

## PRODUKSI HIDROGEN DARI GLISEROL DAN AIR SECARA FOTOKATALISIS DENGAN $\text{TiO}_2$ TERMODIFIKASI N, Cu DAN Ni

A. Salim Afrozi<sup>1</sup>, Slamet<sup>2</sup> dan Sudaryanto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

<sup>2</sup>Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik - Universitas Indonesia

Kampus Baru Universitas Indonesia, Depok, 16424

e-mail: [agussal@batan.go.id](mailto:agussal@batan.go.id)

Diterima: 04 Maret 2013

Diperbaiki: 15 Agustus 2013

Disetujui: 18 September 2013

### ABSTRAK

**PRODUKSI HIDROGEN DARI GLISEROL DAN AIR SECARA FOTOKATALISIS DENGAN  $\text{TiO}_2$  TERMODIFIKASI N, Cu DAN Ni.** Telah dikaji modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dan pengaruhnya terhadap hasil produksi hidrogen ( $\text{H}_2$ ) dari gliserol dan air. Prekursor yang digunakan adalah  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25. Modifikasi dilakukan dengan nitrogen (N), tembaga (Cu) dan nikel (Ni) sebagai *dopant*, dengan metode impregnasi. Pengaruh konsentrasi gliserol terhadap hasil produksi  $\text{H}_2$  menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi juga telah dilakukan. Hasil analisis *Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)* menunjukkan bahwa *dopant* N, Cu dan Ni menyebabkan peningkatan absorbansi katalis  $\text{TiO}_2$  ke arah pita cahaya sinar tampak, sehingga katalis memiliki kemampuan lebih untuk menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi. Hasil pengujian menunjukkan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi mampu menghasilkan  $\text{H}_2$  lebih banyak dibanding  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, sebesar 4 kali untuk *dopant* N, 10 kali untuk *dopant* Cu(5%) dan N serta 8 kali untuk *dopant* Ni(5%) dan N. Pengaruh konsentrasi gliserol terhadap proses produksi  $\text{H}_2$  dengan katalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi Cu dan N menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi gliserol semakin banyak  $\text{H}_2$  yang dihasilkan.

**Kata kunci:** Hidrogen, Gliserol, Fotokatalis,  $\text{TiO}_2$  termodifikasi, Pemisahan air

### ABSTRACT

**HYDROGEN PRODUCTION FROM GLYCEROL AND WATER BY PHOTOCATALYTIC USING N, Cu AND Ni MODIFIED  $\text{TiO}_2$ .** Modification of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and their effect on the production of hydrogen ( $\text{H}_2$ ) from glycerol and water were studied. Precursor used was  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25. The modifications were carried out by impregnation method, using nitrogen (N), copper (Cu) and nickel (Ni) as dopant. The effects of glycerol concentration on  $\text{H}_2$  production using modified  $\text{TiO}_2$  catalysts have also been investigated. Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) analysis results showed that the dopant N, Cu and Ni catalyst led to an increase in the absorbance of  $\text{TiO}_2$  toward visible light spectrum, so that the catalyst has the ability to absorb more light at higher wavelength. The measurement results showed the modified  $\text{TiO}_2$  photocatalyst had capability to produce more  $\text{H}_2$  than  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, by 4 times for N dopants, 10 times for Cu (5%) and N dopant, and 8 times for Ni (5%) and N dopant. Influence of glycerol concentration to the  $\text{H}_2$  production process using catalysts modified with Cu and N indicated that the greater the concentration of glycerol produced more  $\text{H}_2$ .

**Keywords:** Hydrogen, Glycerol, Photocatalyst, Modified  $\text{TiO}_2$ , Water splitting

### PENDAHULUAN

Hidrogen ( $\text{H}_2$ ) merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan karena ketika dibakar tidak menghasilkan polutan atau gas rumah kaca seperti  $\text{NO}_x$ , CO dan  $\text{CO}_2$  [1,2]. Kebutuhan  $\text{H}_2$  di berbagai jenis industri

terus mengalami peningkatan, terutama dengan berkembangnya industri *fuel cell* yang membutuhkan  $H_2$  sebagai bahan bakar [3].

Berbagai upaya untuk memproduksi  $H_2$  telah dilakukan. Saat ini sekitar 95%  $H_2$  masih diproduksi dari bahan bakar berbasis fosil melalui proses pirolisis atau *steam reforming* [2,3] dan hanya sekitar 5% yang diproduksi melalui sumber terbarukan diantaranya melalui proses elektrolisis air [4]. Namun demikian kedua jenis proses untuk memproduksi  $H_2$  tersebut membutuhkan energi yang besar [5]. Di sisi lain,  $H_2$  dapat pula diproduksi dari berbagai sumber terbarukan seperti air dan gliserol.

