

STUDI PRODUKSI HIDROGEN MENGGUNAKAN FOTOKATALISIS Pt (1%)/TITANIA NANOTUBE DENGAN SACRIFICIAL AGENT METANOL DAN GLISEROL

Indar Kustiningsih¹, Haryadi Wibowo² Slamet³

¹ Chemical Engineering Department, University of Sultan Ageng Tirtayasa

² Chemical Engineering Department, University of Muhammadiyah Jakarta

³ Chemical Engineering Department, University of Indonesia

indarkustiningsih@yahoo.com

ABSTRAK. Produksi Hidrogen dengan menggunakan Fotokatalis Pt (1%)/Titania NanoTube dengan menggunakan Sacrificial agent Metanol dan Gliserol pada temperature reaksi 30 °C sampai dengan 70 °C telah dilakukan dalam suatu system reactor tertentu. Metanol dan Gliserol efektif digunakan pada produksi Hidrogen. Hasil produksi yang diraih oleh Metanol dengan Pt(1%)/TiNT adalah sebesar 2306 $\mu\text{mol/gcat}$, sementara itu produksi Hidrogen dengan menggunakan Gliserol sebesar 2120 $\mu\text{mol/gcat}$. Energi aktiviasi estimasi untuk Pt(1%)/TiNT dengan Metanol sebesar 10,869 kJ/mol, sementara dengan menggunakan Gliserol sebesar 11,901 kJ/mol. Penggunaan dopan metal Pt memberikan hasil produksi Hidrogen sebesar dua kali lipat jika dibandingkan dengan tanpa dopan, dengan sacrificial agent yang sama.

Kata Kunci : fotokatalis, gliserol, hidrogen, metanol, Pt (1%)/Titania

PENDAHULUAN

Sejak penemuan proses fotodekomposisi air pada permukaan elektroda TiO_2 oleh Fujishima dan Honda, 1972 banyak fokus penelitian yang beralih menuju proses pemisahan air menjadi Hidrogen dan Oksigen karena pertimbangan keekonomian dan potensi produksi Hidrogen (Asahi dkk., 2001). Sebagaimana diketahui, dalam proses pemisahan air, TiO_2 tidak dapat memisahkan air menjadi H_2 dan O_2 dalam suatu larutan yang sederhana (Galinska dan Walendzieski, 2005). Hal tersebut dikarenakan oleh adanya proses rekombinasi antara *electron-hole* yang sangat cepat dan reaksi balik yang secara termodinamika lebih memungkinkan untuk terjadi. Oleh karena itu, sangat penting untuk mencegah kedua proses penghambat pemisahan air agar produk yang diinginkan dapat terbentuk. Pendekatan yang telah digunakan untuk mengurangi proses rekombinasi *electron-hole* dan reaksi balik adalah dengan menggunakan *sacrificial agent* yang berfungsi mengontrol kedua proses

yang tidak diinginkan tersebut. Dua *sacrificial agent* organik yang potensial untuk digunakan dalam proses pemisahan air adalah Metanol dan Gliserol menurut (Galinska dan Walendzieski, 2005), Li, dkk., 2009, keduanya dapat digunakan karena Metanol dan Gliserol memiliki energi Gibbs yang lebih rendah dari proses produksi Hidrogen dari pemisahan air *splitting* ($G = +228.64 \text{ kJ/mol}$). Metanol akan bereaksi dengan *hole* untuk membentuk *Formaldehyde* dan kemudian membentuk Hidrogen dengan total energi Gibbs sebesar +16,1 kJ/mol, sementara produksi Hidrogen dengan Gliserol sebagai *sacrificial agent* adalah sebesar -48.73 kJ/mol. Sebagai tambahan, entalpi reaksi pembentukan Hidrogen dari Metanol ($H = +111.8 \text{ kJ/mol}$) dan Gliserol ($H = +127.67 \text{ kJ/mol}$) memiliki nilai yang positif dengan posisi yang lebih rendah dari reaksi pemisahan air ($H = +238.41 \text{ kJ/mol}$). Dengan demikian, reaksi pembentukan Hidrogen dari Metanol dan Gliserol membutuhkan energi yang lebih rendah dari Air.

