografi
- Syring gas

### 3.3 Bahan Penelitian

- Air aquadest
- $\text{TiO}_2$  P-25
- $\text{TiO}_2$  *nanotubes*
- N- $\text{TiO}_2$  *nanotubes*
- Pt- $\text{TiO}_2$  P-25
- Pt- $\text{TiO}_2$  *nanotubes*
- Pt/N- $\text{TiO}_2$  *nanotubes*
- Gas Argon
- Metanol
- Etanol

### 3.4 Variabel Penelitian

#### 3.4.1 Variabel Bebas

- Jenis katalis
- Jenis dan konsentrasi *sacrificial agent*
- Jenis lampu

#### 3.4.2 Variabel Terikat

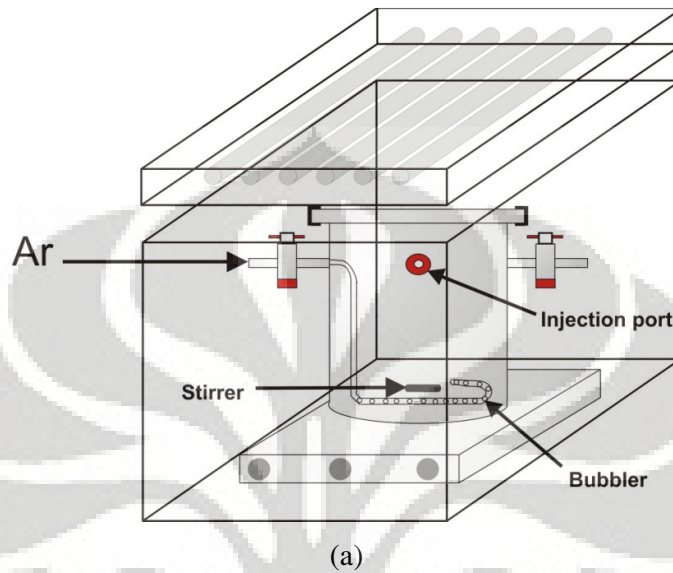
- Jumlah katalis dan jumlah air
- Waktu iradiasi dan jumlah lampu

### 3.5 Prosedur Percobaan

#### 3.5.1 Pembuatan Fotoreaktor

Reaktor yang telah dibuat memiliki volume 2,5 L dengan diameter 14,2 cm, tinggi 16 cm, dan ketebalan 0,2 cm. Di dalam reaktor dipasang *bubbler* yang

digunakan pada saat *purging* reaktor. Gambar reaktor dapat dilihat pada gambar 3.2 berikut ini:

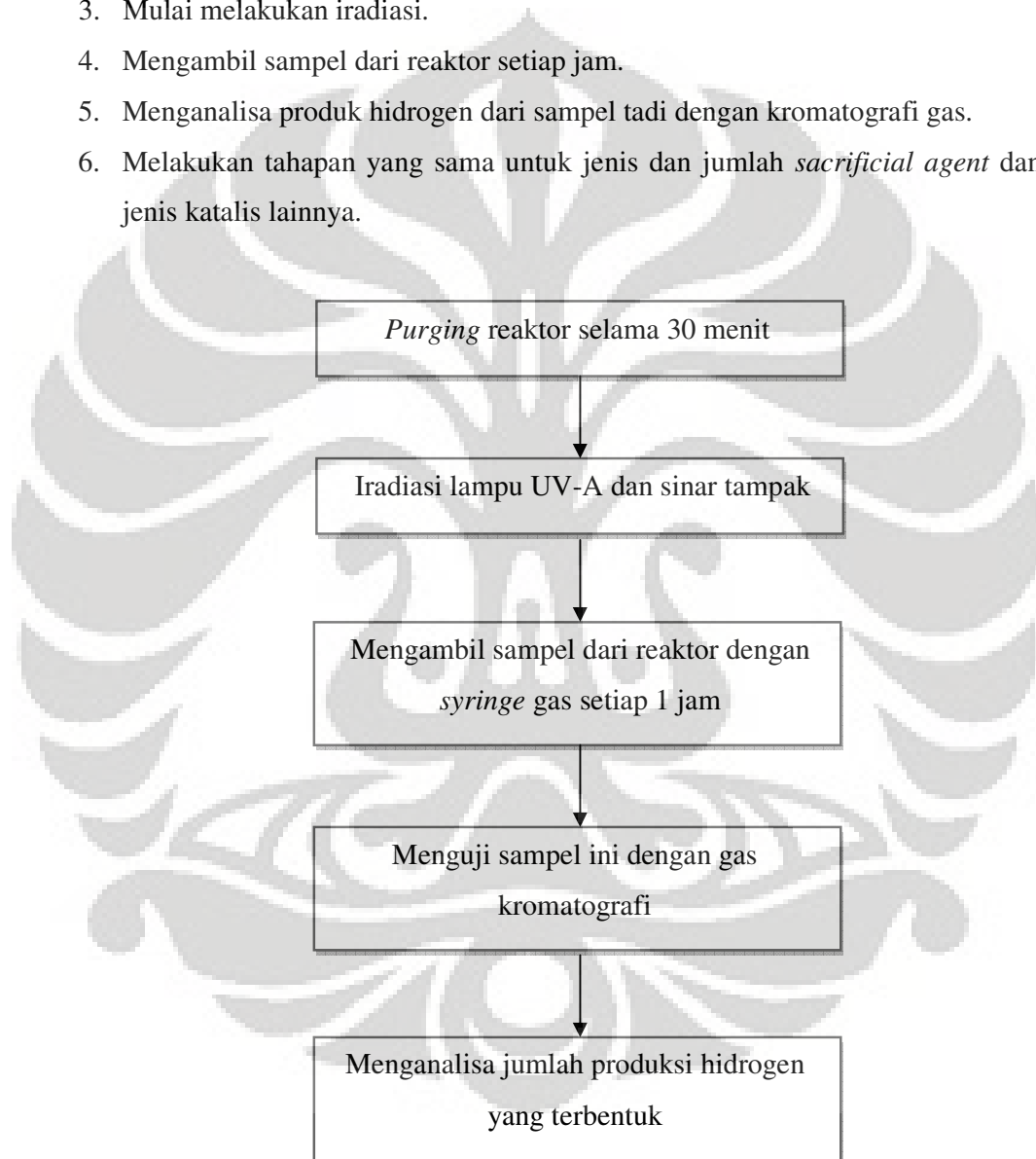


**Gambar 3.2** Perancangan dan konstruksi reaktor: (a) skema reaktor; (b) foto reaktor

### 3.5.2 Pengujian Kinerja Fotokatalis

Tahapan dalam uji kinerja fotokatalis adalah sebagai berikut:

1. Pada reaktor yang telah dimasukkan fotokatalis dan *sacrificial agent* dialirkan sistem sirkulasi Argon.
2. *Purging* dihentikan setelah 30 menit
3. Mulai melakukan iradiasi.
4. Mengambil sampel dari reaktor setiap jam.
5. Menganalisa produk hidrogen dari sampel tadi dengan kromatografi gas.
6. Melakukan tahapan yang sama untuk jenis dan jumlah *sacrificial agent* dan jenis katalis lainnya.



Gambar 3.3 Diagram alir uji kinerja fotokatalis



## BAB IV

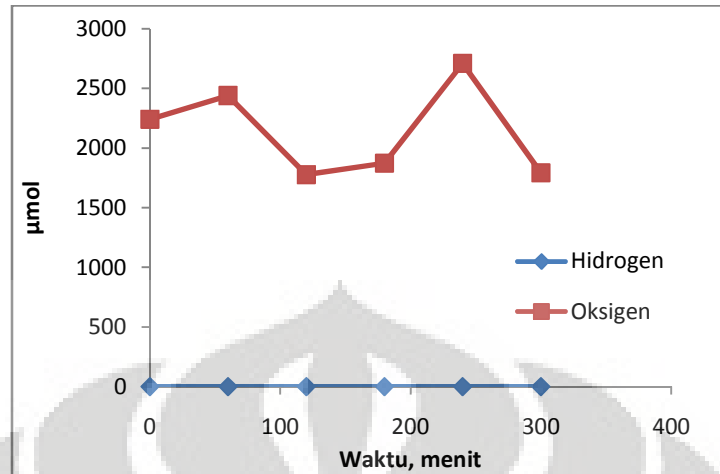
### HASIL DAN PEMBAHASAN

Setelah selesai proses perancangan dan konstruksi reaktor, sebelum melakukan penelitian dilakukan uji kebocoran reaktor terlebih dahulu. Pengujian dilakukan dengan memberikan tekanan di dalam reaktor yang tertutup rapat dan mencelupkannya ke dalam air. Tidak terdeteksi adanya gelembung udara sewaktu reaktor dicelupkan ke dalam air sehingga disimpulkan bahwa reaktor tidak bocor dan pengujian kinerja fotokatalis bisa dimulai.

Uji aktivasi dan uji kinerja fotokatalis meliputi variasi beberapa variabel yang dilakukan untuk mengetahui kondisi yang paling efektif dalam produksi hidrogen dengan iradiasi sinar UV dan sinar tampak. Hasil dari penelitian yang telah dilakukan dengan melihat pengaruh variasi beberapa variabel, diantaranya pengaruh loading katalis, pengaruh jenis fotokatalis, pengaruh jenis dan jumlah *sacrificial agent* yang digunakan, pengaruh dopan nitrogen dan Platina, pengaruh morfologi katalis, dan pengaruh jenis iradiasi dalam memproduksi hidrogen.

#### 4.1 Uji Blanko

Pada tahap ini dilakukan pengujian fotokatalis  $\text{TiO}_2$  degussa P25 untuk produksi hidrogen tanpa menggunakan *sacrificial agent*. Loading  $\text{TiO}_2$  yang digunakan 1 gram/liter dengan volume air 1 L dan sumber energi foton sinar UV. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.1.

