



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI KOMPARASI METANOL DAN GLISEROL SEBAGAI
ELEKTRON DONOR PADA PRODUKSI HIDROGEN
DENGAN MENGGUNAKAN DOPAN LOGAM Pt PADA
FOTOKATALIS BERBASIS TITANIA**

TESIS

HARYADI WIBOWO

0906657810

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM MAGISTER TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI KOMPARASI METANOL DAN GLISEROL SEBAGAI
ELEKTRON DONOR PADA PRODUKSI HIDROGEN
DENGAN MENGGUNAKAN DOPAN LOGAM Pt PADA
FOTOKATALIS BERBASIS TITANIA**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister

HARYADI WIBOWO

0906657810

FAKULTAS TEKNIK

PROGRAM MAGISTER TEKNIK KIMIA

DEPOK

JANUARI 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis yang berjudul “Studi Komparasi Metanol dan Gliserol sebagai Elektron Donor dalam Produksi Hidrogen Dengan Menggunakan Dopan Logam Pt Pada Fotokatalis Berbasis Titania” adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Haryadi Wibowo

NPM : 0906657810

Tanda Tangan : 

Tanggal : 24 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh:

Nama : Haryadi Wibowo
NPM : 0906657810
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Tesis : Studi Komparasi Metanol dan Gliserol sebagai Elektron Donor dalam Produksi Hidrogen Dengan Menggunakan Dopan Logam Pt Pada Fotokatalis Berbasis Titania

Untuk diujikan di hadapan Dewan Penguji sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

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

Penguji : Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng. (.....  ..)

Penguji : Dr. Ir. Setiadi, M.Eng. (.....  ..)

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

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 24 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang dengan ijinNya penulis dapat menyelesaikan pembuatan makalah tesis dengan judul **“Studi Komparasi Metanol dan Gliserol sebagai Elektron Donor Dalam Produksi Hidrogen Dengan Menggunakan Dopan Logam Pt Pada Fotokatalis Berbasis Titania”**. Secara khusus dan mendalam, penulis ingin pula mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Ir. Slamet, MT. yang selalu sabar dan bersedia meluangkan waktu, tenaga dan pikiran dalam membimbing dan mengarahkan penyelesaian makalah tesis ini. Pada kesempatan ini, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI;
2. Keluarga, terutama Ibuku – Yayah Suriah dan Istriku – Ninis Puspitasari, yang selalu mendukung dan memfasilitasi segala hal secara spiritual dan moral;
3. Wanizal dan Jajat Sudrajat sebagai penanggung jawab laboratorium yang selalu mendampingi selama penelitian;
4. Ibu Indar Kustiningsih yang telah banyak membantu dalam pengembangan wawasan secara teoritis dan teknis;
5. Rekan-rekan mahasiswa Magister Teknik Kimia angkatan 2008, 2009 dan 2010 yang dalam suka dan duka kuliah dilewati bersama.
6. Semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung.

Terima kasih atas dukungan dan bantuan yang telah diberikan. Semoga tulisan ini bermanfaat bagi pembaca dan memberikan manfaat bagi dunia pendidikan dan ilmu pengetahuan.

Depok, 24 Januari 2012

Haryadi Wibowo

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

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

Nama : Haryadi Wibowo
NPM : 0906657810
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Fakultas Teknik
Jenis Karya : Tesis

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 Komparasi Metanol dan Gliserol sebagai Elektron Donor Dalam Produksi Hidrogen Dengan Menggunakan Dopan Logam Pt Pada Fotokatalis Berbasis Titania”

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari 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 : 24 Januari 2012

Yang menyatakan



(Haryadi Wibowo)

ABSTRAK

Nama : Haryadi Wibowo
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Studi Komparasi Metanol dan Gliserol sebagai Elektron Donor
Dalam Produksi Hidrogen Dengan Menggunakan Dopan
Logam Pt Pada Fotokatalis Berbasis Titania

Produksi hidrogen dengan menggunakan metanol atau gliserol sebagai elektron donor pada fotokatalis TiO_2 , TiNT, Pt/ TiO_2 dan Pt/TiNT pada suhu reaksi dari 30 °C sampai dengan 70 °C telah diteliti. Metanol dan gliserol efektif sebagai elektron donor untuk produksi hidrogen secara fotokatalisis. Penggunaan metanol lebih unggul 10% dari gliserol pada semua katalis dalam total produksi hidrogen. Produksi hidrogen terbaik ditunjukkan oleh fotokatalis Pt(1%)/TiNT dengan metanol sebagai elektron donor, yaitu sebesar 2306 $\mu\text{mol/gcat}$, sementara total hidrogen dengan gliserol sebesar 2120 $\mu\text{mol/gcat}$. Penggunaan dopan Pt pada fotokatalis menghasilkan produksi hidrogen dua kali lebih besar dibandingkan dengan tanpa dopan.

Kata kunci: TiO_2 , hidrogen, *water splitting*, metanol, gliserol

ABSTRACT

Name : Haryadi Wibowo
Study Program: Chemical Engineering
Judul : Photocatalytic Comparison Study on Methanol and Glycerol
as Sacrificial Agent in Hydrogen Production on Titania Based
Photocatalyst With Pt Metal Support

Hydrogen production with methanol or glycerol as sacrificial agent using TiO_2 , TiO_2 Nanotubes, Pt/TiO_2 and Pt/TiO_2 Nanotubes photocatalysts at reaction temperature $30\text{ }^\circ\text{C}$ to $70\text{ }^\circ\text{C}$ have been investigated. Methanol and glycerol were effective for hydrogen production and the best result was methanol with $\text{Pt}(1\%)/\text{TiO}_2$ that have $2306\text{ }\mu\text{mol/gcat}$, meanwhile with glycerol only produce $2120\text{ }\mu\text{mol/gcat}$. The other photocatalyst also have the same pattern, which methanol give 10% higher result on total hydrogen production. Catalyst with Pt give twice higher hydrogen production rather than with no Pt.

Kata kunci: TiO_2 , hydrogen, water splitting, methanol, glycerol

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	I
HALAMAN JUDUL.....	II
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	II
HALAMAN PENGESAHAN.....	III
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	V
ABSTRAK.....	VI
ABSTRACT.....	VII
DAFTAR ISI.....	VIII
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 LATAR BELAKANG MASALAH	1
1.2 PERUMUSAN MASALAH	3
1.3 TUJUAN PENELITIAN.....	3
1.4 RUANG LINGKUP PENELITIAN	4
1.5 SISTEMATIKA PENULISAN.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 PRODUKSI HIDROGEN SECARA FOTOKATALISIS.....	5
2.2 METANOL SEBAGAI ELEKTRON DONOR	9
2.3 GLISEROL SEBAGAI ELEKTRON DONOR	13
2.4 LAJU REAKSI WATER SPLITTING	16
2.4.1 Luas permukaan sentuh.....	16
2.4.2 Suhu Reaksi	17
2.4.3 Konsentrasi fotokatalis.....	18
2.4.4 Efek derajat keasaman (pH).....	19
2.4.5 Pengaruh Hole Scavenger dan Elektron Scavenger	20
2.4.6 Pengaruh Radiant Flux	21
2.5 DIFUSI.....	21
2.5.1 Pengaruh Difusi Eksternal pada Laju Reaksi.....	22
2.5.2 Pengaruh Difusi Internal pada Laju Reaksi.....	24
BAB 3 METODELOGI PENELITIAN.....	26
3.1. DIAGRAM ALIR PENELITIAN	26
3.2 PERALATAN PENELITIAN.....	26
3.2.1 Peralatan sintesis katalis.....	27
3.2.2 Peralatan Uji Produktifitas Fotokatalis	27
3.3 BAHAN PENELITIAN.....	27
3.3.1. Bahan sintesis fotokatalis.....	27

3.3.2. Bahan Uji Produktifitas	28
3.4. PROSEDUR SINTESIS FOTOKATALIS	28
3.4.2 Prosedur pembuatan fotokatalis TiO ₂ nanotube.....	29
3.4.3 Prosedur pembuatan fotokatalis Pt/TiO ₂ nanotube.....	30
3.4.4 Percobaan Pendahuluan	30
3.5 UJI PRODUKTIFITAS FOTOKATALIS	31
3.6 RANCANGAN PERCOBAAN	32
3.7 VARIABEL PENELITIAN.....	32
3.7.1 Variabel bebas.....	32
3.7.2 Variabel Terikat	32
3.7.3 Variabel Tetap	33
3.8 TEKNIK PENGAMBILAN DATA	33
3.9 TEKNIK PENGOLAHAN DATA	33
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1 UJI PRODUKTIFITAS.....	35
4.1.1 TiO ₂ - Gliserol	35
4.1.2 TiO ₂ - Metanol	37
4.1.3 Pt/ TiO ₂ - Gliserol.....	39
4.1.4 Pt/ TiO ₂ - Metanol	43
4.1.5 TiO ₂ nanotube - Metanol	46
4.1.6 TiO ₂ nanotube - Gliserol.....	49
4.1.7 Pt/TiO ₂ nanotube - Metanol	50
4.1.8 Pt/TiO ₂ nanotube - Gliserol.....	53
4.2 PRODUKSI HIDROGEN KESELURUHAN.....	56
4.2.1 Perbandingan Elektron donor pada Produksi Hidrogen	57
4.2.2 Pengaruh Penggunaan Dopan Pt pada Produksi Hidrogen	61
4.3 SCALE UP PRODUKSI HIDROGEN	63
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	65
DAFTAR PUSTAKA	67
LAMPIRAN.....	71

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Reaksi Untuk Fotokatalis Semokonduktor.....	6
Gambar 2.2	Mekanisme Fotokatalitik <i>Water splitting</i> pada TiO ₂	8
Gambar 2.3	Mekanisme Reaksi Produksi Hidrogen dari Sistem Metanol-Air....	10
Gambar 2.4	Daerah Difusi Eksternal dan Daerah Reaksi Kimia.....	23
Gambar 2.5	Daerah Difusi Internal dan Daerah Reaksi Kimia.....	25
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian	26
Gambar 3.2	Diagram Alir Sintesis M-TiO ₂ dengan metode PAD.....	28
Gambar 3.3	Diagram Alir Sintesis TiO ₂ <i>nanotube</i>	29
Gambar 3.4	Fotoreaktor yang <i>online</i> dengan GC dan data akuisisi.....	31
Gambar 4.1	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem TiO ₂ gliserol.....	36
Gambar 4.2	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem TiO ₂ metanol.....	38
Gambar 4.3	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem Pt/TiO ₂ gliserol.....	40
Gambar 4.4	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem Pt/TiO ₂ metanol.....	44
Gambar 4.5	Mekanisme Fotokatalitik pada permukaan Semikonduktor TiO ₂ dengan dopan Pt.....	46
Gambar 4.6	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem TINT metanol.....	47
Gambar 4.7	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem TINT gliserol.....	49
Gambar 4.8	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem Pt/TiNT metanol.....	51
Gambar 4.9	Pengaruh Suhu Terhadap Produksi Hidrogen untuk Sistem Pt/TiNT gliserol.....	54
Gambar 4.10	Total Produksi Hidrogen.....	57
Gambar 4.11	Pengaruh Elektron Donor pada Katalis TiO ₂	58
Gambar 4.12	Pengaruh Elektron Donor pada Katalis Pt/TiO ₂	58
Gambar 4.13	Pengaruh Elektron Donor pada Katalis TiNT.....	58
Gambar 4.14	Pengaruh Elektron Donor pada Katalis Pt/TiNT.....	59
Gambar 4.15	Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiO ₂ – Metanol dalam Produksi H ₂	61
Gambar 4.16	Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiO ₂ – Gliserol dalam Produksi H ₂	61
Gambar 4.17	Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiNT-Metanol dalam Produksi H ₂	62
Gambar 4.18	Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiNT-Gliserol dalam Produksi H ₂	62

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Total Produksi Hidrogen Untuk TiO ₂ Gliserol.....	37
Tabel 4.2 Total Produksi Hidrogen Untuk TiO ₂ Metanol	39
Tabel 4.3 Total Produksi Hidrogen Untuk Pt/TiO ₂ Gliserol.....	41
Tabel 4.4 Total Produksi Hidrogen Untuk Pt/TiO ₂ Metanol.....	45
Tabel 4.5 Total Produksi Hidrogen Untuk TiNT Metanol.....	47
Tabel 4.6 Perbandingan Produksi Hidrogen Total antara TiO ₂ metanol dan TiNT Metanol.....	48
Tabel 4.7 Perbandingan Produksi Hidrogen Total antara TiO ₂ gliserol dan TiNT gliserol.....	50
Tabel 4.8 Total Produksi Hidrogen untuk Pt/TiNT metanol.....	52
Tabel 4.9 Perbandingan Produksi Hidrogen Total antara Pt/TiO ₂ metanol dan Pt/TiNT metanol.....	53
Tabel 4.10 Total Produksi Hidrogen untuk Pt/TiO ₂ nanotube Gliserol.....	55
Tabel 4.11 Perbandingan Produksi H ₂ Total antara Pt/TiNT dan Pt/TiO ₂	55
Tabel 4.12 Hasil Uji produktifitas Fotokatalis.....	56

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Dalam kurun waktu sepuluh tahun terakhir, dunia dikhawatirkan dengan persediaan bahan bakar yang makin hari makin menipis jumlahnya. Hal tersebut ditandai dengan melonjaknya harga minyak dunia. Kejadian ini tercatat dengan harga minyak dunia yang mencapai puncaknya yaitu mencapai \$ 135 per barel pada Minggu 7 April 2011 (www.oil-price.net). Kekhawatiran menipisnya bahan bakar telah muncul sejak era 1970-an dan hingga kini masih menjadi sebuah pokok pemikiran untuk mencari energi alternatif baru untuk menggantikan bahan bakar berbasis fosil.

Salah satu energi alternatif untuk mengatasi krisis energi ini adalah hidrogen. Hidrogen merupakan bahan bakar yang ideal pengganti bahan bakar berbasis fosil karena dapat berasal dari sumber yang terbarukan seperti air. Selain itu, penggunaan hidrogen sebagai bahan bakar dapat mengurangi pencemaran lingkungan karena hidrogen merupakan bahan bakar yang bersih, dimana proses dan hasil akhir pembakaran hidrogen tidak menghasilkan polusi (Kitano, 2007).

Teknologi alternatif untuk memproduksi hidrogen yang potensial untuk dikembangkan adalah fotokatalisis. Dalam proses fotokatalisis, digunakan bahan semikonduktor sebagai katalisnya dan TiO_2 sebagai salah satunya, memiliki banyak keunggulan untuk digunakan dalam fotokatalisis *water-splitting* produksi hidrogen (Radecka, 2007) yaitu posisi pita konduksi yang lebih negatif (- 0.2 eV) dari posisi potensial reduksi air (0 eV) dan posisi pita valensi yang lebih positif (+3.0 eV) dari posisi potensial oksidasi air (+1.23 eV) agar dapat terjadi pembentukan hidrogen dan oksigen dari air (Ni, 2007).

Salah satu kekurangan yang masih dimiliki pada semikonduktor murni seperti TiO_2 yaitu produksi hidrogen yang masih sangat rendah. Hal itu disebabkan oleh adanya proses rekombinasi antara elektron-*hole* dan reaksi balik antara H_2 dan O_2 . Proses tersebut terjadi dengan sangat cepat sehingga menurunkan kuantitas produksi hidrogen dari air (Galinska, 2005; Ni, 2007).

Untuk menghambat kedua proses yang tidak diinginkan tersebut, elektron donor dapat digunakan untuk membantu meminimalisir proses rekombinasi dan reaksi balik yang terjadi. Elektron donor yang cukup potensial untuk digunakan adalah metanol dan gliserol. Hal itu dapat terjadi karena metanol dan gliserol memiliki energi Gibbs produksi hidrogen yang lebih rendah dari *water splitting* ($G = 228,64$ kJ/mol). Metanol yang bereaksi dengan hole menjadi Formaldehid dan kemudian menjadi hidrogen memiliki energi Gibbs sebesar $-95,8$ kJ/mol, sementara gliserol sebesar $-48,73$ kJ/mol. Selain itu, entalpi reaksi pembentukan hidrogen dari metanol ($H = +64,1$ kJ/mol) dan gliserol ($H = +127,67$ kJ/mol) memiliki nilai positif yang lebih rendah dari *water splitting* ($H = +238,41$ kJ/mol) sehingga pembentukan hidrogen dari metanol dan gliserol membutuhkan energi yang lebih rendah jika dibandingkan dari air (Lin, 2009; Afrozi, 2010).

Pengaruh metanol sebagai elektron donor dapat dilihat pada publikasi yang dirilis oleh Galinska *et al.* (2005). Dalam publikasinya dibandingkan produksi hidrogen dengan tanpa elektron donor dan dengan menggunakan beberapa elektron donor yaitu I^- , IO_3^- , Na_2S , metanol. Pada eksperimen tersebut, metanol memberikan produksi hidrogen terbesar diantara lainnya, sementara eksperimen tanpa menggunakan elektron donor tidak menghasilkan produk hidrogen. Sun *et al.* (2007) juga melaporkan metanol diantara jenis senyawa organik lainnya.

Peneliti yang meneliti gliserol sebagai elektron donor adalah Li *et al.* (2009). Gliserol memiliki daya tarik untuk digunakan karena merupakan polutan organik yang banyak dihasilkan dalam beberapa industri seperti industri pembuatan sabun, farmasi dan biodiesel. Dalam produksi biodiesel, dihasilkan gliserol sebesar 10% berat dari setiap kuantitas biodiesel yang diproduksi (Daskalaki, 2008).

Faktor lainnya yang perlu diperhatikan untuk meningkatkan produksi hidrogen selain penggunaan elektron donor adalah penggunaan dopan pada fotokatalis dan pengaruh suhu reaksi. Penggunaan dopan logam Pt terbukti dapat menangkap elektron yang dihasilkan sehingga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Bamweda, 2001; Ikuma, 2007; Yi, 2008). Hal tersebut disebabkan karena logam Pt memiliki keelektronegatifan yang lebih besar daripada logam Ti sehingga elektron yang dihasilkan dari proses eksitasi akan tertarik ke arah logam

Pt. Dengan demikian dapat meminimalisir proses rekombinasi. Pengaruh suhu reaksi juga merupakan faktor yang dapat meningkatkan produksi hidrogen (Abe, 2003; Sun, 2007). Sesuai dengan persamaan Arrhenius, semakin tinggi suhu reaksi, maka konstanta laju reaksi akan semakin meningkat (Fogler, 2005). Suhu reaksi diatas 70°C akan semakin meningkatkan produksi hidrogen akan tetapi membawa kepada reaksi steam reforming (Daskalaki, 2008).

Dengan berbagai hal yang menjadi latar belakang seperti disebutkan sebelumnya, maka dalam penelitian ini akan dilakukan uji produktifitas fotokatalis TiO₂ P25, Pt(1%)/TiO₂, TNT, dan Pt(1%)/TNT dengan menggunakan elektron donor metanol atau gliserol pada rentang suhu 30-70°C. Uji produktifitas ini dilakukan untuk melihat pengaruh elektron donor pada penggunaan dopan dan perubahan morfologi fotokatalis terhadap produksi hidrogen. Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat menjadi tolak ukur pertimbangan untuk pengembangan proses selanjutnya.

1.2 Perumusan Masalah

Produksi hidrogen secara fotokatalisis dari air dengan menggunakan fotokatalis TiO₂ masih memiliki produksi yang rendah. Penyebab utama karena masih besarnya rekombinasi antara elektron dan *hole* yang terbentuk. Solusi untuk meminimalisir proses tersebut adalah dengan menggunakan elektron donor pada aspek larutannya dan menggunakan dopan logam pada aspek fotokatalisnya. Aspek lainnya yang juga diperhatikan adalah suhu reaksi.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini diantaranya adalah :

- Mendapatkan elektron donor yang memiliki performa paling baik dalam produksi hidrogen.
- Mendapatkan perbandingan kinerja produksi hidrogen antara kedua elektron donor.
- Mendapatkan perbandingan kinerja produksi hidrogen antara katalis dengan dopan Pt dan tanpa dopan.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini memiliki ruang lingkup sebagai berikut:

1. Fotokatalis dasar yang akan digunakan adalah TiO_2 Degussa P-25
2. Dopan logam yang digunakan adalah Platina dengan prekursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Sumber bahan baku untuk produksi hidrogen adalah air, dengan elektron donor adalah gliserol atau metanol yang akan direaksikan dengan fotokatalis TiO_2 P25, Pt/TiO_2 , TiO_2 *nanotube*, dan Pt/TiO_2 *nanotube* dengan menggunakan *Black Light Lamp*.
4. Hasil reaksi hanya diukur produksi hidrogennya saja, karena keterbatasan alat GC (*Gas Chromatography*).

1.5 Sistematika Penulisan

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

BAB I: PENDAHULUAN

Bab ini berisi latar belakang penelitian, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, serta sistematika penulisan.

BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tentang tinjauan pustaka prinsip dasar fotokatalisis metanol, gliserol, laju reaksi dan difusi.

BAB III: METODE PENELITIAN

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

BAB IV: HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi tentang hasil dan pembahasan dari penelitian yang berupa uraian dan analisa terhadap data eksperimen.