Metanol merupakan bentuk Alkohol paling sederhana yang memiliki titik didih pada suhu 64,7 °C. Fungsi Metanol yang telah banyak digunakan pada berbagai industri adalah untuk anti beku, pelarut, bahan bakar, dan sebagai bahan baku untuk etanol. Fungsi lainnya juga dapat ditemukan pada proses produksi biodiesel dengan reaksi *Transesterification*.

Pada proses produksi biodiesel, salah satu produk yang dihasilkan adalah Gliserol (10 % berat.). Sementara itu, permintaan dunia akan Gliserol sangat terbatas sehingga dengan permintaan Biodiesel yang semakin meningkat, maka Gliserol akan menjadi limbah dengan kuantitas yang cukup besar.

Metanol dan Gliserol sebagai *sacrificial agent* dalam produksi Hidrogen telah diteliti oleh beberapa penulis. Metanol adalah salah satu yang terbaik dalam membantu produktivitas produksi Hidrogen (Li, dkk. 2009; Lin, dkk. 2009; Choi dan Kang, 2007). Sementara Gliserol merupakan *sacrificial agent* yang potensial untuk digunakan karena diprediksi kuantitasnya yang akan semakin banyak dalam beberapa waktu ke depan menurut Asahi, dkk. 2007; Daskalaki dan Kondarides. 2009. secara lebih spesifik, penggunaan Metanol dalam produksi Hidrogen ditemukan hampir dua kali lebih besar dibandingkan dengan Gliserol Li *et. at.* 2009.

Sementara untuk luas permukaan fotokatalis, Sun *et al.* 2007 mengemukakan bahwa penggunaan logam Pt serta modifikasi *Nanotube* dalam dekomposisi fotokimia menghasilkan performa yang sangat signifikan jika dibandingkan dengan tanpa dopan logam Pt. Dalam publikasinya, penggunaan fotokatalis Pt/PEG-*modified* NanoTiO₂ menunjukkan aktivitas fotokatalisis yang lebih baik dibandingkan dengan Pt/*unmodified* TiO₂ dan Pt/*Degussa* P25-TiO₂. Dalam penelitiannya juga ditemukan bahwa Metanol dan Gliserol yang digunakan sebagai *sacrificial agent* dengan fotokatalis Pt/TiNT secara aktual memiliki potensi yang cukup seimbang. Hal ini disebabkan karena entalpi reaksi

pembentukan Hidrogen dari Metanol (H = +111.8 kJ/ mol) tidak terlalu jauh berbeda dengan entalpi reaksi pembentukan Hidrogen dari Gliserol (H = +127.67 kJ/mol). Sehingga keduanya akan memiliki performa yang hampir serupa.

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dibagi menjadi dua bagian yaitu persiapan katalis dan uji kinerja fotokatalitik.

Reagent dan Persiapan Fotokatalis

Bahan baku TiO₂ menggunakan TiO₂ *degussa* P-25. Fotokatalis TiO₂ direformasi menjadi bentuk *nanotube* dengan melarutkan 3 gram serbuk TiO₂ ke dalam 150 mL 10M NaOH, dengan diikuti oleh proses ultrasonikasi selama 15 menit. Kemudian, dilakukan proses *hydrothermal* selama 12 jam dengan menggunakan *Autoclave* dan proses pengeringan dengan suhu 150°C pada *atmospheric furnace* selama 2 jam. Hasil padatan yang terbentuk, dihaluskan menjadi bentuk serbuknya. Langkah selanjutnya adalah melakukan doping logam Platinum dengan metode *photodeposition* dibawah sinaran lampu UV-A selama 6 jam. 2 gram TiO₂ *nanotube* yang telah terbentuk dimasukkan ke dalam air demin sebanyak 90 mL yang mengandung 0.05 gram H₂PtCl₆.6H₂O salt Lin *et al.* (2009).. Lebih lanjut, Metanol sebanyak 10 mL ditambahkan pada larutan sebagai *sacrificial agent* untuk menurunkan laju rekombinasi selama proses *photodeposition*. Setelah penyinaran selama 6 jam, campuran kemudian disentrifugal dan fase padatnya dipisahkan, kemudian dicuci dengan air demin sebanyak 3 kali. Setelah pencucian, hasil yang didapatkan dikeringkan selama 3 jam pada suhu 150°C dan dibentuk menjadi serbuk halus..