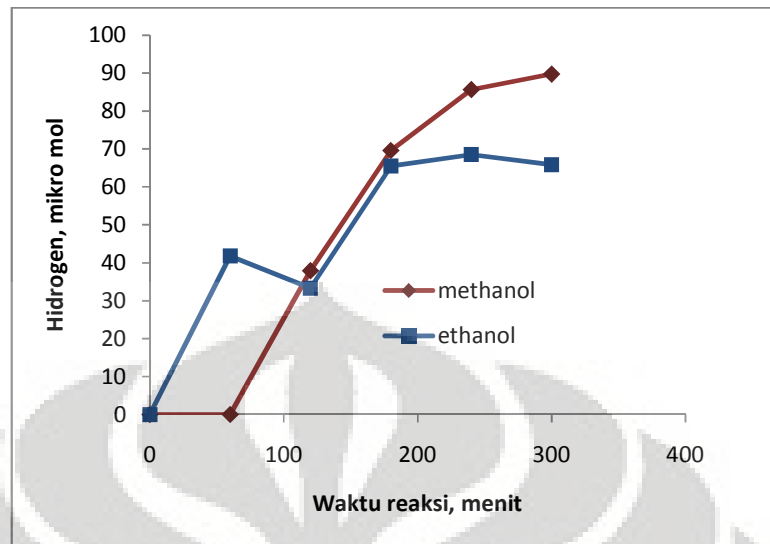


**Gambar 4.1** Hasil Uji Blanko

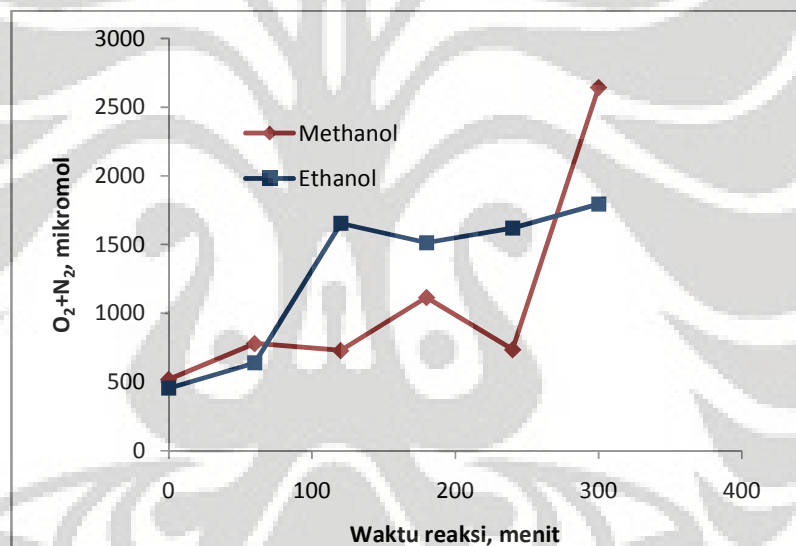
Dari Gambar 4.1 tidak terlihat produksi hidrogen sama sekali walaupun reaksi sampai 6 jam. Hal ini kemungkinan disebabkan terjadi rekombinasi antara elektron tereksitasi dan *hole* yang terbentuk. Menurut Abe et al [2003] TiO<sub>2</sub> murni tanpa penambahan *sacrificial agent* tidak dapat memisahkan air menjadi H<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub>. Tanpa menggunakan *sacrificial agent*, *hole* yang terbentuk dari proses fotokatalisis akan bereaksi dengan elektron tereksitasi, sehingga *life time* elektron tereksitasi menjadi sangat pendek. Menurut Abe et al (2003) tidak terbentuknya hidrogen jika menggunakan air murni selain disebabkan terjadinya rekombinasi elektron *hole* juga disebabkan reaksi balik antara H<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub> yang telah terbentuk. Hasil penelitian Khan et al (2002) menunjukkan TiO<sub>2</sub> degussa maupun *nanotubes* dengan maupun tanpa dopan tidak dapat menghasilkan hidrogen jika menggunakan air murni. Oleh karena itu untuk proses selanjutnya perlu ditambahkan *sacrificial agent* sebagai elektron donor.

#### 4.2 Pengaruh Jenis *Sacrificial Agent*

Pada tahap ini dilakukan pengujian dengan menambahkan dua jenis *sacrificial agent*, yaitu metanol dan etanol. Air yang digunakan sebanyak 500 mL dengan loading katalis sebesar 1 gram/liter. Volume metanol dan etanol masing-masing sebesar 10 mL. Produksi hidrogen dan oksigen selama 5 jam dapat dilihat pada Gambar 4.2 sebagai berikut.



(a)



(b)

**Gambar 4.2** Pengaruh penggunaan *sacrificial agent* pada reaksi: (a) produksi hidrogen dengan menggunakan metanol dan etanol; (b) produksi  $O_2+N_2$  (Vair = 500 mL, Katalis = 0.5 g  $TiO_2$ -P25, dan  $V_{SA}$  = 10 mL).

Pada proses fotokatalisis akan terjadi proses rekombinasi elektron-hole. Proses ini berlangsung sangat cepat sehingga akan menghambat proses *water splitting*. Untuk menghambat terjadinya proses rekombinasi elektron hole maka ditambahkan *sacrificial agents* yang berfungsi sebagai elektron donor atau *hole scavenger*. Dengan penambahan elektron donor diharapkan akan bereaksi dengan *hole* sehingga elektron tereksitasi akan lebih banyak mereduksi air yang



berdampak pada peningkatan jumlah hidrogen yang dihasilkan. Dari Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa produksi hidrogen setelah 5 jam lebih banyak ketika menggunakan *sacrificial agent* metanol. Nada et al (2005) menyatakan penggunaan donor elektron yang berbeda akan dihasilkan efek yang berbeda pula dalam meningkatkan produksi hidrogen. Menurut Nada et al (2005) bila dinyatakan dalam urutan senyawa organik yang memberikan derajat peningkatan produksi hidrogen adalah sebagai berikut EDTA > metanol > etanol > asam laktat.

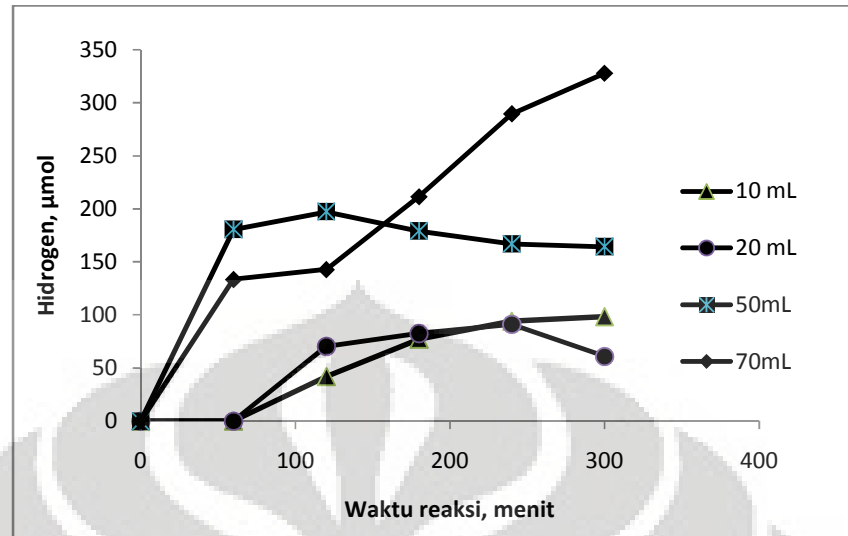
Galinska dan Walendziewski (2005) melaporkan metanol merupakan jenis *sacrificial agent* yang paling efektif untuk produksi hidrogen dari air. Pada penelitian tersebut telah dibandingkan beberapa *sacrificial agent*, diantaranya metanol,  $\text{Na}_2\text{S}$ , and ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), dan  $\text{I/O}_3^-$ . Dari hasil penelitian tersebut metanol mampu menghasilkan hidrogen 11.5 mmol dalam waktu 90 menit menggunakan 0.3 g katalis  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  dalam 400 mL air.

Metanol lebih banyak menghasilkan hidrogen dibandingkan dengan etanol kemungkinan disebabkan ikatan gugus OH di metanol jauh lebih mudah diputus oleh radikal OH yang terbentuk dibandingkan dengan ikatan gugus OH dalam etanol. Hal ini dapat menghambat proses rekombinasi sehingga *life time* elektron tereksitasi menjadi lebih panjang sehingga elektron tersebut lebih banyak mereduksi air menjadi hidrogen. Untuk itu pada proses pengujian berikutnya menggunakan *sacrificial agent* metanol.

#### 4.3 Pengaruh Volume Metanol yang Digunakan

Selain jenis *sacrificial agent*, volume *sacrificial agent* juga sangat berpengaruh terhadap produksi hidrogen menggunakan proses fotokatalisis. Untuk itu pada tahap ini dilakukan pengujian pengaruh volume metanol untuk produksi hidrogen. Volume yang digunakan 10 mL, 20 mL, 50 mL dan 70 mL. Volume air sebanyak 500mL dengan 0.5 gram katalis  $\text{TiO}_2$  P25. Sumber energi foton yang digunakan adalah lampu UV. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.3.





**Gambar 4.3** Pengaruh volume *sacrificial agent* pada produksi hidrogen (Vair = 500 mL, Katalis = 0.5 g TiO<sub>2</sub>-P25, dan iradiasi = sinar UV).

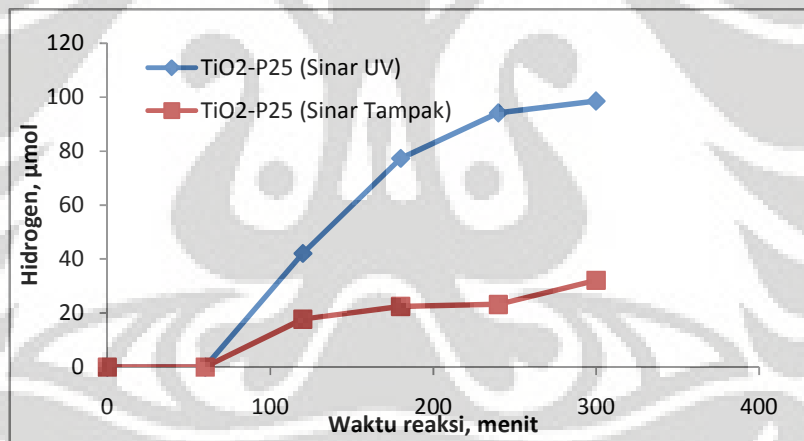
Dari Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa volume metanol yang digunakan sangat mempengaruhi produksi hidrogen yang dihasilkan. Semakin banyak metanol yang ditambahkan ke dalam reaktor semakin banyak pula hidrogen yang dihasilkan. Hal ini disebabkan semakin banyak metanol yang digunakan maka semakin banyak elektron donor yang tersedia didalam sistem reaktor tersebut, sehingga semakin baik untuk mencegah terjadinya rekombinasi.

Menurut Galinska dan Walendziewski (2005) semakin banyak metanol yang digunakan semakin besar produksi hidrogen, akan tetapi pada penggunaan metanol yang tinggi setelah 80 menit proses *water splitting* menjadi sangat lambat. Pada penelitian tersebut pada menit ke 120 ditambahkan lagi metanol sebanyak 10 ml namun tidak terjadi peningkatan yang signifikan. Akan tetapi jika ditambahkan katalis pada menit 120 terjadi kenaikan produksi hidrogen. Hal ini menurut Galinska dan Walendziewski (2005) penggunaan metanol yang terlalu banyak akan memperlambat produksi hidrogen disebabkan terjadinya deaktivasi katalis. Jitputti et all (2008) menggunakan metanol sebesar 80 ml dengan air sebanyak 800ml dengan 1 gram katalis TiO<sub>2</sub> bentuk nanowires. Pada penelitian tersebut mampu menghasilkan hidrogen sebesar 95.9 μmol/gram katalis setelah 5 jam bereaksi. Pada penelitian ini untuk selanjutnya digunakan 10 mL metanol.

#### 4.4 Pengaruh Sumber Energi Foton

Untuk mengetahui pengaruh jenis sumber energi foton pada produksi hidrogen, dilakukan pengujian menggunakan lampu sinar tampak dan lampu sinar UV. Fotokatalis yang digunakan adalah  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Volume air yang digunakan 500 mL dengan *sacrificial agent* metanol sebanyak 10 mL. Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 4.4.

Dari Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa produksi hidrogen menggunakan sumber energi foton dari sinar UV jauh lebih banyak dibandingkan dengan menggunakan sinar tampak. Hal ini disebabkan  $\text{TiO}_2$  degussa P25 aktif terhadap sinar UV. Energi sinar tampak secara teori tidak cukup untuk mengeksitasi elektron dari pita konduksi ke pita valensi. Akan tetapi pada penelitian ini dengan sumber energi foton dari lampu sinar tampak tetap menghasilkan hidrogen walaupun jauh lebih sedikit. Hal ini disebabkan kemungkinan karena tidak menggunakan *UV cut off filter*.



