

Study Hybrid Desain Membrane Fotocatalitic Reaktor Untuk Menghasilkan Hidrogen dari Air

Idral Amri¹, Ella Nurlaela²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

²Chemical Engineering Department, Universiti Teknologi Petronas, Malaysia
Idral_amri@yahoo.com

Abstrak

Krisis dunia yang berkepanjangan, ancaman bahan bakar *fossil* yang semakin menipis, merupakan tantangan untuk pencarian sumber energi alternatif baru yang murah, efisien dan ramah lingkungan. Untuk keperluan itu, perlu dirancang suatu sistem penyimpanan energi matahari, yang salah satunya adalah dalam bentuk gas hidrogen. Dasar pemilihan dari sistem ini adalah karena hidrogen dapat disimpan dan digunakan sebagai *fuel* untuk pembangkit tenaga selanjutnya, dengan mengkonversi menjadi energi listrik via *fuel Cell*. Hidrogen dapat dihasilkan dari proses penguraian partikel air dengan cara ; elektrolisa, penguraian air secara termal dan penguraian air secara fotokimia. Energi yang digunakan dapat diambil dari energi matahari. Sistem yang digunakan ini juga bersifat ramah lingkungan. Penguraian oksigen dan hidrogen menggunakan teknik photocatalytic, masih belum optimal, serta konversinya yang masih rendah, metode ini perlu di *explore* lagi, dengan melakukan modifikasi serta rekayasa peralatan untuk mendapatkan konversi hidrogen yang maksimum. Produk dari Proses photocatalysis air adalah berupa campuran partikel gas hidrogen dan oksigen, agar gas hidrogen dapat dimanfaatkan secara maksimal, diperlukan suatu unit membran yang terintegrasi dengan reaktor untuk menguraikan dan memisahkan gas hidrogen dari campurannya dalam suatu unit proses, yang dikenal dengan *Hybrid Membrane Photocatalytic Reactor*, yang berpotensi untuk melakukan proses-proses itu, sehingga akan diperoleh hidrogen yang dapat digunakan secara komersial.

Kata kunci : *Fotocatalytic, Hydrogen, Water, Membrane, Reactor*

1 Pendahuluan

Kebutuhan energi secara global telah menunjukkan peningkatan yang tajam selama beberapa dekade terakhir ini. Diprediksikan bahwa kebutuhan energi dunia akan meningkat secara drastis sekitar 40% pada tahun 2030 dibandingkan tahun 2007 [1]. Pada tahun 2030 juga diprediksikan kebutuhan akan minyak bumi, batu bara, dan gas alam sebagai sumber energi akan meningkat sekitar 24%, 54%, dan 42% dibandingkan tahun 2007 [1]. Peningkatan kebutuhan akan energi ini secara langsung akan mengakibatkan semakin meningkatnya penggunaan bahan bakar fosil sebagai sumber energi. Walaupun sumber energi yang tersedia bisa mencukupi kebutuhan seperti yang disebutkan di atas, masalah lingkungan menjadi kendala tersendiri dalam pengembangan energi untuk masa yang akan datang. Penggunaan bahan bakar fosil yang berlebihan akan mengakibatkan banyaknya emisi gas buang ke lingkungan yang akan memperparah pemanasan global. Untuk itulah, pengembangan sumber energi yang ramah lingkungan sangat diperlukan untuk utilisasi energi di masa yang akan datang.

Hidrogen adalah salah satu sumber energi sekunder yang bersih dan bisa diproduksi dari berbagai macam bahan baku. Pengembangan fuel cell (sel bahan bakar) yang menggunakan hidrogen sebagai bahan bakar telah menarik perhatian akhir-akhir ini sebagai energi yang ramah lingkungan. Akan tetapi, teknologi produksi hidrogen yang berkembang saat ini menggunakan bahan bakar fosil yang menimbulkan emisi gas CO dan CO₂. Dengan demikian, produksi hidrogen yang bersih dan ramah lingkungan merupakan suatu tantangan. Teknologi produksi hidrogen yang telah ada perlu dikaji lebih lanjut untuk bisa menjawab tantangan untuk mengembangkan sumber energi yang berkelanjutan dan berwawasan lingkungan.

2 Tinjauan Pustaka

1. Tinjauan teknologi dan produksi hidrogen

Hidrogen adalah unsur yang paling sederhana dan paling umum yang ada di bumi. Hidrogen merupakan gas yang tidak berwarna, tidak berasa, dan tidak berbau, yang mempunyai kandungan energi per unit massa terbesar dibanding bahan bakar yang lain (Tabel 1).

Tabel 1. Kandungan Energi Gravimetrik dan Volumetrik berbagai jenis bahan bakar [2].