Tes Kinerja Fotokatalitik

Enam buah lampu *pieces* 12 W UV-A digunakan sebagai sumber foton

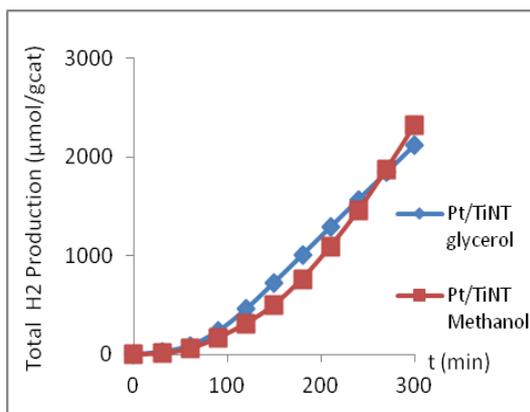
dan reaksi fotokatalisis dilangsungkan pada reaktor quartz yang memiliki kapasitas volume sebesar 2.5 L. Reaktor tersebut dilengkapi dengan *bubbler* untuk *Purging* Oksigen. Sebanyak 500 ml larutan Metanol atau Gliserol dan 0.5 gram *photocatalyst* dimasukkan ke dalam reaktor. Sebelum proses radiasi dimulai, gas Argon diinjeksikan kedalam sistem selama 20 menit untuk menghilangkan Oksigen yang masih terdapat dalam sistem. Campuran larutan dalam reaktor dijaga dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Produk Hidrogen yang dihasilkan dianalisa dengan gas *chromatograph*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Eksperimen dibagi menjadi tiga bagian yaitu eksperimen waktu reaksi, eksperimen dengan menggunakan *sacrificial agent* yang berbeda dan eksperimen suhu reaksi. Katalis yang digunakan TiO₂ Nanotube (TiNT) dan Pt/TiO₂ Nanotube (Pt/TiNT). Detail lebih lanjut mengenai eksperimen tersebut dapat dilihat pada pembahasan dibawah.

Efek dari waktu reaksi

Efek waktu reaksi selama 5 jam dengan menggunakan Pt/TiNT *photocatalyst* pada produksi Hidrogen secara fotokatalisis dapat diamati. Metanol dan Gliserol digunakan sebagai *sacrificial agent* dalam larutan air dengan komposisi 10% volume. Hasil eksperimen dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar. 1 Produksi Hidrogen dengan Pt/TiNT-Metanol dan

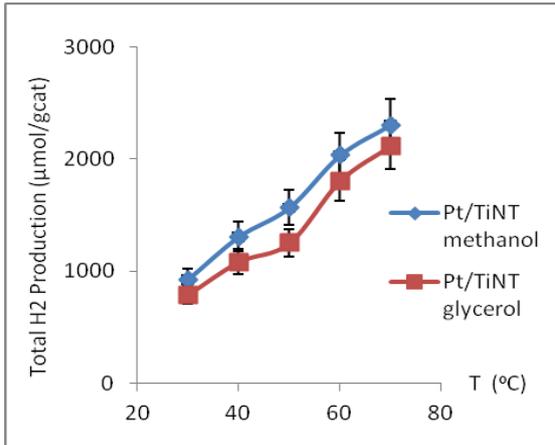
Pt/TiNT-Gliserol sebagai fungsi waktu ($V_{\text{solution}} = 500$ ml, katalis = 0,5 gram Pt/TiNT, sumber cahaya: UV-A, 70 °C)

Pada gambar 1, dapat diamati produksi Hidrogen pada fotokatalis Pt/TiNT dengan Metanol dan Gliserol sebagai *sacrificial agent* untuk eksperimen selama 5 jam. Semakin lama waktu reaksi yang dipergunakan, akan menghasilkan Hidrogen semakin banyak pula. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi, akan semakin banyak elektron dan *hole* yang terbentuk, yang selanjutnya akan bereaksi membentuk Hidrogen. Tantangan yang perlu diantisipasi adalah diperlukan penentuan jumlah fotokatalis yang optimal untuk suatu volume reaktor.

Menurut publikasi Lin *et al.*, 2009 laju produksi Hidrogen dengan menggunakan Pt/TiO₂-xNx meningkat signifikan setelah 12 jam waktu reaksi. Setelah 18 jam, produksi Hidrogen meningkat ke tingkat tertingginya dan akan stabil dalam jangka waktu yang lama. Hal ini disebabkan karena produksi Hidrogen secara fotokatalisis adalah proses yang dapat diaktivasi oleh foton. Semakin lama waktu radiasi dengan sumber foton, maka akan semakin banyak pula foton yang terabsorpsi pada permukaan fotokatalis sehingga dapat membantu proses fotodekomposisi. Hasil eksperimen yang dilakukannya menemukan bahwa fotokatalis Pt/TiO₂-xNx akan stabil dalam jangka waktu yang lama dalam larutan metanol/air.

