

Formulasi Pemangkin Stanum-Kuprum untuk Penurunan CO₂ Elektrokimia dalam Sel Elektrosintesis Mikrob

(Formulation of Copper-Tin Catalyst for Electrochemical CO₂ Reduction in Microbial Electrosynthesis Cells)

IRWAN IBRAHIM¹, AMIRUL AIMAN RIO HENDRY², MIMI HANI ABU BAKAR¹, MANAL ISMAIL^{1,3}, KEE SHYUAN LOH¹
& SWEE SU LIM^{1,*}

¹*Institut Sel Fuel (SELFUEL), Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

²*Fakulti Kejuruteraan Awam, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 Johor Bahru, Johor, Malaysia*

³*Jabatan Kejuruteraan Kimia dan Proses, Fakulti Kejuruteraan dan Alam Bina, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

Diserahkan: 11 Januari 2025/Diterima: 3 Julai 2025

ABSTRAK

Proses penurunan CO₂ menggunakan pendekatan bio-elektrokimia merupakan satu bidang yang masih baharu dalam dunia kajian. Sistem Mikrob Elektrosintesis (SME) merupakan sistem bio-elektrokimia yang menggunakan mikrob elektrogenik, iaitu mikrob yang menggunakan elektrik sebagai tenaga untuk proses penurunan Karbon Dioksida (CO₂) dalam menghasilkan sebatian kimia. Kajian ini mengguna pakai SME untuk menghasilkan asid formik menggunakan mikrob elektrogenik. Proses ini dipercepatkan lagi menggunakan pemangkin bio-katod yang diubah suai melalui proses penyaduran elektrokimia untuk menambah lapisan kuprum-stanum oksida di atas permukaan kain karbon. Kuprum dan stanum merupakan logam yang dikenal pasti mampu meningkatkan kadar tindak balas penurunan CO₂ kepada sebatian yang bersifat hidrokarbon, iaitu formik dalam kajian ini. Melalui kajian yang dijalankan yang terdiri daripada Cu-Sn-EDTA, Cu-Sn-Sb-EDTA, Cu-Sn-NaCit dan Cu-Sn-Sb-NaCit, sebatian Cu-Sn-EDTA telah dikenal pasti menggunakan FESEM-EDX menunjukkan struktur kristal berbentuk bunga yang terbentuk melalui tindak balas nukleasi dengan taburan aloi gangsa yang agak seimbang. Dengan mengaplikasi katod komposit tersebut ke sistem SME telah menunjukkan penghasilan ketumpatan arus dan purata voltan yang stabil dan tertinggi pada -19.14 A/cm² dan -0.49 V dan kadar penghasilan formik sehingga 0.137 M/d. Analisis kitaran voltametri sel penuh pula menunjukkan Cu-Sn bio katod mencatatkan puncak penurunan yang terendah pada voltan -1.0 V, iaitu bersamaan dengan voltan gunaan semasa operasi SME.

Kata kunci: Mikrob elektrosintesis; pemangkin kuprum-tin; penghasilan asid formik; penurunan elektrokimia CO₂; sistem bioelektrokimia

ABSTRACT

The CO₂ reduction process using a bioelectrochemical approach is a novel field of study. The Microbial Electrosynthesis (MES) system is a type of bioelectrochemical system that utilizes electrogenic microbes, microorganisms that use electricity as an energy source, to reduce carbon dioxide (CO₂) and produce chemical compounds. This study applies MES to produce formic acid using electrogenic microbes. The process is further accelerated by a modified biocathode catalyst, created through an electrochemical deposition process to form a copper-tin oxide layer on the surface of carbon cloth. Copper and tin are metals known to enhance the rate of CO₂ reduction into hydrocarbon-based compounds, specifically formic acid in this study. Among the tested materials - CuSn-EDTA, CuSnSb-EDTA, CuSn-NaCit, and CuSnSb-NaCit - CuSn-EDTA was identified through FESEM-EDX analysis to exhibit a flower-shaped crystalline structure formed via nucleation, with relatively uniform bronze alloy distribution. The application of this composite cathode in the MES system demonstrated the highest and most stable current density and average voltage, at -19.14 A/cm² and -0.49 V, respectively, and achieved a formic acid production rate of up to 0.137 M/d. Full-cell cyclic voltammetry analysis showed that the CuSn biocathode recorded the lowest reduction peak voltage at -1.0 V, consistent with the operating voltage used in the MES process.

Keywords: Bioelectrochemical systems; copper-tin catalyst; electrochemical CO₂ reduction; formic acid production; microbial electrosynthesis

PENGENALAN

Pemanasan global merupakan masalah kritikal dan krisis yang perlu dihadapi serta diselesaikan menjelang

pertengahan abad ni mengikut perangkaan Pertubuhan Bangsa-Bangsa Bersatu (PBB). Perkara ini berpunca daripada pelepasan gas rumah hijau, terutamanya gas

karbon dioksida (CO₂) yang dibebaskan dari pelbagai sektor di dunia. Antara penyumbang utama masalah ini adalah sektor tenaga, pengangkutan dan industri manakala negara yang menyumbang kepada pelepasan CO₂ tertinggi berasal dari Amerika, China, Russia, India dan Jepun yang menyumbang kepada dua pertiga pelepasan CO₂ secara global (Friedlingstein et al. 2019). Hal ini telah menyebabkan kandungan CO₂ di udara meningkat pada kadar yang tinggi berbanding kepekatan normal di udara sebelum zaman revolusi industri. CO₂ yang terkumpul di atmosfera telah memerangkap haba yang datang daripada matahari, seterusnya menyebabkan suhu semakin meningkat. Mengikut perangkaan yang dikeluarkan oleh International Energy Agency (IEA), pelepasan CO₂ mencatat kenaikan 0.9% atau 321 Mt pada 2022 yang merupakan angka tertinggi semenjak penurunan 2 tahun berturut-turut disebabkan COVID-19 (IEA 2023). Sektor utama yang menyumbang kepada kenaikan ini berpunca daripada sektor penggunaan tenaga dan penghasilan haba, diikuti oleh sektor industri, pengangkutan dan pembinaan.

Pengaplikasian teknologi elektrokimia dalam menghasilkan bahan kimia merupakan satu bidang kajian baharu dalam teknologi ini. Sebagai contoh, Sel Elektrosintesis Mikrob (SME) merupakan salah satu teknologi berkenaan yang memangkinkan proses penurunan karbon dioksida kepada asid formik (Das et al. 2019). Pada asasnya, sistem ini berfungsi hampir sama dengan sel fuel konvensional, tetapi dengan tambahan komponen biologi di dalam kebuk katod dengan mikrob elektrogenik. Sistem ini terdiri daripada dua proses elektrokimia yang berlaku secara serentak tetapi berasingan di kebuk anod dan katod yang dikenali sebagai tindak balas redoks (Dessi et al. 2021). Pada bahagian anod, proses pengoksidaan berlaku apabila sebatian kimia (atau substrat) terurai dan membebaskan tenaga untuk menyokong proses metabolik mikrob. Elektron yang dihasilkan daripada proses pengoksidaan ini kemudiannya disalurkan melalui litar luar ke katod di mana proses penurunan berlaku.

Keunikan SME berbanding sel fuel konvensional adalah kewujudan komponen biotik yang terdapat dalam sistem tersebut. Secara konvensional, sel fuel hanya mempunyai komponen abiotik atau tidak kehadiran komponen biologi, berbanding SME yang mempunyai komponen biotik ini terdiri daripada mikrob anaerobik yang dapat hidup dalam persekitaran tanpa oksigen dan mempunyai metabolisme autotropik yang unik yang berfungsi sebagai pemangkin biologi. Ia mampu memproses karbon dioksida secara terus atau dalam bentuk ion bikarbonat (HCO₃⁻) kepada sebatian karbon yang lain melalui proses penurunan yang dibahagi kepada beberapa peringkat. Proses ini menggunakan elektron dan proton untuk mensintesis sebatian karbon tersebut dengan menambah unsur hidrogen ke dalam CO₂ terbabit melalui pelbagai enzim (Salehizadeh, Yan & Farnood 2020). Oleh kerana itu, mikroorganisma ini dikenali sebagai mikrob elektrogenik kerana kemampuan menggunakan elektron secara terus. Kehadiran komponen biotik ini dalam SME mempunyai kelebihan kerana kos

yang rendah disebabkan ketiadaan logam nadir dan mikrob ini mampu membiak dengan cepat.

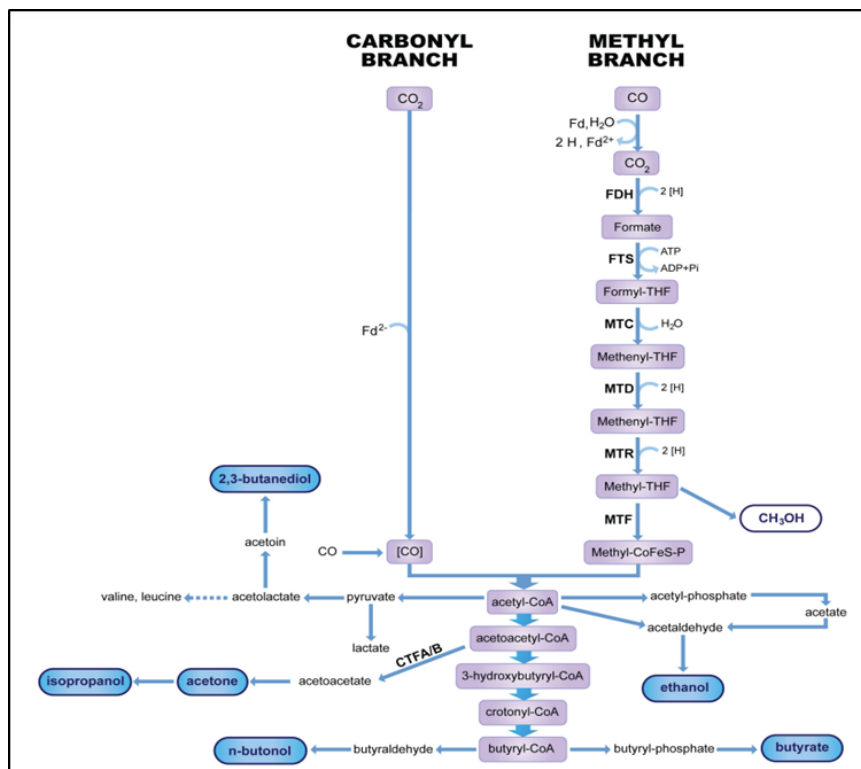
Mikrob elektrogenik mempunyai dua laluan metabolik utama untuk menjalankan proses penurunan CO₂, yang pertama melalui laluan Wood-Ljungdahl. Laluan metabolik ini banyak ditemui dalam mikrob acetogen seperti *M. maripaluis* yang menurunkan CO₂ kepada asetil CoA sebelum menjadi sebatian karbon lain (Ragsdale & Pierce 2008). Laluan ini mempunyai 2 tindak balas yang berlaku secara selari yang dinamakan tindak balas metil dan karbonil dengan dua cabang utama ini akan bertemu untuk membentuk asetil Co-A. Cabang metil berlaku apabila CO₂ diturunkan kepada asid formik sebelum ia berikat dengan tindak balas yang bergantung kepada adenosin trifosfat (ATP) untuk membentuk kofaktor tetrahidroflorik asid (THF) kofaktor. Kemudian, air disingkirkan untuk penurunan perantara metil sebelum dipindahkan kepada kofaktor korrinoid-sulfur protein (CoFeS-P) untuk membentuk molekul metil. Bagi cabang karbonil pula, CO₂ diturunkan kepada CO dengan bantuan CO dehidrogenis (CODH) dan asetil Co-A sintase (ACS) sebelum bersatu dengan cabang metil untuk membentuk asetil Co-A melalui tindak balas kondensasi berdasarkan Rajah 1.

