

BAB 2

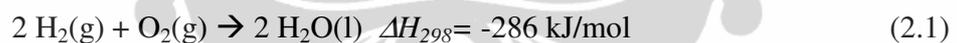
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Hidrogen

Hidrogen merupakan suatu senyawa kimia yang memiliki sifat utama yaitu sangat mudah terbakar. Sebagai sumber energi, hidrogen mempunyai kandungan massa energi yang paling tinggi dibandingkan dengan bahan bakar lainnya, yaitu 120,7 kJ/g.

Pembakaran hidrogen menghasilkan energi sebesar 286 kJ/mol. Bila dibandingkan dengan reaksi pembakaran metana (hidrokarbon), energi yang dihasilkan oleh reaksi pembakaran hidrogen masih lebih kecil. Namun demikian, pembakaran dengan hidrogen memiliki kelebihan yang tak didapatkan dari pembakaran metana atau hidrokarbon lainnya, yaitu : tidak dihasilkannya polutan CO_x sebagai produk pembakaran, dan dapat dilakukan pada temperatur ignisi yang lebih rendah. Selain itu, proses konversi hidrogen menjadi energi dalam mesin ataupun *fuel cell* jauh lebih efisien dibandingkan dengan menggunakan bensin.

Kehadiran senyawa H₂ pada konsentrasi 4% saja dalam udara dapat menimbulkan reaksi pembakaran sebagai berikut :



Pada sektor energi bahan bakar alternatif, hidrogen banyak diarahkan untuk sel bahan bakar (*fuel cells*), seperti *Proton-Exchange Membrane Cells* (PEMFC), yang diproyeksikan dapat menggantikan pembangkit tenaga listrik.

Hidrogen terdapat dalam jumlah banyak di jagat raya baik dalam bentuk molekul hidrogen (H₂) maupun atom hidrogen (H) karena hidrogen merupakan unsur penyusun benda-benda langit seperti bintang. Namun, keberadaan hidrogen dalam keadaan bebas (sebagai molekul H₂) di bumi jumlahnya tidak lebih dari 1 ppm (v/v). Kebanyakan hidrogen yang ada di bumi ditemui dalam bentuk senyawa kimia seperti senyawa

hidrokarbon dan air. Untuk mendapatkan hidrogen dalam bentuk molekul diatomik dari senyawa kimia tersebut, diperlukan banyak energi.

Metode produksi hidrogen yang banyak digunakan saat ini adalah proses *steam reforming of methane* (SRM). Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut :



Proses ini memang menghasilkan hidrogen dalam jumlah yang jauh lebih banyak daripada proses fotokatalitik heterogen. Namun, karena menghasilkan senyawa CO melebihi toleransi yang diperkenankan untuk aplikasi *fuel cell* (10-20 ppm), proses ini membutuhkan unit tambahan untuk proses pemurnian hidrogen (Takenaka, 2001). Selain itu, kebanyakan senyawa metana yang digunakan bersumber dari minyak bumi dan gas alam yang merupakan sumber energi yang tidak terbarukan.

Hidrogen juga dapat diperoleh dengan elektrolisis air. Namun biasanya, listrik yang digunakan untuk proses ini lebih bernilai daripada hidrogen yang diproduksi. Oleh sebab itu, sangat jarang sekali ditemukan produksi hidrogen dengan cara ini.

2.2. Gliserol

Gliserol adalah cairan viskos yang tidak berwarna, tak berbau, higroskopis dan manis dengan rumus kimia $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ atau dapat dikenal juga dengan 1,2,3-propanetriol. Gliserol adalah senyawa trihidrik alkohol yang sangat larut dalam air, dengan titik beku $17,8^\circ\text{C}$ dan titik didih 290°C . Karena sifatnya yang mudah menyerap air, kandungan energi, dan indeks kelarutan (*solubility index*) yang tinggi di dalam air, gliserol banyak digunakan pada industri makanan, farmasi dan kosmetik, dll.

Gliserol merupakan produk samping dari produksi biodiesel. Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar terbarukan yang dapat diproduksi dari berbagai sumber minyak nabati (CPO, minyak jarak, dll), dan telah diimplementasikan secara luas di seluruh dunia (Adhikari, 2007; Iriando, 2007; Daskalaki, 2008). Dalam setiap produksi biodiesel, dihasilkan gliserol sebesar 10% berat. Seiring dengan perkembangan industri biodiesel, maka jumlah gliserol yang terproduksi juga ikut meningkat, sehingga pasokan gliserol akan berlimpah membanjiri pasar dunia (Adhikari, 2007; Iriando, 2007;

Daskalaki, 2008). Sementara itu kebutuhan gliserol di seluruh dunia sangat terbatas, akibatnya harga gliserol terus merosot dan cenderung akan menjadi limbah pabrik biodiesel yang akan menambah beban biaya produksi biodiesel (Daskalaki, 2008).

Salah satu peluang prospektif untuk memanfaatkan gliserol adalah sebagai sumber terbarukan (*renewable*) untuk memproduksi hidrogen. Dibandingkan dengan gas alam (CH₄) atau etanol (C₂H₅OH), penggunaan gliserol sebagai bahan baku produksi hidrogen sangat menjanjikan, mengingat secara struktur kimia gliserol (C₃H₈O₃) memiliki jumlah atom hidrogen yang jauh lebih besar, sehingga gas hidrogen yang dihasilkan akan lebih banyak. Secara teoritis (stoikiometris), *yield* H₂ yang dihasilkan lebih banyak yaitu tujuh 7 mol hidrogen untuk setiap satu mol reaktan gliserol melalui proses *steam reforming* seperti pada persamaan reaksi berikut (Adhikari, 2007; Iriando, 2007; Daskalaki, 2008):



2.3. Nanokomposit

Istilah nanoteknologi digunakan untuk mendeskripsikan kreasi dan eksploitasi suatu material yang memiliki ukuran struktur diantara atom dan material ukuran besar yang didimensikan dengan ukuran nanometer (1 nm = 10⁻⁹ m). Sifat dari material dengan dimensi nano sangat berbeda secara signifikan dari atomnya juga dari partikel besarnya. Kontrol yang baik terhadap sifat tersebut bisa menuntun ke pengetahuan baru yang sesuai dengan peralatan dan teknologi baru. Pentingnya nanoteknologi pertama kali dikemukakan oleh Feynman pada tahun 1959 (Muller, 2006).

Nanokomposit merupakan material padat multi fase, dimana setiap fase memiliki satu, dua, atau tiga dimensi yang kurang dari 100 nanometer (nm), atau struktur padat dengan dimensi berskala nanometer yang berulang pada jarak antar bentuk penyusun struktur yang berbeda. Material-material dengan jenis seperti itu terdiri atas padatan anorganik yang tersusun atas komponen organik. Contoh nanokomposit yang ekstrem adalah media berporos, koloid, gel dan kopolimer. Nanokomposit dapat ditemukan di alam contohnya adalah kulit tiram dan tulang (Anonim, 2009).

Ikatan antar partikel yang terjadi pada material nanokomposit memainkan peran penting dalam peningkatan dan pembatasan sifat material. Partikel-partikel yang berukuran nano itu mempunyai luas permukaan interaksi yang tinggi. Makin banyak partikel yang berinteraksi, kian kuat pula material. Inilah yang membuat ikatan antarpartikel makin kuat, sehingga sifat mekanik materialnya bertambah. Pada umumnya material nanokomposit menunjukkan perbedaan sifat mekanik, listrik, optik, elektrokimia, katalis dan struktur yang berbeda dibandingkan dengan material penyusunnya (Hadiyawardman, 2008).

Dengan mendisain partikel nano dalam komposit memungkinkan untuk meningkatkan sifat katalis dari fotokatalis. Partikel-partikel yang berukuran nano memiliki luas permukaan interaksi yang tinggi. Makin banyak partikel yang berinteraksi, makin tinggi kinerja dari katalis (Rao *et al.*, 2004).

2.4. Prinsip Dasar Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan suatu kombinasi proses antara proses fotokimia dan katalisis. Yang dimaksud dengan fotokimia adalah suatu proses sintesis atau transformasi secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicunya. Sedangkan katalis adalah substansi yang dapat mempercepat laju reaksi tanpa ikut bereaksi secara keseluruhan. Artinya, pada awal dan akhir reaksi, jumlah katalis adalah sama. Hal ini disebabkan katalis memiliki kemampuan untuk mengadakan interaksi dengan minimal satu molekul reaktan untuk menghasilkan senyawa antara yang lebih reaktif. Katalis dalam proses ini disebut sebagai fotokatalis karena memiliki kemampuan dalam menyerap energi foton.

Suatu bahan dapat dijadikan fotokatalis jika memiliki daerah energi kosong yang disebut celah pita energi (*energi bandgap*). Dari pengertian tersebut dapat disimpulkan bahwa fotokatalitik adalah suatu proses transformasi kimia yang melibatkan unsur cahaya dan katalis sekaligus dalam melangsungkan dan mempercepat proses transformasi yang terjadi. Reaksi fotokatalitik dalam tahapan mekanismenya sama dengan reaksi katalitik konvensional. Hanya saja dalam reaksi fotokatalitik, aktivasi katalis berupa aktivasi oleh foton, berbeda dengan reaksi katalitik jenis konvensional dengan aktivasi katalis dilakukan secara termal.

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:

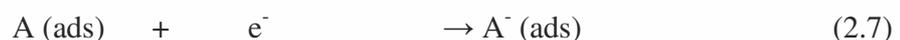


Ada beberapa kemungkinan yang terjadi pada pasangan *electron-hole*, yaitu:

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:



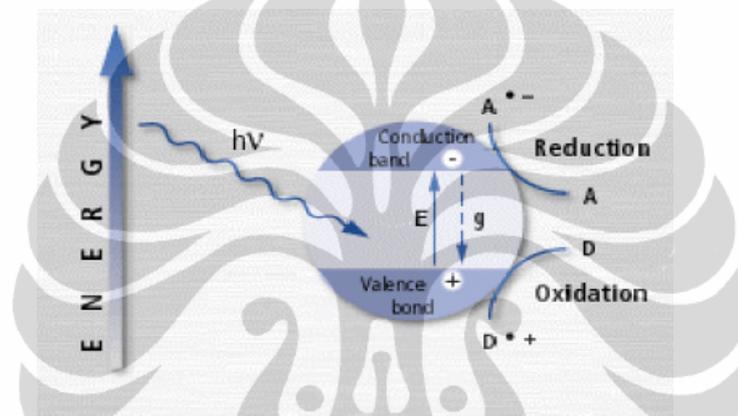
3. Pasangan elektron masing-masing dapat bereaksi dengan species donor (D) dan akseptor (A) yang teradsorb di permukaan partikel. Dengan kata lain elektron pada pita konduksi yang mencapai permukaan akan mereduksi substrat (A) atau pelarut pada permukaan partikel, sedangkan *hole* pada pita valensi akan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



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. Ilustrasi dari proses ini dapat dilihat pada Gambar 2.1.



