



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI REAKSI REDUKSI CO₂ DENGAN METODE
ELEKTROKIMIA MENGGUNAKAN ELEKTRODA Cu**

SKRIPSI

**LISA FITRIANI
0806452923**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI REAKSI REDUKSI CO₂ DENGAN METODE
ELEKTROKIMIA MENGGUNAKAN ELEKTRODA Cu**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

**LISA FITRIANI
0806452923**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Lisa Fitriani

NPM : 0806452923

Tanda Tangan : 

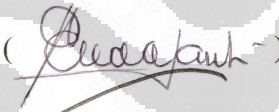

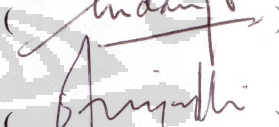
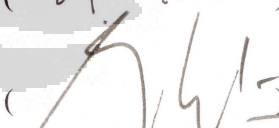

Tanggal : 5 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Lisa Fitriani
NPM : 0806452923
Program Studi : Sarjana Reguler Kimia
Judul Skripsi : Studi Reaksi Reduksi CO₂ dengan Metode Elektrokimia Menggunakan Elektroda Cu

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo ()
Pembimbing : Drs. Sunardi, M.Si ()
Penguji : Prof. Dr. Endang Asijati W, M.Sc ()
Penguji : Dr. Yoki Yulizar, M.Sc ()
Penguji : Dr. Emil Budianto ()

Ditetapkan di : Departemen Kimia Universitas Indonesia
Tanggal : 5 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT yang memberikan rahmat dan kasih sayangNya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir ini sebagai syarat kelulusan di Departemen Kimia FMIPA UI.

Teruntuk mereka yang telah memberikan semangat serta dorongan kepada penulis dalam penyelesaian skripsi ini, tiada kata seindah terima kasih atas segala kata dan jasa yang diberikan kepada penulis, tiada rasa selain syukur karena penulis dikelilingi mereka yang senantiasa memberikan secercah perhatian kepada penulis selama pengerjaan skripsi ini. Syukur dan terimakasih penulis ucapkan kepada :

1. Ibu Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo selaku Pembimbing I yang dengan sabar membimbing, memberikan saran serta bantuan selama proses penelitian.
2. Bapak Drs.Sunardi, Msi selaku Pembimbing II yang senantiasa memberikan arahan dan motivasi yang sangat berarti bagi penulis.
3. Bapak Dr.Yoki Yulizar, M.Sc selaku Pembimbing Akademis yang selalu memberikan nasehat dan motivasi selama penulis belajar di Departemen Kimia
4. Bapak Dr. Ridla Bakri, selaku ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia.
5. Ibu Tresye Utari, M.Si selaku Kordinator Bidang Penelitian Departemen Kimia FMIPA UI.
6. Ibu Dr.Ivandini T.A atas saran dan kritikan yang berarti untuk penelitian saya
7. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan bekal ilmu yang sangat berguna bagi penulis.
8. Kak Iman, Pak Hedi, Mbak Ina, Mbak Cucu, Babe dan seluruh staff Departemen Kimia yang sangat membantu proses pelaksanaan penelitian ini.
9. Kang Jajat dan Mang Ijal selaku koordinator Lab RPAK Teknik Kimia atas bantuannya selama pengoprasian GC.

10. Ka Rasyid, Ka dyo, Ka Puji dan Pegawai Afiliasi Kimia UI lainnya yang telah banyak membantu penulis.
11. Kedua orang tua beserta seluruh keluarga yang senantiasa memberikan dukungan moral dan materiil yang tidak terbatas.
12. Sahabat-sahabatku, Vina Yusrika Utami, Lulu, Reza, Mika, Nia, Prili, untuk doa dan semangatnya selama ini.
13. Rekan-rekan penelitian Sania, Mumu, Ochi, Mery, Umar, Lina yang telah menemani hari-hari berat selama penelitian ini.
14. Tri Virgantoro S.K atas kesabarannya membantu, menemani, dan memahami saya, baik selama penelitian maupun selama tiga tahun yang sangat berarti.
15. Mas edo, Abang, qnoy atas pengalaman yang menyenangkan, nasihat yang berharga buat ade.
16. Teman-teman HMDK 2010 atas setahun yang Ekspansif.
17. Seluruh rekan-rekan Kimia terutama angkatan 2008 yang penuh dengan warna-warni.

Semoga Allah membalas segala kebaikan dari kalian semua. Akhir kata Penulis berharap skripsi ini dapat memberi manfaat bagi perkembangan ilmu Pengetahuan.

Penulis

2012

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

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

Nama : Lisa Fitriani
NPM : 0806452923
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

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

Studi Reaksi Reduksi CO₂ dengan Metode Elektrokimia Menggunakan Elektroda Cu

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, 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 : Januari 2012

Yang menyatakan



(Lisa Fitriani)

ABSTRAK

Nama : Lisa Fitriani
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Reaksi Reduksi CO₂ dengan Metode Elektrokimia Menggunakan Elektroda Cu

Reduksi elektrokimia gas CO₂ dengan menggunakan elektroda Cu pada larutan elektrolit anorganik NaHCO₃ dan buffer fosfat telah dilakukan. Metode elektrolisis arus tetap dilakukan pada 36mA dengan rentang potensial berkisar dari -6 V sampai -10 V. Produk yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan GC-TCD dan GC-FID setelah elektrolisis selama 30 menit. CH_{4(g)} dan C₂H₅OH_(l) dihasilkan pada percobaan kali ini. Distribusi produk reduksi gas CO₂ bergantung pada komposisi dan konsentrasi larutan elektrolit yang digunakan dimana CH_{4(g)} cenderung terbentuk pada NaHCO₃ pekat sedangkan C₂H₅OH_(l) cenderung terbentuk pada NaHCO₃ encer. Selektivitas produk juga dipengaruhi oleh ketersediaan hidrogen atau proton pada permukaan elektroda yang dikontrol oleh pH dekat elektroda. Pada pH asam, reduksi H⁺ (*Hydrogen Evolution*) lebih dominan terjadi pada permukaan elektroda sedangkan pada pH basa sumber hidrogen untuk reduksi gas CO₂ cenderung terbatas. pH optimum untuk reduksi gas CO₂ adalah pH 7. Efisiensi faraday tertinggi pada reduksi CO₂ ini adalah 48.94 % dimana efisiensi faraday ini sangat dipengaruhi oleh preparasi larutan elektrolit, elektroda dan juga transfer masa.

Kata kunci : Reduksi Elektrokimia CO₂, *Hydrogen Evolution*, Elektrolisis arus tetap
xiii + 71 halaman : 16 gambar, 11 tabel
Daftar Pustaka : 42 (1973-2010)

ABSTRACT

Name : Lisa Fitriani
Study Program : Chemistry
Title : Study on Carbon Dioxide Reduction by Electrochemical Method Using Cu Electrode

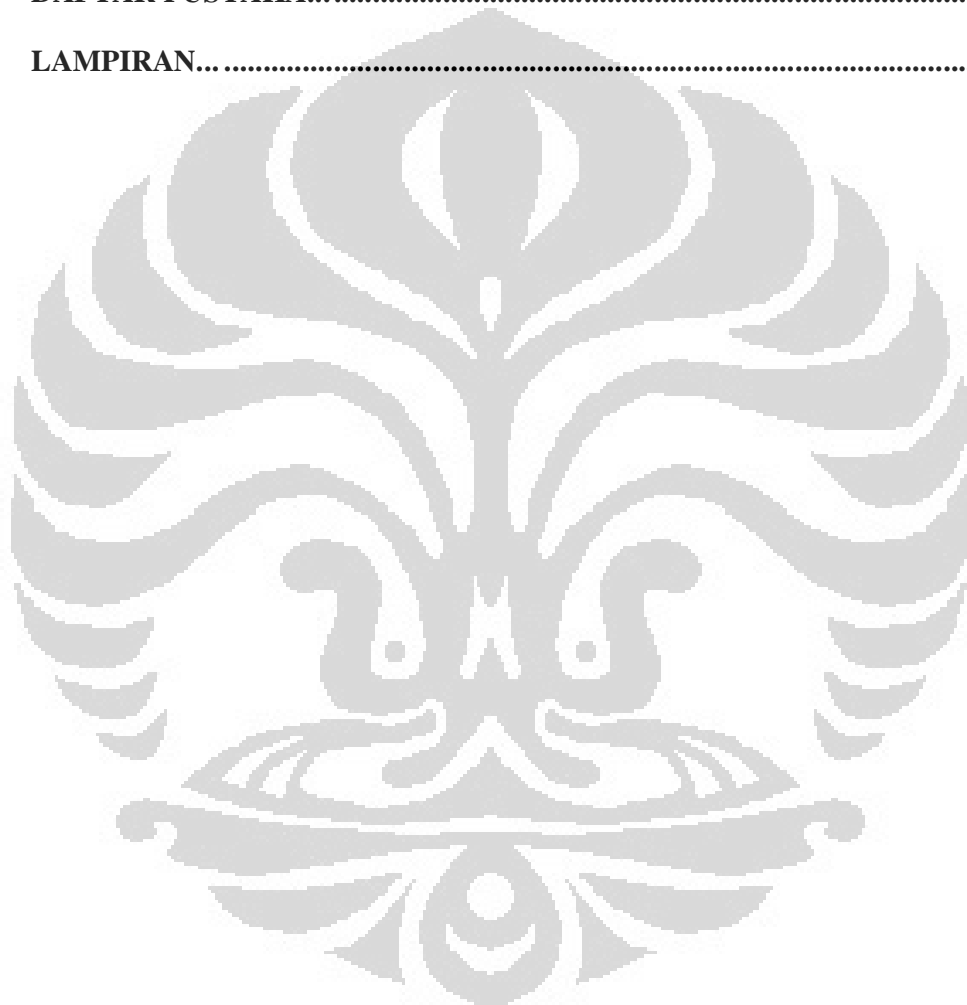
Electrochemical reduction of $\text{CO}_2(\text{g})$ at Cu electrode in aqueous inorganic electrolytes (NaHCO_3 and phosphate buffer) was studied. Constant current electrolysis were conducted at 36 mA with potential range from -6 V to -10 V. The electrolysis products were analysed by GC-TCD and GC-FID after 30 minutes electrolysis. $\text{CH}_4(\text{g})$ and $\text{EtOH}(\text{l})$ were produced at ambient temperatures. The product distribution from $\text{CO}_2(\text{g})$ depended strongly on the composition and concentration of electrolytes employed. The formation of $\text{CH}_4(\text{g})$ was favoured in concentrated NaHCO_3 whereas $\text{EtOH}(\text{l})$ is preferentially produced in dilute NaHCO_3 . The product selectivity depended on the availability of hydrogen or proton on the surface, which is controlled by pH at electrode. In acidic solution, the reduction of H^+ (Hydrogen evolution) preferentially occurred whereas in basic solution, hydrogen availability is limited. The optimum condition for $\text{CO}_2(\text{g})$ reduction is at pH 7. The highest Faradaic efficiency of $\text{CO}_2(\text{g})$ reduction in this measurement was 49.6%. Faradaic efficiency was greatly affected by the preparation of electrolyte, the kind of electrodes and the mass transport.

Keyword : Electrochemical reduction of CO_2 , Hydrogen Evolution, Constant current electrolysis
xiii + 71 pages : 16 pictures, 11 tables
Bibliography : 42 (1973-2010)

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PUBLIKASI.....	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	4
1.3 Hipotesis.....	4
1.4 Tujuan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat.....	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Karbon Dioksida.....	6
2.1.1 Reduksi Karbon Dioksida.....	7
2.2 Elektrokimia.....	11
2.2.1 Elektroda.....	12
2.2.1.1 Tembaga Sebagai Elektroda.....	14
2.2.1.2 Platina Sebagai Elektroda.....	15
2.2.2 Elektrolit.....	16
2.2.3 Distribusi Muatan Antarmuka.....	17
2.2.4 Sel Elektrolisa.....	18
2.3 Kromatografi Gas.....	19
BAB 3 METODE PENELITIAN.....	22
3.1 Alat dan Bahan.....	22
3.1.1 Alat.....	22
3.1.2 Bahan.....	23
3.2 Cara Kerja.....	24
3.2.1 Preparasi larutan Elektrolit.....	24
3.2.2 Preparasi Elektroda.....	25
3.2.3 Uji Siklik Voltametri.....	25
3.2.3 Pengujian Elektrolisis CO ₂	25
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	28
4.1 Preparasi Larutan.....	28
4.2 Preparasi elektroda.....	29
4.3 Pengujian Silik Voltametri.....	29
4.4 Pengujian Elektrolisis CO ₂	32

4.4.1 Pengaruh Konsentrasi NaHCO_3 terhadap Reduksi Elektrokimia CO_2	32
4.4.2 Pengaruh pH terhadap Reduksi Elektrokimia CO_2	38
4.4.3 Perhitungan Efisiensi Faraday	40
BAB V PENUTUP	44
5.1 Kesimpulan.....	44
5.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	46
LAMPIRAN.....	50



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur CO ₂	6
Gambar 2.2 Posisi reaktif CO ₂ dan sifat elektronik logam.	8
Gambar 2.3 Reduksi CO ₂ menghasilkan produk penting bagi industri.....	8
Gambar 2.4 Struktur yang mungkin terjadi antara CO ₂ dengan permukaan logam.	9
Gambar 2.5 Tembaga.....	14
Gambar 2.6 Platina	15
Gambar 2.7 Ilustrasi skematik permukaan elektroda-larutan.....	18
Gambar 2.8 Peralatan kromatografi gas.....	20
Gambar 3.1 Sel elektrokimia tipe-H.	22
Gambar 3.2 <i>Power supply</i> dan multimeter.....	23
Gambar 3.3 Bagan kerja penelitian.....	27
Gambar 4.1 Voltamogram siklik elektroda Cu pada NaHCO ₃ 0.5M.	31
Gambar 4.2 Kromatogram GC-TCD elektrolisis CO ₂ dalam NaHCO ₃ 1M.	34
Gambar 4.3 Grafik distribusi produk elektrolisis CO ₂ pada variasi konsentrasi NaHCO ₃	35
Gambar 4.4 Skema umum reduksi CO ₂	38
Gambar 4.5 Grafik Distribusi produk elektroisis CO ₂ pada variasi pH.....	39

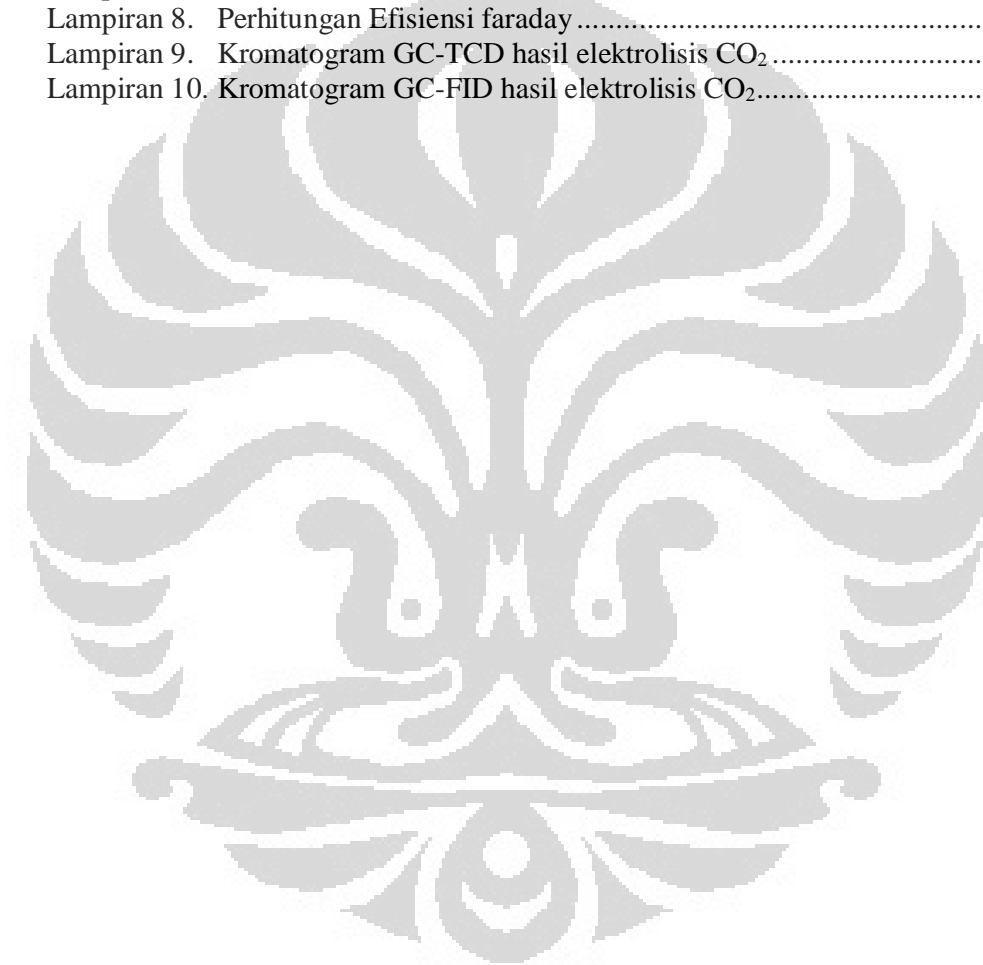
DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Gas rumah kaca dan kontribusinya terhadap efek rumah kaca.....	1
Tabel 2.1 Beberapa sifat fisik CO ₂	7
Tabel 2.2 Hasil reduksi CO ₂ pada beberapa logam <i>sp</i> dan <i>d</i>	11
Tabel 3.1 Masa NaHCO ₃ pada masing-masing konsentrasi.....	24
Tabel 3.2 Masa H ₃ PO ₄ , KH ₂ PO ₄ dan K ₂ HPO ₄ pada masing-masing pH.....	24
Tabel 4.1 Data pengamatan reduksi CO ₂ pada NaHCO ₃	33
Tabel 4.2 Data voltamogram reduksi CO ₂ pada NaHCO ₃	35
Tabel 4.3 Pengujian elektrolisis CO ₂ pada buffer fosfat.....	39
Tabel 4.4 Produk elektrolisis CO ₂ pada buffer fosfat.....	39
Tabel 4.6 Faraday efisiensi elektrolisis CO ₂ dalam NaHCO ₃	42
Tabel 4.7 Faraday efisiensi elektrolisis CO ₂ dalam buffer fosfat.....	42



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Kerja.....	50
Lampiran 2. Gambar sel elektrokimia dan <i>power supply</i>	51
Lampiran 3. Perhitungan Pembuatan Larutan.....	52
Lampiran 4. Pembuatan Kurva Kalibrasi CH ₄	53
Lampiran 5. Pembuatan Kurva Kalibrasi CO ₂	54
Lampiran 6. Pembuatan Kurva Kalibrasi H ₂	55
Lampiran 7. Pembuatan Kurva Kalibrasi C ₂ H ₅ OH.....	56
Lampiran 8. Perhitungan Efisiensi faraday.....	57
Lampiran 9. Kromatogram GC-TCD hasil elektrolisis CO ₂	58
Lampiran 10. Kromatogram GC-FID hasil elektrolisis CO ₂	63



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Karbon dioksida (CO_2) merupakan komponen penyusun atmosfer yang sangat melimpah. Sejak revolusi industri, kadar gas CO_2 di atmosfer meningkat hingga 379 ppm. Keberadaan gas CO_2 di atmosfer mengakibatkan dampak lingkungan pada banyak segi kehidupan. Kelimpahan gas CO_2 yang tinggi merupakan salah satu penyumbang utama (64%) aktivitas gas rumah kaca di atmosfer bumi (Ruri, 2008).

Tabel 1. Gas rumah kaca dan kontribusinya terhadap efek rumah kaca

No	Gas rumah kaca	Rumus kimia	Kontribusi (%)
1	Karbon dioksida	CO_2	64
2	Metana	CH_4	11
3	Klorofluoro karbon R-12	CFC R-12	10
4	Ozon	O_3	7
5	Klorofluoro karbon R-11	CFC R-11	3
6	Dinitrogen oksida	N_2O	3

[Sumber: http://www.student.unimess/a.andano/global_warming]

Ladang gas Natuna merupakan salah satu dari tiga blok migas yang dipercepat pengembangannya oleh pemerintah. Ladang gas Natuna merupakan ladang gas terbesar di dunia dengan kandungan gas sebesar 222 TCF (*Trillion Cubic Feet*). Permasalahan utama pengembangan ladang gas Natuna adalah kandungan gas CO_2 dalam ladang tersebut yang mencapai 71% sementara kandungan metana hanya sekitar 29%. Tingginya kandungan gas CO_2 pada ladang ini mengharuskan adanya teknologi tepat guna yang mampu mendaur ulang sekaligus memanfaatkan gas CO_2 tersebut. Jika gas CO_2 ini terlepas ke atmosfer maka emisi CO_2 Indonesia akan meningkat 50% (Tempo, 2011).

Metode penghilangan CO_2 pada ladang gas yang biasa dilakukan sebelumnya adalah dengan menggunakan absorben yang mengandung zat kimia

amina. Metode ini dapat menurunkan CO₂ sampai 3% namun biaya yang digunakan pada metode ini cukup tinggi. Metode lainnya adalah hidrogenasi gas CO₂ menjadi CH₄ atau CH₃OH, namun metode ini membutuhkan katalis dan kondisi yang khusus, selain itu juga dibutuhkan gas reduktan H₂ yang relatif mahal. Alternatif lain yang sedang dikembangkan oleh para peneliti adalah reduksi CO₂ menjadi senyawa hidrokarbon yang lebih bernilai seperti CH₃OH, CH₄, HCOOH, dan CO, baik secara elektrokimia, fotoelektrokimia maupun fotokatalitik.