Efek Suhu Reaksi pada *Sacrificial agent* yang berbeda

Efek penggunaan *sacrificial agent* Metanol dan Gliserol telah diteliti pada rentang suhu reaksi 30 °C sampai dengan 70°C. Penggunaan suhu reaksi yang berbeda akan menghasilkan produktifitas yang berbeda pada produksi Hidrogennya. Hasil eksperimen dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar. 2 Perbandingan produksi Hidrogen antara fotokatalis Pt/TiNT-Metanol dan Pt/TiNT-Glisierol dalam beberapa kondisi suhu reaksi ($V_{\text{solution}} = 500$ ml, katalis = 0,5 gram Pt/TiNT, sumber cahaya: UV-A)

Pada Gambar 2, dapat dilihat perbandingan produksi Hidrogen antara fotokatalis Pt/TiNT-Metanol dan Pt/TiNT-Glisierol dalam beberapa kondisi suhu reaksi dengan masing-masing waktu reaksi adalah 5 jam. Hasil terbaik ditunjukkan oleh Pt/TiNT dengan menggunakan Metanol pada suhu 70 °C, yang memberikan total Hidrogen sebesar 2306 $\mu\text{mol/gcat}$, sementara pada kondisi yang sama, penggunaan Gliserol hanya memberikan 2120 $\mu\text{mol/gcat}$, dengan error bar sebesar 10%. Dengan perbedaan tersebut dapat diambil kesimpulan bahwa penggunaan Metanol dalam produksi Hidrogen melalui proses fotokatalisis memberikan hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan Gliserol.

Terkait hasil diatas, dalam penelitian Sun, dkk. 2008 yang menguji beberapa *sacrificial agents* yang potensial untuk digunakan dalam proses fotokatalisis produksi Hidrogen antara lain : Metanol,

panol, Glikol, Gliserin, Asetaldehid dan Asam Asetat. Produktifitas produksi Hidrogen yang paling tinggi diantara *sacrificial agents* tersebut adalah Metanol, dengan hasil dua kali lipat dibandingkan dengan Gliserol. Hal ini mengindikasikan bahwa Metanol, untuk sementara, merupakan *sacrificial agent* yang sangat kompeten

dalam menangkap hole. Perbedaan kapabilitas dalam menangkap hole diantara beberapa jenis alkohol ini dikarenakan oleh perbedaan dari nilai polaritas pelarutnya, yang akan mempengaruhi disosiasi adsorpsi dari alkohol pada partikel Ti dan O, yang dianggap merupakan laju penentu pada proses fotoreaksi.

Sementara itu menurut Lin dkk. 2009, Metanol akan memberikan produktivitas yang lebih baik karena penurunan pembentukan formaldehid yang akan membentuk tingkat alkohol yang lebih tinggi, yang meliputi rantai karbon.

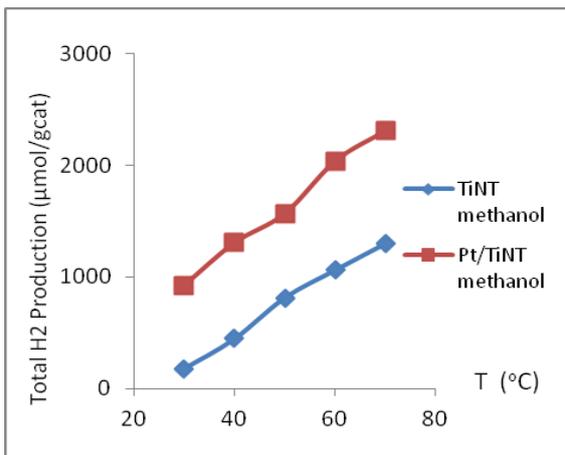
Dalam eksperimen ini, the perbedaan kapabilitas dalam menangkap *hole* disebabkan oleh perbedaan polaritas pelarutnya, yang akan terkait dengan nilai permitivitas relatifnya. Nilai dari permitivitas relatif gliserol ($\epsilon_r = 46,5$) tidak terlalu berbeda dari Metanol ($\epsilon_r = 33$).