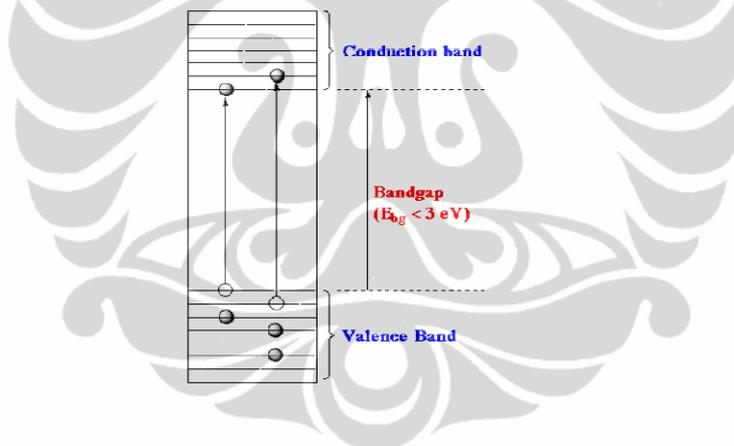
Gambar 2. 1 Skema Proses Fotoeksitasi pada Suatu Bahan Semikonduktor (Licciulli L., 2002)

Berdasarkan jenis katalis yang digunakan, proses fotokatalitik terdiri dari fotokatalitik homogen dan fotokatalitik heterogen. Fotokatalitik homogen adalah proses fotokatalitik yang berlangsung pada suatu sistem dalam satu fasa, dan biasanya dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida, sedangkan fotokatalitik heterogen adalah proses fotokatalitik yang memanfaatkan bahan semikonduktor dalam bentuk serbuk/partikel dan penggunaannya sebagai fotokatalis yang dilakukan dalam suspensi. Proses fotokatalitik yang kita gunakan dan akan lebih lanjut dibahas ialah proses fotokatalitik heterogen.

Pada proses fotokatalitik heterogen ini, semikonduktor yang digunakan adalah bahan semikonduktor tipe *chalconide* (oksida : TiO_2 , ZnO , ZrO , CeO_2 atau sulfida: ZnS , CdS). Semikonduktor dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis karena memiliki daerah

energi yang kosong (*void energi region*) yang disebut celah pita energi (*energi band gap*), yang terletak diantara batas pita konduksi dan pita valensi yang tidak menyediakan tingkat-tingkat energi untuk mempromosikan rekombinasi elektron dan *hole* yang diproduksi oleh suatu fotoaktivasi dalam semikonduktor tersebut. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2.2.

Katalis semikonduktor ini akan berfungsi sebagai katalis jika diiluminasi dengan foton yang memiliki energi yang setara atau lebih dari *energi band gap*, E_G , ($h\nu \geq E_G$) semikonduktor yang bersangkutan. Induksi oleh sinar tersebut akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron (dari pita valensi ke pita konduksi) dalam bahan semikonduktor (Richardson, 1989). Hal ini dikarenakan, iluminasi foton akan mengakibatkan terbentuknya pasangan elektron (e^-) dan *hole* (h^+) yang dipisahkan menjadi fotoelektron bebas pada pita konduksi dan *fotohole* pada pita valensi.



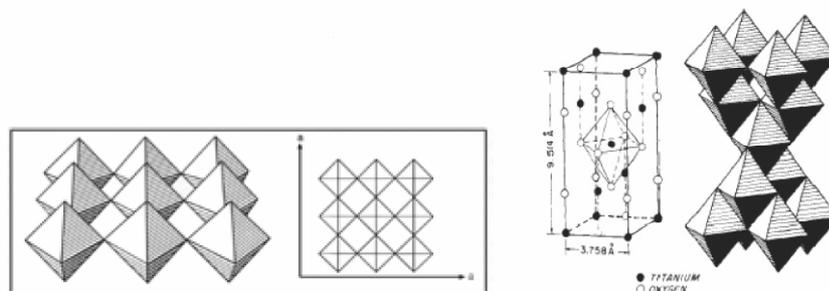
Gambar 2.2 Daerah Energi pada Semikonduktor (Licciulli L., 2002)

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.

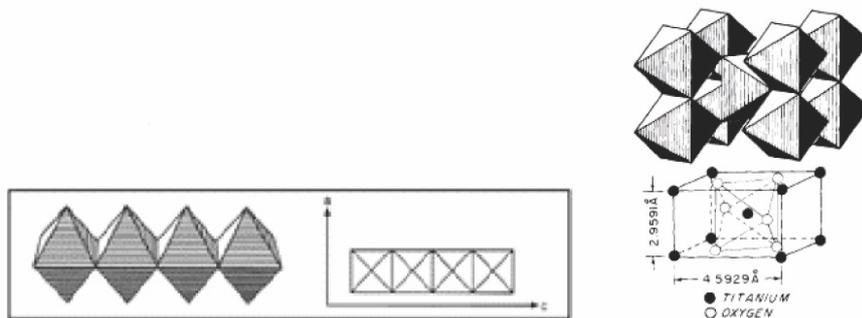
2.5 Fotokatalis TiO₂

Fotokatalis TiO₂ merupakan semikonduktor yang memiliki berbagai keunggulan, terutama untuk aplikasi produksi hidrogen. Keunggulan TiO₂ antara lain, memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif murah. Disamping itu, TiO₂ juga memenuhi persyaratan khusus untuk *water-splitting*, yaitu posisi pita konduksi dan pita valensi tertentu agar dapat terjadi pembentukan hidrogen dan oksigen dari air (Radecka M., 2008).

Salah satu faktor yang mempengaruhi aktivitas TiO₂ sebagai fotokatalis adalah bentuk kristalnya (Tjahjanto, 2001). Katalis TiO₂ 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 (400-650⁰C). Selain itu *bandgap* energi *anatase* lebih besar daripada *rutile* sehingga memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi (Licciulli L., 2002). Gambaran struktur *anatase* dan *rutile* dapat dilihat pada Gambar 2.3 dan 2.4. Perbedaan umum diantara ketiga bentuk kristal dapat dilihat di Tabel 2.1.



Gambar 2.3 Struktur Kristal *Anatase* TiO₂ (Licciulli L., 2002)



Gambar 2.4 Struktur Kristal Rutile TiO₂ (Licciulli L., 2002)

Tabel 2.1 Perbandingan Sifat dari Berbagai Bentuk Kristal TiO₂ (Othmer, 1997)

Sifat	Anatase	Brookite	Rutile
Bentuk Kristal	Tetragonal	Orthorombik	Tetragonal
Band gap, eV	3.25	3.05	Tidak tersedia
Banyaknya TiO ₂ / unit sel	4	8	2
Volume per TiO ₂ , nm ³	0.03407	0.03211	0.03122
Massa jenis teoritis, kg/m ³	3895	4133	4250
Tingkat kekerasan, skala Moh	5.5 – 6	5.5 – 6	7 – 7.5

Anatase merupakan tipe yang paling aktif karena memiliki *bandgap energi* (celah pita energi yang menggambarkan energi cahaya minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron) sebesar 3,2 eV (lebih dekat ke sinar UV, panjang gelombang maksimum 388 nm), sedangkan rutile 3,0 eV (lebih dekat ke sinar tampak, panjang gelombang maksimum 413 nm). Perbedaan ini membuat letak *conduction band* (CB : tingkat energi hasil hibridisasi yang berasal dari kulit 3d titanium) dari anatase lebih tinggi daripada rutile, sedangkan *valence band* (VB : tingkat energi hasil hibridisasi dari kulit 2p oksigen) anatase dan rutile sama yang membuat anatase mampu mereduksi oksigen molekular menjadi superoksida serta mereduksi air menjadi hidrogen (Linsebigler, 1995). Semakin kecil *band gap*, semakin mudah pula fotokatalis menyerap foton dengan tingkat energi lebih kecil namun kemungkinan *hole* dan elektron untuk

berekombinasi juga semakin besar. Oleh karenanya, kedua aspek ini perlu dipertimbangkan dalam pemilihan fasa semikonduktor TiO_2 .

TiO_2 anatase bersifat metastabil dan cenderung bertransformasi menjadi rutile pada suhu tinggi (sekitar 915°C). Banyak faktor yang mempengaruhi transformasi anatase-rutile, antara lain (Cristallo, 2001):

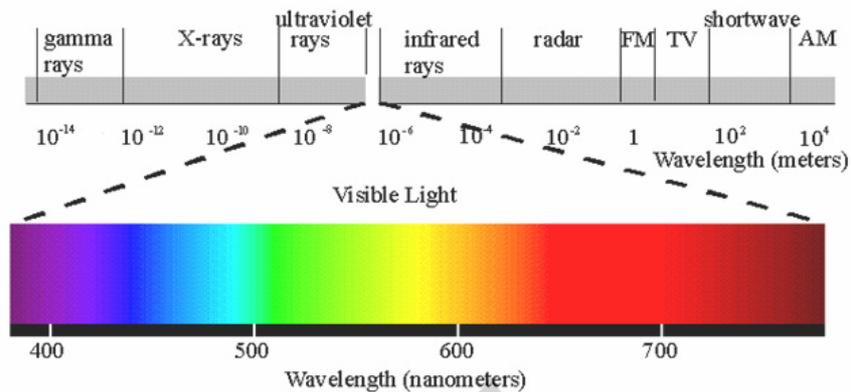
- Dimensi rata-rata partikel dan kristal
- Adanya *impurities* pada bagian dalam dan permukaan TiO_2 (V_2O_5 meningkatkan transformasi anatase-rutile sedangkan keberadaan SO_4^{2-} dan SiO_2 menurunkan kinetika reaksi)
- Komposisi gas di sekitar katalis selama reaksi katalitik

Fasa rutile TiO_2 menunjukkan fotoaktivitas yang lebih rendah dari fasa anatase. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, rutile dipreparasi dengan kalsinasi anatase pada suhu tinggi. Namun beberapa sumber melaporkan bahwa preparasi rutile pada suhu rendah telah berkembang dan menghasilkan fotoaktivitas yang cukup tinggi (Palmisano, 2007).