Reduksi CO₂ secara elektrokimia memiliki dua kelebihan utama dibandingkan cara lainnya. Kelebihan pertama adalah selektivitas produk yang dihasilkan pada katoda akan berbeda-beda, kedua, alat dan bahan yang digunakan sederhana dan ekonomis karena tidak membutuhkan kondisi vakum maupun temperatur yang tinggi (J. Lee, Y. Tak, 2001).

Beberapa literatur menyatakan bahwa reduksi elektrokimia CO₂ sangat bergantung pada elektroda yang digunakan, kondisi reaksi, komposisi, konsentrasi serta pH larutan elektrolit. Sifat elektrokatalitik dari logam yang digunakan sebagai elektroda tidak hanya akan mempengaruhi persen konversi CO₂, tetapi juga distribusinya (Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004). Sejumlah percobaan telah dilakukan untuk mengetahui sifat elektrokatalitik beberapa logam serta waktu optimumnya. Perbedaan aktivitas elektrokatalitik beberapa logam ini disebabkan oleh konfigurasi elektroniknya (C.M. Sánchez *et al.*, 2001, Scibioh, M.A, Viswanathan B, 2004, J. Maria, 2007).

C.M. Sánchez *et al.*, (2010) dalam jurnalnya yang berjudul "Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation" menyatakan bahwa reduksi elektrokimia CO₂ pada elektroda Fe, Co, Ni, C pada tekanan tinggi dapat menghasilkan CO dan HCOOH. Produk ini juga dihasilkan oleh elektroda Ti dalam media KOH-CH₃OH (Mizuno *et al.*, 1998). Penelitian lainnya juga telah dilakukan untuk membandingkan elektrokatalitik antara elektroda Cu dengan Ag, dan didapatkan bahwa elektroda Cu menunjukkan efisiensi faraday yang tinggi untuk pembentukan senyawa C₂ seperti C₂H₄, C₂H₅OH dan CH₃CHO (Ishimaru *et al.*, 2000). Elektroda Cu bila dibandingkan dengan elektroda lainnya, memiliki harga yang ekonomis dan

selektifitas yang tinggi terhadap pembentukan CH_4 , C_2H_4 dan HCOOH (Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004). Selain itu diantara logam-logam lain hanya elektroda Cu yang dapat menghasilkan CH_4 dan C_2H_4 yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar (H. Yano, 2004). Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan logam Cu sebagai elektroda pada reduksi elektrokimia CO_2 .

Studi untuk mengembangkan reduksi elektrokimia CO_2 telah banyak dilakukan dengan menggunakan elektroda Cu. Studi mengenai aktivitas elektrokatalitik dari logam Cu pada reduksi elektrokimia CO_2 telah dilakukan dalam larutan elektrolit KHCO_3 0,5 M dengan metode QCM (*quartz crystal microbalance*) dan dihasilkan produk CH_4 dan C_2H_4 dengan efisiensi faraday yang tinggi dimana CO ditemukan sebagai fasa intermediet pada reduksi CO_2 ini (J. Lee, Y. Tak, 2001). Sedangkan reduksi elektrokimia CO_2 dengan elektroda Cu dalam larutan elektrolit NaHCO_3 0,65 M telah menghasilkan efisiensi faraday sebesar 42,5 % untuk pembentukan CH_4 (Kaneco *et al.*, 1999). Y.Hori *et al.*, (1989) juga melakukan reduksi elektrokimia CO_2 dalam larutan KHCO_3 yang divariasikan konsentrasinya dan didapatkan hasil yang berbeda secara signifikan pada tiap konsentrasi elektrolit.

Reduksi Elektrokimia CO_2 memiliki potensial reduksi yang berdekatan dengan reduksi air, dimana hal ini akan menyebabkan terjadinya kompetisi antara reduksi CO_2 dan H_2O dalam pelarut air. Oleh karena itu, faktor kelarutan CO_2 sangat berpengaruh pada efisiensi faraday yang akan dihasilkan selama reduksi. Kelarutan CO_2 salah satunya dipengaruhi oleh faktor suhu larutan (Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004, M. J, 2007, Andrew, P, 2000). Penurunan temperatur pada reduksi elektrokimia CO_2 dapat meningkatkan selektivitas reduksi CO_2 dibandingkan reduksi air dan juga meningkatkan efisiensi faradaynya (J.P. Popic, 1997)

Keselektivitas pada reduksi elektrokimia CO_2 juga dipengaruhi oleh faktor konsentrasi H^+ yang terdapat dalam larutan, sehingga secara tidak langsung, kondisi pH larutan akan mempengaruhi hasil reduksi elektrokimia CO_2 (Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004). Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan reduksi CO_2 pada variasi pH larutan elektrolit dengan menggunakan buffer fosfat.

Pada penelitian ini dilakukan reduksi elektrokimia CO₂ pada suhu sekitar 15°C dengan menggunakan elektroda Cu sebagai elektroda kerja dan platina sebagai elektroda pembantu. Larutan elektrolit yang digunakan adalah NaHCO₃ dengan berbagai konsentrasi serta buffer fosfat dengan variasi pH asam, netral, dan basa. Reduksi elektrokimia CO₂ ini dilakukan dalam sel elektrokimia tipe H yang terbuat dari bahan gelas.

1.2 Perumusan Masalah

Studi pendahuluan mengenai reduksi elektrokimia CO₂ perlu dilakukan mengingat keberadaan gas CO₂ yang telah berdampak negatif terhadap lingkungan dan manusia. Permasalahan utama yang diangkat dalam penelitian ini adalah belum diketahuinya apakah reaksi reduksi CO₂ secara elektrokimia dengan menggunakan elektroda Cu dapat berlangsung pada kondisi reaksi yang ditetapkan dan senyawa hidrokarbon apa yang akan dihasilkan dari reduksi CO₂ ini. Permasalahan lainnya adalah bagaimana pengaruh komposisi, konsentrasi dan pH larutan elektrolit terhadap hasil reaksi secara keseluruhan, baik persen konversi, efisiensi faraday, maupun distribusi produk.

1.3 Hipotesis

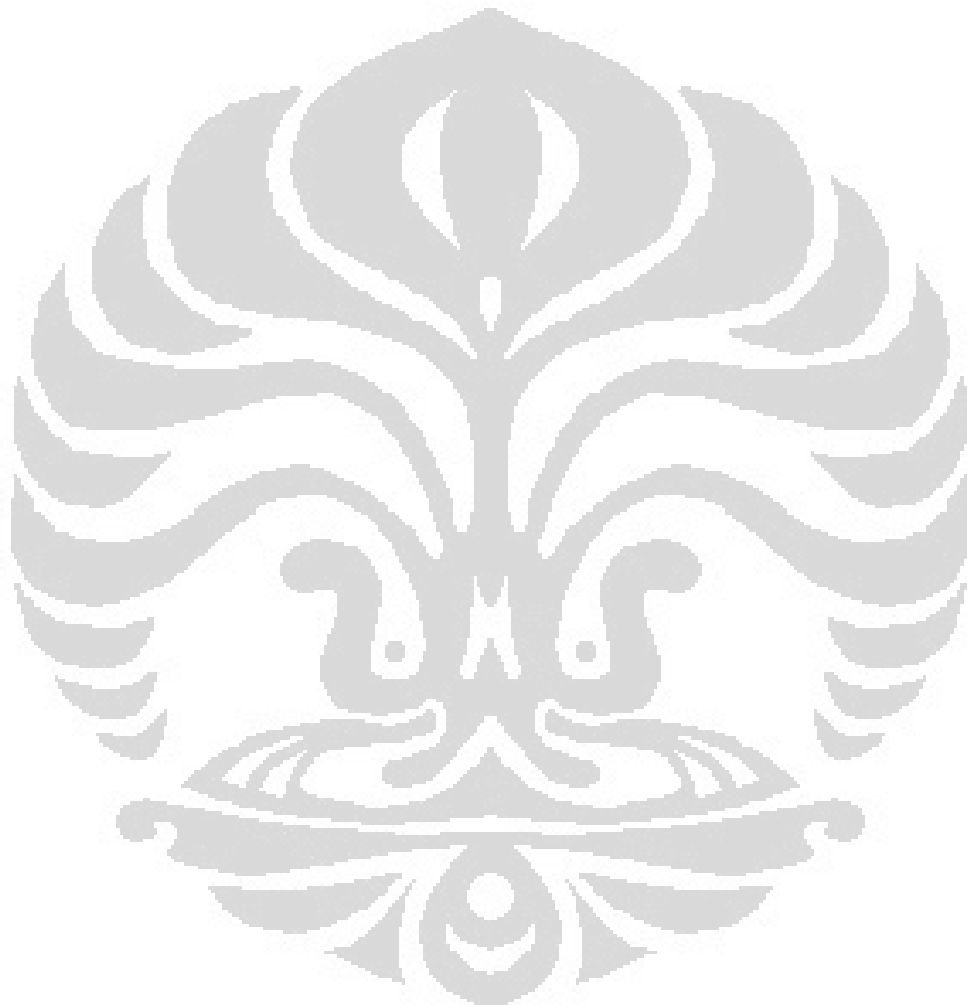
Gas CO₂ dapat direduksi menjadi senyawa yang lebih bernilai guna dengan cara elektrokimia menggunakan logam Cu sebagai elektroda kerja. Konsentrasi larutan elektrolit dan juga faktor pH akan mempengaruhi hasil reaksi secara keseluruhan baik persen konversi, efisiensi faraday, maupun distribusi produk.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan utama penelitian ini adalah mereduksi CO₂ secara elektrokimia dengan menggunakan elektroda Cu dan untuk mengetahui bagaimana pengaruh komposisi, konsentrasi dan pH larutan elektrolit terhadap hasil reaksi secara keseluruhan, baik persen konversi, efisiensi faraday, maupun distribusi produk.

1.5 Manfaat

Reduksi elektrokimia CO₂ dengan menggunakan elektroda Cu diharapkan dapat menghasilkan senyawa yang lebih bernilai guna sehingga dapat digunakan sebagai salah satu metode untuk mengurangi kadar CO₂ yang tinggi di atmosfer.

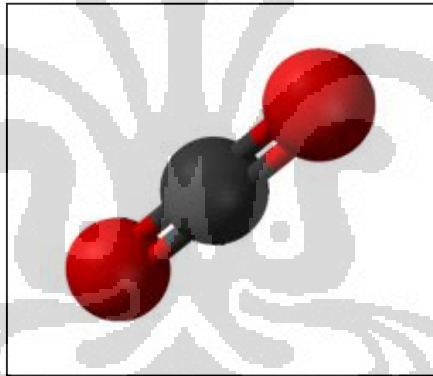


BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Karbon Dioksida

Karbon dioksida merupakan komponen minor penyusun atmosfer dengan jumlah sekitar 0,33% dari total volum atmosfer, yaitu 58.000×10^{12} mol. Karbon dioksida dalam jumlah yang terbesar terlarut dalam perairan laut dan darat. Karbon dioksida, baik yang terdapat di atmosfer atau perairan, dimanfaatkan terutama untuk fotosintesis tumbuhan, dimana karbon dioksida direduksi menjadi karbon organik (Strahler, 1973). Karbon dioksida atau zat asam arang adalah senyawa kimia yang terdiri dari dua atom oksigen yang terikat secara kovalen dengan sebuah atom karbon. Karbon dioksida berbentuk gas pada keadaan temperatur dan tekanan ruang.



Gambar 2.1 Struktur CO₂ [Sumber: <http://www.greentechнолог.com>]

Karbon dioksida dihasilkan oleh semua hewan, tumbuh-tumbuhan, fungi, dan mikroorganisme pada proses respirasi dan digunakan oleh tumbuhan pada proses fotosintesis. Oleh karena itu, karbon dioksida merupakan komponen penting dalam siklus karbon. Karbon dioksida juga dihasilkan dari hasil samping pembakaran bahan bakar fosil.

Karbon dioksida tidak mempunyai bentuk cair pada tekanan di bawah 5,1 atm namun langsung menjadi padat pada temperatur di bawah -78°C . Dalam bentuk padat, karbon dioksida umumnya disebut sebagai es kering. Molekul

karbon dioksida ($O=C=O$) mengandung dua ikatan rangkap yang berbentuk linear dan tidak memiliki perbedaan momen dipol.

Tabel 2.1 Beberapa sifat fisik CO_2

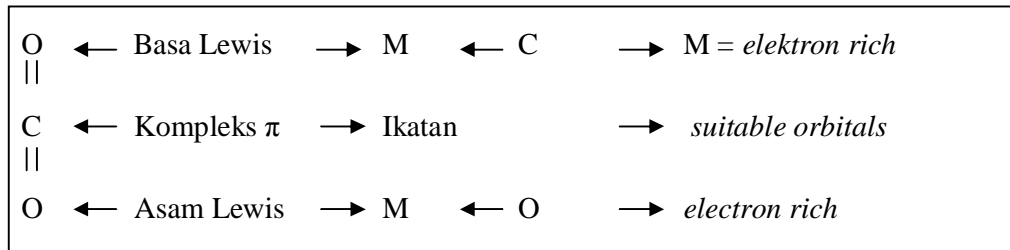
No.	Sifat Fisik	Nilai
1.	Titik Didih ($^{\circ}C$)	-78,5
2.	LUMO	$2\pi a$
3.	HOMO	$1\pi B$
4.	Panjang ikatan (\AA)	1.16 (C-O)
5.	Energi ikatan (eV)	5,453
6.	Potensial ionisasi (eV)	13,78
7.	Afinitas Elektron (V)	-0,6
8.	IR (cm^{-1})	1320; 235; 668

[Sumber: Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004]

2.1.1 Reduksi Karbon Dioksida

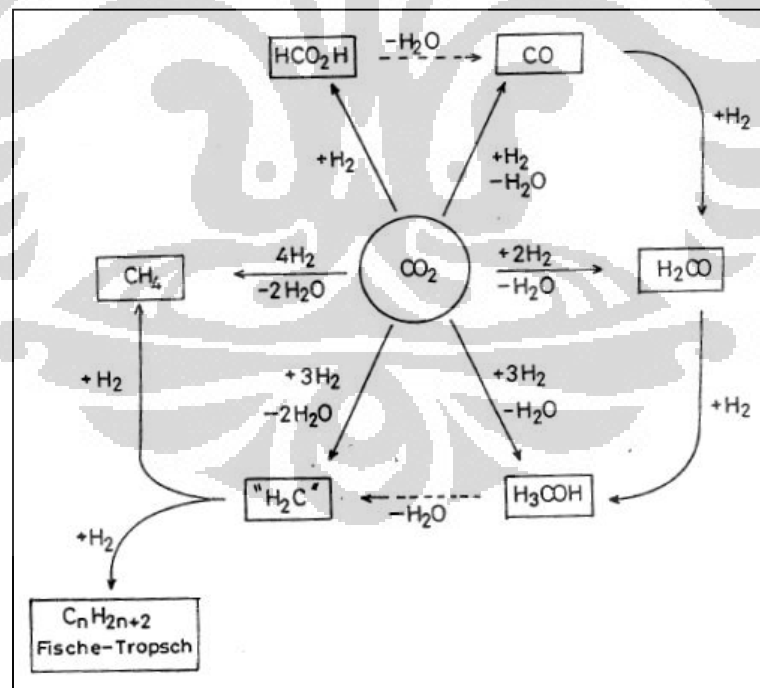
Reduksi adalah suatu reaksi yang menyebabkan bilangan oksidasi suatu senyawa berkurang karena proses perpindahan elektron (Anshory, 1988). Pada reaksi reduksi ini terjadi proses penangkapan elektron, yaitu menerima elektron dari atom lain. Karena adanya usaha penangkapan elektron disatu sisi, maka ada usaha pelepasan elektron disisi lain. Oleh karena itu, pada proses reduksi selalu diikuti oleh proses oksidasi (Anom, S, 2000). Akira Fujishima *et al.*, menyatakan CO_2 adalah suatu gas dengan C dalam keadaan teroksidasi sempurna, sehingga diperlukan energi luar untuk mereduksinya

CO_2 adalah molekul triatomik yang berbentuk linear. Pusat atom karbon memiliki hibridisasi sp dengan jarak ikatan C-O sebesar 1.16 \AA , dimana jaraknya lebih pendek dari ikatan rangkap pada karbon sp^2 . Perbedaan keelektronegatifan dari oksigen dan karbon menyebabkan polarisasi negatif pada atom oksigen dan muatan positif sebagian pada atom karbon pusat. Oleh karena itu, molekul CO_2 dapat membentuk beberapa posisi berbeda yang membutuhkan sifat elektronik spesifik untuk koordinasi yang mungkin seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1 (Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004).



Gambar 2.2 Posisi reaktif CO₂ dan sifat elektronik logam [Sumber: Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004]

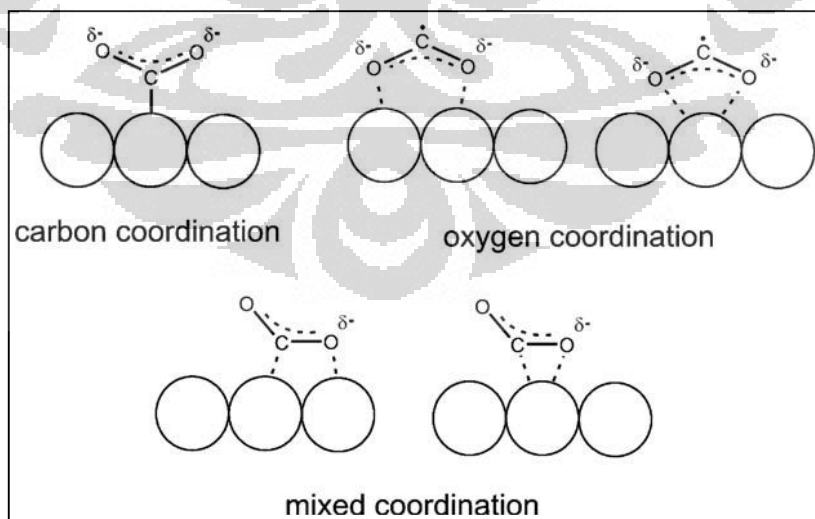
Molekul CO₂ dapat membentuk resonansi dimana atom O dapat bertindak sebagai asam atau basa lewis. Ketika salah satu dari atom O dalam molekul CO₂ memiliki muatan parsial positif (asam lewis) maka atom O ini dapat berinteraksi dengan logam yang kaya elektron. Sedangkan ketika atom O dalam molekul CO₂ bermuatan parsial negatif, hal ini akan menyebabkan atom C bermuatan parsial positif dan dapat berinteraksi dengan logam yang kaya dengan elektron. Selain itu interaksi dengan logam juga dapat melalui model Dewar Charr Ducanson yaitu pembentukan kompleks π melalui ikatan rangkap yang ada pada molekul CO₂.



Gambar 2.3 Reduksi CO₂ menghasilkan produk penting bagi industri [Sumber: Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004]

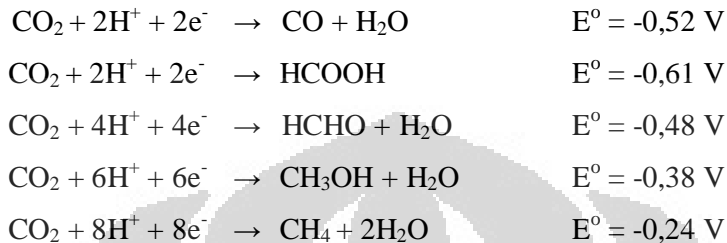
Interaksi logam transisi dengan karbon dioksida dapat mendukung model struktural dan fungsional untuk intermediat *surface-bound* pada proses konversi katalisis CO_2 menjadi senyawa-senyawa hidrokarbon atau alkohol seperti pada Gambar 2.3. Beberapa koordinasi yang mungkin antara karbon dioksida dengan logam transisi telah dikemukakan oleh beberapa peneliti hanya saja informasi mengenai ikatan yang terjadi masih sangat terbatas. Namun, dari Gambar 2.2 dapat dijelaskan bahwa pembentukan interaksi antara logam dan karbon dioksida berasal dari penyerahan densitas elektron yang berasal dari logam kepada molekul CO_2 (Freund, J.H, Roberts, M.W, 1996).

Salah satu cara untuk mereduksi CO_2 adalah dengan elektrolisis menggunakan elektroda logam. Reaksi reduksi dapat berlangsung dengan adanya elektron yang dihasilkan oleh reaksi oksidasi air pada anoda. Tahap awal dari reduksi CO_2 adalah adsorpsi CO_2 pada permukaan logam. Hal ini disebabkan permukaan elektroda yang diberi potensial negatif menjadikan molekul netral maupun kation-kation dapat mendekati permukaan elektroda tersebut. Molekul CO_2 dapat teradsorpsi secara kimia sebagai $\text{CO}_2^{\delta-}$ (Freund, H.J, 1996). Struktur geometri yang pasti dari $\text{CO}_2^{\delta-}$ belum dapat dijelaskan sampai saat ini, namun beberapa struktur yang mungkin dari $\text{CO}_2^{\delta-}$ ditunjukkan pada Gambar 4.2 dimana koordinasi antara CO_2 dengan logam dapat melalui atom C, atom O maupun keduanya.

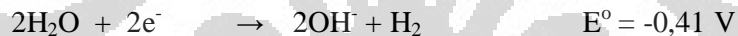


Gambar 2.4 Struktur yang mungkin terjadi antara CO_2 dengan permukaan logam
[Sumber: M.Gatrell *et al.*, 2006]

Reduksi elektrokimia CO₂ dapat menghasilkan senyawa CH₄, C₂H₄, HCOOH, HCOH, CH₃OH, C₂H₅OH dan senyawa lainnya. Beberapa reaksi yang dapat terjadi pada katoda dalam sel elektrokimia beserta nilai potensialnya (NHE) adalah :



Keuntungan dari reduksi elektrokimia CO₂ ini adalah bahwa air dapat digunakan sebagai sumber proton pada reaksi baik dalam spesi H⁺ maupun H_{ads} (atom H yang teradsorpsi). Selain itu, reaksi ini juga dapat berlangsung pada temperatur ruang. Namun, reaksi reduksi CO₂ ini terjadi bersamaan dengan reduksi air atau pembentukan hidrogen (*hydrogen evolution*) (C. M. Sánchez *et al.*, 2001, Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004, J. Maria, 2007).