Proses ini masih mempunyai prestasi yang rendah kerana komponen katod mempunyai kadar pemilihan yang rendah, kos bahan yang tinggi dan mekanisme tindak balas yang kompleks dalam mikrob menyebabkan pembentukan produk sampingan serta tindak balas evolusi hidrogen yang turut merencatkan pembentukan format. Penyelidikan ini bertujuan menghasilkan katod yang lebih baik dalam bentuk komposit berasaskan stanum dan kuprum, dengan dua unsur ini telah terbukti berkesan dalam proses penurunan CO₂.

Asid formik merupakan asid karbosilik yang mempunyai karbon yang paling rendah, iaitu hanya satu (HCOOH). Sebatian ini banyak digunakan dalam industri baja, racun, perubatan, tekstil dan getah. Asid formik juga mempunyai potensi dalam sel fuel asid formik sebagai sumber tenaga. Secara amnya, proses penurunan CO₂ menggunakan kaedah elektrokimia adalah seperti berikut:



Kajian tentang pemangkin banyak berfokus kepada alternatif logam berharga seperti titanium, platinum, emas dan perak, ini kerana hampir kesemua teknologi sel fuel menggunakan unsur dalam pelbagai kuantiti kerana kemampuannya untuk memacu tindak balas elektrokimia pada kadar yang tinggi di samping tidak mudah bertindak balas dengan bahan kimia lain. Namun begitu, kerana kekangan bekalan logam ini yang sangat sedikit di bumi menyebabkan harganya sangat tinggi, seterusnya menjejaskan pengkomersialan teknologi yang menggunakan logam ini. Terdapat beberapa kaedah yang telah digunakan untuk mengurangkan penggunaan logam ini dalam teknologi sel fuel seperti beralih daripada logam



(Sumber: Ragsdale & Pierce 2008)

RAJAH 1. Lalan metabolik Wood-Ljungdahl yang membentuk pelbagai sebatian kimia

tulen kepada logam oksida atau aloi berkaitan, nanozarah dan pendekatan pemuatan jisim dalam komponen sel fuel (Ibrahim et al. 2023). Semua pendekatan ini terbukti mampu mengurangkan kos penggunaan logam mulia tersebut, tetapi ia tidak dapat disangkal bahawa unsur terbabit tidak boleh diperbaharui dan akan kehabisan pada masa hadapan.

Dari segi mekanisme, penurunan CO_2 kepada asid formik atau rantai karbon yang lebih panjang melibatkan proses resapan permukaan pemangkin dan struktur lengkok molekul CO_2 memerlukan tenaga yang tinggi dan ia dikelaskan sebagai langkah penentu kadar (Chen et al. 2020). Di samping itu, mekanisme penurunan kepada asid formik dianggap sebagai bukan koordinasi kerana tidak melibatkan penyusunan semula dan melibatkan langkah yang pendek. Untuk pemangkin berasaskan stanum, CO_2 akan meresap ke permukaannya dalam bentuk anion negatif (CO_2^-) dan diikuti dengan langkah protonasi yang melibatkan tambahan kation hidrogen (H^+) ke struktur anion tersebut membentuk ion formik (HCOO^-). Pemangkin stanum menunjukkan pemilihan khusus kepada ion HCOO^- kerana kekuatan resapan yang lemah antara CO_2^- dan permukaan pemangkin.

Aloi Cu-Sn atau dikenali sebagai gangsa telah lama digunakan oleh manusia sejak beribu tahun lalu sebagai alat perhiasan, senjata dan perisai. Pada zaman moden aloi gangsa banyak digunakan dalam sektor elektronik, automotif, makanan dan tenaga. Aloi gangsa mengandungi

majoriti unsur kuprum berbanding unsur stanum. Antara kelebihan aloi gangsa berbanding unsur stanum dan kuprum secara berasingan ialah ia mampu mengalir haba dan elektrik dengan lebih baik, tidak toksik, tahan daya hakisan air laut serta mempunyai kos yang lebih rendah berbanding logam adi. Dalam proses penurunan elektrokimia, aloi gangsa menunjukkan prestasi kecekapan Faradaic sehingga 90% dalam menurunkan CO_2 kepada formik dan penukaran tenaga sehingga 50% (Qin, Wang & Peng 2017).

Untuk mencipta katod berasaskan Cu-Sn, kaedah penyaduran elektrokimia merupakan kaedah konvensional yang paling praktikal untuk pengubahsuaian permukaan katod. Pendekatan ini sangat popular kerana cepat, mudah dan kos efektif dan banyak digunakan untuk proses mencantikkan permukaan barang perhiasan dan sebagai lapisan perlindungan daripada karat. Proses ini dilakukan dengan menggunakan sel elektrokimia yang menggunakan elektrolit pada bahagian katod yang terdiri daripada komposisi ion Cu-Sn. Proses penurunan ion Cu-Sn akan berlaku apabila ion terbabit menerima elektron daripada anod dan membentuk aloi logam (Krajaisri et al. 2022). Proses ini bergantung kepada banyak faktor untuk menjadi cekap, seperti pH, kepekatan ion, suhu dan bekalan arus atau voltan.

Kerana stanum dan kuprum mempunyai nilai penurunan piawai yang berbeza, penyaduran Cu-Sn akan menjadi sangat sukar dan boleh menyebabkan

berlaku hidrolisis air kepada hidrogen sekiranya voltan tidak dikawal dengan baik. Justeru, penggunaan agen pengkompleks sangat diperlukan untuk mendapatkan voltan penurunan dua ion tersebut menjadi dekat, stabil dengan membentuk ligand dengan ion logam tersebut. Penggunaan agen pengkelat membantu menghasilkan aloi yang mempunyai sifat fizikal dan metalurgi yang baik (Walsh & Low 2016). Dalam uji kaji ini, proses penyaduran Cu-Sn akan menggunakan dua jenis agen pengkelat, iaitu asid etilenadiaminatetraasetik (EDTA) dan natrium sitrat (NaCit) yang merupakan bahan kimia yang selalu digunakan dalam proses penyaduran. Dua bahan ini popular kerana tidak memerlukan pH yang sangat rendah, sehingga pH 0.5 untuk stabil serta mesra alam. Keputusan aloi yang menggunakan bahan ini akan dibandingkan dan yang terbaik akan dipilih sebagai bio-katod untuk SME. Buat masa sekarang, aplikasi Cu-Sn di dalam SME masih tiada dan hanya tertumpu kepada kuprum atau stanum secara berasingan sahaja.

METODOLOGI

PENYEDIAAN ELEKTROLIT DAN LARUTAN SADURAN

Elektrolit untuk MES dibahagikan kepada dua, iaitu untuk kebuk anod dan kebuk katod. Elektrolit katod terdiri (per liter air ternyahion) daripada 50 mL larutan garam PETC (yang pada asalnya digunakan sebagai medium kultur untuk *Klostridium ljundahlii* PETC[†]), 10 mL larutan unsur nadir, 10 mL larutan vitamin, 5 g KHCO_3 , 5 g NH_4Cl , 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4 g NaCl , 0.5 g KH_2PO_4 , 0.1 g CaCl_2 di dalam larutan fosfat penimbal pH 7 yang terdiri daripada (per liter air ternyahion): 2.92 g Na_2HPO_4 dan 4.09 g NaH_2PO_4 . Larutan PETC terdiri daripada: 1 g NH_4Cl , 0.1 g KCl , 0.2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.8 g NaCl , 0.1 g KH_2PO_4 , 0.02 g CaCl_2 . Larutan unsur nadir Wolfe's terdiri daripada: 3 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g asid nitrilotriasetik, 1.0 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.1 g CaCl_2 , 0.1 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g H_3BO_3 , 0.1 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g Na_2SeO_3 , 0.1 g $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Larutan vitamin terdiri daripada: 10 mg Pyridoxine HCl, 5.0 mg asid *p*-Aminobenzoic, 5.0 mg asid lipotik, 5.0 mg asid nikotinik, 5.0 mg riboflavin, 5.0 mg Thiamin-HCl, 5.0 mg kalsium DL-panthothenate, 2.0 gm Biotin, 2.0 mg asid folik, 0.1 mg Vitamin B₁₂. Manakala untuk elektrolit di dalam kebuk anod terdiri (per liter air ternyahion) daripada 50 mL larutan PETC, 30 g NaCl dan 2 g KCl di dalam larutan penimbal fosfat pH 6 yang mengandungi (per liter air ternyahion) 6.06 g Na_2HPO_4 dan 1.18 g NaH_2PO_4 .

PENGKULTURAN DAN PENGAYAAN MIKROB ELEKTROGENIK

Sampel mikrob daripada sel fuel mikrob yang telah matang digunakan sebagai pemula untuk pengayaan mikrob. Sampel in diambil daripada kolam berhampiran

sekitar UKM secara khususnya pada bahagian sedimen kolam yang kemudiannya disaring untuk membuang pasir dan lumpur. Selepas itu, sampel ini dikultur dalam vial yang mengandungi media kultur *Geobacter* DSMZ yang mengandungi (per liter air ternyahion): 13.7g Fe (III) sitrat, 2.5 g NaHCO_3 , 2.5 g Na-asetik, 1.5 g NH_4Cl , 0.6 g NaH_2PO_4 , 0.1g KCl , 0.25 mg $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10.0 mL larutan vitamin, 10.0 mL larutan mineral. Pembersihan oksigen dilakukan dengan menggunakan gas nitrogen untuk keadaan anarobik, Kemudian, vial kultur media tersebut diletakkan di dalam inkubator pada suhu 35 °C untuk 72 jam atau sehingga mendapan ferum terbentuk pada bahagian bawah vial tersebut. Seterusnya, subkultur kultur dilakukan sebanyak 2 kali supaya adaptasi mikrob di dalam media menjadi lebih cepak dan beradaptasi dengan media kultur.