TiO_2 mempunyai energi celah sebesar 3,2 eV, hal ini mengindikasikan bahwa h^+ pada permukaan TiO_2 merupakan spesi oksidator kuat, karenanya akan mengoksidasi spesi kimia lainnya yang mempunyai potensial redoks lebih kecil, termasuk dalam hal ini molekul air dan/atau gugus hidroksil yang akan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal hidroksil ini pada $\text{pH} = 1$ mempunyai potensial sebesar 2,8 V, dan kebanyakan zat organik mempunyai potensial redoks yang lebih kecil dari potensial tersebut (Gunlazuardi, 2001).

2.6. Proses *Water Splitting* dengan UV dan Sinar Tampak

Proses fotokatalisis untuk aplikasi *water-splitting* dapat digolongkan berdasarkan sumber energi cahaya yang diterimanya, yaitu sinar ultra-violet (UV) dan sinar tampak. Sinar tampak merupakan sinar yang paling banyak terdapat dalam sinar matahari (50%), sedangkan sinar UV hanya terdapat sekitar 5% dalam sinar matahari. Sinar tampak memiliki panjang gelombang berkisar antara 400 – 800 nm, sedangkan sinar UV memiliki panjang gelombang < 300 nm, seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Spektrum Sinar untuk Fotokatalisis

Semikonduktor dengan *band gap* yang besar (~ 3 eV) kurang berespon terhadap sinar tampak/ matahari oleh karena mereka hanya peka terhadap UV yang memiliki panjang gelombang lebih kecil daripada sinar tampak (< 400 nm).

Saat ini, efisiensi konversi energi dari solar menjadi hidrogen masih rendah dengan penggunaan TiO_2 sebagai fotokatalis dalam reaksi *water-splitting*. Hal ini dapat disimpulkan terutama karena (Ni *et al.*, 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 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.

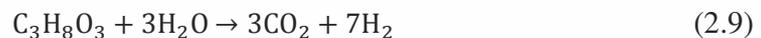
Oleh karena itu berbagai cara telah dilakukan untuk mengatasi hambatan-hambatan tersebut. Cara-cara yang dapat dilakukan yaitu teknik modifikasi fotokatalis dan usaha untuk memperoleh luas permukaan aktif yang besar.

2.7. Produksi Hidrogen dari Gliserol

Produksi hidrogen dari senyawa turunan biomassa seperti gliserol sudah banyak dilakukan melalui dengan teknologi konvensional seperti *steam reforming*, *autothermal reforming*, *liquid reforming* dan pirolisis. Namun dengan berbagai kendalanya, teknologi-teknologi yang sudah ada ini masih perlu ditingkatkan kinerjanya atau dicari alternatif teknologi lain yang lebih baik.

Dewasa ini dalam dunia fotokatalisis, produksi hidrogen dari gliserol dan air merupakan salah satu penelitian yang paling berkembang. Produksi hidrogen secara fotokatalitik yang biasanya dilakukan dengan reaksi *water splitting* memiliki kendala, yaitu tingginya reaksi rekombinasi elektron dan *hole*, sehingga hanya 10% elektron tereksitasi yang dapat ke permukaan katalis, sedangkan 90% sisanya mengalami rekombinasi dengan *hole*. Kendala dalam aspek kinetika ini juga mempengaruhi produktifitas katalis. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan melakukan penambahan elektron donor melalui penggunaan gliserol.

Kehadiran gliserol dalam sistem tidak hanya berfungsi sebagai elektron donor yang akan menambah elektron yang dapat mereduksi air menjadi hidrogen, tetapi gliserol juga berfungsi sebagai reaktan yang teroksidasi oleh *hole* (mengurangi kemungkinan reaksi rekombinan) dan menghasilkan produk hidrogen (Daskalaki, 2008). Adapun reaksi yang terjadi adalah:



Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Daskalaki pada temperatur 40°C, adanya gliserol yang turut menjadi reagen meningkatkan produksi hidrogen serta mempercepat laju reaksi hingga 1 orde, jika dibandingkan dengan reaksi *water splitting* biasa. Bereaksinya gliserol menghasilkan hidrogen ini disebabkan oleh adanya gugus alkohol yang mudah teroksidasi. Karena gliserol mempunyai 3 gugus alkohol maka gliserol dapat bereaksi secara fotokatalitik menghasilkan hidrogen.

Selain itu, dari stoikiometri reaksi yang ditunjukkan persamaan reaksi di atas, terlihat bahwa *yield* hidrogen yang dihasilkan adalah 7 mol hidrogen untuk setiap 1 mol gliserol yang direaksikan. Hal ini jauh lebih besar dari *yield* hidrogen yang dihasilkan dari proses *water splitting* dimana setiap 1 mol air yang bereaksi hanya menghasilkan 1 mol hidrogen saja. Sedangkan dilihat dari aspek termodinamika, perubahan energi bebas Gibbs produksi hidrogen dari gliserol ($\Delta G^\circ = -48.73 \text{ kJ/mol}$) lebih rendah dari *water splitting* ($\Delta G^\circ = +228.64 \text{ kJ/mol}$) yang berarti reaksi akan lebih mudah terjadi. Selain itu, perubahan entalpi reaksi pembentukan hidrogen dari gliserol ($\Delta H^\circ = +127.67 \text{ kJ/mol}$) memiliki nilai positif yang lebih kecil dari *water splitting* ($\Delta H^\circ = +238.41 \text{ kJ/mol}$) sehingga pembentukan hidrogen dari gliserol membutuhkan energi yang lebih rendah dari *water splitting*.

Reaksi antara gliserol dan air secara fotokatalitik memerlukan kehadiran logam sebagai *co-catalyst*. Adapun fungsi logam dalam reaksi fotokatalitik ini adalah (Daskalaki *et al.*, 2008):

- Sebagai *electron trapper* yang mengurangi reaksi rekombinasi elektron-hole.
- Katalis termal yang mempengaruhi laju reaksi katalitik dan selektifitas produk reaksi.
- Katalisator reaksi oksidasi gliserol.

Xiadong Wang (2009) telah melakukan analisis proses konversi gliserol menjadi hidrogen dari aspek termodinamika. Dalam laporannya, dikatakan bahwa salah satu cara untuk meningkatkan kinerja proses dry reforming gliserol adalah dengan metode minimisasi energi bebas Gibbs dan melihat pengaruh tekanan, suhu dan rasio $\text{CO}_2/\text{gliserol}$. Kenaikan tekanan akan menurunkan *yield* hidrogen sedangkan *yield* hidrogen terbesar didapat pada tekanan atmosferik. Kenaikan temperatur akan meningkatkan *yield* hidrogen dan mencapai nilai maksimum pada suhu 975 K. Rasio $\text{CO}_2/\text{gliserol}$ mencapai nilai maksimum pada nilai 0-1. Terlalu banyak CO_2 dapat mengganggu proses pembentukan hidrogen.

Berbagai usaha peningkatan kinerja produksi hidrogen dari gliserol telah dilakukan. Luo *et al.* (2007) melaporkan proses *steam reforming* gliserol murni dan

gliserol hasil samping biodiesel menggunakan katalis Pt/Al₂O₃. Untuk gliserol murni, *yield* gas yang dihasilkan mencapai nilai 100% dengan selektivitas 70% pada suhu tinggi. Kondisi optimum dicapai pada temperatur operasi sekitar 880°C dan rasio air/gliserol sebesar 2,5. Dengan kondisi yang sama, *yield* yang dihasilkan oleh proses *steam reforming* gliserol hasil samping biodiesel hanya 70% dari yang dihasilkan oleh gliserol murni. Hal ini terjadi karena banyaknya pengotor gliserol berupa asam lemak rantai panjang yang lebih sulit mengalami reformasi dan cenderung menimbulkan deposit karbon.

Metode lain yang digunakan untuk meningkatkan produksi hidrogen dari gliserol adalah pirolisis. Fernandez (2009) melaporkan produksi hidrogen dengan metode pirolisis menggunakan katalis karbon menghasilkan syn-gas (H₂+CO) sebesar 81% volum. Dalam laporannya juga, dikatakan bahwa pemanasan dengan gelombang mikro menunjukkan kinerja yang lebih baik jika dibandingkan dengan menggunakan electric furnace. Suhu yang dibutuhkan oleh proses reforming menggunakan pemanasan gelombang mikro adalah 400°C. Namun demikian, untuk meningkatkan kinerja proses, suhu yang dibutuhkan mencapai 800°C.

Adhikari (2008) melaporkan konversi gliserol menjadi hidrogen melalui proses *steam reforming* menggunakan katalis Ni dengan penyangga oksida logam. Katalis Ni/MgO menunjukkan kinerja yang lebih baik jika dibandingkan dengan Ni/TiO₂ dan Ni/CeO₂. *Yield* H₂ yang dihasilkan mencapai 56,5% namun suhu yang dibutuhkan masih cukup tinggi yaitu 650°C. Hal ini terjadi karena proses konversi gliserol menjadi hidrogen merupakan reaksi endotermis yang akan meningkat konversinya pada suhu tinggi. Selain suhu, konversi gliserol menjadi H₂ juga dipengaruhi oleh rasio gliserol/air (Adhikari, 2007).

Daskalaki (2008) mengusulkan metode fotokatalitik untuk produksi hidrogen dari gliserol. Kelebihan proses ini dibandingkan dengan proses *steam reforming* adalah suhu operasinya yang rendah. Menurut Daskalaki, Hidrogen dapat diproduksi secara efisien menggunakan *photocatalytic reforming* larutan gliserol dengan katalis Pt/TiO₂ dan sinar matahari. Kinerja proses yang optimal dicapai oleh katalis dengan kandungan Pt 0,1-

0,5% berat karena kandungan yang lebih tinggi akan mengganggu proses fotokatalitik. Laju produksi hidrogen sangat dipengaruhi oleh konsentrasi awal gliserol. Laju reaksi akan semakin tinggi pada kondisi netral dan basa serta meningkat pula seiring dengan meningkatnya temperatur dari 40 sampai 60-80°C.

Nianjun Luo (2009) melaporkan bahwa untuk meningkatkan kinerja proses fotokatalitik dalam produksi hidrogen dari gliserol, fotokatalis dipadu dengan dopan nitrogen (N) dan boron (B). Selain itu, gliserol memiliki fungsi ganda dalam proses fotokatalitik, yaitu sebagai sumber hidrogen dan juga sebagai donor elektron. Dalam laporannya juga, gliserol dapat menghasilkan lebih banyak hidrogen jika dibandingkan dengan derivat biomassa lain seperti glukosa dan sukrosa.

Li (2009) telah meneliti mekanisme reaksi antara gliserol dan air secara fotokatalitik dalam menghasilkan hidrogen, dengan melakukan analisis cairan hasil pengujian produksi hidrogen menggunakan HPLC-MS (*High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectra*) dan *electrochemical cyclic voltametry method*. Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan oleh Li, terbentuk senyawa-senyawa intermediet dari gliserol sebelum berubah menjadi karbondioksida. Adapun mekanisme reaksi fotokatalisis antara gliserol dan air dalam memproduksi hidrogen terjadi sebagai berikut.

