

PENGARUH UDARA TERHADAP FOTOLISIS AIR OLEH SERBUK TiO₂ DENGAN ADANYA KALIUM IODIDA

Admin Alif, Hermansyah Aziz, Olly Norita Tetra, Suci Mulya Prima
Laboratorium Elektro/Fotokimia Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang
email: olly512@yahoo.com

ABSTRACT

Hydrogen is one of the promising alternative energy sources which is environmentally-friendly. Amongst several methods that have been used to produce hydrogen is a photolysis base on photochemical reaction which has been chosen and applied for this work. In this system where water was photolyzed in the present of TiO₂ powder as photocatalyst and potassium iodide as sacrificial agent. The sample was prepared by addition various potassium iodide concentrations and then each sample was treated in the present and absent of air. The sample was placed in a quartz reactor which was then illuminated by a Philips low pressure vapoured mercury lamp ($\lambda = 254$ nm) as light source for 7 hours. Produced gas volume was measured by a method based on the movement of soap bubbles. The results showed that the maximum gas volume obtained at 0.006 g/L TiO₂ and 0.1 g/L KI concentration (in the present and absent of air) were applied. Furthermore, the maximum volume of hydrogen gas was produced at the present of air. In the present of air, dissolved oxygen accelerated H₂ gas productions which act as oxidation agent and electron carrier to H⁺.

Keywords: *Photolysis, Photocatalyst, Titania, Hydrogen, Sacrificial agent*

PENDAHULUAN

Permasalahan energi bagi kelangsungan hidup manusia merupakan masalah besar yang dihadapi oleh hampir seluruh negara di dunia. Oleh karena itu, penelitian mengenai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar fosil terus dilakukan. Parameter keberhasilan bahan bakar alternatif ini adalah dapat diperbaharui (*renewable*), ramah lingkungan, dan biaya relatif murah.

Salah satu bentuk energi terbarukan yang menjadi perhatian besar pada banyak negara maju adalah hidrogen. Bahan bakar hidrogen dengan segala kelebihan yang dimilikinya diharapkan akan dapat menggantikan posisi bahan bakar fosil. Diantara kelebihan tersebut adalah bebas polusi, sumber bahan bakar yang melimpah dalam bentuk molekul air dan fleksibel dalam penggunaannya. Hidrogen merupakan senyawa yang tidak begitu berbahaya, karena cepat menguap di udara^[1,2]. Hidrogen bukanlah merupakan sumber energi melainkan pembawa energi, artinya hidrogen

tidak tersedia bebas di alam atau ditambang layaknya sumber energi fosil tetapi harus diproduksi. Hidrogen dapat diproduksi dari air dengan berbagai cara antara lain melalui proses Steam Methane Reforming (SMR), termokimia, elektrolisis dan fotolisis^[3].

Sebuah cara sederhana yang sedang diteliti dan dikembangkan adalah metoda fotolisis. Metoda ini menggunakan sinar UV untuk menguraikan air menjadi hidrogen dengan memanfaatkan material semikonduktor seperti TiO₂, MnO₂, ZnO, Nb₆O₁₇ sebagai fotokatalis dan adanya reduktan sebagai zat yang dikorbankan (*sacrificial agent*)^[4,5].

Semikonduktor TiO₂ merupakan pilihan alternatif terbaik dalam aplikasinya sebagai fotokatalis. Fotokatalis TiO₂ biasanya digunakan dalam proses fotodegradasi polutan organik dan pemecahan molekul air menjadi hidrogen dan oksigen baik dalam bentuk powder maupun lapisan tipis. Sebagai dasar pertimbangannya adalah semikonduktor TiO₂ bersifat inert secara kimia dan biologi,

mempunyai kinerja yang tinggi, stabil dan murah karena dapat dipakai ulang^[6,7].

Pemberian energi sinar yang lebih besar dari energi celah suatu semikonduktor pada reaksi fotolisis air akan menghasilkan elektron dan hole yang akan mereduksi dan mengoksidasi H₂O menjadi H₂ dan O₂. Untuk mencegah terbentuknya O₂ maka digunakan suatu *sacrificial agent*. *Sacrificial agent* yang dapat digunakan adalah alkohol, ion sulfid, ion iodida yang digunakan sebagai donor elektron^[6,7]. *Sacrificial agent* yang ditambahkan bertindak sebagai penahan rongga agar tidak terjadinya rekombinasi pada permukaan.