Produk elektrolisis CO₂ yang dihasilkan bergantung pada material elektroda yang digunakan dan kondisi eksperimen yang diterapkan. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mereduksi CO₂ secara elektrokimia dengan efisiensi faraday dan selektifitas yang tinggi dan juga densitas arus yang tinggi. (Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004).

Hasil reduksi CO₂ bergantung pada beberapa faktor seperti jenis logam yang digunakan sebagai elektroda, potensial reaksi, jenis larutan elektrolit, pH, dan kondisi reaksi seperti tekanan dan temperatur.

Tabel 2.2 Hasil reduksi CO₂ pada beberapa logam *sp* dan *d*

Logam	Produk	
	<i>aqueous medium</i>	<i>non aqueous medium</i>
logam golongan <i>sp</i>		
Cu	HCOOH, Hidrokarbon	-
In, C, Si, Sn, Pb, Bi, Zn, Cd, Hg	HCOOH, CO, Hidrokarbon	Hidrokarbon, CO,
In, Sn, Pb, Cu, Au, Zn, Cd	-	CO
In, Sn, Au, Hg,	-	Asam Oksalat
logam golongan <i>d</i>		
Ni, Pt	-	CO
Ni, Pd, Rh, Ir	HCOOH, CO	-
Fe, Ru, Ni, Pd, Pt	Hidrokarbon	-
Ti, Nb, Cr, Mo, Fe, Pd	-	Asam Oksalat
Mo, W, Ru, Os, Pd, Pt	MeOH	-
Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir	CO	

[Sumber: Scibioh, M.A, Viswanathan, B, 2004]

2.2 Elektrokimia

Roessler *et al.*, menyatakan bahwa elektrokimia adalah cabang dari ilmu kimia yang mempelajari reaksi yang terjadi pada permukaan penghantar listrik (elektroda yang terbuat dari logam, semikonduktor, maupun grafit) dan penghantar ion (elektrolit) yang melibatkan energi listrik. Dalam elektrokimia, reaksi kimia yang terjadi adalah reaksi reduksi dan reaksi oksidasi yang dikenal reaksi redoks. Prinsip dasarnya adalah transfer elektron antara permukaan elektroda dengan molekul di dalam larutan. Oleh karena itu, suatu sel elektrokimia paling tidak tersusun dari dua elektroda dan larutan elektrolit.

Metode elektrokimia digunakan untuk menganalisis suatu sampel dengan cara mengukur potensial, arus, hambatan dan menghubungkan ketiganya dengan suatu analit. Sinyal yang dihasilkan berasal dari reaksi reduksi dan oksidasi yang

terjadi pada permukaan elektroda. Beberapa faktor yang mempengaruhi pengukuran adalah :

- Sifat elektroda
- Transfer masa
- Besaran listrik
- Elektrolit
- Faktor eksternal seperti suhu, tekanan dan waktu

Metode analisis kimia berdasarkan prinsip elektrokimia disebut metode elektroanalisis. Secara garis besar metode elektroanalisis dibagi menjadi dua yaitu potensiometri dan potensiostatik. Potensiometri adalah pengukuran sel elektrokimia yang dilakukan dalam kondisi statik, dimana tidak ada arus yang lewat diantara dua elektroda dan konsentrasi dalam sel tidak berubah, sedangkan potensiostatik adalah suatu teknik yang mempelajari proses transfer muatan pada permukaan elektroda dan larutan yang berdasarkan kondisi dinamis (Joseph, 1999).

Pada teknik potensiostatik, potensial elektroda digunakan untuk menghasilkan reaksi transfer elektron kemudian diamati arus yang dihasilkan. Peranan dari potensial disini adalah parameter kontrol yang dapat dilihat sebagai 'tekanan elektron' yang memberikan gaya terhadap suatu spesi kimia untuk melepas atau menerima elektron. Dengan demikian, arus yang dihasilkan menunjukkan laju elektron di seluruh permukaan elektroda-larutan (Joseph, 1999).

Teknik potensiostatik dapat mengukur spesi kimia yang bersifat elektroaktif, dengan kata lain dapat dioksidasi atau direduksi. Keuntungan dari teknik potensiostatik adalah sensitivitas yang tinggi, selektifitas, *portable*, dan instrumentasi yang ekonomis (Joseph, 1999).

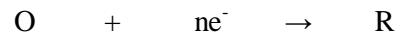
2.2.1 Elektroda

Martin *et al.*, (1993) menyatakan bahwa elektroda adalah kutub-kutub listrik pada rangkaian sel elektrokimia. Pada rangkaian sel elektrokimia, elektroda terbagi menjadi dua bagian, yaitu :

1. Katoda

Katoda adalah elektroda tempat terjadinya reaksi reduksi, dimana didalamnya terjadi penangkapan elektron oleh suatu spesi

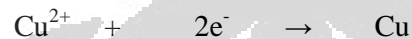
Reaksi :



Dimana : O adalah Oksidator

R adalah Reduktor

Contoh :



2. Anoda

Anoda adalah elektroda tempat terjadinya reaksi oksidasi sehingga akan terjadi pelepasan elektron selama reaksi berlangsung

Reaksi :



Dimana : O adalah Oksidator

R adalah Reduktor

Contoh :



Menurut fungsinya, elektroda digolongkan menjadi tiga jenis, yaitu :

1. Elektroda Kerja

Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi elektrokimia yang diamati. Elektroda kerja harus menghasilkan transfer elektron yang cepat dengan spesi elektroaktif. Elektroda ini umumnya terbuat dari logam, bahan semikonduktor atau karbon (Harudha, 2005).

2. Elektroda Pembanding

Elektroda pembanding adalah elektroda yang potensialnya cukup konstan dan dipakai sebagai elektroda standar terhadap potensial elektroda lainnya didalam sel elektrokimia. Fungsi elektroda ini adalah sebagai penstabil beda potensial pada elektroda dalam sel elektrokimia. Elektroda pembanding harus memiliki syarat stabil terhadap waktu dan temperatur, dapat digunakan berulang kali, tidak terpolarisasi dan pembuatannya mudah (Joseph, 2010).

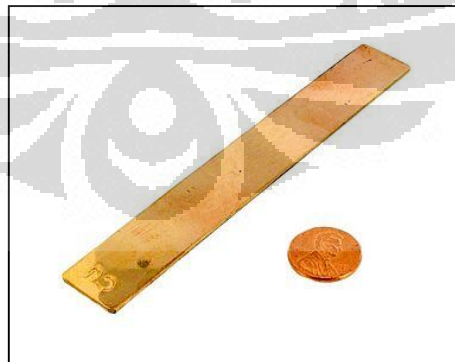
3. Elektroda Pendukung

Elektroda pendukung merupakan elektroda yang berperan sebagai tempat masuknya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel tetapi tidak mempengaruhi reaksi pada elektroda kerja. Elektroda pendukung harus bersifat inert.

2.2.1.1 Tembaga Sebagai Elektroda

Tembaga merupakan unsur terakhir pada barisan pertama logam transisi yang memiliki lambang Cu dengan nomor atom 29. Tembaga merupakan salah satu pengecualian pada penulisan konfigurasi elektron yaitu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ dan memiliki tingkat oksidasi +1 dan +2. Tembaga bersifat paramagnetik karena elektron yang tidak berpasangan pada orbital s nya sehingga merupakan konduktor panas dan listrik yang baik. Selain itu unsur ini memiliki sifat korosi yang lambat sekali. Massa atom relatifnya adalah 63.546 g/mol. Struktur kristal mempunyai bentuk kubus berpusat muka (UNCP, 2011).

Tembaga memiliki potensial reduksi positif (+0.34 V), yang berarti bahwa ion tembaga cukup mudah tereduksi. Jika reaksi elektrokimia dibalik maka potensialnya berubah tanda, yang menandakan bahwa logam tembaga tidak mudah teroksidasi dan tidak cukup reaktif. Sebagai contoh, logam tembaga tidak akan bereaksi dengan asam nitrat pekat. Karena ketidakeaktifannya ini, logam tembaga banyak ditemukan di alam dalam bentuk unsurnya (UNCP, 2011).



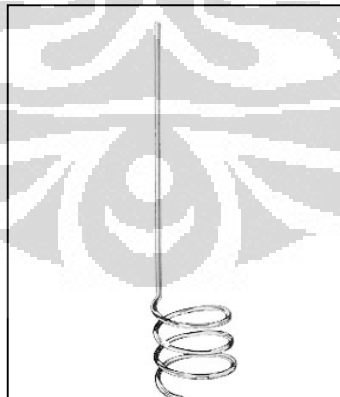
Gambar 2.5 Tembaga

[Sumber: <http://www.xump.com/science/Copper-Electrode.cfm>]

Aplikasi utama dari tembaga adalah dalam pembuatan kabel listrik (60%), atap dan pemipaan (20%) serta industri mesin (15%). Tembaga banyak digunakan sebagai logam, tetapi ketika kekerasan yang lebih tinggi diperlukan maka logam ini dikombinasikan dengan unsur lain untuk membuat paduan (5% dari total penggunaan) seperti kuningan dan perunggu. Sebagian kecil pasokan tembaga digunakan dalam produksi senyawa untuk suplemen nutrisi dan fungisida dalam pertanian (Lenntech, 1998). Sifat konduktivitasnya, ketahanan terhadap korosi dan stabilitas termalnya menjadikan tembaga logam yang banyak digunakan sebagai elektroda.

2.2.1.2 Platina Sebagai Elektroda

Platina merupakan salah satu unsur transisi golongan VIII dengan kelimpahan terbesar, yaitu $10^{-6}\%$ dimana unsur golongan VIII lainnya hanya memiliki kelimpahan $10^{-7}\%$. Logam platina berwarna putih keabu-abuan dan bersifat inert (Cotton, F.A, Wilkinson, G, 1989) serta merupakan salah satu unsur kimia pada tabel periodik yang mempunyai simbol Pt dengan nomor atom 78 dan memiliki konfigurasi $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$. Titik lelehnya mencapai $1768,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan massa atom relatifnya adalah $195,09\text{ g/mol}$. Struktur kristalnya mempunyai bentuk kubus berpusat muka. Logam Pt memiliki tingkat oksidasi yaitu +2, +3 dan +4 (UNCP, 2002).



Gambar 2.6 Elektroda Platina

[Sumber: <http://www.ravindraheraeus.com/products/pelectrodes.htm>]

Platina merupakan logam berwarna putih berkilauan, dapat ditempa dan tahan terhadap korosi. Sifat katalitik dari Platina digunakan sebagai *catalytic converter*. *Catalytic converter* adalah alat yang berfungsi untuk mengurangi emisi dari suatu pembakaran di dalam mesin ketika pembakaran sempurna tidak terjadi.

Platina tidak bereaksi dengan air dan udara, tapi dapat terlarut dalam aqua regia panas, posfat pekat panas dan asam sulfat. Platina memiliki sifat tahan terhadap korosi seperti emas, oleh karena itu, platina tidak akan teroksidasi dalam udara berapapun temperturnya. Karakteristik dari bentuk platina menyebabkannya menjadi perhiasan dengan harga yang sangat tinggi, bahkan harganya dua kali lipat dari emas. Karena sifat inert, tidak mudah teroksidasi, dan konduktivitas yang tinggi, platina sering digunakan sebagai elektroda (Lenntech, 1998).

2.2.2 Elektrolit

Elektrolit adalah substansi yang terdiri dari ion bebas yang berfungsi sebagai media penghantar elektron (Bard *et al.*, 1980). Pada umumnya elektrolit dapat berupa larutan seperti asam, basa dan garam, tetapi elektrolit juga dapat berupa fasa gas dibawah kondisi tekanan rendah dan temperatur yang tinggi.

Elektrolit terbentuk pada waktu garam, asam atau basa dilarutkan ke dalam pelarut. Misalnya air akan mengalami disosiasi menjadi ion-ionnya. Ion-ion tersebut berfungsi sebagai pembawa elektron yang bergerak untuk menetralkan muatan pada larutan yang mengalami polarisasi sebagai akibat adanya reaksi redoks sehingga reaksi tetap berjalan.

Elektrolit terbagi menjadi dua yaitu elektrolit kuat dan elektrolit lemah. Perbedaannya terletak pada kemampuan untuk menghantarkan listrik. Pada elektrolit kuat senyawa atau molekul yang dilarutkan dengan air akan terionisasi sempurna sehingga akan menghasilkan larutan yang dapat menghantarkan listrik dengan baik.

Sedangkan elektrolit lemah terdiri dari garam yang hanya terdisosiasi sebagian apabila dilarutkan dalam air atau pelarut lain. Elektrolit lemah mempunyai kesetimbangan dinamik karena didalamnya selalu terjadi perubahan, baik yang melibatkan pembentukan ion menjadi molekul maupun sebaliknya.

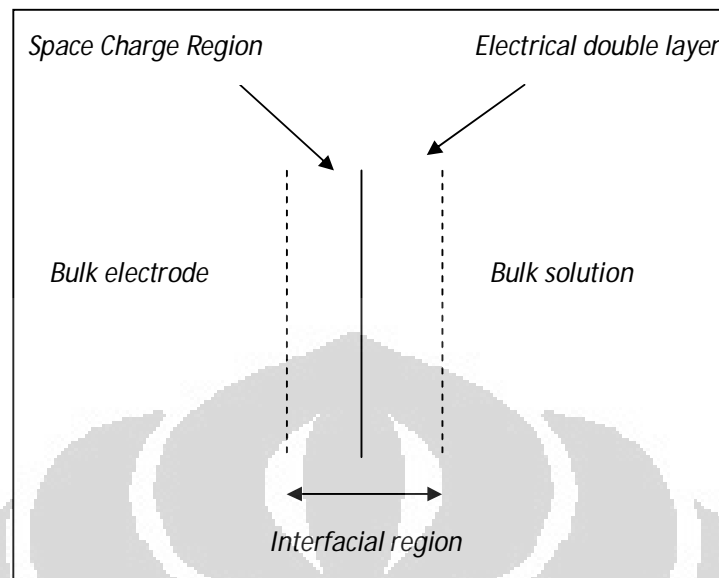
2.2.3 Distribusi Muatan pada Antarmuka

Secara umum, apabila permukaan logam mengalami kontak dengan larutan elektrolit, maka logam tersebut akan memiliki muatan listrik melalui beberapa mekanisme (Rochliadi, A, 2007), yaitu :

1. Ketika diberi perbedaan potensial listrik dari luar.
2. Adsorpsi ion pada permukaan logam atau adsorpsi dari permukaan koloidnya.
3. Adanya perpindahan elektron antara konduktor logam dengan elektrolitnya.
4. Pada misel, makromolekul biologi dan membran, muatan listrik diperoleh akibat ionisasi dari gugus fungsional seperti karboksilat, fosfat atau amina.

Ketika suatu partikel padatan bermuatan terdispersi dalam suatu pelarut yang mengandung ion (misalnya pelarut air), maka padatan tersebut dapat memiliki muatan tertentu melalui salah satu mekanisme di atas, sehingga menimbulkan gaya listrik yang dapat mempengaruhi tarik-menarik atau tolak-menolak terhadap ion yang ada di sekelilingnya. Apabila ion yang diadsorpsi pada permukaan padatan bermuatan positif (kation) maka ion-ion yang bermuatan negatif (anion) yang tersebar didalam bulk akan tertarik oleh partikel padatan yang bermuatan positif tadi. Dengan demikian, semakin dekat dengan inti padatan, maka distribusi anion akan semakin banyak. Disisi lain, semakin jauh jarak terhadap inti padatan, distribusi antara kation dan anion akan semakin seimbang, sampai pada jarak tertentu. Pada kondisi seperti ini, dicapai penetralkan listrik, meskipun pada bagian tertentu terdapat distribusi antara kation dan anion yang kurang rata.

Daerah antarmuka yang terletak di larutan dikenal sebagai daerah lapis ganda elektrolit "*electrolyte double layer region*" sedangkan daerah antarmuka pada daerah padat/logam dikenal sebagai daerah muatan ruang "*space-charge region*". Rentang daerah pada logam lebih tipis (Rochliadi, A, 2007).



Gambar 2.6 Ilustrasi skematik permukaan elektroda-larutan

[Sumber: Rochliadi, A, 2007]

2.2.4 Sel Elektrolisa

Sel elektrolisa adalah sel elektrokimia yang menimbulkan terjadinya reaksi redoks yang tidak spontan dengan adanya energi listrik dari luar. Reaksi redoks yang terjadi merupakan jumlah dari setengah reaksi sel, dimana terjadi pada elektroda kerja dan elektroda pendukung.

Potensial yang diberikan pada sel elektrolisa harus lebih besar dari potensial yang dihasilkan oleh sel galvanik dan harus juga mampu mengatasi tahanan sel agar arus dapat mengalir. Sesuai hukum Ohm maka didapat, $I = (E_{app} - E_{bak})/R$, yaitu harga arus yang mengalir dalam sel.

Pada elektroda yang terjadi reaksi kimia, sesuai dengan jenis reaksi yang terjadi dibedakan antara katoda (reaksi reduksi) dan anoda (reaksi oksidasi). Dalam sel elektrolisa, katoda merupakan kutub negatif dan anoda merupakan kutub positif. Pada elektrolisis kesempurnaan reaksi bergantung pada rapat arus dan efisiensi arus, yang ditentukan berdasarkan pengukuran jumlah zat yang dihasilkan dibandingkan dengan kuantitas teoritis.

Menurut metode yang digunakan elektrolisis terbagi menjadi dua, yaitu elektrolisis dengan arus tetap dan elektrolisis dengan potensial tetap. Metode

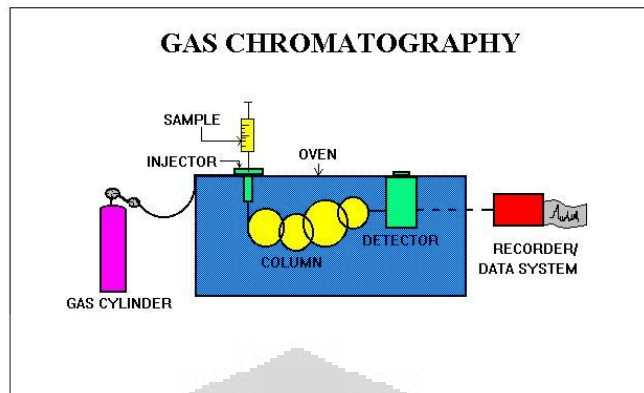
elektrolisis dengan arus tetap sederhana dalam pelaksanaannya, arus dijaga agar tetap harganya terhadap waktu, dan tidak diperlukan pengaturan potensial katoda. Jika didalam larutan terdapat campuran berbagai sistem redoks, maka pengaliran arus akan mereduksi lebih dulu sistem redoks yang memakai potensial reduksi paling positif, disusul dengan proses elektrokimia yang memiliki potensial reduksi positif berikutnya dan demikian selanjutnya.

Elektrolisis dengan potensial tetap adalah proses elektrolisis dimana potensial dari elektroda harus dijaga konstan terhadap elektroda pembanding. Teknik ini membutuhkan elektroda yang stabil dan juga output yang besar.

2.3 Kromatografi Gas

Kromatografi pertama kali diperkenalkan oleh Michael Iswett pada tahun 1950-an. Kromatografi adalah metode pemisahan komponen campuran berdasarkan perbedaan distribusi komponen tersebut diantara fasa diam dan fasa gerak. Prinsip kromatografi adalah perbedaan afinitas dari komponen campuran terhadap fasa diam yang menyebabkan terjadinya pemisahan. Perbedaan kecepatan migrasi dari campuran yang berpindah diatas material adsorptif inilah yang menyebabkan terjadinya pemisahan (Geetu, 2008). Dalam kromatografi gas, fasa diam merupakan padatan atau cairan dengan titik didih yang tinggi sedangkan fasa geraknya adalah gas inert.

Interaksi antara sampel dengan fasa diam sangat menentukan berapa lama komponen sampel akan ditahan. Komponen-komponen yang mempunyai afinitas lebih rendah terhadap fasa diam akan keluar kolom terlebih dahulu. Sedangkan komponen dengan afinitas yang lebih besar akan keluar kolom kemudian. Sampel dalam kromatografi gas dapat berupa cairan yang mudah menguap maupun gas.



Gambar 2.8 Peralatan kromatografi gas

[Sumber: <http://www.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/gc/gc.html>]

Kromatografi gas terdiri dari gas pembawa, pengatur aliran dan tekanan, tempat injeksi, kolom, detektor dan rekorder. Detektor berfungsi mendeteksi adanya komponen yang keluar dari kolom. Detektor yang banyak digunakan pada kromatografi gas adalah FID (*Flame Ionization Detector*) dan TCD (*Thermal Conductivity Detector*). FID atau detektor ionisasi nyala bekerja berdasarkan perubahan arus yang dihasilkan oleh pembakaran sampel yang memasuki detektor (Lansida, 2010).