Pada Gambar 2, dapat juga diamati efek dari suhu reaksi pada fotokatalis Pt/TiNT dalam rentang dari 30 °C sampai dengan 70 °C. Semakin besar suhu yang digunakan dalam rentang tersebut, akan menghasilkan produksi Hidrogen yang lebih besar. Lebih lanjut, menurut persamaan Arrhenius, energi aktivasi dapat dihitung dari *slope* $[\ln]$ laju sebagai fungsi dari $1/T$. Dari perhitungan yang telah dilakukan, estimasi energi aktivasi untuk Pt/TiNT dengan Metanol sebesar 10,869 kJ/mol dan untuk fotokatalis Pt/TiNT dengan Gliserol sebesar 11,901 kJ/mol. Dari kedua nilai energi aktivasi, dapat diamati pebedaan yang tidak terlalu signifikan antara kedua *sacrificial agent*.

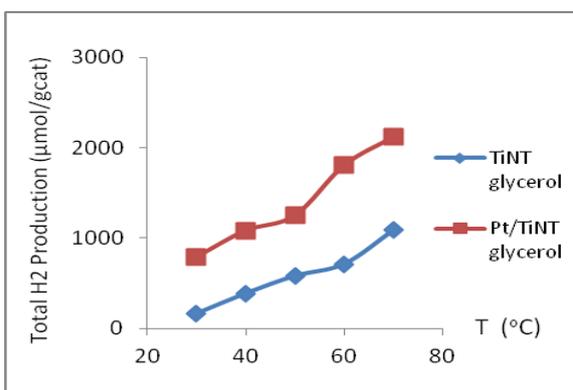
Efek Suhu Reaksi pada Dopan Logam Pt dan tanpa dopan

Efek penggunaan dopan logam Pt pada produksi Hidrogen secara fotokatalisis telah diamati. Fotokatalis dengan menggunakan dopan logam menunjukkan produktivitas sebesar dua kali lipat jika dibandingkan dengan fotokatalis tanpa dopan, dengan menggunakan *sacrificial agent* yang

sama. Hasil eksperimen dapat dilihat pada gambar 3(a) dan 3(b).



Gambar. 3(a)



Gambar. 3(b)

Gambar 3. Efek dopan logam Pt dengan *sacrificial agent* yang sama pada Produksi Hidrogen dalam beberapa suhu reaksi. Perbandingan antara Pt/TiNT dan TiNT dengan Metanol *sacrificial agent* (Gambar 3a) dan perbandingan antara Pt/TiNT dan TiNT dengan Gliserol sebagai *sacrificial agent* (Gambar.3b). ($V_{\text{solution}} = 500$ ml, katalis = 0,5 gram, sumber cahaya: UV-A)

Pada gambar 3(a) dan 3(b), dapat dilihat efek penggunaan dopan logam Pt pada produksi Hidrogen secara fotokatalisis. Dengan menggunakan *sacrificial agent* yang sama, penggunaan dopan logam Pt memiliki hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan tanpa dopan. Pada gambar 3(a), Metanol digunakan untuk kedua katalis yaitu TiNT and Pt/TiNT. Produktivitas produksi

Hidrogen yang lebih optimal terjadi pada temperatur reaksi 70°C , dengan fotokatalis Pt/TiNT menghasilkan 2306 $\mu\text{mol/gcat}$ dan fotokatalis TiNT menghasilkan hanya sebanyak 1297 $\mu\text{mol/gcat}$.

Pada gambar 3(b), Gliserol digunakan untuk kedua katalis yaitu, TiNT and Pt/TiNT. Produktivitas produksi Hidrogen yang lebih optimal terjadi pada temperatur reaksi 70°C , dengan fotokatalis Pt/TiNT menghasilkan 2120 $\mu\text{mol/gcat}$ dan fotokatalis TiNT menghasilkan hanya sebanyak 1088 $\mu\text{mol/gcat}$.

Dari gambar 3a dan 3b, dapat dilakukan perhitungan energi aktivasi untuk masing-masing katalis.