Pada penelitian ini digunakan serbuk TiO₂ sebagai fotokatalis dalam fotolisis air. Untuk itu perlu dilakukan penelitian bagaimana pengaruh udara terhadap penambahan katalis TiO₂ dan kalium iodida sebagai *sacrificial agent* dalam fotolisis air untuk menghasilkan gas hidrogen.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor kuarsa dengan lampu UV ($\lambda=254$ nm, Philips, *Germicide* tekanan rendah 15 W), neraca analitik, kaca arloji, buret 50 mL, volumeter gas dan alat-alat gelas lainnya.

Bahan yang digunakan antara lain akuades, serbuk TiO₂, kalium iodida, dan amilum.

Prosedur

Pemvakuman Sampel (Sampel Tanpa Udara)

Campuran (akuades, TiO₂ dan KI) dimasukkan ke dalam tabung kuarsa, kemudian tabung ditutup rapat. Setelah tabung ditutup, disambungkan ke pompa vakum. Kemudian udara yang terperangkap dalam tabung dan yang terlarut dalam larutan sampel dikeluarkan dengan pompa vakum dengan membuka kran selama 30 menit. Setelah proses pemvakuman selesai kran ditutup. Kemudian tabung dihubungkan dengan buret (volumeter gas) yang diisi dengan gelembung sabun dan selanjutnya dilakukan fotolisis (Gambar 1).

Pembuatan Larutan Sampel

Larutan sampel dibuat dengan melarutkan 0,15 g TiO₂ dalam labu ukur 250 mL, kemudian dilakukan pengenceran sebanyak 100 kali. Pada penelitian ini ditambahkan kalium iodida pada beberapa konsentrasi. Konsentrasi kalium iodida yang digunakan adalah 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 dan 0,50 g/L.

Pengukuran Volume Gas Hidrogen

Pengukuran volume gas hidrogen dilakukan sesuai dengan skema alat (Gambar 1).

Keterangan gambar :

- A = Lampu UV dengan $\lambda = 254$ nm
- B = Tempat sampel (reaktor kuarsa)
- C = Pipa atau selang tempat mengalirnya gas
- D = Buret
- E = Klem/Standar.
- F = Gelembung sabun

Gambar 1. Model reaktor fotolisis air untuk pembentukan hidrogen

Ke dalam tempat sampel (B) pada Gambar 1 dimasukkan 30 mL larutan sampel. Selanjutnya terhadap larutan sampel ini dilakukan

penyinaran selama 7 jam. Gas hidrogen yang terbentuk akan mengalir melalui pipa/selang menuju buret yang akan mendorong

gelembung sabun yang terdapat di dalam buret. Berdasarkan pergerakan gelembung ini maka volume gas hidrogen yang terbentuk dapat diketahui.

Uji Pembentukan Iodin

Ke dalam larutan sampel ditambahkan beberapa tetes larutan amilum dan disinari dengan sinar UV dan larutan sampel diamati sampai berubah warna menjadi biru.