Jika tidak terdapat senyawa organik yang datang dari kolom, maka hanya ada nyala hidrogen yang terbakar dalam udara. Jika sampel yang diinjeksikan keluar dari kolom, maka sampel tersebut akan dibakar. Sampel yang dibakar akan menghasilkan sejumlah ion-ion dan elektron-elektron dalam nyala. Ion positif akan beratraksi dengan elektron pada katoda silinder. Ion-ion negatif dan elektron-elektron akan beratraksi dengan anoda. Kehilangan elektron-elektron dari satu elektroda dan perolehan dari elektroda lain, akan menghasilkan aliran elektron-elektron dalam sirkuit eksternal dari anoda ke katoda. Arus yang diperoleh tidak besar, tetapi dapat diperkuat. Jika senyawa-senyawa organik lebih banyak dalam nyala, maka akan banyak juga dihasilkan ion-ion, dan dengan demikian akan terjadi arus listrik yang lebih kuat (Clark, J, 2007).

Pada prinsipnya, detektor FID ini hanya dapat mendeteksi senyawa-senyawa yang dapat dibakar atau dengan kata lain hanya spesifik untuk hidrokarbon. Sedangkankan untuk gas-gas seperti N_2 , H_2 , Ar, O_2 tidak dapat

terdeteksi dengan menggunakan detektor ini melainkan dapat menggunakan detektor TCD.

TCD atau *Thermal Conductivity Detector* merupakan detektor pertama yang dikembangkan untuk digunakan dengan kromatografi gas. Detektor TCD bekerja dengan mengukur perubahan konduktivitas termal gas pembawa yang disebabkan oleh adanya sampel yang memiliki konduktivitas termal yang berbeda dari gas pembawa. Desain TCD relatif sederhana dan terdiri dari sumber panas elektrik yang suhunya tergantung pada konduktivitas termal dari gas sekitarnya. Sumber panas elektrik yang biasa digunakan adalah kawat platina atau emas. Resistensi pada kawat tergantung pada konduktivitas termal dari gas. Perubahan resistensi inilah yang akan terbaca sebagai sinyal. Gas pembawa yang digunakan pada TCD seperti helium dan hidrogen memiliki konduktivitas termal yang tinggi sehingga dengan penambahan sejumlah kecil sampel dapat terdeteksi (Delmar, 2011).



BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

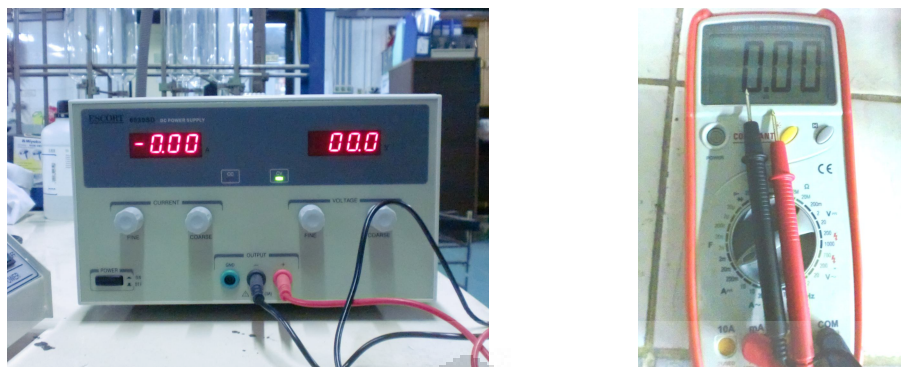
3.1.1 Alat

Pada penelitian ini alat-alat yang digunakan adalah reaktor, botol timbang, batang pengaduk, labu ukur, pipet tetes, pipet ukur, beaker glass, spatula. Selain itu juga digunakan alat-alat instrumen seperti potensiostat untuk melakukan pengujian siklik voltametri, multimeter untuk mengukur arus yang mengalir saat elektrolisis, *power supply* sebagai sumber tegangan saat elektrolisis dan pH meter untuk mengukur pH larutan setelah maupun sebelum elektrolisis.

Reaktor yang digunakan pada percobaan ini adalah sel elektrokimia tipe H yang dibuat dari bahan gelas, dimana ruang katoda berdiameter luar 6 cm dan tinggi 10 cm sedangkan ruang anoda berdiameter 3 cm dengan tinggi 10 cm. Reaktor didesain untuk pengujian secara online dengan kromatografi gas. Pada ruang katoda terdapat 5 lubang yang berfungsi untuk elektroda kerja, elektroda pembanding, sumber gas pendorong, sumber gas CO₂, dan saluran gas hasil.



Gambar 3.1. Sel elektrokimia tipe H



Gambar 3.2. *Power supply* dan multimeter

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah gas CO_2 sebagai sumber CO_2 , gas CH_4 dan H_2 untuk kalibrasi kromatografi gas, akuades, KNO_3 1 M sebagai elektrolit pada ruang anoda, larutan NaHCO_3 dengan berbagai konsentrasi sebagai elektrolit pada ruang katoda, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 dan H_3PO_4 yang dibuat dalam beberapa variasi pH buffer juga digunakan sebagai elektrolit pada katoda. Untuk elektroda positif digunakan elektroda Pt yang berbentuk jarum sedangkan untuk elektroda negatif digunakan elektroda yang terbuat dari lempengan tembaga.

3.2 Cara Kerja

3.2.1 Preparasi Larutan Elektrolit

NaHCO_3 dan buffer fosfat digunakan sebagai larutan elektrolit pada ruang katoda sedangkan pada ruang anoda digunakan KNO_3 1M. KNO_3 1M dibuat dengan melarutkan 25,25 gram KNO_3 dalam labu ukur 250 ml. NaHCO_3 dibuat dalam variasi konsentrasi 0,03 M; 0,1 M; 0,5 M; 1M; 1,3M dengan melarutkan 1,05; 2,1; 10,5; 21 dan 28 gram NaHCO_3 kedalam labu ukur 250 ml. Buffer fosfat dibuat dalam variasi pH 3; 5; 7 dan 8 dalam labu ukur 250 ml. Buffer fosfat pH 3 dibuat dari H_3PO_4 dan KH_2PO_4 , sedangkan untuk pH 5, 7 dan 8 dibuat dari KH_2PO_4 dan K_2HPO_4 . Sebelum pengujian elektrolisis larutan NaHCO_3 maupun buffer fosfat dialiri dengan gas CO_2 selama satu jam. Pengaliran gas CO_2 dilakukan dalam reaktor yang direndam dalam baskom yang berisi es batu sehingga suhunya menjadi 10°C .

Tabel 3.1 Masa NaHCO_3 pada masing-masing konsentrasi

No.	Konsentrasi NaHCO_3 (M)	Masa (gr dalam 250 ml)
1.	0,03	1,05
2.	0,1	2,1
3.	0,5	10,5
4.	1	21
5.	1,3	28

Tabel 3.2 Masa H_3PO_4 , KH_2PO_4 dan K_2HPO_4 pada masing-masing pH

No	pH Buffer	H_3PO_4 (ml dalam 250 ml)	KH_2PO_4 (gr dalam 250 ml)	K_2HPO_4 (gr dalam 250 ml)
1	3	0,08	6,8	
2	5	-	6,8	5,5
3	7	-	8,5	5,5
4	8	-	1,7	8,7

3.2.2 Preparasi Elektroda

Sebelum digunakan elektroda tembaga digosok dengan menggunakan kertas amplas, kemudian di cuci dengan HNO_3 pekat dan kemudian dicuci dengan akuades beberapa kali untuk menghilangkan sisa HNO_3 sedangkan untuk elektroda Pt hanya dicuci dengan menggunakan akuades.

3.2.3 Pengujian Siklik Voltametri

Pengujian siklik voltametri bertujuan untuk mempelajari reaksi reduksi yang terjadi pada permukaan elektroda Cu. Percobaan dilakukan dalam larutan NaHCO_3 0,5 M yang dialiri dengan gas CO_2 maupun N_2 . Pengujian siklik voltametri dilakukan dengan potensiostat pada rentang potensial -2 V sampai 0 V Vs Ag/AgCl dengan densitas arus 100 mA dengan scan rate 100 mV/s.

3.2.4 Pengujian Elektrolisis CO_2

Pengujian elektrolisis CO_2 dilakukan pada sel elektrokimia tipe H (Gambar 2.1). Ruang Anoda diisi dengan KNO_3 1M sebanyak 80 ml sedangkan pada ruang katoda digunakan NaHCO_3 maupun buffer fosfat sebanyak 120ml yang telah dialiri gas CO_2 . Elektrolisis dilakukan dengan arus tetap yaitu 36 mA dengan rentang potensial -6 V sampai -10 V selama 30 menit. Pengujian elektrolisis disertai dengan pengadukan dengan menggunakan *magnetic steerer*.

Hasil elektrolisis dianalisis dengan menggunakan GC-TCD dan GC-FID. GC-TCD Shimadzu 8 A digunakan untuk menganalisis hasil elektrolisis yang berupa gas. Kolom yang digunakan adalah karbon aktif dengan gas Argon sebagai gas pembawa. Suhu injektor saat pengukuran 130°C dan suhu kolom 110°C .

GC FID digunakan untuk menganalisis hasil elektrolisis dalam larutan. Kolom yang digunakan pada GC-FID adalah HP-20M Carbowex dengan panjang 50 m, diameter dalam 0,2 m dan ketebalan film 0,1 μm . Pengukuran GC-FID dilakukan dengan kondisi sebagai berikut :

- *Injector*
 - Temperature* : 150°C
 - Pressure* : 90 kPa
 - Total Flow* : 56 ml/min

Column Flow : 1.04 ml/min

Linear Velocity : 28.1

Purge Flow : 3

Split ratio : 50.1

- *Column*

Temperature : 80°C

Equilibration time : 2 min

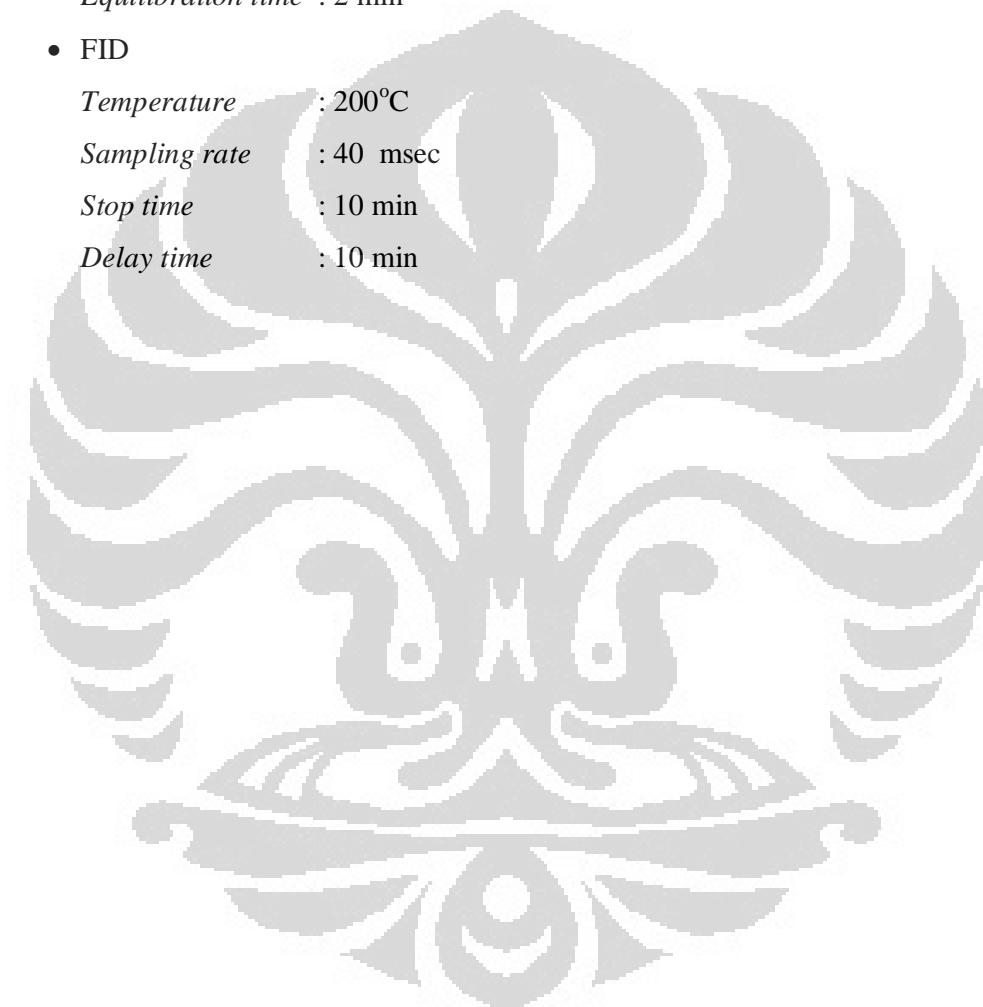
- *FID*

Temperature : 200°C

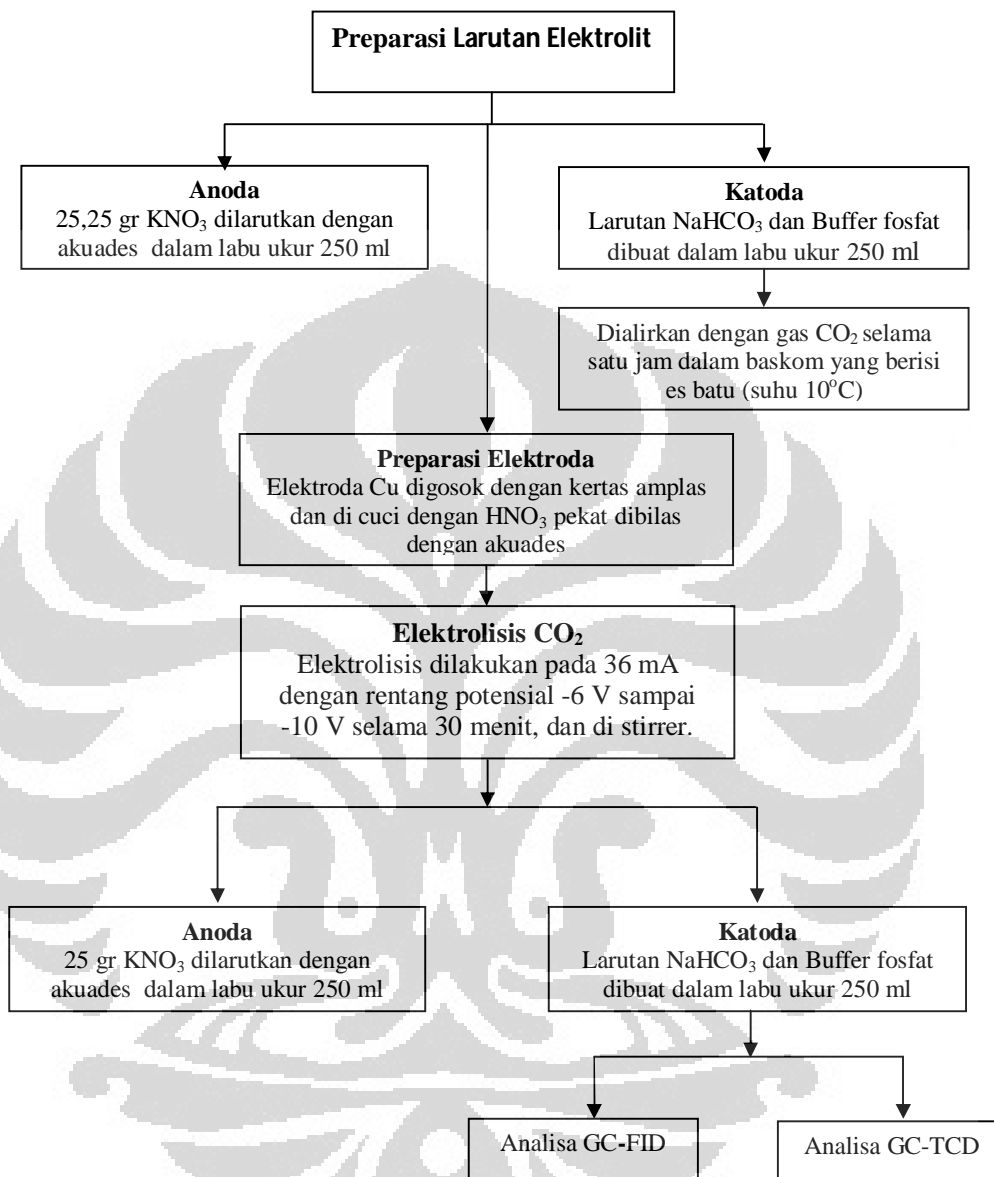
Sampling rate : 40 msec

Stop time : 10 min

Delay time : 10 min



BAGAN KERJA



Gambar 3.3 Bagan kerja penelitian

BAB 4

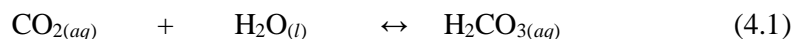
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mereduksi CO₂ secara elektrokimia. Uji pendahuluan dengan menggunakan siklus voltametri dilakukan untuk mengetahui mekanisme reduksi CO₂ pada permukaan elektroda Cu. Elektrolisis dilakukan menggunakan sel elektrokimia tipe H, dimana ruang anoda dan katoda dipisahkan oleh membran berpori berukuran 100 mikron. Elektroda yang digunakan adalah elektroda tembaga dan elektroda platina. Elektroda tembaga digunakan sebagai elektroda negatif, yaitu tempat berlangsungnya reaksi reduksi CO₂ sedangkan elektroda platina sebagai elektroda positif, yaitu tempat berlangsungnya reaksi oksidasi air sebagai sumber aliran elektron.

Reduksi elektrokimia CO₂ ini merupakan reaksi yang terjadi secara tidak spontan dimana dibutuhkan sumber energi dari luar yang berasal dari *power supply*. Metode elektrokimia yang digunakan adalah elektrolisis dengan menggunakan arus tetap. Metode ini dipilih karena pada elektrolisis arus tetap tidak diperlukan kondisi potensial yang stabil dan juga untuk mempermudah mengamati efisiensi faraday dari hasil reduksi CO₂ pada larutan elektrolit yang berbeda.

4.1 Preparasi Larutan

Larutan NaHCO₃ dengan variasi konsentrasi dan buffer fosfat dengan variasi pH digunakan sebagai larutan elektrolit pada katoda, sedangkan KNO₃ 1M digunakan sebagai larutan elektrolit pada anoda. Gas CO₂ di alirkan kedalam larutan NaHCO₃ maupun buffer fosfat selama 60 menit pada suhu sekitar 10°C. Pendinginan berfungsi untuk menaikkan kelarutan CO₂ dalam air. Kelarutan CO₂ menjadi hal utama yang harus diperhatikan pada penelitian ini karena reduksi elektrokimia CO₂ terjadi pada antarmuka elektroda dengan elektrolit, sedangkan kelarutan CO₂ dalam air hanya 0,033 mM. CO₂ dalam air dapat membentuk kesetimbangan seperti pada reaksi (4.1), namun hanya 1% dari CO₂ yang terlarut hadir dalam bentuk H₂CO₃ (Shakhashiri, 2008).



Larutan KNO_3 1M digunakan sebagai elektrolit pada katoda karena KNO_3 dalam air dapat terionisasi sempurna dalam air menjadi K^+ dan NO_3^- , sehingga dapat menghantarkan arus listrik dengan baik. Selain itu KNO_3 juga tidak teroksidasi pada permukaan elektroda, sehingga dapat digunakan beberapa kali.

4.2 Preparasi Elektroda

Sebelum digunakan, elektroda Cu di gosok dengan kertas amplas kemudian di cuci dengan menggunakan HNO_3 pekat. Preparasi ini bertujuan untuk membersihkan permukaan elektroda Cu dari pengotor-pengotor logam atau oksida logam yang dapat menutupi sisi aktif dari elektroda Cu. Y. Hori *et al.*, (1989) menyatakan bahwa elektroda Cu yang di cuci dengan HNO_3 pekat menunjukkan kenaikan efisiensi pembentukan CH_4 pada reduksi CO_2 . Untuk menghilangkan sisa asam yang melekat pada permukaan, elektroda dicuci beberapa kali dengan menggunakan akuades.

4.3 Pengujian Siklik Voltametri

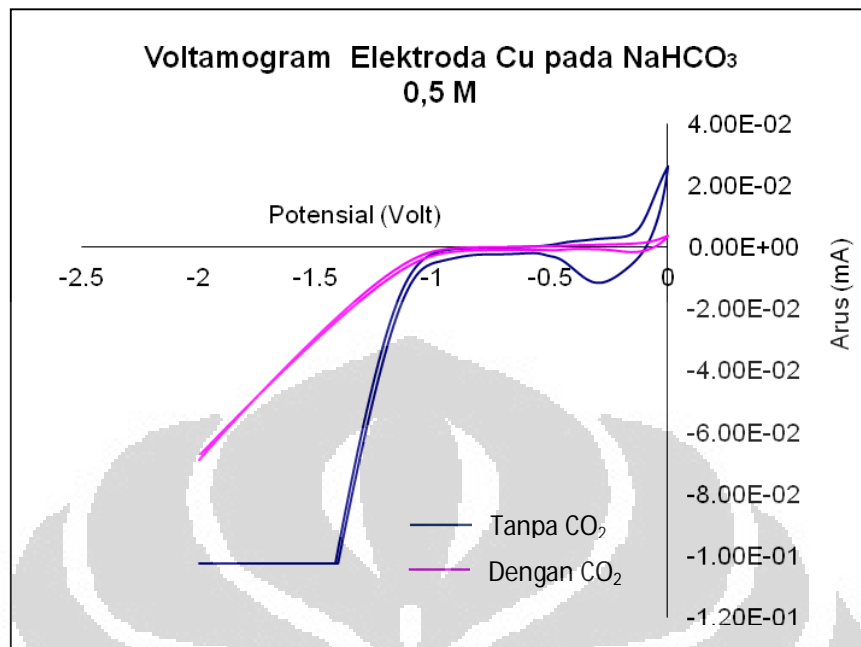
Pengujian siklik voltametri dilakukan untuk mengetahui apakah reduksi CO_2 dapat terjadi pada permukaan elektroda tembaga. Pengujian siklik voltametri dilakukan pada larutan NaHCO_3 0,5 M dengan *scan rate* 50 mV/s dan densitas arus 100 mA. Pengujian ini tidak dilakukan pada sel elektrokimia tipe H karena tidak memungkinkan untuk menggunakan nilai voltase yang besar dengan menggunakan alat potensiostat. Selain itu arus yang terukur akan melebihi batas rentang arus yang tersedia pada potensiostat yaitu 100 mA.

