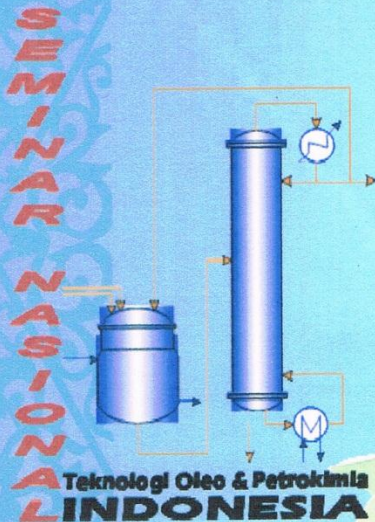


Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Teknologi Oleo dan Petrokimia Indonesia

2013



Pekanbaru, 27 November 2013

**JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS RIAU**

Presented by:



	(Vera Surtia B., Vivien Alfirna)	
LL-03	Pemodelan Dinamik dan Simulasi Siklus Nitrogen pada Kolam Pembesaran Lele (Kesni Savitri, Zulfansyah, Jecky Asmura, Hari Rionaldo)	330
LL-04	Prediksi Emisi Karbondioksida Dari Sektor Transportasi Perkotaan Menggunakan Model Gaussian (Aryo Sasmita, Rachmad B., Joni Hermana)	343
LL-05	Fotokatalitik Evolusi Hidrogen dari Air pada Fotokatalis Pt/La-C-NaTO ₃ Menggunakan Irradiasi Cahaya Tampak (Husni Husin, Mahidin, Fikri Hasfita, Doni Andrian, Syeh Syairazi)	352
LL-06	Status dan Potensi Pengembangan 3R dalam Peningkatan Pengelolaan Persampahan Perkotaan: Studi Kasus Kota Padang (Slamet Raharjo, Taufiq Ihsan, Luciana Gustin)	359
LL-07	Simulasi Fotobioreaktor Kolom Gelembung untuk Kultivasi Alga (Yuswan M., Dianursanti, M. Istiqamah Z.)	369
LL-08	Sintesa dan Karakterisasi Katalis Nickel-Natural Zeolite Dealuminated (Syaiful Bahri, Erlis Marita)	379
LL-09	Komparasi Katup Ekspansi Termostatik dan Pipa Kapiler terhadap Temperatur dan Tekanan Mesin Pendingin (Azridjal Aziz)	389
LL-10	Pengaruh Pengganggu Pada Proses Disinfeksi Terhadap Penyisihan Bakteri <i>Escherichia coli</i> pada Air Pengolahan PDAM Gunung Pangilun (Puti Sri Komala, Feni Agustin)	398
LL-11	Proses Pencairan Langsung Tandan Kosong Sawit Menjadi Bahan Bakar Cair Dengan Katalis H ₂ sm-5 dan Nimo/Zsm-5 (Fajril Akbar, Silvia Reni Yenti)	406

Fotokatalitik Evolusi Hidrogen dari Air pada Fotokatalis Pt/La-C-NaTaO₃ Menggunakan Irradiasi Cahaya Tampak

Husni Husin*, Mahidin, Fikri Hasfita, Doni Andrian
dan Syeh Syairazi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Gedung Teknik Kimia, Jalan Tgk. Abdurrah No.7, Darussalam Banda Aceh,
Indonesia, 23111