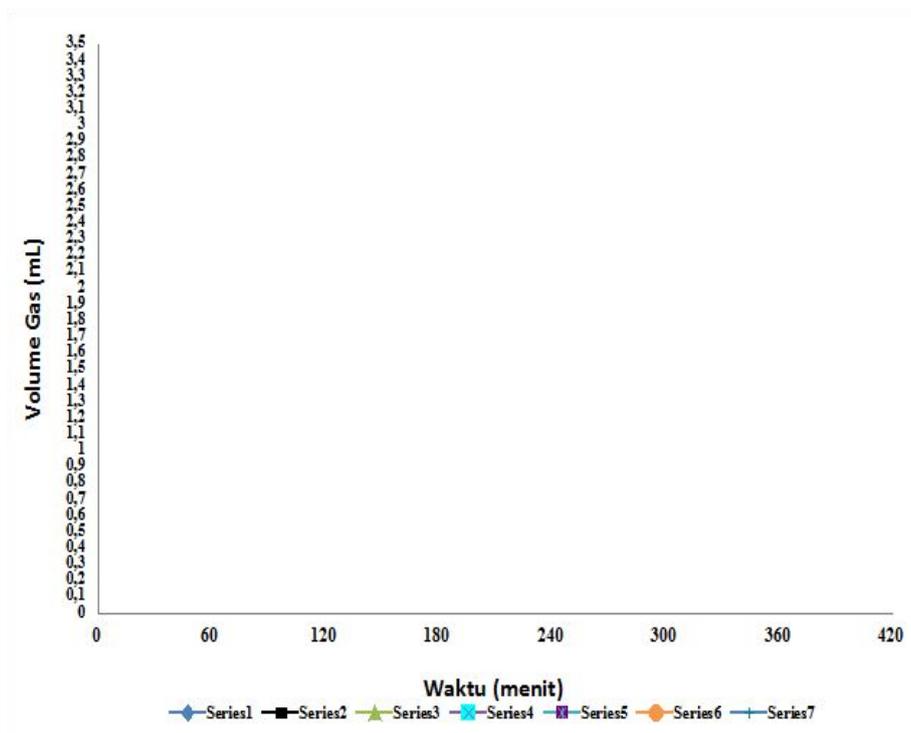
Uji Pembentukan Gas Hidrogen

Uji pembentukan gas hidrogen dilakukan dengan menggunakan nyala lilin. Nyala lilin diletakkan dekat selang tempat keluarnya gas, perubahan nyala lilin yang terbentuk diamati dan dibandingkan dengan nyala lilin yang dijauhkan dari selang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembentukan Gas Selama Penyinaran Larutan Sampel Akuades dengan Adanya TiO₂ dan KI (Udara)

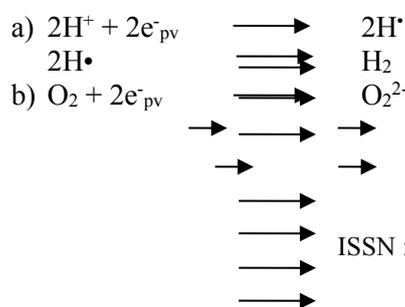
Gambar 2 memperlihatkan volume gas yang terbentuk untuk akuades mencapai 3,1 mL sedangkan dengan adanya katalis TiO₂ volume gas hidrogen yang terbentuk mencapai 3,4 mL. Pada proses ini selain terbentuk H₂ juga terbentuk O₂. Adanya oksigen yang terbentuk menyebabkan H₂ dan O₂ bereaksi kembali membentuk H₂O sehingga semakin sedikit gas yang dihasilkan dan kurva menjadi tidak linier dan bahkan setelah penyinaran selama 315 menit terlihat kuva mendatar (volume gas tidak lagi bertambah). Artinya terjadi kesetimbangan antara pembentukan gas O₂ dan H₂ dengan pembentukan molekul H₂O. Adanya penambahan katalis TiO₂ menyebabkan terjadinya peningkatan jumlah gas yang terbentuk. Pada kondisi ini gas O₂ masih terbentuk sehingga H₂ dan O₂ bereaksi kembali membentuk H₂O. Hal ini dapat dilihat dari grafik yang menjadi konstan.

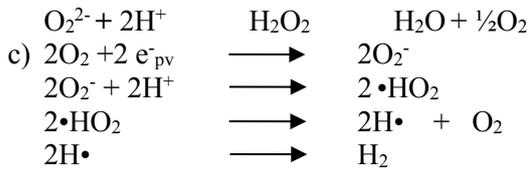


Gambar 2. Volume gas yang terbentuk selama penyinaran larutan sampel akuades dengan adanya TiO₂ dan KI (udara)

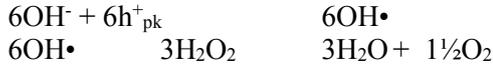
Pada kondisi ini kemungkinan reaksi pada permukaan katalis adalah sebagai berikut;

- Pada pita konduksi:





- Pada pita valensi:

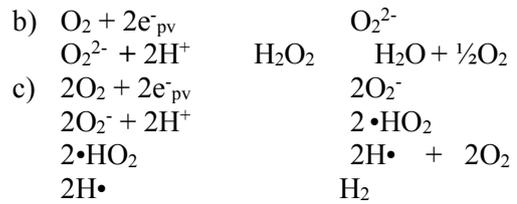
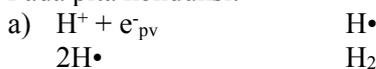