Reaksi diawali dengan eksitasi TiO_2 dengan energi foton sehingga terbentuk elektron dan *hole*. *Hole* yang terbentuk akan bereaksi dengan air membentuk radikal hidroksil, yang merupakan oksidator yang sangat kuat, serta ion hidrogen. Ion hidrogen tersebut akan direduksi oleh elektron menjadi gas hidrogen.



Langkah-langkah reaksi gliserol dengan radikal hidroksil hingga menjadi hidrogen adalah sebagai berikut:

1. Gliserol akan bereaksi dengan radikal hidroksil membentuk senyawa intermediet seperti yang terlihat pada persamaan reaksi.



2. Senyawa intermediet tersebut akan bereaksi dengan air membentuk $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}(\text{OH})_2$ dan $\text{H}\cdot$ sehingga terbentuk hidrogen.



3. Senyawa intermediet yang terbentuk ini tidak stabil, dan akan berubah menjadi aldehid.



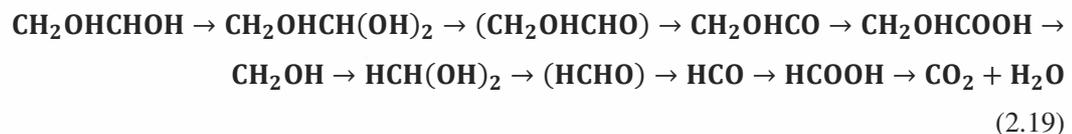
4. Radikal $\cdot\text{OH}$ dapat bereaksi terus menerus dengan aldehid yang terbentuk.



5. Gugus karboksil yang terbentuk akan teroksidasi oleh *hole* sehingga mengalami dekarboksilasi.



6. Senyawa CH_2OHCHOH yang terbentuk akan mengalami reaksi-reaksi di atas, sehingga terbentuk karbondioksida dan air.



2.8. Usaha-Usaha untuk Meningkatkan Aktivitas Fotokatalisis untuk Produksi Hidrogen

Untuk mengatasi berbagai kendala dalam produksi hidrogen dari gliserol dan air, berbagai cara telah dilakukan antara lain dengan penggunaan dopan pada katalis, modifikasi fotokatalis dan penambahan aditif kimia.

2.8.1. Penggunaan Dopan

Untuk meningkatkan produksi hidrogen, fotokatalis TiO_2 perlu ditambahkan dopan dalam rangka untuk mendapatkan kinerjanya yang optimal. Dopan yang ditambahkan ke dalam sistem katalis dibagi menjadi dua jenis: dopan non logam dan logam.

2.8.1.1. Penambahan Dopan Non-Logam

Dopan logam cenderung memiliki sifat pusat rekombinasi, maka akhir akhir ini dikembangkan penggunaan dopan non logam. Penggunaan dari non logam relatif lebih baru daripada dopan ion logam. Namun, keduanya memiliki fungsi yang sama, yaitu agar fotokatalis TiO_2 dapat berespon terhadap sinar tampak. Perbedaannya, tidak seperti ion logam, anion lebih jarang menimbulkan pusat rekombinasi dan akibatnya akan lebih efektif dalam meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Asahi (2001) menunjukkan beberapa dopan pengganti seperti C, N, F, P, dan S untuk O dalam TiO_2 anatase. Ditemukan bahwa pencampuran p states dari N dengan 2p dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil band gap dari TiO_2 , sementara posisi dari pita konduksi tetap. Pada reaksi water-splitting, pita konduksi dari TiO_2 hanya sedikit di atas kemampuannya untuk mereduksi air menjadi H_2 , maka seharusnya pita konduksi tidak bergeser.

Di antara berbagai penggunaan dopan yang telah diteliti, substitusi dengan dopan N merupakan yang paling efektif untuk dilakukan. Dopan S walaupun menunjukkan kinerja substitusi O di pita konduksi yang sama baiknya, namun substitusi dopan S ke dalam struktur kristal TiO_2 akan lebih sulit. Hal ini disebabkan jari-jari ionik S yang lebih besar; terbukti dalam percobaan yang dilakukan Asahi (2001), energi pembentukan untuk substitusi dopan S lebih besar daripada dopan N. Adapun dopan selain N dan S menunjukkan kinerja yang kurang, oleh karena kondisi (*states*) mereka di gap TiO_2 kurang signifikan.

Untuk dapat meningkatkan kemampuan fotokatalitik secara keseluruhan, cara-cara penambahan dopan ionik ini juga perlu untuk didukung dengan teknologi lain, seperti deposisi logam mulia atau penambahan elektron donor (aditif kimia).

2.8.1.2. Penambahan Dopan Logam

Penggunaan logam sebagai dopan fotokatalis untuk produksi hidrogen telah banyak dilakukan, baik dopan logam mulia maupun ion logam. Logam mulia yang banyak digunakan sebagai dopan fotokatalis diantaranya adalah Pt, Au, Pd, dan Rh. Logam mulia banyak digunakan karena memiliki level energi Fermi yang lebih rendah dibandingkan dengan TiO_2 sehingga elektron tereksitasi dapat ditransfer dari pita konduksi ke partikel logam yang terdeposit pada permukaan TiO_2 , sementara *hole* di pita valensi tetap bertahan di TiO_2 .

Ryo Baba (1985) membandingkan produksi hidrogen menggunakan katalis TiO_2 dengan dopan logam mulia, yaitu Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Sn dengan D_2O sebagai *sacrificial agent*. Sumber energi foton yang digunakan adalah 500W Pressure Hg Lamp. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, produksi hidrogen paling baik menggunakan dopan Pt, dengan urutan sebagai berikut Pt > Pd > Rh. Penggunaan Pt, Pd, dan Rh dapat mencegah terjadinya reaksi balik. Sedangkan kinerja produksi hidrogen menggunakan dopan Ru, Sn, dan Ni masih jauh lebih rendah dibandingkan dengan menggunakan dopan Rh (Ryo Baba, 1985). Namun demikian, berbeda dengan hasil penelitian oleh Nada (2005) yang membandingkan dopan katalis Ru/TiO_2 , Pd/TiO_2 dan Ag/TiO_2 . Dari ketiga katalis tersebut yang paling efektif untuk produksi hidrogen adalah Ru/TiO_2 . Kondisi optimum diperoleh pada penggunaan katalis Ru/TiO_2 sebanyak 2 gram/liter, dengan 6% methanol dan karbon aktif sebesar 1% (Nada, 2005).

Transfer elektron dari TiO_2 menuju partikel Pt ini telah diteliti oleh Anpo dan Takeuchi (Anpo, 2003). Hal ini terlihat dengan meningkatnya signal Ti^{3+} seiring waktu iradiasi dan deposisi dari Pt mereduksi jumlah Ti^{3+} . Saat elektron terakumulasi di partikel logam mulia, level Fermi berpindah lebih dekat ke arah pita konduksi dari TiO_2 (Subramanian, 2004), yang mengakibatkan level energi yang lebih negatif. Partikel logam yang lebih kecil yang terdeposit di permukaan TiO_2 menunjukkan *fermi level shift* yang lebih negatif. Elektron yang terakumulasi di partikel logam kemudian dapat ditransfer menuju proton teradsorb di permukaan dan lebih lanjut mereduksi proton menjadi molekul hidrogen. Jadi, logam mulia dengan fungsi kerja yang cocok dapat

membantu transfer elektron, yang pada akhirnya berhasil meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Menurut Ji-Jun Zou (2007), katalis Pt/TiO₂ hasil preparasi dengan menggunakan metode plasma lebih banyak menghasilkan hidrogen dibandingkan dengan katalis Pt/TiO₂ hasil impregnasi. Pada penelitian ini diperoleh *loading* optimum untuk dopan Pt sebesar 0,5% berat (Ji-Jun Zou, 2007). Akan tetapi perbedaan ini tidak terlalu signifikan dibandingkan dengan penggunaan *sacrificial agent*. Pengaruh metode preparasi dopan Pt telah dilakukan pula oleh Yasuro Ikuma dan Hiroaki bessho (Yasuro Ikuma, 2007). Penggunaan metode formaldehid pada preparasi dopan Pt memberikan produksi hidrogen yang paling baik dibandingkan dengan metode *H₂ reduction* dan metode fotokatalisis. Pada metode tersebut elektron donor yang digunakan adalah methanol 40% (Yasuro Ikuma., 2007). Menurut Huabing Yi (2008), *loading* Pt optimum untuk katalis Pt/TiO₂ adalah sebesar 1%, pada penelitian tersebut metode yang digunakan untuk pembuatan katalis Pt/TiO₂ adalah *photodeposition*.

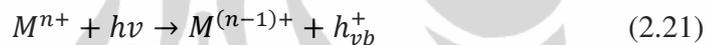
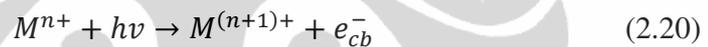
Perbandingan keefektifan katalis Au/TiO₂ dengan Pt/TiO₂ pada produksi hidrogen telah diteliti oleh Bamweda *et al.* (Bamwenda GR, 2001). Pada penelitian ini juga telah dilakukan beberapa metode untuk mendeposisi partikel logam Au dan Pt, diantaranya yaitu *deposition-precipitation*, *impregnation* dan *photodeposition*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Pt/TiO₂ lebih efektif dibandingkan Au/TiO₂. Dengan katalis Pt/TiO₂ metode pembuatan tidak banyak mempengaruhi hidrogen yang dihasilkan, tidak seperti katalis Au/TiO₂. Dengan metode *photodeposition* Au/TiO₂ lebih efektif dibandingkan dengan hasil metode preparasi yang lain.

Penambahan logam mulia dapat mengurangi reaksi rekombinasi pada suatu tingkat, produksi hidrogen dari *pure water-splitting* tetap sulit untuk dilakukan, karena (1) rekombinasi tidak dapat sepenuhnya dieliminasi; (2) reaksi balik dari H₂ dan O₂ untuk membentuk H₂O lebih mudah secara termodinamik. Oleh karena itu, elektron donor atau garam karbonat diperlukan untuk dapat menghindari masalah-masalah tersebut. Oleh karena mahalnya Pt, banyak penelitian dikerjakan untuk dapat menemukan logam dengan harga rendah yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis. Contohnya, Cu dalam

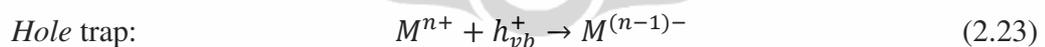
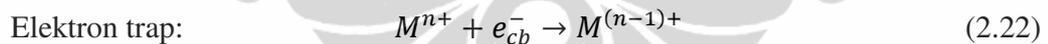
percobaan Wu *et al.* (Wu, 2004), yang dideposit pada permukaan TiO₂ terbukti dapat meningkatkan produksi hidrogen hingga 10 kali lipat dengan tanpa penambahan Cu.