BAB V: KESIMPULAN DAN SARAN

Bab ini berisi kesimpulan dan saran atas penelitian yang telah dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab ini, akan diuraikan tinjauan pustaka mengenai hal yang berkaitan dengan penelitian ini, seperti produksi hidrogen secara fotokatalisis, metanol, gliserol, dan faktor yang mempengaruhi laju reaksi *water splitting*.

2.1 Produksi Hidrogen Secara Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan suatu kombinasi proses antara proses fotokimia dan katalisis. Yang dimaksud dengan fotokimia adalah suatu proses sintesis atau transformasi secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicunya. Sedangkan katalis adalah substansi yang dapat mempercepat laju reaksi tanpa ikut bereaksi secara keseluruhan. Katalis dalam proses ini disebut sebagai fotokatalis karena memiliki kemampuan dalam menyerap energi foton. Suatu bahan dapat dijadikan fotokatalis jika memiliki daerah energi kosong yang disebut celah pita energi (*energy bandgap*). Dari pengertian tersebut dapat disimpulkan fotokatalisis adalah suatu proses sintesis secara kimiawi dengan melibatkan cahaya sebagai pemicu dan katalis sebagai pemercepat proses transformasi tersebut (Linsebigler, 1995).

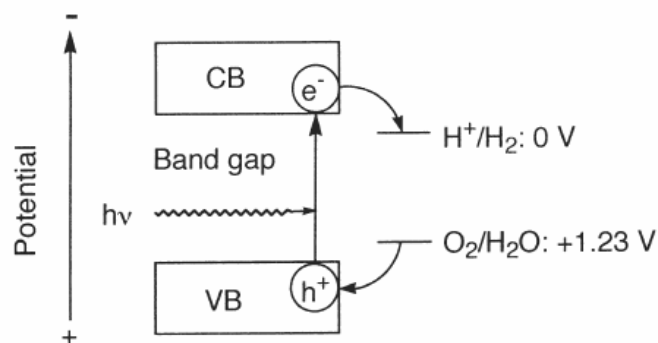
Reaksi fotokatalitik dalam tahapan mekanismenya sama dengan reaksi katalitik konvensional. Hanya saja dalam reaksi fotokatalitik, aktivasi katalis berupa aktivasi oleh foton, berbeda dengan reaksi katalitik jenis konvensional dengan aktivasi katalis dilakukan secara termal.

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

Pada proses fotokatalitik heterogen ini, semikonduktor yang digunakan adalah bahan semikonduktor tipe *chalconide* (oksida : TiO_2 , ZnO , ZrO , CeO_2 atau sulfida: ZnS , CdS). Semikonduktor dapat dimanfaatkan sebagai fotokatalis karena memiliki daerah energi yang kosong (*void energy region*) yang disebut celah pita energi (*energy band gap*), yang terletak diantara batas pita konduksi dan pita valensi yang tidak menyediakan tingkat-tingkat energi untuk mempromosikan rekombinasi elektron dan *hole* yang diproduksi oleh suatu fotoaktivasi dalam semikonduktor tersebut (Linsebigler, 1995).

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

Energi pita valensi dan pita konduksi semikonduktor akan mengontrol kemampuan transfer muatan yang diinduksi radiasi pada molekul teradsorpsi pada permukaan semikonduktor. Molekul penerima muatan (akseptor) harus memiliki tingkat potensial yang lebih positif (terletak lebih di bawah pada kurva energi potensial) daripada tingkat energi potensial pita konduksi semikonduktor. Sedangkan untuk molekul donor muatan harus memiliki tingkat potensial yang lebih negatif (lebih atas pada kurva energi potensial) daripada tingkat potensial pita valensi semikonduktor tersebut (Ni, 2005). Ilustrasi hal ini dapat dilihat pada gambar 2.1.



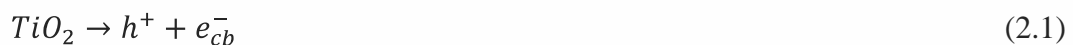
Gambar 2.1 Skema Reaksi untuk katalis semikonduktor (Kudo, 2003)

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

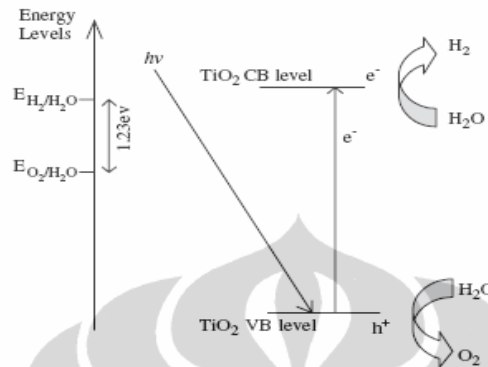
Fotokatalis TiO_2 merupakan salah satu semikonduktor yang memiliki berbagai keunggulan, terutama untuk aplikasi produksi hidrogen. Keunggulan TiO_2 antara lain, memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam, dan harga yang relatif murah. Disamping itu,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

Untuk produksi hidrogen secara fotokatalisis, level pita konduksi harus lebih negatif dari level produksi hidrogen (E_{H_2/H_2O}) di mana pita valensi harus lebih positif dari level oksidasi air (E_{O_2/H_2O}) untuk produksi oksigen yang efisien dari air melalui fotokatalisis (Ni, 2007).

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



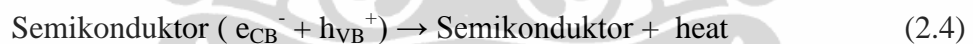
Mekanisme *water splitting* dari fotokatalis TiO₂ diilustrasikan pada gambar 2.2 (Ni, 2007):



Gambar 2.2 Mekanisme Fotokatalitik *Water splitting* Pada TiO₂ (Ni, 2007).

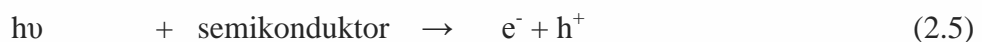
Ada beberapa kemungkinan yang terjadi pada pada pasangan *elektron-hole*, yaitu:

1. Sebagian pasangan berekombinasi dalam partikel (*volume recombination*).
2. Pasangan *elektron-hole* berekombinasi di permukaan (*surface recombination*) atau pada *bulk* partikel hanya dalam waktu beberapa *nanosecon* (energi hilang sebagai panas). Reaksi rekombinasi pasangan elektron-*hole* dapat dituliskan sebagai berikut:



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

Fenomena ini mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut:



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

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

Salah satu kekurangan yang masih dimiliki pada semikonduktor murni seperti TiO_2 yaitu produksi hidrogen yang masih sangat rendah. Hal itu disebabkan oleh adanya proses rekombinasi antara elektron-*hole* dan reaksi balik antara H_2 dan O_2 . Proses tersebut terjadi dengan sangat cepat sehingga menurunkan kuantitas produksi hidrogen dari air (Galinska, 2005; Ni, 2007).

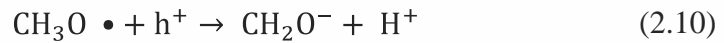
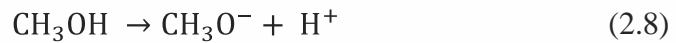
Untuk menghambat kedua proses yang tidak diinginkan tersebut, elektron donor dapat digunakan untuk membantu meminimalisir proses rekombinasi dan reaksi balik yang terjadi. Elektron donor yang digunakan dalam eksperimen ini adalah metanol dan gliserol.

2.2 Metanol Sebagai Elektron Donor

Metanol, juga dikenal sebagai metil alkohol, *wood alcohol* atau spiritus, adalah senyawa kimia dengan rumus kimia CH_3OH . Ia merupakan bentuk alkohol paling sederhana dengan titik didih $64,7^\circ C$. Pada kondisi atmosfer, berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas (berbau lebih ringan daripada etanol). Ia digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai bahan additif bagi etanol industry.

Kehadiran metanol dalam proses fotokatalisis berfungsi sebagai elektron donor yang memberikan elektronnya agar dikonsumsi oleh *hole* dari semikonduktor. Banyak publikasi ilmiah yang membahas mengenai metanol dalam aplikasi *water splitting*. Beberapa diantaranya adalah Choi *et al* (2007), Chen *et al* (2007), dan Lin *et al* (2009). Dalam publikasi tersebut digunakan

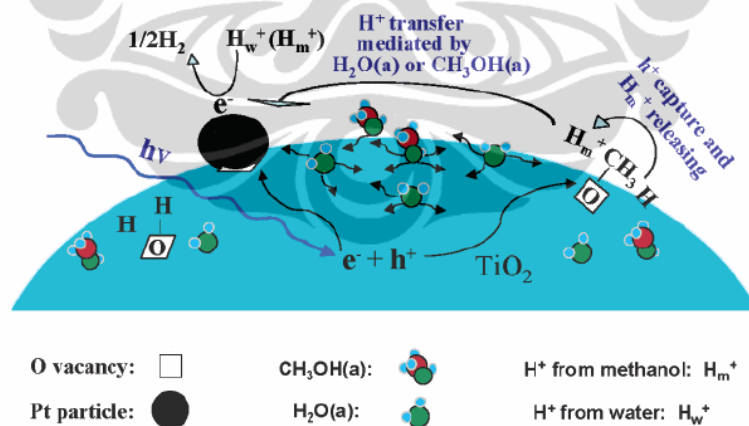
metanol sebagai elektron donor, yang mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut (Chen, 2007):



.....



Dari reaksi diatas dapat dilihat bahwa metanol akan terdekomposisi menjadi CH_3O^- dan H^+ didalam air. Ion CH_3O^- ini akan bereaksi dengan *hole* yang dihasilkan dari tereksitasinya elektron pada semikonduktor dan akan menghasilkan suatu metoksi radikal. Metoksi radikal ini akan bereaksi kembali dengan *hole* dan akan menghasilkan senyawa CH_2O^- . Proses ini akan terus berlanjut hingga atom hidrogen yang terikat pada karbon terlepas semua menjadi hidrogen. Semua ion hidrogen-hidrogen yang dihasilkan tersebut akan bereaksi dengan elektron hasil eksitasi pada semikonduktor sehingga menghasilkan gas hidrogen. Untuk mekanisme reaksinya, Chen *et al.*(2007) menggambarkan seperti gambar 2.3 dibawah ini.



Gambar 2.3 Mekanisme reaksi Produksi Hidrogen dari Sistem Metanol-Air (Chen, 2007)

Pada gambar diatas dapat dilihat reaksi produksi hidrogen terjadi pada partikel Pt, sedangkan reaksi konsumsi *hole* berada pada senyawa turunan adsorbat metanol. Pada partikel Pt terjadi reaksi seperti persamaan 2.30. Reaksi akan terjadi pada partikel Pt karena mayoritas elektron yang tereksitasi akan tertarik ke permukaan

partikel Pt. Daya tarik tersebut karena Pt memiliki elektronegativitas yang lebih besar dari logam Ti sehingga elektron yang tereksitasi dapat tertarik ke permukaan partikel Pt.

Turunan-turunan metanol akan langsung dioksidasi oleh *hole* dan melepaskan H^+ (persamaan 2.29). Diasumsikan bahwa $H_2O(a)$ adalah senyawa yang menerima proton yang dilepaskan dari metanol (H_m^+) untuk membentuk $H_2H_mO^+(a)$ yang kemudian berdifusi ke permukaan dan berganti proton dengan cepat dengan senyawa $H_2O(a)$ lainnya untuk membentuk H_3O^+ . Ketika H_3O^+ berada dipermukaan Pt, proton tersebut dibebaskan menjadi H_w^+ yang nantinya akan bereaksi juga dengan elektron membentuk H_2 . $CH_3OH(a)$ dapat juga berperan sebagai perantara proton sebagaimana $H_2O(a)$ bereaksi.

Dalam publikasi lainnya yang dirilis oleh Sun *et al.*(2007) menyebutkan dalam penelitiannya disimpulkan bahwa produksi hidrogen dengan menggunakan variasi elektron donor dengan variable lainnya dibuat sama dihasilkan bahwa metanol menunjukkan hasil yang paling baik. Secara lengkapnya urutan elektron donor dari produktifitas hidrogen yang tertinggi menurut publikasi tersebut adalah metanol, etanol, glycol, glycerine, acetaldehyde, acetic acid. Untuk sesama senyawa alkohol, metanol memiliki produktifitas hidrogen yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan etanol. Hal tersebut dikarenakan untuk volume yang sama, molekul hidrogen yang terdapat dalam struktur metanol lebih banyak. Dalam publikasi lainnya yang dirilis oleh Hisatomi *et al.*(2009), dibandingkan antara beberapa elektron donor diantaranya adalah metanol, etanol dan ion Ag^+ . Hasil yang didapatkan pada eksperimen menunjukkan metanol memiliki produksi hidrogen yang lebih tinggi diantara elektron donor lainnya.

Penggunaan metanol sebagai elektron donor juga dapat ditemui pada beberapa publikasi diantaranya adalah Jeon *et al.*(2007). Dalam publikasinya, mekanisme produksi hidrogen dengan menggunakan metanol sebagai elektron donor adalah sebagai berikut:



Sehingga reaksi keseluruhan produksi hidrogen dengan menggunakan metanol adalah $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[hv]{\text{Photocatalyst}} \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. (2.16)

Penggunaan metanol sebagai elektron donor dapat juga ditemukan pada publikasi Yi *et al.*(2008). Dalam publikasi tersebut, dibandingkan beberapa elektron donor seperti CH_3OH , CH_2O , Na_2S , Γ and IO_3^- . Dari keempat elektron donor tersebut, metanol merupakan elektron donor terbaik untuk produksi hidrogen. Studi lebih lanjut untuk menentukan *loading* optimal metanol yang perlu digunakan dalam reaksi *water splitting* menemukan bahwa *loading* metanol optimum berada pada 10% volume sistem. Masih dalam publikasi yang sama, mekanisme produksi hidrogen dengan menggunakan metanol sebagai elektron donor adalah sebagai berikut :



Menurut reaksi diatas, CO_2 yang dihasilkan pada reaksi tersebut akan berkontribusi pada naiknya derajat keasaman pada sistem reaksi, dalam publikasi ini menurunkan pH sistem dari 6.5 menjadi 5.0. Hal tersebut menunjukkan adanya konsumsi metanol selama foto reaksi.

Publikasi lainnya yang juga mempelajari metanol sebagai elektron donor adalah Galinska *et al.* (2004). Dalam publikasinya, mereka membandingkan lima elektron donor yaitu Γ , IO_3^- , Na_2S , EDTA, dan metanol. Hasil terbaik didapatkan oleh metanol. Sedangkan hasil tanpa menggunakan elektron donor tidak menghasilkan hidrogen sama sekali.

Publikasi lainnya yang juga meneliti metanol sebagai elektron donor adalah Lin *et al.*(2008). Dalam publikasinya tersebut, dibandingkan antara tiga jenis alkohol yaitu metanol, etanol dan propanol. Hasil eksperimen mendapatkan produksi hidrogen menurun dengan semakin meningkatnya angka karbon pada alkohol. Urutan produksi hidrogen dari yang terkecil hingga yang terbesar adalah propanol, etanol dan metanol. Hal tersebut diakibatkan oleh ikatan antara karbon dengan karbon lebih kuat jika dibandingkan dengan karbon dengan alkohol.

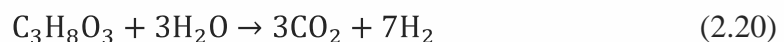
2.3 Gliserol Sebagai Elektron Donor

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

Gliserol merupakan produk samping dari produksi biodiesel. Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar terbarukan yang dapat diproduksi dari berbagai sumber minyak nabati (CPO, minyak jarak, dll), dan telah diimplementasikan secara luas di seluruh dunia (Daskalaki, 2008). Dalam setiap produksi biodiesel, dihasilkan gliserol sebesar 10% berat. Seiring dengan perkembangan industri biodiesel, maka jumlah gliserol yang terproduksi juga ikut meningkat, sehingga pasokan gliserol akan berlimpah membanjiri pasar dunia. Sementara itu kebutuhan gliserol di seluruh dunia sangat terbatas, akibatnya harga gliserol terus merosot dan cenderung akan menjadi limbah pabrik biodiesel yang akan menambah beban biaya produksi biodiesel (Daskalaki, 2008). Dalam publikasi lainnya, Luo *et al.* (2009) juga menemukan *loading* optimum untuk penggunaan gliserol sebagai elektron donor sebesar 10%.

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

Adapun reaksi yang terjadi adalah:



Pada reaksi diatas, rasio teoritis hidrogen dengan karbon dioksida seharusnya berada pada nilai 2,33. Akan tetapi, nilai secara aktualnya dapat lebih dari itu. Hal ini dikarenakan kemampuan karbon dioksida untuk larut dalam air cukup tinggi ($1,45\text{g/L H}_2\text{O}$). Hal itu dapat dibuktikan dari perubahan nilai pH larutan yang cenderung semakin asam (Luo, 2009).

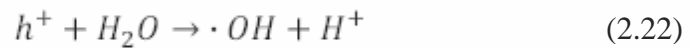
Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Daskalaki pada suhu 40°C, adanya gliserol yang turut menjadi reagen meningkatkan produksi hidrogen serta mempercepat laju reaksi, jika dibandingkan dengan reaksi *water splitting* biasa. Bereaksinya gliserol menghasilkan hidrogen ini disebabkan oleh adanya gugus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

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

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

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

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



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

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



2. Senyawa intermediet tersebut akan bereaksi dengan air membentuk $CH_2OHCHOHCH(OH)_2$ dan $H\cdot$ sehingga terbentuk hidrogen.



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



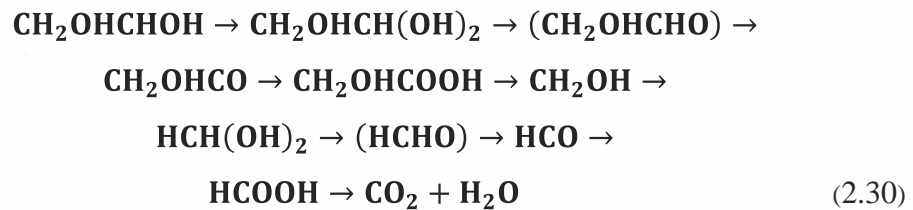
4. Radikal $\cdot OH$ dapat bereaksi terus menerus dengan aldehid yang terbentuk.



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



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



2.4 Laju Reaksi *Water splitting*

Aspek kinetika *water splitting* berkaitan dengan kecepatan reaksi pembentukan hidrogen dari air. Namun dalam kaitannya dengan kecepatan pembentukan hidrogen yang diinginkan, terdapat hal-hal yang sangat mempengaruhi aspek ini di antaranya adalah (Ni, 2007):

- Proses rekombinasi pasangan elektron-*hole* : elektron pada pita konduksi dapat berekombinasi dengan *hole* yang ada di pita valensi dengan sangat cepat dan melepaskan energi dalam bentuk panas yang tidak produktif.
- Reaksi balik yang terjadi dengan sangat cepat: dekomposisi air menjadi hidrogen dan oksigen merupakan proses yang meningkatkan energi, sehingga reaksi balik dari hidrogen dan oksigen menjadi air terjadi dengan sangat mudah.
- Ketidakmampuan untuk mengakomodir sinar tampak dari bahan semikonduktor dikarenakan oleh *Band Gap* yang besar.
- Kondisi operasi pada fotoreaktor.

Beberapa faktor yang mempengaruhi laju reaksi *water splitting* dapat dilihat pada pembahasan dibawah ini.

2.4.1 Luas permukaan sentuh

Apabila luas permukaan sentuh semakin besar maka laju reaksi semakin cepat dan apabila semakin kecil luas permukaan bidang sentuh, maka semakin kecil tumbukan yang terjadi antar partikel, sehingga laju reaksi pun semakin kecil. Karakteristik kepingan yang direaksikan juga turut berpengaruh, yaitu semakin halus kepingan itu, maka semakin cepat waktu yang dibutuhkan untuk bereaksi, sedangkan semakin kasar kepingan itu, maka semakin lama waktu yang

dibutuhkan untuk bereaksi (Fogler, 2005). Cara lain untuk memperbesar luas permukaan adalah dengan membentuk morfologi nano yang menghasilkan luas permukaan yang lebih besar.

Nanotubes berbasis Titania, atau seringkali disebut titania *nanotubes* (TINT) dengan keunggulan: luas permukaan spesifik yang tinggi, kemampuan menukar ion, dan kemampuan fotokatalisis menjadikannya diperhitungkan untuk banyak aplikasi (Valen, 2011).

Dari penelitian yang telah dilakukan sebelumnya ada beberapa metode dalam membuat titania *nanotubes*, digunakan *hydrothermal treatment* lebih disukai oleh karena (1) pengerjaannya sederhana untuk memperoleh *nanotubes*, (2) dapat dibuat berupa serbuk, (3) dapat dilakukan berbagai modifikasi dalam proses untuk mencapai karakteristik *nanotubes* yang diinginkan (Valen, 2011).

Nanotube merupakan bentuk katalis yang memiliki luas permukaan terbesar jika dibandingkan dengan bentuk nano lainnya. Pembentukan *nanotube* pada TiO₂ memberikan luas permukaan spesifik sebesar 98 m²/g. Luas permukaan produk yang terbentuk ini lebih besar dibandingkan fotokatalis TiO₂ P-25 yang hanya 50 m²/g (Khan, 2008).

