

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Energi merupakan salah satu kebutuhan pokok yang menopang peradaban manusia, sehingga pasokannya harus terjamin dan melimpah. Energi listrik memainkan peranan penting dalam pembangunan negara-negara industri di abad ke-21 (Poudyal *et al.*, 2019). Saat ini, sebagian besar sumber energi di dunia berasal dari bahan bakar fosil yang sewaktu-waktu akan habis. Kehabisan bahan bakar fosil menjadi tantangan yang harus dipecahkan untuk keberlangsungan kehidupan manusia yang lebih baik. Salah satu energi alternatif yang penting untuk dikembangkan adalah *fuel cell* atau sel bahan bakar. *Fuel cell* dianggap sebagai energi terbarukan (*renewable energy*) yang paling menjanjikan beberapa tahun terakhir karena memiliki sifat yang ramah lingkungan serta memiliki efisiensi yang tinggi untuk menggantikan bahan bakar fosil (Nursyafitri., 2021).

Fuel cell sebagai energi terbarukan bekerja berdasarkan pada prinsip-prinsip elektrokimia (Peng *et al.*, 2020). Proses elektrokimia pada *fuel cell* dihasilkan dari reduksi-oksidasi gas hidrogen yang akan menentukan tingkat efisiensi listrik yang dihasilkan (Uzun *et al.*, 2021). Keuntungan lain dari *fuel cell* yang paling menonjol yakni suhu pembakaran sekitar 550 °C, tingkat efisien energi yang dihasilkan hingga 60-80%. Energi *fuel cell* lebih efisien dibandingkan energi lainnya (Wibowo *et al.*, 2019).

Klasifikasi *fuel cell* didasarkan oleh beberapa parameter, yaitu suhu operasi, kondisi tekanan, struktur *fuel cell*, jenis membran, ion yang ditukarkan, dan jenis reaktan. Klasifikasi pada umumnya hanya didasarkan pada jenis elektrolit, karena elektrolit menentukan suhu operasi sel dan jenis konduksi ionik. Di antara berbagai jenis *fuel cell*, *Proton Exchange Membrane* (PEM) menunjukkan potensi yang kuat untuk diaplikasikan karena memiliki suhu operasi yang rendah dan strukturnya kuat (Gao *et al.*, 2017) (Kamarudin *et al.*, 2016).

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) merupakan membran polimer padat yang dikenal sebagai membran pertukaran proton. Membran

memiliki peran utama untuk transportasi proton dari anoda ke katoda, impermeabel terhadap gas, dan isolasi listrik (Branco *et al.*, 2020). Reaksi elektrokimia pada PEMFC melibatkan perpindahan muatan dari satu elektroda ke elektroda yang lain disertai dengan perpindahan elektron. Reaktan hidrogen dan oksigen mengarah ke elektroda anoda dan katoda melalui saluran difusi gas yang bertugas untuk transportasi homogen reaktan gas di lapisan difusi gas masing-masing. Reaktan menembus lapisan difusi gas untuk mencapai lapisan katalis pada kedua elektroda, ion hidrogen bergerak melalui elektrolit primer (membran), dari anoda ke katoda, sedangkan elektron yang dibebaskan pada lapisan katalis dari anoda bergerak melalui lapisan difusi gas ke pelat bipolar (Ince *et al.*, 2018).

Keuntungan dari penggunaan PEMFC yaitu tidak menghasilkan polutan, suhu pengoperasian lebih rendah, aplikasinya beragam, karakteristiknya terdiri dari berbagai jenis *fuel cell* (Dicks *et al.*, 2018). Membran komposit dalam PEMFC menunjukkan konduktivitas yang proton tinggi, stabilitas elektrokimia, hidrolitik dan termal yang baik, kapasitas penukar ion yang tinggi, permeabilitas rendah, serta biayanya juga rendah (Teoh *et al.*, 2018).