PENYADURAN ALOI CU-SN

Dua larutan penyaduran Cu-Sn disediakan yang dimanipulasi mengikut agen kompleks yang berbeza. Pembahagian ini dilakukan untuk mencari pengkelat yang mampu mengikat dengan ion logam dengan baik untuk proses penyaduran. Komposisi larutan berasaskan EDTA terdiri daripada 0.06 M CuSO_4 + 0.14 M SnCl_2 + 0.20 M EDTA, pH larutan ini dikurangkan kepada pH 1.34 menggunakan H_2SO_4 dahulu untuk mengelakkan SnCl_2 daripada bertindak balas dengan ion hidroksida dan menjadi mendapan yang tidak larut. Setelah itu, larutan tersebut ditambah dengan NaOH untuk menaikkan pH akhir pada pH 3.40. Untuk larutan berasaskan natrium sitrat (NaCit), 0.16 M SnCl_2 bersama 0.04 M CuSO_4 dilarutkan bersama 0.20 M NaCit dan pH terakhir ditetapkan pada pH 4.0. Semua larutan ini disediakan pada suhu bilik. Larutan yang mengandungi antimoni dalam bentuk SbCl_3 turut dibuat dengan tambahan 0.01 M dalam komposisi larutan Cu-Sn. Komposisi larutan penyaduran dalam EDTA dan NaCit diringkaskan dalam Jadual 1.

Proses penyaduran elektrokimia dilakukan melalui dua langkah, iaitu kitaran CV kemudian diikuti dengan kaedah CA. Proses ini dilakukan di dalam sel fuel dua kebuk yang mempunyai isi padu 80 mL pada setiap kebuk dan dipisahkan oleh membran Nafion. Larutan penyaduran dimasukkan ke dalam kebuk anod dan katod pada isi padu 80 mL. Plat titanium digunakan sebagai pembilang elektrod dan proba Ag/AgCl digunakan sebagai elektrod rujukan. Proses CV dilakukan pada kadar imbasan 10 mV/s dan julat -2 V hingga 0 V untuk EDTA dan 10 mV/s dan julat -1 V hingga 0.8 V untuk penyaduran NaCit. Proses ini dilakukan untuk mengenal pasti puncak penurunan untuk proses penyaduran. Seterusnya, CA dilakukan sebagai proses penyaduran. Untuk bio-katod berasaskan EDTA, potensi penyaduran (E_d) dilakukan pada -1.4 V dan bio-katod NaCit pada -0.8V selama 1 jam. Proses ini dilakukan menggunakan alat Autolab AUT84949. E_d untuk aloi EDTA menunjukkan puncak penurunan yang lebih rendah dan baik berbanding NaCit kerana ion kompleks EDTA

JADUAL 1. Komposisi larutan penyaduran

Larutan	Cu-Sn EDTA	Cu-Sn-Sb EDTA	Cu-Sn Nacit	Cu-Sn-Sb Nacit
SnCl_2	0.16 M	0.16 M	0.16 M	0.16 M
CuSO_4	0.04 M	0.04 M	0.04M	0.04M
SbCl_3	---	0.01 M	---	0.0 M
EDTA	0.20 M	0.40M	---	---
Nacit	---	---	0.2 M	0.4 M
Ph	3.4	3.4	4.0	4.0
E_d	-1.4 V	-1.4 V	-0.8 V	-0.8 V

lebih stabil berbanding NaCit yang bergantung kepada pH dan ion logam yang akan menunjukkan prestasi berbeza. Selepas proses penyaduran, katod tersebut direndam dan dibilas dengan air suling untuk membersihkan lebihan larutan saduran dan dikeringkan dalam oven. Kemudian, bio-katod tersebut akan dijalankan analisis dengan kaedah XRD dan FESEM untuk perincian morfologi.

SME kebuk dua digunakan untuk menjalankan uji kaji yang terdiri daripada plastik akrilik yang mempunyai isi padu 70 mL di kebuk anod dan katod. Dua kebuk ini dipisahkan oleh membran Nafion dan media katod yang mengandungi asetik pada kepekatan 7.5 g/L KHCO_3 sebagai sumber karbon utama digunakan pada fasa ini untuk masa seminggu sebelum bertukar kepada media mineral yang hanya mempunyai KHCO_3 sebagai substrat utama untuk penurunan karbon. Substrat elektrolit dipam ke kebuk anod dan katod menggunakan pam peristaltik pada kadar pengaliran 10 mL/minit selama 3 minit pada setiap 12 jam. Suhu operasi SME ditetapkan pada 30 °C. Ukuran voltan diambil setiap 10 minit dan data voltan tersebut akan direkod secara automatik dan graf voltan melawan masa dilakukan untuk menunjukkan pola pergerakan voltan sepanjang operasi SME. Sampel elektrolit katod diambil setiap hari untuk analisis Kromatografi Cecair Berprestasi Tinggi (HPLC) untuk mengenal pasti kehadiran formik ke dalam sampel tersebut. Larutan piawai dilakukan dengan menggunakan 5 titik kalibrasi yang terdiri daripada 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M dan 0.5M kepekatan asid formik dan lekuk piawai dibuat.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

PENYADURAN ELEKTROKIMIA

Larutan penyaduran Cu-Sn disediakan berdasarkan komposisi 0.06M CuSO_4 , 0.14M SnCl_2 dan 0.20M EDTA. Komposisi stanum berada dalam keadaan berlebihan kerana unsur ini susah untuk disadurkan berbanding dengan kuprum. Disamping itu, kandungan stanum perlu diturunkan kepada pH 1.34 untuk mengelakkan hidrolisis kerana mengikut prinsip Le Chatelier yang akan menyebabkan stanum cenderung membentuk ion

berbanding aloi oksida yang tidak larut. Jumlah stanum dan kuprum bersamaan dengan kandungan EDTA, bahan kimia ini akan berfungsi sebagai agen kompleks yang akan membantu membentuk sebatian kompleks Cu-Sn. Jumlah kepekatan ion stanum-kuprum pada 0.2M bersamaan dengan kepekatan EDTA dan NaCit, iaitu 0.2M seperti dalam Jadual 1. Larutan yang mengandungi antimoni ditambah sebanyak 0.01M, iaitu pada kadar nadir kerana unsur ini dilaporkan mampu membantu penurunan CO_2 , tetapi jumlah agen pengkelat digandakan sebanyak dua kali ganda kerana antimoni membentuk larutan tidak stabil dan berkeladak.

Pada mulanya larutan EDTA berwarna biru keruh pada pH 1.34, kemudian apabila pH dinaikkan kepada 3.4, ia menjadi semakin jernih menunjukkan larutan tersebut menjadi stabil dan kehadiran stanum oksida yang menyebabkan larutan keruh dapat dielakkan dan akhirnya berwarna biru tua jernih. Manakala untuk larutan penyaduran NaCit, pH permulaan diturunkan sama seperti larutan EDTA sebelum ditetapkan pada pH 4.0, ia stabil dan membentuk larutan berwarna biru turquoise. Larutan yang mengandungi unsur antimoni digandakan agen pengkelat EDTA dan NaCit menjadi 0.4M supaya dapat membentuk larutan yang lebih stabil kerana antimoni menyebabkan larutan penyaduran susah untuk stabil sekiranya kepekatan agen pengkelat sama dengan kepekatan ion logam.

Rajah 2 menunjukkan profil CV penyaduran Cu-Sn menggunakan EDTA sebagai agen pengkelat. Lekuk Cu-Sn dan Cu-Sn-Sb menunjukkan 2 puncak penurunan katodik, iaitu pada voltan -0.6 V yang merujuk kepada penurunan pertama Cu-Sn aloi, iaitu kompleks $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ dan $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ dan -1.0V merujuk kepada penurunan kedua, iaitu kompleks $[\text{SnEDTA}]^{2-}$ (Barbano et al. 2014). Untuk aloi Cu-SnPb, dua puncak katodik ini merujuk kepada pembentukan logam oksida yang berbeza. Walaupun begitu, kehadiran Sb di dalam saduran merencatkan proses penyaduran dan dibuktikan melalui puncak pemuruman yang berbeza dengan saduran yang tidak mengandungi Sb. Imbasan katodik berbalik pada voltan -1.15V membuktikan berlaku penyalangan lekuk, menunjukkan proses penukleusan berlaku, iaitu pembentukan kristal aloi Cu-Sn pada permukaan katod.

Penyaduran menggunakan NaCit pula menunjukkan keputusan yang berbeza (Rajah 3), dengan puncak katodik pada -1.2 V yang lebih kecil berbanding saduran EDTA. Cu-Sn-Sb pula tidak menunjukkan sebarang puncak penurunan katodik yang nyata, ini mengukuhkan hipotesis bahawa kehadiran Pb merencatkan penyaduran aloi Cu-Sn. Selain itu, tiada tindak balas penukleusan yang dapat dikesan kerana tiada persilangan lekuk di dalam profil CV terbabit. Justeru, berdasarkan perbandingan tersebut, jelas bahawa EDTA sebagai agen pengkelat lebih berhasil dalam membentuk saduran aloi Cu-Sn yang baik dan kehadiran Sb membantutkan penyaduran aloi berkenaan. Pada pH berkenaan, Sn membentuk sebatian kompleks dalam bentuk SnCit^{2-} dan SnH_2Cit , manakala Cu membentuk ion kompleks CuH_2Cit dan $\text{Cu}_2\text{Hcit}_2^{3-}$. Voltan penyaduran dipilih pada -0.8 V kerana ia berada dalam julat penurunan Cu-Sn aloi untuk larutan NaCit. Selain itu, -0.8 V dipilih kerana ia berada dalam julat maksimum kerana mengambil kira faktor potensi lampau daripada julat penurunan yang sebenar (Ślupska & Ozga 2014).

Proses penurunan CO_2 secara abiotik untuk menghasilkan asid formik diukur melalui kaedah CV untuk mengenal pasti potensi pengoksidaan dan penurunan pada julat imbasan bermula daripada 0 sehingga -1.5 V. Sumber karbon digunakan dalam bentuk larutan KHCO_3 yang ditepukan dengan gas CO_2 pada pH 6.8. Untuk larutan berasaskan EDTA, Cu-Sn menunjukkan puncak penurunan pada -0.9 V dan ketumpatan arus meningkat sehingga -8.54 mA/cm^2 manakala untuk Cu-Sn-Sb menunjukkan puncak katodik pada -1.25 V dengan ketumpatan arus sehingga -6.9 mA/cm^2 seperti yang ditunjukkan pada Rajah 3. Kawasan penurunan ini merupakan julat penurunan CO_2 manakala puncak pengoksidaan Sn kepada Sn^{2+} dapat dikenal pasti pada -0.6 V ke atas berdasarkan keputusan kajian yang terdahulu yang serupa (Qin, Wang & Peng 2017; Rasul et al. 2019). Walaupun puncak penurunan Cu-Sn-Sb lebih besar daripada Cu-Sn, larutan penyaduran tersebut tidak stabil dan menghasilkan saduran yang hitam yang merujuk kepada logam oksida amorfus. Cu-Sn pula menghasilkan saduran berwarna putih kelabu yang keras yang merujuk kepada pembentukan kris aloi Cu-Sn.