Penggunaan dopan seringkali berarti penggantian dengan elemen asing pada *crystal lattice point* dari *material host*, seperti TiO₂. Seperti yang disebutkan sebelumnya, TiO₂ struktur anatase memiliki band gap yang lebar (3.2 eV) yang menyebabkan TiO₂ murni hanya berespon terhadap sinar UV. Agar berespon terhadap sinar tampak maka *band gap* perlu diperkecil, salah satu cara ialah dengan dopan ion logam. Hal ini telah dibuktikan oleh Choi (1994) bahwa dopan ion logam dapat memperbesar respon terhadap cahaya dari TiO₂ terhadap spektrum sinar tampak.

Oleh karena ion logam berhubungan dengan TiO₂ pada struktur lattice, level energi dari ion logam ini mempengaruhi *band gap* dari TiO₂ yang terbentuk, seperti yang diindikasikan seperti berikut:



M dan Mⁿ⁺ mewakili logam dan ion logam dopan. Lebih lanjut, transfer elektron (atau *hole*) antara ion logam dan TiO₂ dapat memodifikasi rekombinasi elektron-*hole* seperti berikut:



Level energi dari Mⁿ⁺ / M⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ harus lebih negatif dari posisi pita konduksi TiO₂, sementara level energi Mⁿ⁺ / M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ harus lebih positif dari posisi pita valensi TiO₂. Untuk reaksi fotokatalitik, carrier transfer adalah sama penting dengan *carrier trapping*. Maka, ion logam haruslah di-dope dekat dengan permukaan dari partikel TiO₂ agar mendapatkan kemampuan transfer yang lebih baik. Dalam kasus doping yang dalam, ion logam seringkali memiliki perilaku sebagai pusat rekombinasi (*recombination center*), karena transfer elektron/*hole* ke interface akan lebih sulit. Hal ini menyebabkan aktivitas fotokatalitik menjadi amat berkurang karena terbentuknya pusat rekombinasi itu. Oleh

karena itu, ada kondisi optimum konsentrasi dari dopan ion logam, yaitu agar aktivitas fotokatalitik tidak menjadi semakin berkurang oleh karena peningkatan rekombinasi elektron-*hole* tersebut.

Penelitian yang telah dilakukan oleh Choi, ditemukan dari 21 ion logam yang diteliti, ion Fe, Mo, Ru, Os, Re, V, dan Rh dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik, sementara dopan ion Co dan Al dapat menyebabkan efek yang buruk (Choi, 1994). Perbedaan efek dari ion logam adalah karena sesuai dengan kemampuan mereka untuk menangkap dan mentransfer elektron/*holes*.

Penggunaan dopan Pt sebagai ko-katalis bagi TiO₂ untuk aplikasi produksi hidrogen secara fotokatalitik sudah banyak dikaji oleh para peneliti. Namun demikian, harganya yang mahal merupakan masalah tersendiri bagi aplikasi Pt untuk digunakan sebagai dopan fotokatalis. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dicoba dopan logam lain yang diduga dapat meningkatkan reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen, dopan logam yang akan digunakan adalah Ni, Cu, dan Pt sebagai pembanding. Ni merupakan katalis yang sudah terbukti dapat digunakan sebagai katalis pengganti Pt untuk proses reformasi skala industri. Dengan harga yang relatif murah, Ni dapat menjadi alternatif untuk dimanfaatkan sebagai dopan logam bagi TiO₂ pada aplikasi produksi hidrogen. Penggunaan Ni pada sistem komposit fotokatalis diduga dapat memberikan efek sinergisme proses reformasi-fotokatalitik. Namun, kelemahan Ni adalah potensial reduksinya yang bernilai negatif (-0.25 V) yang membuat Ni tidak dapat dijadikan *electron-trapper*. Bahkan, sangat dimungkinkan Ni akan berkompetisi dengan gliserol untuk menangkap *hole* sehingga akan menghambat proses oksidasi gliserol menjadi hidrogen. Karena itulah, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai hal ini untuk melihat peran dopan Ni dalam proses produksi hidrogen dari gliserol.

Di sisi lain, aplikasi Cu, baik dalam bentuk logam maupun oksida logam CuO_x, telah banyak digunakan sebagai *electron-trapper* untuk menghambat rekombinasi elektron-*hole* dalam berbagai aplikasi. Perannya sebagai *electron-trapper* ini disebabkan oleh tinggi dan positifnya potensial reduksi dari Cu (0.34 V). Selain sebagai *electron-trapper*, penambahan dopan CuO_x juga dapat meningkatkan absorbansi bagi fotokatalis

melalui mekanisme penyempitan *band-gap* (Slamet, 2009). Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai penggunaan CuO_x sebagai dopan bagi fotokatalis agar dapat dilihat efek sinergisme antara inhibisi proses rekombinasi (melalui mekanisme *electron trapping*) dan aktivitas fotokatalis terhadap sinar tampak (melalui mekanisme penyempitan *band-gap*)

2.8.2. Penambahan Aditif Kimia

2.8.2.1. Penambahan Garam Karbonat untuk Menghambat Reaksi Balik

Sayama (Sayama, 2000) melaporkan bahwa dengan penambahan garam karbonat dapat secara signifikan meningkatkan produksi hidrogen dan oksigen secara stoikiometris. Penambahan dari Na_2CO_3 ditemukan secara efektif pada saat menggunakan TiO_2 dan kokatalis Pt (Pt-TiO_2) (Sayama, 1992). Lebih lanjut, berbagai fotokatalis semikonduktor mencakup TiO_2 , Ta_2O_5 , dan ZrO_2 diuji dan ditemukan bahwa dengan kehadiran Na_2CO_3 akan sangat menguntungkan untuk meningkatkan produksi hidrogen dan oksigen. Studi dengan *infra-red* (IR) menyingkapkan bahwa permukaan dari katalis Pt-TiO_2 menjadi terlapisi dengan banyak tipe dari spesies karbonat, seperti HCO_3^- , CO_3^- , $\text{HCO}_3^{\cdot-}$, dan $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$. Spesies-spesies karbonat ini terbentuk melalui reaksi-reaksi berikut:



Dengan demikian, *holes* yang terbentuk dikonsumsi oleh spesies karbonat untuk membentuk radikal karbonat, dan hal ini menguntungkan untuk separasi elektron-*hole*. Pada saat yang bersamaan, karbonatperoksi dapat dengan mudah terurai menjadi O_2 dan CO_2 ,



Pembentukan dari CO_2 dan O_2 dapat menghasilkan desorpsi O_2 dari permukaan fotokatalis dan dengan demikian, dapat mengurangi pembentukan dari H_2O lewat reaksi

balik H₂ dan O₂. Selanjutnya, CO₂ yang terdesorpsi menjadi terurai dan terkonversi menjadi HCO₃⁻, yang akan berdampak pada produksi H₂.

Walaupun hasil yang diperoleh sangat berpotensi, namun mekanismenya tidak dapat dimengerti sepenuhnya. Sejauh CO₃²⁻ merupakan faktor utama yang bertanggung-jawab untuk meningkatkan produksi H₂, penambahan dari Na₂CO₃ dan K₂CO₃ seharusnya menghasilkan aktivitas fotokatalitik yang dapat dibandingkan. Bagaimanapun, ketika Pt-TiO₂ digunakan sebagai fotokatalis, penambahan dari Na₂CO₃ menjadi lebih efektif daripada penambahan K₂CO₃ dalam rangka produksi hidrogen (Sayama, 2000).

Penambahan dari iodida juga ditemukan bermanfaat dalam produksi hidrogen (Abe, 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 H₂ dan O₂ membentuk kembali H₂O. Hasilnya, produksi dari hidrogen dan oksigen meningkat secara signifikan. Bagaimanapun, penambahan terlalu banyak garam karbonat atau anion iodide melampaui level optimum dapat mengurangi efek yang menguntungkan, karena spesies tersebut dapat terabsorpsi ke permukaan katalis dan dapat mengurangi respon katalis terhadap cahaya.

2.8.2.2 Penambahan Elektron Donor

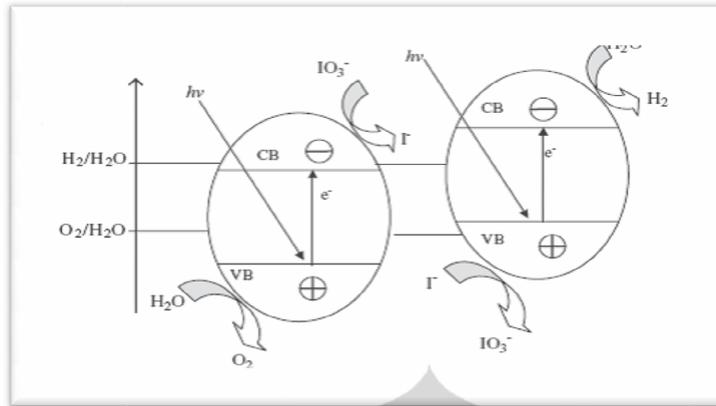
Mengacu pada cepatnya rekombinasi elektron-*hole* yang terjadi, akan sangat sulit terjadi proses *water splitting* dengan fotokatalis TiO₂ dalam media air distilat. Penambahan elektron donor (*sacrificial reagents* atau *hole scavenger*) untuk bereaksi balik dengan *hole* dapat meningkatkan pemisahan elektron-*hole* yang dapat meningkatkan efisiensi *quantum*. Sejauh donor elektron dapat dikonsumsi dalam reaksi fotokatalitik, penambahan elektron donor secara kontinu dibutuhkan untuk produksi hidrogen yang berkelanjutan.

Senyawa organik (hidrokarbon) banyak digunakan sebagai elektron donor oleh karena mereka dapat dioksidasi oleh *holes*. Sementara elektron yang tidak berekombinasi dapat mereduksi proton menjadi molekul hidrogen. EDTA, metanol, etanol, CN⁻, *lactic*

acid, dan formaldehid telah diuji dan dibuktikan secara efektif dapat meningkatkan produksi hidrogen (Nada, 2005). Urutan derajat kemampuan meningkatkan produksi hidrogen telah ditemukan oleh Nada sbb.: EDTA > metanol > etanol > *lactic acid*. Menarik untuk dilihat juga dekomposisi dari hidrokarbon ini juga dapat berkontribusi dalam peningkatan hidrogen yang dihasilkan sejauh hidrogen juga adalah produk dekomposisi dari mereka.