Membran standar yang digunakan di seluruh aplikasi *fuel cell* adalah Nafion®. Nafion terbuat dari polimer sintesis, membran ionomer tersulfonasi perfluoroalkil. Nafion memiliki potensi yang baik untuk menghantarkan H⁺ dari anoda ke katoda dan menahan elektron di anoda. Nafion sering digunakan dibandingkan dengan PEM lainnya, karena memiliki konduktivitas proton yang tinggi 0,086 S/cm, stabilitas tinggi, namun masih dibatasi oleh permeabilitas metanol yang tinggi sehingga selektivitasnya rendah yaitu $4,6 \times 10^{-8}$ cm²/s pada 50% (rasio proton terhadap konduktivitas permeabilitas metanol), tetapi Nafion dapat rusak pada suhu lebih dari 100°C dan tidak dapat terdegradasi (Zakaria *et al.*, 2016) dan (Shaari *et al.*, 2018). Nafion juga memiliki kemampuan dalam penyerapan air (*water uptake*) yaitu sebesar 3,04 g/g. Membran Nafion sangat permeabilitas terhadap *fuel cell* dengan nilai sebesar 1.37×10^{-6} cm²/s (Zakaria *et al.*, 2019), Mahalnya biaya produksi membran Nafion dapat mempertimbangkan komersialisasi produk *fuel cell*, maka dari itu pengembangan membran alternatif yang dapat menggantikan membran konvensional penting untuk dilakukan (Zhao

et al., 2017). Membran Nafion dalam reaksi elektrokimia proses pengelolaan air terjadi pada lapisan katalis yang akan menyebabkan mekanisme kinerja dan degradasi membran pada sel bahan bakar yang berbeda (Okonkwo *et al.*, 2021). Membran Nafion memiliki sifat meningkatkan konsentrasi metanol, oleh karena itu, ketika polimer dicampur dengan Nafion harus memiliki kompatibilitas yang unggul dan permeabilitas metanol yang rendah terhadap metanol (Ru *et al.*, 2019).

Banyak upaya untuk menemukan bahan baru yang cocok sebagai polimer membran elektrolit yang berfungsi untuk menggantikan Nafion dengan sifat ramah lingkungan, biaya murah, dan permeabilitas metanol rendah tampaknya karakteristik yang paling dibutuhkan untuk memperbaiki kekurangan Nafion (Shaari *et al.*, 2017). Baru-baru ini, polimer hidrofilik diteliti sebagai bahan membran yang paling cocok untuk aplikasi *fuel cell* karena memiliki afinitas yang kuat terhadap molekul air, sehingga dapat membantu transfer proton secara efisien dari satu sisi ke sisi lain. Di antara polimer hidrofilik, natrium alginat (Na-Alg) adalah bahan membran serbaguna yang banyak digunakan untuk berbagai aplikasi, hal ini disebabkan adanya gugus asam alginat dalam natrium alginat. Alginat merupakan suatu heteropolimer yang mengandung gugus asam manuronat dan asam guluronat, yang banyak terdapat pada rumput laut. Sayangnya, hidrofilisitas natrium alginat yang tinggi karena adanya gugus karboksil dan hidroksil menyebabkan tingkat penyerapan air yang sangat tinggi. Memahami hal ini, beberapa peneliti memodifikasi membran natrium alginat untuk meningkatkan kinerjanya melalui metode *blending*, *grafting*, dan *crosslinking* (Munavalli *et al.*, 2018).

Membran berbasis natrium alginat terkuartenerisasi yang dicampur dengan polivinil alkohol (PVA) dan *crosslinker* berupa glutaraldehid mampu meningkatkan konduktivitas proton dan kapasitas pertukaran ion membran masing-masing dari $0,74 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ menjadi $2,21 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ dan $0,25 \text{ meq g}^{-1}$ menjadi $0,82 \text{ meq g}^{-1}$ (Zakaria *et al.*, 2020). Membran polimer alginat menggunakan *filler* TiO_2 25% memiliki konduktivitas proton sebesar $17,3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu 30°C , akan tetapi, kekuatan mekaniknya masih harus ditingkatkan (Shaari *et al.*, 2019). Keunggulan polimer natrium alginat yaitu

biaya rendah, berlimpah dan ramah lingkungan. Polimer natrium alginat (Na-Alg) memiliki beberapa kelemahan seperti kelebihan hidrofilisitas, stabilitas mekanik yang rendah dan konduktivitas proton yang rendah (Cabello *et al.*, 2018).