ANALISIS MORFOLOGI

Analisis FESEM-EDX menunjukkan morfologi permukaan katod selepas proses saduran. Rajah 4 menunjukkan kesemua karbon felt mempunyai aloi Cu-Sn pada kadar dan morfologi yang berbeza. Saduran EDTA dalam Rajah 4(a) tanpa Sb menunjukkan kristal aloi Cu-Sn berbentuk bunga kubis yang seragam pada setiap urutan KF. Proses pembentukan kristal aloi berbentuk bunga kubis ini dapat dijelaskan dengan proses penukleusan yang berlaku semasa proses penyaduran elektrokimia menggunakan kaedah CA (Grujić & Pešić 2002). Fenomena ini bermula dengan pembentukan ion nukleus Cu-Sn pada permukaan KF yang dilingkupi dalam kawasan filem sempadan

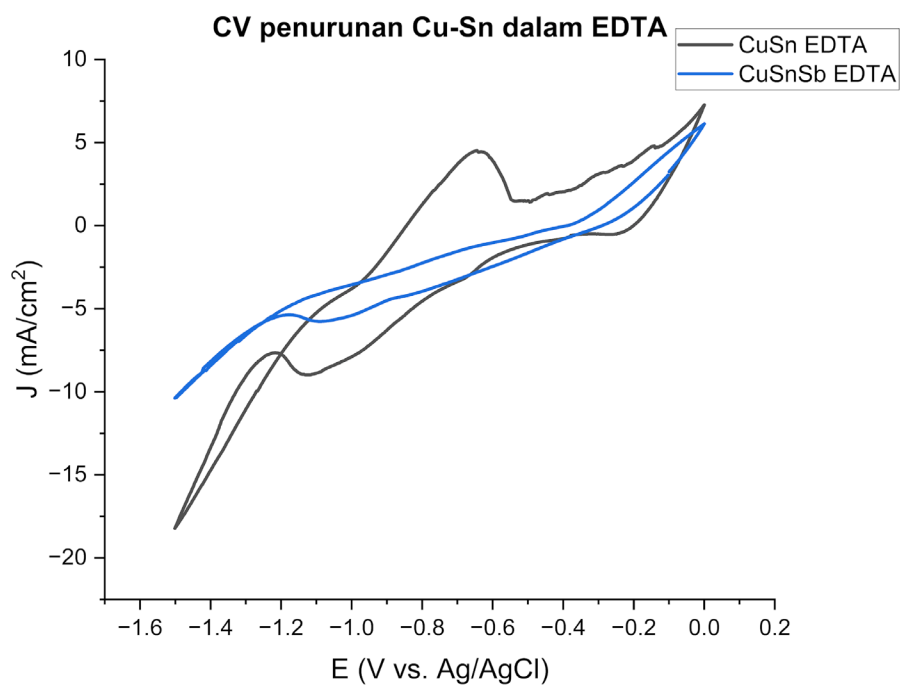
cecair semasa tindak balas penurunan. Nukleus yang terbentuk akan membentuk zon resapan dengan menarik lebih banyak ion Cu-Sn di larutan pukat untuk memasuki filem sempadan cecair dan bercantum dengan nuklei yang menjadi teras. Semakin lama proses CA, kristal ion Cu-Sn akan semakin membesar sehingga membentuk struktur bunga kubis berkenaan. Selain itu, saduran dalam 4(b) yang mengandungi Sb didapati membentuk kristal yang terencat dan jarang kerana menghalang pembentukan aloi Cu-Sn dengan baik walaupun dalam kepekatan yang rendah (Valeeva & Valeev 2015).

Penyaduran berasaskan NaCit juga menunjukkan trend yang sama, dengan aloi Cu-Sn pada 4(c) turut membentuk struktur bunga kubis, tetapi dalam keadaan yang tidak teratur dan rapuh kerana memanjang ke atas seakan dendrit dan beranting serta tidak padat berbanding agen pengkelat EDTA. Penambahan antimoni ke dalam larutan turut menyebabkan lapisan saduran di permukaan KF tidak dibentuk dengan baik pada 4(d). Ini dapat dilihat pada permukaan KF yang mempunyai ciri proses penukleusan yang tidak sempurna disebabkan oleh struktur aloi Cu-Sn yang tidak berkembang seperti 4(a) yang mempunyai struktur kristal yang lebih kecil dan tersusun.

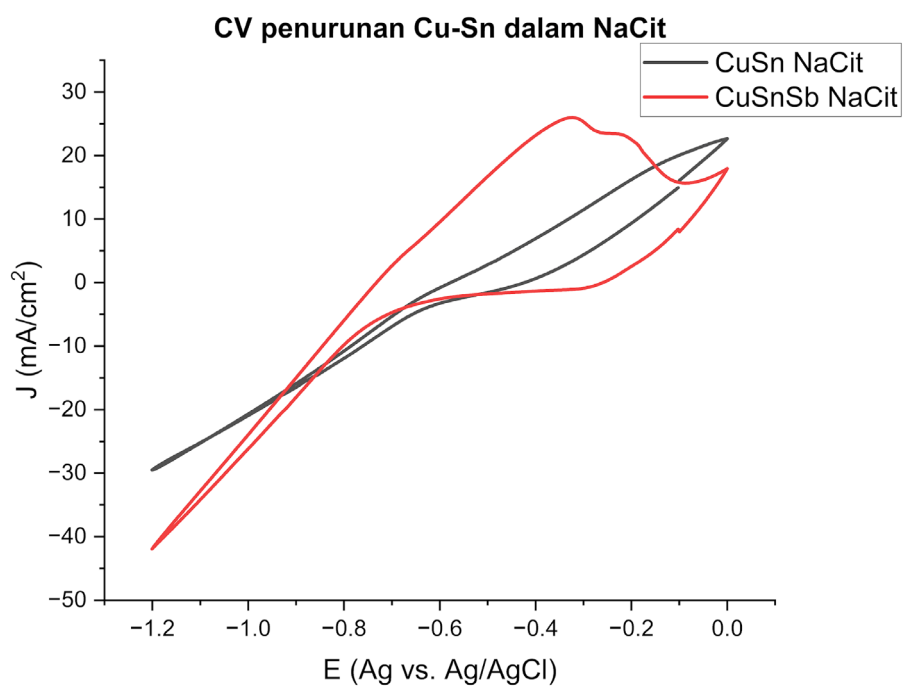
Berdasarkan perincian EDX dalam Rajah 4, Cu-Sn berasaskan EDTA menunjukkan taburan Cu-Sn yang paling seimbang dengan perbezaannya hanya dalam 7.4% manakala Cu-Sn berasaskan NaCit menunjukkan taburan stanum lebih dua kali ganda berbanding kuprum. Kedua-dua katod ini menunjukkan peratusan oksigen yang agak rendah, membuktikan pembentukan aloi stanum kuprum oksida yang kuat serta tidak mudah hancur. Untuk katod yang mengandungi antimoni, peratusan oksigen yang sangat tinggi membuktikan ia menghalang pembentukan aloi stanum-kuprum yang tinggi. Selain itu, kedua-dua katod ini juga menghasilkan saduran yang sangat rapuh dan mudah berderai semasa ujian penurunan abiotik disebabkan komposisi oksigen yang tinggi. Pemerhatian ini juga berlaku selepas proses penyucian katod tersebut dalam air RO yang menyebabkan banyak serpihan aloi berkecai semasa katod tersebut digoncang di dalam air untuk mengeluarkan lebihan larutan saduran. Larutan yang tidak mengandungi antimoni menghasilkan saduran yang kukuh dan tidak mudah berderai semasa proses pembersihan.

ANALISIS XRD

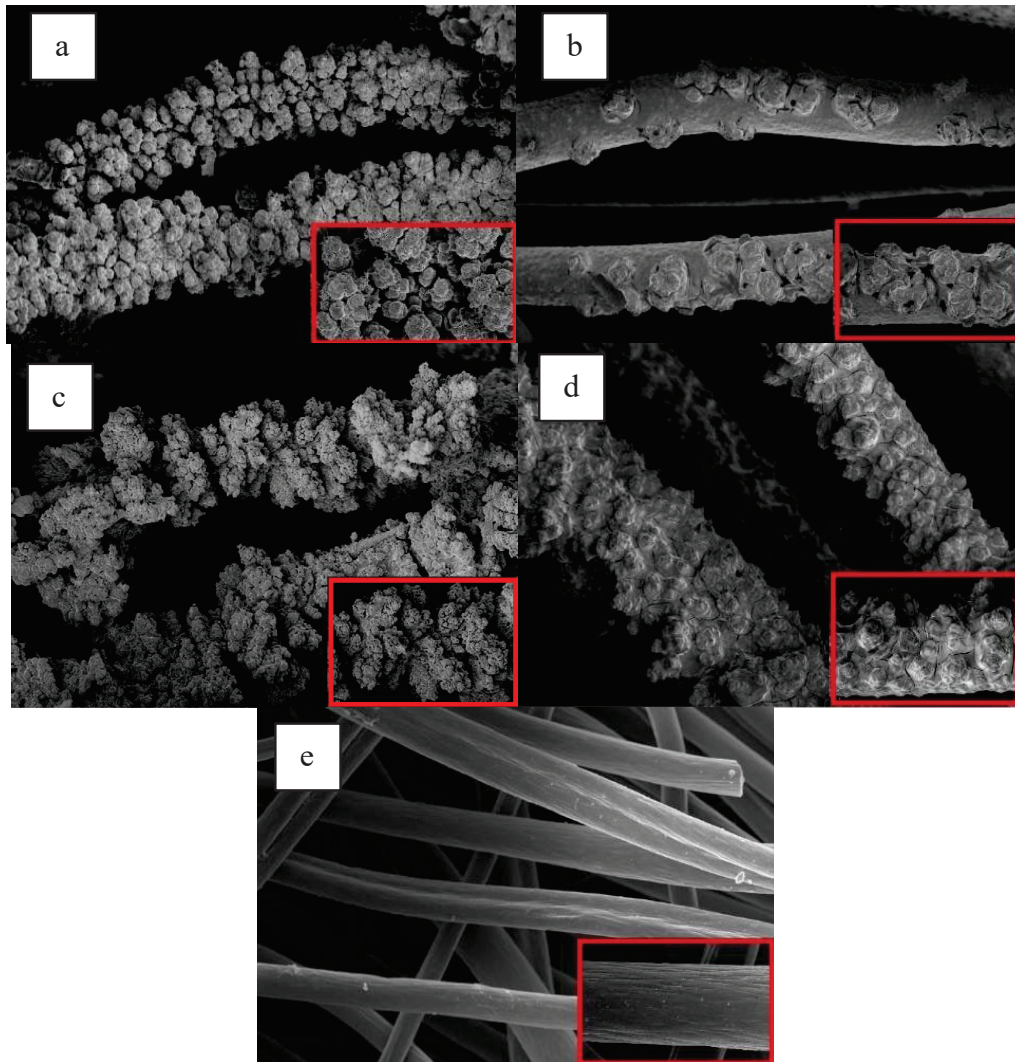
Analisis pembelauan sinar-x menunjukkan puncak belauan pada 43° , puncak Cu-Sn EDTA yang berwarna hitam menunjukkan nilai yang paling tinggi, yang merujuk kepada fasa $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (Barbano et al. 2014). Ini diikuti Cu-Sn NaCit pada warna biru, Cu-Sn-Sb EDTA pada warna hijau dan Cu-Sn-Sb NaCit pada warna merah. Selain itu, fasa Cu_6Sn_5 , $\text{Cu}_{10}\text{Sb}_3$, Sb_2O_3 turut dikenal pasti pada Rajah 5. Selain itu, puncak belauan pada 25° menunjukkan kawasan substrat KF yang digunakan.