Bahan bakar	Energi spesifik (kWh/kg)	Densitas energi (kWh/dm ³)
Hidrogen cair	33.3	2.37
Hidrogen (200 bar)	33.3	0.53
LNG	13.9	5.60
Gas alam (200 bar)	13.9	2.30
Bensin	12.8	9.50
Diesel	12.6	10.60
Batu bara	8.2	7.60
LiBH ₄	6.16	4.00
Metanol	5.50	4.40
Kayu	4.20	3.00
Batere Lithium-ion	0.55	1.69

Hidrogen merupakan unsur yang biasanya terikat dengan unsur lain dalam suatu senyawa seperti air (hidrogen berikatan dengan oksigen), gas metana (hidrogen berikatan dengan karbon), dan senyawa organik yang lain [3]. Dengan demikian, teknologi untuk memproduksi hidrogen bisa bervariasi, tergantung dari bahan baku yang ada.

Sebanyak 95% dari total produksi hidrogen saat ini menggunakan bahan bakar fosil berupa *natural gas reforming*, *catalytic decomposition of natural gas*, oksidasi parsial minyak bumi, gasifikasi batubara, dan *steam coal-iron gasification*. Deskripsi dari beberapa teknologi untuk memproduksi hidrogen dijelaskan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Ringkasan Teknologi Produksi Hidrogen [4].

Primary method	Process	Feedstock	Energy	Other
Thermal	Steam reforming	Natural gas	Heat, possibly from nuclear power plant	70% efficient, will require carbon sequestration
	Thermochemical water splitting	Water	High temperature heat from advanced gas-cooled nuclear reactor	No emissions
	Gasification	Coal biomass	Steam and oxygen at high temperature and pressure	Some emissions, will require carbon sequestration
	Pyrolysis	Biomass	Moderately high temperature steam	Some emissions, will require carbon sequestration
Electrochemical	Electrolysis	Water	Renewable, including wind, solar, and electricity	Some emissions depending on source of electricity
	Photoelectrochemical	Water	Direct sunlight	Minor emissions
Biological	Photobiological	Water and alga strains	Direct sunlight	No emissions
	Anaerobic digestion	Biomass	High temperature steam	New, undeveloped technology
	Fermentative microorganisms	Biomass	High temperature steam	New, undeveloped technology

Dari beberapa proses yang disebutkan dalam Tabel 2 di atas, *natural gas steam reforming* merupakan proses yang paling ekonomis dan paling banyak digunakan (sebanyak 80% produksi hidrogen dunia) [4]. Selain karena proses yang mudah dan sudah tersedia, *natural gas reforming* juga mempunyai rasio hidrogen: karbon yang tinggi. Dalam proses ini, gas alam (pada umumnya metana) direaksikan dengan uap pada suhu yang tinggi menggunakan katalis untuk menghasilkan hidrogen dan gas karbon monoksida. Kemudian, gas metana yang belum bereaksi, bereaksi kembali dengan karbon monoksida untuk memproduksi lebih banyak hidrogen. Teknologi produksi hidrogen lain yang telah diterapkan untuk produksi massal dan komersial adalah gasifikasi batubara. Melalui proses ini, batu bara dikonversi menjadi fasa gas dengan memanaskannya pada suhu yang sangat tinggi dalam sebuah reaktor. Kemudian, batu bara dalam fasa gas direaksikan dengan uap dan oksigen yang menghasilkan hidrogen, karbon monoksida, dan karbon dioksida. Produksi hidrogen menggunakan teknologi gasifikasi batubara dua kali lebih mahal dibandingkan dengan gas reforming karena perbedaan rasio hidrogen: karbon yang lebih tinggi yang dimiliki gas alam (4:1 untuk gas alam dan 0,8: 1,8 untuk batu bara) [3]. Akan tetapi, kedua proses ini menghasilkan juga emisi gas buang yang signifikan berupa karbon monooksida, karbon dioksida, dan sulfur.

Hidrogen dari disosiasi air melalui elektrolisis telah dikaji juga untuk produksi dalam skala besar. Prosesnya adalah dengan melewati arus listrik melalui air diantara dua elektroda, katoda dan anoda, untuk menghasilkan hidrogen dan oksigen. Proses ini menghasilkan hidrogen yang relatif murni dengan efisiensi sekitar 80-90% [5]. Akan tetapi, sumber energi listrik yang digunakan dalam proses ini masih menjadi masalah tersendiri karena masih mengandalkan bahan bakar fosil sebagai sumber energinya.