Shaari *et al.*, pada tahun 2018 menggunakan natrium alginat (Na-Alg) sebagai PEMFC dengan konduktivitas proton yang lebih rendah dari Nafion yaitu $9,8 \text{ mS cm}^{-1}$. Hal ini disebabkan tidak adanya jalur transfer dan kemampuan konduksi polimer yang lemah. Membran berbasis natrium alginat terkuartenerisasi yang dicampur dengan polivinil alkohol (PVA) dan *crosslinker* berupa glutaraldehid mampu meningkatkan konduktivitas proton dan kapasitas pertukaran ion membran masing-masing dari $0,74 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ menjadi $2,21 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ dan $0,25 \text{ meq g}^{-1}$ menjadi $0,82 \text{ meq g}^{-1}$ (Zakaria *et al.*, 2020). Membran polimer natrium alginat menggunakan *filler* TiO_2 25% memiliki konduktivitas proton sebesar $17,3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu 30°C . Akan tetapi, kekuatan mekaniknya masih harus ditingkatkan (Shaari *et al.*, 2019).

Shaari *et al.*, pada tahun 2018 juga membuat membran komposit natrium alginat (Na-alg) dengan *filler* anorganik berupa grafena oksida (GO) dengan konsentrasi 0,02-0,2 wt% sebagai solusi untuk masalah pada permeabilitas metanol yang tinggi pada membran Nafion. Daya tarik elektrostatik yang kuat dari polimer natrium alginat meningkatkan stabilitas mekanik dan mengoptimalkan penyerapan sehingga menghambat *crossover* metanol dalam membran. Sifat kinerja optimum ditunjukkan oleh membran Na-Alg/GO yang mengandung 0,2% GO. Membran tersebut memberikan konduktivitas proton sebesar $13,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, selektivitas yang tinggi sebesar $(5,0907 \times 10^4 \text{ Ss cm}^{-3})$, dan permeabilitas metanol sebesar $1,535 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pada 25°C . Nilai ini jauh lebih rendah dibawah Nafion ($25,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) pada 25°C . Sifat mekanik polimer natrium alginat juga meningkat dengan penambahan GO.

Membran elektrolit polimer non-Nafion dengan permeabilitas metanol rendah dan konduktivitas proton tinggi berdasarkan polimer natrium alginat (Na-Alg) diperlakukan sebagai matriks dan GO sebagai *filler* anorganik (0,02-0,2 w/w). Daya tarik elektrostatik yang kuat dari polimer natrium alginat (Na-Alg) meningkatkan stabilitas mekanik, mengoptimalkan penyerapan air agar

menghambat persilangan metanol dalam membran. Sifat kinerja optimum ditunjukkan oleh membran Na-Alg/GO yang mengandung 0,2% GO yang memberikan konduktivitas proton sebesar $13,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, selektivitas yang tinggi sebesar ($5,0907 \times 10^4 \text{ Ss cm}^{-3}$), dan permeabilitas metanol $1,535 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pada 25°C , jauh lebih rendah dibawah Nafion ($25,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) pada 25°C . Sifat mekanik polimer dari natrium alginat (Na-Alg) dalam hal kekuatan tarik dan perpanjangan dapat ditingkatkan dengan menambahkan GO (Lan *et al.*, 2018).

Natrium alginat memiliki kemampuan untuk membentuk ikatan hidrogen, yang menjadikannya menarik bekerja dengan grafena oksida (GO). GO merupakan salah satu turunan penting dari *graphene* yang mengandung oksigen baik berupa epoksida, karbonil, karboksil dan gugus hidroksil dengan luas permukaan tinggi dan struktur berlapis (Aydogdu *et al.*, 2018). GO memiliki gugus fungsi kaya oksigen yang dapat bereaksi dengan berbagai polimer untuk membentuk nanokomposit. GO dapat bereaksi dengan polimer hidrofobik melalui ikatan π - π yang dipengaruhi oleh sifat hidrofobiknya (Hidayat *et al.*, 2018).