Pada metode ini diamati perubahan arus dan potensial. Potensial divariasikan secara sistematis sehingga zat kimia tersebut mengalami oksidasi dan reduksi di permukaan elektroda. Arus diukur selama *scanning* (penyapuan) dari potensial awal ke potensial akhir dan kemudian kembali ke potensial awal lagi. Dengan demikian, arus katodik dan arus anodik dapat terukur. Arus katodik terukur pada saat *scanning* dari potensial yang besar ke potensial yang kecil, dan sebaliknya.

Scan rate pada pengujian siklik voltametri mempengaruhi nilai arus yang dihasilkan pada voltamogram. Hal ini disebabkan *scan rate* dapat mempengaruhi ketebalan lapisan difusi pada antarmuka. *Scan rate* yang besar akan mengakibatkan tipisnya lapisan difusi, sehingga arus yang dihasilkannya pun semakin besar. Sebaliknya *scan rate* semakin kecil maka akan mengakibatkan tebalnya lapisan difusi sehingga arusnya semakin kecil.

Bertambahnya *scan rate* dapat memperkecil kemungkinan terjadinya reaksi lain yang ada dalam matriks yang dapat mengganggu munculnya arus puncak. Tetapi jika *scan rate*-nya terlalu cepat dapat mengakibatkan proses reduksi menjadi tidak sempurna. Jika *scan rate* terlalu lambat maka semakin banyak kemungkinan terjadinya reaksi lain di dalam matriks yang mungkin dapat mengganggu reduksi dari analit dan juga lapisan difusi akan tumbuh lebih jauh dari permukaan elektroda.

Pada penelitian ini dicoba beberapa nilai *scan rate*, namun hasil yang maksimal didapatkan pada nilai 50 mV/s. Jika digunakan nilai *scan rate* dibawah 50 mV/s maka voltamogram yang dihasilkan menjadi tidak beraturan karena terlalu banyak matriks lain yang ikut bereaksi. Sedangkan jika digunakan nilai *scan rate* diatas 100 mV/s, arus yang dihasilkan melebihi arus limit pada potensiostat sehingga voltamogram tidak dapat terbaca dengan baik.



Gambar 4.1. Voltamogram siklik elektroda Cu pada NaHCO₃ 0,5M

Pada Voltamogram diatas, kurva berwarna biru menandakan siklik voltametri dari elektroda Cu pada NaHCO₃ 0,5 M tanpa adanya CO₂. Dari kurva ini dapat dilihat bahwa *onset* potensial untuk reduksi air berada pada sekitar -1 V, kemudian arus katodiknya semakin naik sampai mencapai rentang arus maksimal. Sedangkan *onset* potensial pada reduksi CO₂ berada pada sekitar -1,1 V. Dengan kehadiran CO₂ terjadi pergeseran kenaikan arus katoda ke arah potensial yang lebih negatif. Voltamogram ini menunjukkan pola yang sama seperti percobaan yang dilakukan oleh J. Lee dan Y. Tak (2001), dimana pola reduksi CO₂ ini menandakan tahapan reduksi yang berbeda dari CO₂ dan pola reduksi ini merupakan gabungan antara reduksi air dengan reduksi CO₂.

Secara teoritis potensial reduksi untuk air dan CO₂ memiliki nilai yang berdekatan yaitu untuk air potensial reduksi adalah -0,41 V sedangkan potensial reduksi CO₂ adalah sekitar -0,2 V sampai -0,6 V, oleh karena itu reaksi ini dapat saling berkompetisi. Pada voltamogram diatas, kedua kurva menunjukkan potensial reduksi yang lebih negatif baik untuk reduksi air ataupun reduksi CO₂, hal ini dikarenakan adanya overpotensial atau potensial tambahan yang diperlukan agar reaksi dapat berlangsung.

4.4 Pengujian Elektrolisis CO₂

Pengujian elektrolisis CO₂ dilakukan pada rentang potensial -6 V sampai -10 V dengan densitas arus 36 mA. Potensial yang diterapkan ini memiliki perbedaan yang cukup jauh dari percobaan siklik voltametri yang dilakukan. Beda potensial yang terukur pada pengujian elektrolisis ini adalah beda potensial antara elektroda Cu dengan Platina, sedangkan pada pengujian siklik voltametri digunakan elektroda pembanding Ag/AgCl sehingga beda potensial yang terukur adalah beda potensial antara permukaan elektroda Cu dengan larutan.

Pengujian elektrolisis disertai dengan pengadukan menggunakan stirer, karena difusi CO₂ ke permukaan elektroda merupakan faktor penting yang akan mempengaruhi laju reaksi reduksi CO₂ ini. Suhu elektrolisis yang diterapkan adalah sekitar 15⁰C, hal ini bertujuan untuk menjaga kelarutan CO₂. Salah satu faktor yang mempengaruhi efisiensi faraday dari reduksi elektrokimia CO₂ adalah faktor temperatur, dimana efisiensi faraday tertinggi dihasilkan ketika reduksi CO₂ dilakukan pada suhu 290 K dengan menggunakan elektroda Cu dalam larutan KHCO₃ (M. Jitaru, 2007).

Beberapa peneliti menyatakan deaktivasi dari elektroda Cu pada waktu 10-30 menit elektrolisis, oleh karena itu pada percobaan ini analisis produk dilakukan setelah 30 menit elektrolisis. Deaktivasi atau 'poisoning' pada elektroda Cu disebabkan oleh pengotor logam berat yang berada dalam larutan elektrolit menempel pada permukaan Cu, sehingga meracuni aktivitas elektrokatalitik Cu. Selain itu deaktivasi elektroda Cu juga bisa diakibatkan oleh adanya endapan karbon yang menempel pada permukaan elektroda Cu. Karbon ini merupakan produk samping yang dihasilkan pada reduksi CO₂ (J. Lee, Y. Tak, 2001).

4.4.1 Pengaruh Konsentrasi NaHCO₃ Terhadap Reduksi Elektrokimia CO₂

Dalam reduksi elektrokimia, jumlah elektron yang digunakan merupakan hal yang penting. Pada umumnya potensial redoks suatu reaksi akan semakin negatif apabila melibatkan banyak elektron atau 'multielectronic pathways'. Namun pada kasus ini potensial reduksi CO₂/CO₂⁻ adalah - 2,21 Vs SCE, nilai ini

lebih negatif bila dibandingkan potensial reduksi CO₂ yang melibatkan banyak elektron. Hal ini menyebabkan reduksi CO₂ dengan satu elektron jarang terjadi.

Reduksi elektrokimia CO₂ dipengaruhi oleh berbagai faktor, diantaranya adalah larutan elektrolit. Komposisi dan konsentrasi larutan elektrolit sangat mempengaruhi distribusi produk dan efisiensi faraday yang dihasilkan.

NaHCO₃ digunakan sebagai larutan elektrolit karena mengandung kation logam alkali yang berukuran kecil (bersifat hidrofilik) sehingga tidak teradsorpsi pada permukaan elektroda karena lingkungan hidrasinya. Hal ini meningkatkan efisiensi arus pada reduksi elektrokimia CO₂. Selain itu, kation nonlogam yang bersifat hidrofobik juga menyebabkan peningkatan *hydrogen evolution* (G. Z. Kyriacou, A. K. Anagnostopoulos, 2000). Beberapa penelitian yang dilakukan juga menunjukkan efisiensi faraday yang tinggi mencapai 69% pada larutan NaHCO₃. Pemilihan variasi konsentrasi yang digunakan didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Y. Hori *et al.*, (1989). Hasil pengujian elektrolisis pada larutan NaHCO₃ ditunjukkan pada Tabel 4.1

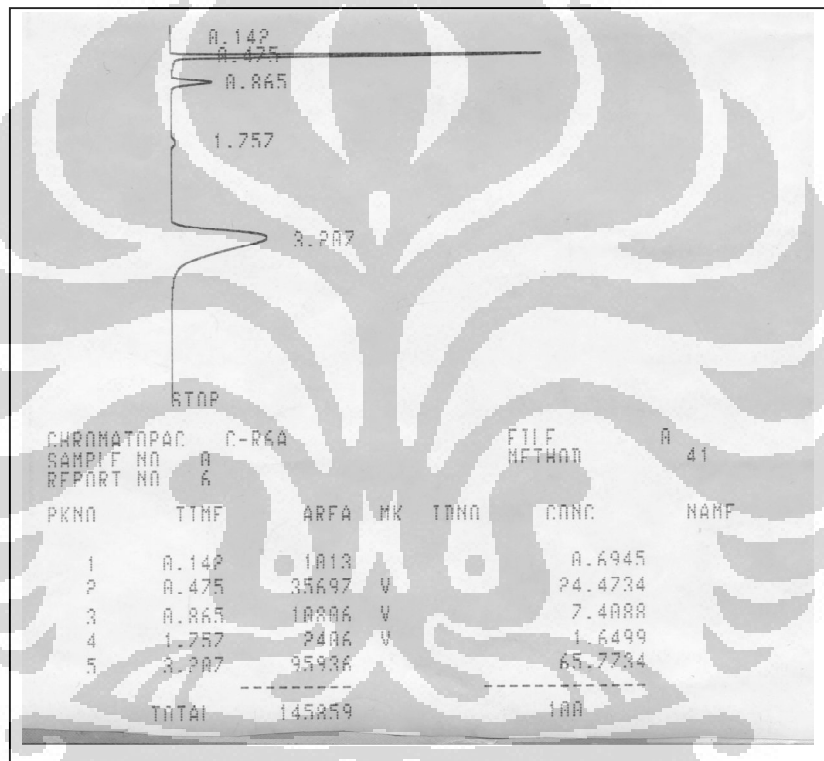
Tabel 4.1. Data pengamatan reduksi CO₂ pada NaHCO₃

No.	Konsentrasi NaHCO ₃ (M)	Arus (mA)	Potensial(V)
1	0,03	36	-10
2	0,1		-9
3	0,5		-8
4	1		-7,4
5	1,3		-7

Dari Tabel 4.1 dapat dilihat bahwa semakin rendah konsentrasi NaHCO₃ semakin tinggi (negatif) potensial yang ditetapkan. Hal ini dikarenakan kekuatan daya hantar suatu larutan elektrolit dipengaruhi oleh jumlah ion yang terdapat pada larutan. Semakin pekat larutan maka semakin banyak ion-ion yang berada pada larutan, sehingga daya hantarnya semakin tinggi dan beda potensial semakin kecil.

Hasil reduksi elektrokimia CO₂ pada penelitian ini dapat berupa gas seperti CO, CH₄, C₂H₄ maupun larutan seperti C₂H₅OH, C₃H₇OH dan HCOOH,

oleh karena itu dilakukan pengujian sampel gas dengan GC-TCD dan sampel cair dengan GC-FID. Gambar 4.2 menunjukkan salah satu kromatogram GC-TCD yang diperoleh dari 1ml sampel gas setelah elektrolisis CO_2 . Empat *peak* yang terdapat pada kromatogram tersebut adalah *peak* dari H_2 , udara, CH_4 dan CO_2 . Adanya udara pada hasil elektrolisis ini berasal dari gas CO_2 maupun dari sel elektrokimia yang digunakan. *Peak* CH_4 terbaca pada waktu retensi 1,757 dan CO_2 pada 3,287, jika dalam hasil elektrolisis terdapat C_2H_4 maka akan terbaca di sekitar menit ke empat sedangkan CO akan terbaca di sekitar menit ke dua.



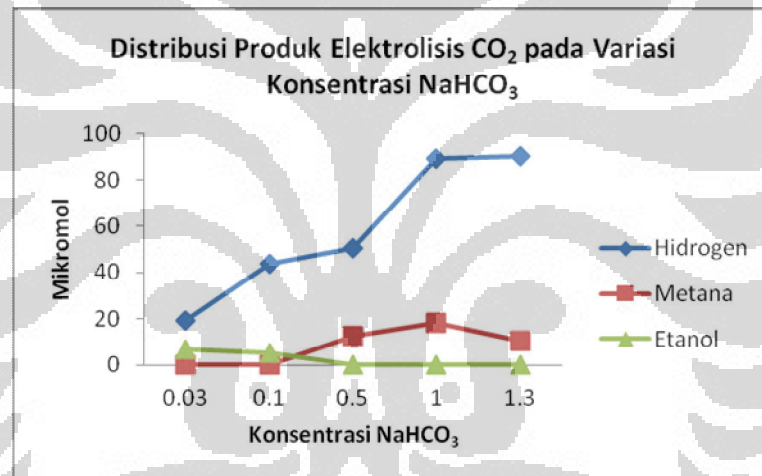
Gambar 4.2 Kromatogram GC-TCD elektrolisis CO_2 dalam NaHCO_3 1M

Hasil kromatogram GC-TCD dan GC-FID akan memberikan hasil analisis berupa waktu retensi dan luas area. Untuk mengetahui produk yang dihasilkan secara kuantitatif, maka dilakukan kalibrasi untuk masing-masing produk yang dihasilkan. Kalibrasi dilakukan dengan menggunakan metode yang sama dengan metode yang digunakan pada analisis sampel. Gas H_2 dan CH_4 yang digunakan adalah gas UHP dengan kemurnian 99,999% sedangkan untuk kalibrasi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ yang dihasilkan, digunakan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dengan kemurnian 96%.

Kalibrasi gas H₂ dan CH₄ dilakukan dengan variasi volume tertentu, sehingga dari hasil kalibrasi akan didapatkan hubungan antara volume dengan luas area. (Lampiran 4)

Tabel 4.2. Data voltamogram reduksi CO₂ pada NaHCO₃

No.	Konsentrasi NaHCO ₃ (M)	Potensial (V)	Produk (μmol)		
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₅ OH
1	0,03	-10	19,32	0	6,86
2	0,1	-9	43,89	0	5,6
3	0,5	-8,6	50,64	12,76	-
4	1	-7,4	88,82	18,10	-
5	1,3	-7	89,843	10,43	-



Gambar 4.3 Grafik distribusi produk elektrolisis CO₂ pada variasi konsentrasi NaHCO₃

Hasil kromatogram elektrolisis CO₂ pada NaHCO₃ disimpulkan pada grafik diatas. Dari grafik tersebut terlihat bahwa hanya CH₄ dan C₂H₅OH yang terdeteksi sebagai hasil reduksi CO₂, sedangkan hidrokarbon lain yang biasa terbentuk pada reduksi elektrokimia seperti C₂H₄ dan CO tidak dihasilkan pada percobaan ini.

Mekanisme reduksi CO₂ dapat terjadi melalui beberapa intermediet yang berbeda. Beberapa peneliti menyatakan bahwa CO₂ tereduksi menjadi HCOO⁻ yang kemudian tereduksi lebih lanjut menjadi hidrokarbon dan alkohol. Sebagian

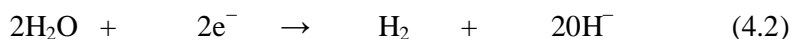
lagi menyatakan bahwa CO merupakan spesi intermediet dalam reduksi CO₂ (Y. Hori *et al.*, 1989).

Y. Hori *et al.*, (1989) dan Kim *et al.*, (2000) melakukan percobaan reduksi HCOO⁻ dan CO secara terpisah pada buffer fosfat dengan menggunakan elektroda Cu. Dari percobaan tersebut didapatkan bahwa CO₂ dapat tereduksi menjadi HCOO⁻ dan juga CO namun hanya reduksi CO yang menghasilkan produk metana, etana, propanol dan etanol (Russel *et al.*, 1977).

Oleh karena itu pada percobaan ini dimungkinkan terbentuknya CO sebagai intermediet reaksi reduksi CO₂, namun keberadaannya tidak dapat terdeteksi. Hal ini dikarenakan CO cenderung tereduksi lebih lanjut menjadi CH₄ atau C₂H₅OH sehingga konsentrasinya terlalu kecil dalam reaktor. C₂H₄ tidak terdeteksi karena potensial reduksi CO₂ menjadi C₂H₄ memiliki nilai potensial yang lebih negatif dan membutuhkan elektron yang lebih banyak dibandingkan pada reduksi CH₄ sehingga lebih sulit terbentuk pada reduksi CO₂ ini.

Dari Tabel 4.2 dapat dilihat bahwa CH₄ hanya terbentuk pada NaHCO₃ dengan konsentrasi 0,5 M sampai 1,3 M, dimana jumlahnya naik pada 1M dan menurun pada 1,3 M. Sedangkan *hydrogen evolution* semakin meningkat dengan bertambahnya konsentrasi NaHCO₃. Pola ini menunjukkan kemiripan dengan percobaan yang telah dilakukan Y. Hori *et al.*, (1989) pada reduksi elektrokimia CO₂ menggunakan elektroda Cu dalam larutan KHCO₃.

Pada reduksi H₂O maupun CO₂ terjadi pelepasan OH⁻ di permukaan elektroda. Pada reaksi tersebut, setiap penggunaan satu mol elektron akan dilepaskan satu mol OH⁻. Hal ini menyebabkan pH di dekat permukaan elektroda akan naik (berbeda dengan pH yang berada dalam *bulk*). Pada larutan NaHCO₃ pekat, HCO₃⁻ yang ada dalam larutan dapat menetralkan OH⁻ yang dilepaskan pada permukaan elektroda, sehingga pH pada elektroda tidak meningkat secara signifikan. Oleh karena itu reduksi H⁺ dapat terus menerus terjadi, dan produksi hidrogen pun meningkat dengan naiknya konsentrasi.



Pada larutan NaHCO_3 yang encer pelepasan OH^- pada permukaan elektroda tidak dapat ternetralkan dan menyebabkan kenaikan pH yang drastis pada permukaan elektroda. Kenaikan pH ini menyebabkan reduksi H^+ berkurang dan reduksi CO_2 akan lebih memungkinkan untuk terjadi, sehingga pembentukan CO pada NaHCO_3 encer lebih tinggi dibandingkan pada NaHCO_3 pekat.

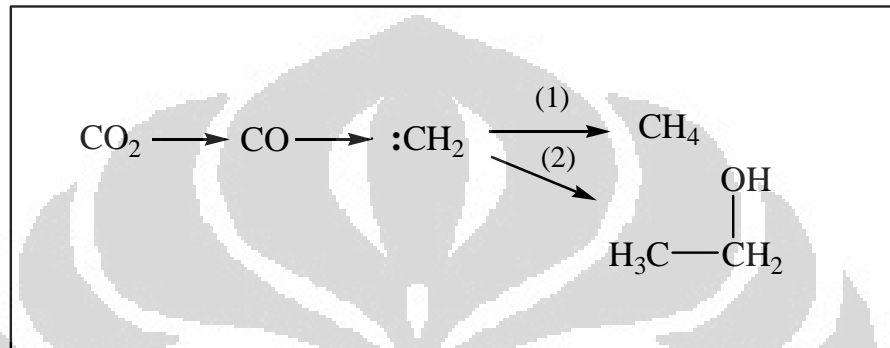
Y. Hori *et al.*, (1989) dalam percobaan reduksi CO dengan menggunakan elektroda Cu menunjukkan bahwa peningkatan produksi CH_4 selalu diikuti dengan peningkatan produksi hidrogen yaitu pada larutan KHCO_3 pekat, sedangkan alkohol lebih cenderung terbentuk pada KHCO_3 encer. Hal ini dimungkinkan karena pada pembentukan CH_4 tiap satu atom C membutuhkan lebih banyak spesi hidrogen yang berasal dari H^+ dan H_{ads} yang merupakan fasa intermediet pada reduksi air, dibandingkan pada pembentukan hidrokarbn lainnya.



Reaksi reduksi air atau H^+ dapat melalui tahapan reaksi (4.5) lalu tahapan berikutnya dapat melalui (4.6) atau (4.7) dimana H_{ads} juga dapat menjadi sumber atom H pada reduksi CO_{ads} (4.8) maupun $\text{CH}_{2\text{ads}}$ (4.9) yang merupakan spesi intermediet pada reduksi elektrokimia CO_2 pada elektroda Cu. Oleh karena itu *hydrogen evolution* pada pembentukan CH_4 menjadi menguntungkan, jika tidak terjadi reduksi air maka pembentukan CH_4 dimungkinkan tidak dapat berlangsung. Penurunan produk CH_4 pada NaHCO_3 1,3 M dimungkinkan karena spesi H^+ dan H_{ads} lebih banyak pada permukaan elektroda yang menyebabkan tingginya pembentukan H_2 .

Berbeda halnya dengan pembentukan CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lebih mudah terbentuk pada NaHCO_3 encer. Hal ini dimungkinkan karena $\text{CH}_{2\text{ads}}$ yang merupakan fasa intermediet pada reduksi CO_2 akan cenderung bereaksi dengan CO dibandingkan dengan spesi hidrogen, karena jumlah CO pada permukaan elektroda lebih banyak dibandingkan dengan spesi hidrogen. Reaksi $\text{CH}_{2\text{ads}}$ dengan CO akan menghasilkan $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}_{\text{ads}}$, yang kemudian akan tereduksi lebih

lanjut menjadi C_2H_5OH (Y. Hori *et al.*, 1989). Sehingga skema umum reduksi CO_2 dapat disimpulkan pada Gambar 4.4. $CH_2_{(ads)}$ dapat mengalami dua tahapan reaksi yang berbeda, yaitu tahapan (1) bila ketersediaan spesi hidrogen yang cukup banyak pada permukaan elektroda atau melewati tahapan (2) bila spesi intermediet CO lebih banyak dibandingkan dengan spesi Hidrogen di permukaan elektroda.