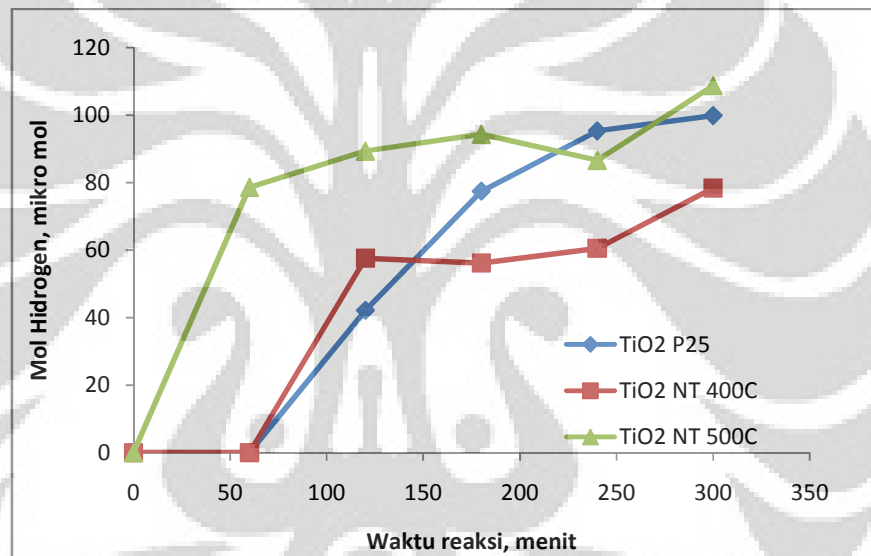
**Gambar 4.4** Pengaruh jenis energi foton terhadap produksi hidrogen (Vair = 500 mL, VMetanol=10 mL, Katalis = 0.5 g  $\text{TiO}_2$ -P25)

#### 4.5 Pengaruh Morfologi $\text{TiO}_2$ dan Suhu Kalsinasi

Pada tahap ini dilakukan pengujian aktivitas  $\text{TiO}_2$  yang berbentuk *nanotubes* untuk produksi hidrogen. Menurut Asahi et al (2001), ukuran dan bentuk partikel memainkan peranan yang penting dalam aktivitas fotokatalisis dari  $\text{TiO}_2$ . Semakin kecil ukuran katalis, dan dalam hal ini skala nano, akan memperbesar luas permukaan yang aktif untuk bereaksi, sehingga performa dari

katalis tersebut akan semakin baik. Dari beberapa morfologi katalis skala nano, nanotubes memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan bentuk yang lain.

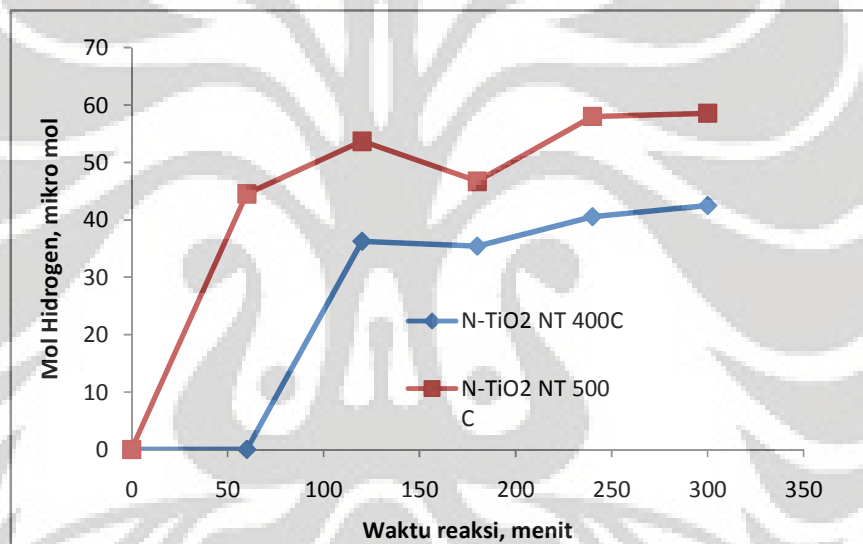
Untuk mengetahui pengaruh morfologi nanotubes katalis  $\text{TiO}_2$  pada proses *water splitting* dilakukan pengujian dengan menggunakan dua jenis katalis, yaitu katalis dengan morfologi nanotubes dengan variasi suhu kalsinasi sebesar  $400^\circ\text{C}$  dan  $500^\circ\text{C}$ . Sebagai pembanding digunakan  $\text{TiO}_2$  dari degussa P25. Loading katalis yang digunakan baik untuk  $\text{TiO}_2$  nanotubes dan  $\text{TiO}_2$  degussa sebesar 1 g/L. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.5.



**Gambar 4.5** Pengaruh morfologi *nanotubes*  $\text{TiO}_2$  pada produksi hidrogen ( $V_{\text{air}} = 500 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{SA}} = \text{metanol } 10 \text{ mL}$ , iradiasi = sinar UV).

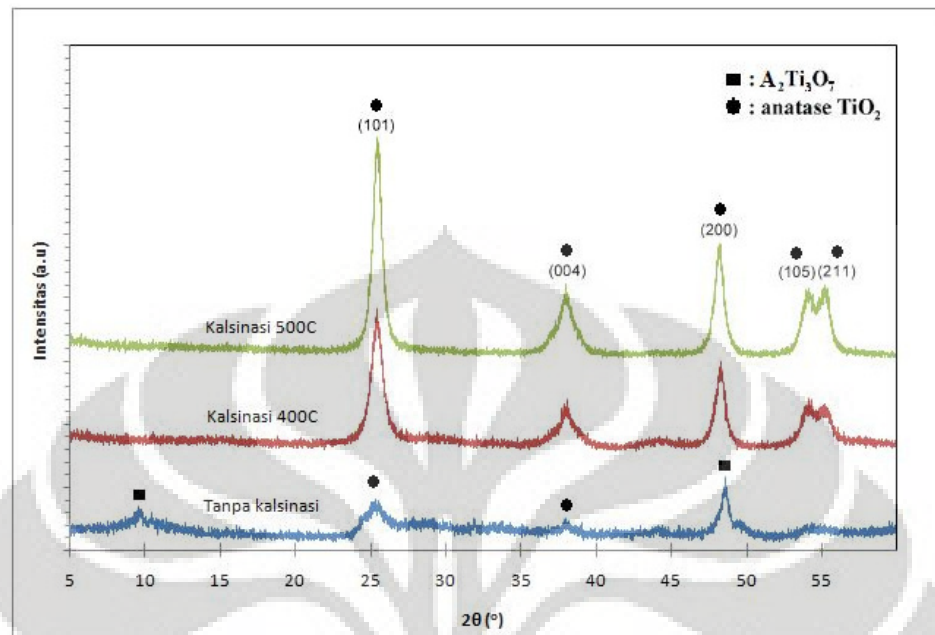
Dari Gambar 4.5 dapat dilihat bahwa morfologi nanotubes dapat memperbesar produksi hidrogen. Hal ini disebabkan dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$  bentuk nanotubes luas permukaan katalis menjadi lebih besar sehingga kontak antara katalis, air dan sumber energi foton menjadi lebih bagus. Jitputti (2007) menyebutkan dengan menggunakan katalis berskala nano yang memiliki luas permukaan dapat meningkatkan produksi hidrogen. Hal ini disebabkan luas permukaan yang tinggi dapat menyediakan active site yang cukup banyak untuk *water splitting*.

Selain luas permukaan, dua hal yang sangat memerankan peranan cukup penting dalam proses fotokatalisis adalah fase anatase dan kristalinitas yang tinggi dari material  $\text{TiO}_2$  yang digunakan sebagai katalis. Jitputi et al (2007) Yu, J et al (2006). Salah satu hal yang mempengaruhi fase dan kristalinitas fotokatalis adalah suhu kalsinasi yang digunakan pada saat sintesa fotokatalis tersebut. Selain dilakukan pengujian pada katalis nanotubes dengan sumber energi foton sinar UV, juga telah dilakukan pengujian aktifitas katalis nanotubes yang menggunakan dopan N dengan suhu kalsinasi  $400^\circ\text{C}$  dan  $500^\circ\text{C}$ . Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 4.6.



**Gambar 4.6** Pengaruh suhu kalsinasi pada N-  $\text{TiO}_2$  nanotubes terhadap produksi hidrogen ( $V_{\text{air}} = 500 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{SA}} = \text{metanol } 10 \text{ mL}$ , iradiasi = sinar tampak).

Dari Gambar 4.5 dan Gambar 4.6 dapat dilihat nanotubes dengan proses kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  dapat memproduksi hidrogen dalam jumlah yang lebih besar dibandingkan dengan nanotubes dengan kalsinasi  $400^\circ\text{C}$ . Pada awal reaksi nanotubes dengan kalsinasi  $500^\circ\text{C}$  dapat memproduksi hidrogen jauh lebih banyak dibandingkan dengan nanotubes  $400^\circ\text{C}$  dan degussa P25. Hal ini disebabkan nanotubes  $500^\circ\text{C}$  memiliki fasa anatase yang lebih banyak dan kristalinitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan nanotubes  $400^\circ\text{C}$  seperti yang terlihat pada hasil pengujian XRD pada Gambar 4.7



**Gambar 4. 7** Hasil karakterisasi XRD untuk sampel *nanotubes* sebelum dikalsinasi, kalsinasi pada suhu 400°C dan 500°C

Dari Gambar 4.7. dapat dilihat dengan jelas peran kalsinasi pada proses pembuatan nanotubes  $\text{TiO}_2$ . Kalsinasi dilakukan untuk membuat  $\text{TiO}_2$  nanotubes yang telah terbentuk sebelumnya menjadi aktif untuk reaksi fotokatalisis. Hal ini dapat terjadi karena ketika kalsinasi dilangsungkan maka fasa kristal akan bertumbuh membentuk fasa kristal anatase. Semakin tinggi suhu kalsinasi, semakin banyak kristal anatase yang terbentuk, akan tetapi luas permukaan katalis semakin kecil. Baik jumlah kristal anatase dan luas permukaan katalis keduanya mempengaruhi kinerja katalis dalam memproduksi hidrogen. Perbandingan ukuran kristal dapat dilihat pada table 4.1.

Menurut Jitputti et al (2007) semakin tinggi suhu kalsinasi semakin tinggi pula kristalinitas katalis, akan tetapi semakin tinggi suhu kalsinasi produksi hidrogen akan semakin berkurang. Hal ini disebabkan berkurangnya luas permukaan katalis sehingga berkurang pula *active sites* untuk produksi hidrogen. Selain itu pada suhu 900°C mulai terbentuk fasa rutil dimana fase ini yang menyebabkan aktivitas fotokatalisis menjadi rendah.