Hidrogen juga bisa diperoleh melalui dekomposisi air secara termokimia yang melibatkan suatu siklus termokimia pada suhu tinggi (dibawah 1000 °C) [6]. Siklus sulfur-iodin, sebuah reaksi Bunsen yang melibatkan iodin dan dekomposisi termal dari iodin merupakan salah satu contoh reaksi termokimia dengan efisiensi sekitar 50% [7]. Proses proses yang menggunakan siklus termokimia lain seperti siklus UT-3, siklus *Browman-Westinghouse*, dan siklus Zn/ZnO merupakan siklus termokimia yang banyak dipelajari dan masih dalam tahap penelitian lebih lanjut [8].

Produksi hidrogen dari air dengan menggunakan reaksi fotokatalitik telah menarik perhatian sejak pertama kali diperkenalkan oleh Honda dan Fujishima. Dalam reaksi ini, bahan baku yang diperlukan hanya air dan katalis yang diaktivasi oleh cahaya matahari. Dalam prosesnya, teknologi ini menawarkan teknologi yang murah dan ramah lingkungan.

1.1. Produksi hidrogen melalui reaksi fotokatalitik

1.1.1. Mekanisme reaksi fotokatalitik;

Fotokatalisis atau reaksi fotokatalitik dapat diartikan sebagai perubahan kecepatan reaksi kimia atau inisiasi reaksi karena adanya radiasi cahaya dan material (fotokatalis) yang menyerap cahaya tersebut dan melibatkan perubahan kimia [9]. Reaksi ini melibatkan katalis dan cahaya dalam prosesnya [10].

Katalis yang biasa digunakan untuk reaksi ini dinamakan fotokatalis dan biasanya berupa semikonduktor. Semikonduktor mempunyai struktur elektronik yang berbeda dari bahan lain, yaitu dengan adanya *conduction band* (bagian teratas dari semikonduktor yang tidak terisi electron) dan *valence band* (bagian terbawah dari semikonduktor yang terisi electron). Dua jenis band ini dipisahkan oleh bandgap yang nilainya ditunjukkan oleh *bandgap energy* (Eg). *Bandgap energy* inilah yang menjadi salah satu faktor penentu efisiensi reaksi fotokatalitik.

Reaksi fotokatalitik pembentukan hidrogen diawali ketika fotokatalis menyerap energi foton yang lebih besar atau sama dengan *bandgap energy*nya untuk kemudian membentuk elektron yang tereksitasi di *valence band*. Kemudian, elektron tereksitasi ke *conduction band* dan secara simultan meninggalkan *hole di valence band*. Elektron dan *hole* yang terbentuk dapat bereaksi kembali dalam waktu yang sangat cepat. Akan tetapi, ketika reaksi rekombinasi ini tidak terjadi, maka elektron dan *hole* akan bermigrasi ke permukaan katalis dan akhirnya akan mereduksi dan mengoksidasi air menjadi hidrogen dan oksigen [11, 12].

1.1.2. Kelebihan reaksi fotokatalitik

Reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen memiliki beberapa kelebihan dibandingkan proses lain karena sifatnya yang terbarukan, relatif mudah dan murah. Teknologi ini menawarkan keuntungan berupa kombinasi dari energi hidrogen dan cahaya matahari. Hidrogen memiliki kandungan energi yang tinggi, ramah lingkungan, mudah untuk disimpan dan didistribusikan, sedangkan cahaya matahari sendiri memiliki sifat yang tidak terbatas, beresiko rendah, dan *ecological acceptability*.

1.1.3. Kekurangan reaksi fotokatalitik

Rendahnya efisiensi reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen merupakan salah satu kendala dalam pengembangan teknologi ini. Seperti yang disebutkan oleh Bard [13], produksi hidrogen melalui reaksi fotokatalitik bisa diaplikasikan secara komersial jika memenuhi syarat 10% efisiensi. Adapun beberapa faktor yang menyebabkan rendahnya efisiensi reaksi fotokatalitik adalah sebagai berikut:

a. Tingginya nilai *bandgap energy*

Seperti yang telah dijelaskan di atas, *bandgap energy* merupakan salah satu faktor penentu efektifitas reaksi fotokatalitik. *Bandgap energy* yang rendah

diperlukan supaya reaksi bisa terjadi dengan menggunakan radiasi sinar tampak (*visible light*). Semakin besar *bandgap energy* yang dimiliki oleh sebuah semikonduktor, maka semakin besar pula energi yang diperlukan untuk reaksi. Dalam hal ini, reaksi fotokatalitik hanya bisa dijalankan dengan radiasi sinar UV. Padahal, cahaya matahari yang sampai ke bumi hanya mengandung sekitar 4-5% sinar UV, sisanya berupa sinar nampak (*visible light*). Oleh karena itu, *bandgap energy* yang rendah sangat diperlukan agar produksi hidrogen melalui reaksi fotokatalitik dapat dilakukan dengan radiasi cahaya matahari secara langsung.

b. Reaksi rekombinasi antara elektron dan *hole* yang terbentuk selama irradiasi

Ketika sebuah semikonduktor mengalami irradiasi, elektron dan *hole* akan terbentuk untuk kemudian berpisah. Akan tetapi, keduanya dapat bereaksi kembali dalam waktu yang sangat cepat. Reaksi rekombinasi elektron dan *hole* inilah yang bisa menurunkan efisiensi reaksi fotokatalitik. Semakin banyak jumlah elektron dan *hole* yang bereaksi kembali, maka semakin sedikit hidrogen dan oksigen yang terbentuk.

c. Desain Reaktor.