Gliserol merupakan produk samping produksi biodiesel yang dapat dihasilkan dari berbagai sumber minyak nabati seperti CPO dan minyak jarak, dengan fraksi sekitar 10% berat. Meningkatnya produksi biodiesel di berbagai negara termasuk Indonesia, akan meningkatkan pasokan gliserol sementara kebutuhan masih sangat terbatas. Hal ini akan menurunkan sisi ekonomis gliserol dan cenderung akan menjadi limbah pabrik biodiesel dan menambah beban biaya produksi [1]. Dengan demikian, pemanfaatan gliserol sebagai sumber produksi  $H_2$ , disamping menjawab permasalahan energi, juga merupakan salah satu solusi efektif untuk meningkatkan nilai tambah dari gliserol.

Berbagai teknologi konvensional telah dikembangkan untuk mengkonversi senyawa turunan biomassa (termasuk gliserol), diantaranya adalah *steam reforming*, *autothermal reforming*, *liquid reforming* dan *pyrolysis*. Metode-metode ini masih memiliki banyak kelemahan yaitu selektivitas  $H_2$  yang rendah, perlu energi yang sangat besar atau memerlukan oksigen murni yang mahal [5]. Oleh karena itu perlu dicari alternatif proses atau teknologi yang murah, hemat energi serta ramah lingkungan. Salah satu alternatif menghasilkan hidrogen dari gliserol adalah dengan metode fotokatalisis.

Proses fotokatalisis untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air, dapat menggunakan bahan semikonduktor seperti  $TiO_2$ . Dibandingkan dengan bahan semikonduktor yang lain,  $TiO_2$  dikenal memiliki berbagai keunggulan penting, terutama untuk aplikasi produksi hidrogen dari air (*water splitting*), seperti: memiliki kestabilan yang tinggi, ketahanan terhadap korosi, ketersediaan yang melimpah di alam dan harga yang relatif murah [6].

Proses fotokatalisis yang memanfaatkan energi foton (bukan energi termal) dan bahan katalis  $TiO_2$  sangat potensial untuk mengkonversi gliserol dan air menjadi hidrogen secara efektif. Disamping ramah lingkungan, reformasi fotokatalisis tersebut merupakan proses yang hemat energi karena energi foton dapat diperoleh dari lampu *Ultra Violet (UV)* atau sinar matahari pada kondisi ambien (tekanan dan suhu ruang). Reaksi fotokatalisis di permukaan  $TiO_2$  dapat menghasilkan pasangan elektron ( $e^-$ ) dan *hole* ( $h^+$ ). Elektron akan mereduksi air menjadi  $H_2$  (*water splitting*) dan *hole* akan

mengoksidasi gliserol. Kedua proses tersebut (oksidasi-reduksi) akan bersinergi dalam menghasilkan hidrogen secara lebih efektif.

Upaya merekayasa katalis  $TiO_2$  untuk meningkatkan kinerjanya dalam memproduksi hidrogen dari gliserol dan air telah banyak dilakukan. Diantaranya dengan merubah ukuran katalis menjadi berukuran nano dan menambah *dopant* pada katalis  $TiO_2$ . *Dopant* yang digunakan dapat dibagi menjadi dua jenis yaitu *dopant* logam dan non-logam. *Dopant* non-logam digunakan untuk memodifikasi *energy band gap*  $TiO_2$  sehingga dapat aktif terhadap sinar tampak. Substitusi *dopant* N pada katalis  $TiO_2$  merupakan yang paling efektif digunakan untuk menurunkan energi *band gap* tersebut. Dilaporkan bahwa pencampuran *p states* dari N dengan *2p* dari O dapat menaikkan pita valensi untuk dapat memperkecil *band gap* dari  $TiO_2$ , sementara posisi dari pita konduksi tetap. Hal ini menyebabkan fotokatalis  $TiO_2$  lebih aktif terhadap sinar tampak [7]. Namun demikian, hasil penelitian lain menunjukkan bahwa penambahan *dopant* N ke dalam sistem fotokatalis  $TiO_2$  menjadi komposit N- $TiO_2$  masih memiliki berbagai kendala seperti sulitnya menghasilkan katalis komposit dengan konsentrasi N yang tinggi, rendahnya aktivitas fotokatalitik pada rentang panjang gelombang UV, ketidakstabilan spesi N dalam sistem katalis setelah proses fotokatalisis, serta lemahnya daya oksidasi *hole* yang dihasilkan dan tingginya laju rekombinasi sebagai akibat menyempitnya *band gap* dan faktor impuritas katalis [8].