Selain itu, elektron donor yang berupa polutan juga dapat digunakan untuk meningkatkan produksi hidrogen. Li *et al.* (Li, 2003) melaporkan bahwa dekomposisi elektron donor dari polutan, seperti *oxalic acid*, *formic acid*, dan formaldehid, secara konsisten sebanding dengan produksi hidrogen. Hal ini memberi harapan dapat terintegrasinya sistem dekomposisi polutan dengan produksi hidrogen, yang tentunya akan menjadi sangat bermanfaat.

Ion anorganik lain, seperti S_2^-/SO_3^{2-} , Ce^{4+}/Ce^{3+} , dan IO_3^- / I^- telah digunakan sebagai *sacrificial reagents* untuk produksi hidrogen. S_2^-/SO_3^{2-} bekerja baik dengan CdS yang digunakan sebagai fotokatalis semikonduktor dan dapat menghindari terjadinya fotokorosi pada sistem. Pasangan IO_3^- (elektron akseptor) dan I^- (elektron donor) bekerja sebagai pasangan mediator reaksi redoks. Untuk produksi hidrogen pada fotokatalis dengan level pita konduksi yang lebih rendah I^- dapat bereaksi dengan *hole* dan demikian elektron di pita konduksi dapat mereduksi proton H^+ menjadi molekul hidrogen. Untuk produksi oksigen, IO_3^- bereaksi dengan elektron di pita konduksi untuk kemudian membentuk I^- dan demikian *hole* di pita valensi dapat mengoksidasi air menjadi oksigen. Dalam sistem ini, *water-splitting* dapat membentuk hidrogen dan oksigen tanpa mengkonsumsi *sacrificial reagents*, yang diilustrasikan pada Gambar 2. 6.



Gambar 2.6 Produksi Hidrogen Dengan Mediator IO_3^- / I (Ni *et al.*, 2007)

Pada reaksi ini bila IO_3^- diproduksi di permukaan *anatase*, sedang I pada struktur *rutile*, maka dapat dihasilkan produk hidrogen dengan laju lebih besar dengan kombinasi *anatase – rutile* seperti ini. Pasangan $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ dan $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ juga menunjukkan kemiripan proses yang terjadi serta juga efektif untuk produksi hidrogen pada reaksi *water-splitting*.

2.9. Perkembangan Katalis Nanokomposit M-N-TiO₂

Yang menjadi perhatian utama dalam rekayasa fotokatalis TiO₂ adalah aspek daya absorpsi foton dan aktivitas fotokatalitik di bawah sinar tampak. Keterbatasan TiO₂ sebagai fotokatalis terletak pada band gap-nya yang sebesar 3.2 eV, dimana band gap sebesar itu memerlukan penyinaran sinar ultraviolet untuk menginisiasi proses fotokatalitik padahal sinar ultraviolet hanya sekitar 5% dari sinar matahari yang sampai ke bumi. Fraksi UV ini jauh lebih kecil dari sinar tampak yang mencapai 45% dari sinar matahari yang sampai ke bumi. Oleh karena itu, pergeseran respon optis TiO₂ ke daerah spektrum sinar tampak akan memberikan efek yang positif untuk berbagai aplikasi fotokatalitik.

Asahi (2001) melaporkan bahwa penambahan dopan nitrogen pada fotokatalis dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik secara signifikan di bawah sinar tampak. Asahi menemukan bahwa pencampuran *p states* dari N dengan *2p* dari O dapat menaikkan pita

valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari TiO_2 , sementara posisi dari pita konduksi tetap. Hal ini menyebabkan fotokatalis TiO_2 lebih aktif terhadap sinar tampak.

Jinlong (2010) melaporkan bahwa penambahan dopan N ke dalam sistem fotokatalis TiO_2 menjadi komposit N- TiO_2 masih memiliki berbagai kendala seperti sulitnya menghasilkan katalis komposit dengan konsentrasi N yang tinggi, rendahnya aktivitas fotokatalitik pada rentang panjang gelombang UV, ketidakstabilan spesi N dalam sistem katalis setelah proses fotokatalisis, lemahnya daya oksidasi *hole* yang dihasilkan, dan tingginya laju rekombinasi sebagai akibat menyempitnya *band gap* dan faktor impurity katalis. Karena itulah, para peneliti mengembangkan modifikasi fotokatalis N- TiO_2 dengan menambahkan dopan lain, baik logam, oksida logam, maupun non logam.

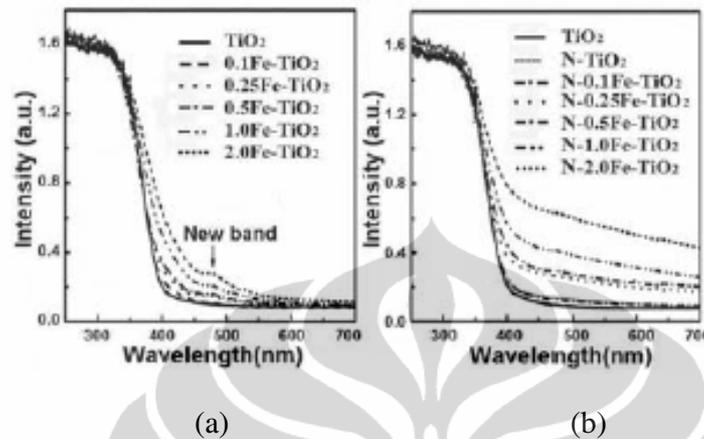
2.9.1. Pengaruh Modifikasi N- TiO_2 terhadap Struktur Fasa

Secara umum, penambahan dopan dapat memperlambat terjadinya perubahan fasa anatase menjadi fasa rutil. Dengan kata lain, penambahan dopan akan meningkatkan stabilitas termal dari fasa anatase. Wang (2006) telah melaporkan bahwa terjadi perubahan fasa anatase menjadi rutil pada temperatur 500°C untuk komposit N- TiO_2 . Sedangkan untuk komposit $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2\text{-N}$, tidak terjadi terdeteksi adanya fasa rutil bahkan pada suhu 600°C . Ukuran kristal rata-rata dari anatase semakin meningkat dengan naiknya temperatur pada sistem komposit N- TiO_2 sedangkan untuk komposit M-N- TiO_2 , ukuran kristal relatif tidak berubah dengan naiknya temperatur. Secara umum, penambahan dopan M ke dalam sistem N- TiO_2 akan menghasilkan ukuran kristal yang kecil dan suhu transformasi anatase-rutil yang lebih tinggi relatif terhadap N- TiO_2 atau TiO_2 (Jinlong, 2010).

2.9.2. Pengaruh Modifikasi N- TiO_2 terhadap Karakteristik Optis

Kajian-kajian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa nanopartikel N- TiO_2 dapat meningkatkan daya absorpsi foton pada rentang panjang gelombang 400 nm sampai 600 nm. Modifikasi N- TiO_2 dengan dopan tambahan M terbukti dapat meningkatkan rentang panjang gelombang dimana daya absorpsi foton meningkat. Cong (2007) melaporkan bahwa penambahan dopan Fe_2O_3 ke dalam komposit N- TiO_2 dapat

meningkatkan daya absorpsi foton pada rentang panjang gelombang yang lebih lebar relative terhadap TiO_2 , N-TiO_2 , dan $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-N-TiO}_2$ seperti terlihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Perbandingan Rentang Absorbansi Panjang Gelombang pada Berbagai Loading Dopan (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (b) $\text{N-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Jinlong, 2010)

Transisi *electron* dari level dopan ke pita konduksi dapat menggeser ujung pita secara efektif sehingga rentang absorpsi panjang gelombang menjadi semakin besar. Dari sini, tampak jelas bahwa dopan N dan Fe_2O_3 secara sinergis dapat meningkatkan daya absorpsi sinar tampak pada sistem komposit katalis. Dari gambar 2.8 juga dapat dilihat bahwa jumlah *loading* dopan memegang peranan penting dalam peningkatan daya absorpsi foton. Intensitas absorpsi meningkat dengan meningkatnya *loading* dopan (Jinlong, 2010).

2.9.3. Pengaruh Modifikasi N-TiO_2 terhadap Karakteristik Permukaan

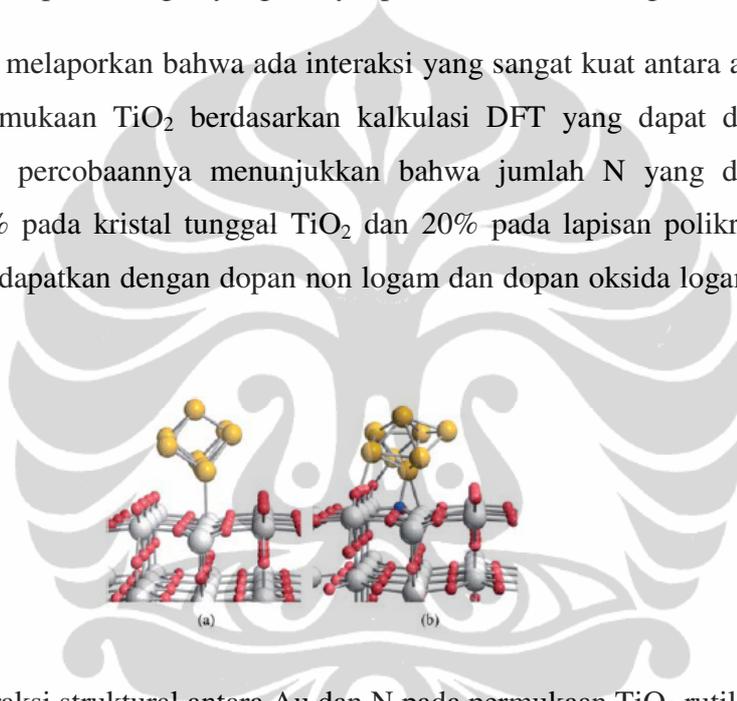
Seperti proses katalisis heterogen pada umumnya, reaksi fotokatalisis juga terjadi di permukaan fotokatalis. Dengan demikian, kemampuan adsorpsi fotokatalis merupakan salah satu faktor krusial dalam proses fotokatalisis. Salah satu faktor yang memegang peranan penting dalam hal daya adsorpsi fotokatalis adalah keasaman permukaan fotokatalis. Keasaman permukaan ini pada gilirannya akan mempengaruhi aktivitas fotokatalitik secara keseluruhan dengan perannya untuk menangkap substrat *electron* dan *hole* yang digenerasi dari proses eksitasi *electron*. Telah dilaporkan bahwa penambahan

dopan tambahan ke dalam sistem N-TiO₂ dapat meningkatkan keasaman permukaan (Jinlong, 2010).