Existing Desain reaktor yang ada, masih mempunyai banyak kelemahan, seperti belum adanya medium pendingin yang berfungsi kontinu untuk menstabilkan suhu, agar tidak terlalu tinggi yang kemungkinan akan berakibat dapat menguapkan air yang ada (panas berasal dari lampu sebagai sumber radiasi). Selain itu juga belum ada desain reaktor yang terintegrasi dengan pengaduk sehingga katalis tidak bisa terdistribusi secara merata. Dengan demikian, dari sekian banyak kelemahan ini, akan berdampak pada rendahnya produksi hidrogen yang dihasilkan.

1.2. Strategi untuk meningkatkan efisiensi produksi hidrogen melalui reaksi fotokatalitik

1.2.1. Modifikasi semikonduktor/fotokatalis

Tujuan utama dari modifikasi semikonduktor adalah untuk menurunkan *bandgap energy* semikonduktor/fotokatalis. Selain itu, melalui modifikasi ini juga diharapkan sifat-sifat fisis dan kimia fotokatalis dapat ditingkatkan untuk mendukung tercapainya efisiensi reaksi yang tinggi. Beberapa sifat tersebut diantaranya adalah luas area fotokatalis yang tinggi, *crystallinity* yang tinggi, serta morfologi yang seragam.

Beberapa jenis modifikasi yang biasanya dilakukan adalah sebagai berikut:

1.2.1.1 *Metal doping/metal incorporation*

Metal doping merupakan modifikasi yang dilakukan dengan cara menambahkan logam ke dalam fotokatalis baik pada permukaan fotokatalis atau pada

bagian *lattice*-nya (bagian dalam fotokatalis). Logam yang ditambahkan diharapkan dapat memberikan energi intrinsik untuk menaikkan absorpsi fotokatalis pada sinar tampak dan menurunkan *bandgap energy*-nya. Akan tetapi, dalam prakteknya, modifikasi dengan *metal doping* ini dapat memberikan efek yang menguntungkan ataupun merugikan, tergantung pada jenis logam yang ditambahkan, kandungan logam, serta metode yang digunakan.

Metal doping biasanya dilakukan dengan menambahkan logam mulia berupa emas (Au), platina (Pt) dan palladium (Pd) [14-16]. Ketiga jenis logam ini sudah terbukti bisa meningkatkan performa fotokatalis dalam produksi hidrogen karena memiliki nilai *Fermi level* yang lebih rendah dibandingkan fotokatalis [15]. Karena itulah, elektron dan *hole* dapat terpisah secara efisien. Elektron ditransfer dengan sangat cepat ke partikel logam yang ada pada fotokatalis, sedangkan *hole* tetap berada pada permukaan fotokatalis [17]. Dengan demikian, reduksi air terjadi pada logam dan oksidasi air terjadi di atas permukaan fotokatalis.

Selain menggunakan logam mulia, beberapa logam dari jenis logam transisi juga mulai dikembangkan untuk modifikasi fotokatalis. Selain lebih menguntungkan secara ekonomis, logam dari jenis ini ternyata menunjukkan hasil yang *comparable* dengan logam mulia. Beberapa logam transisi yang biasa digunakan diantaranya adalah Zn, Fe, Cu, Ni, Co, Cr, dan W [18-20]. Cu dan Ni adalah dua jenis logam yang paling banyak digunakan sebagai *dopant* untuk produksi hidrogen secara fotokatalitik. Cu dan Fe memiliki *conduction band* yang lebih rendah dibanding fotokatalis (TiO_2) sehingga bisa berperan sebagai penangkap elektron yang tereksitasi dari *valence band*. Selain itu, *valence band* Cu dan Fe juga terletak pada level yang lebih tinggi dibanding fotokatalis (TiO_2) sehingga pada saat yang bersamaan Cu dan Fe bisa juga berperan sebagai penangkap *hole* (*hole trapping*) [20-23]. Kedua sifat ini sangat menguntungkan karena bisa mencegah terjadinya reaksi rekombinasi elektron dan *hole* seperti yang dijelaskan oleh Choi *et al.* [22]. Ni adalah logam yang *valence band* yang terletak pada level yang lebih tinggi dibanding *valence band* fotokatalis (TiO_2) sehingga ketika ditambahkan sebagai *dopant*, Ni akan bertindak sebagai penangkap *hole* [24-25].