2.4.2 Suhu Reaksi

Suhu adalah faktor yang dapat meningkatkan laju reaksi apabila nilainya dinaikkan. Hal ini disebabkan oleh semakin tingginya suhu reaksi, semakin meningkat pula energi kinetik molekul, sehingga meningkatkan tumbukan antar molekul per satuan waktu. Menurut Daskalaki *et al.*(2009), peningkatan produksi hidrogen akan terjadi pada rentang suhu 40 – 60 °C, sedangkan nilai suhu diatas 60 °C tidak akan signifikan menambah laju produksinya. Peneliti lainnya yang juga mempelajari aspek suhu adalah Sun *et al.*(2007). Dalam publikasinya, digunakan rentang suhu dari 30 °C sampai dengan 70 °C dan didapatkan semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan, semakin besar hidrogen yang dihasilkan dengan menggunakan fotokatalis Pt/PEG6000-TiO₂. Kesimpulan yang sama juga didapat oleh Daskalaki *et al.* (2008) dalam penelitiannya yang menggunakan fotokatalis Pt/TiO₂ dengan metode impregnasi.

2.4.3 Konsentrasi fotokatalis.

Konsentrasi katalis secara proporsional akan berbanding lurus dengan laju reaksi yang akan dihasilkannya. Akan tetapi, pada suatu nilai konsentrasi tertentu akan didapatkan laju reaksi yang sudah tidak bergantung pada nilai konsentrasi katalis tersebut (Yi, 2007). Hal tersebut dapat terjadi karena penggunaan fotokatalis TiO_2 dalam konsentrasi yang terlalu tinggi dapat menyebabkan kekeruhan yang berlebihan dan mengganggu penetrasi sinar UV. Kuantitas katalis optimal dipengaruhi oleh geometri fotoreaktor dan kondisi operasi (Hermawan 2005). Dalam penelitian Afrozi (2010), menggunakan *loading* katalis sebanyak 0,5 gr ke dalam sistem ujinya. Penelitian ini merupakan lanjutan dari yang dilakukan oleh Afrozi (2010) sehingga didalam penelitian ini pun digunakan *loading* katalis sebanyak 0,5 gr. Alternatif lainnya selain meneliti *loading* katalis yang memberikan hasil maksimal dalam produksi hidrogen, penggunaan dopan pada katalis juga akan sangat signifikan membantu meningkatkan produksi hidrogen. Dalam penelitian ini, digunakan dopan logam Pt pada TiO_2 .

Penggunaan dopan Pt telah banyak diteliti dalam berbagai publikasi ilmiah. Salah satunya adalah Bamwenda *et al.* (1995) yang membandingkan produksi hidrogen dari air-etanol menggunakan fotokatalis *Au-loaded* TiO_2 dan *Pt-loaded* TiO_2 . Pada produksi hidrogen dengan deposisi logam mulia, terdapat metode deposisi partikel logam yang berbeda-beda, seperti deposisi-presipitasi, impregnasi dan fotodeposisi. Dari percobaan yang telah dilakukan, Pt menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan Au.

Publikasi lainnya yang membahas mengenai penggunaan dopan Pt adalah Chen *et al.* (2007) yang menggunakan peralatan seperti Fourier Transform Infra Red (FTIR) dan Time-Resolved Infra Red (TRIR) untuk menyelidiki properties permukaan katalis dan spesi yang teradsorp. Menurut publikasi tersebut, logam Pt dapat menarik sejumlah elektron yang dihasilkan dari hasil eksitasi elektron sehingga dapat mengurangi laju rekombinasi menurut reaksi :



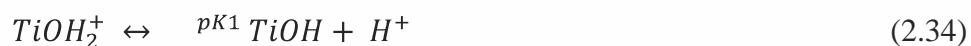
Pada tahun yang sama, Ikuma *et al.* (2007) juga menyelidiki pengaruh dari penambahan konsentrasi logam Pt pada TiO₂ dengan menggunakan reactor batch. Kesimpulan yang dihasilkan adalah penambahan konsentrasi logam Pt pada TiO₂ dapat menambah produktifitas dalam produksi hidrogen.

Penggunaan Pt sebagai dopan atau katalis support pada fotokatalis TiO₂ tentunya memiliki kuantitas *loading* yang perlu diperhitungkan mengingat harga logam Pt yang relatif mahal. Dalam penelitiannya afrozi (2010) menggunakan *loading* logam Pt sebanyak 1% berat dan dalam publikasi Daskalaki *et al.* (2008), mendapatkan nilai *loading* katalis yang paling optimal berada pada nilai 1% berat. Oleh karena itu, digunakan *loading* logam Pt sebesar 1% berat. Pengaruh *loading* logam Pt juga dipelajari oleh Yi *et al.* (2007). Dalam publikasinya logam Pt digunakan sebagai dopan pada fotokatalis TiO₂ dan digunakan dalam uji kinetika metanol-air. Uji kinetika yang dilakukan bervariasi *loading* Pt pada kisaran 0-3%. Hasil uji kinetika menunjukkan *loading* Pt yang memiliki produksi hidrogen yang paling besar adalah pada *loading* 1%. Menurutnya, semakin besar *loading* logam Pt pada fotokatalis akan semakin baik karena akan meningkatkan *schottky barrier* antara Pt dan TiO₂ sehingga akan meningkatkan pula pemisahan dari elektron dan *hole*. Akan tetapi, ada nilai maksimum untuk *loading* Pt karena jika berlebihan akan menghasilkan agglomerasi dari nanopartikel Pt pada permukaan semikonduktor.

Deaktivasi katalis dimungkinkan untuk terjadi pada sistem fotokatalisis untuk produksi hidrogen ini. Menurut Sahu *et al.* (2008). dalam publikasinya, produk hidrogen dapat mendeaktivasi katalis jika produk yang terbentuk tidak dikeluarkan dari sistem fotoreaktor secara kontinu. Deaktivasi yang terjadi bersifat *poisoning* katalis dan bersifat reversibel.

2.4.4 Efek derajat keasaman (pH)

Derajat keasaman dapat mempengaruhi proses adsorpsi pada proses katalisis maupun fotokatalisis. pH dapat berpengaruh terhadap muatan dan ukuran partikel TiO₂. Katalis TiO₂ bersifat amfoter, permukaan TiO₂ dalam media air akan terhidroksilasi menjadi TiOH yang dapat terprotonasi atau terdeprotonasi sesuai dengan persamaan:



Dengan konstanta $pK1 = 2,4$ dan $pK2 = 8$, sehingga kelimpahan spesies merupakan fungsi pH, sebagai berikut : $TiOH \geq 80\%$ pada $3 < pH < 10$, $TiO \geq 20\%$ pada $pH > 10$ dan $TiOH_2^+ \geq 20\%$ pada $pH < 3$. Ukuran partikel katalis TiO_2 sangat dipengaruhi oleh pH. Dalam keadaan asam, permukaan katalis akan bermuatan positif sehingga terjadi tolak menolak antara partikel dan menyebabkan katalis akan terdistribusi secara merata. Pada kondisi basa, permukaan katalis akan bermuatan negative sehingga katalis akan merata pula. Pada $pH = 6,25$ (zero point charge), permukaan katalis tidak bermuatan sehingga daya tolak antara partikel katalis menjadi nol. Hal tersebut dapat menyebabkan katalis memiliki ukuran partikel yang besar sehingga mudah mengendap (Hermawan, 2005). Dalam publikasi Li *et al.*(2009), pengaruh pH dalam sistem gliserol air juga turut dipelajari. Dalam publikasi tersebut, untuk kuantitas produksi hidrogen terbesar didapatkan pada pH 6,4. Hal tersebut terjadi karena pada nilai pH yang mendekati pH zpc, terdapat banyak grup hidroksil pada permukaan TiO_2 sehingga dapat bereaksi dengan gliserol. Hal yang sama juga didapatkan oleh Lin *et al.*(2008) yang juga mendapatkan pH 6,4 menjadi nilai pH yang menghasilkan produksi hidrogen terbesar.

2.4.5 Pengaruh *Hole Scavenger* dan *Elektron Scavenger*

Adanya *hole scavenger* pada proses fotoreduksi dan *elektron scavenger* pada proses fotooksidasi akan mempercepat laju reaksi. Oksigen terlarut merupakan salah satu contoh elektron scavenger yang umumnya digunakan pada proses fotooksidasi. Alkohol, asam karboksilat, asam oksalat, EDTA, ion ammonium, fenol dan senyawa organik merupakan *hole scavenger* yang sangat berguna pada proses fotoreduksi logam. Dalam penelitian ini dibahas dua elektron donor yaitu metanol dan gliserol. Sebagai perbandingan, proses *water splitting* tanpa menggunakan elektron donor, tidak akan menghasilkan produk hidrogen. Hal tersebut disebabkan karena dominannya proses rekombinasi yang terjadi (Galinska, 2004; Anny, 2009).

2.4.6 Pengaruh Radiant Flux

Laju reaksi berbanding lurus dengan radiant flux, Φ . Hal ini sesuai dengan sifat fotokatalis yang aktif karena mendapat energi foton. Semakin besar radiant flux, maka akan semakin besar pula energy foton yang mengaktifkan fotokatalis (Hermawan, 2005). Menurut Hisatomi *et al.*, (2009) pengaruh radiant flux berbanding lurus dengan produksi hidrogen yang dihasilkan pada *water splitting* sampai dengan intensitas 1.10^{22} photon h^{-1} , setelah itu produksi hidrogen akan cenderung stabil. Hal ini diduga karena jumlah elektron-*hole* yang dihasilkan pada proses photoeksitasi dan proses rekombinasi sudah mencapai nilai maksimumnya.

2.5 Difusi

Difusi adalah peristiwa mengalirnya/berpindahannya suatu zat dalam pelarut dari bagian berkonsentrasi tinggi ke bagian yang berkonsentrasi rendah. Perbedaan konsentrasi yang ada pada dua larutan disebut gradien konsentrasi. Difusi akan terus terjadi hingga seluruh partikel tersebar luas secara merata atau mencapai keadaan kesetimbangan dimana perpindahan molekul tetap terjadi walaupun tidak ada perbedaan konsentrasi. Contoh yang sederhana adalah pemberian gula pada cairan teh tawar. Lambat laun cairan menjadi manis. Contoh lain adalah uap air dari cerek yang berdifusi dalam udara. Difusi yang paling sering terjadi adalah difusi molekuler. Difusi ini terjadi jika terbentuk perpindahan dari sebuah lapisan (layer) molekul yang diam dari solid atau fluida.

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan difusi, yaitu: (Fogler, 2005)

- Ukuran partikel. Semakin kecil ukuran partikel, semakin cepat partikel itu akan bergerak, sehingga kecepatan difusi semakin tinggi.
- Luas suatu area. Semakin besar luas area, semakin cepat kecepatan difusinya.
- Konsentrasi. Semakin besar perbedaan nilai antara dua konsentrasi, semakin tinggi kecepatan difusinya.
- Suhu. Semakin tinggi suhu, partikel mendapatkan energi untuk bergerak dengan lebih cepat. Maka, semakin cepat pula kecepatan difusinya.

Dalam suatu reaksi katalitik, reaksi terjadi di permukaan katalis pada bagian yang terdapat inti aktif. Pada bagian ini, terbentuk ikatan kimia yang kuat antara inti

aktif dengan atom atau molekul yang teradsorpsi. Jumlah inti aktif yang terdeposit di permukaan penyangga menentukan tingkat kereaktifan katalis. Fraksi inti aktif yang terdeposit di permukaan penyangga disebut dengan dispersi (Nasikin, 2010).

Bila terjadi suatu reaksi A menjadi B pada permukaan katalis, tahapan yang harus dilewati reaktan A untuk menjadi produk B dalam reaksi katalitik adalah sebagai berikut (Fogler, 2005):

1. Perpindahan massa (difusi) dari fasa ruah ke permukaan partikel katalis.
2. Reaktan berdifusi dari permukaan katalis ke dalam pori katalis.
3. Adsorpsi reaktan A ke permukaan katalis.
4. Reaksi pada permukaan katalis.
5. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
6. Difusi produk dari bagian dalam katalis ke permukaan luar.
7. Perpindahan massa produk dari permukaan luar katalis ke fasa ruah.

Pada tahapan reaksi katalitik seperti yang telah disebutkan sebelumnya, terjadi perpindahan massa reaktan ke dalam pori katalis dan perpindahan massa produk ke luar katalis. Proses itulah yang disebut dengan difusi.

Selama proses difusi ini, terjadi perpindahan massa yang berpindah dan menyebabkan berkurangnya konsentrasi selama difusi dari mulut pori ke bagian dalam pori. Difusi yang terjadi dapat diklasifikasikan ke dalam dua jenis, yaitu :

1. Difusi eksternal, yaitu difusi reaktan atau produk antara fasa ruah dan permukaan luar katalis.
2. Difusi internal, yaitu difusi reaktan atau produk dari permukaan luar katalis ke bagian dalam partikel katalis.

Dengan adanya proses difusi ini, maka konsentrasi pada mulut pori akan lebih tinggi dari konsentrasi di dalam pori sehingga akan terjadi suatu profil konsentrasi terhadap jarak dari pusat partikel katalis.

2.5.1 Pengaruh Difusi Eksternal pada Laju Reaksi

Jika terdapat partikel yang berada pada aliran fluida maka molekul fluida tersebut berdifusi menuju permukaan partikel. Korelasi yang menghubungkan antara faktor transfer massa (j_D) dengan bilangan Reynold adalah (Nasikin, 2010):

$$j_D = 0,57 \cdot (N_{Re})^{-0,41}, \text{ dimana } 50 < N_{Re} < 1000 \quad (2.36)$$

$$j_D = 0,84 \cdot (N_{Re})^{-0,51}, \text{ dimana } N_{Re} < 50 \quad (2.37)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_p}{\mu} \quad (2.38)$$

Keterangan :

Re = Reynold Number

ρ = Densitas fluida (kg/m³)

d_p = diameter partikel (m)

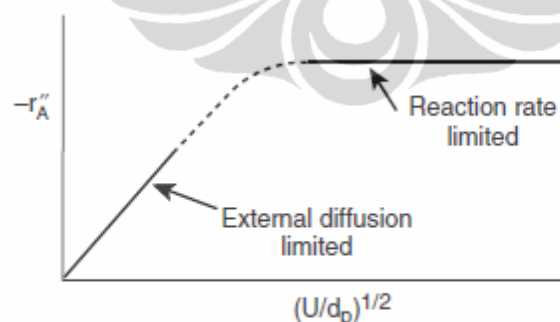
μ = viskositas (kg/(m·s))

v = kecepatan fluida (m²/s)

Dari persamaan (2.37) dan (2.38) dapat diketahui parameter yang menyebabkan penurunan laju difusi, yaitu :

1. Peningkatan kecepatan.
2. Penurunan diameter partikel.
3. Penurunan viskositas.

Pada sebuah sistem reaksi, sifat fisik reaktan tidak berubah. Oleh karena itu, untuk menurunkan laju difusi hanya bisa dilakukan dengan menurunkan diameter partikel dan meningkatkan kecepatan fluida. Ilustrasi penentuan daerah kinetika digambarkan pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Daerah Difusi Eksternal dan Daerah Reaksi Kimia (Fogler, 2005)

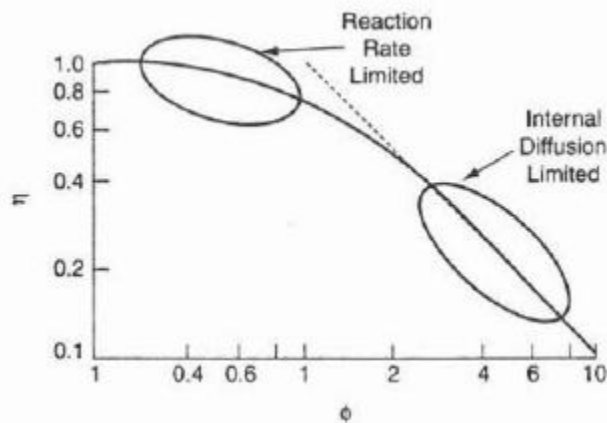
Dari gambar 2.4 dapat dilihat untuk pembagian daerah yang dibatasi oleh difusi eksternal dan daerah yang dibatasi oleh reaksi kimia. Dalam studi kinetika, maka pengambilan data berada pada daerah yang hanya dibatasi oleh reaksi kimia.

Solusi yang harus diambil adalah meningkatkan kecepatan laju reaksi dengan cara meningkatkan kecepatan fluida yang digunakan (U) dan menurunkan diameter partikel katalis (d_p).

Meningkatnya kecepatan pengadukan dapat memperbesar laju difusi eksternal sehingga tumbukan antar molekul menjadi bertambah. Akan tetapi, pada suatu saat konversi akan menjadi relatif konstan meskipun kecepatan pengadukan ditambah karena laju difusi eksternal telah mencapai maksimum. Selama kenaikan kecepatan pengadukan tidak mempengaruhi besarnya konversi, maka daerah tersebut dikendalikan oleh reaksi kimia dan daerah tersebut menjadi salah satu batasan daerah kinetika reaksi. Berdasarkan gambar 2.6 maka dengan meningkatkan kecepatan pengadukan sampai pada suatu nilai produksi hidrogen yang stabil, maka daerah tersebut merupakan daerah yang dibatasi oleh reaksi kimia.

2.5.2 Pengaruh Difusi Internal pada Laju Reaksi

Setelah molekul berdifusi menuju permukaan katalis (difusi eksternal) maka tahap selanjutnya adalah terjadinya difusi internal, yaitu difusi molekul reaktan dari permukaan katalis ke pori. Untuk mengetahui batasan daerah yang dikendalikan oleh reaksi kimia dan daerah yang dikendalikan oleh difusi internal, maka perlu dilakukan percobaan untuk mengetahui nilai diameter partikel katalis yang memberikan konversi produk hidrogen yang relatif konstan. Gambar 2.5 mengilustrasikan penentuan daerah tersebut.



Gambar 2.5 Daerah Difusi Internal dan Daerah Reaksi Kimia (Fogler, 2005)

Dapat dilihat pada gambar 2.5 memperlihatkan hubungan antara faktor efektivitas dan modulus *Thiele*. Pada gambar tersebut terlihat bahwa untuk harga modulus Thiele yang kecil, yang berarti ukuran partikel katalis juga kecil, akan memberikan faktor efektivitas yang besar dan berlaku juga sebaliknya. Artinya semakin kecil ukuran partikel maka tahanan difusi yang terjadi semakin kecil sehingga tidak secara signifikan menurunkan konsentrasi reaktan didalam pori katalis dan kinerja reaksi masih tetap tinggi (Nasikin, 2010). Tahanan difusi dapat dijelaskan dalam persamaan berikut ini.

$$\phi = R \cdot \left(\frac{k_s \cdot (S_k \cdot d_p)^{[(n+1)/2]}}{D} \cdot C_A^{n-1} \right)^{1/2} \quad (2.39)$$

Dimana k_s adalah konstanta laju area (per unit luas permukaan) dan d_p adalah diameter partikel katalis. Kombinasi dari faktor ini memberikan konstanta laju untuk difusi internal, yaitu:

$$k_{int.dif} = k_s \cdot S_k \cdot d_p \cdot \eta \quad (2.40)$$

Oleh karena itu, jika diameter partikel katalis diperbesar mengakibatkan perubahan turunnya konversi reaksi, maka daerah tersebut dikendalikan oleh difusi internal. Jika sebaliknya, maka daerah tersebut hanya dikendalikan oleh reaksi kimia dan menjadi batasan daerah kinetika reaksi.

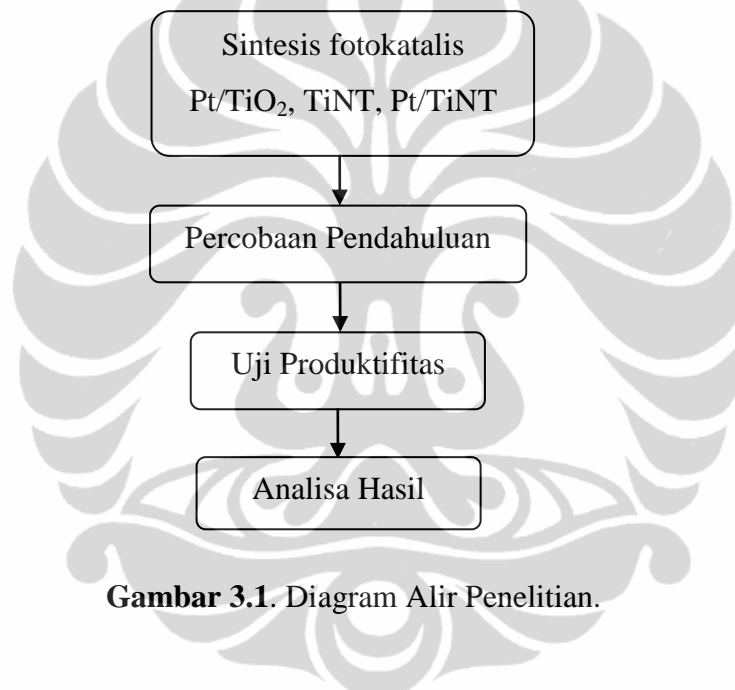
Sesuai dengan gambar 2.7, dengan memperkecil ukuran partikel katalis, akan meningkatkan laju reaksi dan akan berada pada daerah yang dibatasi oleh reaksi kimia. Ukuran katalis TiO_2 yang digunakan pada percobaan memiliki ukuran diameter partikel sebesar 30 nm (Linsebigler, 1995) sehingga dapat dipastikan bahwa diameter partikel katalis tidak akan mempengaruhi konversi. Pada penelitian lainnya, Afrozi(2010) telah mensintesis partikel katalis TiO_2 menjadi bentuk nanopartikel dan mendapatkan ukuran partikel sebesar 16 -23 nm. Dengan ukuran fotokatalis yang memiliki ukuran sangat kecil ini, diasumsikan telah berada pada daerah yang dikendalikan oleh reaksi kimia dan daerah tersebut menjadi salah satu batasan daerah kinetika reaksi.