RAJAH 2. Profil CV penyaduran Cu-Sn dalam EDTA



RAJAH 3. Profil CV bagi penyaduran Cu-Sn dalam NaCit



RAJAH 4. FESEM pada pembesaran 500x dan 1500x (a) Cu-Sn EDTA, (b) Cu-Sn-Sb EDTA, (c) Cu-Sn NaCit, (d) Cu-Sn-Sb EDTA dan (e) Karbon felt

PENURUNAN ABIOTIK CO_2

Proses penurunan CO_2 secara abiotik untuk menghasilkan formik diukur melalui kaedah CV untuk mengenal pasti potensi pengoksidaan dan penurunan pada julat imbasan bermula daripada 0 sehingga -1.5 V. Sumber karbon digunakan dalam bentuk larutan KHCO_3 yang ditepukan dengan gas CO_2 pada pH 6.8. Untuk larutan berasaskan EDTA, Cu-Sn menunjukkan puncak penurunan pada -0.9 V dan ketumpatan arus meningkat sehingga -8.54 mA/cm² manakala untuk Cu-Sn-Sb menunjukkan puncak katodik pada -1.25 V dengan ketumpatan arus sehingga -6.9 mA/cm² seperti yang ditunjukkan pada Rajah 6. Kawasan penurunan ini merupakan julat penurunan CO_2 manakala puncak pengoksidaan Sn kepada Sn^{2+} dapat dikenal pasti pada -0.6 V ke atas berdasarkan keputusan kajian yang serupa (Qin, Wang & Peng 2017; Rasul et al. 2019). Walaupun puncak penurunan Cu-Sn-Sb lebih besar

daripada Cu-Sn, larutan penyaduran tersebut tidak stabil dan menghasilkan saduran yang hitam yang merujuk kepada logam oksida amorfus. Cu-Sn pula menghasilkan saduran berwarna putih kelabu yang keras yang merujuk kepada pembentukan kristal aloi Cu-Sn.

Bagi saduran berasaskan NaCit, keputusan penurunan CO_2 bagi Cu-Sn mencatatkan prestasi yang lebih tinggi berbanding Cu-Sn-Sb dengan puncak penurunan pada -1.1 V dengan ketumpatan arus -3.3 mA/cm² bagi Cu-Sn dan -1.0 V dan -2.8 mA/cm² untuk Cu-Sn-Sb. Walaupun terdapat kehadiran antimoni dalam larutan penyaduran, warna larutan tetap jernih kerana kuantiti NaCit yang digunakan lebih tinggi menyebabkan larutan menjadi stabil. Tetapi, Cu-Sn menunjukkan aktiviti penurunan yang lebih tinggi dan berbeza dengan larutan EDTA yang menunjukkan aktiviti penurunan yang sebaliknya. Untuk karbon felt biasa, tiada aktiviti redoks yang dapat dikenal pasti kerana CV yang mendatar.

Analisis HPLC yang dijalankan terhadap katodik sel abiotik pada Rajah 7 mengukuhkan hujah bahawa Cu-Sn EDTA menunjukkan kemampuan penurunan CO_2 kepada asid formik yang tertinggi, pada 0.227 M diikuti oleh Cu-Sn NaCit pada 0.196 M. Keputusan ini menunjukkan prestasi saduran EDTA menghasilkan 13% lebih tinggi berbanding NaCit. Selain itu, katod yang mengandungi unsur antimoni juga turut menunjukkan trend yang sama dengan Cu-Sn-Sb-EDTA mencatatkan penghasilan formik pada 0.159 M, iaitu 64.15% lebih tinggi berbanding Cu-Sn-Sb NaCit pada 0.057 M. Berdasarkan keputusan kajian ini, katod Cu-Sn-EDTA digunakan sebagai bio-katod dalam kajian SME berdasarkan kesimpulan yang telah dicapai.

PENGOPERASIAN SME

Penghasilan arus dalam SME didorong oleh aktiviti mikrob yang menerima elektron daripada anod melalui litar luar untuk proses penurunan CO_2 melalui jalan metabolik (Thatikayala & Min 2021) yang telah dibincangkan. Bio-katod Cu-Sn menghasilkan arus yang paling stabil dalam kajian ini berdasarkan Rajah 8 dengan purata -11.40 A/cm^2 . Sel ini juga mempunyai arus paling tinggi pada mulanya dan hampir statik sepanjang operasi dan stabil selepas hari ketujuh walaupun dijejaskan oleh gangguan pengepaman elektrolit ke dalam kebuk. Kestabilan ini dapat dijelaskan dengan pembiakan mikrob yang meningkat kerana mampu menempel di permukaan bio-katod dengan baik (Tahir et al. 2023). Penyaduran Cu-Sn telah berjaya membentuk permukaan yang tinggi serta bioserasi dengan mikroorganisma mampu membiak dengan baik dan melakukan tindak balas redoks. Sel KF abiotik pula menunjukkan bacaan purata -10.17 A/cm^2 manakala sel KF biotik pula lebih rendah dengan bacaan -8.53 A/cm^2 . Keputusan untuk sel Cu-Sn tidak dapat diperolehi kerana berlaku ralat pada sel menyebabkan berlaku bacaan yang tidak menentu.

Pada voltan gunaan -1.0 V , arus yang dihasilkan oleh Cu-Sn juga mencatatkan bacaan tertinggi dengan purata -19.14 A/cm^2 (Rajah 9). Bacaan ini turut menaik bersamaan dengan penggunaan voltan yang lebih tinggi. Keputusan ini mengukuhkan hipotesis keberkesanan Cu-Sn dalam meningkatkan tindak balas redoks. KF abiotik dan KF biotik mencatatkan bacaan purata -14.30 A/cm^2 dan -13.55 A/cm^2 . Peningkatan voltan terbukti dapat memacu tindak balas redoks yang tinggi, menggalakkan pembiakan mikrob yang menghasilkan produk.

Rajah 10 mencatatkan bacaan katod sepanjang operasi SME terbabit. Bio-katod Cu-Sn mencatatkan bacaan tertinggi pada julat purata -0.49 V diikuti oleh bio-katod KF pada purata -0.44 V . Hasil ini mengukuhkan lagi bahawa kehadiran mikrob fungsian berperanan penting dalam menghasilkan voltan yang tinggi sekiranya dibandingkan dengan ketiadaan mikrob elektrogenik pada abiotik Cu-Sn yang menghasilkan purata voltan pada -0.35 V manakala abiotik KF pada -0.36 V . Perubahan arus pada hari ke-6 kemungkinan besar terjadi kerana perubahan

komuniti mikrob yang menguntungkan sebahagian spesies yang mampu bertoleransi dalam parameter SME dan komposisi elektrolit tersebut. Penambahan perencat metanogen 2-bromoetanosulfat juga boleh menyebabkan pengurangan aktiviti mikrob.

Voltan -1.0 V pada Rajah 11 pula menunjukkan bacaan kesemua voltan mencatatkan peningkatan yang ketara, dengan biokatod Cu-Sn merekodkan bacaan yang tertinggi dalam operasi SME. Selain itu, kedua-dua bio-katod juga menunjukkan kestabilan yang baik kerana bacaan yang stabil sepanjang operasi dan tidak menunjukkan perubahan yang ketara. Untuk abiotik katod, bacaan agak kurang kerana tanpa kehadiran mikrob yang meningkatkan aktiviti redoks.

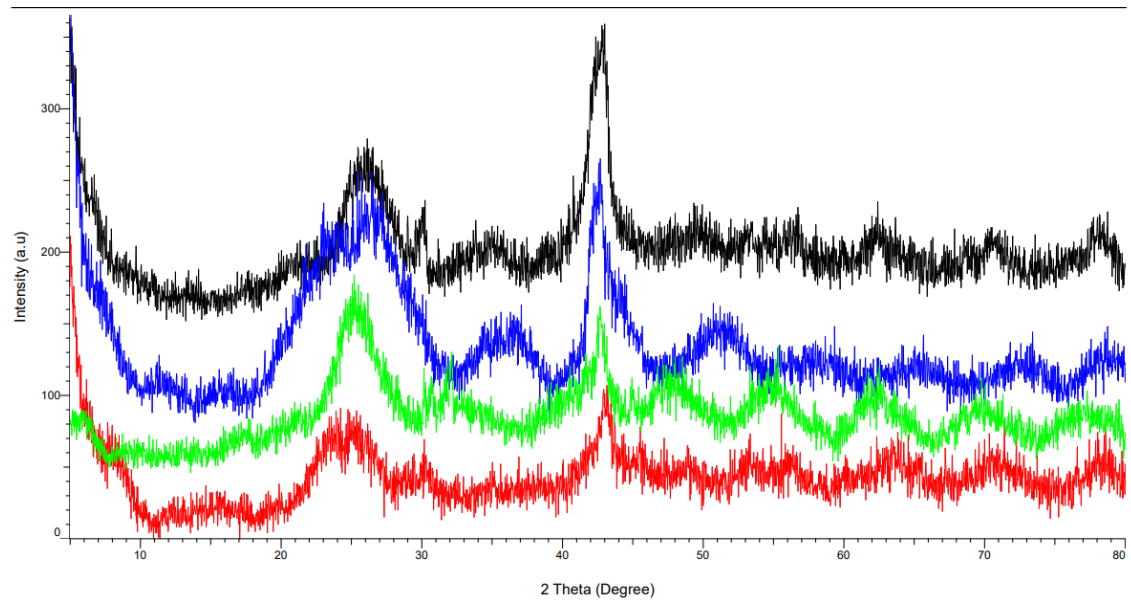
PENGHASILAN FORMIK

Analisis HPLC telah dijalankan untuk mengenal pasti kandungan asid formik ke dalam elektrolit pada setiap hari dan keputusannya digunakan untuk mengira penghasilan asid formik tersebut pada Rajah 12. Pada voltan gunaan -0.8 V , katod abiotik Cu-Sn telah menunjukkan prestasi yang paling tinggi, iaitu pada kadar 0.458 M/d pada hari ke-10. Ini jelas membuktikan bahawa unsur Cu dan Sn mampu diaplikasikan sebagai pemangkin untuk penghasilan asid karbosilik. Walaupun begitu, keputusan untuk bio-katod Cu-Sn menunjukkan perbezaan yang ketara dengan kadar 0.148 M/d pada hari ke-13. Perkara ini berlaku kerana formik yang dihasilkan akan ditukarkan kepada asid asetik, iaitu sumber makanan utama kepada mikrob autotrof tersebut. Ini menjelaskan kenapa penghasilan formik pada bio-katod Cu-Sn lebih rendah. Namun, kadar penghasilan asid formik pada abiotik Cu-Sn tidak stabil antara hari ke-7 hingga ke-12, berlaku peningkatan yang drastik diikuti oleh pengurangan kadar penghasilan yang mendadak apabila kepekatan asid formik meningkat.