Karim *et al.*, pada tahun 2016 memberikan gambaran bahwa GO berpotensi meningkatkan konduktivitas membran hampir $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ lebih tinggi dari grafit oksida curah yang hanya $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Dalam proses elektrokimia, membran GO bertindak sebagai pemisah yang telah digunakan oleh polimer ionik komersial seperti Nafion selama lebih dari empat dekade. GO digunakan sebagai aditif pada anoda untuk memodifikasi sifat-sifat sel elektrokimia bahan bakar polimer (PEMFC) berbasis Nafion (Iwan *et al.*, 2017). GO dapat bertindak sebagai lapisan yang selektif karena kualitasnya yang unik dari luas permukaan yang besar sebesar $736,6 \text{ m}^2/\text{g}$, bersifat hidrofilik, stabilitas kimia atau fisik yang baik, impermeabilitas terhadap gas dan penyerapan air serta konduktivitas ionik yang tinggi. GO akan memberikan konduktivitas ionik yang baik karena adanya gugus fungsi oksigenik seperti gugus hidroksil, karboksilat, dan epoksi di daerah hidrofilik yang mengelilingi (Shi *et al.*, 2019). Konduktivitas proton sebesar 0.0011 S/cm pada suhu 70°C , dan densitas daya sebesar $33,8 \text{ mW/cm}^2$ (Zunita *et al.*, 2018). Ugur Nigiz, pada tahun 2020 membuktikan penambahan GO kedalam natrium alginat mampu meningkatkan stabilitas termal membran, serta kinerja

pemisahan membran. Penambahan GO jika tidak dimodifikasi akan menyebabkan sifat yang buruk seperti kerapuhan dan ketidakstabilan termal, tetapi bisa diatasi dengan menggunakan penambahan plasticizer dengan material yang lain (Lawal *et al.*, 2021).

Penambahan *plasticizer* dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas dan derajat *swelling*. Fleksibilitas alginat dapat ditingkatkan dengan penambahan *plasticizer*, seperti gliserol, sorbitol, atau propilen glikol. *Plasticizer* mampu menurunkan suhu transisi, kekerasan viskositas, muatan elektrostatik, *Modulus Young*, dan meningkatkan fleksibilitas polimer (Shaari *et al.*, 2018) dan (Shah *et al.*, 2016). Hasil penelitian Esmaeili *et al.*, pada tahun 2017 menunjukkan bahwa penggunaan sorbitol sebagai *plasticizer* memiliki nilai tarik yang kuat dan elongasi yang lebih besar dibandingkan dengan penggunaan gliserol.

Berdasarkan latar belakang di atas penelitian ini akan mengkompositkan membran natrium alginat-GO dengan variasi konsentrasi penambahan GO yang berbeda-beda (0; 0,5; 1; 1,5; dan 2% w/w). Membran berbasis polimer alami dari natrium alginat sebagai bahan utama dan GO sebagai *filler* dengan *plasticizer* sorbitol serta CaCl_2 yang digunakan sebagai *crosslinker agent*. Dalam penelitian ini, grafit akan disintesis menjadi GO melalui proses oksidasi kuat dengan menggunakan metode *Hummer*. Struktur GO hasil sintesis dikarakterisasi *raw material* dengan menggunakan FTIR dan XRD. Membran komposit natrium alginat-GO dilakukan uji morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan analisa gugus fungsi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Uji mekanik dilakukan dengan uji tarik menggunakan Autograph dan uji *swelling* serta uji kinerja membran dilakukan dengan uji konduktivitas proton menggunakan metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), uji kapasitas penukar ion (KPI) dengan titrasi asam-basa, dan uji permeabilitas metanol dengan alat *dead-end*.

1.2 Rumusan Penelitian

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka dapat diambil persoalan sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi grafena oksida (GO) terhadap sifat mekanik membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg)-GO sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).
2. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi grafena oksida (GO) terhadap kinerja membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg)-GO sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).
3. Bagaimana efisiensi membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg)-GO dibandingkan dengan Nafion produk komersil sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi grafena oksida (GO) terhadap sifat mekanik membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg)-GO sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).
2. Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi grafena oksida (GO) terhadap kinerja membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg)-GO sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).
3. Mengetahui efisiensi membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg)-GO dibandingkan dengan Nafion produk komersil sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini sangat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi khususnya di bidang kimia. Penelitian tentang pembuatan membran komposit natrium alginat-grafena oksida (Na Alg-GO) ini dapat mendukung penggunaan polimer alam ramah lingkungan, mudah didapatkan dan terjangkau sebagai bahan pembuatan PEMFC dan sebagai pengganti membran Nafion. Selain

itu, keuntungan lainnya adalah mengurangi ketergantungan penggunaan membran Nafion sebagai PEMFC yang merupakan produk luar negeri melalui pemanfaatan sumber daya alam di Indonesia.