Pada reaksi ini, disamping pembentukan gas hidrogen juga akan terbentuk gas oksigen sehingga H₂ dan O₂ akan dapat bereaksi kembali membentuk molekul air. Untuk menghindari hal ini maka ke dalam reaksi ditambahkan *sacrificial agent* (kalium iodida) dengan tujuan mengurangi terbentuknya O₂ pada pita valensi (untuk menghindari terbentuknya OH•) sehingga jumlah gas yang terbentuk berkurang. Hal ini menandakan ion iodida yang ada dalam larutan dapat berkompetisi dengan OH⁻ untuk bereaksi dengan h⁺_{pv} membentuk I•, kemudian I• dengan I• akan bereaksi membentuk I₂•. Bila I⁻ tidak ada maka OH⁻ akan beraksi dengan hole membentuk O₂. Laju reaksi antara ion iodida dengan h⁺_{pv} lebih cepat dibanding dengan laju rekombinasi permukaan (kembaliannya elektron pada pita kondisi ke pita valensi) sehingga memungkinkan lebih banyak gas H₂ yang terbentuk^[8,9,10].

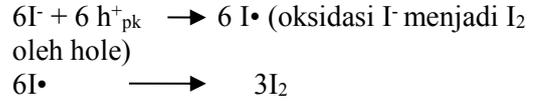
Apabila reaksi ini berlangsung sempurna maka diduga jumlah ion OH⁻ semakin meningkat dan pH larutan akan naik, sedangkan gas yang diperoleh semakin murni yaitu gas H₂. Panguapan gas iodin dapat dicegah dengan penambahan KI dengan konsentrasi yang tidak terlalu encer^[11,12,13].

Reaksi yang terjadi pada proses fotolisis dengan adanya ion iodida adalah:
 $\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{h}^+_{\text{pv}} + \text{e}^-_{\text{pk}}$ (fotoeksitasi dari fotokatalis)

- Pada pita konduksi:



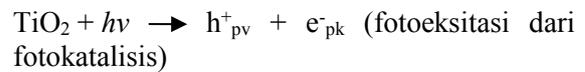
- Pada pita valensi:



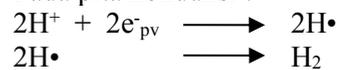
Pembentukan Gas Selama Penyinaran Larutan Sampel Akuades dengan Adanya TiO₂ dan KI (Vakum)

Tujuan pemvakuman adalah untuk menghilangkan oksigen terlarut yang ada di dalam H₂O agar H⁺ langsung bereaksi dengan elektron pada pita konduksi. Pada penyinaran larutan sampel akuades, dengan adanya TiO₂ dan kalium iodida, diperoleh volume gas yang dihasilkan lebih sedikit dibandingkan penyinaran dengan adanya udara. Dengan demikian reaksi pembentukan H₂ pada pita konduksi akan bertambah sedangkan dengan adanya kalium iodida menyebabkan pembentukan gas O₂ pada titik valensi dapat dicegah/dikurangi karena I⁻ akan bereaksi dengan hole^[14,15,16].

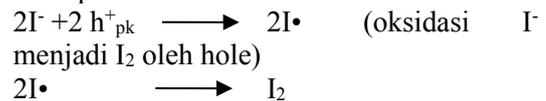
Reaksi yang terjadi pada proses fotolisis pada kondisi ini adalah:



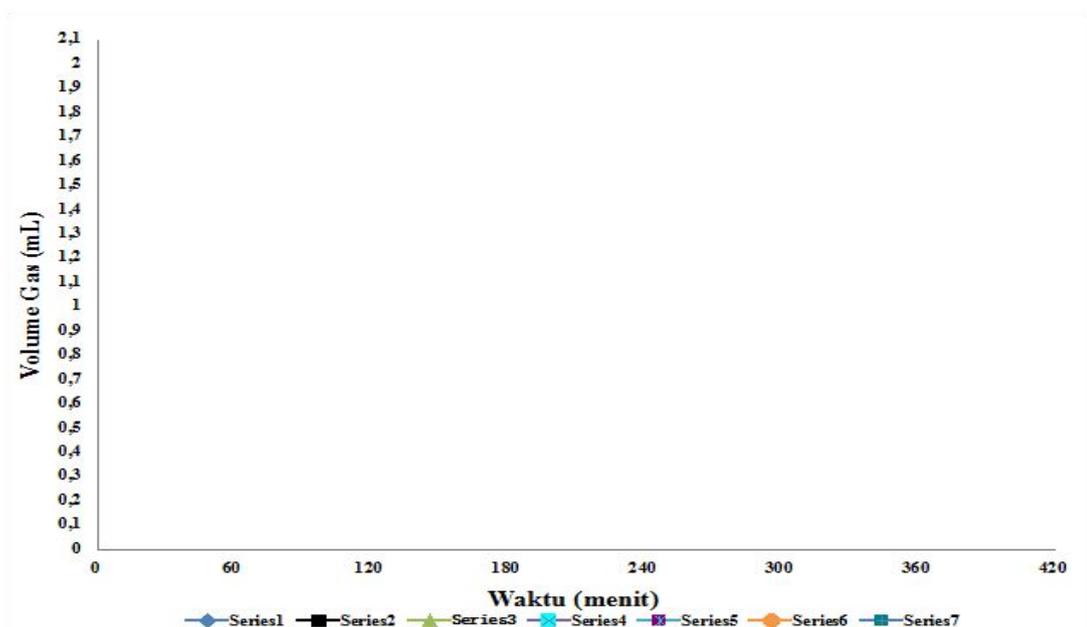
- Pada pita konduksi :



- Pada pita valensi :



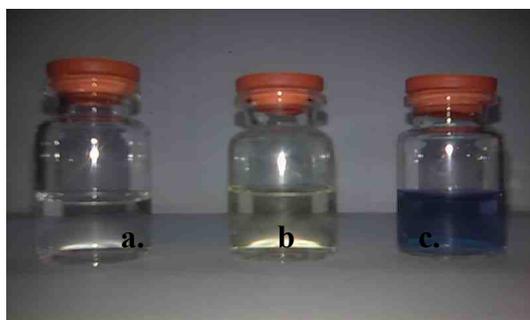
Dalam keadaan vakum kemungkinan reaksi pada pita konduksi menjadi berkurang.



Gambar 3. Volume gas yang terbentuk selama penyinaran larutan sampel akuades dengan adanya TiO_2 dan KI tanpa adanya udara

Uji Pembentukan Iodin (I_2)

Uji pembentukan iodin dilakukan untuk mengetahui ada atau tidaknya iodin yang terbentuk. Untuk mengetahui ada atau tidaknya iodin dalam reaksi fotokimia ini maka ditambahkan beberapa tetes amilum sebelum penyinaran dilakukan. Setelah penyinaran dilakukan beberapa menit maka larutan sampel yang disinari mengalami perubahan, terjadi perubahan menjadi berwarna biru. Terjadinya perubahan warna larutan menandakan adanya terbentuk iodin (I_2).



Gambar 4. Perubahan warna yang terbentuk selama penyinaran dengan sinar UV

Keterangan: Larutan sampel (a) tanpa penambahan kalium iodida setelah disinari, (b) dengan penambahan kalium iodida setelah disinari, (c) dengan penambahan kalium iodida setelah disinari ditambahkan amilum

Uji Nyala

Uji nyala dilakukan untuk mengetahui ada atau tidaknya hidrogen yang dihasilkan. Uji dilakukan dengan melihat perbedaan yang terjadi pada nyala lilin saat sampel disinari. Ketika pipa tempat keluarnya gas diarahkan pada lilin yaitu pada saat setelah penyinaran dilakukan beberapa menit, terjadi perbedaan nyala lilin yaitu nyala yang dihasilkan lebih kuat dibandingkan dengan nyala yang jauh dari selang/pipa kaca menandakan dihasilkan gas hidrogen^[17].

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa gas hidrogen dapat dihasilkan melalui metoda fotolisis air. Volume gas yang dihasilkan dari fotolisis air adalah optimum pada dengan menggunakan penambahan 0,006 g/L TiO_2 dan 0,10 g/L kalium iodida. Semakin lama waktu penyinaran maka gas hidrogen yang dihasilkan akan semakin banyak. Adanya TiO_2 dalam fotolisis air dapat mempercepat reaksi pembentukan gas hidrogen dan kalium iodida dapat digunakan sebagai reduktor yang dapat mencegah terbentuknya O_2 . Adanya udara terlarut dapat membantu pembentukan H_2 pada pita konduksi.