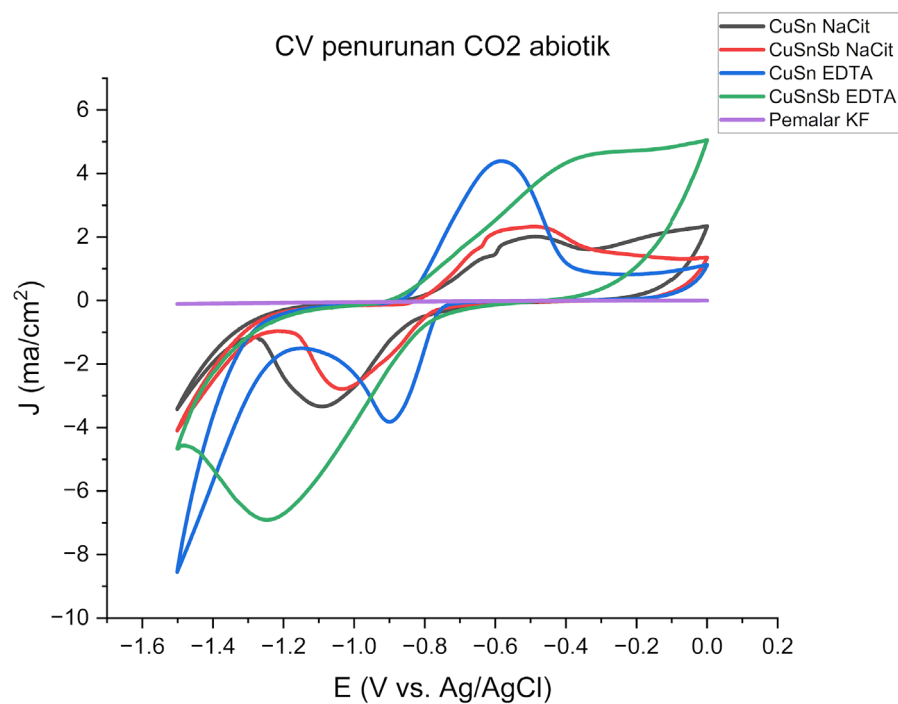
Sel abiotik juga menunjukkan ketinggalan dalam penghasilan produk, iaitu sehari untuk Cu-Sn abiotik dan 2 hari untuk KF abiotik sebelum terdapat asid formik kerana perlu melepasi halangan aktivasi yang tinggi untuk menghasilkan produk. Perkara ini berbeza dengan sel biotik yang menghasilkan produk pada hari pertama dengan bantuan mikrob yang menurunkan halangan aktivasi dan membuktikan kemampuan mikrob sebagai bio-pemangkin.

Penggunaan voltan -1.0 V dalam Rajah 13 pula menunjukkan pengurangan kadar penghasilan asid formik berbanding voltan yang lebih rendah. Hal ini berlaku kerana penggunaan voltan yang tinggi akan menggalakkan pembentukan produk rantaian yang tinggi seperti asetik, propionik dan butirik. Penghasilan formik yang berlaku adalah kerana ia perantara dalam susur galur jalan mekanisme pembentukan rantaian karbon yang lebih panjang. Justeru, semakin tinggi penggunaan voltan, pemilihan produk selain asid formik akan menjadi tinggi kerana semakin banyak tenaga akan digunakan untuk sintesis produk yang mempunyai tenaga yang lagi tinggi. Trend penurunan kadar penghasilan asid formik dapat

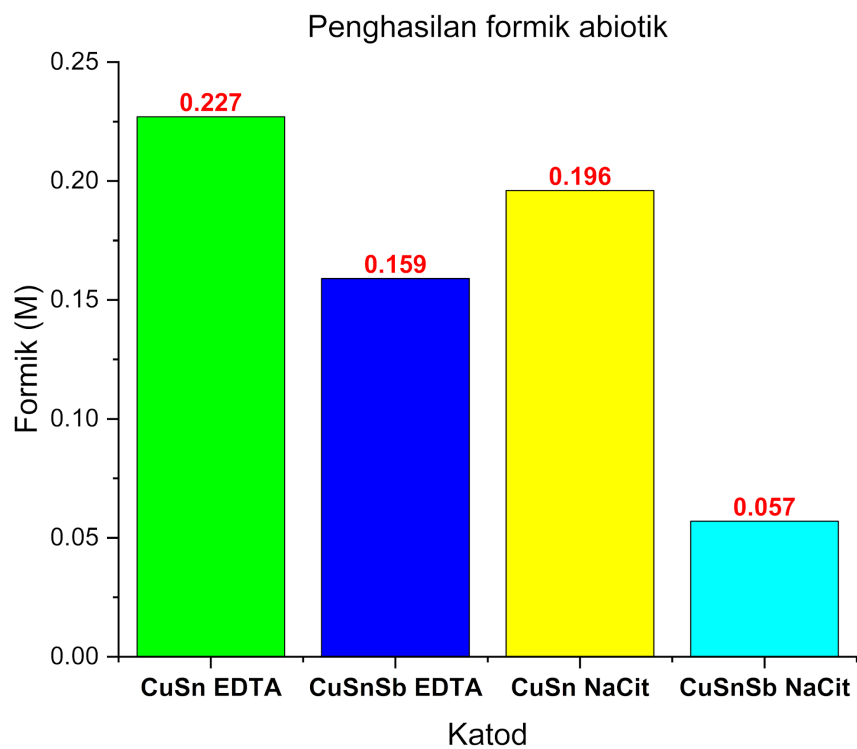
A (Coupled TwoTheta/Theta)



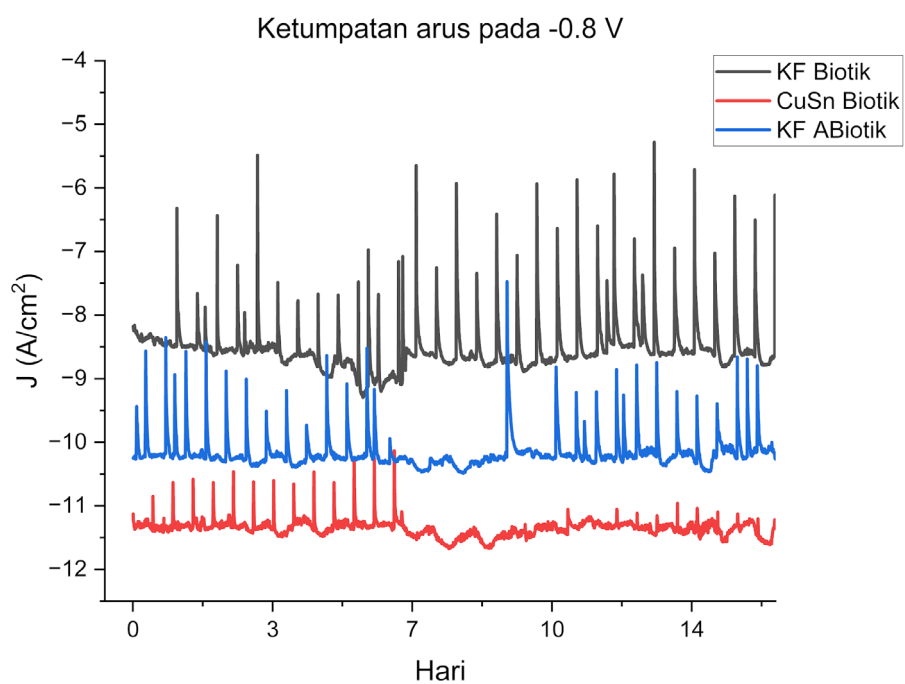
RAJAH 5. Profil XRD pada KF dengan berlainanan saduran, Cu-Sn EDTA (Hitam), Cu-Sn Nacit (Biru), Cu-Sn-Sb EDTA (Hijau), Cu-Sn-Sb Nacit (Merah)



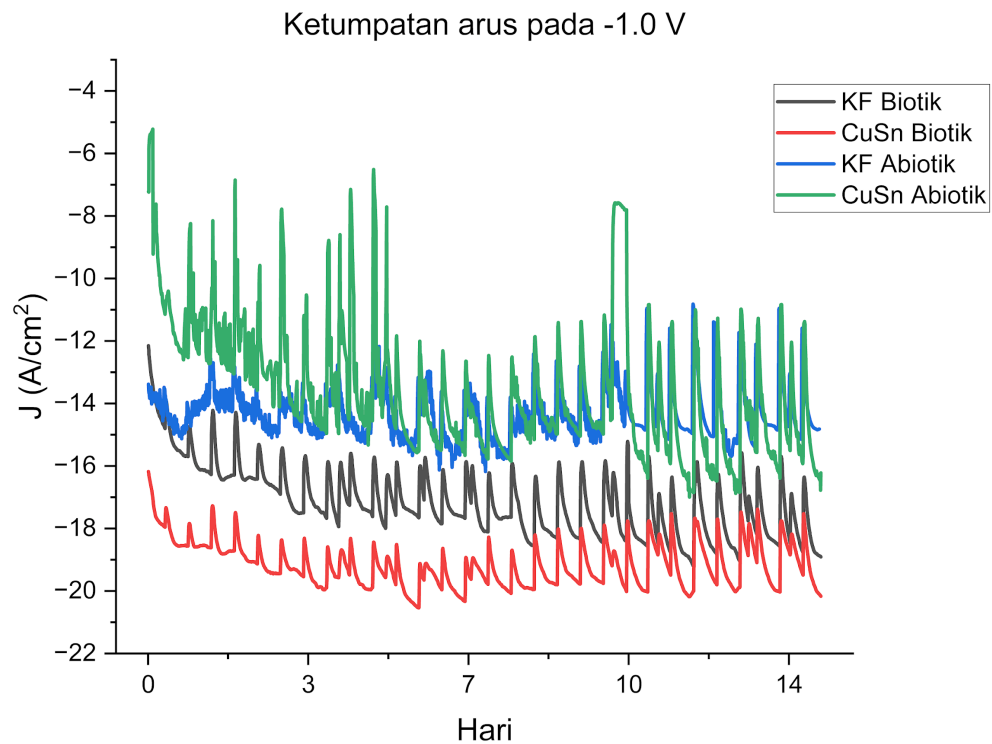
RAJAH 6. Profil CV penurunan CO₂ di dalam KHCO₃ 0.1M pada julat imbasan dari 0 V hingga -1.5 V