*Email: husni_husin2002@yahoo.com

Abstrak

Fabrikasi fotokatalis semikonduktor lantanum-carbon-co-doped NaTaO₃ yang di loading dengan ko-katalis platinum (Pt) telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengevaluasi pengaruh loading ko-katalis Pt pada lantanum-carbon-co-doped NaTaO₃ terhadap laju produksi hidrogen dari air. Ko-katalis Pt di loading dengan metode fotodeposisi. Sampel fotokatalis hasil sintesis dikarakterisasi dengan *x-ray diffractometer* (XRD), *scanning electron microscopy* (SEM), dan *UV-vis diffuse reflectance spectra*. Hasil analisis dengan XRD menunjukkan bahwa serbuk fotokatalis memiliki kristalinitas yang tinggi. Hasil perbandingan spektrum XRD sampel dengan XRD NaTaO₃ standar mengindikasikan bahwa bentuk struktur katalis dominan *monoclinic*. Dari rekaman gambar SEM menampilkan ukuran partikel sampel berkisar antara 50-300 nm. Partikel Pt tidak terdeteksi dari gambar SEM maupun XRD karena jumlahnya sangat sedikit, yaitu 0,3% berat dari fotokatalis. Uji *UV-vis diffuse reflectance spectra* menunjukkan bahwa fotokatalis respon terhadap cahaya *visible*. Uji kinerja sampel fotokatalis dievaluasi terhadap reaksi evolusi hidrogen dari air menggunakan metanol sebagai *sacrificial reagent*. Reaksi dilangsungkan dalam reaktor tertutup dengan sistem sirkulasi gas. Laju evolusi hidrogen meningkat secara luar biasa mencapai 262,4 $\mu\text{mol.h}^{-1}$ atau sekitar 6,5 kali lebih tinggi setelah dideposisi Pt sebagai ko-katalis pada permukaan fotokatalis lantanum-carbon-co-doped NaTaO₃. Produksi hidrogen dari air secara fotokatalitik merupakan proses menjanjikan, bersih (*green energy*) dan ramah lingkungan, dapat menjadi kandidat energi masa depan.

Kata kunci: Platinum, Pt/La-C-NaTaO₃, kokatalis, fotodeposisi, hidrogen

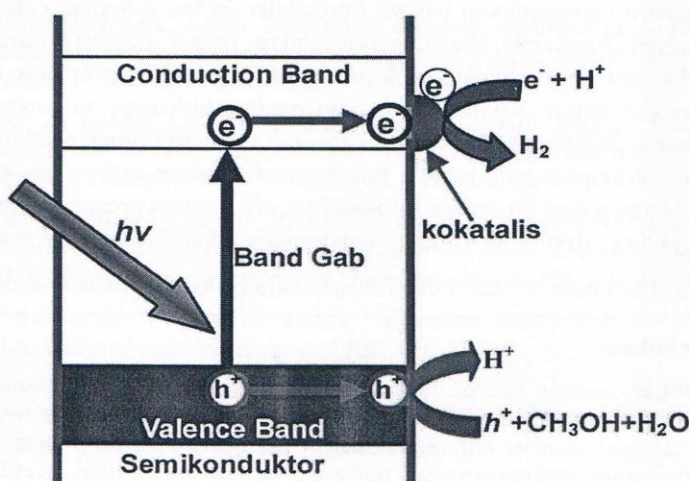
1. Pendahuluan

Pengembangan sistem energi berbasis H₂ yang bersih sudah sangat mendesak. Produksi hidrogen telah menjadi banyak perhatian, karena sangat berpotensi untuk diaplikasi sebagai sumber energi. Hidrogen dianggap sebagai energi alternatif yang dapat mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil. Ketika H₂ menjadi pembawa energi primer maka hidrokarbon akan digantikan oleh hidrogen (Antoniadou and Lianos, 2009). Dewasa ini sekitar 95% produksi H₂ berasal dari *steam reforming gas alam*, yang memiliki ketergantungan langsung pada bahan bakar

fosil (Zong et al., 2010).

Produksi hidrogen via photo-splitting air menjadi proses ramah lingkungan telah dianggap sebagai alternatif terbaik. Saat ini, banyak kelompok riset melakukan produksi H_2 melalui pemisahan air menggunakan energi surya. Konversi energi surya masih merupakan masalah yang menantang dan berbagai penelitian telah dilakukan ke arah ini. Penemuan hidrogen secara fotokatalitik dekomposisi air pada elektroda TiO_2 pertama sekali dilaporkan oleh Fujishima dan Honda yang sekaligus menciptakan paradigma baru dalam konversi energi dan rehabilitasi lingkungan menggunakan foton matahari (Fujishima and Honda, 1972).