BAB 3 METODELOGI PENELITIAN

Didalam bab metodologi penelitian ini, akan dijelaskan mengenai diagram aliran penelitian secara lebih spesifik dari tahap awal sampai tahap akhir.

3.1. Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini terdiri atas beberapa bagian yaitu sintesis fotokatalis, percobaan pendahuluan dan uji produktifitas fotokatalis yang dihasilkan. Diagram alir penelitian ini ditampilkan dalam Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian.

Penelitian ini dilakukan secara bertahap sesuai alur diagram penelitian di atas. Sintesis fotokatalis dan uji produktifitas katalis dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (RPKA) - Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia.

3.2 Peralatan Penelitian

Peralatan penelitian yang digunakan terbagi atas dua bagian yaitu peralatan yang digunakan untuk sintesis fotokatalis dan alat yang digunakan untuk uji produktifitas fotokatalis yang dihasilkan. Penjelasan yang lebih rinci dijabarkan pada subbab berikut.

3.2.1 Peralatan sintesis katalis.

Peralatan yang akan digunakan pada sintesis fotokatalis adalah :

1. Perangkat *autoclave* (*furnace*, bejana logam dengan lapis Teflon, indikator suhu *furnace* dan suhu dalam bejana dan agitator).
2. *Beaker glass* volume 500 ml, 200 ml dan 100 ml.
3. Gelas ukur 100 ml.
4. Spatula kaca.
5. Pipet.
6. Cawan porselin
7. Alu dan lumping porselin
8. *Magnetic Stirrer*.
9. *Ultrasonicator Bath type*

3.2.2 Peralatan Uji Produktifitas Fotokatalis

Peralatan yang akan digunakan pada uji produktifitas fotokatalis adalah :

1. Fotoreaktor yang dilengkapi dengan lampu UV Philips @10 Watt
2. Pemanas Air (Oil Bath Fischer)
3. Gas Chromatography TCD (Shimadzu C-R6A Chromatograph)
4. Data akuisisi beserta termokopel (Advantech)

3.3 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan untuk penelitian ini terdiri atas bahan untuk sintesis fotokatalis Pt/TiO₂ dan bahan untuk sumber dopan fotokatalis. Penjelasan yang lebih rinci dijabarkan pada subbab berikut.

3.3.1. Bahan sintesis fotokatalis

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis fotokatalis adalah sebagai berikut :

1. TiO₂ Degussa P25.
2. Air demineralisasi.
3. H₂PtCl₆.6H₂O Merck.
4. NaOH Merck.
5. HCl Merck.

Penggunaan bahan-bahan di atas disesuaikan dengan kebutuhan akan sintesis fotokatalis yang dilakukan yaitu larutan NaOH 10 M dan larutan HCl 0.2 M dan dibuat dengan melarutkan padatan ataupun mengencerkan larutan induk dengan air.

3.3.2. Bahan Uji Produktifitas

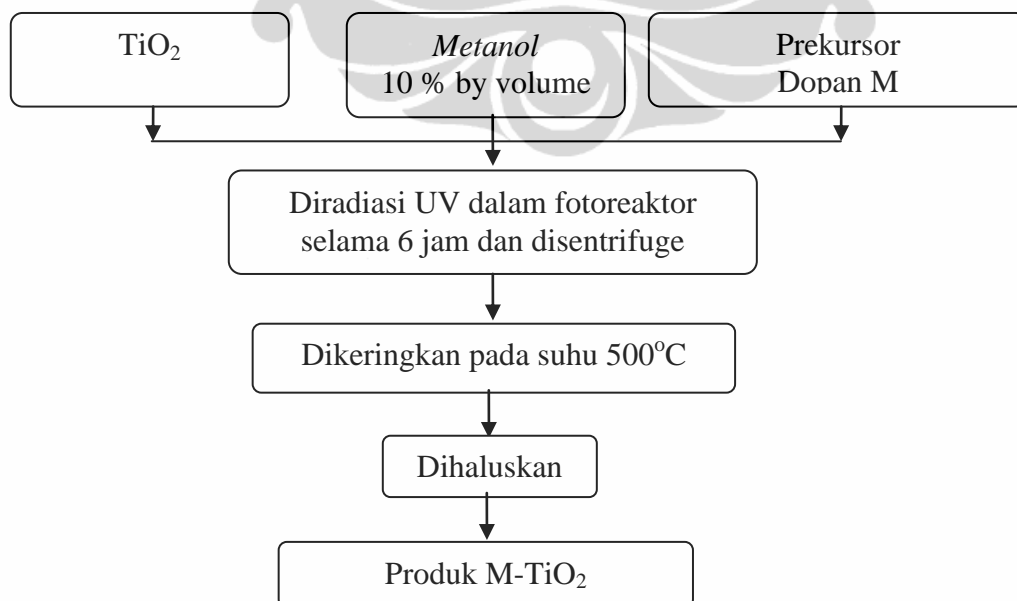
Bahan-bahan yang digunakan untuk uji kinetika fotokatalis TiO_2 adalah sebagai berikut :

1. Air demineralisasi
2. Gliserol
3. Metanol

3.4. Prosedur Sintesis Fotokatalis

Prosedur penelitian ini terdiri atas tiga tahapan yaitu tahap sintesis fotokatalis (Pt/TiO_2 , TiO_2 *nanotube* dan Pt/TiO_2 *nanotube*), percobaan pendahuluan, dan uji produktifitas fotokatalis. Prosedur penelitian untuk sintesis fotokatalis digambarkan dalam gambar 3.2.

3.4.1 Prosedur pembuatan fotokatalis Pt/TiO_2

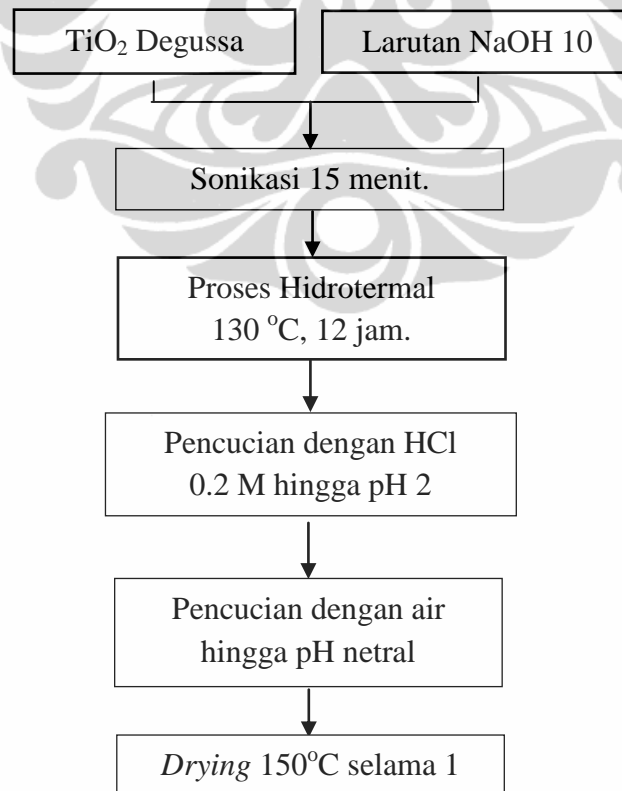


Gambar 3.2. Diagram Alir Sintesis M- TiO_2 dengan metode PAD (Valen, 2011)

Penjelasan dari gambar 3.2 adalah sebagai berikut:

1. Fotokatalis TiO_2 didopan dengan logam Pt dengan cara mencampurkan fotokatalis TiO_2 dengan larutan prekursor dari logam Pt. Serta dilakukan penambahan elektron donor metanol sebanyak 10 % volume larutan.
2. Larutan prekursor untuk Pt digunakan adalah $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Penambahan larutan prekursor untuk logam Pt adalah dengan perbandingan berat Pt 1 % berat fotokatalis TiO_2 .
3. Larutan yang telah bercampur di atas dilakukan penyinaran dengan radiasi sinar UV dalam fotoreaktor selama 6 jam.
4. Selanjutnya dilakukan pemisahan dengan sentrifuge, kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama 1jam.
5. Setelah dikeringkan, fotokatalis yang telah terbentuk dihaluskan dan menjadi produk akhir yang siap diuji.

3.4.2 Prosedur pembuatan fotokatalis TiO_2 nanotube



Gambar 3.3. Diagram Alir Sintesis TiO_2 nanotube (Valen, 2011)

Penjelasan dari gambar 3.3 adalah sebagai berikut :

1. Siapkan TiO_2 Degussa P-25 sebagai prekursor sebanyak 3 gram dan larutan NaOH 10 M sebanyak 150 ml.
2. Campurkan keduanya di dalam *beaker glass* aduk hingga tercampur rata.
3. Masukkan *beaker glass* yang berisi suspensi tersebut ke dalam *ultrasonicator bath type* dan lakukan proses sonikasi selama 10 menit dengan intensitas 100.
4. Masukkan suspensi yang telah disonikasi tersebut ke dalam *autoclave*. Lakukan proses hidrotermal selama 12 jam dengan suhu yang dijaga 130°C .
5. Dinginkan hingga suhu ruang.
6. Lakukan pencucian dengan menggunakan larutan HCl 0.2 M hingga pH akhir campuran sama dengan 2.
7. Setelah pH mencapai 2 lanjutkan pencucian dengan menggunakan air demineralisasi berulang kali hingga pH sama dengan pH air pencucinya.
8. Pisahkan endapan dari air pencucinya, lalu keringkan endapan pada suhu 150°C . Haluskan produk kering yang dihasilkan dengan hati-hati.
9. Untuk meningkatkan kristalinitas katalis, maka dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam.

3.4.3 Prosedur pembuatan fotokatalis Pt/ TiO_2 nanotube

Tahapan untuk pembuatan fotokatalis Pt/ TiO_2 nanotube adalah :

1. Persiapkan hasil fotokatalis TiO_2 nanotube dan prekursor dan logam Pt.
2. Lakukan prosedur dengan metode Photo-Assisted Deposition (PAD) seperti gambar 3.2

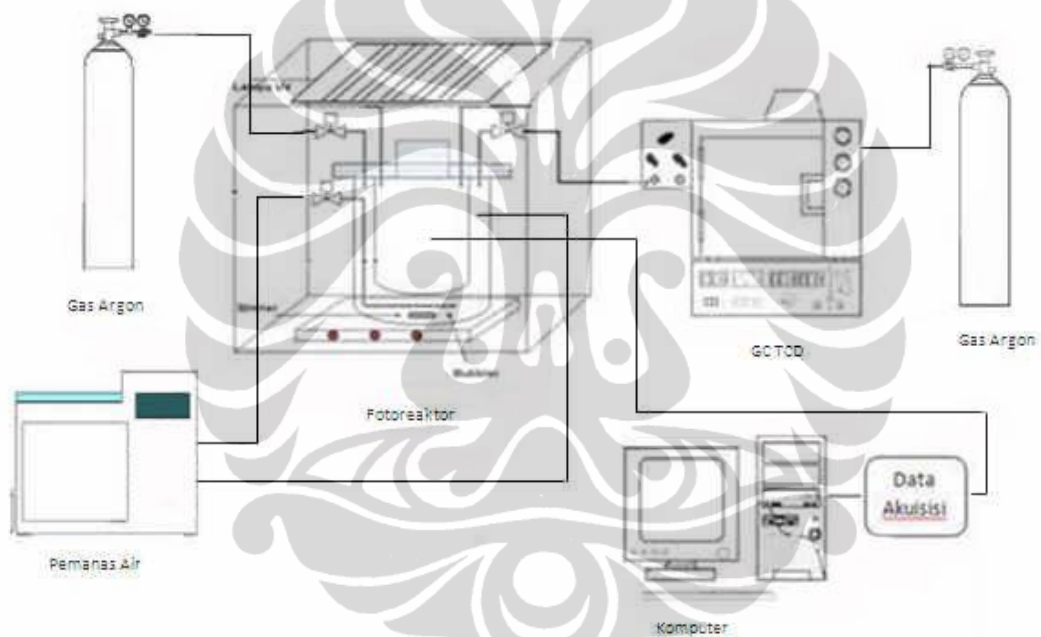
3.4.4 Percobaan Pendahuluan

Pada percobaan pendahuluan diasumsikan:

1. kecepatan pengadukan pada fotoreaktor sudah berada pada daerah batasan reaksi kimia sehingga dapat faktor difusi eksternal dapat diabaikan.
2. Partikel katalis yang digunakan berukuran 30 nm (Linsebigler, 1995) sudah berada pada daerah batasan reaksi kimia sehingga difusi internal dapat diabaikan.

3.5 Uji Produktifitas Fotokatalis

Reaktor yang akan digunakan adalah reaktor pyrex yang dilengkapi dengan magnetic stirrer dan *hotplate*. Reaktor terhubung langsung (*online*) dengan data akuisisi dan GC-TCD sehingga diharapkan data yang didapatkan akurat sesuai dengan kondisi operasi aktual. Reaktor berada di dalam kotak uji yang dilengkapi dengan fitting lampu yang merupakan tempat penyangga lampu yang digunakan sebagai sumber foton, baik lampu UV ataupun lampu sinar tampak (sesuai kebutuhan). Skema reaktor dapat dilihat pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Fotoreaktor yang *Online* dengan GC dan Data Akuisisi

Sebelum dilakukan pengujian produksi hidrogen, akan dilakukan terlebih dahulu *purging* pada udara dalam kotak uji agar oksigen yang terkandung pada sistem uji hilang. *Purging* dilakukan dengan mensirkulasikan gas Argon. Adapun tujuan dilakukan *purging* adalah membuang gas oksigen agar tidak terjadi reaksi balik menjadi H_2O antara O_2 dan H_2 yang terbentuk.

Pengujian produktifitas katalis dilakukan di dalam fotoreaktor dengan reaktan campuran air dan elektron donor (10% volume) sebanyak 500 ml. Masukkan fotokatalis kedalamnya. fotoreaktor diletakkan di atas *hot plate* dan

diaduk dengan *magnetic stirrer*. Setelah itu, lampu sinar UV dinyalakan sehingga proses fotokatalisis dimulai. Lamanya waktu percobaan adalah lima jam dengan pengambilan sampel setiap setengah jam.

3.6 Rancangan Percobaan

Rancangan percobaan dibuat untuk melihat pengaruh beberapa parameter terhadap produksi hidrogen. Pada percobaan ini, akan dilihat pengaruh parameter penggunaan dopan dan pengaruh penggunaan elektron donor dalam menghasilkan hidrogen dalam variasi nilai suhu reaktor. Untuk lebih detailnya akan dilakukan: uji produktifitas pada fotokatalis TiO_2 , Pt/TiO_2 , TiNT dan Pt/TiNT dengan campuran air-metanol (10% volume) atau campuran air-gliserol (10% volume) pada rentang suhu reaksi 30 sampai dengan $70\text{ }^\circ\text{C}$

3.7 Variabel Penelitian

Variabel penelitian adalah objek penelitian, atau apa yang menjadi titik perhatian suatu penelitian. Dalam ini, terdapat beberapa variabel yang akan dibahas, yaitu variabel bebas, variabel terikat dan variabel tetap.

3.7.1 Variabel bebas

Variabel bebas adalah variabel yang mempengaruhi variabel lain atau yang diselidiki pengaruhnya. Yang menjadi variabel bebas dalam penelitian ini adalah:

1. Jenis Katalis (TiO_2 , Pt/TiO_2 , TiO_2 *nanotube* dan Pt/TiO_2 *nanotube*).
2. Jenis Elektron donor (Gliserol dan Metanol).
3. Suhu ($30\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$).

3.7.2 Variabel Terikat

Variabel terikat adalah gejala atau unsur variabel yang dipengaruhi variabel lain. Yang menjadi variabel terikat dari penelitian ini adalah :

1. Konsentrasi dari hidrogen.
2. Laju reaksi pembentukan hidrogen.

3.7.3 Variabel Tetap

Variabel tetap adalah variabel yang dapat berpengaruh terhadap hasil penelitian tetapi tidak diperhitungkan. Contoh variabel tetap dalam penelitian ini adalah derajat keasaman (pH).

3.8 Teknik Pengambilan Data

Pengukuran suhu dilakukan dengan menggunakan data akuisisi yang menggunakan termokopel membrane. Pengukuran konsentrasi hidrogen dilakukan dengan menggunakan *Gas Chromatograph Thermal Conductivity Detector* (GC TCD) secara *online*. Sampel gas diambil setiap selang waktu 0,5 jam secara langsung lalu komposisi tersebut dianalisa dengan *Gas Chromatograph*. *Peak* hidrogen yang dihasilkan dibandingkan dengan *peak* hidrogen murninya dan digunakan rumus perbandingan luas untuk menghitung konsentrasi hidrogen yang dihasilkan.

3.9 Teknik Pengolahan Data

Pengolahan data secara lengkap adalah sebagai berikut:

1. Konsentrasi Hidrogen

Data yang diperoleh adalah berupa data *peak area* dan waktu retensi dari gas hidrogen serta berbagai gas lain yang mungkin terdapat dalam sampel yang dialirkan dalam GC dan laju alir gas argon.

$$\text{Flow argon} = 5 \text{ cc}/t_{ar}$$

$$\text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{liter/s}) = \frac{\text{Flow argon}}{0,5} \times \frac{\text{Area } H_2}{8415} \quad (3.1)$$

$$\text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{mol/s}) = \quad (3.2)$$

$$\frac{P \times \text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{liter/s})}{R \times T}$$

$$\text{Produksi hidrogen } (\mu\text{mol}) = \quad (3.3)$$

$$\text{Laju produksi hidrogen } (\mu\text{mol/s}) \times \Delta t_{reaksi}$$

Dimana:

t_{ar} = Waktu yang dibutuhkan oleh gas argon untuk mengalir sebanyak 5cc pada *bubble soap* (s)

P = Tekanan (diasumsikan tetap 1 atm)

R = Konstanta gas (0,082 atm L/K)

T = Temperatur saat pengambilan gas hidrogen (K)

Δt_{reaksi} = Jarak waktu dengan pengambilan data sebelumnya (s)



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

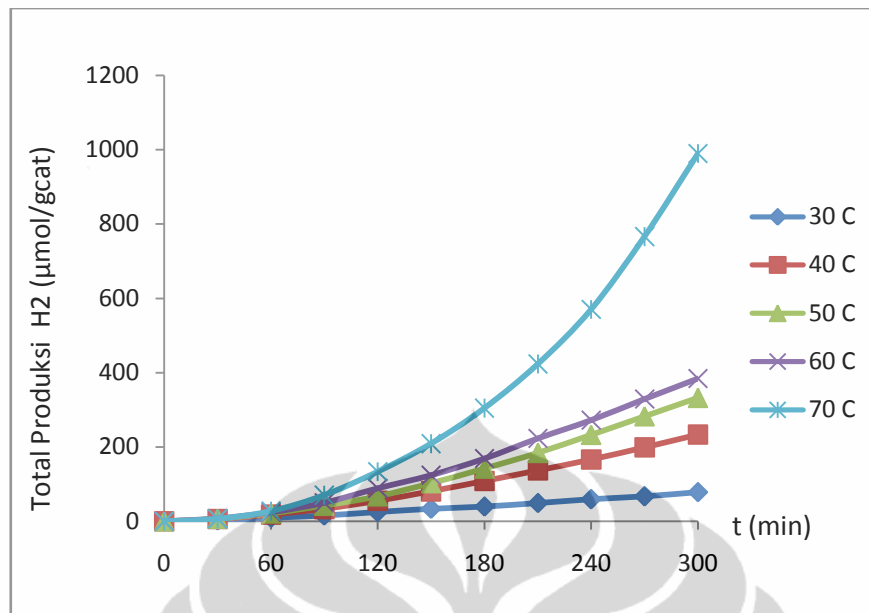
Dalam bab ini akan dibahas mengenai uji produktifitas pada keempat fotokatalis dan dua elektron donor pada rentang suhu 30 °C sampai dengan suhu 70 °C. Dari hasil yang didapatkan, akan digunakan dalam pembahasan.