Metal doping dengan menggunakan dua jenis logam yang berbeda juga mulai dikembangkan akhir-akhir ini. TiO_2 yang dimodifikasi dengan bimetal Cu-Ni telah dikembangkan untuk dekomposisi nitrat secara fotokatalitik. Dalam penelitian ini, Cu-Ni/ TiO_2 menunjukkan hasil yang lebih baik dibanding Cu/ TiO_2 , Ni/ TiO_2 dan jenis logam yang lain. Dua jenis logam yang berbeda dipercaya bisa memberikan efek sinergis yang menguntungkan untuk reaksi fotokatalitik. Dalam kaitannya dengan reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen, modifikasi dengan dua jenis logam masih menggunakan menggunakan logam mulia berupa Au dan Pd seperti yang dilaporkan oleh Mizhukoshi *et al.* [26]. Dalam penelitian ini, Au dan Pd ditambahkan ke dalam

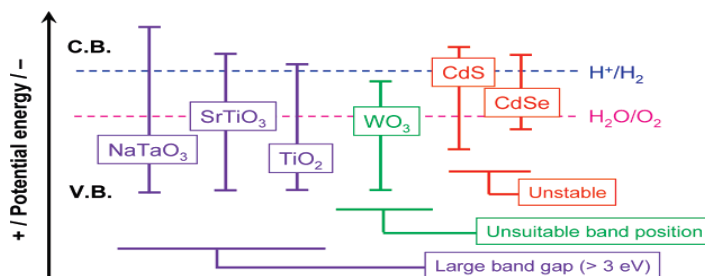
TiO₂ dalam bentuk *core-shell*. Efek sinergis ditunjukkan ketika *Au-core* bertindak sebagai tempat terakumulasinya elektron, sedangkan *Pd-shell* berfungsi sebagai penghalang *hole* untuk bereaksi kembali dengan elektron.

Dibandingkan dengan metode lain, metal doping ini relatif lebih mudah. Penambahan logam ke dalam permukaan fotokatalis dapat dilakukan menggunakan metode *wet impregnation*, *co-precipitation*, *sol-gel*, *photodeposition*, dan *mechanical alloying*.

1.1.1.2. Implantasi ion (*ion implantation*)

Implantasi ion logam ke dalam kristal fotokatalis telah banyak digunakan sebagai salah satu metode yang efektif untuk meningkatkan performa fotokatalis pada radiasi sinar tampak. Melalui metode ini, struktur elektronik dari fotokatalis diubah sehingga bisa merespon radiasi pada cahaya tampak. Prosesnya sendiri dimulai ketika ion logam transisi yang mempunyai energi yang sangat tinggi, diinjeksikan ke dalam kristal *lattice* fotokatalis untuk kemudian saling berinteraksi. Logam transisi yang biasa dipakai untuk metode ini adalah Cr dan Fe.

Dibandingkan dengan metal doping, metode ini lebih rumit karena melibatkan serangkaian proses yang menggunakan *ion implanter* dan sebuah *high vacuum chamber*. Proses ini juga tentunya memerlukan biaya yang relatif lebih besar dibandingkan dengan metode konvensional yang bisa diterapkan untuk metode *metal doping*.



Gambar 1. Kisaran bandgap energi dan posisi *conduction band* dan *valence band* berbagai semikonduktor [28].

b. *Dye sensitization*

Dye sensitization merupakan salah satu cara untuk meningkatkan respon fotokatalis pada cahaya tampak. Prinsip kerjanya sama dengan semikonduktor gabungan. *Dye sensitization* ini biasanya menggunakan senyawa organik yang berfungsi seperti semikonduktor dengan bandgap energi kecil pada semikonduktor gabungan. Pada sistem ini, elektron ditransfer dari *dye* ke *conduction band* semikonduktor/fotokatalis (TiO₂). Sementara itu, *hole* yang tertinggal di *valence band dye* direduksi oleh *sacrificial agent* untuk regenerasi *dye*. Akan tetapi, perlu diperhatikan bahwa reaksi rekombinasi elektron dan *hole* dalam *dye* sendiri terjadi dalam waktu yang sangat singkat (nanosekon atau mikrosekon), sedangkan proses injeksi elektron ke

1.1.1.3. Sensitisasi (*sensitization*)

a. Semikonduktor gabungan (*composite semiconductor*)

Metode lain yang dikembangkan untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis pada radiasi sinar tampak adalah dengan semikonduktor gabungan (*composite semiconductor*). Melalui metode ini semikonduktor yang mempunyai bandgap energi yang besar digabungkan dengan semikonduktor yang mempunyai bandgap energi yang kecil yang *conduction band*nya terletak pada posisi yang lebih negatif. Ketika semikonduktor di radiasi dengan cahaya tampak, elektron akan diinjeksikan dari semikonduktor dengan bandgap energi kecil ke semikonduktor dengan bandgap energi besar dan terakumulasi di *conduction band* semikonduktor dengan bandgap energi yang besar tersebut. Sementara itu, *hole* akan diinjeksikan dari semikonduktor dengan bandgap energi kecil. Kedua proses ini akan meningkatkan kecepatan transfer muatan dan mengurangi reaksi rekombinasi [11, 27].