**Tabel 4.1** Ukuran Kristal Produk *Nanotubes* Tanpa (/sebelum) Kalsinasi, Kalsinasi 400°C, dan 500°C

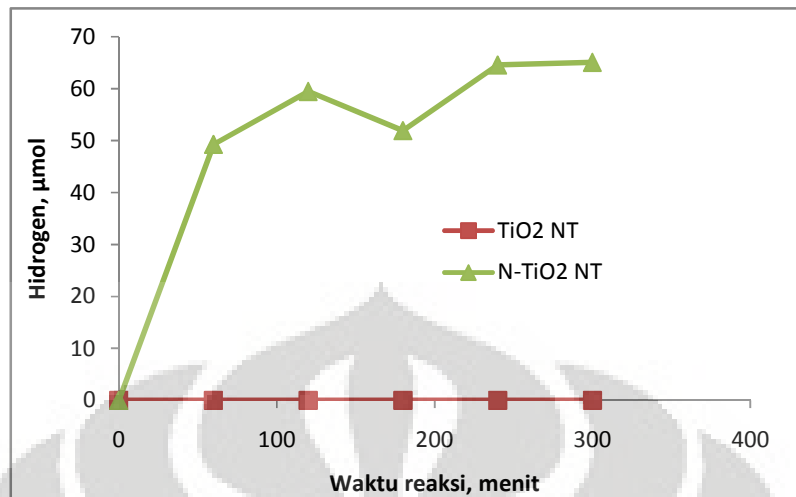
Sampel	L (nm)
TiO <sub>2</sub> P25*	20
TiO <sub>2</sub> NT tanpa kalsinasi	7
TiO <sub>2</sub> NT 400°C	10
TiO <sub>2</sub> NT 500°C	13

\* Slamet et al(2005)

Dari Tabel 4.1. dapat dilihat ukuran kristal TiO<sub>2</sub> nanotubes yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan ukuran kristal TiO<sub>2</sub> degussa P25. Hal ini menyebabkan produksi hidrogen katalis nanotubes menjadi menjadi lebih cepat terbentuk dibandingkan dengan katalis TiO<sub>2</sub> P25. Semakin tinggi suhu kalsinasi, maka ukuran kristal yang dihasilkan akan semakin besar. Hal ini disebabkan terjadinya pertumbuhan (ukuran) kristal pada sampel yang terkena perlakuan panas (*heat post-treatment*) ataupun *post-treatment* lainnya. Pertumbuhan ukuran kristal juga dibarengi dengan semakin banyaknya fasa kristal anatase yang muncul, yang dilihat dari semakin tajamnya puncak-puncak anatase.

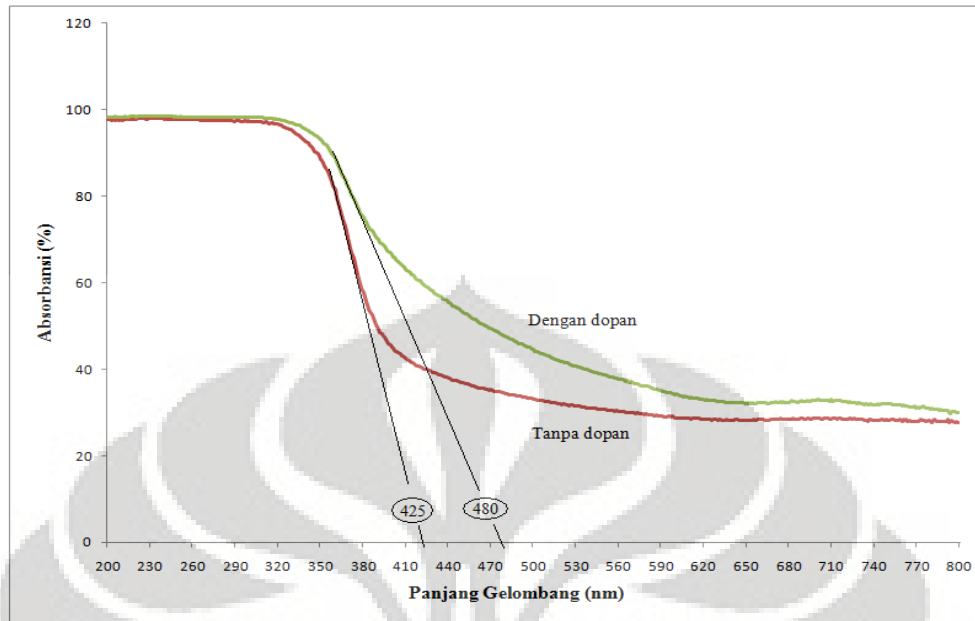
#### 4.6 Pengaruh Dopan Nitrogen

Semikonduktor TiO<sub>2</sub> dengan struktur *anatase* memiliki energi *band gap* yang lebar (3.2 eV) yang menyebabkan TiO<sub>2</sub> murni hanya aktif terhadap sinar UV. Untuk dapat memproduksi hidrogen dengan energi yang murah maka diharapkan energi foton dapat digunakan dari sinar matahari. Akan tetapi sinar matahari yang sampai dipermukaan bumi paling besar adalah sinar tampak. Untuk itu perlu dikembangkan fotokatalis yang aktif terhadap sinar tampak dan dapat memproduksi hidrogen dengan produktivitas yang tinggi.



**Gambar 4.8.** Pengaruh dopan Nitrogen pada TiO<sub>2</sub> *nanotubes* terhadap produksi hidrogen ( $V_{air} = 500$  mL,  $V_{metanol} = 10$  mL, dan iradiasi = sinar tampak).

Dari Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa penambahan dopan nitrogen pada fotokatalis TiO<sub>2</sub> *nanotubes* dapat meningkatkan produksi hidrogen dengan sumber energi foton sinar tampak. Menurut Choi et al (1994) dengan adanya dopan pada TiO<sub>2</sub>, yang artinya terdapat semacam *impurities* di daerah struktur kristal dari TiO<sub>2</sub>, maka dapat menurunkan energi *band gap* dari TiO<sub>2</sub> sehingga lebih berespon terhadap sinar tampak (Choi et al, 1994). Pada Gambar 4.8 dapat dilihat dengan penambahan dopan nitrogen menyebabkan TiO<sub>2</sub> *nanotubes* menjadi aktif terhadap sinar tampak. Hal ini disebabkan pencampuran *p states* dari N dengan *2p* dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari TiO<sub>2</sub>, sementara posisi dari pita konduksi tetap (Asahi et al., 2001; Irie et al., 2003). Dengan mengecilnya *band gap*, maka respon terhadap sinar akan semakin melebar ke arah panjang gelombang yang lebih besar. Hasil analisa DRS untuk variasi ini dapat dilihat pada Gambar 4.9.



**Gambar 4.9** Hasil Karakterisasi DRS Produk tanpa Dopan dan dengan Dopan N; keduanya berupa  $\text{TiO}_2$  *nanotubes* dengan kalsinasi  $500^\circ\text{C}$

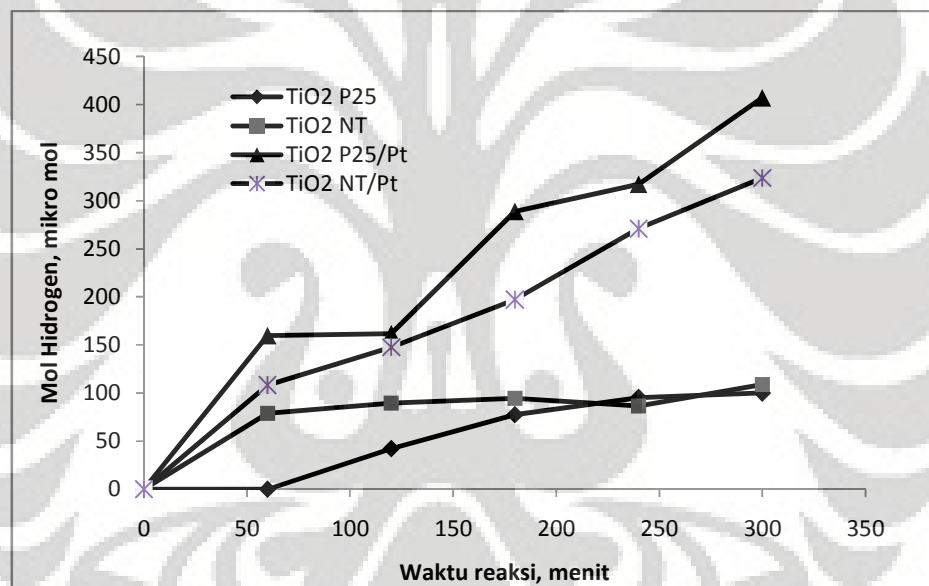
Hasil karakterisasi DRS (Gambar 4.9) menunjukkan *N-doped nanotubes* yang dibandingkan dengan *nanotubes* tanpa dopan. Pada sumbu y, diperlihatkan % absorbansi fotokatalis terhadap sinar dengan panjang gelombang dari 200-800 nm, yang ditunjukkan oleh sumbu x. Dari hasil ekstrapolasi pada garis lurus ke sumbu x dari kedua sampel dapat terlihat respon yang lebih baik dari produk *N-doped nanotubes* terhadap sinar tampak. Produk dengan dopan ini mampu berespon terhadap foton dari sinar dengan panjang gelombang hingga 480 nm. Untuk produk *nanotubes* tanpa dopan, hasil ekstrapolasi garis absorbansi menunjukkan respon terhadap panjang gelombang sinar tampak pada 425 nm. Pergeseran absorbansi ini mengecilkan *band gap*  $\text{TiO}_2$ .

Dari hasil percobaan yang dilakukan oleh Kazumoto et al., energi band gap pada  $\text{TiO}_2$  dengan dopan N adalah 2,58 eV (Kazumoto et al., 2008). Hal ini menguatkan penjelasan mengenai efek dopan N yang mengecilkan band gap  $\text{TiO}_2$  sehingga menjadi aktif pada sinar tampak.

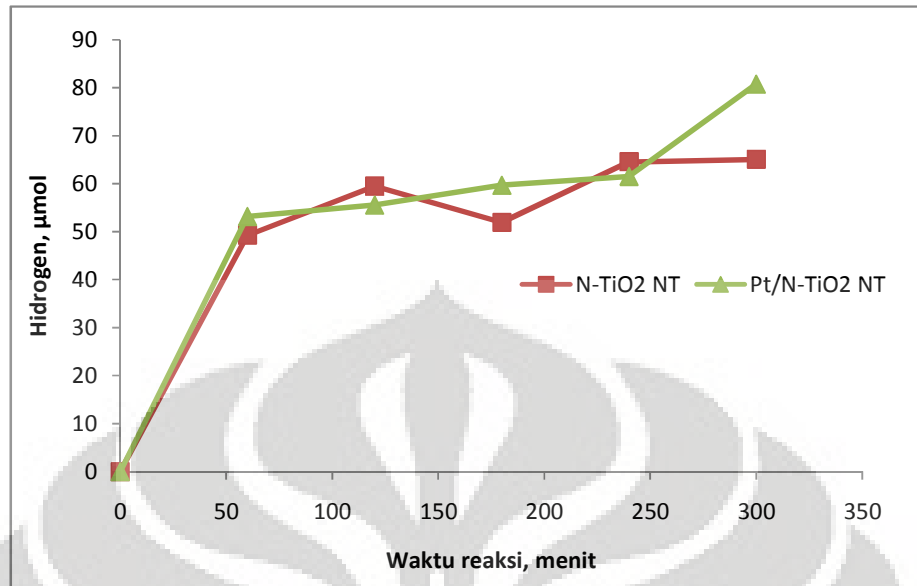


#### 4.7 Pengaruh Penggunaan Dopan Pt

Pada tahap ini diuji produksi hidrogen menggunakan  $\text{TiO}_2$  degussa yang didopan menggunakan logam mulia Pt. Beberapa penelitian menyebutkan penggunaan dopan logam mulia dapat mengurangi rekombinasi antara *hole* dan elektron (Yasuro et al, 2007). Pada tahap ini dilakukan pengujian pengaruh dopan Pt terhadap degussa P25 dan  $\text{TiO}_2$  nanotubes. Pengujian dilakukan dengan menggunakan sinar UV. Selain itu juga dilakukan pengujian pengaruh dopan Pt terhadap nanotubes yang telah didopan dengan nitrogen. Pengujian dilakukan dengan menggunakan sinar tampak. Volume air yang digunakan 500 mL dengan loading katalis 1 g/L dan sacrificial agent 10 mL metanol. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10



**Gambar 4.10.** Pengaruh dopan logam mulia Pt pada produksi hidrogen menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  degussa P25 dan  $\text{TiO}_2$  Nanotubes (Vair = 500 mL, Vmetanol = 10mL, dan iradiasi = sinar UV).