Gambar 4.4 Skema umum reduksi CO_2

Pengujian elektrolisis juga dilakukan pada larutan $NaHCO_3$ 0,5 M tanpa kehadiran CO_2 dan didapatkan hasil reduksi berupa 100% H_2 tanpa adanya CH_4 maupun etanol. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan CH_4 dan C_2H_5OH berasal dari reduksi gas CO_2 yang dialirkan ke dalam larutan dan bukan berasal dari reduksi HCO_3^- . Ulman (2000) mengemukakan bahwa HCO_3^- berpartisipasi langsung pada mekanisme pembentukan hidrokarbon dalam reduksi elektrokimia CO_2 dengan menggunakan $CsHCO_3$. Pada percobaan ini dimungkinkan terjadinya reduksi HCO_3^- namun dalam jumlah yang kecil sehingga tidak dapat terdeteksi.

4.4.2 Pengaruh pH Terhadap Reduksi Elektrokimia CO_2

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi distribusi produk dari reduksi elektrokimia CO_2 adalah faktor pH. Pengujian pengaruh pH dilakukan dengan menggunakan buffer fosfat pada pH 3, 5, 7 dan 8. Hasil pengujian elektrolisis pada berbagai variasi pH ditunjukkan pada tabel 4.3.

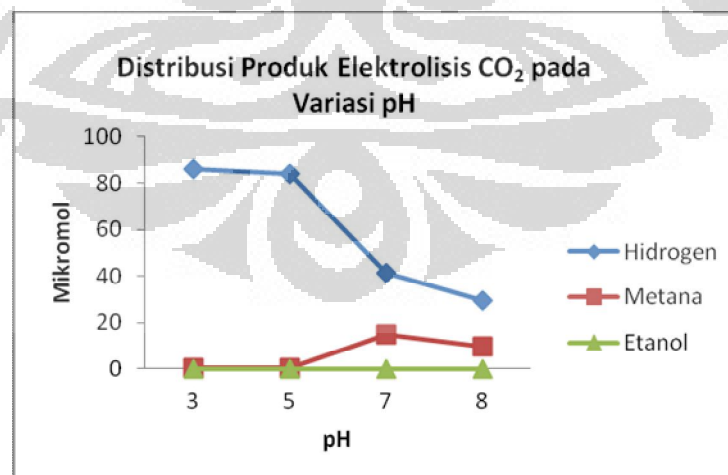
Tabel 4.3 Pengujian elektrolisis CO₂ pada buffer fosfat

No.	pH Buffer	Densitas Arus (mA)	Potensial (V)
1	3	36	-7,8
2	5		-8,5
3	7		-8,2
4	8		-8,6

Overpotensial yang terjadi pada larutan buffer fosfat ini juga besar seperti pengujian pada larutan NaHCO₃. Perbedaan potensial pada masing-masing pH (tabel 4.5) tidak terlalu besar karena larutan buffer dibuat dalam konsentrasi yang serupa satu sama lain.

Tabel 4.4 Produk elektrolisis CO₂ pada buffer fosfat

No.	pH Buffer	Potensial (V)	Produk (μmol)		
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₅ OH
1	3	-7,8	86,17	0,47	-
2	5	-8,5	83,73	0,51	-
3	7	-8,2	41,38	15,20	-
4	8	-8,6	29,62	9,73	-

Gambar 4.5 Grafik Distribusi produk elektroisis CO₂ pada variasi pH

Dari grafik diatas dapat dilihat produksi hidrogen semakin menurun dengan naiknya pH larutan buffer sedangkan produksi CH_4 maksimum berada pada pH netral. Pembentukan CH_4 pada pH 3 sangat kecil karena konsentrasi H^+ yang tinggi pada larutan menyebabkan reduksi H^+ sangat dominan pada pH ini. Sedangkan pada pH 5 produksi CH_4 meningkat walaupun tidak signifikan dan produksi hidrogen menurun. Pada pH ini pembentukan hidrogen masih terlihat dominan dibandingkan CH_4 .

Pada buffer fosfat, pelepasan OH^- pada permukaan elektroda tidak menyebabkan kenaikan pH yang signifikan. Sehingga reduksi air dapat terus-menerus terjadi walaupun jumlahnya menurun seiring dengan kenaikan pH. Penurunan ini bersifat alamiah karena reduksi H^+ lebih dominan terjadi pada pH asam dimana konsentrasi H^+ dalam larutan cukup tinggi.

Pada buffer fosfat pH 8, pembentukan CH_4 mengalami penurunan begitu juga dengan pembentukan hidrogen. Hal ini seperti yang telah dikemukakan sebelumnya, bahwa peningkatan produksi CH_4 selalu dibarengi dengan peningkatan produksi H_2 . Pada pH basa maka H^+ yang terdapat pada permukaan elektroda akan berkurang sehingga akan menurunkan *hydrogen evolution* dan juga akan menurunkan pembentukan CH_4 karena seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, pada mekanisme pembentukan CH_4 juga dibutuhkan H^+ dan H_{ads} sebagai sumber hidrogen.

Dari percobaan ini dapat disimpulkan bahwa pH sangat mempengaruhi reduksi elektrokimia CO_2 . Jika reduksi CO_2 dilakukan pada pH asam maka reduksi H^+ akan menjadi lebih dominan dibandingkan reduksi CO_2 karena konsentrasi H^+ yang tinggi dalam larutan. Sedangkan jika reduksi dilakukan pada pH yang sangat basa, maka sumber proton atau hidrogen yang dibutuhkan untuk reduksi CO_2 akan sangat terbatas sehingga reduksi CO_2 sulit terjadi. Kondisi optimum untuk reduksi CO_2 adaah pada pH 7 dimana reduksi H^+ tidak terlalu dominan dan reduksi CO_2 tetap dapat berlangsung.

4.5 Perhitungan Efisiensi Faraday

Efisiensi faraday merupakan hal yang penting pada elektrolisis karena menggambarkan efisiensi energi yang digunakan dari energi yang dialirkan

kedalam sel dalam hal ini dalam bentuk muatan elektron. Efisiensi faraday dalam elektrolisis sangat diperhitungkan karena hal ini menyangkut proses 'faradaic loss' yang biasanya disebabkan oleh penggunaan elektron pada reaksi yang tidak produktif, pembentukan produk samping, atau penggunaan elektron lainnya. Hal ini dapat ditunjukkan pada perubahan panas sistem atau pembentukan produk samping pada reaksi.

Efisiensi faraday dapat dihitung berdasarkan pengurangan reaktan atau pembentukan produk. Pada penelitian ini efisiensi faraday dihitung berdasarkan produk yang terbentuk. Perhitungan efisiensi faraday masing-masing produk dihitung berdasarkan elektron yang dibutuhkan untuk membentuk satu molekul produk. Pembentukan H_2 membutuhkan 2 elektron, sedangkan CH_4 membutuhkan 8 elektron dan C_2H_5OH membutuhkan 12 elektron.

Untuk produk yang berupa gas efisiensi faraday dihitung dengan rumus :

$$\eta = \frac{V \text{ percobaan}}{V \text{ hitung}} \times 100\%$$

V hitung merupakan volume produk teoritis yang seharusnya terbentuk sedangkan V percobaan adalah volume produk yang didapatkan pada saat percobaan. V hitung didapatkan dari perhitungan :

$$V \text{ hitung} = \frac{R \times i \times T \times t}{F \times p \times z}$$

R = Konstanta Gas $8.314 \text{ J K mol}^{-1}$

I = Densitas Arus (A)

T = Suhu (K)

t = Waktu (s)

F = Muatan Elektron

p= tekanan (Pa)

z= Jumlah elektron yang dibutuhkan.

Hasil perhitungan efisiensi masing-masing produk pada kedua percobaan dirangkum pada (Tabel 4.5 dan Tabel 4.6).

Tabel 4.6 Faraday efisiensi elektrolisis CO₂ dalam NaHCO₃

No.	Konsentrasi NaHCO ₃ (M)	Potensial (V)	Efisiensi Faraday			
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	Total
1	0,03	-10	5,75	-	12,97	18,72
2	0,1	-9	13,06	-	10,58	23,64
3	0,5	-8,6	15,07	15,86	-	30,93
4	1	-7,4	26,44	22,50	-	48,94
5	1,3	-7	26,74	12,97	-	39,71

Tabel 4.6 Faraday efisiensi elektrolisis CO₂ dalam buffer fosfat

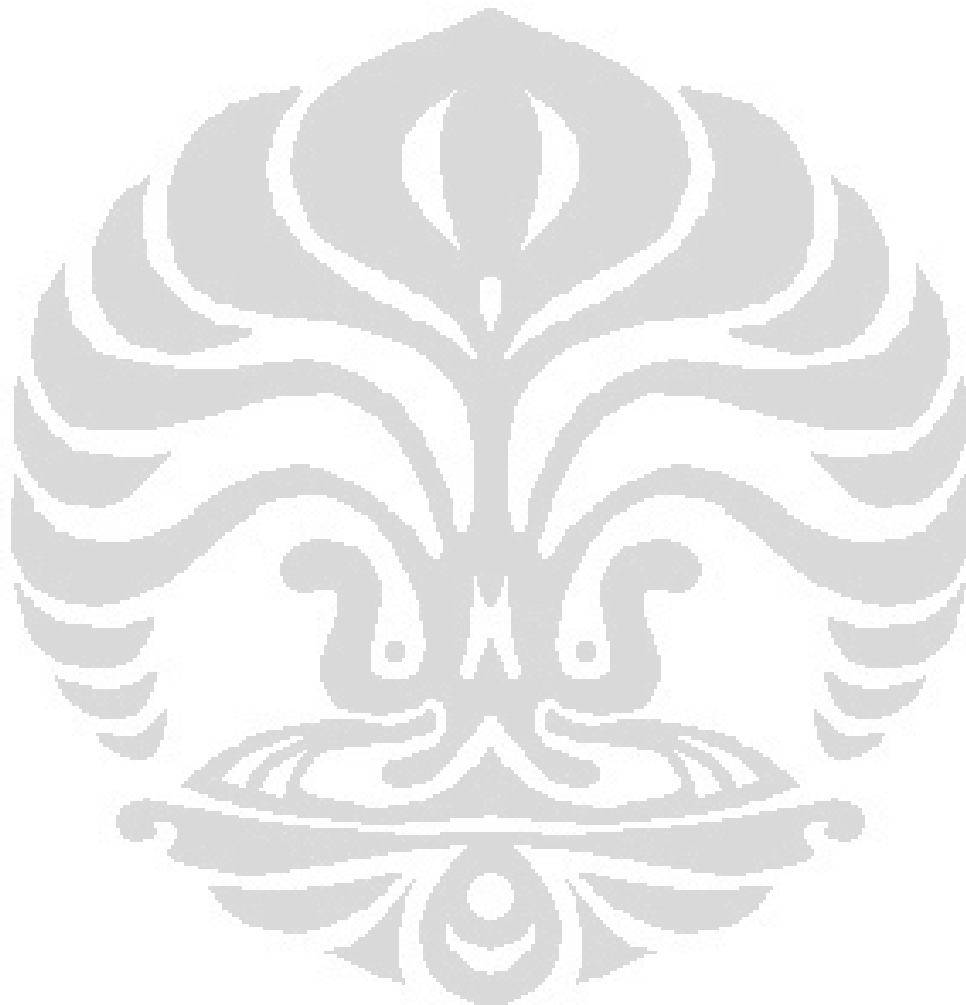
No.	pH Buffer	Potensial (V)	Efisiensi Faraday			
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	Total
1	3	-7,8	25,65	0,56	-	26,21
2	5	-8,5	24,92	0,61	-	25,53
3	7	-8,2	12,31	18,10	-	30,42
4	8	-9,6	8,82	11,57	-	20,39

Rendahnya efisiensi faraday total pada kedua percobaan dapat disebabkan oleh permukaan elektroda Pt dan Cu yang kecil dan juga jarak yang jauh antara ruang katoda dan anoda. Jarak yang jauh untuk katoda dan anoda akan menghambat *mass transport* yang merupakan salah satu penentu laju reaksi diluar faktor difusi dan konveksi.

Efisiensi faraday yang kecil juga dapat disebabkan oleh terbentuknya produk-produk samping hasil elektrolisis yang tidak dapat terdeteksi baik pada larutan maupun gas. Produk sampingan yang mungkin terbentuk dalam jumlah banyak namun tidak dapat terdeteksi adalah HCOOH. Walaupun pada elektroda Cu spesi intermediet yang berperan adalah CO, namun HCOO⁻ memungkinkan untuk terbentuk dalam jumlah yang banyak dan tidak tereduksi lebih lanjut. HCOOH ini tidak dapat dideteksi menggunakan GC-TCD maupun GC-FID namun dapat dilihat dari pH larutan NaHCO₃ yang menurun setelah elektrolisis.

Selain pembentukan produk sampingan pada elektrolisis CO₂, penyebab kecilnya efisiensi faraday pada percobaan ini adalah tidak dilakukannya preelektrolisis. Hal ini menyebabkan adanya logam berat pada larutan elektrolit yang kemudian akan mengendap pada permukaan elektroda. H⁺ yang terdapat

dalam larutan dapat tereduksi di permukaan logam berat ini dan menyebabkan tingginya pembentukan H_2 .



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

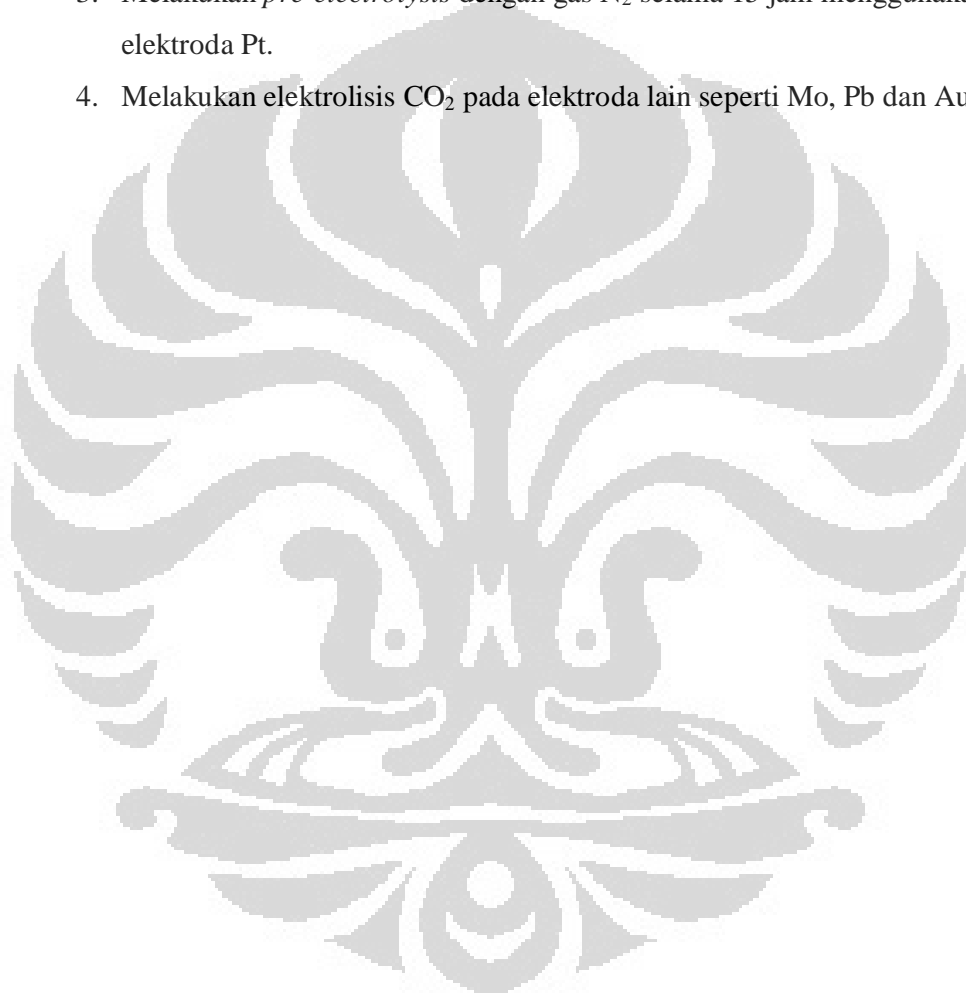
5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Reduksi elektrokimia CO_2 dapat dilakukan dengan menggunakan elektroda Cu pada potensial -6 sampai -10 V dalam larutan elektrolit NaHCO_3 dan buffer fosfat.
2. Reduksi elektrokimia CO_2 pada elektroda Cu berkompetisi dengan reduksi H^+ yang ditandai dengan terbentuknya H_2 sebagai produk elektrolisis.
3. Hasil reaksi reduksi elektrokimia CO_2 dipengaruhi oleh komposisi larutan elektrolit, dimana pada larutan elektrolit NaHCO_3 produk yang terbentuk adalah CH_4 dan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sedangkan pada buffer fosfat produk yang terbentuk hanya CH_4 .
4. Konsentrasi larutan elektrolit mempengaruhi hasil reduksi elektrokimia CO_2 , dimana pembentukan CH_4 cenderung terjadi pada NaHCO_3 pekat sedangkan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cenderung terbentuk pada NaHCO_3 encer.
5. pH larutan elektrolit juga mempengaruhi hasil reduksi elektrokimia CO_2 , dimana pH optimum pada reduksi elektrokimia CO_2 adalah pada pH 7 dimana reduksi H^+ tidak dominan terjadi dan reduksi CO_2 dapat tetap berlangsung.
6. Efisiensi faraday tertinggi dari reduksi elektrokimia CO_2 pada percobaan ini adalah 48,94% yaitu pada NaHCO_3 1 M.

5.2 Saran

1. Memperbesar luas permukaan elektroda untuk mendapatkan arus yang lebih besar dengan overpotensial yang kecil.
2. Memperkecil sel elektrokimia tipe H yang digunakan untuk menaikkan batas deteksi.
3. Melakukan *pre-electrolysis* dengan gas N_2 selama 15 jam menggunakan elektroda Pt.
4. Melakukan elektrolisis CO_2 pada elektroda lain seperti Mo, Pb dan Au.



DAFTAR PUSTAKA

- Akira Rujishima, *et al.*, 1993. *Research in Electrochemical and Photoelectrical Carbon Dioxide Fixation*. Nedo International Joint Research Grant.
- Andawari, Rozani. 2002. *Reduksi Fotokatalitik CO₂ dengan Titanium Dioksida Berpenyangga Zeolit Lampung*. Tesis Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia
- Andrew P. Abbott and Christopher A. Eardley. 1999. *Electrochemical Reduction of CO₂ in a Mixed Supercritical Fluid*. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 775-779
- Anom Sulisty. 2000. *Preparasi, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis Film dan Serbuk TiO₂-SiO₂ untuk reduksi CO₂ secara Fotokatalitik*. Tesis Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia
- Anshory, I. 1988. *Penuntun Pelajaran Kimia Untuk SMA*. Bandung : Ganesha Exact
- Aurelia, Inezia. 2005. *Studi Modifikasi Glassy Carbon dengan Teknik Elektrodposisi Iridium Oksida Untuk Aplikasi Sebagai Elektroda Sensor Arsen (III)*. Depok: Departemen Kimia FMIPA UI
- Birgul, Yazici. 1997. *Hydrogen Evolution at Platinum (Pt) and at Platinized Platinum (Ptz) Cathodes*. *Turk J Chem* 23, 301-308.
- C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, D. A. Tryk, A. Aldaz, and A. Fujishima. 2001. *Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation*. *Pure Appl. Chem.* Vol. 73, No. 12, pp. 1917–1927
- CU Boulder Organic Chemistry Undergraduate Courses. 2011. *Gas Chromatography*. University of Colorado: Chemistry and Biochemistry
- Day, R.A. Jr. A. L. Underwood. 2000. *Analisa Kimia Kuantitatif Edisi Kelima*. Erlangga.

Devin T. Whipple and Paul J. A. Kenis. 2010. *Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction*. J. Phys. Chem. Lett. 3451–3458

Fessenden & Fessenden. 1982. *Kimia Organik Jilid I*. Edisi ke-3. Jakarta: Erlangga.

H.-J. Freund, M.W. Roberts. 1996. *Surface chemistry of carbon dioxide*. Surface Science Reports 25 225 273.

Hadisoebroto, D.N. 1990. *Dasar-Dasar Analisis dan Pemisahan Kimia*. Bandung: FMIPA ITB.

http://lansida.blogspot.com/2010/06/gc-kromatografi_gas.html.30 November 2011.pk 20.00

http://www.chem-istry.org/materi_kimia/instrumen_analisis/kromatografi1/.12 Oktober 2011.pk 19.30

Jaeyoung Lee a, Yongsug Tak. 2001. *Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂*. Electrochimica Acta 46 3015–3022

Jan Augustynski. 1989. *Electroreduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solution at Metal Electrodes*. Switzerland: Department of Chemistry, University of Geneva

Jitaru, Maria. 2007. *Electrochemical Carbon Dioxide Reduction- Fundamentals dan Applied Topics (Review)*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 4, 333-344

Kaneco *et al.*, 2006. *Electrochemical Reduction of CO₂ to Methane at the Cu Electrode in Methanol with Sodium Supporting Salts and Its Comparison with Other Alkaline Salts*. Energy & Fuels, 20, 409-41

Kromatografi Gas.

Kromatografi Gas.