Salah satu contoh semikonduktor gabungan yang banyak digunakan dalam reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen adalah CdS/TiO₂. CdS merupakan semikonduktor yang memiliki bandgap energi kecil (2.4 eV) dan *conduction band* yang lebih negative dibanding TiO₂. Gambar 1 menunjukkan beberapa jenis semikonduktor berikut posisi *conduction* dan *valence band*, serta kisaran bandgap energinya masing-masing.

semikonduktor terjadi dalam kisaran femtosekon. Dengan demikian, untuk mendapatkan proses transfer elektron yang efisien, injeksi elektron dari *dye* ke semikonduktor harus terjadi dalam waktu yang sangat cepat.

Beberapa jenis *dye* yang telah sukses digunakan untuk produksi hidrogen secara fotokatalitik pada kisaran cahaya tampak diantaranya adalah Ru(bpy)₃²⁺, tris(bipirimidine)Ru(II) Ru(bpm)₃, dan porphines [29-30].

1.2.2. Menambahkan *sacrificial agent* untuk mencegah reaksi rekombinasi electron dan *hole*

Penambahan *sacrificial agent* ke dalam reaksi fotokatalitik dapat meningkatkan efisiensi reaksi dengan

cara mencegah terjadinya reaksi rekombinasi antara elektron dan *hole*. Dalam sistem ini, *sacrificial agent* akan bereaksi dengan *hole* sehingga transfer elektron ke *conduction band* dapat berlangsung secara efektif. Untuk mendapatkan hasil yang efisien, *sacrificial agent* yang ditambahkan harus berupa senyawa yang mudah dioksidasi oleh *hole*. Oleh karena itu, senyawa organik biasanya dipilih sebagai *sacrificial agent*. Beberapa senyawa organik yang telah terbukti dapat meningkatkan produksi hidrogen melalui reaksi fotokatalitik diantaranya adalah asam format, asam asetat, methanol, etanol, formaldehid, sukrosa, dan gliserol.

Selain menggunakan senyawa organik murni, *sacrificial agent* juga dapat digantikan dengan limbah dan polutan organik. Dalam hal ini, selain berfungsi sebagai *sacrificial agent* untuk meningkatkan efisiensi produksi hidrogen, limbah dan polutan tersebut juga akan dioksidasi menjadi produk lain. Dengan demikian proses yang terjadi adalah simultan berupa reduksi air pada *conduction band* dan oksidasi limbah atau polutan pada *valence band*. Hal ini tentu saja memberikan nilai lebih secara ekonomis yaitu dengan menambah produk samping dan pengolahan limbah yang lebih murah. Beberapa peneliti telah membuktikan proses ini bisa dicapai secara efektif. Patsoura *et al.* [31] telah melaporkan bahwa penambahan limbah berupa *azo dye* dapat meningkatkan kecepatan reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen dan pada saat yang bersamaan, *azo dye* mengalami degradasi. Penelitian terbaru reaksi fotokatalitik untuk produksi hidrogen dari air dengan menambahkan gliserol juga terbukti efektif. Selain bertambahnya jumlah hidrogen yang dihasilkan, produk lain sebagai hasil oksidasi gliserol juga terbentuk, diantaranya gliseraldehid, asam glikolik, dan asam gliseric yang kesemuanya mempunyai nilai lebih secara ekonomis.

1.2.3. Optimasi kondisi operasi reaksi membran fotokatalitik

Beranjak dari kelemahan kondisi operasi reaktor sebelumnya, maka direncanakan untuk memodifikasi kondisi reaktor yang ada, seperti penambahan *cooling medium* di luar reaktor, dimana diharapkan dapat mengontrol temperatur yang ada di dalam reaktor, sehingga kondisi *over heated* dapat dicegah, dan kemungkinan penguapan air dapat dikurangi. Kemudian untuk menghomogenkan intensitas sistem pencahayaan didalam reaktor, dengan menempatkan lampu di tengah reaktor, sehingga diharapkan reaksi yang terjadi lebih sempurna. Seterusnya untuk mencegah penumpukan katalis di dasar reaktor, direncanakan untuk medesain pengaduk yang terbuat dari sejenis membrane yang sesuai, sehingga disamping berfungsi sebagai pengaduk, membran juga berfungsi ganda sebagai media pemisah dan pengeluaran produk hidrogen dari reaktor. Dengan desain sistem yang baru ini, diharapkan persentasi produksi hidrogen bisa meningkat secara signifikan.