**Gambar 4.11** Pengaruh logam Pt pada iradiasi sinar tampak untuk produksi hidrogen ( $V_{\text{air}} = 500 \text{ mL}$ , Katalis =  $0.5 \text{ g}$ , dan  $V_{\text{SA}}$  (metanol) =  $10 \text{ mL}$ , iradiasi = sinar tampak).

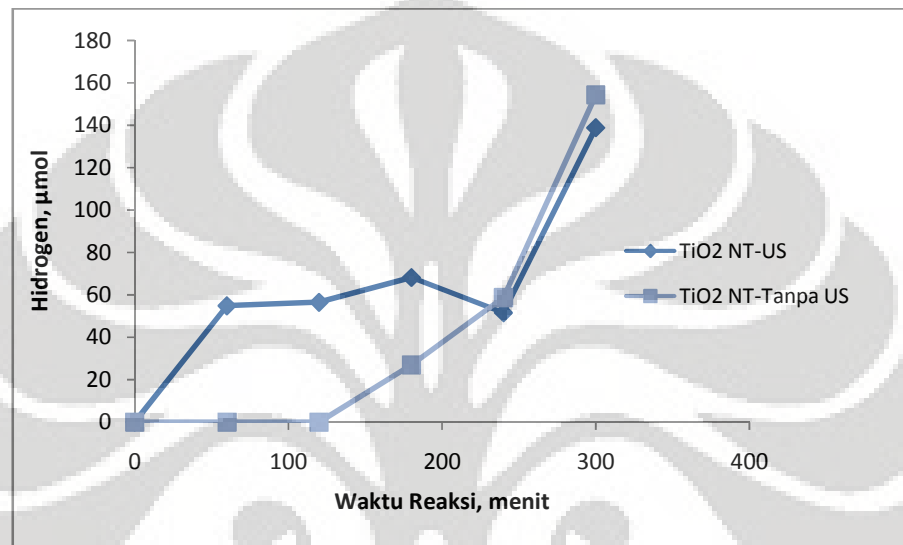
Dari Gambar 4.10 dapat dilihat dengan jelas peningkatan produksi hidrogen ketika menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 yang didopan logam mulia Pt. Setelah 5 jam reaksi dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 dapat memproduksi hidrogen sebesar  $96 \mu\text{mol}$ , sedangkan pada  $\text{TiO}_2$  nanotube diperoleh  $323 \mu\text{mol}$ . Dengan menggunakan Pt pada N doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes dapat menghasilkan hidrogen jauh lebih tinggi dibandingkan dengan produksi hidrogen dengan sinar UV. Hidrogen yang dihasilkan dengan fotokatalis Pt/N  $\text{TiO}_2$  nanotubes sebesar  $636 \mu\text{mol}$ .

Mekanisme fotokatalisis menggunakan katalis  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  adalah sebagai berikut:

1.  $\text{TiO}_2$  akan mengabsorbs cahaya yang memiliki energi band gap lebih besar dari band gap sehingga membentuk hole dan elektron tereksitasi
2. Elektron di pita konduksi migrasi ke permukaan Pt melalui metal suport interface
3. Partikel Pt meneruskan elektron untuk memproduksi hidrogen.

#### 4.8 Pengaruh Proses Sonikasi terhadap Keaktifan Fotokatalis

Untuk uji aktifitas katalis  $\text{TiO}_2$  nanotubes yang dihasilkan dari kombinasi sonifikasi dan hidrotermal dilakukan dengan menambahkan 0.5 gram katalis tersebut kedalam 500 mL air. Sacrificial agent yang digunakan adalah metanol sebanyak 10 mL dan menggunakan sinar UV. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.12.



**Gambar 4.12.** Pengaruh sonikasi pada produksi hidrogen ( $V_{\text{air}} = 500$  mL, Katalis = 0.5 g, dan  $V_{\text{SA}} =$  metanol 10 mL, iradiasi = sinar UV).

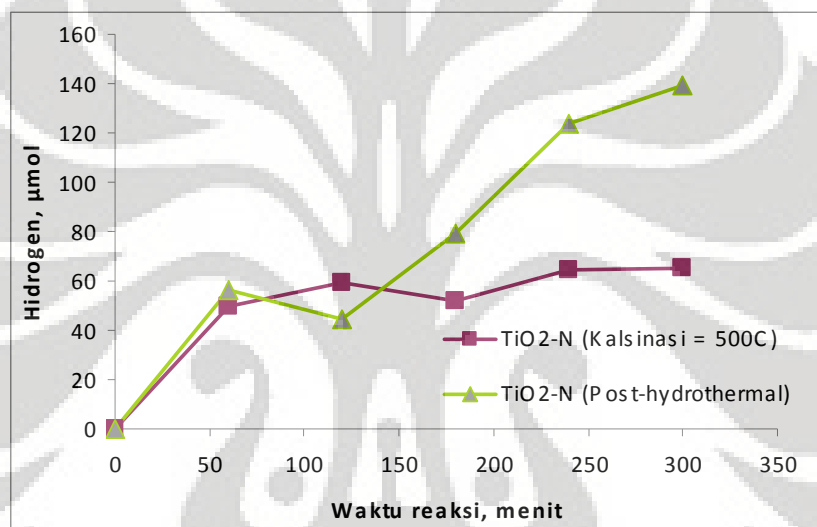
Dari Gambar 4.12 dapat dilihat bahwa katalis  $\text{TiO}_2$  nanotubes dari proses kombinasi sonifikasi hidrotermal lebih aktif dibandingkan dengan katalis  $\text{TiO}_2$  nanotubes tanpa sonifikasi. Hal ini disebabkan karena jumlah nanotubes yang terbentuk jauh lebih banyak sehingga luas permukaannya menjadi jauh lebih besar. Hal ini menurut Jitputti (2007) berkaitan erat dengan jumlah *active sites* fotokatalis  $\text{TiO}_2$  untuk produksi hidrogen.

#### 4.9 Pengaruh Metode *hydrothermal post-treatment*

*Hydrothermal post-treatment* merupakan suatu metode yang dilakukan dengan tujuan untuk memperbaiki prosedur kalsinasi pada suhu tinggi. Tujuan akhir yang ingin dicapai sama halnya dengan kalsinasi, yaitu menghasilkan katalis  $\text{TiO}_2$  nanotubes dengan kristalinitas yang tinggi. Metode ini dilakukan dengan menggunakan suhu yang relatif lebih rendah dibandingkan kalsinasi,

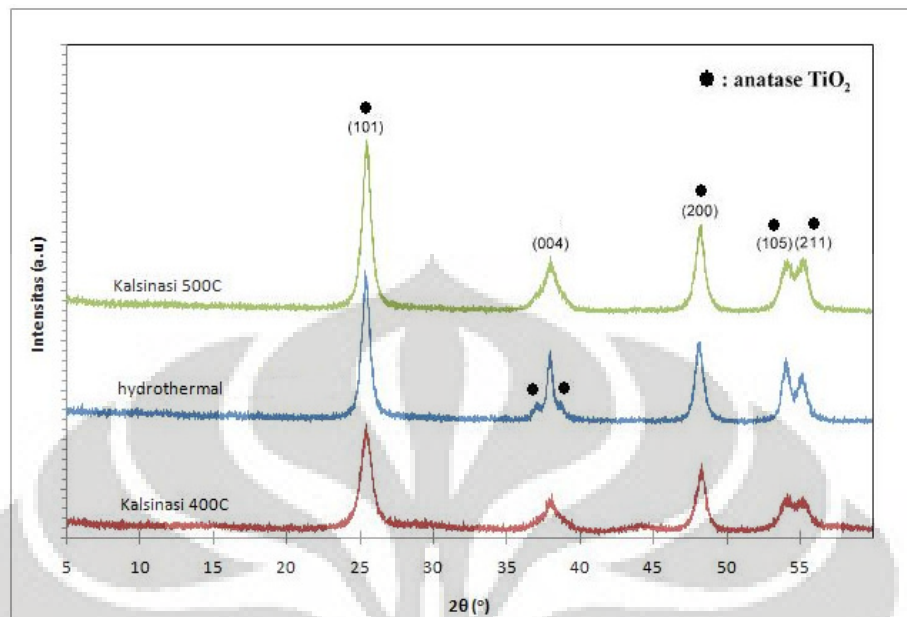
sehingga produk yang dihasilkan diharapkan dapat memiliki luas permukaan yang lebih tinggi daripada produk hasil kalsinasi.

Pada tahap ini dilakukan pengujian fotokatalis N doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes yang dilakukan post treatment menggunakan proses hidrotermal dengan fotokatalis N doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes yang menggunakan *post treatment* kalsinasi. Loading katalis yang digunakan adalah 1 g/L dengan volume air 500 mL dan sacrificial agent metanol 10 mL. sumber energi foton menggunakan sinar tampak. Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 4.13.



**Gambar 4.13** Pengaruh metode *hydrothermal post-treatment* pada produksi hidrogen (Vair = 500 mL, Katalis = 0.5 g, dan  $V_{SA}$  = metanol 10 mL, iradiasi = sinar tampak).

Dari Gambar 4.13 dapat dilihat bahwa N doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes dengan post hydrothermal dapat memproduksi hidrogen lebih banyak dibandingkan dengan dengan N doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes dengan proses kalsinasi. Hal ini disebabkan katalis N- $\text{TiO}_2$  nanotubes dengan post hidrothermal memiliki kristalinitas yang tinggi dan jumlah fasa anatase lebih banyak dibandingkan dengan N- $\text{TiO}_2$  nanotubes dengan proses kalsinasi. Hal ini dapat dilihat dari hasil pengujian XRD untuk kedua katalis tersebut pada Gambar 4.14.



**Gambar 4. 14** Hasil karakterisasi XRD untuk sampel *nanotubes* kalsinasi 400°C, 500°C (impregnasi dopan 36 jam), dan sampel *hydrothermal post-treatment*. (Hidrotermal 12 jam + sonikasi 15' pada suhu 130°C.)



## BAB V

### KESIMPULAN

Penelitian yang telah dilakukan dalam pengujian kinerja fotokatalis berbasis TiO<sub>2</sub> untuk produksi hidrogen dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Penambahan dopan nitrogen membuat katalis TiO<sub>2</sub> reaktif pada iradiasi sinar tampak.
2. Penambahan dopan Pt pada TiO<sub>2</sub> meningkatkan produksi hidrogen hingga 4 kali pada iradiasi sinar UV.
3. Penggunaan *sacrificial agent* metanol lebih banyak menghasilkan hidrogen daripada etanol.
4. Katalis *nanotube* TiO<sub>2</sub> setelah kalsinasi 500°C mempunyai aktivitas lebih tinggi dalam produksi hidrogen dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub> P25 pada sinar UV. Namun, penggunaan metode *hydrothermal post-treatment* menghasilkan lebih banyak produksi hidrogen dibandingkan dengan kalsinasi.
5. Katalis TiO<sub>2</sub> *nanotubes* yang disintesis dari proses kombinasi sonikasi hidrotermal lebih aktif dibandingkan dengan katalis TiO<sub>2</sub> *nanotubes* tanpa sonikasi.