Fungsi *dopant* logam adalah sebagai *electron trapping* yang dapat meningkatkan aktifitas fotokatalitik. *Dopant* logam yang paling banyak digunakan adalah logam platina (Pt). Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa logam Pt memiliki kinerja yang lebih dibanding dengan *dopant* logam mulia yang lain [9]. Namun tingginya harga Pt merupakan hambatan dalam penggunaannya sehingga perlu dicari alternatif pengganti logam lain sebagai *doping*  $TiO_2$  diantaranya nikel (Ni) atau tembaga (Cu). Di sisi lain, upaya menggabungkan *dopant* nitrogen (N) yang berfungsi untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis  $TiO_2$  pada radiasi sinar tampak dengan *dopant* logam yang berfungsi untuk mencegah rekombinasi antara elektron dan *hole* untuk aplikasi produksi hidrogen dari gliserol dan air, belum banyak diteliti.

Pada penelitian ini,  $TiO_2$  akan dimodifikasi dengan *dopant* non logam N dan logam Ni atau Cu. Penambahan *dopant* tambahan N dan logam pada  $TiO_2$  diperkirakan akan meningkatkan kinerja proses reformasi-fotokatalisis dalam aplikasinya untuk produksi hidrogen dari gliserol dan air. Penambahan *dopant* logam di satu sisi dapat berfungsi sebagai inti aktif proses reformasi gliserol sekaligus sebagai *electron trapper* untuk mencegah rekombinasi *electron-hole* sehingga dapat meningkatkan kinerja fotokatalitik dalam mengkonversi gliserol menjadi hidrogen. Di sisi lain, penambahan *dopant*

logam dapat meningkatkan stabilitas spesi N dalam sistem katalis nanokomposit yang akan dipreparasi.

## METODE PERCOBAAN

### Preparasi Katalis M-N- $\text{TiO}_2$

Preparasi  $\text{TiO}_2$  termodifikasi dengan logam dan nitrogen (M-N- $\text{TiO}_2$ ) (M = Cu, Ni) dilakukan dengan 2 tahap yaitu preparasi *dopant* M terhadap  $\text{TiO}_2$  dilanjutkan dengan preparasi *dopant* N terhadap M- $\text{TiO}_2$ . Preparasi M- $\text{TiO}_2$  dilakukan melalui metode impregnasi dengan variasi komposisi 1% hingga 10% berat menggunakan prekursor  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck 99%) dan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck 99%). Metode *dopant* N dilakukan menggunakan larutan amoniak ( $\text{NH}_3$ , 25% berat), sedangkan bahan awal  $\text{TiO}_2$  digunakan  $\text{TiO}_2$  komersial Degussa P25.

Metode impregnasi dilakukan dengan cara memasukkan  $\text{TiO}_2$  dan bahan prekursor dengan perbandingan berat tertentu, ke dalam 100 mL air demin (air bebas mineral), diaduk hingga membentuk larutan suspensi dan dilanjutkan dengan ultrasonifikasi selama 1 jam. Larutan suspensi dipanaskan di atas *hot plate-stirrer*, pada suhu 90 °C selama 1 jam. Selanjutnya dilakukan pengeringan dalam *furnace* pada suhu 130 °C selama 1 jam.

Metode *dopant* N dilakukan dengan merendam M- $\text{TiO}_2$  dalam larutan 0,5 M  $\text{NH}_3$  selama 24 jam, selanjutnya larutan suspensi dipisah dengan *centrifuge* selama 15 menit dan dilakukan pengeringan dalam *furnace* pada suhu 130 °C selama 1 jam. Kalsinasi dilakukan terhadap katalis M-N- $\text{TiO}_2$  yang diperoleh pada suhu 500 °C selama 1 jam.

### Karakterisasi Katalis M-N- $\text{TiO}_2$

Karakterisasi *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) dilakukan menggunakan *Spectrophotometer* merk SHIMADZU type UV2450 yang dilengkapi dengan *sphere* terintegrasi untuk merekam *diffuse reflectance spectra* dan data absorbansi sampel yang diamati. Spektrum reflektansi dianalisis pada kondisi *ambient* pada panjang gelombang 200 nm hingga 700 nm.

Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) bertujuan mengidentifikasi struktur kristal dari katalis M-N- $\text{TiO}_2$  dengan kandungan jenis *dopant* dan komposisi yang bervariasi, menggunakan difraktometer sinar-X merk PHILIPS type APD 1710 dengan tabung anoda Cu ( $\lambda = 0,154184$  nm). Difraktometer dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus sebesar 20 mA, *step size* = 0,02° dan *time per step* diatur pada 1,0 detik, pada rentang sudut  $2\theta = 10^\circ$  hingga  $80^\circ$ .

### Reaksi Fotokatalisis

Reaksi fotokatalisis dilakukan dalam reaktor fotokatalisis yang bekerja secara kontinu. Reaktor yang

digunakan adalah reaktor *pyrex* yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*. Reaktor berada di dalam kotak uji yang dilengkapi dengan lampu yang digunakan sebagai sumber foton, baik lampu *Ultra Violet* (UV) ataupun lampu sinar tampak (sesuai kebutuhan). Sebelum dilakukan pengujian produksi  $\text{H}_2$ , dilakukan terlebih dahulu *purging* pada udara dalam kotak uji agar oksigen yang terkandung pada sistem uji hilang. *Purging* dilakukan dengan mensirkulasikan gas Argon dengan tekanan 35 Torr.

Pengujian kinerja katalis dilakukan di dalam fotoreaktor dengan reaktan campuran air dan gliserol sebanyak 500 mL dengan konsentrasi gliserol 10%. Katalis yang telah dipreparasi dimasukkan ke dalam reaktor yang diletakkan di atas *magnetic stirrer* agar dapat diaduk untuk meningkatkan kinetika reaksi. Setelah itu, lampu sinar tampak dinyalakan sehingga aktivitas fotokatalisis dimulai dengan lama waktu reaksi adalah 5 jam.

Pengukuran konsentrasi  $\text{H}_2$  dilakukan dengan menggunakan *Gas Chromatograph-Thermal Conductivity Detector* (GC-TCD) secara *online*. Sampel gas diambil setiap selang waktu 1 jam.

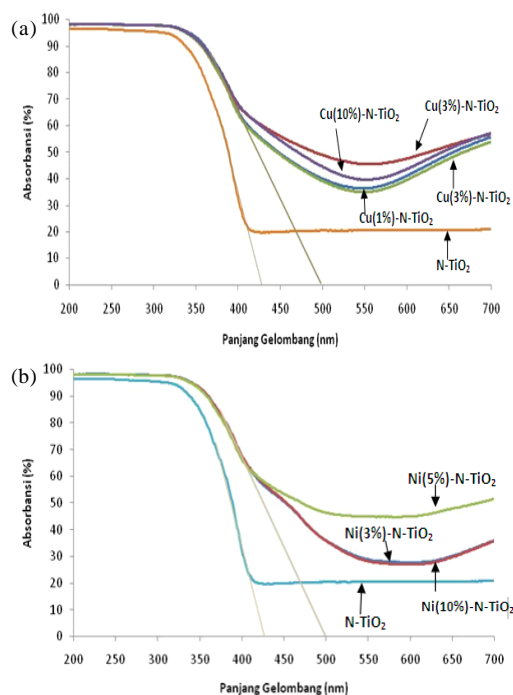
Pengaruh keberadaan *dopant* nitrogen dalam  $\text{TiO}_2$  diamati dengan membandingkan aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi dengan  $\text{TiO}_2$  degussa P25 dalam memproduksi  $\text{H}_2$  dari gliserol dan air menggunakan iradiasi sinar tampak. Massa fotokatalis yang digunakan masing-masing adalah 0,5 gram, volume campuran gliserol-air adalah 500 mL dengan konsentrasi gliserol 10% serta waktu pengujian selama 5 jam.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

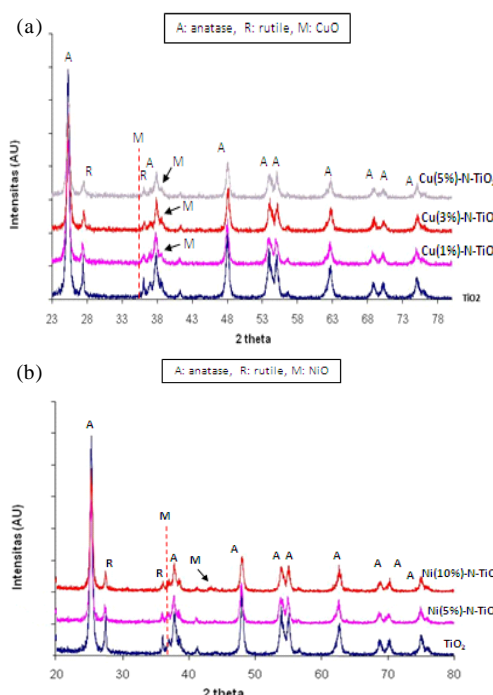
### Preparasi dan Karakterisasi Katalis M-N- $\text{TiO}_2$