2.9.4. Pengaruh Modifikasi N-TiO₂ terhadap Stabilitas Spesi N

Pada sistem komposit N-TiO₂, level doping N biasanya sangat rendah dan ini mengakibatkan absorbansi sinar tampak dan aktivitas fotokatalisis menjadi terbatas. Namun, para peneliti telah membuktikan bahwa penambahan dopan tambahan dapat meningkatkan jumlah spesi nitrogen yang menyisip di kisi TiO₂ (Jinlong, 2010).

Sanz (2008) melaporkan bahwa ada interaksi yang sangat kuat antara atom N dan spesi Au pada permukaan TiO₂ berdasarkan kalkulasi DFT yang dapat dilihat pada Gambar 2.9. Hasil percobaannya menunjukkan bahwa jumlah N yang diimplantasi menjadi sebesar 6% pada kristal tunggal TiO₂ dan 20% pada lapisan polikristal. Hasil yang serupa juga didapatkan dengan dopan non logam dan dopan oksida logam (Jinlong, 2010).

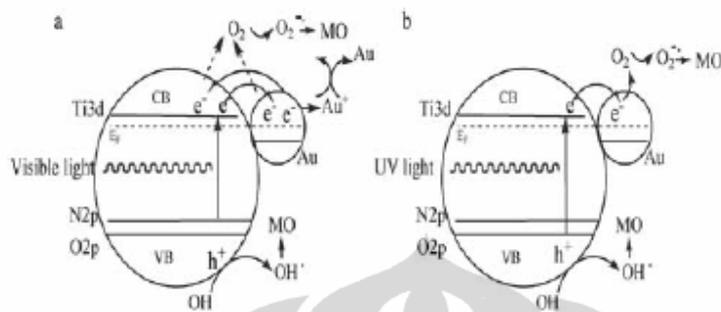


Gambar 2.8. Interaksi struktural antara Au dan N pada permukaan TiO₂ rutil (a) murni (b) dengan implantasi N, warna: abu-abu → Ti, merah → O, kuning → Au, biru → N (Jinlong, 2010)

2.9.5. Efek Sinergisme Modifikasi N-TiO₂ dengan Dopan Logam

Penelitian mengenai penambahan dopan nitrogen (N) dan logam M menunjukkan bahwa penambahan dopan N dapat menggeser daya absorpsi foton ke daerah sinar tampak sedangkan dopan logam M yang terdispersi pada permukaan TiO₂ dapat meningkatkan separasi *electron-hole*. Strategi seperti ini sudah banyak dimanfaatkan oleh para peneliti untuk proses fotokatalisis dengan efisiensi yang tinggi di bawah sinar tampak. Sebagai contoh, N-TiO₂ yang dideposisi dengan logam Au menghasilkan

aktivitas fotokatalitik baik di bawah sinar tampak maupun UV dengan efek sinergisme dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.9. Mekanisme degradasi polutan organik menggunakan fotokatalis Au-N-TiO₂ (a) sinar tampak (b) UV (Jinlong, 2010)

Pada aplikasi dengan sinar tampak, *electron* yang terksitasi dari spesi nitrogen akan berpindah ke pita konduksi dan kemudian ditangkap oleh spesi Au. Kemudian, *electron* akan mereduksi oksigen yang ada di permukaan TiO₂ untuk menghasilkan O₂^{•-} yang dapat mendegradasi polutan organik.

Pada aplikasi di bawah sinar UV, partikel Au dapat menangkap elektron dan bereaksi dengan oksigen yang teradsorpsi di permukaan TiO₂ untuk menghasilkan radikal anion superoksida yang dapat meningkatkan separasi *electron-hole* sehingga dapat mencegah rekombinasi dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Hasil yang serupa juga didapatkan dengan penggunaan dopan logam yang lain (Jinlong, 2010).

2.9.6. Aktivitas Fotokatalitik M-N-TiO₂

Secara umum, aktivitas fotokatalitik komposit M-N-TiO₂ menunjukkan aktivitas fotokatalitik sinar tampak yang lebih tinggi relatif terhadap TiO₂ maupun N-TiO₂ dalam aplikasinya untuk mendegradasi polutan organik. Meskipun begitu, telah dilaporkan juga bahwa nanokomposisi Cr-N-TiO₂ justru menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang lebih rendah jika dibandingkan dengan TiO₂, N-TiO₂, atau Cr-TiO₂ dalam aplikasi untuk degradasi isopropil alkohol (Pan, 2006). Para peneliti yang telah melakukan kajian mengenai hal ini berkesimpulan bahwa metode preparasi dan tingkat dosis dopan

memegang peranan yang sangat penting dalam meningkatkan aktivitas fotokatalitik komposit katalis M-N-TiO₂.

Jika dopan M disisipkan ke dalam sistem N-TiO₂ di bawah dosis optimalnya, ion dopan tersebut dapat berfungsi sebagai pusat separasi elektron-*hole* sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Sebaliknya, ketika jumlah dopan M melebihi jumlah dosis optimumnya, ion dopan tersebut akan berfungsi sebagai pusat rekombinasi sehingga akan sangat merugikan dari aspek aktivitas fotokatalitik (Jinlong, 2010).

Dari aspek stabilitas komposit dan kemudahan recovery katalis juga dilaporkan bahwa modifikasi katalis komposit N-TiO₂ dengan dopan tambahan M dapat meningkatkan usia katalis. Telah dilaporkan bahwa proses deaktivasi katalis berhubungan dengan hilangnya dopan N dalam sistem komposit N-TiO₂ selama siklus reaksi yang terus menerus. Sedangkan untuk komposit katalis M-N-TiO₂, belum dilaporkan adanya pengurangan jumlah dopan nitrogen selama proses reaksi yang berulang-ulang dalam jangka waktu yang lama. Namun demikian, kajian mengenai hal ini masih belum banyak dikaji oleh para peneliti (Jinlong, 2010).

2.10. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis bertujuan untuk mengetahui data-data spesifik katalis. Data-data ini digunakan untuk menganalisa karakteristik TiO₂ yang telah disintesis. Karakterisasi katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah SEM/EDS, XRD, DRS dan BET. Karakterisasi ini dilakukan dengan tujuan untuk menghitung ukuran pori katalis dan luas permukaannya, menentukan struktur, komposisi dan ukuran kristal katalis, analisis morfologi, ukuran partikel, dan untuk mengetahui daya absorpsi katalis terhadap sinar terang dan menghitung energi band gap fotokatalis.

2.10.1. Karakterisasi SEM-EDS

Karakteristik SEM-EDS ini berguna untuk mengetahui struktur permukaan (morfologi), porositas, ketebalan serta komposisi suatu spesimen. Prinsip dasar proses ini adalah dengan menembakkan elektron ke permukaan spesimen yang ingin dianalisis. Penembakan elektron tersebut menghasilkan sinyal berupa transmisi elektron yang akan memberikan kondisi gambar dari daerah spesimen yang ditembakkan.

Bentuk transmisi elektron tersebut ada yang menyebar sehingga mampu menampilkan gambar yang terang. Ada juga transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis (elektron difraksi) sehingga menghasilkan gambar yang gelap. Untuk transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis masih dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan gambar dengan menggunakan alat tambahan berupa *electron spectrometer* yang digunakan untuk membuat gambaran energi dan spektra elektron. Prinsip kerja dari TEM-EDS hingga menghasilkan gambar dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Elektron ditembakkan dengan kecepatan dibawah 100 kV difokuskan pada spesimen dengan menggunakan dua lensa kondensasi dan lensa objektif.
2. Hasil tembakan tersebut kemudian dipindai dengan menggunakan dua kawat *scanning* dan transmisi elektron, lalu kemudian direkam dengan menggunakan dua rekorder yang terpisah dengan masing-masing rekorder memiliki fungsi sebagai berikut:
 - Rekorder utama mengumpulkan transmittan yang menyebar dan transmittan yang penyebarannya tidak elastis pada sudut rendah.
 - Rekorder kedua merupakan rekorder *annular* yang berfungsi untuk melewatkan elektron yang tidak menyebar dan mengumpulkan elektron difraksi.
3. Gambar secara simultan akan terbentuk dari masing-masing posisi penembakan pada spesimen berdasarkan transmittan elektron yang direkam masing-masing rekorder dan sesuai dengan kawat *scanning* pada kolom. Gambar tersebut selanjutnya ditampilkan pada dua tabung perekam *cathode-ray*.
4. Setelah gambar terbentuk, kemudian penjelasan gambar akan diberikan oleh CRT *screen area* terhadap area yang dipindai jika terdapat spesimen didalamnya.

2.10.2. Karakterisasi XRD (*X-ray Diffraction*)

Tujuan dari karakterisasi XRD adalah untuk menganalisa struktur kristal, menentukan rasio fasa *anatase* dan *rutile* serta ukuran partikel setiap fasa tersebut.

Prinsip kerja dari XRD adalah difraksi sinar X berdasarkan difraksi yang disebabkan oleh adanya hubungan fasa tertentu antara 2 gerak gelombang atau lebih sehingga paduan gelombang tersebut saling menguatkan. Atom-atom dalam zat padat dapat menghamburkan sinar X. Ketika sinar X jatuh pada kristal maka akan terjadi hamburan ke segala arah. Hamburan sinar X ini bersifat koheren sehingga saling menguatkan atau saling melemahkan.

Menurut *Bragg*, di dalam kristal terdapat atom-atom yang dapat dipandang sebagai unsur yang dapat membentuk susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya yang disebut bidang *Bragg*.

Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu.

Menurut Hukum *Bragg* (*Buhrke*, 1998),

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.29)$$

dengan:

λ = panjang gelombang berkas sinar X yang tergantung dari tabung anoda dari generator penghasil sinar X yang digunakan

n = bilangan bulat yang menyatakan fasa pada fraksi menghasilkan terang.

D = lebar celah

θ = sudut difraksi (sudut pengukuran dalam derajat)

Setiap unsur atau senyawa memiliki harga lebar celah (d) dan intensitas yang berbeda dan spesifik. Berdasarkan sifat tersebut, XRD dapat dipakai untuk menguji suatu zat secara kualitatif untuk mengetahui struktur dari film katalis TiO_2 dengan mencocokkan pola intensitas sampel dengan pola intensitas standar yang ada.