M. Gattrell *et al.*, 2006. *A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper*. Journal of Electroanalytical Chemistry 594 1–19

Mariana, R. Flora. 2007. *Sensor Glukosa Secara Voltametri Siklik dengan Menggunakan Elektroda Karbon Pasta yang dimodifikasi dengan Glukosa Oksidase dan p-benzokuinon*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI

Matthew D. Merrill, Bruce E. Logan. 2009. *Electrolyte effects on hydrogen evolution and solution resistance in microbial electrolysis cells*. Journal of Power Sources 191 203–208

Matthew R. Hudson. 2005. *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*. New York: Department of Chemistry, State University of New York at Potsdam

Neale R. Neelameggham and Ramana G Reddy. 2008. *Proceedings of Carbon Dioxide Reduction Metallurgy Symposium* (Warrendale, PA: TMS.).

Peralatan Kromatografi.

<http://davisson.nat.unimagdeburg.de/Downloads/Chromatographie.pdf>. 29

November 2011. pk 18.45

Radityo, Dani. 2007. *Gas Kromatografi*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI

Raibiger *et al.*, 2006. *Electrochemical Reduction of CO₂ to CO Catalyzed by a Bimetallic Palladium Complex*. Organometallics, 25, 3345-3351

Satoshi *et al.*, 1999. *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons with High Faradaic Efficiency in LiOH/Methanol*. J. Phys. Chem. B, 103, 7456-7460

Scibioh, M. A & B Viswanathan. 2004. *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide : Status Report*. Proc Indian Natn Sci Acad

Seminar dan Kongres Nasional I Konsorsium Fuel Cell Indonesia (KFCI)

<http://www.iptek.net.id/ind/jurnalidx.php?doc=vi.IIB.oz.htm> 10 Agustus 2011. Pk

17.00

Skoog, Douglas A. Donald M. West, F. James Holler. 2000. *Analytical Chemistry*, 7th edition. Saunders College Publishing.

Slamet, *et al.*, 2005. *Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method*. *Catalysis Communications* 6 : 313–319

Strahler N. Arthur, Alan H. 1973. *Enviromntal Geoscience : Interaction between Natural Science and Man*. New York : Wiley International edition

Takeshi Kobayashi and Hiroshi Takahashi. 2004. *Novel CO₂ Electrochemical Reduction to Methanol for H₂ Storage*. *Energy & Fuels*, 18, 285-286

Tembaga. http://www.copper.org/resources/properties/703_5/703_5.html. 12 Agustus 2011. pk.15.29

Usman. 2001. *Pengaruh Penyangga γ -Al₂O₃, TiO₂ dan γ -Al₂O₃-TiO₂ Terhadap Aktivitas Katalis Nikel pada Reaksi Metanasi CO₂*. Karya Utama Magister Kimia FMIPA Universitas Indonesia

Wenzen Li. 2010. *Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts*. Department of Chemical Engineering, Michigan Technological University, Houghton, MI 49931, USA.

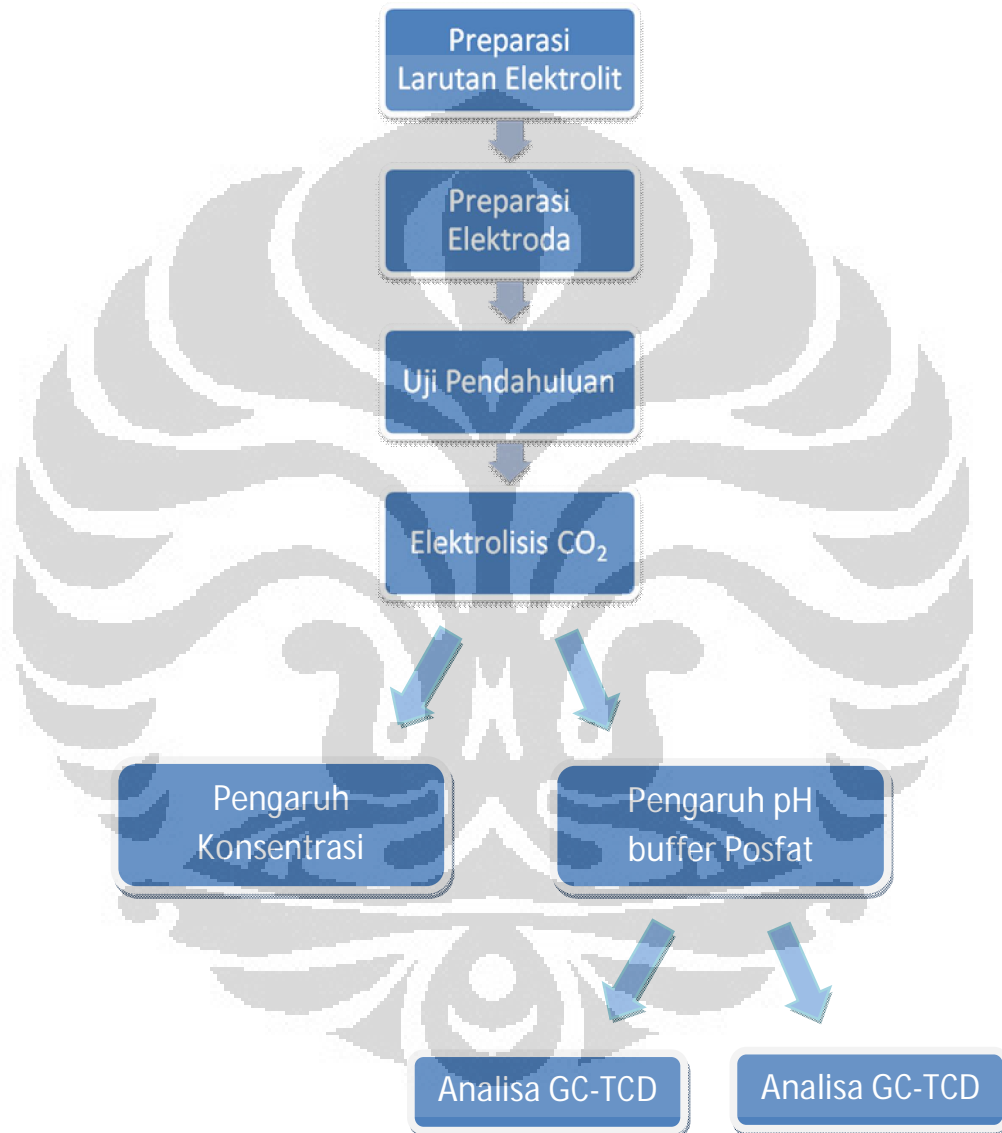
Wong, Joseph. 2000. *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition. USA : A John Willey & Son , Inc.

Y. Hori *et al.*, 1989. *Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode in Aqueous Solution*. *J. Chem. SOC., Faraday Trans. I* , 85(8), 2309-2326

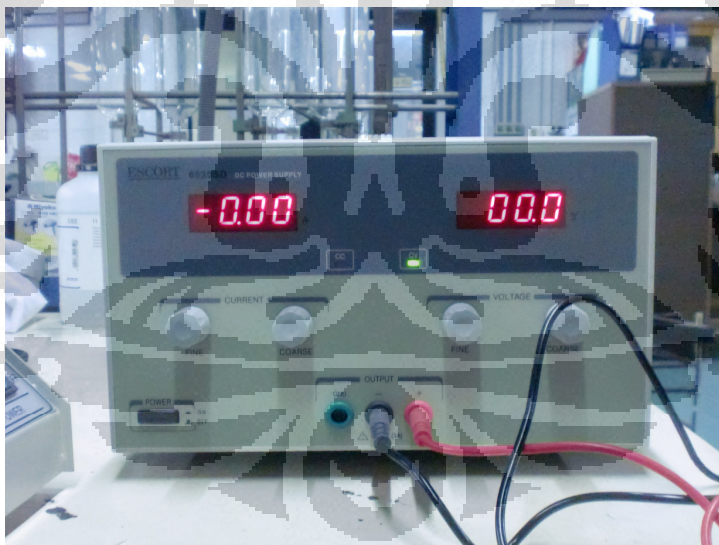
Y. Hori *et al.*, 2002. *Selective Formation of C₂ Compounds from Electrochemical Reduction of CO₂ at a Series of Copper Single Crystal Electrodes*. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 15-17

LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Kerja



Lampiran 2. Gambar sel elektrokimia dan *power supply*



Lampiran 3. Perhitungan pembuatan larutan

1. NaHCO_3

$$Mr = 84 \text{ gr/mol}$$

Contoh : NaHCO_3 0,1M

$$M = \frac{n}{v}$$

$$0.1 M = \frac{n}{0.25}$$

$$n = 0.025 \text{ mol}$$

$$n = \frac{gr}{Mr}$$

$$0.025 = \frac{gr}{84}$$

$$gr = 2.1$$

No.	Konsentrasi NaHCO_3 (M)	masa (gr dalam 250 ml)
1.	0,03	1,05
2.	0,1	2,1
3.	0,5	10,5
4.	1	21
5.	1,3	28

2. Buffer Posfat

$$Mr \text{H}_3\text{PO}_4 = 97,955 \text{ gr/mol}$$

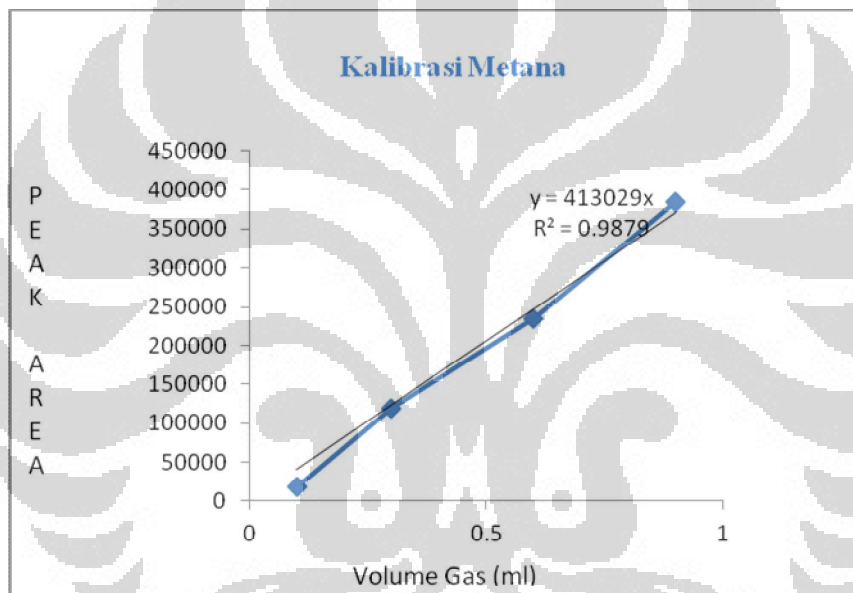
$$Mr \text{KH}_2\text{PO}_4 = 136,08 \text{ gr/mol}$$

$$Mr \text{K}_2\text{HPO}_4 = 174,176 \text{ gr/mol}$$

No.	pH Buffer	H_3PO_4 (ml dalam 250 ml)	KH_2PO_4 (gr dalam 250 ml)	K_2HPO_4 (gr dalam 250 ml)
1.	3	0,08	6,8	
2.	5	-	6,8	5,5
3.	7	-	8,5	5,5
4.	8	-	1,7	8,7

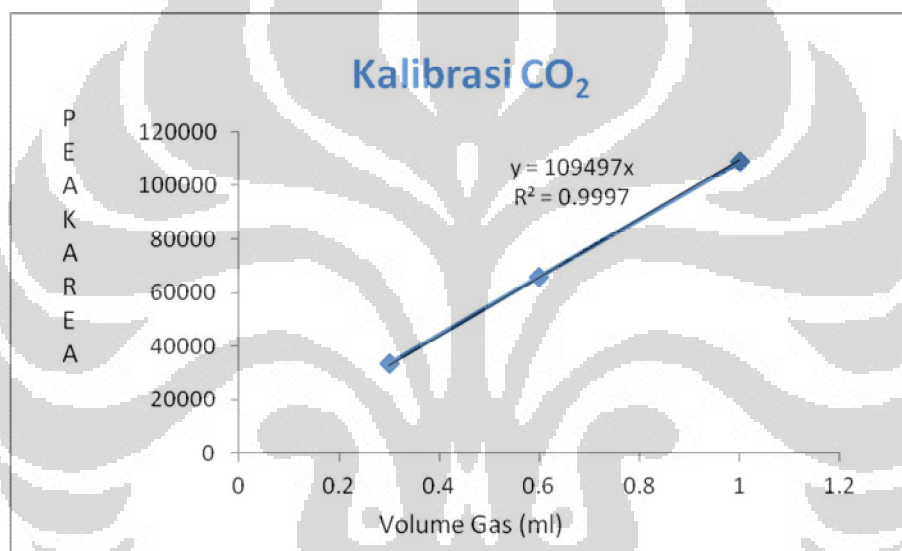
Lampiran 4. Pembuatan Kurva Kalibrasi CH₄

No.	Volume(ml)	Luas Area
1.	0,1	18012
2.	0,3	118028
3.	0,6	235221
4.	0,9	384672



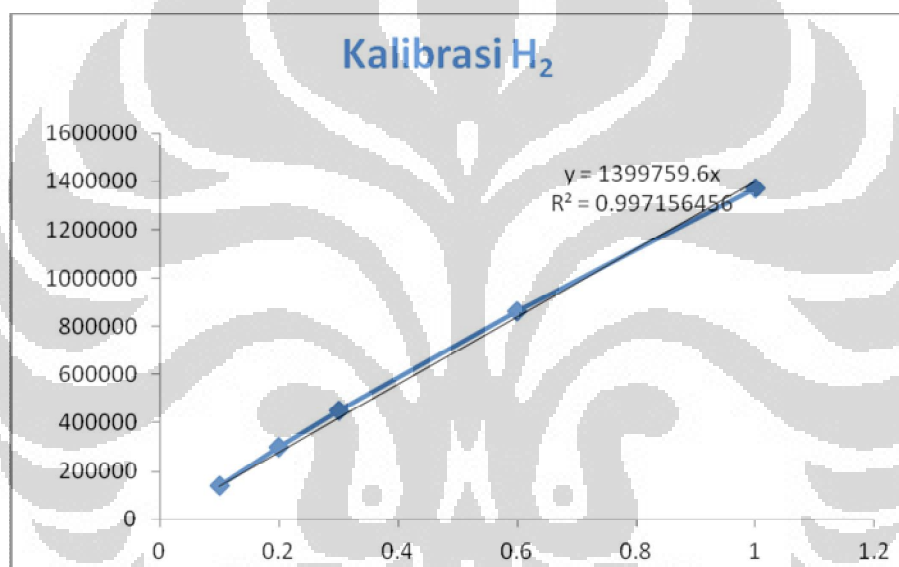
Lampiran 5. Pembuatan kurva kalibrasi CO₂

No	Volume (ml)	Luas Area
1.	1	109140
2.	0,6	65916
3.	0,3	33602



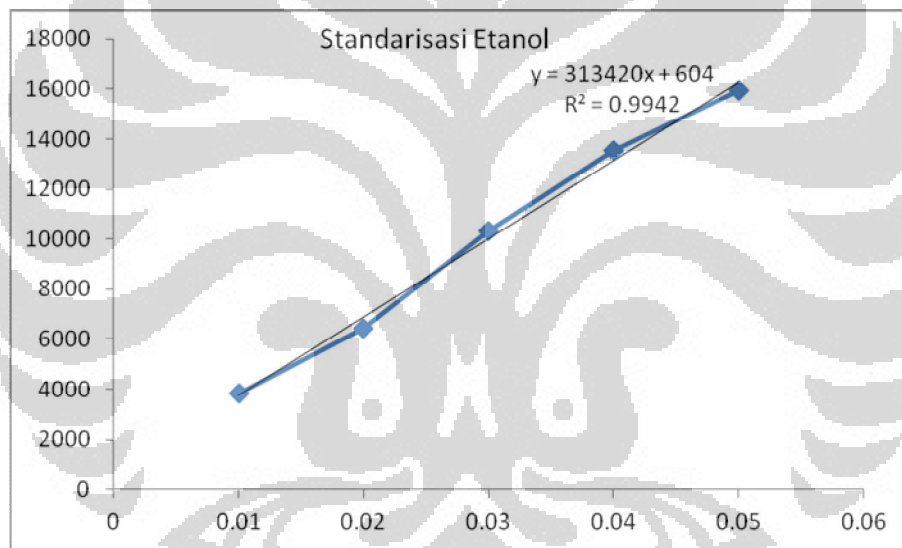
Lampiran 6. Pembuatan kurva kalibrasi H₂

No.	Volume (ml)	Luas Area
1.	1	1371234
2.	0,6	865651
3.	0,3	451591
4.	0,2	298016
5.	0,1	139343



Lampiran 7. Pembuatan Kalibrasi C₂H₅OH

No.	% etanol	Luas Area
1.	0,01	3833
2.	0,02	6412
3.	0,03	10315
4.	0,04	13526
5.	0,05	15947



Lampiran 8. Perhitungan Efisiensi Faraday

Contoh Perhitungan Untuk H₂

Pada elektrolisis CO₂ dalam NaHCO₃ 0,5 M

Diketahui : Volume reaktor = 80 ml

Luas Area H₂ = 20351

Volume H₂ = 0,015 ml

Volume H₂ dalam reaktor = (Volume reaktor/ Volume injektor) x Volume H₂

Volume H₂ dalam reaktor = (80 ml/1 ml) x 0,015 ml

Volume H₂ dalam reaktor = 1,19 ml

$$\eta = \frac{V_{\text{percobaan}}}{V_{\text{hitung}}} \times 100\%$$

$$V_{\text{hitung}} = \frac{R \times I \times T \times t}{F \times p \times z}$$

R = Konstanta Gas 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

I = Densitas Arus (0,036A)

T = Suhu (288 K)

t = Waktu (1800 s)

F = Muatan Elektron (96485)

p = tekanan (101325 Pa)

z = Jumlah elektron yang dibutuhkan (untuk H₂ = 2)

Volume hitung H₂ = 7,93 x 10⁻⁶ m³

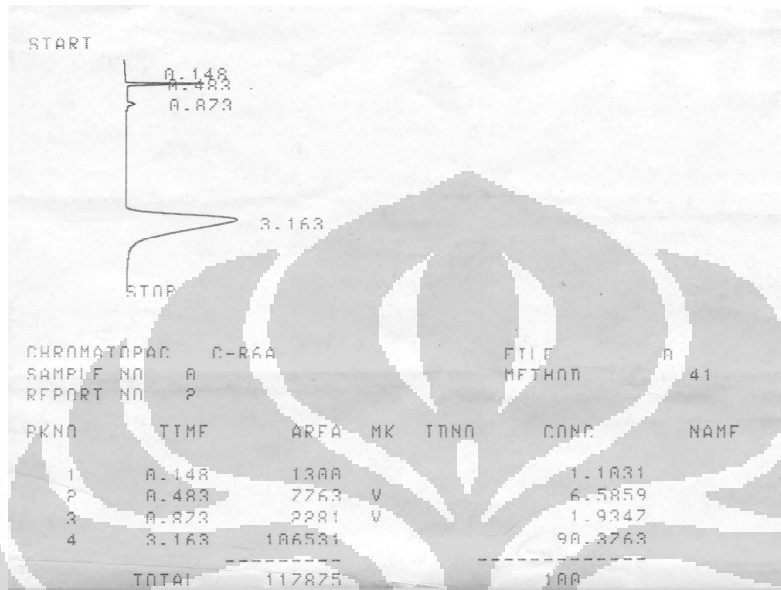
Volume hitung H₂ = 7,93 ml

Efisiensi Faraday H₂ = (1,19 ml/7,93 ml) x 100 %

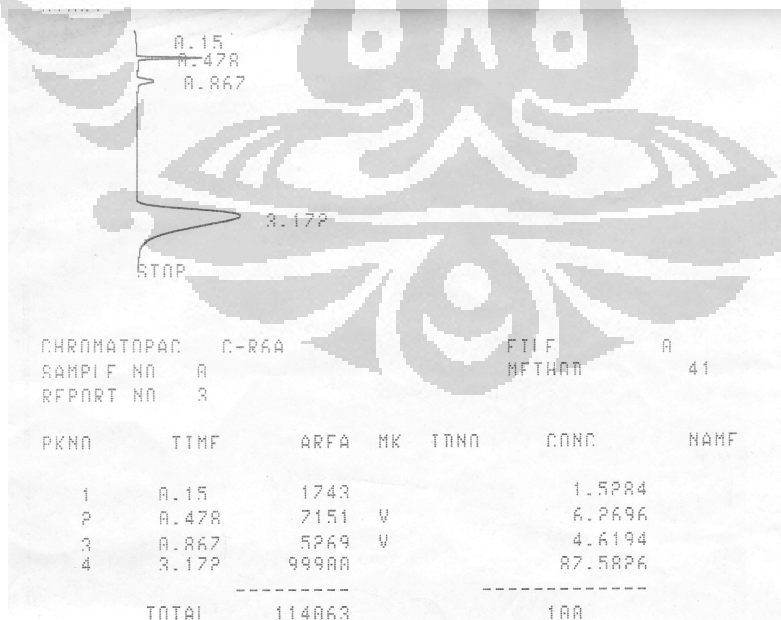
Efisiensi Faraday H₂ = 15,07 %

Lampiran 9. Kromatogram GC-TCD hasil elektrolisis CO₂

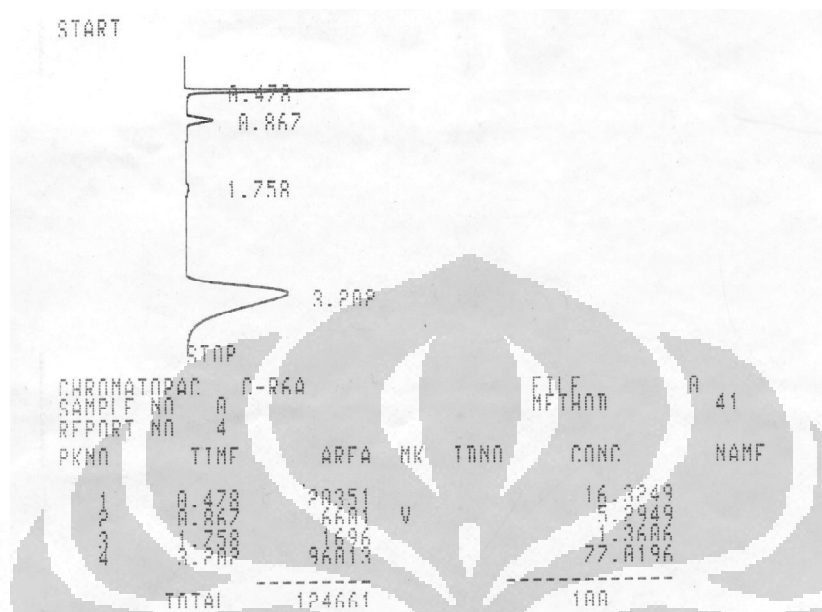
a. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 0,03 M



b. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 0,1 M



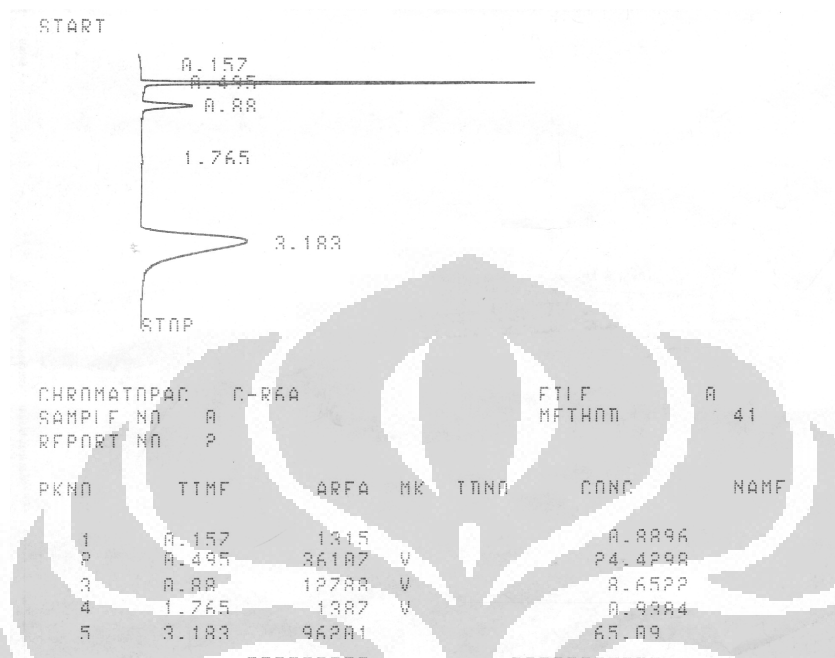
c. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 0,5 M