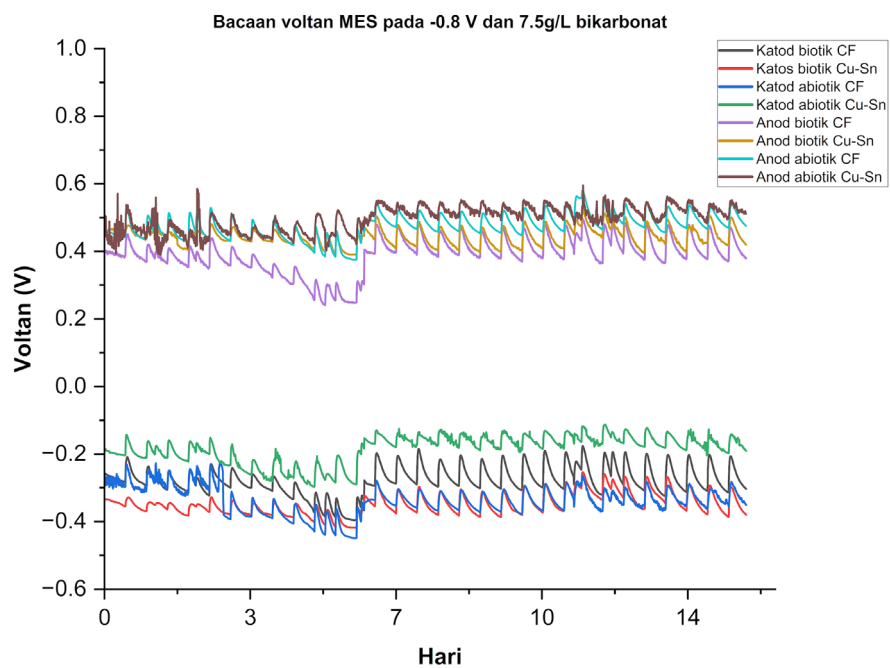
RAJAH 7. Analisis HPLC penghasilan formik secara abiotik



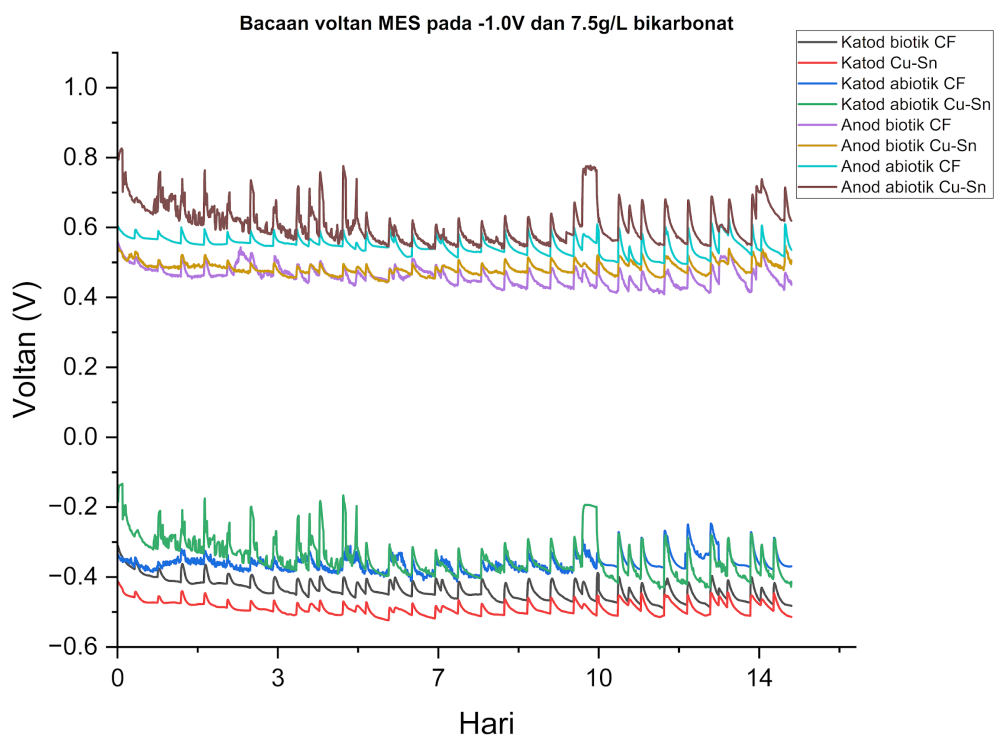
RAJAH 8. Rekod penghasilan arus dalam SME pada voltan -0.8 V



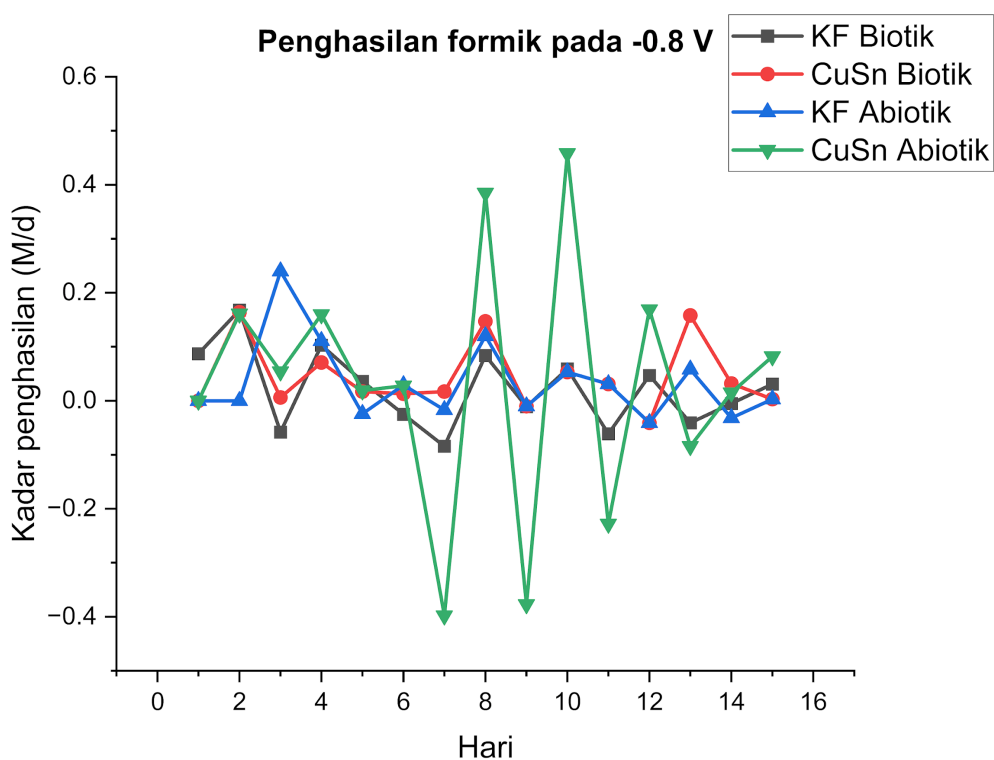
RAJAH 9. Rekod penghasilan arus dalam SME pada voltan -1.0 V



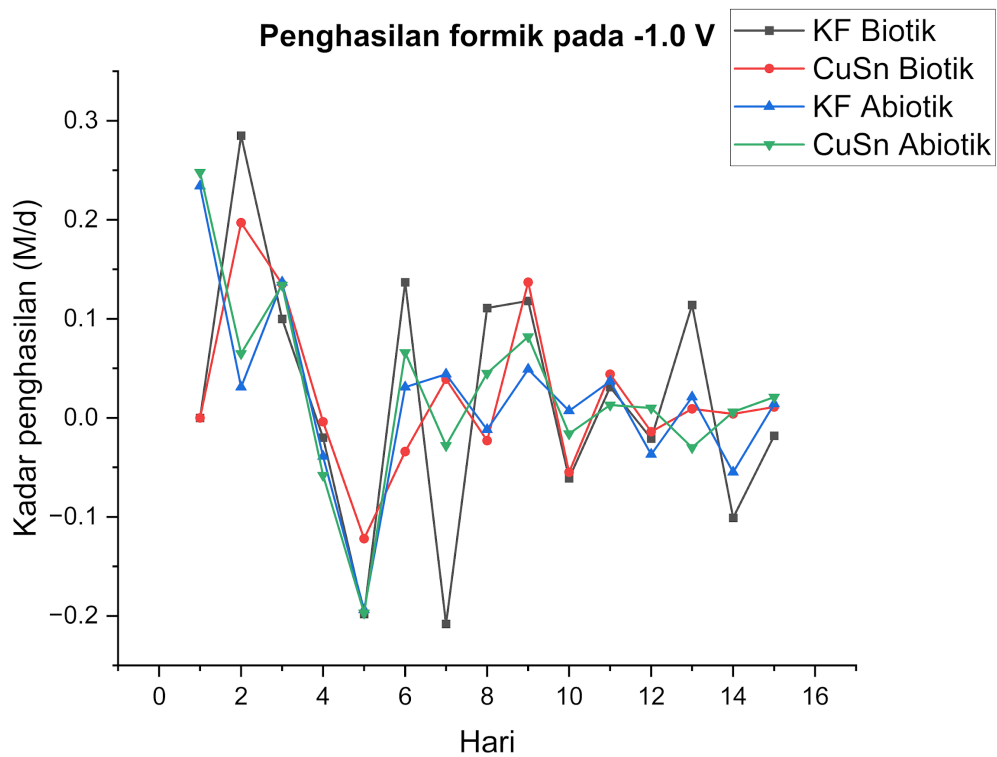
RAJAH 10. Pengoperasian SME pada voltan gunaan -0.8 V



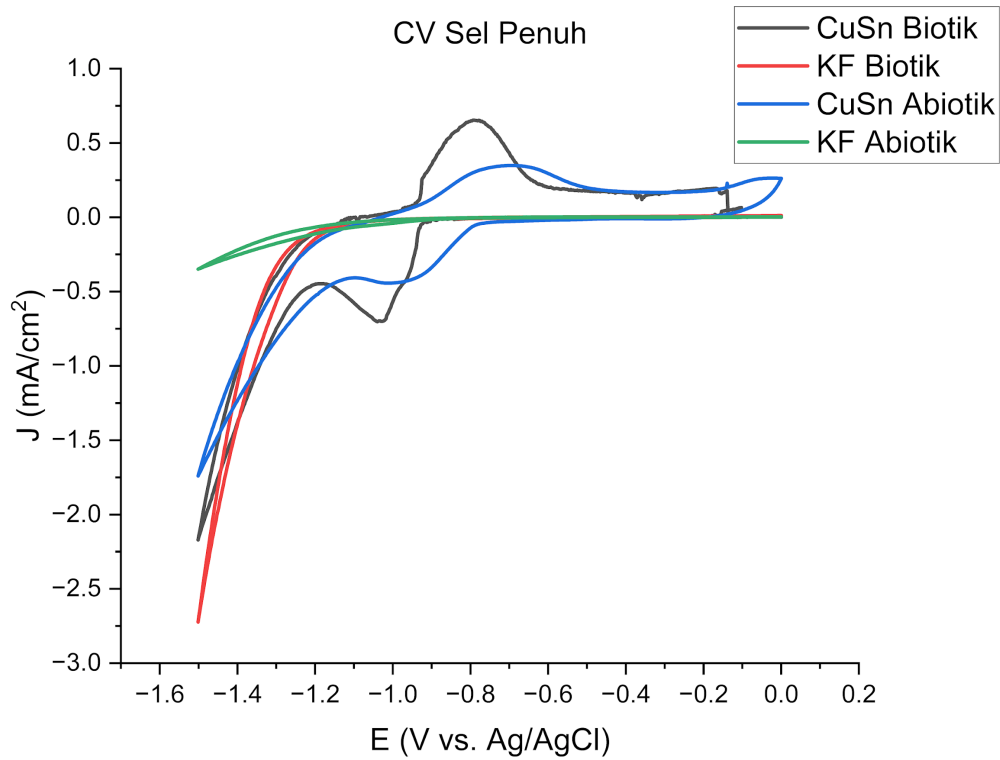
RAJAH 11. Pengoperasian SME pada voltan gunaan -1.0 V