Spektra DRS dari katalis yang dipreparasi berdasarkan variasi jenis dan komposisi *dopant* pada  $\text{TiO}_2$  dapat dilihat pada Gambar 1. Dari hasil DRS terlihat bahwa *dopant* N, Cu dan Ni menyebabkan peningkatan absorbansi katalis M-N- $\text{TiO}_2$  ke arah pita cahaya sinar tampak, sehingga katalis memiliki kemampuan lebih untuk menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi. Melalui karakterisasi DRS juga dapat diperoleh nilai *band gap* katalis.

Tabel 1 menunjukkan bahwa penambahan *dopant* N, Cu dan Ni (1% hingga 10%), meningkatkan pita absorbansi katalis berturut-turut 425 nm, 500 nm dan 500 nm dan menurunkan nilai *band gap* katalis 2,91 eV, 2,47 eV dan 2,47 eV. Adapun perbedaan jenis logam (Cu dan Ni) maupun perubahan konsentrasinya tidak menunjukkan adanya perubahan pita absorbansi katalis maupun nilai *band gap* katalis yang signifikan. Hal ini disebabkan belum terbentuknya kristal CuO dan NiO dengan baik atau terbentuk kristal tetapi dengan jumlah yang masih sangat sedikit, sebagaimana ditunjukkan dari hasil analisis XRD (Gambar 2).



Gambar 1. Spektrum DRS dari katalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi: (a). Cu-N- $\text{TiO}_2$  dan (b). Ni-N- $\text{TiO}_2$



Gambar 2. Pola difraksi XRD katalis  $\text{TiO}_2$  dan M-N- $\text{TiO}_2$ : (a). Cu-N- $\text{TiO}_2$  dan (b). Ni-N- $\text{TiO}_2$

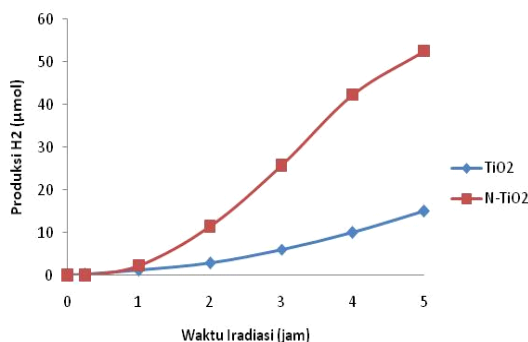
Sampel	Panjang gelombang Absorbansi (nm)	Energi band gap (eV)
Degussa P25	377	3,28
N- $\text{TiO}_2$	425	2,91
Cu(1%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47
Cu(3%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47
Cu(5%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47
Cu(10%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47
Ni(3%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47
Ni(5%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47
Ni(10%)-N- $\text{TiO}_2$	500	2,47

Gambar 2 memperlihatkan pola difraksi dari katalis M-N- $\text{TiO}_2$  dengan variasi *dopant* dan konsentrasinya. Pada Gambar 2 tersebut terlihat puncak-puncak difraksi pada sudut  $25,3^\circ$ ,  $38,0^\circ$ ,  $48,3^\circ$ ,  $54,8^\circ$ ,  $55,8^\circ$ ,  $62,58^\circ$ ,  $67,21^\circ$ ,  $68,79^\circ$ ,  $75,18^\circ$  yang merupakan difraksi dari bidang (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) dan (215) dari anatase  $\text{TiO}_2$  [10]. Struktur kristal CuO ( $2\theta = 35,6^\circ$ ) muncul pada Cu-N- $\text{TiO}_2$  dengan konsentrasi Cu 1% hingga 5%, dengan puncak masih sangat kecil, sehingga disimpulkan kristal CuO yang terbentuk masih sangat sedikit, sedangkan kristal NiO ( $2\theta = 44^\circ$ ) mulai terlihat puncak kecil pada konsentrasi Ni 10%, sedangkan konsentrasi sebelumnya belum terlihat. Ini berarti pada konsentrasi di bawah 10%, kristal NiO belum terbentuk, sedangkan pada Ni 10% terbentuk kristal sangat sedikit.