Fotokatalitik *water splitting* menjadi H_2 dan O_2 akan menjadi salah satu teknologi produksi H_2 secara atraktif. Dekomposisi air melalui proses fotokatalitik menggunakan oksida semikonduktor dan energi surya sangat menjanjikan dan menjadi sebuah teknologi energi bersih dan diperkirakan dapat menyelesaikan masalah kelangkaan energi dan pencemaran lingkungan (Strataki et al., 2007) (Husin, 2013). Banyak fotokatalis oksida logam yang memiliki aktivitas baik telah dilaporkan untuk reaksi water splitting di bawah sinar UV dan sinar tampak. Sebagai contoh oksida logam seperti TiO_2 (Sreethawong et al., 2005), ZnO/ZnS (Sang et al., 2012), $SrTiO_3$ (Qin et al., 2007), $N-NaTaO_3$ (Liu et al., 2011), dan $SrTiO_2$, memiliki aktivitas yang wajar untuk dekomposisi air menjadi H_2 dan O_2 dalam rasio stoikiometri di bawah iradiasi sinar ultraviolet (UV) dan iradiasi cahaya tampak. Prinsip di balik fotokatalitik air dengan menggunakan semikonduktor oksida logam adalah bahwa ketika katalis kontak dengan air maka elektron hasil eksitasi pada *conduction band* (potensial reduksi) akan mereduksi air menjadi hidrogen jika posisi *conduction band* lebih negatif dibandingkan potensial reduksi H^+/H_2 . Diagram alir prinsip kerja dari reaksi water splitting pada semikonduktor disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Prinsip kerja fotokatalitik *water-splitting* menjadi hidrogen

Masalah utama dalam reaksi fotokatalitik adalah cepatnya rekombinasi antara *electron* dan *hole*. Oleh karena itu, proses rekombinasi elektron-hole perlu dicegah. Salah satu cara untuk mengontrol proses ini adalah dengan menambahkan ko-katalis pada permukaan semikonduktor. Seperti diketahui, kokatalis pada permukaan fotokatalis semikonduktor sering diperlukan untuk mencapai evolusi hidrogen lebih efisien. Kokatalis dapat menurunkan energi aktivasi dalam proses produksi hidrogen, sebagai penangkap elektron agar menghindari rekombinasi antara *electron* (e^-) dan *hole* (h^+), serta bertindak sebagai situs reaksi reduksi dengan H^+ (Chen et al., 2010). Penelitian ini melaporkan pengaruh kokatalis platinum (Pt) dalam larutan terhadap aktivitas fotokatalitik produksi hidrogen dari air.

2. Metodologi

2.1. Sintesis fotokatalis semikonduktor

Semua bahan kimia yang digunakan tanpa dilakukan pemurnian lebih lanjut. La-C-doped $NaTaO_3$ fotokatalis disintesis dengan metode sol-gel. Pada prinsipnya, senyawa $TaCl_5$ dan $NaOH$ ditimbang menurut keperluan yang diinginkan. Selanjutnya $TaCl_5$ dilarutkan dalam etanol 98,9%, dan $NaOH$ dilarutkan dalam air. Garam $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dan sukrosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) keduanya secara terpisah dilarutkan dalam air (jumlah mol C adalah 2.5% mol dari total $TaCl_5$). Kemudian larutan La dan C ditambahkan ke dalam larutan (Ta dan $NaOH$) sambil di aduk terus menerus untuk membentuk larutan sol. Selanjutnya ke dalam larutan tersebut ditambahkan larutan asam sitrat secara perlahan melalui buret. Jika larutan asam sitrat sudah habis, selanjutnya pH diatur menurut keinginan menggunakan larutan ammonia atau basa lainnya. Proses pembentukan gel dilakukan dengan cara pemanasan pada suhu 80 °C sampai gel dihasilkan. Selanjutnya powder dikeringkan pada suhu 120 °C untuk membuat gel menjadi kering. Serbuk dihaluskan, kemudian dikalsinasi pada suhu 800 °C hingga menjadi kristal.

Pemuatan Pt sebagai kokatalis bertujuan untuk mempromosi hidrogen. Pt disiapkan dengan metode fotodeposisi *in situ* pada semikonduktor La-C- $NaTaO_3$. Senyawa $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ sebagai prekursor Pt dilarutkan ke dalam etanol. Misalnya, sebanyak 0,2% Pt dari berat katalis di tetes demi tetes ke larutan dalam reaktor sebelum reaksi fotokatalitik dilaksanakan.

2.2. Karakterisasi

Pola difraksi sinar-x (XRD) dari serbuk fotokatalis ditentukan dengan XRD-7000 difraktometer menggunakan $Cu K\alpha$ pada irradiasi ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Morfologi kristal sampel dianalisis dengan alat *scanning electron microscopy* (SEM) Philips XL-30. Untuk mengetahui energi *band gap* semikonduktor, sampel dianalisis dengan UV-vis *reflentant spectra*.