**DAFTAR PUSTAKA**

- Abe, R., Sayama, K., Domen, K., Arakawa, H. (2001). A new type of water splitting system composed of two different TiO<sub>2</sub> photocatalysts (anatase, rutile) and a IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator. *Chem Phys Lett*, 344, 339–344.
- Abe, R., Sayama, K., Domen, K., Arakawa, H. (2003). Significant effect of iodide addition on water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Pt-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst: suppression of backward reaction. *Chem Phys Lett*, 371, 360–4.
- Anpo, M., Dohshi, S., Kitano, M., Hu, Y., Takeuchi M., Matsuoka, .M. (2005). *Annu. Rev. Mater. Res*, 35, 1.
- Aroutiounian, V.M., Arakelyan, V.M., Shahnazaryan, G.E. (2005). Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. *Solar Energy*, 78, 581–92.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 269–71.
- Bae, E., Choi, W., Park, J., Shin, H. S. (2004). Effects of surface anchoring groups (carboxylate vs phosphonate) in ruthenium-complex-sensitized TiO<sub>2</sub> on visible light reactivity in aqueous suspensions. *Journal Phys Chem B*, 108, 14093.
- Bae, E., Choi, W. (2006). Effect of the anchoring group (carboxylate vs phosphonate) in Ru-complex-sensitized TiO<sub>2</sub> on hydrogen production under visible light. *Journal Phys Chem B*, 110, 14792.
- Bamwenda, G.R., Arakawa, H. (2001). The photoinduced evolution of suspension O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> from a WO<sub>3</sub> aqueous suspension in the presence of Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 70, 1–14.
- Choi, W.Y., Termin, A., Hoffmann, M.R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J Phys Chem*, 84, 13669–79.
- Elias, G. (1984). Process for photosynthetically splitting water. U.S. Patent, US04476105.



- Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37–8.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int J Hydrogen Energy*, 32, 2664–72.
- Galinska, A., Walendziewski, J. (2005). Photocatalytic water splitting over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of sacrificial reagents. *Energy & Fuels*, 19, 1143-1147.
- Hermann, J.M. *Environmental Catalysis : Water Treatment By Heterogeneous Photocatalysis*. Singapore: Imperial College Press; 1999.
- Irie, H., Watanabe Y., Hashimoto K. (2003). Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping. *J Phys Chem B*, 107, 5483.
- Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S. (2007). Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 1743-1749.
- Jitputti, J., Pavasupree, S., Yoshikawa, S. (2008). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catalysis Communication*, 9, 1265-1.
- Khan, S. M., Al-Shahry, M., Ingler, W.B.(2002). Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science*, 297, 2243.
- Kudo, A. (2007). Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting. *Int J Hydrogen Energy*, 32, 2673–8.
- Kudo, A., Sayama, K., Tanaka, A., Asakura, K., Domen, K., Maruya, K., Onishi, T. (1989). Nickel-loaded K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> photocatalyst in the decomposition of H<sub>2</sub>O into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: Structure and reaction mechanism. *J. Catal.*, 120, 337.
- Lee, K., Nam, W.S., Han, G.Y. (2004). Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. *Int J Hydrogen Energy*, 29, 1343–7.
- Licciulli, A. Lisi, D. (2002). *Self-Cleaning Glass*. Universita Degli Studio Di Lecce.





- Linsebigler, A., Lu, G., Yates Jr, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanism, and Selected Results. *Chem Rev*, 95, 735-58.
- Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., Thomas, J.M. (2007). Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catal Today*, 122, 51-61.
- Nada, A.A., Barakat, M.H., Hamed, H.A., Mohamed, N.R., Veziroglu, T.N. (2005). Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy*, 30(7), 687-691.
- Ni, M., Leung, M., Leung, D., Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Rev*, 11, 401-25.
- Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier.
- Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A., Zakrzewsk, K. (2008). Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis. *J Power Sources*, 181, 46-55.
- Sato, J., Saito, N., Yamada, Y., Maeda, K., Takata, T., Domen, K. (2005). RuO<sub>2</sub>-Loaded beta-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (12), 4150-4151.
- Sayama, K., Arakawa, H. (1994). Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis. *J Photochem Photobiol A*, 77, 243.
- Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., Arakawa, H. (2002). A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *J Photochem Photobiol A Chem*, 148, 71-7.
- Slamet, Nasution, H.W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J. (2005). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catal Comm*, 6, 313-9.
- Su, C., Hong, B.Y., Tseng, C.M. (2004). Sol-gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide. *Catal Today*, 96, 119-26.



- Takata, T., Tanaka, A., Hara, M., Kondo, J.N., Domen, K. (1998). Recent progress of photocatalysts for overall water splitting. *Catalysis Today*, 44, 17-26.
- Turner, J. (2004). Photoelectrochemical Water Splitting. *DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Review*.
- Yasuro, I., Hiroaki, B. (2007). Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *International Journal of Hydrogen*, 32(14), 2689-2692.
- Yi, H., Peng, T., Ke, D., Dai, K., Ling, Z., Chunhua, Y. (2008). Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 672-678.
- Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., Zhang, Q. (2006). Preparation and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanofibers by a hydrothermal method. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 182, 121-7.
- Yuan, Z.Y., Su, B.L. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids Surf A: Physiochem Eng Aspects*, 241, 173-83.

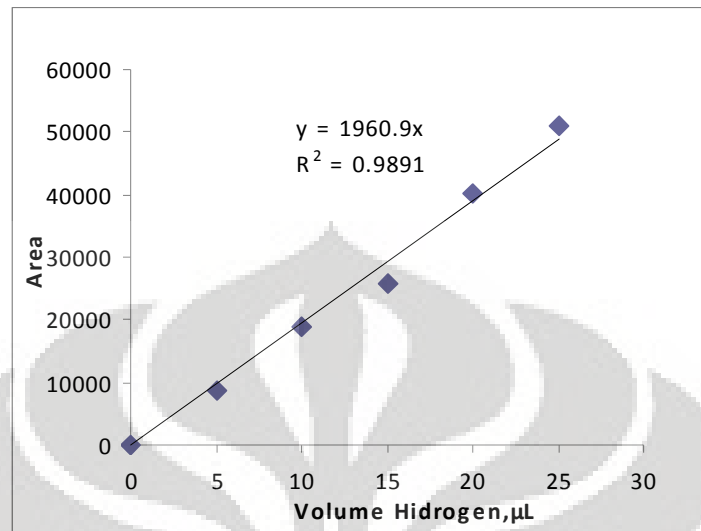


## LAMPIRAN

### L.1 Data Kalibrasi

Tabel L.1.1 Kalibrasi Hidrogen.

No.	VH <sub>2</sub> , $\mu$ L	Area	Rata-rata
1	25	48170	51042
		52400	
		51137	
		52460	
2	20	42299	40101
		38632	
		41136	
		38335	
3	15	26461	25798
		24511	
		26423	
4	10	17477	18823
		14516	
		22185	
		21115	
5	5	8387	8602
		8565	
		8854	



**Gambar L.1.1** Grafik kalibrasi hidrogen.

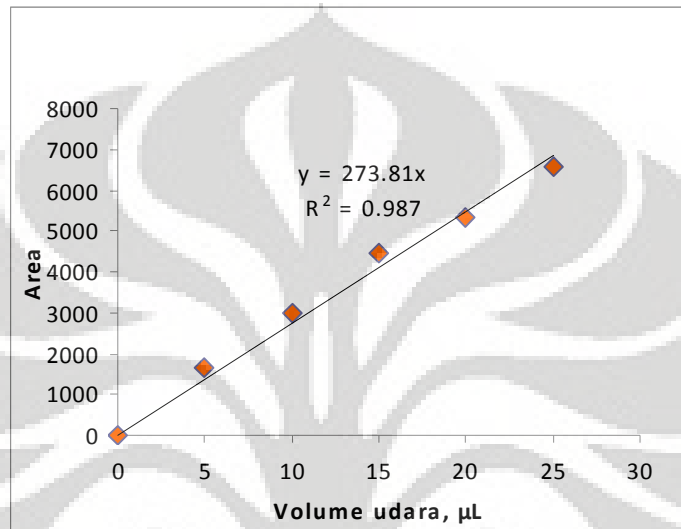
$$y = 1960.9x$$

$$\text{Volume hidrogen} = \text{Area}/1960.9 \mu\text{L}$$

**Tabel L.1.2** Kalibrasi Oksigen.

No	V O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , µL	Area	Rata- rat a
1	25	6853	6581
		6137	
		6752	
2	20	5572	5328
		5126	
		5285	
3	15	4933	4469
		4063	
		4411	
4	10	3161	3002
		2985	

		2859	
5	5	1763	1672
		1648	
		1606	



Gambar L.1.2 Grafik kalibrasi oksigen.

$$y = 273.81x$$

$$\text{Volume Oksigen} = \text{Area}/273.81 \mu\text{L}$$

## L.2 Uji Kinerja Fotokatalis

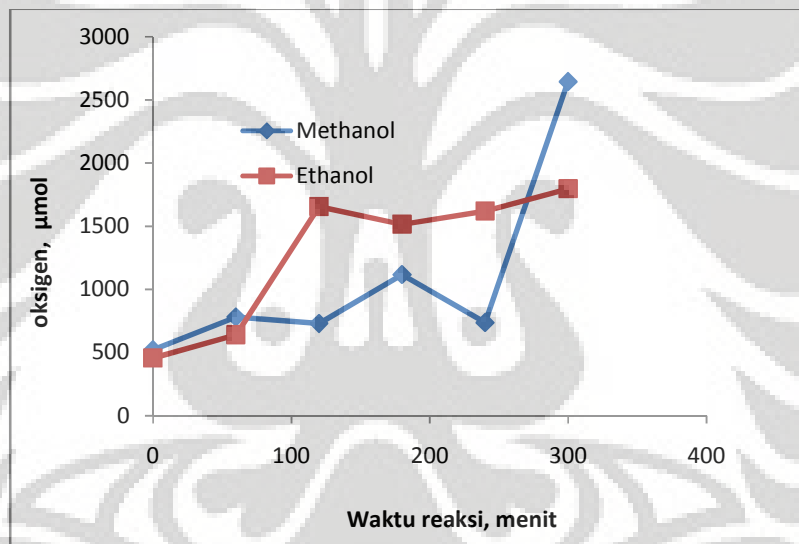
### L.2.1 Pengaruh Jenis *sacrificial agent*.

Tabel L.2.1.1 Pengaruh Methanol sebagai Jenis *sacrificial agent*.

Waktu (menit)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	T (K)	Area ( $\text{H}_2$ )	$\mu\text{mol}$	Area ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ )	$\mu\text{mol}$
0	25	298	0	0	2141	623.27246
60	31.2	304.2	0	0	3241	934.33636
120	36.2	309.2	1047	42.14528	3030	873.50792
180	39.4	312.4	1942	77.42039	4678	1335.63664
240	42.6	315.6	2390	95.28049	3087	881.38313
300	43	316	2504	99.82525	11081	3163.78571

**Tabel L.2.1.2** Pengaruh Ethanol sebagai Jenis *sacrificial agent*.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	1877	456.54390
60	31.2	304.2	1154	41.76455	2659	640.47113
120	36.2	309.2	919	33.25964	6869	1654.53035
180	39.4	312.4	1826	65.44955	6348	1514.33523
240	42.6	315.6	1911	68.49621	6789	1619.53716
300	43	316	1836	65.80798	7525	1795.11226



**Gambar L.2.1.1** Pengaruh penggunaan *sacrificial agent* pada reaksi produksi oksigen dengan menggunakan metanol dan etanol dalam (Vair = 500 mL, Katalis = 0,5 g TiO<sub>2</sub>-P25, dan V<sub>SA</sub> = 10 mL).