## Uji Kinerja

### Pengaruh *Dopant* N

Pemberian *dopant* nitrogen dilakukan dengan cara perendaman fotokatalis  $\text{TiO}_2$  di dalam larutan  $\text{NH}_3$  0,5M selama 24 jam. Selama perendaman, ion  $\text{NH}_4^+$  akan menempel di permukaan fotokatalis dan bereaksi membentuk kompleks ammonium titanat. Selesai direndam selama 24 jam, fotokatalis dikalsinasi selama 1 jam pada suhu  $500^\circ\text{C}$ . Proses kalsinasi ini akan merubah struktur kristal  $\text{TiO}_2$  dari amorf menjadi anatase, serta mendekomposisi ikatan yang ada pada ion  $\text{NH}_4^+$  sehingga atom N dapat terlepas dari senyawa tersebut. Atom N yang terlepas akan masuk ke dalam struktur kristal  $\text{TiO}_2$  dan mengambil posisi latis atom O dan berikatan dengan Ti membentuk ikatan kovalen [10].



Gambar 3. Pengaruh *Dopant* Nitrogen terhadap Kinerja  $\text{TiO}_2$  dalam Memproduksi Hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak ( $V_{\text{campuran}} = 500 \text{ mL}$ , Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = Visible, Konsentrasi Gliserol 10% v)

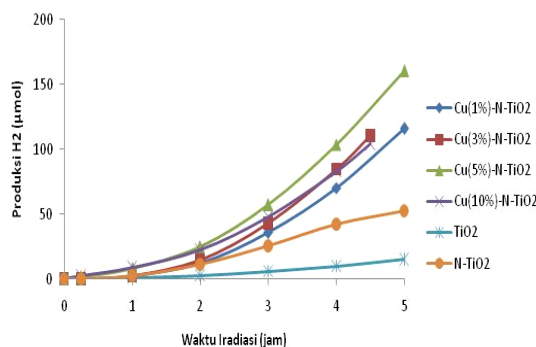
Gambar 3 memperlihatkan bahwa keberadaan *dopant* nitrogen dalam fotokatalis TiO<sub>2</sub> memberikan pengaruh yang signifikan terhadap aktivitasnya di bawah sinar tampak. Dalam iradiasi sinar tampak, fotokatalis TiO<sub>2</sub> yang diberi *dopant* nitrogen dapat memfasilitasi reaksi fotokatalis dalam memproduksi H<sub>2</sub> selama 4 jam hingga 42 μmol, sementara TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 hanya dapat memproduksi H<sub>2</sub> hingga 10 μmol. Ini berarti keberadaan *dopant* N dalam TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan produksi H<sub>2</sub> dari campuran gliserol dan air hingga empat kalinya.

### Pengaruh *Dopant* Cu

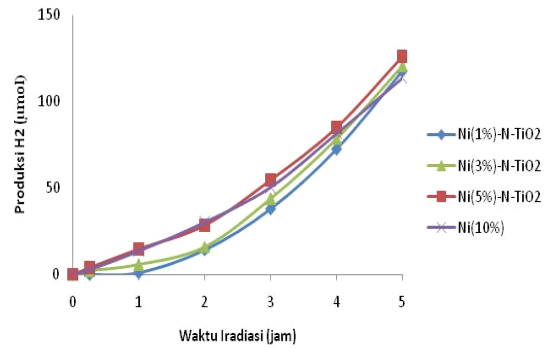
Gambar 4 memperlihatkan produksi H<sub>2</sub> menggunakan Cu-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai konsentrasi Cu dengan iradiasi sinar tampak, memberikan hasil produksi paling optimal pada konsentrasi Cu 5 % yaitu hingga 103,6 μmol.

Menurut Jinlong, *dopant* logam M memiliki dosis optimal dimana jika *dopant* M disisipkan ke dalam sistem N-TiO<sub>2</sub> di bawah dosis optimalnya, ion *dopant* tersebut dapat berfungsi sebagai pusat separasi elektron-*hole* sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Sebaliknya, ketika jumlah *dopant* M melebihi jumlah dosis optimumnya, ion *dopant* tersebut akan berfungsi sebagai pusat rekombinasi sehingga akan sangat merugikan dari aspek aktivitas fotokatalitik [8]. Dengan demikian kondisi optimal untuk Cu-N-TiO<sub>2</sub> adalah pada konsentrasi Cu 5%. Hasil ini berbeda dengan yang diperoleh peneliti lain yang mendapatkan konsentrasi Cu yang optimal adalah pada 0,5%, namun katalis yang disintesis adalah CuO-TiO<sub>2</sub> tanpa *dopant* nitrogen [10].