3 Metodologi

1. Modifikasi semikonduktor/fotokatalis (TiO_2) dengan menambahkan dua jenis logam transisi yaitu Cu-Ni dan Fe-Ni. Sebagai pembanding, TiO_2 yang dimodifikasi dengan satu jenis logam juga akan diinvestigasi yaitu Cu/ TiO_2 , Fe/ TiO_2 , dan Ni/ TiO_2 . Modifikasi akan dilakukan dengan menggunakan metode *co-precipitation*.
2. Karakterisasi fotokatalis yang telah dimodifikasi dengan *Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy* (DR UV-vis) untuk mengukur *bandgap* energi, *X-ray diffraction* (XRD) untuk mengetahui fase kristal fotokatalis yang terbentuk dan menghitung diameter partikel fotokatalis, dan *Scanning electron microscopy – Energy dispersive X-ray* (SEM-EDX) untuk mengetahui morfologi dan distribusi logam di atas permukaan fotokatalis.
3. Mendesain reaktor untuk optimasi produksi hidrogen dengan menambahkan beberapa desain baru sebagai berikut:
 - a) Menambahkan *cooling medium* berupa air yang tersirkulasi secara kontinyu untuk mengurangi panas yang berasal dari lampu sehingga penguapan air bisa dicegah.
 - b) Menambahkan membran yang berfungsi sebagai pengaduk untuk mencegah koagulasi fotokatalis selama reaksi dan juga berfungsi sebagai pemisah produk akhir.
 - c) Menambahkan tabung terpisah di dalam reaktor untuk menempatkan lampu sebagai sumber radiasi sehingga intensitas cahaya yang diterima fotokatalis homogen di semua tempat.
4. Percobaan untuk menguji performa fotokatalis yang sudah dimodifikasi dengan desain reaktor yang baru. Dalam percobaan ini akan dilakukan penyaringan (*screening*) jenis fotokatalis yang paling efektif untuk produksi hidrogen dari air. Fotokatalis dengan unjuk kerja paling baik akan digunakan untuk percobaan reaksi selanjutnya dengan parameter yang berbeda. Jumlah hidrogen yang dihasilkan akan dianalisis dengan *Gas chromatography* (GC) yang dilengkapi dengan *thermal conductivity detector* (TCD) menggunakan kolom *molecular sieve 5A*.

Percobaan reaksi fotokatalitik untuk memproduksi hidrogen dengan menambahkan *sacrificial agent*.

Beberapa parameter yang akan digunakan dalam percobaan ini adalah sebagai berikut:

- a) *Sacrificial agent* yang akan ditambahkan berupa *orange II* dan *C.I reactive blue* yang merupakan

limbah dari industri tekstil serta beberapa jenis alkohol (methanol, etanol, propanol, dan gliserol) yang merupakan limbah pada *waste water* yang biasa dihasilkan dari industri yang melibatkan proses menggunakan *biomass*.

- b) Membandingkan efektifitas penggunaan berbagai jenis *sacrificial agent* untuk menentukan produksi hidrogen yang optimal.
- c) Menganalisa produk samping hasil oksidasi *sacrificial agent* menggunakan *High-performance liquid chromatography* (HPLC). Produk samping merupakan *intermediate products* yang biasanya terbentuk ketika senyawa organik dioksidasi.

4 Hasil yang diharapkan (Expected Results)

1. Untuk mengurangi konsumsi bahan bakar fosil.
2. Untuk memproduksi hidrogen secara membran fotokatalitik dengan menggunakan katalis yang relatif lebih murah.
3. Untuk menaikkan efisiensi reaksi fotokatalitik dengan menambahkan *sacrificial agent* berupa limbah atau polutan.
4. Untuk memperoleh produk yang memiliki nilai ekonomis yang berasal dari limbah atau polutan
5. Untuk meningkatkan efisiensi reaksi fotokatalitik dengan merancang reaktor termodifikasi berupa membran reaktor.
6. Mengurangi emisi karbon monoksida dan karbon dioksida yang berasal dari penggunaan bahan bakar fosil untuk produksi hidrogen