4.1 Uji Produktifitas

Uji produktifitas dilakukan dengan menggunakan fotokatalis TiO₂, TiO₂ *nanotube*, Pt/TiO₂, dan Pt/TiO₂ *nanotube*. Notasi TiO₂ *nanotube* untuk selanjutnya akan disingkat menjadi TiNT. Dalam uji produktifitas ini akan dilakukan variasi suhu reaksi dari 30 °C sampai dengan 70 °C.

4.1.1 TiO₂ - Gliserol

Untuk mengetahui pengaruh penggunaan fotokatalis tanpa dopan dan pengaruh penggunaan elektron donor, maka dilakukan uji produktifitas produksi hidrogen dengan menggunakan fotokatalis TiO₂ dan gliserol dalam campuran air-gliserol sebesar 10% volume. Konsentrasi 10% dipilih karena merepresentasikan konsentrasi limbah gliserol sebagai hasil samping produksi biodiesel. Volume campuran setiap variasi adalah sebesar 500 ml dengan *loading* katalis TiO₂ P-25 sebanyak 0,5 g. Uji produktifitas ini menggunakan sumber cahaya berupa lampu UV. Dalam pengujian ini, katalis TiO₂ P-25 dapat aktif karena cahaya yang dikeluarkan oleh lampu adalah murni sinar UV. Dengan adanya sinar UV ini, TiO₂ P-25 dapat teraktivasi sehingga berfungsi untuk menghasilkan hidrogen. Hasil yang berbeda dihasilkan dengan uji blanko. Dalam uji blanko menggunakan fotokatalis tidak dihasilkan hidrogen sama sekali (Anny, 2010). Hasil pengujian untuk setiap nilai suhu dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Pengaruh Suhu Terhadap Total Produksi Hidrogen dalam sistem air-gliserosol (Vcampuran = 500 ml, Katalis = 0,5 g TiO₂ Degussa P-25, Gliserol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.1 menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) dan Daskalaki *et al.*(2008) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis yang berbeda, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi hingga yang terendah.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50, 60 °C memiliki profil yang hampir sama dan hanya pada suhu 70 °C profilnya berbeda. Sementara itu, mulai dari menit ke 0 sampai menit ke 100, dapat dilihat bahwa profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 120, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, reaksi dari masing-masing nilai suhu dapat menghasilkan total produksi hidrogen yang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1 Total Produksi Hidrogen untuk TiO₂ Gliserol

Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (μmol/gcat)
30	78,252
40	233,282
50	332,206
60	384,463
70	990,113

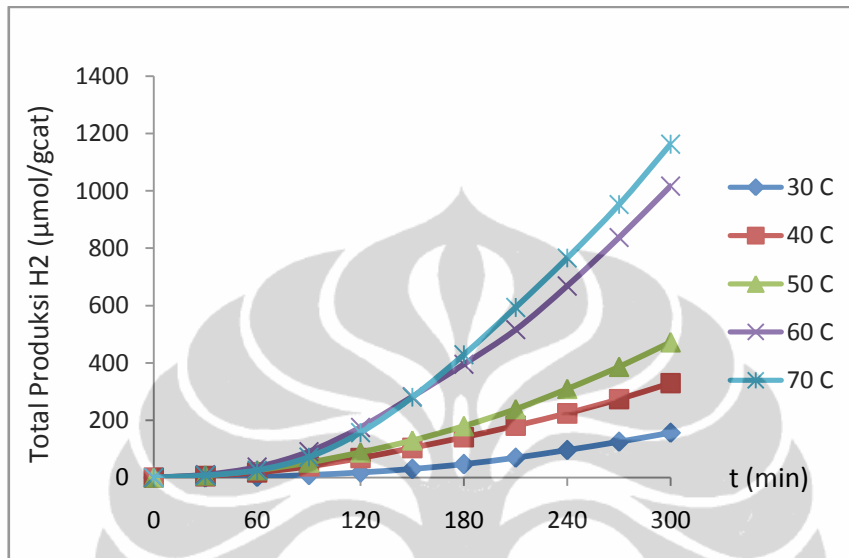
Dapat dilihat pada tabel 4.1 nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 60 °C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang hampir serupa. Akan tetapi, pada suhu 70 °C perbedaan total produksi hidrogen diraih secara signifikan. Hal tersebut dimungkinkan oleh adanya reaksi steam reforming, dimana air, dalam hal ini adalah komponen terbesar dalam sistem uji, akan mulai menguap sehingga hal tersebut akan menambah total produksi hidrogen selain dari proses *water splitting* itu sendiri. Faktor lainnya yang dapat terjadi menurut Daskalaki *et al.*(2008) adalah oksidasi dari gliserol dan intermediate oleh oksidan yang dihasilkan.

Hasil yang sama juga didapatkan oleh Valen (2011) yang menggunakan sinar tampak pada proses *water splitting* menggunakan sistem gliserol-air, yang juga mendapatkan semakin tinggi suhu reaksi, akan semakin meningkatkan produksi hidrogen.

4.1.2 TiO₂ - Metanol

Sebagai pembandingan dalam sistem uji 4.1.1, maka dilakukan uji produktifitas produksi hidrogen dengan menggunakan fotokatalis TiO₂ dan metanol dalam campuran air-metanol sebesar 10% volume. Volume campuran setiap variasi adalah sebesar 500 ml dengan *loading* katalis TiO₂ Degussa P-25 sebanyak 0,5 g. Uji produktifitas ini menggunakan sumber cahaya berupa lampu UV. Dalam pengujian ini, katalis TiO₂ Degussa P-25 dapat aktif karena cahaya

yang dikeluarkan oleh lampu adalah murni sinar UV. Dengan adanya sinar UV ini, TiO₂ P-25 dapat teraktivasi sehingga berfungsi untuk menghasilkan hidrogen. Hasil pengujian untuk setiap nilai suhu dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Pengaruh Suhu Terhadap Total Produksi Hidrogen dalam sistem air-metanol ($V_{\text{campuran}} = 500$ ml, Katalis = 0,5 g TiO₂ Degussa P-25, metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.2 menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70 °C, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis yang berbeda, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi hingga yang terendah.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50 °C memiliki profil yang hampir sama dan hanya pada suhu 60, 70 °C profilnya berbeda. Kemungkinan perbedaan tersebut terjadi karena terjadinya proses penguapan dari air dan metanol, titik didih metanol 65 °C sehingga dari profil pada suhu 60 °C meningkat secara signifikan. Sementara itu, hampir sama dengan sistem gliserol, mulai dari menit ke 0 sampai menit ke 100, dapat dilihat bahwa

profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 120, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, reaksi dari masing-masing nilai suhu dapat menghasilkan total produksi hidrogen yang ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4. 2 Total Produksi Hidrogen untuk TiO₂ Metanol

Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (μmol/gcat)
30	156,394
40	329,246
50	471,746
60	1016,732
70	1163,026

Dapat dilihat pada tabel 4.2 nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 50°C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang hampir serupa. Akan tetapi, pada suhu 60 dan 70 °C perbedaan total produksi hidrogen diraih secara signifikan. Hal tersebut dimungkinkan oleh adanya reaksi steam reforming dan penguapan dari metanol. Reaksi steam reforming yang terjadi adalah terhadap air, dalam hal ini adalah komponen terbesar dalam sistem uji, akan mulai menguap sehingga hal tersebut akan menambah total produksi hidrogen selain dari proses *water splitting* itu sendiri.

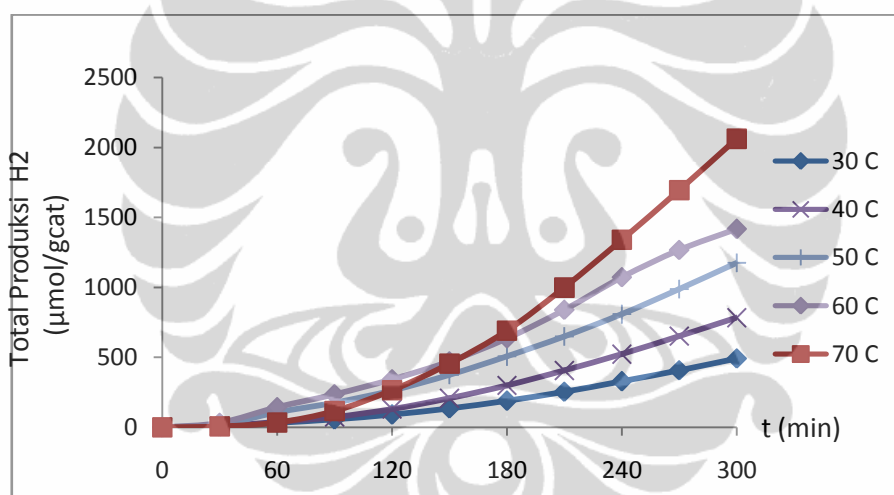
4.1.3 Pt/ TiO₂ - Gliserol

Untuk mengetahui pengaruh dopan Pt terhadap mekanisme produksi hidrogen melalui fotokatalisis dengan elektron donor gliserol, maka dilakukan uji produktifitas produksi hidrogen dengan menggunakan fotokatalis Pt/TiO₂ dan gliserol dalam campuran air-gliserol sebesar 10% volume. Volume campuran

setiap variasi adalah sebesar 500 ml dengan *loading* katalis Pt/TiO₂ sebanyak 0,5 g dan menggunakan sumber cahaya berupa lampu UV.

Pemberian dopan Pt dilakukan dengan mencampurkan TiO₂ dalam larutan air, metanol 10% dan H₂PtCl₆ dengan persentase Pt sebesar 1% massa. Setelah itu, dilakukan metode *Photo-Assisted Deposition* pada campuran tersebut. Metode ini dilakukan karena ditemukan dapat memberikan dopan Pt secara optimal tanpa merubah morfologi katalis yang telah dibuat dimana Pt terdispersi secara sempurna dalam katalis (Mohamed, 2007).

Dalam pengujian ini, katalis Pt/TiO₂ dapat aktif karena cahaya yang dikeluarkan oleh lampu adalah murni sinar UV. Dengan adanya sinar UV ini, Pt/TiO₂ dapat teraktivasi sehingga berfungsi untuk menghasilkan hidrogen. Hasil pengujian untuk setiap nilai suhu dapat dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Pengaruh Suhu Terhadap Total Produksi Hidrogen dalam sistem air-gliserol
(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g Pt/TiO₂ Gliserol 10 %,
Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.3 menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis Pt/PEG-modified TiO₂, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi

hingga yang terendah. Publikasi lainnya yang juga mendukung adalah Daskalaki *et al.*(2008) yang juga mempelajari pengaruh suhu terhadap produksi hidrogen. Dalam eksperimennya yang juga menggunakan fotokatalis Pt/TiO₂ dan gliserol sebagai elektron donor-nya, dengan variasi suhu reaksi antara 40-60 °C, ditemukan bahwa kenaikan suhu berbanding lurus dengan kenaikan produksi hidrogen.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50, 60 °C memiliki profil yang hampir sama dan hanya pada suhu 70 °C profilnya berbeda. Sementara itu, mulai dari menit ke 0 sampai menit ke 100, dapat dilihat bahwa profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 120, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, reaksi dari masing-masing nilai suhu dapat menghasilkan total produksi hidrogen yang secara lengkap ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Total Produksi Hidrogen untuk Pt/TiO₂ Gliserol

Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (µmol/gcat)
30	491,554
40	783,628
50	1176,424
60	1423,728
70	2062,114

Dapat dilihat pada tabel 4.3 nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 60 °C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang hampir serupa. Akan tetapi, pada suhu 70 °C perbedaan total produksi hidrogen diraih secara signifikan. Hal tersebut dimungkinkan oleh adanya reaksi steam reforming, dimana air, dalam hal ini adalah komponen terbesar dalam sistem uji, akan mulai menguap sehingga hal tersebut akan menambah total produksi hidrogen selain dari proses *water splitting*

itu sendiri. Faktor lainnya yang dapat terjadi menurut Daskalaki *et al.*(2008) dengan meningkatnya suhu reaksi adalah oksidasi dari gliserol dan intermediate oleh oksidan yang dihasilkan. Dalam publikasi yang sama juga disebutkan bahwa suhu diatas 80 °C tidak akan meningkatkan produksi hidrogen secara signifikan. Hasil yang hampir serupa juga didapatkan oleh Li *et al.*(2009) yang menggunakan gliserol sebagai elektron donor untuk produksi hidrogen dengan menggunakan fotokatalis Pt/TiO₂ sebanyak 0,5%, larutan sebanyak 100 ml dan intensitas lampu 250W. Uji produktifitas dalam publikasi tersebut memiliki rentang waktu pengujian selama 5 jam juga menghasilkan total hidrogen sebanyak 1000 µmol.

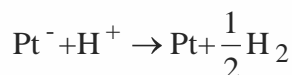
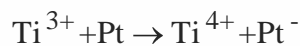
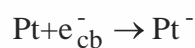
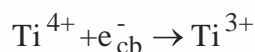
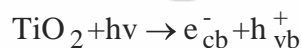
Menurut Chen *et al.* (2007), logam Pt dapat menarik sejumlah elektron yang dihasilkan dari hasil eksitasi elektron sehingga dapat mengurangi laju rekombinasi menurut reaksi :



Lebih lanjut lagi, elektron yang sudah tertarik ke logam Pt akan mereduksi ion hidrogen (H⁺) yang dihasilkan dari hasil oksidasi *hole*, menjadi hidrogen (H₂) menurut persamaan reaksi :



Menurut Zou *et al.* (2007), reaksi yang terjadi pada Pt-TiO₂ dalam mencegah terjadinya rekombinasi elektron dan *hole*, serta meningkatkan produksi hidrogen adalah:



Hal tersebut dapat dibuktikan dari tabel 4.1 dan tabel 4.3. Dalam kedua tabel tersebut dapat dilihat data dari masing-masing percobaan, yang menerangkan produksi hidrogen yang didapat dari suhu reaksi yang digunakan. Pada suhu 70 °C, produksi hidrogen gliserol dengan menggunakan katalis TiO₂

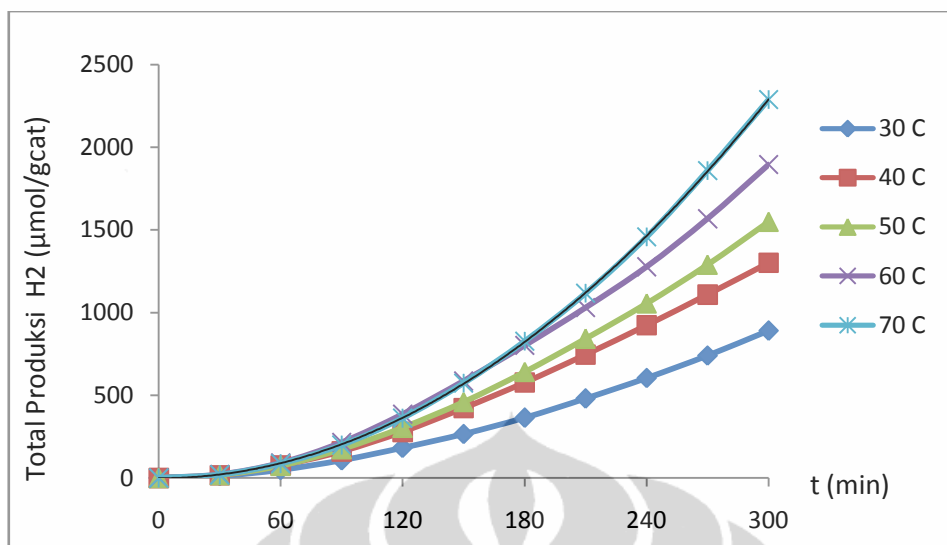
hanya sebesar 495 μmol , sementara hasil produksi hidrogen dengan menggunakan Pt/TiO₂ bisa menghasilkan sampai 1031 μmol . Dari data tersebut dapat disimpulkan, bahwa dengan menggunakan dopan Pt pada TiO₂, akan dapat meminimalisir proses rekombinasi dan meningkatkan produktifitas hidrogen. Hal yang sama didapatkan oleh Sun *et al.* (2007) yang juga membandingkan penggunaan dopan Pt pada fotokatalis TiO₂ dengan sistem uji menggunakan metanol. Fotokatalis Pt/TiO₂ memiliki hasil produktifitas hidrogen lebih dari dua kali lipat dari fotokatalis TiO₂ saja.

4.1.4 Pt/ TiO₂ - Metanol

Untuk mengetahui sejauh mana pengaruh dopan Pt terhadap mekanisme produksi hidrogen melalui fotokatalisis, maka dilakukan uji produktifitas katalis Pt -TiO₂ dalam campuran air dan metanol sebesar 10% volume. Volume campuran setiap variasi adalah sebesar 500 ml dengan *loading* katalis Pt/TiO₂ sebanyak 0,5 g. Uji produktifitas ini menggunakan sumber cahaya berupa lampu UV.

Pemberian dopan Pt dilakukan dengan mencampurkan TiO₂ dalam larutan air, metanol 10% dan H₂PtCl₆ dengan persentase Pt sebesar 1% massa. Setelah itu, dilakukan metode *Photo-Assisted Deposition* pada campuran tersebut. Metode ini dilakukan karena ditemukan dapat memberikan dopan Pt secara optimal tanpa merubah morfologi katalis yang telah dibuat dimana Pt terdispersi secara sempurna dalam katalis.

Dalam pengujian ini, katalis Pt/TiO₂ dapat aktif karena cahaya yang dikeluarkan oleh lampu adalah murni sinar UV. Dengan adanya sinar UV ini, Pt/TiO₂ dapat teraktivasi sehingga berfungsi untuk menghasilkan hidrogen. Hasil pengujian untuk setiap nilai suhu dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Pengaruh Suhu Terhadap Total Produksi Hidrogen dalam Sistem Air-Metanol ($V_{\text{campuran}} = 500 \text{ ml}$, Katalis = $0,5 \text{ g Pt/TiO}_2$, Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.4 menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis yang berbeda, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk profil suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi hingga yang terendah.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50, 60, 70 °C memiliki profil yang hampir sama. Hal tersebut menandakan bahwa proses *water splitting* dapat berjalan dengan baik. Sementara itu, hampir sama dengan sistem gliserol, mulai dari menit ke 0 sampai menit ke 30, dapat dilihat bahwa profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 60, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

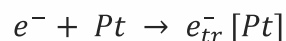
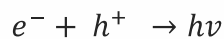
Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, reaksi dari masing-masing nilai suhu dapat menghasilkan total produksi hidrogen yang ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4. 4 Total Produksi Hidrogen untuk Pt/TiO₂ Metanol

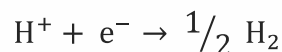
Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (μmol/gcat)
30	890,466
40	1324,332
50	1550,294
60	1896,492
70	2205,254

Dapat dilihat pada tabel 4.4 nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 70°C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang serupa sehingga menghasilkan profil yang serupa pula. Hasil yang serupa didapatkan oleh Yi *et al.*(2007) yang menggunakan fotokatalis Pt/TiO₂ dengan sistem metanol-air dalam waktu uji produktifitas selama 5 jam menghasilkan produksi hidrogen sebesar 1200 μmol. Hal lain yang juga menjadi kesimpulannya adalah semakin lama waktu iradiasi akan semakin meningkatkan produksi hidrogen.

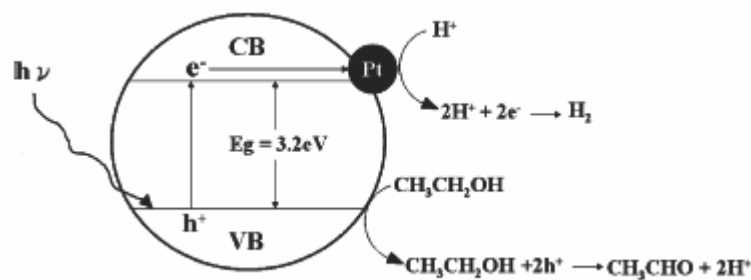
Menurut Chen *et al.* (2007), logam Pt dapat menarik sejumlah elektron yang dihasilkan dari hasil eksitasi elektron sehingga dapat mengurangi laju rekombinasi menurut persamaan reaksi (4.1) dan (4.2):



Lebih lanjut lagi, elektron yang sudah tertarik ke logam Pt akan mereduksi ion hidrogen (H⁺) menjadi hidrogen (H₂) menurut persamaan reaksi (4.3) :



Menurut Wang *et al.* (2009), keberadaan dopan Pt dan TiO₂ dapat meningkatkan laju reaksi fotokatalitik melalui *Schottky-barrier elektron trapping*. Pt berperan sebagai *elektron trapper* pada produksi hidrogen dengan elektron donor etanol seperti yang ditunjukkan Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Mekanisme Fotokatalitik pada Permukaan Semikonduktor TiO₂ dengan dopan Pt Menggunakan Etanol sebagai Elektron donor (Wang *et al.*, 2009)

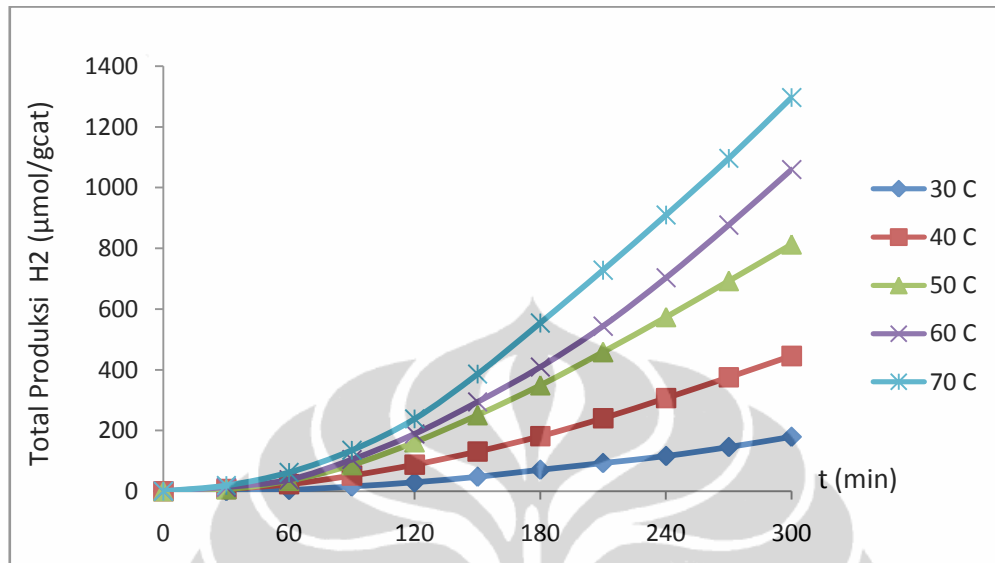
Mekanisme serupa juga terjadi pada penelitian ini, akan tetapi terdapat perbedaan pada elektron donor yang digunakan, dimana mekanisme reaksi untuk elektron donor berupa metanol dapat dilihat pada sub-bab 2.2.2.