Pada penelitian ini tampak bahwa kontribusi Cu cukup signifikan, dimana keberadaan *dopant* N hanya mampu meningkatkan produksi H<sub>2</sub> 4 kali sedangkan keberadaan Cu dan N mampu meningkatkan produksi H<sub>2</sub> sampai 10 kali. Peningkatan produksi H<sub>2</sub> ini sama dengan yang diperoleh peneliti lain yang menambahkan Cu pada permukaan TiO<sub>2</sub> dan terbukti dapat meningkatkan



**Gambar 4.** Pengaruh *Dopant* Cu dengan berbagai konsentrasi *loading* Cu terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500 mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)



**Gambar 5.** Pengaruh *Dopant* Ni dengan berbagai konsentrasi *loading* Ni terhadap Kinerja TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi hidrogen dari Gliserol dan Air pada Sinar Tampak (Vcampuran = 500mL, Massa Fotokatalis = 0,5 gram, Sumber Foton = *Visible*, Konsentrasi Gliserol 10%v)

produksi H<sub>2</sub> hingga 10 kali lipat dibandingkan dengan tanpa penambahan Cu. Hanya saja katalis yang disintesis tanpa *dopant* nitrogen [9].

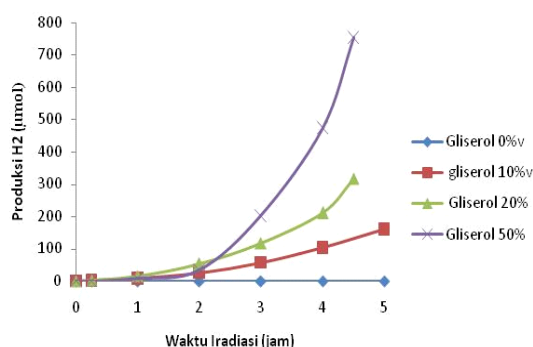
### Pengaruh *Dopant* Ni

Gambar 5 memperlihatkan hasil produksi H<sub>2</sub> untuk Ni-N-TiO<sub>2</sub> dengan berbagai variasi konsentrasi Ni dengan iradiasi sinar tampak memberikan hasil produksi paling optimal selama 4 jam reaksi pada konsentrasi Ni 5% yaitu sebesar 109 μmol.

Sebagaimana logam Cu, pada penelitian ini kontribusi Ni juga terlihat cukup signifikan, dimana keberadaan *dopant* N hanya mampu menaikkan produksi H<sub>2</sub> 4 kali sedangkan keberadaan Ni dan N mampu menaikkan produksi H<sub>2</sub> sampai 8 kali.

### Pengaruh Konsentrasi Gliserol

Gambar 6 menunjukkan pengaruh konsentrasi gliserol dalam campuran terhadap produksi H<sub>2</sub> menggunakan katalis Cu(5%)-N-TiO<sub>2</sub>. Terlihat bahwa konsentrasi gliserol yang paling tinggi dalam produksi H<sub>2</sub> adalah konsentrasi 50% volume. Kemudian disusul oleh konsentrasi gliserol 20% volume dan 10% volume. Setelah 4 jam reaksi, masing-masing konsentrasi dapat memproduksi H<sub>2</sub> hingga 473 μmol, 212 μmol dan 57 μmol. Dapat disimpulkan untuk rentang konsentrasi gliserol hingga 50% volume, jumlah H<sub>2</sub> yang terbentuk sebanding dengan jumlah gliserol yang dicampur dalam air terus meningkat seiring dengan waktu. Produksi H<sub>2</sub> dari air tidak dapat dihasilkan tanpa menggunakan gliserol (gliserol 0% volume). Hal ini disebabkan sebagian besar *hole* yang terbentuk dari eksitasi oleh energi foton akan bereaksi balik dengan elektron yang tereksitasi (reaksi rekombinasi) sehingga waktu keberadaan elektron pada permukaan katalis menjadi sangat pendek. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua fotokatalis tersebut tidak dapat menghasilkan hidrogen pada saat diuji pada air murni.