RAJAH 12. Penghasilan formik pada voltan -0.8 V



RAJAH 13. Penghasilan formik pada voltan -1.0 V



RAJAH 14. Profil CV sel penuh bio-katod dalam elektrolit SME

dijelaskan oleh tindak balas pemanjangan rantai karbon dan asid formik turut bertindak sebagai penderma elektron untuk penghasilan sebatian seperti asetik, butirik dan butanol apabila voltan melebihi -1.0 V digunakan (Izadi et al. 2021). Analisis HPLC juga menunjukkan spektrum dan masa penahanan yang lebih jauh berbanding formik, menunjukkan pembentukan sebatian lain yang tidak dapat dikenal pasti.

Kehadiran mikrob di dalam SME menunjukkan penghasilan asid formik yang baik berbanding katod yang abiotik. Ini berpunca daripada berlaku sintesis formik yang berbeza secara serentak, iaitu secara biologi oleh mikrob dan elektrokimia oleh katod. Ini dapat menjelaskan penghasilan asid formik yang lebih tinggi. Oleh itu, penghasilan asid formik pada kadar pemilihan yang tinggi perlu pada voltan yang rendah dan aplikasi mikrob supaya interaksi secara sinergi dapat berlaku. Bacaan KF biotik menunjukkan yang tertinggi juga boleh disebabkan kerana tiada mikrob yang dikesan kerana aseptik. Berbeza dengan sel biotik, kehadiran mikrob dalam vial mungkin ada walaupun telah disaring menyebabkan asid.

Formik yang terhasil digunakan olehnya sebagai sumber makanan. Ini berlaku kerana sampel elektrolit dalam vial disimpan dalam penyejuk beku selepas diambil mungkin menyebabkan ada aktiviti mikrob sebelum dianalisis oleh HPLC. Justeru, langkah terbaik selepas mengambil sampel ialah dengan terus melakukan analisis HPLC untuk mengelakkan pengurangan asid formik.

KAJIAN SEL PENUH

CV sel penuh dilakukan pada SME selepas selesai uji kaji untuk mengukur secara kualitatif dan kuantitatif penurunan CO_2 menggunakan potensiostat dengan kehadiran mikrob. Berdasarkan Rajah 14, jelas kelihatan puncak penurunan yang tertinggi pada biotik Cu-Sn diikuti oleh abiotik Cu-Sn pada voltan -1.0 V. Gambaran ini jelas membuktikan proses penurunan CO_2 paling ketara berlaku pada voltan yang telah digunakan semasa operasi SME. Ia juga mengukuhkan hipotesis bahawa aloi Cu-Sn mampu melonjakkan proses penurunan CO_2 berdasarkan puncak penurunan yang tertinggi. Tambahan lagi, kehadiran mikrob juga menyumbang kepada lonjakan puncak katodik sekiranya dibandingkan dengan sel tanpa mikrob.

Seterusnya, kehadiran mikrob pada KF turut menunjukkan impak positif berbanding abiotik KF apabila menunjukkan ketumpatan arus katodik tertinggi, pada -2.72 V dan diikuti oleh bio-katod Cu-Sn pada -2.17 V. Ketumpatan arus juga mencatatkan ketinggian katodik yang terbaik dengan voltan katodik pada -2.17 V. Tiada aktiviti yang ketara pada abiotik KF kerana lekuk yang mendatar.

KESIMPULAN

Berdasarkan keputusan kajian yang telah dilakukan, penghasilan katod komposit berasaskan Cu-Sn menggunakan

EDTA sebagai agen pengkelat menghasilkan larutan yang paling stabil dan dibuktikan oleh analisis morfologi. Kehadiran antimoni dalam larutan penyaduran merencatkan proses penukleusan dan menghasilkan kristal yang rapuh dan amorfus. Kajian penurunan abiotik menunjukkan penurunan CO_2 paling ketara pada larutan EDTA berdasarkan puncak penurunan yang lebih tinggi berbanding larutan NaCit. Selain itu, operasi SME juga turut menunjukkan bio-katod Cu-Sn mampu menghasilkan voltan dan ketumpatan arus yang tertinggi kerana menggalakkan pembiakan mikrob dan meningkatkan aktiviti redoks. Walaupun begitu, analisis HPLC menunjukkan kadar penghasilan asid formik yang agak rendah berbanding katod abiotik, berkemungkinan disebabkan oleh mikrob yang aktif menggunakan sumber karbon tersebut sebagai makanan. Akhir sekali, analisis CV penuh juga turut menunjukkan bio-katod Cu-Sn menghasilkan puncak penurunan tertinggi.

PENGHARGAAN

Kami ingin menyatakan penghargaan kepada Kementerian Pengajian Tinggi dan Universiti Kebangsaan Malaysia atas bantuan kewangan yang diberikan melalui Skim Geran Penyelidikan Fundamental (FRGS/1/2024/TK09/UKM/03/1) dan Geran Universiti Penyelidikan (GUP-2023-004) untuk menyokong kajian ini. Juga, ribuan terima kasih kepada En. Mohd Asri Yusof, En. Mohd Fareeq Ahmad Fudzi dan Pn. Nik Samila Che Yusoff, baik secara langsung mahupun tidak langsung atas sokongan mereka dalam pelaksanaan kerja-kerja pemasangan peralatan elektrik, pembinaan sel uji kaji dan sokongan teknikal di makmal.

RUJUKAN

- Barbano, E.P., De Oliveira, G.M., De Carvalho, M.F. & Carlos, I. 2014. Copper–tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added. *Surface & Coatings Technology* 240: 14-22.
- Chen, Y., Chen, K., Fu, J., Yamaguchi, A., Li, H., Pan, H., Hu, J., Miyauchi, M. & Liu, M. 2020. Recent advances in the utilization of copper sulfide compounds for electrochemical CO_2 reduction. *Nano Materials Science* 2(3): 235-247.
- Das, S., Das, S., Das, I. & Ghangrekar, M. 2019. Application of bioelectrochemical systems for carbon dioxide sequestration and concomitant valuable recovery: A review. *Materials Science for Energy Technologies* 2(3): 687-696.
- Dessi, P., Rovira-Alsina, L., Sánchez, C., Dinesh, G.K., Tong, W., Chatterjee, P., Tedesco, M., Farràs, P., Hamelers, H.M. & Puig, S. 2021. Microbial electrosynthesis: Towards sustainable biorefineries for production of green chemicals from CO_2 emissions. *Biotechnology Advances* 46: 107675.

- Friedlingstein, P., Jones, M. W., O'Sullivan, M., Andrew, R. M., Hauck, J., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Sitch, S., Quéré, C. L., Bakker, D. C. E., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Anthoni, P., Barbero, L., Bastos, A., Bastrikov, V., Becker, M., . . . Zaehle, S. (2019). Global Carbon Budget 2019. *Earth System Science Data* 11(4): 1783–1838.
<https://doi.org/10.5194/essd-15-5301-2023>
- Grujičić, D. & Pešić, B. 2002. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta* 47(18): 2901-2912.
- Ibrahim, I., Salehmin, M.N.I., Balachandran, K., Me, M.F.H., Loh, K.S., Bakar, M.H.A., Jong, B.C. & Lim, S.S. 2023. Role of microbial electrosynthesis system in CO₂ capture and conversion: A recent advancement toward cathode development. *Frontiers in Microbiology* <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1192187>
- International Energy Agency (IEA). 2023. *CO₂ Emissions in 2022*. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>
- Izadi, P., Fontmorin, J.M., Virdis, B., Head, I.M. & Yu, E.H. 2021. The effect of the polarised cathode, formate and ethanol on chain elongation of acetate in microbial electrosynthesis. *Appl. Energy* 283: 116310.
- Krajaisri, P., Puranasiri, R., Chiyasak, P. & Rodchanarowan, A. 2022. Investigation of pulse current densities and temperatures on electrodeposition of tin-copper alloys. *Surface and Coatings Technology* 435: 128244.
- Qin, B., Wang, H. & Peng, F. 2017. Effect of the surface roughness of copper substrate on three-dimensional tin electrodes for electrochemical reduction of CO₂ into HCOOH. *Journal of CO₂ Utilization* 21: 219-223.
- Ragsdale, S.W. & Pierce, E. 2008. Acetogenesis and the Wood–Ljungdahl pathway of CO₂ fixation. *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics* 1784(12): 1873-1898.
- Rasul, S., Pugniant, A., Xiang, H., Fontmorin, J. & Yu, E.H. 2019. Low cost and efficient alloy electrocatalysts for CO₂ reduction to formate. *Journal of CO₂ Utilization* 32: 1-10.
- Salehizadeh, H., Yan, N. & Farnood, R. 2020. Recent advances in microbial CO₂ fixation and conversion to value-added products. *Chemical Engineering Journal* 390: 124584.
- Ślupska, M. & Ozga, P. 2014. Electrodeposition of Sn-Zn-Cu alloys from citrate solutions. *Electrochimica Acta* 141: 149-160.
- Tahir, K., Ali, A.S., Kim, J., Park, J., Lee, S., Kim, B., Lim, Y., Kim, G. & Lee, D.H. 2023. Enhanced biodegradation of perfluorooctanoic acid in a dual biocatalyzed microbial electrosynthesis system. *Chemosphere* 328: 138584.
- Thatikayala, D. & Min, B. 2021. Copper ferrite supported reduced graphene oxide as cathode materials to enhance microbial electrosynthesis of volatile fatty acids from CO₂. *Science of the Total Environment* 768: 144477.
- Valeeva, A.K. & Valeev, I.S. 2015. Electrodeposition of SnSbCu alloy on copper from an electrolyte with varied content of antimony chloride. *Russian Physics Journal* 58(6): 869-872.
- Walsh, F.C. & Low, C.T.J. 2016. A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys. *Surface & Coatings Technology* 304: 246-262.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: limss@ukm.edu.my