DAFTAR PUSTAKA

1. H. Michael R, Scoot T. Martin, Wonyong Shoi, Detlef W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95: 69-96, (1995).
2. R.W. Matthews, Photocatalytic Purification And Treatment Of Water And Air Ollis, d.f, Al-Ekab, H, Eds. *Elsevier*, Amsterdam, 15-34, (1999).
3. J. Michel, V. Bonalieu, Kouteky, *Electronic Aspect of Organic Photochemistry*, Jhon Willey & Sons. Inc, Canada, 1990, 50-52.
4. Kazuyoshi, Y. Takashi, U. Ugur, I. Shintaro, Altuntasoglu, K. Michio, M. Yasumichi. Photoelectrochemical oxidation of methanol on oxide nanosheets, *J. Phys. Chem. B.*, 110: 4645-4650, (2006).
5. W. Zhong-Sheng, S. Takayoshi, M. Masaru, E. Yasuo, T. Tomohiro, W. Lianzhou, W. Mamoru, Self-Assembled Multilayers of Titania Nanoparticles and Nanosheets with Polyelectrolytes, *Chem. Mater.*, 15: 807-812, (2003).
6. A. J. Bard and M. A. Fox, Acc, *Chem. Res.*, 28: 141, (1995).
7. A. Ryu, T. Tsuyoshi, S. Hideki, D. Kazunari, Photocatalytic Overall Water Splitting Under Visible Light by TaON and WO₃ an IO₃⁻/I⁻ Shuttle Redox Mediator, *J. The Royal Society Of Chem.*, 3829-3831, (2005).
8. J. Michel, V. Bonalieu, Kouteky, *Electronic Aspect of Organic Photochemistry*, Jhon Willey & Sons. Inc, Canada, 1990, 50-52.
9. Andre J.C, et al., Industrial Photochemistry, *J. of Photochemistry and Photobiology. A. Chem.*, 42: 386-396, (1988).
10. D. Masafumi, O. Shoichi, H. Mamoru, Numerical Simulation of Influence of Hydrogen Peroxide Photolysis on Water Chemistry in BWR Plant, *J. of Nuclear Science and Tech.*, 38(8): 637-644, (2001).
11. Du. Pingwu, S. Jacob, J. Paul, Z. Jie, W.B. William, E. Richard, Photoinduced Electron Transfer in Platinum (II) terpyridyl Acetylde Chromophores: Reductive and Oxidative Quenching ND Hydrogen Production, *J. Phys. Chem. B.*, 111: 6887-6894, (2007).
12. S. Geoffrey B, M. Thomas E, K. Won, S. Russell H, Visible Light Photolysis of Hydrogen Iodide Using Sensitized Layered Metal Oxide Semiconductors: The role of Surface chemical Modification in Controlling Back Electron Transfer Reactions, *J. Phys. Chem. B.*, 101: 2508-2513, (1997).
13. F. Donald J, E. Martin, F. Heinz, Time-Resolved Rise of I₂⁻ upon Oxidation of Iodide at Aqueous TiO₂ Colloid, *J. Phys. Chem.*, 97: 3806-3812, (1993).
14. Ferguson, TiO₂-Photocatalyzed as (III) oxidation in aqueous suspensions : reaction kinetics and Effect of adsorption, *Environmental Science And Tech.*, 39(6): 1880-1886, (2005).
15. Teruhisa, S. Saito, K. Fujihara, and M. Matsumura, Photocatalyzed production of hydrogen and iodine from aqueous solution of iodine using platinum-lead TiO₂ powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69: 3059-3064, (1996).
16. Narayanan, E. Bae and W. Choi, Enhanced Photocatalytic Production of H₂ on Mesoporous TiO₂ prepared by template-free method: Role of Interparticle charge transfer, *J. Phys. Chem.*, 111: 15244-15250, (2007).
17. Kazumoto, T. Kamai, N. Murakami and T. Ohno, Photocatalytic hydrogen or oxygen evolution from water over S- or N-doped TiO₂ under visible light, *International J. of Photoenergy*, 2008: 7, (2008).