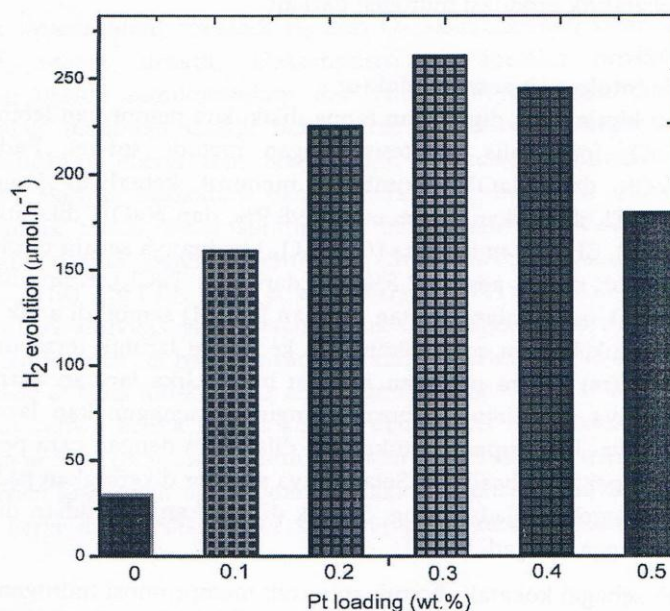
2.3. Reaksi dekomposisi air menjadi hidrogen

Reaksi fotokatalitik dekomposisi air menjadi hidrogen dilakukan dalam reaktor transparan menggunakan lampu halida 150 W sebagai sumber irradiasi. Selanjutnya 0,3 g fotokatalis ditambahkan ke dalam 400 mL larutan metanol-air yang mengandung 10% metanol. Sebelum reaksi dijalankan terlebih dahulu dialirkan gas Ar untuk mengusir gas O_2 jika terdapat dalam reaktor. Jumlah H_2 yang berevolusi

dialirkan ke penyimpanan gas dan selanjutnya dianalisis dengan Gas Chromatograph (GC).

3. Hasil dan Pembahasan

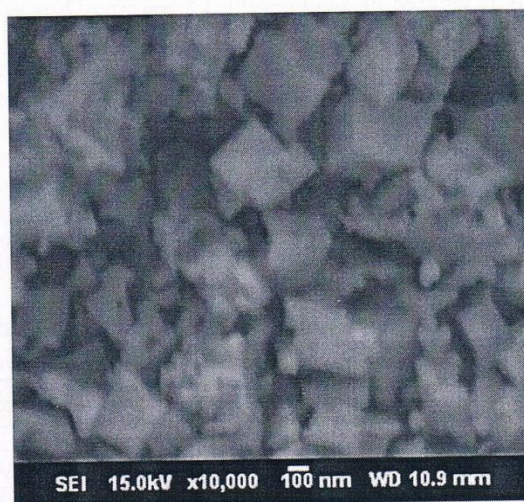
Uji kinerja fotokatalis semikonduktor Pt/La-C-NaTaO₃ dilakukan dalam reaktor gelas untuk mengetahui pengaruh *loading* Pt terhadap laju evolusi hidrogen. Larutan metanol-air sebanyak 400 ml dimasukkan ke dalam reaktor. Pt (0,2% berat dari La-C-NaTaO₃) dicampur dengan larutan metanol-air dalam reaktor. Hubungan antara *loading* kokatalis Pt terhadap evolusi hidrogen disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan *loading* Pt terhadap laju produksi hidrogen

Dari Gambar 2 terlihat bahwa laju produksi hidrogen pada sampel tanpa ko-katalis mencapai 40,2 (μmol.h⁻¹). Laju produksi hidrogen meningkat secara dramatik ketika ditambahkan kokatalis Pt ke dalam larutan reaksi, yaitu mencapai 6,5 kali lebih tinggi dari sampel tanpa kokatalis. Laju evolusi hidrogen tertinggi diperoleh pada Pt 0,3% berat. Fakta ini mengindikasikan bahwa muatan Pt sangat berkontribusi dalam menghindari terjadinya rekombinasi antara elektron dan *hole*. Pt bertindak menangkap elektron pada *conduction band*, selanjutnya bereaksi dengan ion H⁺ menghasilkan H₂. Disisi lain, adanya metanol 10% dalam larutan sangat berperan dalam menangkap *hole* pada *valence band*, selanjutnya bereaksi dengan air menghasilkan ion H⁺. Gabungan antara Pt dan metanol memiliki kontribusi yang sinergi terhadap efisiensi pemisahan *electron* dan *hole*, dengan demikian reaksi pembentukan hidrogen juga semakin efisien. Akan tetapi, peningkatan konsentrasi Pt lebih besar dari 0,3% terlihat menurunkan laju evolusi hidrogen. Fakta ini kemungkinan disebabkan karena terjadi aglomerasi Pt pada permukaan