**Gambar 6.** Pengaruh Konsentrasi Gliserol dalam Campuran Terhadap Produksi Hidrogen (Vcampuran = 500 mL, Katalis = 0,5 gram Cu(5%)-N-TiO<sub>2</sub>, Sumber Foton: Visible)

Peranan keberadaan gliserol dalam reaksi pemisahan air (*water splitting*) menjadi H<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub> secara fotokatalitik dapat dilihat dalam dua aspek. Dalam satu sisi, gliserol merupakan reaktan yang bereaksi dengan air yang memberikan produk hidrogen dan karbon dioksida, seperti yang ada pada reaksi *steam reforming* pada umumnya. Di lain pihak, gliserol bertindak sebagai *sacrificial agent* dalam reaksi fotokatalitik *water splitting*.

Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan, didapatkan bahwa semakin besar konsentrasi gliserol dalam campuran, maka H<sub>2</sub> yang terproduksi juga semakin bertambah banyak. Hal ini dikarenakan di dalam campuran reaktan semakin banyak jumlah molekul gliserol yang dapat digunakan untuk bereaksi dengan air secara fotokatalitik. Selain itu dilihat fungsinya sebagai *sacrificial agent*, peningkatan konsentrasi gliserol akan menambah jumlah elektron donor yang dapat dioksidasi oleh *hole*.

## KESIMPULAN

Dari penelitian yang dilakukan didapatkan kesimpulan bahwa:

1. Pemberian *dopant* nitrogen pada fotokatalis TiO<sub>2</sub> mampu menggeser panjang gelombang absorbansi secara cukup signifikan hingga fotokatalis mampu teraktivasi dalam sinar tampak dan mampu meningkatkan kinerja katalis TiO<sub>2</sub> dalam memproduksi H<sub>2</sub> dari gliserol dan air sebesar 4 kalinya.

2. Pemberian *dopant* logam Cu dengan konsentrasi 5 % dan nitrogen mampu meningkatkan produksi H<sub>2</sub> sampai 10 kali, sedangkan untuk *dopant* Ni dengan konsentrasi 5 % dan nitrogen mampu meningkatkan produksi H<sub>2</sub> sampai 8 kali dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>.
3. Pengaruh konsentrasi gliserol dalam produksi H<sub>2</sub> menggunakan katalis TiO<sub>2</sub> termodifikasi Cu dan N menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi gliserol dalam campuran, maka H<sub>2</sub> yang terproduksi juga semakin banyak.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. VASILEIA M. DASKALAKI and DIMITRIS I. KONDARIDES, *J. Catal.*, **144** (2008) 75-80
- [2]. A. IRIONDO, V.L. BARRIO, J.F. CAMBRA, P.L. ARIAS, M.B. GÜEMEZ, R.M. NAVARRO, M.C. SANCHEZ-SANCHEZ and J.L.G. FIERRO, *J. Catal. Commun.*, **10** (2009) 1275-1278
- [3]. SUSHIL ADHIKARI, SANSUN D. FERNANDO and AGUS HARYANTO, *J. Renew. Ener.*, **33** (2008) 1097-1100
- [4]. M. RADECKA, M. REKAS, A. TRENCZEK-ZAJAC and K. ZAKRZEWSK, *J. Power Sources*, **181** (2008) 46-55
- [5]. NIANJUN LUO, ZHENG JIANG, HUAHONG SHI, FAHAI CAO, TIANCUN XIAO, EDWARDS P.P., *J. Catal.*, **34** (2009) 125-129
- [6]. RYO BABA, SEIICHIRO NAKABAYASHI, AKIRA FUJISHIMA., *J. Phys Chem.*, **89** (1985) 1902-1905
- [7]. R. ASAHI, T. MORIKAWA, T. OHWAKI, K. AOKI, Y. TAGA, *Science*, **293** (2001) 269-271
- [8]. JINLONG ZHANG, YONGMEI WU, MINGYANG XING, LEGHARI, SAJJAD AHMED KHAN and SAJJAD SHAMILA, *Energy Environ. Sci.*, **3** (2010) 715-726
- [9]. N.L. WU and M.S. LEE, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29** (15) (2004) 1601-1605
- [10]. K. LALITHA, G. SADANANDAM, D.V. KUMARI, M. SUBRAHMANYAM, B. SREEDHAR and N.Y. HEBALKAR, *J. Phys. Chem.*, **114** (2010) 22181-22189
- [11]. Y. NOSAKA, M. MATSUSHITA, J. NISHINO and A.Y. NOSAKA, *Science and Technology of Advanced Materials*, **6** (2005) 143-148