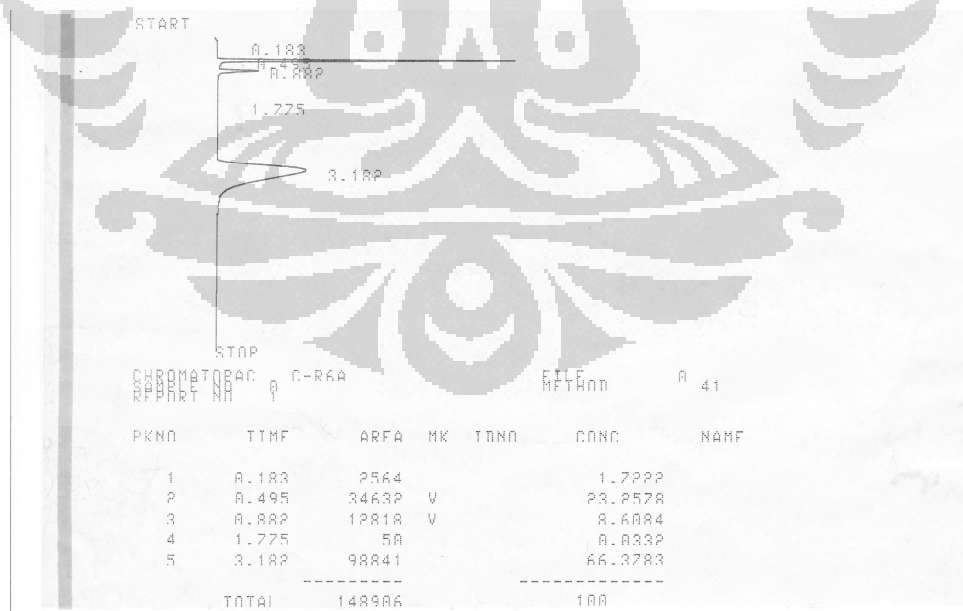
d. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 1M

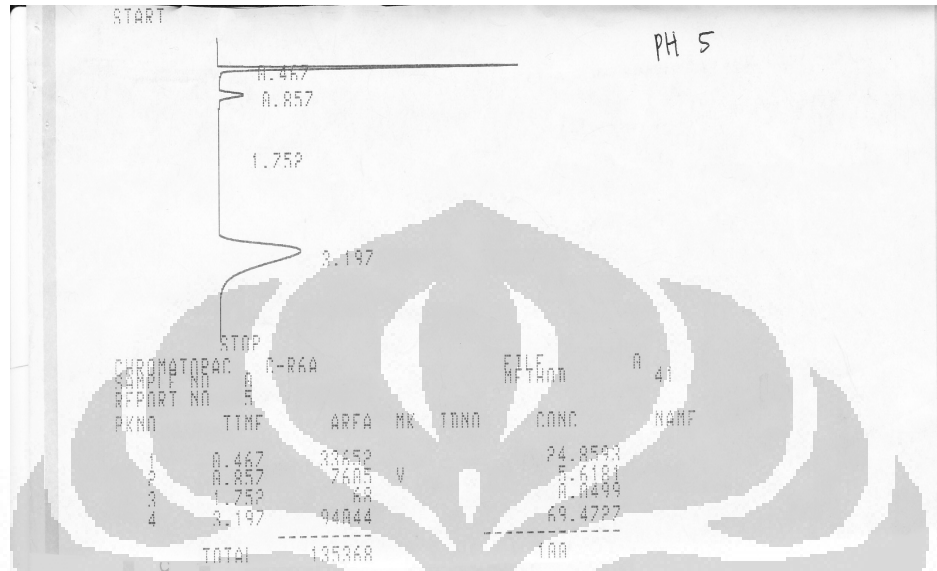
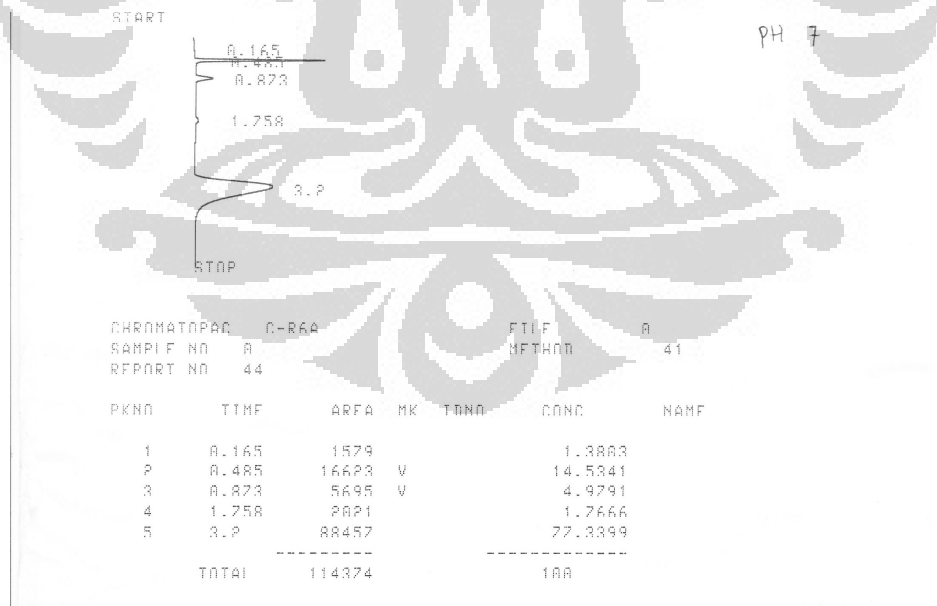


e. Pengujian elektrolisis CO_2 pada larutan NaHCO_3 1,3 M

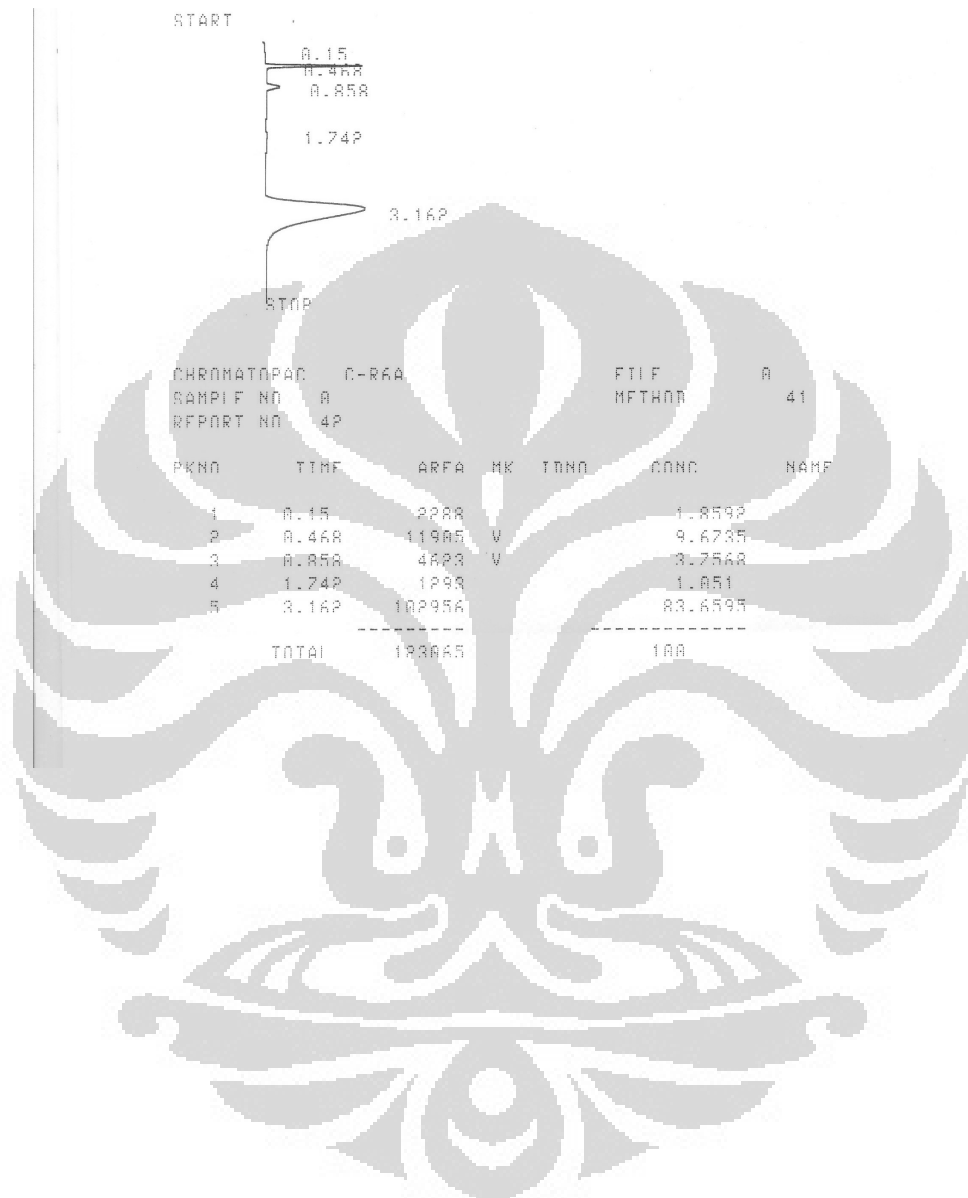


f. Pengujian elektrolisis CO_2 pada larutan Buffer posfat pH 3



g. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer posfat pH 5h. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer pH 7

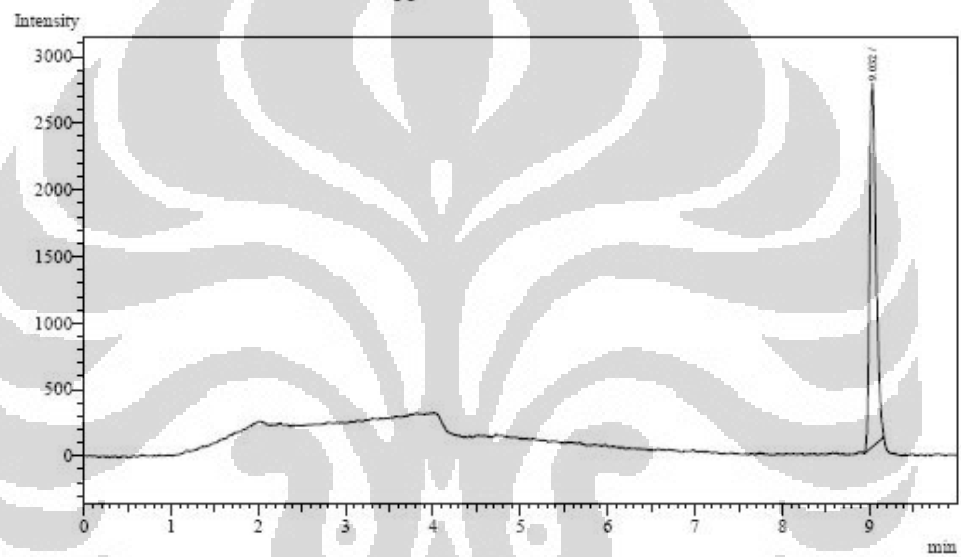
i. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer posfat pH 8



Lampiran 10. Kromatogram GC-FID hasil elektrolisis CO₂a. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 0,05 M

Analysis Date & Time : 11/29/2011 19:33:17
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel NaHCO₃ 0.05M
Sample ID : Sampel NaHCO₃ 0.05M
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab_AFILIAS\mahasiswa\lisa\291111\Sampel NaHCO₃ 0.05M.gcd
Method Name : C:\Lab_AFILIAS\cooling.gcm

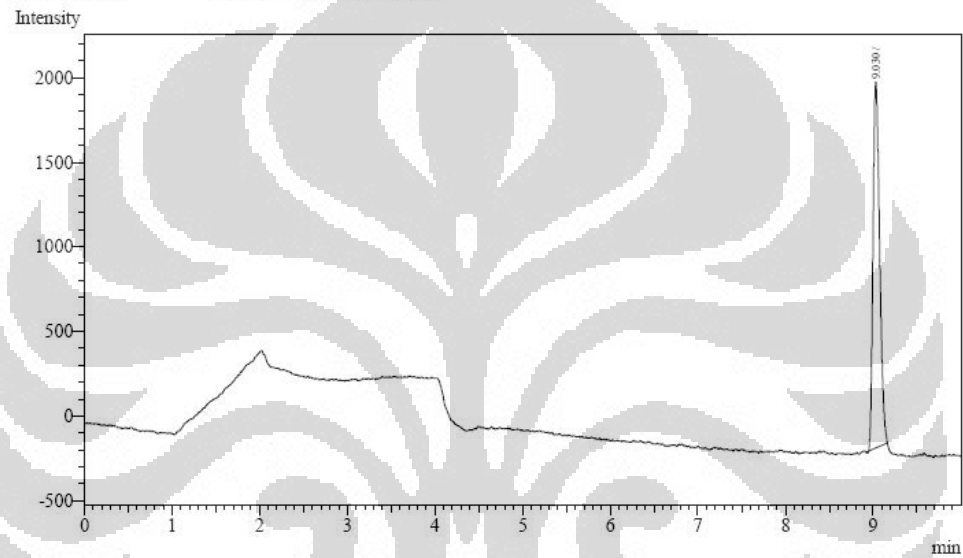


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	9.032	13895	2727	0.000				
Total		13895	2727					

b. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 0,1 M

Analysis Date & Time : 11/29/2011 19:20:36
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel NaHCO3 0.1M
Sample ID : Sampel NaHCO3 0.1M
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\291111\Sampel NaHCO3 0.1M.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm



Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	9.030	11335	2158	0.000				
Total		11335	2158					

c. Pengujian elektrolisis CO_2 pada larutan NaHCO_3 0,5 M

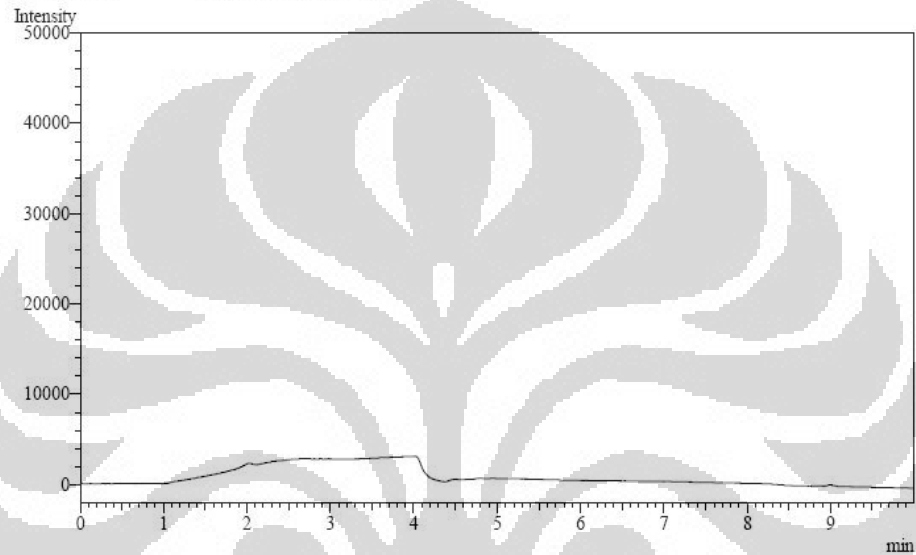
Analysis Date & Time : 11/23/2011 10:25:51
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel NaHCO_3 0.5 M
Sample ID : Sampel NaHCO_3 0.5 M
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :
Data Name : C:\Lab.AFILIASTmahasiswa\lisa\23-11-2011\Sampel NaHCO_3 0.5 M.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASTcooling.gcm



d. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 1 M

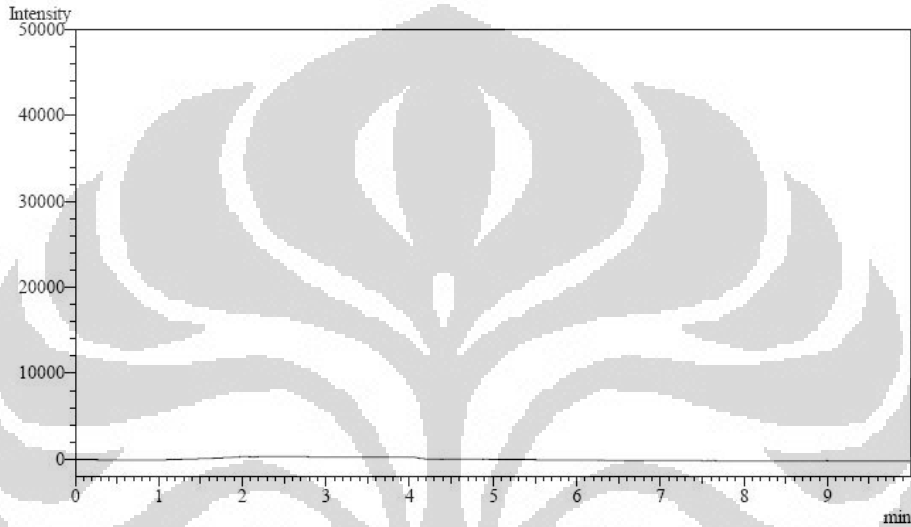
Analysis Date & Time : 11/23/2011 10:38:58
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel NaHCO3 1 M
Sample ID : Sampel NaHCO3 1M
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\23-11-2011\Sampel NaHCO3 1 M.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm



e. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan NaHCO₃ 1,3 M

Analysis Date & Time : 11/23/2011 10:51:57
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel NaHCO₃ 1.3 M
Sample ID : Sampel NaHCO₃ 1.3 M
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :
Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\23-11-2011\Sampel NaHCO₃ 1.3 M.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm



f. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer fosfat pH 3

Analysis Date & Time : 11/29/2011 17:26:00
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel Buffer Posfat pH3
Sample ID : Sampel Buffer Posfat pH3
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\291111\Sampel Buffer Posfat pH3.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm



g. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer fosfat pH 5

Analysis Date & Time : 11/29/2011 17:13:05
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel Buffer Posfat pH5
Sample ID : Sampel Buffer Posfat pH5
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\291111\Sampel Buffer Posfat pH5.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm



h. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer fosfat pH 7

Analysis Date & Time : 11/29/2011 17:38:25
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel Buffer Posfat pH7
Sample ID : Sampel Buffer Posfat pH7
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\291111\Sampel Buffer Posfat pH7.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm



i. Pengujian elektrolisis CO₂ pada larutan buffer fosfat pH 8

Analysis Date & Time : 11/29/2011 17:50:56
User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : Sampel Buffer Posfat pH8
Sample ID : Sampel Buffer Posfat pH8
Sample Type : Unknown
Injection Volume :
ISTD Amount :

Data Name : C:\Lab.AFILIASI\mahasiswa\lisa\291111\Sampel Buffer Posfat pH8.gcd
Method Name : C:\Lab.AFILIASI\cooling.gcm