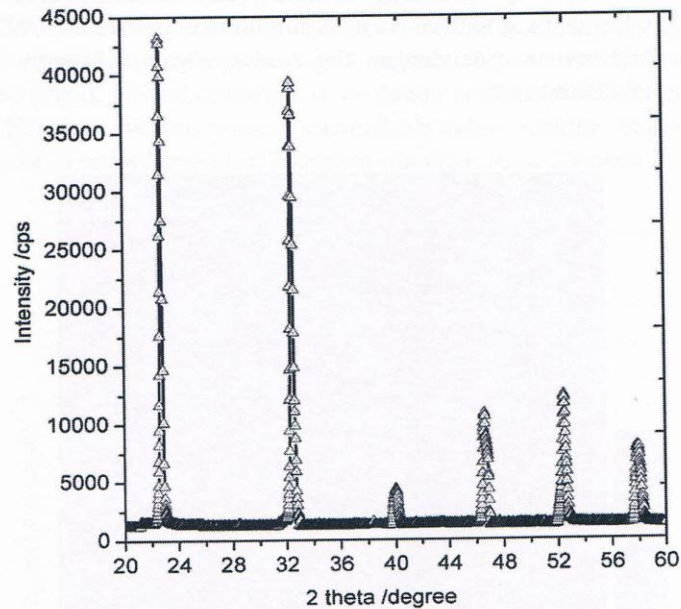
semikonduktor. Selain itu, ketika Pt terdepositasi lebih tinggi pada permukaan partikel, hal ini dapat menurunkan kapasitas penyerapan cahaya oleh semikonduktor, dengan demikian *electron* dan *hole* yang diserap berkurang (Strataki et al., 2010). Untuk mengetahui tentang ukuran partikel dan morfologi Pt/La-C-NaTaO₃, berikut disajikan hasil rekaman sampel dengan alat *scanning electron microscopy (SEM)*, seperti ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil rekaman SEM dari semikonduktor Pt/La-C-NaTaO₃

Bentuk partikel fotokatalis La-C-NaTaO₃ pada umumnya *monoclinic*. Permukaan partikel sampel tampak jelas bersih dan mulus mengindikasikan material hasil sintesis memiliki derajat kristal yang tinggi. Tingginya derajat kristalinitas material sangat berkontribusi terhadap efisiensi pemisahan *photogenerated electron* dan *hole* dan peningkatan aktivitas produksi hidrogen. Dari permukaan fotokatalis tidak terlihat adanya partikel Pt karena jumlah Pt yang dimuat sangat kecil. Ukuran partikel semikonduktor berkisar antara 50-300 nm. Ukuran ini lebih kecil dari partikel yang dilaporkan oleh (Porob and Maggard, 2006) yang juga mensintesis La-NaTaO₃ dengan metoda flux (dengan ukuran partikel 500 nm). Selain itu La-NaTaO₃ yang dihasilkan bentuknya tidak beraturan dan terjadi aglomerasi (Porob and Maggard, 2006).

Gambar 4 menyajikan spektrum *x-ray diffractometer (XRD)* semikonduktor Pt/La-C-NaTaO₃. Spektrum XRD sampel dibaca setelah membandingkan dengan pola XRD NaTaO₃ standar. Dari Gambar 4 mengilustrasikan bahwa pola XRD sampel sama dengan pola XRD NaTaO₃ standar dengan nomor katalog 74-2478. Dari pola XRD sampel terindikasi bahwa powder hanya terdiri dari fasa tunggal NaTaO₃. Sama halnya dengan hasil rekaman SEM, tidak terindikasi adanya pola puncak karakteristik lantanum (La), Carbon (C), maupun Platinum (Pt) pada difraktogram, karena jumlah doping dan kokatalis Pt yang dimuat sangat sedikit.