Daftar Pustaka

- International Energy Agency, "World Energy Outlook 2009 Fact Sheet," 2009.
- P.P.Edwards, V.L.Kuznetsov, W.I.F.David and N.P.Brandon, "Hydrogen and Fuel Cell: Towards Sustainable Energy Future" Energy Policy, vol. 36, pp. 4356–4362, 2008.
- Energy Independence Now, "Where Does Hydrogen Fuel Come From? Fact Sheet," 2008.
- New York State Energy Research and Development Authority, "Hydrogen Production Overview Fact Sheet", 2005.
- G. Brinkman, "Economics and Environmental Effects of Hydrogen Production Methods," <http://www.publicpolicy.umd.edu/Fetter/students/Brinkman.pdf>, 2003.
- M. Momirlan and T. Veziroglu, "Recent directions of world hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 3, pp. 219-231, 1999.
- A. Terada, J. Iwatsuki, S. Ishikura, H. Noguchi, S. Kubo, H. Okuda, S. Kasahara, N. Tanaka, H. Ota, K. Onuki, R. Hino, "Development of hydrogen production technology by thermochemical water splitting IS process, pilot test plan", *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 44, pp. 477-482, 2007.
- A.T. Raissi, "Analysis of solar thermochemical water-splitting cycle for hydrogen production", *Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY 2003 Progress Report*, 2003.
- S. E. Braslavsky, "Glossary and terms used in photochemistry," *Pure App. chem.*, vol. 79, pp. 293-465, 2007.
- K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattam, and S. T. Aruna, "Chemistry of nanocrystalline oxide materials, combustion synthesis, properties and applications." Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008.
- M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *J. renewable and sustainable energy reviews*, vol. 11, pp. 401-425, 2007.
- K. Domen, M. Hara, J. N. Kondo, T. Takata, A. Kudo, H. Kobayashi, and Y. Inoue, "New aspects of heterogeneous photocatalysts for water decomposition," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 18, pp. 862-866, 2001.
- A. J. Bard and M. A. Fox, "Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen," *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, pp. 141-145, 1995.
- S. Chavadej, P. Phuaphromyod, E. Gulari, P. Rangsunvigit, and T. Sreethawong, "Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO₂ prepared by microemulsion technique," *Chemical Engineering Journal* vol. 137, pp. 489–495, 2008.
- C.C. Chan, C.-C. Chang, W.C. Hsu, S.K. Wang, and J. Lin, "Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO₂ thin films," *Chemical Engineering Journal* vol. 152, pp. 492–497, 2009.
- G. L. Chiarello, L. Forni, and E. Selli, "Photocatalytic hydrogen production by liquid- and gas-phase reforming of CH₃OH over flame-made TiO₂ and Au/TiO₂," *Catalysis Today* vol. 144, pp. 69–74, 2009.

- M. Anpo and M. Takeuchi, "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation," *Journal of Catalysis* vol. 216, pp. 505–516, 2003.
- A. Di Paola, S. Ikeda, G. Marci, B. Ohtani, and L. Palmisano, "Transition metal doped TiO₂: physical properties and photocatalytic behaviour," *International journal of photoenergy*, vol. 3, pp. 171-176, 2001.
- R. Dholam, N. Patel, M. Adami, and A. Miotello, "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst," *Internatiol Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 5337–5346, 2009.
- T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S. C. Verma, and K. Sugihara, "Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite," *Internatiol Journal of Hydrogen Energy*, vol. in press, corrected proof, pp. 1-7, 2010.
- T. Sreethawong and S. Yoshikawa, "Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts," *Catalysis Communications* vol. 6, pp. 661–668, 2005.
- W. Choi, A. Termin, and M.R. Hoffmann, "The role of metal dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", *J. Phys. Chem.* vol.98, pp. 13669-13679, 1994.
- M.I. Litter, "Review heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems", *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 23, pp. 89-114, 1999.
- C.Shifu, Z. Sujuan, L. Wei, and Z. Wei," Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO₂", *Journal of Hazardous Materials* vol. 155, pp. 320-326, 2008.
- D. Jing, L. Guo, L. Zhao, "Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution," *Chemical Physics Letters*, vol.415, pp. 74-78, 2005.
- Y. Mizukoshi, K. Sato, T. J. Konno, and N. Masahashi, "Dependence of photocatalytic activities upon the structures of Au/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on TiO₂ surface," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 94, pp. 248–253, 2010.
- D. Y. C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M. K. H. Leung, X. Wang, and X. Fu, "Hydrogen production over titania-based photocatalysts," *ChemSusChem*, vol. 0000, pp. 1 – 15, 2010.
- K. Maeda and K. Domen, "New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light," *J. Phys. Chem.* , vol. 111, pp. 7851-7861, 2007.
- K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, and P. Maruthamuthu, "Dye sensitized hydrogen evolution from Water," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 669-674, 2001.
- D. Chen, D. Yang, J. Geng, J. Zhu, and Z. Jiang, "Improving visible-light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanoparticles via sensitization by Zn porphyrin," *Applied Surface Science* vol. 255, 2008.
- A. Patsoura, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes," *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 64, pp. 171–179, 2006.