### L.2.2 Pengaruh volume methanol yang digunakan

**Tabel L.2.2.1** Pengaruh volume methanol dalam 10 mL.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
------------------	--------	-------	------------------------	------	---	------



0	25	298	0	0	2141	640.00461
60	31.2	304.2	0	0	3241	949.07934
120	36.2	309.2	1047	42.11801	3030	872.94291
180	39.4	312.4	1942	77.32126	4678	1333.92647
240	42.6	315.6	2390	94.19365	3087	871.32933
300	43	316	2504	98.56164	11081	3123.73779

**Tabel L.2.2.2** Pengaruh volume methanol dalam 20 mL.

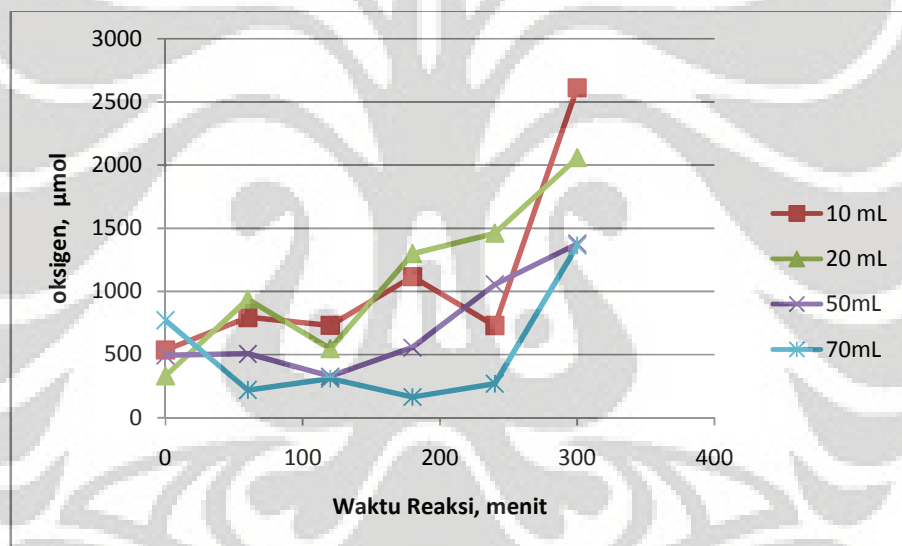
Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	1323	395.48160
60	31.2	304.2	0	0	3832	1122.14503
120	36.2	309.2	1749	70.35760	2266	652.83453
180	39.4	312.4	2074	82.57687	5449	1553.77626
240	42.6	315.6	2313	91.15895	6190	1747.17479
300	43	316	1549	60.97124	8733	2461.83577

**Tabel L.2.2.3** Pengaruh volume methanol dalam 50 mL.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	1978	591.27936
60	31.2	304.2	4417	180.60463	2062	603.82647
120	36.2	309.2	4904	197.27483	1357	390.95166
180	39.4	312.4	4500	179.16872	2328	663.82660
240	42.6	315.6	4238	167.02622	4473	1262.53842
300	43	316	4175	164.33501	5843	1647.14375

**Tabel L.2.2.4** Pengaruh volume methanol dalam 70 mL.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	3090	923.53771
60	31.2	304.2	3264	133.46016	896	262.23405
120	36.2	309.2	3550	142.78691	1280	368.76796
180	39.4	312.4	5310	211.41909	685	195.32698
240	42.6	315.6	7350	289.67502	1134	320.08016
300	43	316	8329	327.82374	5790	1632.06208


**Tabel L.2.2.1** Pengaruh volume *sacrificial agent* pada produksi oksigen (Vair = 500 mL, Katalis = 0,5 g TiO<sub>2</sub>-P25, dan iradiasi = sinar UV).



### L.2.3 Pengaruh penggunaan dopan Pt

#### L.2.3.1 Pengaruh penggunaan dopan Pt pada sinar UV.

**Tabel L.2.3.1.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub>P25.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) )	μmol
0	25	298	0	0	2141	640.00461
60	31.2	304.2	0	0	3241	949.07934
120	36.2	309.2	1047	42.11801	3030	872.94291
180	39.4	312.4	1942	77.32126	4678	1333.92647
240	42.6	315.6	2390	94.19365	3087	871.32933
300	43	316	2504	98.56164	11081	3123.73779

**Tabel L.2.3.1.2** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis Pt/TiO<sub>2</sub> P25.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) )	μmol
0	25	298	0	0	0	0
60	31.2	304.2	4347	177.72199	2232	653.46207
120	36.2	309.2	4472	179.89662	2148	618.83874
180	39.4	312.4	8071	321.34905	1161	330.91528
240	42.6	315.6	8957	352.98970	759	214.23355
300	43	316	11510	453.03324	1307	368.30281

#### L.2.3.2 Pengaruh penggunaan dopan Pt pada sinar tampak.

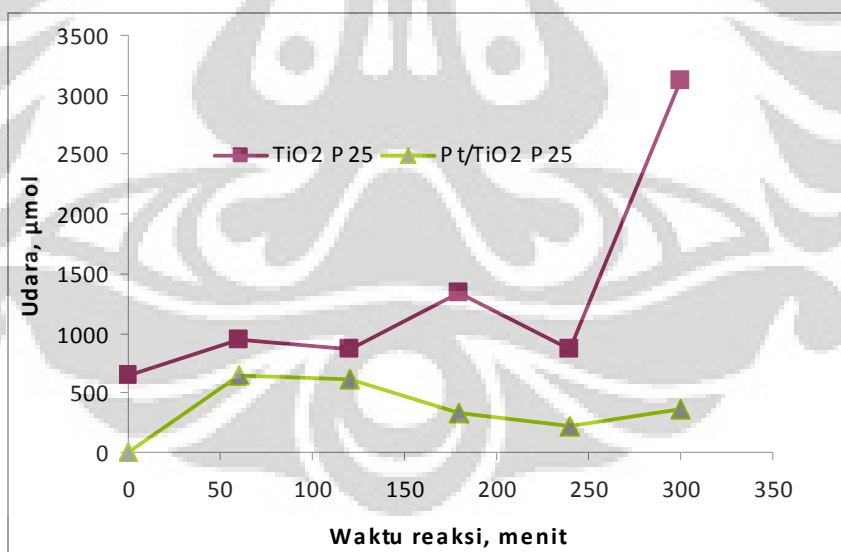
**Tabel L.2.3.2.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis N-TiO<sub>2</sub> NT.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) )	μmol
0	25.4	298.4	0	0	1082	323.00641

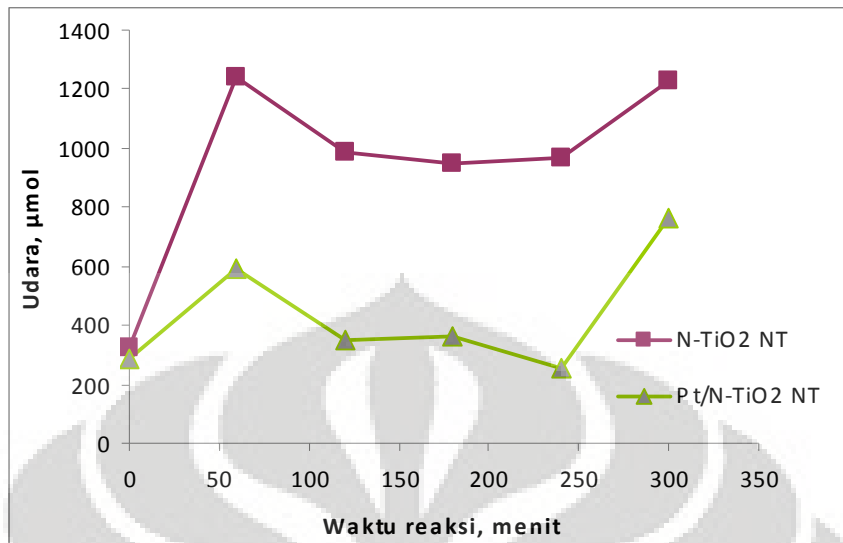
60	32.6	305.6	1211	49.27560	4248	1238.26574
120	37.4	310.4	1484	59.46657	3429	984.07562
180	39.6	312.6	1305	51.92569	3325	947.51343
240	42.4	315.4	1637	64.55765	3416	964.80350
300	43.4	316.4	1655	65.06122	4367	1229.50250

**Tabel L.2.3.2.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis Pt/N-TiO<sub>2</sub> NT.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25.4	298.4	0	0	969	289.12358
60	32.6	305.6	1306	53.16935	2022	589.30334
120	37.4	310.4	1386	55.53953	1211	347.54027
180	39.6	312.6	1500	59.66480	1272	362.47732
240	42.4	315.4	1560	61.52103	895	252.63956
300	43.4	316.4	2054	80.74668	2704	761.29489



**Gambar L.2.3.1** Pengaruh dopan logam mulia Pt pada produksi oksigen (Vair = 500 ml, Vmethanol = 10ml, dan iradiasi = sinar UV).



**Gambar L.2.3.1** Pengaruh dopan logam mulia Pt pada produksi oksigen (Vair = 500 mL, Vmethanol = 10mL, dan iradiasi = sinar tampak).

#### L.2.4 Pengaruh morfologi TiO<sub>2</sub>

**Tabel L.2.4.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub> P25.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	2141	640.00461
60	31.2	304.2	0	0	3241	949.07934
120	36.2	309.2	1047	42.11801	3030	872.94291
180	39.4	312.4	1942	77.32126	4678	1333.92647
240	42.6	315.6	2390	94.19365	3087	871.32933
300	43	316	2504	98.56164	11081	3123.73779

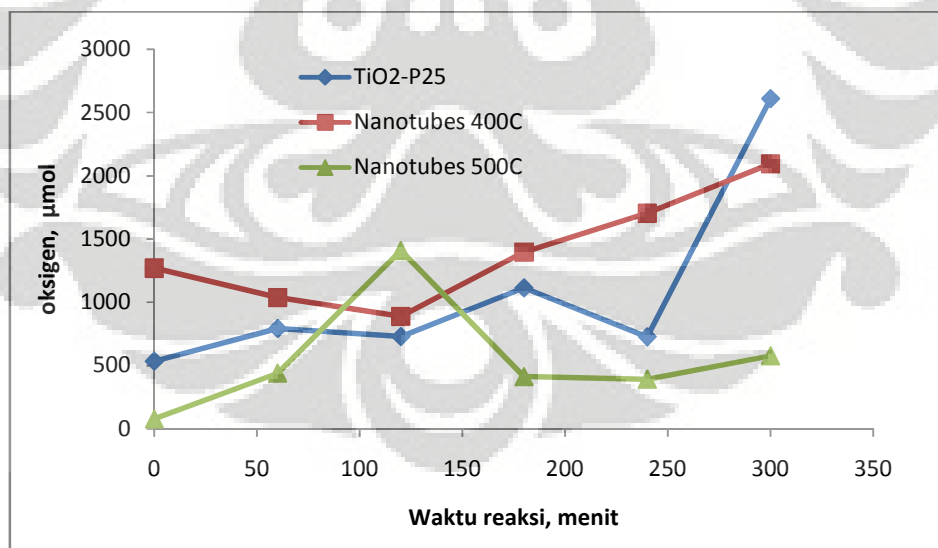
**Tabel L.2.4.2** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub> NT (kalsinasi = 400 °C).

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	5087	1520.64617

60	31.2	304.2	0	0	4241	1241.76827
120	36.2	309.2	1430	57.52508	3692	1063.66509
180	39.4	312.4	1408	56.05990	5863	1671.82790
240	42.6	315.6	1518	59.81362	7224	2039.12327
300	43	316	1964	77.30634	8893	2506.93982

**Tabel L.2.4.3** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub> NT (kalsinasi = 500 °C).

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	314	93.86336
60	31.2	304.2	1952	79.81441	1800	527.10362
120	36.2	309.2	2218	89.22422	5857	1687.25748
180	39.4	312.4	2365	94.16311	1732	493.87786
240	42.6	315.6	2171	85.56251	1664	469.67671
300	43	316	2725	107.26057	2450	690.65586



**Gambar L.2.4.1** Pengaruh morfologi *nanotubes* TiO<sub>2</sub> pada produksi oksigen (Vair = 500 mL, V<sub>SA</sub> = methanol 10 mL, iradiasi = sinar UV).