Persentase fasa *rutile* pada sampel dapat diestimasi dari intensitas peak hasil XRD dengan persamaan (Suryanarayana, 1998):

$$X = \left(1 + \frac{0.8I_A}{I_R} \right)^{-1} \quad (2.30)$$

dengan:

X = fraksi berat *rutile* dalam serbuk katalis

I_A dan I_R = intensitas X-ray dari puncak *anatase* dan *rutile* (a.u.)

Sedangkan ukuran kristal dapat ditentukan dari persamaan Scherrer (Gunlazuardi, 1984):

$$L = \frac{0.9\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (2.31)$$

dengan:

L = ukuran kristal

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-ray yang digunakan

β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

θ = sudut puncak

2.10.3. Karakterisasi DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy)

Bahan semikonduktor yang digunakan dalam proses fotokatalitik memiliki 2 celah pita utama yaitu pita konduksi dan pita valensi. Pita yang lebih rendah yaitu pita valensi mempunyai tingkat energi yang diisi oleh elektron yang dipisahkan dengan energi E_B dengan pita kedua di atasnya. Pita kedua ini kosong dan berada pada tingkat energi yang lebih tinggi yang disebut pita konduksi karena elektron pada pita ini bebas bergerak dan berpindah dengan bantuan elektrik yaitu konduksi. Diantara kedua pita tersebut terdapat celah energi kosong (*void energi region*) yang disebut celah pita atau *band gap*

yang tidak menyediakan level-level energi untuk mempromosikan rekombinasi elektron dan *hole* yang diproduksi oleh suatu fotoaktivasi dalam bahan semikonduktor.

Penentuan nilai energi celah fotokatalis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer tipe CARY 2415 UV/vis NIR Spectrophotometer yang dilengkapi dengan sphere yang terintegrasi dengan menggunakan persamaan berikut (Dellanay, 1984):

$$F / (R) = K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (2.32)$$

dengan:

$F / (R)$ = faktor kubelka-Munk

K = koefisien absorpsi

S = koefisien scattering

R = nilai reflektan yang diukur

Nilai F mempunyai hubungan dengan energi foton melalui persamaan:

$$F/(R) = A (h\nu - E_g)^{m/2} \quad (2.33)$$

dengan:

A = konstanta proporsional

E_g = energi gap (energi celah)

m = 1 (untuk transisi langsung yang diperbolehkan)

Dengan membuat plot antara $F/(R)$ terhadap $h\nu$ dan ekstrapolasi daerah liniernya, maka dapat ditentukan nilai $h\nu$ pada $F(R) = 0$ yang merupakan nilai energi celah dari spasi pengabsorpsi.

2.11. Penelusuran Paten Terkait

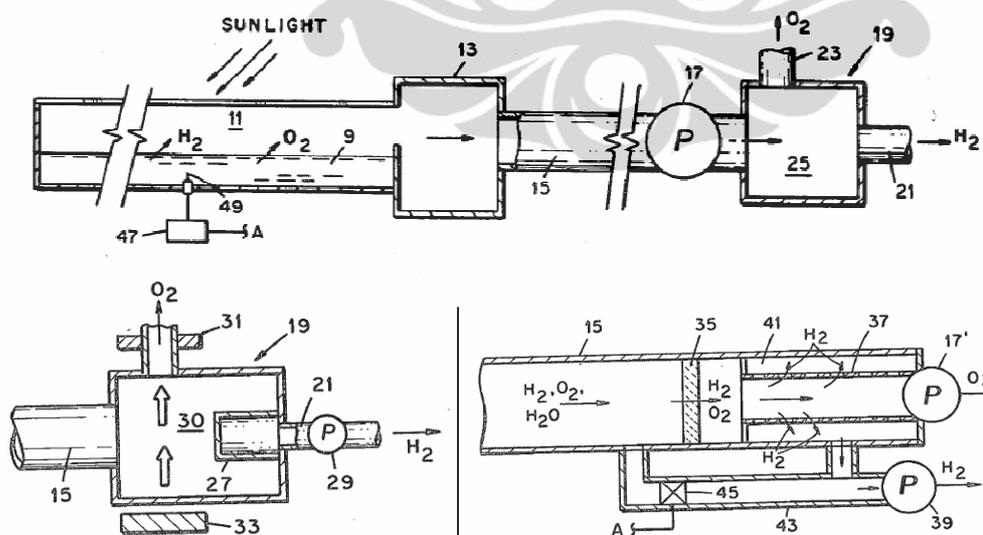
Dari penelusuran beberapa paten dapat ditemukan beberapa paten terkait sebagai berikut:

2.11.1. Paten yang berhubungan dengan proses *water-splitting*

Penemuan ini ialah proses yang telah diperbaharui untuk memproduksi gas hidrogen dan oksigen dari air. Proses dilakukan dalam reactor fotolitik yang mengandung suspensi cair dan katalis yang aktif dalam melepaskan hidrogen. Reaktor ini juga mencakup volume untuk mendapatkan gas hidrogen dan oksigen dari fasa cair. Untuk menghindari deaktivasi katalis oleh oksigen, reaktor juga dihubungkan dengan pompa eksternal yang dapat mensirkulasi gas tetapi juga dapat *re-convert* hidrogen yang terbentuk. Pompa yang digunakan juga dipakai untuk mendinginkan reaktor dengan menguapkan air dari fasa cair.

Dalam *recovery* digunakan membran semipermeabel yang telah dipanaskan, yang ditambahkan pula dengan perbedaan medan magnet yang menjauhkan oksigen daripada membrane yang telah dipanaskan. Cara ini dapat menghasilkan separasi, mengurangi reaksi balik hidrogen dan oksigen, dan juga melindungi membran.

Gambar alat:



Gambar 2. 10 Reaktor Water Splitting (Greenbaum, 1984)

Keterangan dari Gambar 2.10:

Gambar paling atas, menunjukkan alat secara keseluruhan.

Gambar bawah sebelah kiri menunjukkan gambar yang lebih detail dalam pemisahan gas.

Gambar bawah sebelah kanan menunjukkan alternatif dalam memproses gas dari aliran 15.

2.11.2. Paten yang berhubungan dengan TiO₂ Dopan Nitrogen

Titanium dioksida yang telah ditambahkan dopan nitrogen dapat menghasilkan fotokatalis TiO₂ yang berespon terhadap sinar tampak, yang merupakan komponen utama dari matahari. Sementara dari proses yang dilakukan untuk mendoping nitrogen diperlukan perlakuan panas yang menurunkan aktivitas dari fotokatalisis, maka sulit didapatkan fotokatalis yang memiliki kinerja yang efisien di bawah pencahayaan sinar matahari.

Substansi komposit titania, yang mengandung ligan organik berkoordinasi dengan titania yang berlapis-lapis dan membentuk suatu struktur yang berlapis. Substansi ini kemudian dibenamkan ke dalam larutan amoniak untuk mensubstitusi ligan organik diantara lapisan-lapisan dengan grup hidroksil lewat reaksi pertukaran ligan, dan dalam waktu yang bersamaan, untuk memperkenalkan ammonium ke dalam lapisan antara pada titania yang memiliki struktur berlapis. Komposit titania dan amonium yang dihasilkan dipanaskan pada temperatur 400°C atau lebih tinggi pada temperatur yang mana juga tidak bertransformasi menjadi fasa rutil. Pendopingan nitrogen ke dalam titania dilakukan dengan dekomposisi termal dari amonium dan juga titania terkristalisasi menjadi fasa anatase.

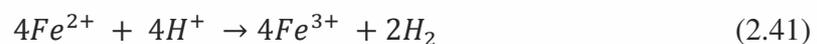
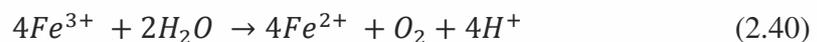
2.11.3. Paten yang berhubungan dengan produksi hidrogen dari gliserol

Sampai sekarang, belum ada satupun paten yang menegaskan pemanfaatan gliserol untuk produksi hidrogen menggunakan proses fotokatalitik. Pengembangan paten dalam pemanfaatan gliserol untuk produksi hidrogen masih terbatas pada proses *steam reforming* seperti yang dilakukan oleh Cortright dan Dumesic (2004, nomor paten: US 6.699.457 B2) yang menemukan proses *steam reforming* berbagai senyawa hidrokarbon

teroksigenasi menjadi hidrogen dengan suhu yang jauh lebih rendah. Metode yang ditemukan meliputi reaksi air dengan hidrokarbon teroksigenasi dengan atom karbon minimum sejumlah dua. Katalis yang digunakan adalah logam transisi golongan VIII atau paduannya yang diletakkan pada support yang selektif terhadap berbagai hidrokarbon teroksigenasi, termasuk dalam hal ini gliserol. Dengan rancangan seperti itu, suhu yang dibutuhkan untuk meningkatkan efisiensi proses *steam reforming* berkisar antara 100°C – 450°C. Nilai ini jauh lebih rendah dari proses *steam reforming* pada umumnya namun masih sangat tinggi jika dibandingkan dengan proses fotokatalitik yang dapat terjadi pada suhu ambient.

Paten yang terkait dengan produksi hidrogen secara fotokatalitik masih terbatas pada pemanfaatan air (*water splitting*) dan upaya untuk meningkatkan efisiensi prosesnya seperti yang ditemukan oleh Smith (2007, nomor paten: 0196268 A1). Untuk meningkatkan produksi hidrogen, dilakukan aktivasi termal terhadap proses fotokatalitik. Metode yang dinyatakan dalam paten tersebut meliputi: pencampuran nanopartikel fotokatalis di dalam air dimana molekul air akan teradsorpsi pada permukaan fotokatalis dan membentuk kompleks OH, menyinari larutan dengan sinar matahari, menaikkan temperatur larutan menjadi 110-140°F, membentuk pasangan elektron-hole yang dapat melemahkan ikatan kompleks OH di permukaan foto katalis dan akhirnya dapat terdesorpsi dengan mudah untuk kemudian menghasilkan gas hidrogen.

Sayama (2000, nomor paten: 6.063.258) menemukan kombinasi proses fotokatalisis dan elektrolisis untuk memproduksi hidrogen. Metode yang digunakan dalam paten tersebut meliputi: penyinaran larutan berisi ion Fe^{3+} dan fotokatalis untuk mereduksinya menjadi ion Fe^{2+} dan elektrolisis ion Fe^{2+} untuk menghasilkan hidrogen menurut reaksi :



Meskipun berbagai upaya pengembangan produksi hidrogen dalam proses *water splitting* secara fotokatalitik telah dilakukan, *yield* hidrogen yang dihasilkan masih belum signifikan. Karena itulah penelitian ini, yang memanfaatkan gliserol di samping air sebagai sumber hidrogen, cukup proseptif untuk dijadikan sebagai paten.