Gambar 4. Hasil analisis spektrum XRD semikonduktor Pt/La-C-NaTaO₃

Energi *band gap* semikonduktor ditentukan dari hasil analisa powder dengan Uv-vis. Nilai absorbansi spektrum *Uv-vis reflectant spectra* Pt/La-C-NaTaO₃ hasil pengukuran berada pada panjang gelombang (λ_g) lebih besar dari 400 nm (Gambar tidak ditampilkan dalam tulisan ini), hasil ini lebih tinggi dari NaTaO₃ tanpa doping. Energi *band gap* (E_g) sampel dapat dihitung menggunakan Persamaan 1.

$$E_g \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_g \text{ (nm)} \quad (1)$$

Di mana: λ_g sampel = 447,8 eV, diperoleh dengan menarik garis singgung kurva memotong panjang gelombang. Nilai energi *band gap* E_g hasil perhitungan diperoleh 2,77 eV. Nilai ini menunjukkan bahwa material semikonduktor ini sensitif terhadap cahaya tampak.

4. Kesimpulan

Dari uraian di atas dapat diambil beberapa kesimpulan:

1. Dekomposisi Pt pada La-C-NaTaO₃ telah berhasil dengan sukses.
2. Laju evolusi hidrogen pada Pt/La-C-NaTaO₃ mencapai 262,4 $\mu\text{mol.h}^{-1}$ atau sekitar 6,5 kali lebih tinggi dari semikonduktor tanpa kokatalis Pt.
3. Kokatalis Pt telah berkontribusi sebagai penangkap elektron sehingga efisiensi pemisahan air menjadi hidrogen lebih efisien.
4. Semikonduktor Pt/La-C-NaTaO₃ dapat dijadikan sebagai fotokatalis produksi hidrogen bersih dari air.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan dana dari Grant-Insentif Riset SINas melalui menteri Riset dan Teknologi Republik Indonesia tahun 2013 dan semua pihak yang telah membantu.

Daftar Pustaka

- Antoniadou, M. and Lianos, P. (2009). "Near Ultraviolet and Visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen." *J. Photochem. Photobiol. A* 204: 69-74.
- Zong, X., Wu, G., Yan, H., Ma, G., Shi, J., Wen, F., Wang, L. and Li, C. (2010). "Photocatalytic H₂ Evolution on MoS₂/CdS Catalysts under Visible Light Irradiation." *J. Phys. Chem. C* 114(4): 1963-1968.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972). "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature* 238: 37.
- Strataki, N., Bekiari, V., Dimitris, I., Kondarides and Lianos, P. (2007). "Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films." *Applied Catalysis B: Environmental* 77: 184-189.
- Husin, H. (2013). "Fotokatalitik Dekomposisi Air menjadi hidrogen sebagai energi bersih dan ramah lingkungan." *Rona Lingkungan Hidup* 6(1): 13-21.
- Sreethawong, T., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2005). "Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template." *International Journal of Hydrogen Energy* 30(10): 1053-1062.
- Sang, H. X., Wang, X. T., Fan, C. C. and Wang, F. (2012). "Enhanced photocatalytic H₂ production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route." *International J. of Hydrogen Energy* 37: 1348-1355.
- Qin, Y., Wang, G. and Wang, Y. (2007). "Study on the photocatalytic property of La-doped CoO/SrTiO₃ for water decomposition to hydrogen." *Catalysis Communications* 8(6): 926-930.
- Liu, D.-R., Jiang, Y.-S. and Gao, G.-M. (2011). "Photocatalytic degradation of an azo dye using N-doped NaTaO₃ synthesized by one-step hydrothermal process." *Chemosphere* 83(11): 1546-1552.
- Chen, Y., Yang, H., Liu, X. and Guo, L. (2010). "Effects of cocatalysts on photocatalytic properties of La doped Cd₂TaGaO₆ photocatalysts for hydrogen evolution from ethanol aqueous solution." *Int. J. Hydrogen Energy* 35(13): 7029-7035.
- Strataki, N., Antoniadou, M., Dracopoulos, V. and Lianos, P. (2010). "Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures using a Pt-CdS-TiO₂ photocatalyst." *Catalysis Today* 151(1-2): 53-57.
- Porob, D. G. and Maggard, P. A. (2006). "Flux syntheses of La-doped NaTaO₃ and its photocatalytic activity." *Journal of Solid State Chemistry* 179(6): 1727-1732.