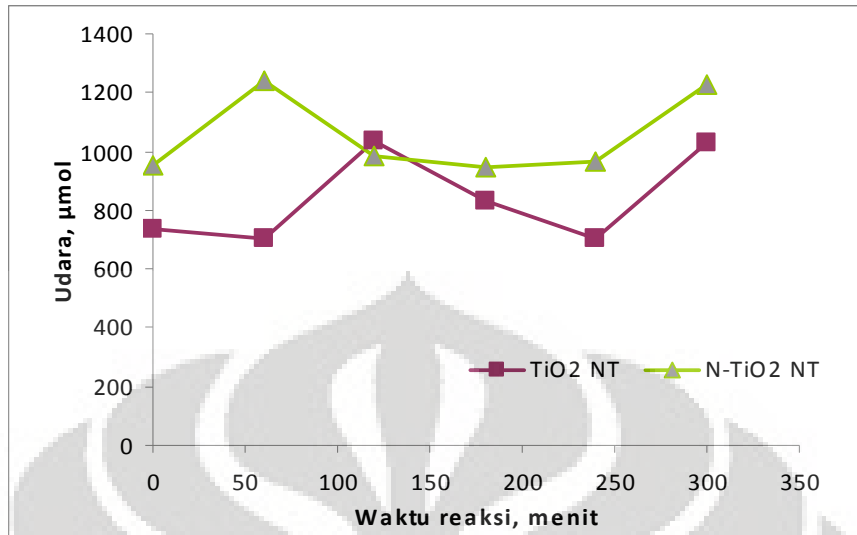
### L.2.5 Pengaruh dopan Nitrogen

**Tabel 2.5.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub> NT.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	µmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	µmol
0	25.4	298.4	0	0	2452	731.98865
60	32.6	305.6	0	0	2415	703.95757
120	37.4	310.4	0	0	3615	1037.45505
180	39.6	312.6	0	0	2909	828.96739
240	42.4	315.4	0	0	2483	701.29014
300	43.4	316.4	0	0	3646	1026.50930

**Tabel 2.5.2** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis N-TiO<sub>2</sub> NT.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	µmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	µmol
0	25.4	298.4	0	0	3200	955.28698
60	32.6	305.6	1211	49.27560	4248	1238.26574
120	37.4	310.4	1484	59.46657	3429	984.07562
180	39.6	312.6	1305	51.92569	3325	947.51343
240	42.4	315.4	1637	64.55765	3416	964.80350
300	43.4	316.4	1655	65.06122	4367	1229.50250



**Gambar L.2.5.1** Pengaruh logam Pt pada iradiasi sinar tampak untuk produksi oksigen ( $V_{air} = 500$  mL, Katalis = 0,5 g, dan  $V_{SA} =$  methanol 10 mL, iradiasi = sinar tampak).

### L.2.6 Pengaruh proses sonikasi terhadap keaktifan fotokatalis.

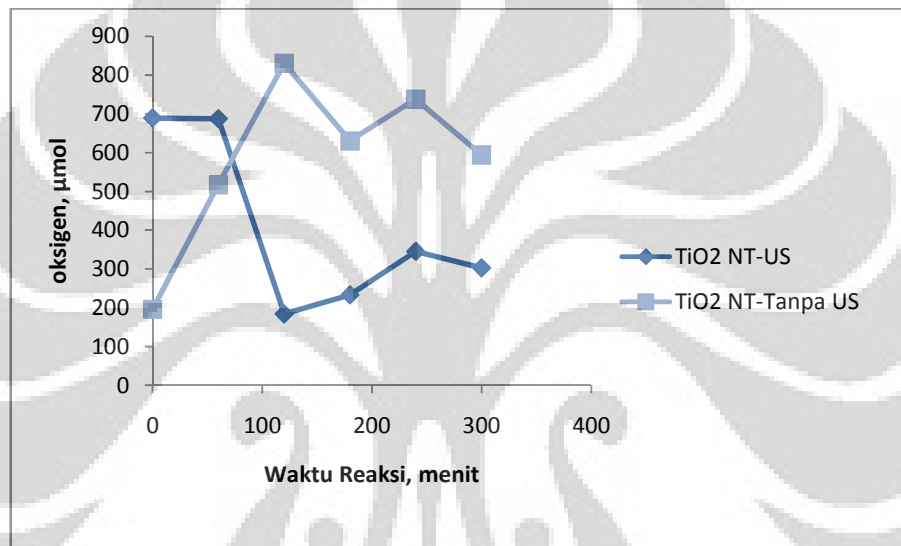
**Tabel 2.6.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub> NT-S.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	2305	689.02878
60	31.2	304.2	1341	54.84515	2346	687.08932
120	36.2	309.2	1405	56.51940	638	183.80778
180	39.4	312.4	1712	68.16374	817	232.96664
240	42.6	315.6	1309	51.58974	1222	344.91884
300	43	316	3528	138.84832	1073	302.33813

**Tabel 2.6.2** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis TiO<sub>2</sub> NT-NS.

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25	298	0	0	656	195.94723

60	31.2	304.2	0	0	1766	517.14721
120	36.2	309.2	0	0	2880	829.72792
180	39.4	312.4	677	26.93503	2210	630.03646
240	42.6	315.6	1489	58.68382	2612	737.11583
300	43	316	3920	154.29778	2107	593.82309



**Gambar 2.6.1** Pengaruh sonikasi pada produksi oksigen ( $V_{air} = 500$  mL, Katalis = 0,5 g, dan  $V_{SA} =$  methanol 10 mL, iradiasi = sinar UV)

### L.2.7 Pengaruh Metode *Hydrothermal Post-Treatment*

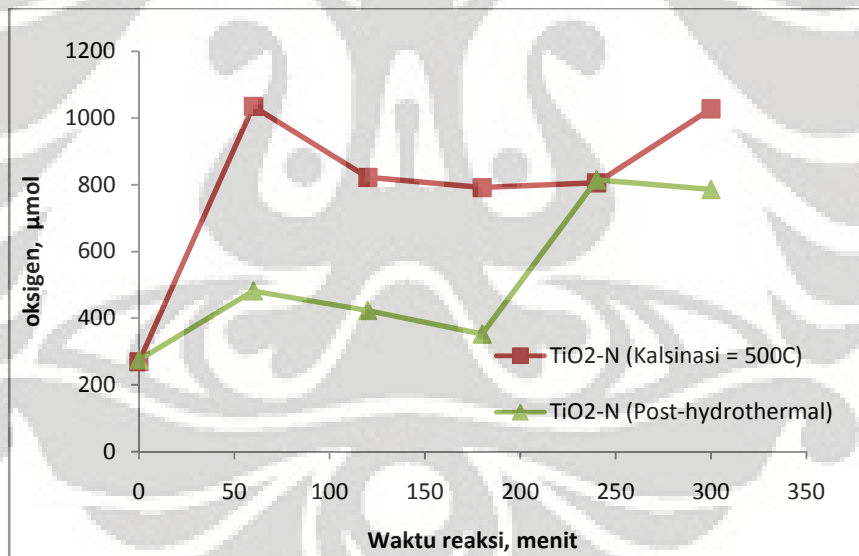
**Tabel 2.7.1** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis N-TiO<sub>2</sub> NT (kalsinasi = 500 °C).

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25.4	298.4	0	0	1082	323.00641
60	32.6	305.6	1211	49.27560	4248	1238.26574
120	37.4	310.4	1484	59.46657	3429	984.07562
180	39.6	312.6	1305	51.92569	3325	947.51343

240	42.4	315.4	1637	64.55765	3416	964.80350
300	43.4	316.4	1655	65.06122	4367	1229.50250

**Tabel 2.7.2** Produksi Hidrogen dan Oksigen dengan katalis N-TiO<sub>2</sub> NT (post-hydrothermal).

Waktu (menit)	T (°C)	T (K)	Area (H <sub>2</sub> )	μmol	Area (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	μmol
0	25.4	298.4	0	0	1102	328.97695
60	32.6	305.6	1386	56.41188	1975	481.09046
120	37.4	310.4	1115	44.68007	1762	422.49726
180	39.6	312.6	1997	79.46022	1480	352.26192
240	42.4	315.4	3137	123.71248	3452	814.49025
300	43.4	316.4	3542	139.24281	3339	785.33438



**Gambar 2.7.1** Pengaruh metode *hydrothermal post-treatment* pada produksi oksigen (Vair = 500 mL, Katalis = 0,5 g, dan V<sub>SA</sub> = methanol 10 mL, iradiasi = sinar tampak)





• **Contoh Perhitungan :**

**Produksi Hidrogen dalam  $\mu\text{mol}/\text{jam}$**

Area Hidrogen = 1047 (**Tabel L.2.1.1**)

$$PV = nRT$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0.082 \text{ atm liter/mol K}$$

$$T = 36.2 \text{ }^\circ\text{C} = 309.2 \text{ K}$$

$$V_{\text{gas}} = V_{\text{reaktor}} - V_{\text{larutan}}$$

$$= (2500 - 500) \text{ ml}$$

$$= 2000 \text{ ml}$$

Pengambilan sampel 1 ml dalam perbandingan 2000 ml (1 : 2000)

$$1 \text{ ml} \times n = (PV / RT) \times 2000 \text{ ml}$$

$$n = (PV / RT) \times 2000$$

(Hasil kalibrasi) :

$$y = 1960.9x$$

$$\text{Volume Hidrogen} = \text{Area}/1960.9 \mu\text{L}$$

$$n = (PV / RT) \times 2000$$

$$= ((1 \text{ atm} \times (\text{Area}/1960.9 \mu\text{L}) / (0.082 \text{ atm liter/mol K} \times 309.2 \text{ K})) \times 2000$$

$$= ((1 \text{ atm} \times (1047/1960.9 \mu\text{L}) / (0.082 \text{ atm liter/mol K} \times 309.2 \text{ K})) \times 2000$$

$$= 42.14528 \mu\text{mol}$$

**Produksi Oksigen dalam  $\mu\text{mol}/\text{jam}$**

Area Oksigen = 3030 (**Tabel L.2.1.1**)

$$PV = nRT$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0.082 \text{ atm liter/mol K}$$

$$T = 36.2 \text{ }^\circ\text{C} = 309.2 \text{ K}$$

$$V_{\text{gas}} = V_{\text{reaktor}} - V_{\text{larutan}}$$

$$= (2500 - 500) \text{ ml}$$

$$= 2000 \text{ ml}$$

Pengambilan sampel 1 ml dalam perbandingan 2000 ml (1 : 2000)



$$1 \text{ ml} \times n = (PV / RT) \times 2000 \text{ ml}$$

$$n = (PV / RT) \times 2000$$

(Hasil kalibrasi) :

$$y = 273.8x$$

$$\text{Volume Oksigen} = \text{Area}/273.8 \mu\text{L}$$

$$n = (PV / RT) \times 2000$$

$$= ((1 \text{ atm} \times (\text{Area}/273.8 \mu\text{L}) / (0.082 \text{ atm liter/mol K} \times 309.2 \text{ K})) \times 2000$$

$$= ((1 \text{ atm} \times (3030/273.8 \mu\text{L}) / (0.082 \text{ atm liter/mol K} \times 309.2 \text{ K})) \times 2000$$

$$= 873.50792 \mu\text{mol}$$