Proses rekombinasi yang dapat diminalisir tersebut dapat dibuktikan dari tabel 4.2 dan tabel 4.4. Dalam kedua tabel tersebut dapat dilihat data dari masing-masing percobaan, yang menerangkan produksi hidrogen yang didapat dari suhu reaksi yang digunakan. Pada suhu 70 °C, produksi hidrogen gliserol dengan menggunakan katalis TiO₂ hanya sebesar 1163 μmol/gcat, sementara hasil produksi hidrogen dengan menggunakan Pt/TiO₂ bisa menghasilkan sampai 2205 μmol/gcat. Dari data tersebut dapat disimpulkan, bahwa dengan menggunakan dopan Pt pada TiO₂, akan dapat meminimalisir proses rekombinasi dan meningkatkan produktifitas hidrogen. Hal yang sama didapatkan oleh Sun *et al.* (2007) yang juga membandingkan penggunaan dopan Pt pada fotokatalis TiO₂ dengan sistem uji menggunakan metanol. Fotokatalis Pt/TiO₂ memiliki hasil produktifitas hidrogen lebih dari dua kali lipat dari fotokatalis TiO₂ saja.

4.1.5 TiO₂ nanotube - Metanol

Pengaruh pembentukan *nanotube* diamati dengan membandingkan hasil uji produksi hidrogen antara TiO₂ P-25 yang merupakan nanopartikel, dengan TiO₂ yang dibentuk menjadi *nanotube* dengan proses *hydrothermal* menggunakan *autoclave* selama 12 jam. Untuk setiap pengujian, volume campuran gliserol-air adalah 500 ml dengan konsentrasi metanol 10%. Massa fotokatalis yang digunakan adalah 0,5 gram, iradiasi menggunakan sinar UV dan waktu pengujian

selama 5 jam. Hasil uji produktifitas fotokatalis TiO_2 *nanotube* dapat dilihat pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Pengaruh Suhu terhadap Total Produksi Hidrogen dalam sistem air-metanol ($V_{\text{campuran}} = 500$ ml, Katalis = 0,5 g TiO_2 NT, Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Dari gambar 4.6 diatas, dapat dilihat hasil dari uji produktifitas TiO_2 *nanotube* dengan masing-masing suhu reaksinya. Produksi hidrogen yang terbesar didapatkan oleh sistem dengan suhu 70 °C, kemudian disusul secara berurutan 60 °C, 50 °C, 40 °C, dan 30 °C. Hasil ini sesuai dengan publikasi Khan *et al.*(2008) dan Valen (2011) yang juga menyatakan dengan semakin tinggi suhu reaksi, maka akan semakin tinggi pula produksi hidrogen yang dihasilkan.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, total produksi hidrogen yang dihasilkan ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4. 5 Total Produksi Hidrogen untuk TiNT Metanol

Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (µmol/gcat)
30	179,342
40	445,652
50	812,994
60	1059,958
70	1297,296

Dapat dilihat pada tabel 4.5 nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 50°C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang hampir serupa. Akan tetapi, pada suhu 60 dan 70 °C perbedaan total produksi hidrogen diraih secara signifikan. Hal tersebut dimungkinkan oleh adanya reaksi penguapan dari metanol sehingga hal tersebut akan menambah total produksi hidrogen selain dari proses *water splitting* itu sendiri.

Menurut Khan *et al.* (2008), pembentukan *nanotube* pada TiO₂ memberikan luas permukaan spesifik sebesar 98 m²/g. Luas permukaan produk yang terbentuk ini lebih besar dibandingkan fotokatalis TiO₂ P-25 yang hanya 50 m²/g. Dengan meningkatnya luas permukaan katalis, maka aktivasi katalis menjadi lebih cepat dan dapat meningkatkan efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik. Hal tersebut dapat dibandingkan dalam produktifitas hidrogen yang dihasilkan antara TiO₂ dan TiNT seperti pada tabel 4.6.

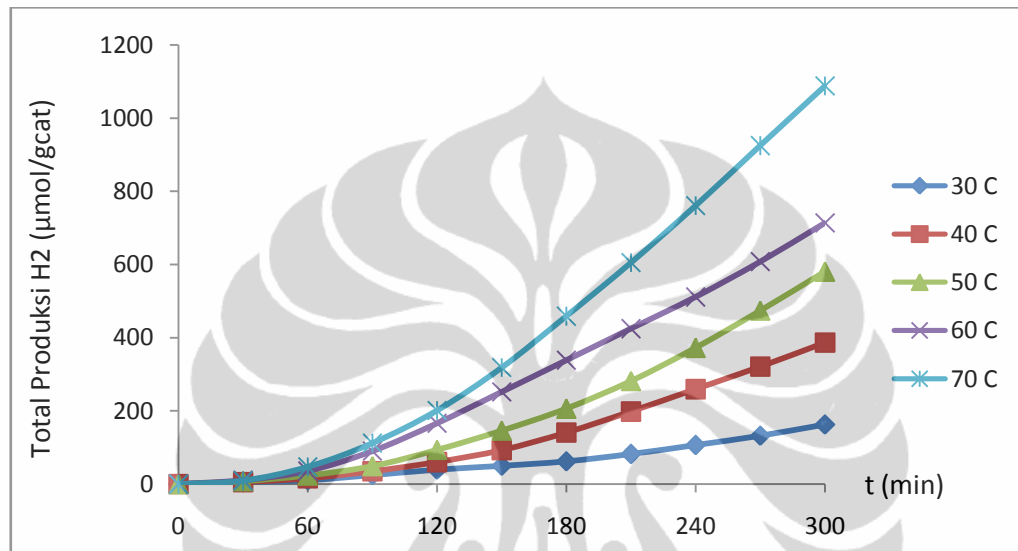
Tabel 4.6 Perbandingan Produksi Hidrogen Total antara TiO₂ Metanol dan TiNT Metanol pada setiap suhu

Suhu (°C)	TiO ₂ Metanol (μmol/gcat)	TiNT Metanol (μmol/gcat)
30	156,394	179,342
40	329,246	445,652
50	471,746	812,994
60	1016,73	1059,958
70	1163,026	1297,296

Dapat dilihat pada tabel 4.6 diatas, produktifitas dari TiNT lebih baik dibandingkan dengan TiO₂ dengan menggunakan elektron donor yang sama. Hal ini membuktikan dengan meningkatnya luas permukaan, maka akan meningkat pula efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik.

4.1.6 TiO₂ nanotube - Gliserol

Uji produktifitas menggunakan elektron donor gliserol sebanyak 10% volume menggunakan fotokatalis TiNT sebanyak 0,5 gr. Pengaruh pembentukan nanotube diamati dengan membandingkan hasil uji produksi hidrogen antara TiO₂ P-25 yang merupakan nanopartikel. Hasil dari uji produktifitas ini dapat dilihat pada gambar 4.7.



Gambar 4.7 Pengaruh Suhu terhadap Total Produksi Hidrogen dalam Sistem Air-Gliserol
(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g TiO₂ NT, Gliserol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.7 diatas menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis yang berbeda, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk profil suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi hingga yang terendah. Hasil yang sama juga didapatkan oleh Valen (2011) yang mendapatkan semakin tinggi suhu pada reaksi, akan semakin tinggi pula produksi hidrogen yang dihasilkan.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50, 60, 70 °C memiliki profil yang hampir sama. Hal tersebut menandakan bahwa

proses *water splitting* dapat berjalan dengan baik. Sementara itu, hampir sama dengan sistem gliserol, mulai dari menit ke-0 sampai menit ke-30, dapat dilihat bahwa profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 60, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

Jika dibandingkan dengan menggunakan fotokatalis TiO₂, produksi hidrogen dengan menggunakan TiNT menghasilkan produk yang lebih besar. Perbedaan ini dapat dilihat pada tabel 4.7 dibawah ini.

Tabel 4.7 Perbandingan Konsentrasi Hidrogen Total pada Sistem TiO₂ Gliserol dan TiNT Gliserol Untuk masing-masing Suhu Reaksi

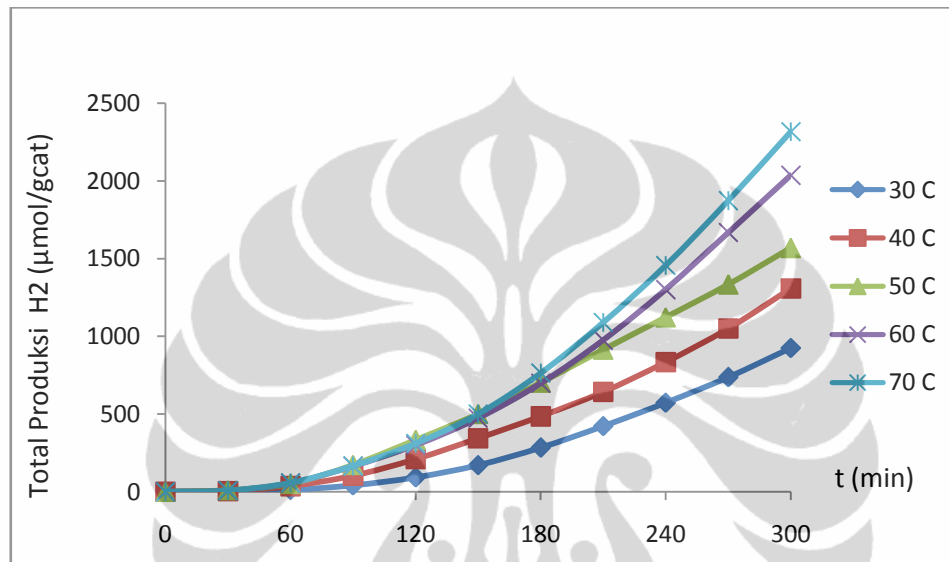
Suhu (°C)	TiO ₂ Gliserol ($\mu\text{mol/gcat}$)	TiNT Gliserol ($\mu\text{mol/gcat}$)
30	78,252	162,333
40	233,284	386,243
50	332,206	580,206
60	384,462	713,424
70	990,112	1088,178

Dapat dilihat pada tabel 4.7 perbandingan konsentrasi hidrogen total untuk sistem TiO₂ dan TiNT dengan menggunakan elektron donor gliserol. Untuk masing-masing suhu, hasil dengan menggunakan TiNT lebih besar dengan perbedaan sekitar 100 μmol dengan hasil dari TiO₂. Hal ini membuktikan dengan meningkatnya luas permukaan, maka akan meningkat pula efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik.

4.1.7 Pt/TiO₂ *nanotube* - Metanol

Untuk mengetahui pengaruh penambahan dopan Pt pada perubahan morfologi fotokatalis terhadap produksi hidrogen, dilakukan uji produktifitas fotokatalis Pt/TiO₂ *nanotube* dalam sistem air dan metanol. Metanol yang

diberikan sebesar 10% volume. Volume campuran setiap variasi adalah sebesar 500 ml dengan *loading* katalis Pt/TiO₂ *nanotube* sebanyak 0,5 g. Dalam sistem ini menggunakan sumber cahaya berupa lampu UV. Dopan Pt yang diberikan pada fotokatalis TiO₂ *nanotube* diharapkan dapat memberikan efisiensi yang besar pada proses produksi hidrogen. Hasil uji produktifitas fotokatalis Pt/TiO₂ *nanotube* dapat dilihat pada gambar 4.8.



Gambar 4.8 Pengaruh Suhu Terhadap Total Produksi Hidrogen dalam Sistem Air-Metanol ($V_{\text{campuran}} = 500 \text{ ml}$, Katalis = 0,5 g Pt/TiO₂ *nanotube*, Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.8 diatas menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis yang berbeda, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk profil suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi hingga yang terendah.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50, 60, 70 °C memiliki profil yang hampir sama. Hal tersebut menandakan bahwa proses *water splitting* dapat berjalan dengan baik. Sementara itu, hampir sama dengan sistem gliserol, mulai dari menit ke-0 sampai menit ke-30, dapat dilihat

bahwa profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 60, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, reaksi dari masing-masing nilai suhu dapat menghasilkan total produksi hidrogen yang ditunjukkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4. 8 Total Produksi Hidrogen untuk Pt/TiO₂ nanotube Metanol

Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (μmol/gcat)
30	924,674
40	1306,836
50	1567,584
60	2034,884
70	2306,644

Dapat dilihat pada tabel 4.8, nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 70°C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang serupa sehingga menghasilkan profil yang serupa pula. Hasil yang serupa didapatkan oleh Khan *et al.*(2007) yang juga menggunakan fotokatalis Pt/TiNT dengan sistem metanol-air dalam waktu uji produktifitas selama 5 jam menghasilkan produksi hidrogen sebesar 400 μmol. Perbedaan yang terjadi disebabkan oleh proses penambahan dopan pada TiO₂ yang menggunakan metode impregnasi.

Luas permukaan TiNT yang lebih besar dari TiO₂ akan menyebabkan aktivasi katalis menjadi lebih cepat dan dapat meningkatkan efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik. Hal tersebut dapat dibandingkan dalam produktifitas hidrogen Diantara kedua fotokatalis seperti pada tabel 4.9.

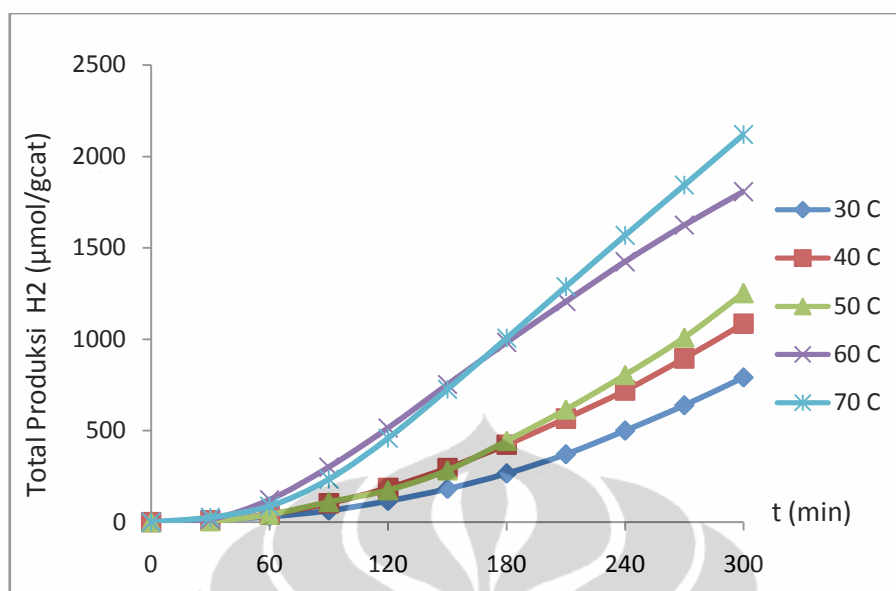
Tabel 4.9 Perbandingan Produksi H₂ Total antara Pt/TiNT-Metanol dan Pt/TiO₂-Metanol

Suhu (°C)	Pt/TiNT (μmol/gcat)	Pt/TiO ₂ (μmol/gcat)
30	924,674	890,466
40	1306,836	1324,332
50	1567,584	1550,294
60	2034,884	1896,492
70	2306,644	2205,254

Dapat dilihat dari tabel 4.9 diatas, produktifitas dari Pt/TiNT lebih baik dibandingkan dengan Pt/TiO₂ dengan menggunakan elektron donor yang sama. Hal ini membuktikan dengan meningkatnya luas permukaan, maka akan meningkat pula efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik.

4.1.8 Pt/TiO₂ *nanotube* - Gliserol

Untuk mengetahui pengaruh penambahan dopan Pt pada perubahan morfologi fotokatalis terhadap produksi hidrogen, dilakukan uji produktifitas fotokatalis Pt/TiO₂ *nanotube* dalam sistem air dan gliserol. Gliserol yang diberikan sebesar 10% volume. Volume campuran setiap variasi adalah sebesar 500 ml dengan *loading* katalis Pt/TiO₂ *nanotube* sebanyak 0,5 g. Dalam sistem ini menggunakan sumber cahaya berupa lampu UV. Dopan Pt yang diberikan pada fotokatalis TiO₂ *nanotube* diharapkan dapat memberikan efisiensi yang besar pada proses produksi hidrogen. Hasil uji produktifitas fotokatalis Pt/TiO₂ *nanotube* dapat dilihat pada gambar 4.9.



Gambar 4.9 Pengaruh Suhu Terhadap Total Produksi Hidrogen dalam Sistem Air-Gliserol
 ($V_{\text{campuran}} = 500 \text{ ml}$, Katalis = $0,5 \text{ g Pt/TiO}_2 \text{ nanotube}$, Gliserol 10 %,
 Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Gambar 4.9 diatas menunjukkan total produksi hidrogen pada waktu iradiasi hingga 5 jam dengan nilai suhu yang berbeda-beda. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa produksi hidrogen tertinggi diperoleh pada suhu 70, kemudian disusul oleh suhu 60, 50, 40, dan 30 °C. Hal ini sesuai dengan hasil publikasi Sun *et al.*(2007) yang melakukan uji produktifitas dengan variasi suhu dari 30 sampai dengan 70 °C dengan katalis yang berbeda, akan tetapi menghasilkan hasil yang sama untuk profil suhu produksi hidrogen dari yang tertinggi hingga yang terendah.

Dapat dilihat bahwa profil produksi hidrogen untuk suhu 30, 40, 50, 60, 70 °C memiliki profil yang hampir sama. Hal tersebut menandakan bahwa proses *water splitting* dapat berjalan dengan baik. Sementara itu, hampir sama dengan sistem gliserol, mulai dari menit ke 0 sampai menit ke 30, dapat dilihat bahwa profil produksi cenderung masih rendah dan tidak berbeda jauh. Hal tersebut menunjukkan bahwa sistem masih berada dalam fase penyesuaian (aktivasi katalis dan proses kenaikan suhu). Perbedaan profil produksi hidrogen antara masing-masing nilai suhu mulai terlihat pada menit 60, dengan gradien yang paling besar pada suhu 70 °C.

Setelah 5 jam iradiasi di bawah sinar UV, reaksi dari masing-masing nilai suhu dapat menghasilkan total produksi hidrogen yang ditunjukkan pada Tabel 4.10.

Tabel 4.10 Total Produksi Hidrogen untuk Pt/TiO₂ nanotube Gliserol

Suhu (°C)	Total Produksi H ₂ (μmol/gcat)
30	791,792
40	1085,155
50	1252,612
60	1807,784
70	2120,574

Dapat dilihat pada tabel 4.10, nilai masing-masing suhu beserta total produksi hidrogen yang dihasilkan. Suhu 30 sampai dengan suhu 70°C memiliki nilai perbedaan total produksi hidrogen yang serupa sehingga menghasilkan profil yang serupa pula. Hasil yang serupa didapatkan oleh Valen (2011) yang menggunakan fotokatalis Pt/TiNT dengan sistem gliserol-air dalam waktu uji produktifitas selama 3 jam dengan lampu merkuri menghasilkan produksi hidrogen sebesar 2500 μmol. Perbedaan tersebut disebabkan oleh perbedaan sumber foton yang digunakan.

Luas permukaan TiNT yang lebih besar dari TiO₂ akan menyebabkan aktivasi katalis menjadi lebih cepat dan dapat meningkatkan efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik. Hal tersebut dapat dibandingkan dalam produktifitas hidrogen Diantara kedua fotokatalis seperti pada tabel 4.11.