Tabel 1. Energi Aktivasi untuk masing-masing Katalis

Fotokatalis	Ea (kJ/mol)
TiNT-Metanol	19,692
TiNT-Glicerol	21,769
Pt/TiNT-Metanol	10,869
Pt/TiNT-Glicerol	11,901

Tabel 1 dapat digunakan juga untuk mengobservasi perbedaan antara fotokatalisis dengan atau tanpa menggunakan dopan logam Pt dengan *sacrificial agent* yang sama. Pada Gambar 3a, perkiraan besarnya energy aktivasi pada Pt/TiNT dengan metanol sebesar 10,869 kJ/mol dan untuk TiNT sebesar 19,692 kJ/mol. Dan pada Gambar 3b, perkiraan energy aktivasi pada Pt/TiNT dengan gliserol adalah sebesar 11,901 kJ/mol dan untuk TiNT sebesar 21,769 kJ/mol.

Dari Gambar 3 dan Tabel 1 dapat diamati bahwa penggunaan dopan logam Pt pada fotokatalis TiO_2 menghasilkan performa yang lebih baik jika dibandingkan dengan tanpa dopan. Hal itu ditunjukkan oleh produksi Hidrogen yang hampir dua kali lipat dengan menggunakan fotokatalis berdopan logam Pt. Kuantitas yang cukup signifikan berbeda tersebut dimungkinkan karena pada dopan Pt, partikel logam bertindak sebagai pusat rekombinasi. Dengan demikian proses

rekombinasi dan reaksi balik dapat diminimalisir.

Menurut Khan dkk. (2008), partikel logam Pt yang terdispersi membentuk kluster2 yang pada permukaan fotokatalis TiNT, dapat mereduksi band gap energy dari 3.1 eV menjadi 2.48 eV. Konsekuensi dari menurunnya nilai band gap mengarahkan kepada eksitasi yang signifikan pada respon fotokatalisis sehingga menghasilkan kuantitas yang besar dalam eksitasi. Hasil eksitasi dapat secara efektif dipisahkan oleh partikel logam Pt Pt dapat dipisahkan secara efisien tidak hanya untuk partikel Pt yang terdispersi dengan baik sebagai promotor yang mempercepat transfer elektron, tetapi juga sebagai pereduksi batas butir TiNT dibandingkan dengan partikel. Aplikasi penggunaan *sacrificial agent* dalam sistem ini juga meningkatkan produksi Hidrogen karena mencegah reaksi balik antara Hidrogen dan Oksigen untuk membentuk Air, yang dikatalisis oleh logam Pt. Dengan demikian, dopan logam Pt dan *sacrificial agent* bersinergi untuk mensupport proses fotokatalisis pembentukan Hidrogen.

KESIMPULAN

Dalam penelitian ini, beberapa kesimpulan yang dapat diambil adalah sebagai berikut :

1. Metanol dan Gliserol efektif digunakan sebagai *sacrificial agent* dalam produksi Hidrogen secara fotokatalisis.
2. Produksi Hidrogen total dengan menggunakan dopan logam Pt sebesar dua kali lipat dibandingkan dengan tanpa dopan.
3. Penggunaan *sacrificial agent* dan penambahan dopan logam Pt pada katalis TiO₂ mengoptimalkan produksi Hidrogen secara fotokatalisis.

REFERENSI

Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped

titanium oxides. Science. 293 (5528) 269–71.

Choi, H.J., Kang, M. 2007. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂ International Journal of Hydrogen Energy. 32. 3841-3848.

Daskalaki, V. M., Dimitris K.I. 2009. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. Catalysis Today, 144. Issues 1-2. 75-80

Fujishima, A. Honda, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature. 238. 37.

Galinska, A., Walendzieski, J. 2005. Photocatalytic Water Splitting over Pt–TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents. Energy&Fuels 19. 1143-1147.

Ikuma, Yasuro, I., Bessho, H., 2007. Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst. International Journal of Hydrogen Energy 32. 2689-2692.

Khan, M.A., Akhtar, M.S., Woo, S.I. Yang, O.B., 2008. Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO₂ nanotube for the photocatalytic splitting of water. Catalysis Communications. 10 (1), 1-5.

Li, M., Li, Y., Peng, S., Lu, G., Li, Li, S. 2009. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂. Front. Chem. China 4. 39-43.

Lin, W.C., Yang, W.D., Huang, I.L., Wu, T.S., Chung, Z.J. 2009. Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xNx Catalyst.. Energy & Fuels 23. 2192-2196.

Sun, W., Zhang, S., Liu, Z., Mao, Z.. 2008. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts International

Journal of Hydrogen Energy 33.
1112-1117