Tabel 4.11 Perbandingan Produksi H₂ Total antara Pt/TiNT dan Pt/TiO₂

Suhu (°C)	Pt/TiNT (μmol/gcat)	Pt/TiO ₂ (μmol/gcat)
30	791,792	491,554
40	1085,155	783,623
50	1252,612	1176,428
60	1807,784	1423,728
70	2120,574	2062,114

Dapat dilihat dari tabel 4.11 diatas, produktifitas dari Pt/TiNT lebih baik dibandingkan dengan Pt/TiO₂ dengan menggunakan elektron donor yang sama. Hal ini membuktikan dengan meningkatnya luas permukaan, maka akan meningkat pula efektivitasnya dalam reaksi fotokatalitik

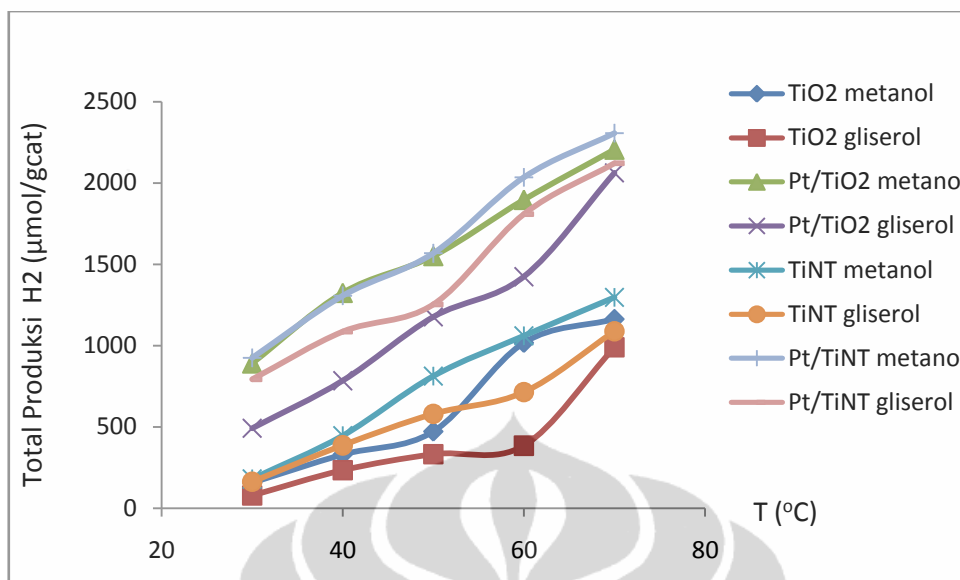
4.2 Produksi Hidrogen Keseluruhan

Semua uji produktifitas ini menggunakan massa fotokatalis sebanyak 0,5 gr dalam larutan campuran antara air dengan elektron donor sebanyak 10% volume. Masing-masing sistem menggunakan suhu reaksi dari 30 °C sampai dengan 70 °C dan diiradiasi dengan lampu *Black Light Lamp*. Menurut Daskalaki *et al.* (2008), peningkatan suhu lebih lanjut tidak akan menambah secara signifikan laju reaksi *water splitting* untuk produksi hidrogen secara fotokatalisis. Namun akan membawa reaksi kepada reaksi steam reforming. Tabel 4.12 dibawah ini menyajikan rangkuman data hasil uji produktifitas untuk semua fotokatalis.

Tabel 4.12 Hasil Uji produktifitas Fotokatalis

Total Produksi Hidrogen (µmol/gcat)								
Suhu (°C)	TiO ₂ Methanol	TiO ₂ gliserol	Pt/TiO ₂ metanol	Pt/TiO ₂ gliserol	TiNT methanol	TiNT gliserol	Pt/TiNT metanol	Pt/TiNT gliserol
30	156,394	78,252	890,466	491,554	179,342	162,333	924,674	791,792
40	329,246	233,284	1324,332	783,623	445,652	386,243	1306,836	1085,155
50	471,746	332,206	1550,294	1176,428	812,994	580,206	1567,584	1252,612
60	1016,73	384,462	1896,492	1423,728	1059,958	713,424	2034,884	1807,784
70	1163,026	990,112	2205,254	2062,114	1297,296	1088,178	2306,644	2120,574

Dari rangkuman data hasil uji produktifitas pada tabel 4.12 dapat diamati bahwa dengan semakin tingginya suhu reaksi yang digunakan, akan semakin tinggi pula produksi hidrogen yang dihasilkan. Akan tetapi pada suhu 60°C, dapat diamati merupakan nilai suhu yang memberikan perbedaan yang cukup signifikan dalam total produksi hidrogen yang dihasilkan. Tabel 4.12 diatas dibuat kedalam bentuk grafik seperti dibawah ini.



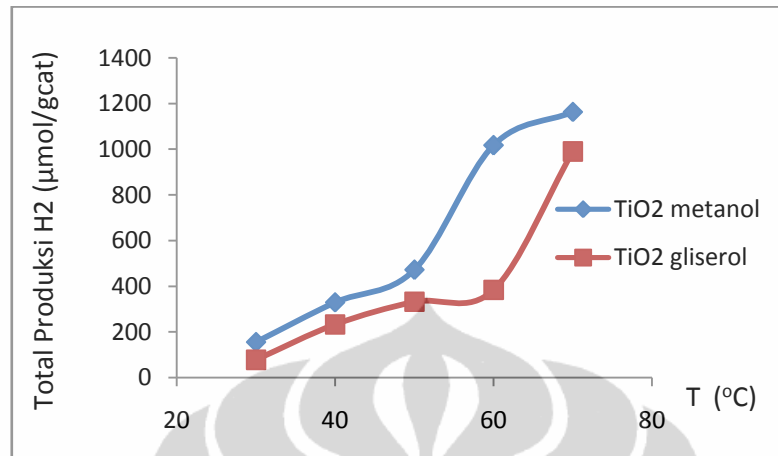
Gambar 4.10 Total Produksi Hidrogen

Dari gambar 4.10 diatas dapat dilihat bahwa semakin tinggi suhu akan meningkatkan produksi hidrogen. Hasil yang sama juga didapatkan oleh Sun *et al.* (2007) yang juga melakukan percobaan dengan variasi suhu reaksi dari 30 °C sampai dengan 70 °C. Hasil percobaan mendapatkan dengan semakin tingginya suhu reaksi, semakin tinggi pula produksi hidrogen yang dihasilkan. Uji produktifitas menunjukkan bahwa katalis Pt/TiNT-metanol menghasilkan kuantitas hidrogen terbesar yaitu 2306 $\mu\text{mol/gcat}$. Hasil tersebut sejalan dengan hasil yang didapatkan oleh Khan *et al.*(2008) yang juga membandingkan antara beberapa fotokatalis dengan menggunakan lampu UV seperti TiO_2 P25, TiNT, Pt(impregnasi)/TiNT, Pt(ion exchange)/TiNT pada air murni dan campuran air-metanol. Hasil eksperimen menunjukkan Pt(IE)/TiNT dengan menggunakan metanol sebagai elektron donor merupakan katalis dengan produksi hidrogen tertinggi sebesar 400 μmol . Sementara TiO_2 P25 tanpa menggunakan elektron donor menunjukkan tidak adanya hidrogen yang dihasilkan.

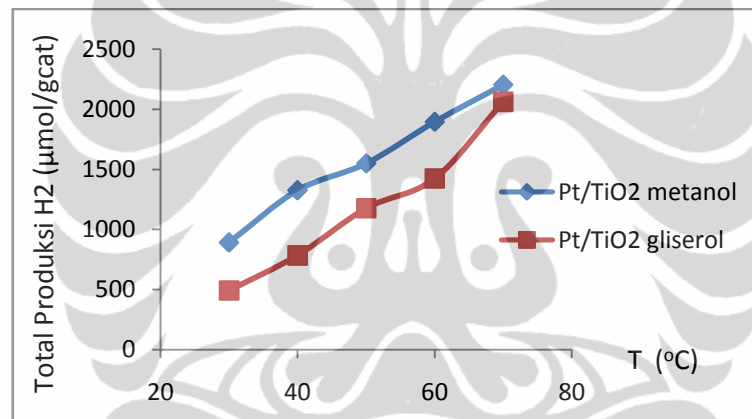
4.2.1 Perbandingan Elektron donor pada Produksi Hidrogen

Penggunaan elektron donor dalam uji produktifitas ini menggunakan metanol dan gliserol, dalam campurannya dengan air sebesar 10% volume. Untuk

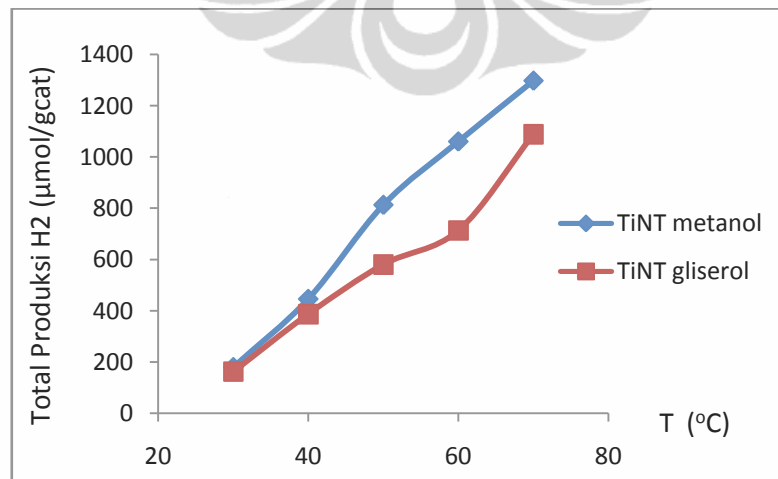
lebih jelasnya akan diamati pengaruh elektron donor pada masing-masing katalis pada gambar 4.11 sampai dengan gambar 4.14.



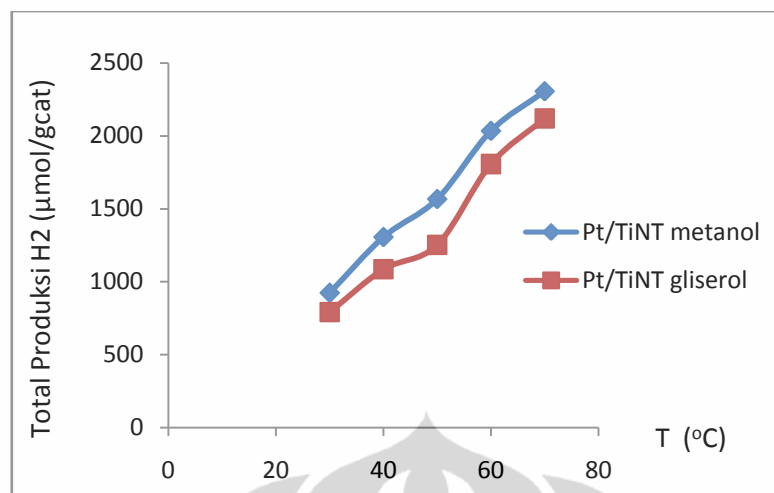
Gambar 4.11 Pengaruh Elektron Donor pada Katalis TiO₂ dalam Produksi H₂



Gambar 4.12 Pengaruh Elektron Donor pada Katalis Pt/TiO₂ dalam Produksi H₂



Gambar 4.13 Pengaruh Elektron Donor pada Katalis TiNT dalam Produksi H₂



Gambar 4.14 Pengaruh Elektron Donor pada Katalis Pt/TiNT dalam Produksi H₂

Pada gambar 4.11 sampai dengan gambar 4.14 dapat dilihat pengaruh elektron donor pada masing-masing fotokatalis. Pada semua fotokatalis yang digunakan untuk produksi hidrogen, penggunaan metanol sebagai elektron donor menunjukkan hasil yang lebih baik dari gliserol sedangkan untuk hasil produksi hidrogen terbesar adalah katalis Pt/TiNT dengan elektron donor metanol sebesar 2305 µmol/gcat pada suhu 70 °C, sementara hasil dengan menggunakan gliserol sebesar 2120 µmol/gcat. Hasil serupa untuk perbandingan elektron donor juga didapatkan oleh Sun *et al.* (2007) yang membandingkan beberapa elektron donor yang diantaranya adalah metanol dan gliserol. Hasil percobaan menunjukkan bahwa metanol sebagai elektron donor memiliki hasil yang lebih baik dari gliserol dalam produksi hidrogen. Hal tersebut dapat terjadi karena metanol memiliki titik didih yang rendah, 64,7 °C, sehingga pada suhu 70 °C atau lebih tinggi akan menguapkan metanol yang terdapat dalam larutan dan menambah kuantitas hidrogen yang dihasilkan. Hal tersebut dapat dilihat pada subbab 4.1, dimana suhu 60 dan 70 °C produksi total hidrogen teramati naik secara signifikan.

Pendapat senada juga dikeluarkan oleh Sun *et al.* (2007) yang membandingkan beberapa elektron donor yaitu metanol, etanol, 2 propanol, glycol, glycerine, acetaldehide dan acetic acid. Diantara semua elektron donor tersebut, metanol merupakan elektron donor yang berada pada urutan terbesar dibandingkan dengan semua sampel elektron donor lainnya. Hal tersebut dikarenakan perbedaan kemampuan untuk menangkap *hole*. Perbedaan tersebut

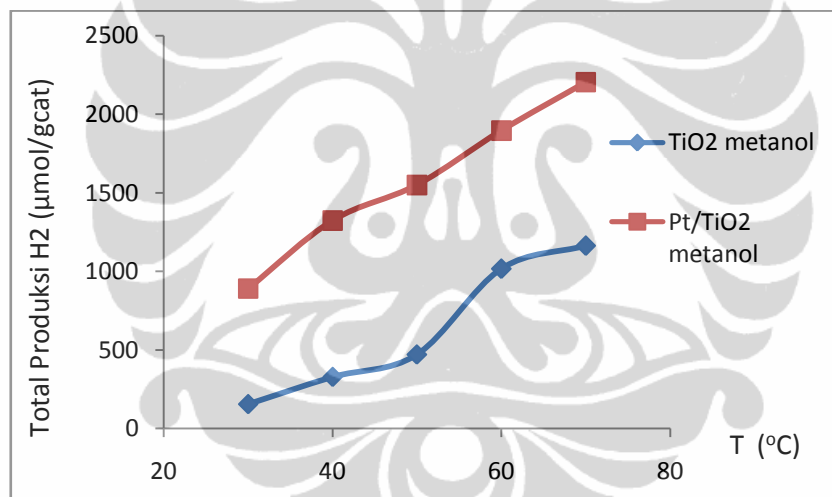
disebabkan oleh sifat polaritas kelarutan dari masing-masing elektron donor. Polaritas kelarutan ditunjukkan oleh bilangan tak berdimensi yaitu relatif permitivitas. Untuk alkohol monohidrik, relatif permitivitas metanol lebih besar dari pada etanol, dan relatif permitivitas etanol lebih besar dari propanol. Akan tetapi, untuk alkohol polihidrik, pendekatan relatif permitivitas ini tidak bisa digunakan karena relatif permitivitas gliserol ($\epsilon_r = 46,5$) lebih besar dari metanol ($\epsilon_r = 33$). Pendekatan yang digunakan untuk membandingkan antara alkohol monohidrik dengan alkohol polihidrik adalah dengan menggunakan pendekatan derajat keasaman dari masing-masing alkohol. Alkohol polihidrik memberikan derajat keasaman yang lebih besar daripada alkohol monohidrik. Produksi hidrogen tertinggi berada pada pH yang mendekati normal sehingga alkohol monohidrik akan memberikan hasil yang lebih besar dalam produksi hidrogen jika dibandingkan dengan alkohol polihidrik.

Sedangkan menurut Lin *et al.* (2008), metanol lebih baik dari gliserol karena adanya penurunan pembentukan formaldehid untuk gugus fungsi alkohol yang lebih tinggi karena pada alkohol tersebut melibatkan adanya pemutusan ikatan antar karbon. Formaldehid dapat bereaksi dengan air dan *hole* menghasilkan karbon dioksida dan ion H^+ yang kemudian direduksi oleh elektron menjadi gas hidrogen sesuai dengan persamaan (2.14) dan (2.15). Hal ini juga dapat dilihat dari aspek termodinamikanya. Metanol yang bereaksi dengan *hole* menjadi Formaldehid dan kemudian menjadi hidrogen memiliki energi Gibbs sebesar $-95,8$ kJ/mol, sementara gliserol sebesar $-48,73$ kJ/mol. Sementara energi Gibbs untuk water splitting sebesar $+228,64$ kJ/mol. Dilihat dari energi Gibsnya, metanol lebih mudah bereaksi untuk menghasilkan hidrogen dibandingkan dengan gliserol. Selain itu, entalpi reaksi pembentukan hidrogen dari metanol ($H = +64,1$ kJ/mol) memiliki nilai positif yang lebih rendah dari gliserol ($H = +127,67$ kJ/mol) sehingga pembentukan hidrogen dari metanol membutuhkan energi yang lebih rendah jika dibandingkan dari gliserol (Lin, 2009; Afrozi, 2010).

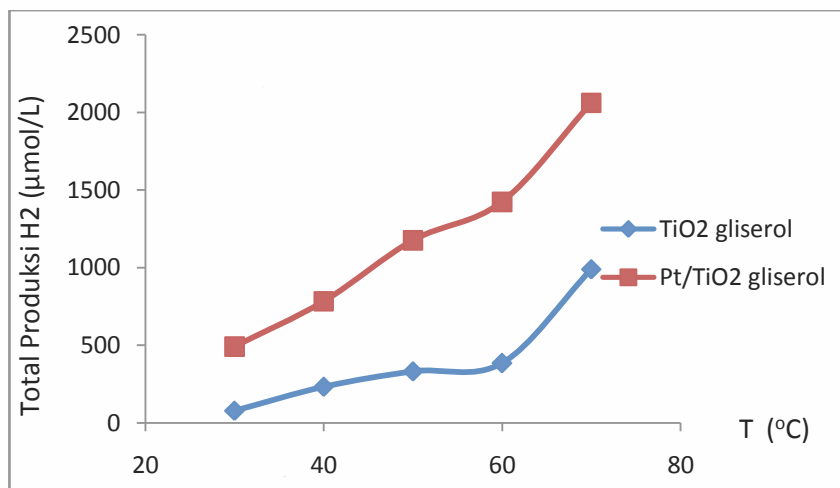
Persentase perbedaan dalam kuantitas jumlah total hidrogen yang dihasilkan dalam gambar 4.11 sampai dengan gambar 4.14 antara katalis yang menggunakan elektron donor metanol dan gliserol berkisar mendekati 10%.

4.2.2 Pengaruh Penggunaan Dopan Pt pada Produksi Hidrogen

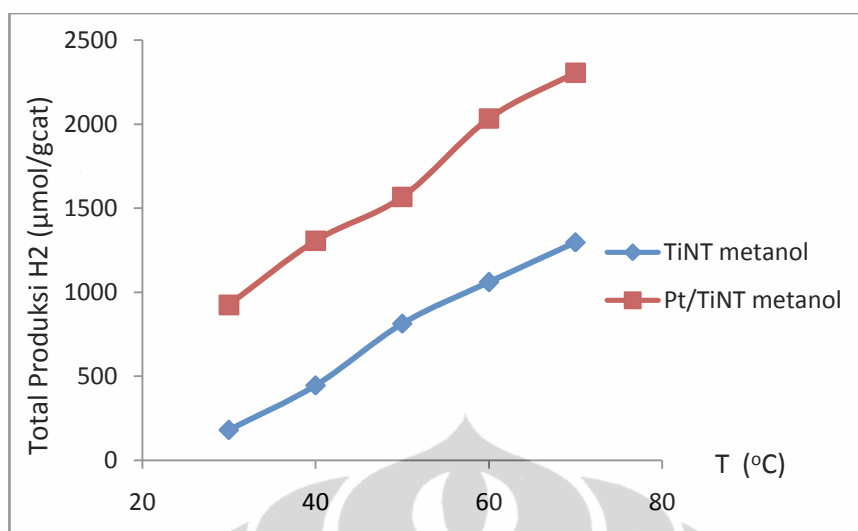
Penggunaan dopan Pt dengan katalis TiO_2 telah banyak diteliti dalam uji produktifitas untuk produksi hidrogen. Beberapa peneliti yang mengamati dopan Pt adalah Chen *et al.* (2007), Ikuma *et al.* (2007), Daskalaki *et al.* (2008) dan Yi *et al.*(2007). Dengan adanya elektron donor pada larutan dan dopan Pt pada fotokatalis, diharapkan produksi hidrogen dapat semakin besar. Pada fotokatalis TiO_2 tanpa menggunakan elektron donor tidak dapat menghasilkan hidrogen (Galinska, 2005; Anny, 2010). Dalam tabel 4.12 dapat dilihat hasil dari uji produktifitas dengan menggunakan masing-masing katalis dan elektron donornya. Untuk lebih jelasnya, akan diamati pengaruh elektron donor pada penggunaan dopan logam Pt(1%) pada masing-masing katalis pada gambar 4.15 sampai dengan gambar 4.18.



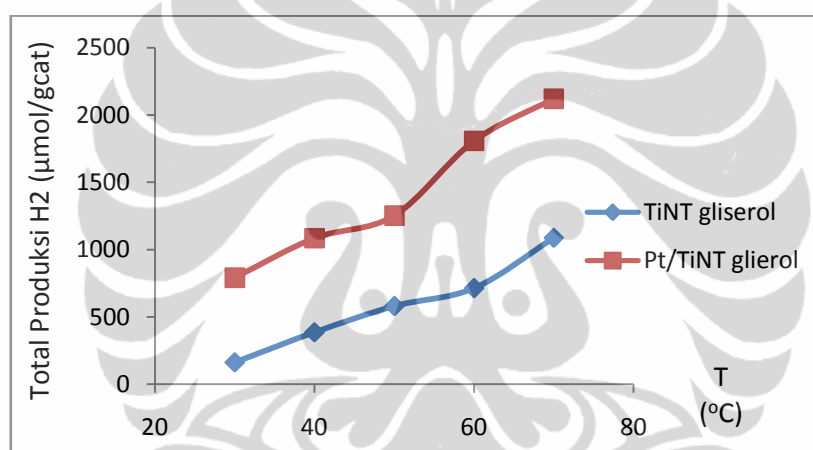
Gambar 4.15 Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiO_2 – Metanol dalam Produksi H_2



Gambar 4.16 Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiO_2 – Gliserol dalam Produksi H_2



Gambar 4.17 Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiNT – Metanol dalam Produksi H₂



Gambar 4.18 Pengaruh Dopan Pt pada Katalis TiNT – Gliserol dalam Produksi H₂

Dapat dilihat pada gambar 4.15 sampai dengan 4.18 pengaruh penggunaan dopan Pt pada katalis TiO₂ dan TiNT. Dari gambar tersebut dapat diambil kesimpulan bahwa pengaruh dopan Pt sangat signifikan terhadap produksi hidrogen. Produksi hidrogen dengan dopan Pt menghasilkan hidrogen total sebesar lebih dari dua kali lipat dibandingkan dengan katalis tanpa dopan pada suhu 70 °C. Untuk suhu 30 °C, penggunaan dopan Pt dapat meningkatkan produksi total hidrogen sampai dengan enam hingga tujuh kali lipat.

Hal ini juga sesuai dengan publikasi Khan *et al.*(2008) yang membandingkan beberapa fotokatalis seperti TiO₂, TiNT, Pt(Impregnasi)/TiNT, Pt(Ion Exchange)/TiNT dengan menggunakan elektron donor metanol dan sinar tampak. Hasil produksi hidrogen yang terbesar didapatkan oleh Pt(IE)/TINT

metanol, disusul oleh Pt(Imp)/TINT. Hasil dengan menggunakan sinar tampak hanya menghasilkan hidrogen dalam jumlah yang relatif kecil untuk TiO₂ dan dua kali lebih besar dari TiO₂ dengan menggunakan Pt. Hal ini membuktikan pengaruh dopan Pt pada proses *water splitting* produksi hidrogen sangat signifikan. Hal tersebut disebabkan penggunaan logam nanopartikel Pt sebagai dopan pada fotokatalis TiNT akan menurunkan energy band gap dari 3,1 eV menjadi 2,48 eV sehingga dapat lebih meningkatkan respon fotokatalis untuk menghasilkan lebih banyak eksitasi elektron. Kelebihan lainnya yang dimiliki oleh logam Platina adalah elektronegativitasnya yang lebih tinggi dari Titania sehingga elektron yang dihasilkan pada pita konduksi dapat langsung tertarik oleh logam Pt. Proses ini dapat mengurangi rekombinasi antara elektron dan *hole* yang terjadi sangat cepat (Khan *et al.*, 2008). Efek sinergis penggunaan dopan logam Pt bersama penggunaan elektron donor dapat mengurangi proses rekombinasi dan reaksi balik dari hidrogen dan oksigen. Penggunaan dopan logam Pt sebagai *elektron scavenger* ternyata juga memiliki kekurangan yaitu menjadi katalis bagi reaksi balik antara hidrogen yang dihasilkan dan oksigen. Penggunaan elektron donor sebagai *hole scavenger* dapat mencegah terjadinya reaksi balik sehingga produksi hidrogen dapat terus berlangsung.

Persentase perbedaan dalam kuantitas jumlah total hidrogen yang dihasilkan dalam gambar 4.15 sampai dengan gambar 4.18 antara katalis yang tanpa dopan dan katalis dengan menggunakan dopan Pt, dengan elektron donor yang sama, berkisar lebih dari 50%.

4.3 Scale Up Produksi Hidrogen

Berdasarkan pembahasan dalam subbab 4.2, dapat teramati faktor yang dominan untuk produksi hidrogen adalah penggunaan dopan Pt dan penggunaan elektron donor. Untuk skala yang lebih besar, penggunaan dopan logam Pt memiliki kekurangan dari aspek harganya yang relatif mahal, yaitu Rp 2.180.000 per gramnya (Merck, 2010). Prospek yang visibel untuk skala yang lebih besar adalah dengan menggunakan elektron donor. Sebagai pembanding produksi hidrogen tanpa elektron donor tidak menghasilkan hidrogen. Hal tersebut disebabkan oleh proses rekombinasi yang tinggi (Galinska, 2004). Jika dilihat

dalam subbab 4.2, metanol memiliki keunggulan sebesar 10% dari gliserol dalam total produksi hidrogen yang dihasilkan. Akan tetapi, jika dicermati dari segi harganya, metanol memiliki harga yang lebih tinggi dari gliserol. Metanol memiliki harga Rp. 1.500.000 per 2,5 liter dan gliserol memiliki harga Rp 850.000 per 2,5 liter (Merck, 2010). Dengan perbedaan harga 50%, maka gliserol akan potensial digunakan untuk produksi hidrogen dalam skala yang lebih besar secara fotokatalisis.



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah :

1. Metanol dan gliserol merupakan elektron donor yang efektif digunakan untuk produksi hidrogen secara fotokatalisis.
2. Metanol sebagai elektron donor memberikan produksi total hidrogen yang lebih besar dari gliserol. Elektron donor metanol dengan fotokatalis Pt/TiNT menghasilkan produksi hidrogen total tertinggi, yaitu sebesar 2306 $\mu\text{mol/gcat}$ sementara dengan menggunakan elektron donor gliserol hanya menghasilkan 2120 $\mu\text{mol/gcat}$.
3. Persentase perbedaan kuantitas total hidrogen antara penggunaan elektron donor metanol dan gliserol, pada katalis nanopartikel maupun nanotube, sebesar 10%.
4. Katalis yang menggunakan dopan Pt menghasilkan produksi total hidrogen dua kali lebih besar dibanding dengan katalis tanpa dopan.
5. Penggunaan elektron donor dan penambahan dopan Pt pada katalis menghasilkan produksi hidrogen yang signifikan.

SARAN

Saran untuk pengembangan penelitian selanjutnya adalah:

1. Analisis gas pada reaksi *water splitting* dengan menggunakan fotokatalisis difokuskan pada produk gas hidrogen (H_2) dan karbon dioksida (CO_2) sehingga dapat diketahui persentase hidrogen yang dihasilkan dari Air dan elektron donor.
2. Pengecekan derajat keasaman (pH) pada larutan sebelum dan setelah percobaan dilakukan. Hal ini bertujuan untuk membuktikan adanya elektron donor yang dikonsumsi selama reaksi.
3. Uji produktifitas air pada rentang suhu 30 sampai dengan 70 °C dengan menggunakan fotokatalis tanpa adanya elektron donor. Hal ini dilakukan untuk melihat pengaruh penggunaan katalis dan elektron donor baik dalam produksi hidrogen maupun dalam hasil parameter kinetiknya.

DAFTAR PUSTAKA

- Afrozi, Agus Salim. 2010. Sintesis Dan Karakterisasi Katalis Nanokomposit Berbasis Titania Untuk Produksi Hidrogen Dari Gliserol Dan Air. Tesis Teknik Kimia : Universitas Indonesia.
- Anny. 2009. Sintesis dan Uji Kinetika Fotokatalis Pt-N-TiO₂ *Nanotube* Untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Gliserol Dan Air. Skripsi Teknik Kimia : Universitas Indonesia.
- Anonym. 2011. Oil Price [Online]. Available from <http://oil-price.net>. [Accessed April 7th, 2011]
- Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M. 1995. Photoassisted hydrogen production from a water ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO and Pt-TiO. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 2., 89, 177-189.
- Chen, Tao., Feng, Zhaochi., Wu, Goupeng., Shi, Jianying., Ma, Guijun., Ying, Pinliang., Li, Can. 2007. Mechanistic Studies of Photocatalytic Reaction of Metanol for Hydrogen Production on Pt/TiO₂ by in situ Fourier Transform IR and Time-Resolved IR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 111, 8005-8014
- Choi, Hyung-Joo., Kang, Misook. 2007. Hydrogen Production from methanol/water Decomposition In a Liquid Photosystem using Anatase Structure of Cu loaded TiO₂. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 32: 3841-3848
- Daskalaki, Vasileia M., Kondarides, Dimitris I. 2008. Efficient production of hydrogen by photo induced reforming of glycerol at ambient conditions. *J Catal.*; Volume 144, 75-80
- Fogler, H.Scott. 2005. Element of Chemical Reaction Engineering 4th Ed”, United States of America: Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Galinska, Anna., Walendziewski, Jerzy. 2004. Photocatalytic *Water splitting* Over Pt-TiO₂ In The Presence of Sacrificial Reagents. *Energy&Fuels* 2005, 19, 1143-1147.

- Hermawan, Prasetyo. 2005. Studi Kinetika Reaksi Reduksi Cr(VI) pada Fotoreaktor Bertingkat dengan Fotokatalis Serbuk TiO₂. Tesis Magister Ilmu Kimia : Universitas Indonesia.
- Hisatomi, Takashi., Maeda, Kazuhiko.,Takanabe, Kazuhiro., Kubota, Jun., Domen, Kazunari. 2009. Aspects of The *Water splitting* Mechanisme on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) Photocatalyst Modified with Rh_{2-y}CryO₃ Cocatalyst. *J. Phys.Chem.*, 113, 21458–21466.
- Ikuma, Yasuro., Bessho, Hiroaki. 2007. Effect of Pt concentration on the production of hidrogen by a TiO₂ photocatalyst. *Int.J. Hidrogen Energy.*, 32, 2689 – 2692.
- Jeon, Min-Kyu., Park, Jae-Woo., Kang, Misook. 2007. Hidrogen Production from Metanol/Water Decomposition in a Liquid Photosystem Using the Anatase and Rutile Forms of Cu-TiO₂. *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No. 1, 84-91.
- Keenan, Kleinfelter, Wood. 1995. *Kimia Untuk Universitas*. Jakarta. Erlangga.
- Khan, M.A., Akhtar, M.S., Woo, S.I., Yang, O-Bong. 2008. Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO₂ *nanotube* for the photocatalytic splitting of water. *Catalysis Com.*, Volume 10,1-5
- Kitano, M., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., Thomas, J.M. 2007. Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic *water splitting* reactions for hidrogen production. *Catal. Today.*, 122, 51–61.
- Kudo, Akihiko. 2003. Photocatalyst Material for *Water splitting*. *Catalyst Survey from Asia*. Vol. 7. No, 1
- Levenspiel, Octave. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. United States of America: John Wiley & Sons.
- Lee, Sang Gi., Lee, Sangwha., Lee, Ho-In. 2000. Photocatalytic production of hidrogen from aqueous solution containing CN⁻ as a *hole* scavenger. *Applied Catatlysis*. 207, 173–181.
- Li, Yuexiang., Lu, Gongxuan., Li, Shuben. 2001. Photocatalytic Hydrogen Generation of Oxalic Acid Over Platinized TiO₂. *App. Cat.* 214, 179-185.

- Li, Min., Li, Yuexiang., Peng, Shaoqin., Lu, Gongxuan., Li, Shuben. 2009. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol waste water over Pt/TiO₂. *Front. Chem.China.* 4, 32-38.
- Li, Yuexiang., Lu, Gongxuan., Li, Shuben. 2003. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of elektron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. *Chemosphere.*, 52(5), 843–850.
- Lin, Wen-Chung., Yang, Wen-Duo., Huang, I-Lun., Wu, Tser-Son., Chung, Zen-Ja. 2009. Hidrogen Production from Metanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xN_x Catalyst. *Energy&Fuels* 2009, 23, 2192–2196.
- Linsebigler, Amy L., Lu, Guangquan., Yates, John T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chemical Review*, 95, 735-758.
- Luo, Nianjun., Jiang, Zheng., Shi, Huahong., Cao, Fahai., Xiao, Tiancun., P.P, Edwards. 2009. Photo-catalytic conversion of oxygenated hydrocarbons to hydrogen overheteroatom-doped TiO₂ catalysts. *J. Catal.*, Volume 34, 125–129.
- Nasikin, Mohammad., Susanto, Bambang Heru. 2010. *Katalisis Heterogen*. Edisi I Jakarta: UI-Press.
- Ni, Meng., Leung, K.H., Leung Dennis, Y.C., Sumathy, K. 2005. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 11, 401-425.
- Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R. 2006. TiO₂ Surface Active Sites For Water Splitting. *J.Phys. Chem B.* 110, 18492-18495.
- Merck. 2010. Product Catalog.
- Mohamed, R.M., 2007. Characterization and Catalytic Properties of Nano-sized Metal Catalyst on TiO₂-SiO₂ Synthesized by Photo-Assisted Deposition and Impregnation Methodes. *J.Mat. Process.Tech.*, 209, 577-583.

- Radecka, M., Rekas, M., Tenczek-Zajac, A., Zakrzewska, K. 2008. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *J. Power. Sources.*, 181, 46-55.
- Ryo baba, Seiichiro Nakabayashi, Akira Fujishima. 1985. Investigation of the Mechanism of Hidrogen Evolution during Photocatalytic water decomposition on metal loaded semiconductor Powders. *J. Phys Chem.*, Volume 89, 1902-1905
- Sahu, Namita., Upadhyay, S.N., Sinha, A.S.K. 2008. Kinetics of reduction of water to hidrogen by visible light on alumina supported Pt-CdS photocatalysts. *Int. J. Hidrogen Energy.*, 34, 130-137.
- Slamet, Nasution, H.W., Purnama, E., Kosela, S., Gunlazuardi, J. 2005. Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalyst prepared by improved-impregnation method. *Catal. Commun.* 6, 313-319.
- Smith, J.M. 1981. *Chemical Engineering Kinetics*. Singapore: McGraw-Hill International Book Company.
- Sun, Wei., Zhang, Shuqing., Liu, Zhixiang., Wang, Cheng., Mao, Zongqiang. 2007. Studies on the enhanced photocatalytic hidrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ Photocatalyst”, *Int.J.of Hidrogen Energy*.
- Valen. 2011. Uji Kinetika Komposit Pt-N-TiO₂ *Nanotubes* yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol. Skripsi Teknik Kimia : Universitas Indonesia.
- Widyanto, S. 2009. Pengaruh sonikasi terhadap sintesis fotokatalis Pt/N-TiO₂ berbentuk *nanotube* untuk produksi hidrogen dari air. Cilegon: Skripsi Departemen Teknik Kimia Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, 1-52.
- Yamakata, Akira., Ishibashi, Taka-aki, Onishi, Hiroshi. 2002. Kinetics of the Photocatalytic Water-Splitting Reaction on TiO₂ and Pt/TiO₂ Studied by Time-Resolved Infrared Absorption Spectroscopy. *Jurnal of Molecular Catalysis* 199, 85-94.
- Yi, Huabing., Peng, Tianyou., Ke, Dingning., Ke, Dai., Zan, Ling., Yan, Chunhua. 2008. Photocatalytic H₂ Production from metanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *International Journal of Hidrogen Energy*, Volume 33, 672-678.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Hasil Pengujian Produksi Hidrogen dengan *Gas Chromatography*

Tabel L1.1 Sistem TiO₂ Degussa dalam Gliserol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g TiO₂, Elektron donor = Gliserol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	1,127	3,095	3,466	3,716	3,447
60	4,635	9,099	10,532	12,078	13,591
90	7,676	16,581	20,926	25,116	35,093
120	12,541	27,552	33,479	44,345	66,853
150	16,770	40,342	51,140	62,162	104,402
180	19,942	54,194	70,829	84,388	152,355
210	24,453	68,548	91,990	111,564	211,778
240	29,501	83,061	116,429	136,221	285,202
270	33,457	99,569	141,321	164,471	383,104
300	39,126	116,640	166,103	192,230	495,055

Tabel L1.2 Sistem TiO₂ Degussa dalam Metanol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g TiO₂, Elektron donor = Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	0,067	2,541	3,620	4,899	3,582
60	1,130	9,084	12,761	18,171	12,696
90	4,254	19,442	26,380	45,255	35,672
120	8,649	34,007	43,815	87,392	78,539
150	14,762	51,654	64,763	141,418	140,243
180	23,301	70,440	89,753	197,608	214,604
210	34,830	90,365	119,597	258,170	296,757
240	48,158	112,050	154,539	334,306	383,031
270	62,539	136,744	193,206	418,763	476,164
300	78,197	164,623	235,873	508,365	581,513

Tabel L1.3 Sistem Pt/TiO₂ Degussa dalam Gliserol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g Pt/TiO₂, Elektron donor = Gliserol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	3,699	4,741	8,944	15,929	3,208
60	16,202	19,326	52,965	72,002	17,270
90	28,064	36,516	87,302	117,199	58,252
120	45,227	65,350	131,465	171,680	132,847
150	67,300	103,359	187,414	235,400	227,250
180	94,420	149,612	253,177	317,804	345,346
210	126,820	203,036	324,844	420,028	499,151
240	163,883	261,399	404,098	536,212	670,137
270	203,512	325,696	494,026	634,754	847,215
300	245,777	391,810	588,210	711,864	1031,057

Tabel L1.4 Sistem Pt/TiO₂ Degussa dalam Metanol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g Pt/TiO₂, Elektron donor = Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	5,840	8,571	8,799	10,706	10,611
60	24,285	39,946	36,901	46,314	42,737
90	53,321	84,220	87,302	108,312	99,001
120	91,224	143,378	152,153	193,558	181,584
150	133,168	215,154	230,050	293,402	291,326
180	182,094	292,831	321,291	401,591	423,896
210	240,125	377,271	421,114	515,673	557,397
240	302,694	466,315	528,185	638,924	708,368
270	370,639	562,149	645,501	784,046	894,488
300	445,233	662,166	775,147	948,246	1102,627

Tabel L1.5 Sistem TiO₂ Nanotube dalam Metanol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g TiO₂ NT, Elektron donor = Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	0	3,649	3,130	6,507	9,552
60	2,201	11,418	17,024	18,625	30,842
90	7,584	25,827	43,011	52,012	67,417
120	14,421	43,716	80,797	94,350	119,217
150	23,814	65,485	125,207	147,007	193,142
180	35,449	90,510	174,635	204,502	277,074
210	46,270	120,156	229,132	271,802	364,057
240	57,975	153,269	286,848	351,677	455,090
270	72,796	187,729	346,114	438,392	548,515
300	89,670	222,826	406,497	529,979	648,648

Tabel L1.6 Sistem Pt/TiO₂ *Nanotube* dalam Metanol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g Pt/TiO₂ NT, Elektron donor = Metanol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	2,145	2,199	5,302	3,335	3,817
60	6,223	18,105	25,127	27,169	28,754
90	20,756	51,375	86,173	82,378	82,863
120	45,798	104,947	166,358	149,620	155,160
150	85,108	171,605	250,442	236,663	250,256
180	141,381	242,496	351,139	348,978	382,179
210	211,253	321,092	457,338	487,264	544,441
240	286,458	416,577	561,135	650,088	725,544
270	368,166	525,303	666,386	833,588	931,477
300	462,335	653,418	783,792	1017,442	1153,322

Tabel L1.7 Sistem TiO₂ *Nanotube* dalam Gliserol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g TiO₂ NT, Elektron donor = Gliserol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	2,115	2,441	3,943	5,177	4,486
60	5,127	7,739	11,611	17,944	23,286
90	12,300	17,356	24,440	45,067	55,954
120	19,762	29,970	46,614	83,128	100,585
150	24,844	46,451	73,108	125,806	159,149
180	30,942	70,276	102,895	169,099	229,345
210	40,859	99,006	140,653	212,356	302,568
240	53,043	129,622	185,975	255,651	380,540
270	66,097	160,532	236,987	304,031	462,464
300	81,165	193,120	290,103	356,712	544,089

Tabel L1.8 Sistem Pt/TiO₂ *Nanotube* dalam Gliserol

(V_{campuran} = 500 ml, Katalis = 0,5 g Pt/TiO₂ NT, Elektron donor = Gliserol 10 %, Sumber Foton: Lampu UV, Waktu Iradiasi = 5 jam)

Waktu (menit)	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 30 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 40 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 50 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 60 °C	Total Produksi H ₂ (μmol) Pada 70 °C
0	0	0	0	0	0
30	5,436	4,679	2,533	7,295	12,779
60	14,764	21,886	20,576	61,225	43,911
90	31,762	51,384	54,861	150,065	117,201
120	57,485	93,411	87,186	257,539	229,431
150	90,527	147,632	141,603	376,234	363,545
180	132,601	211,778	222,251	491,460	503,572
210	185,724	283,084	308,315	603,382	644,238
240	249,997	359,604	402,489	712,004	784,259
270	319,498	447,865	505,032	812,539	922,070
300	395,896	542,573	626,300	903,888	1060,284