

## BAB I PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Energi sangat dibutuhkan dalam kehidupan sehari - hari. Kebutuhan energi yang semakin meningkat disebabkan oleh beberapa faktor di antaranya peningkatan jumlah penduduk dan pertumbuhan ekonomi. Peningkatan konsumsi energi, penurunan pasokan bahan bakar fosil, dan kekhawatiran tentang dampak bahan bakar fosil terhadap kesehatan manusia merupakan tantangan utama terhadap kebutuhan energi yang besar. Selama 100 tahun terakhir, suhu rata-rata dunia telah meningkat hampir  $0,8^{\circ}\text{C}$ , hal ini dapat menjadi masalah lingkungan paling kritis di zaman sekarang meskipun ada banyak faktor yang berbeda. Kekhawatiran terbesar adalah emisi gas rumah kaca akibat aktivitas manusia yang berhubungan dengan produksi dan penggunaan energi (Gagliardi *et al.*, 2020; Sazali *et al.*, 2020).

Seluruh belahan dunia berupaya mengurangi penggunaan energi berbahan bakar fosil dan menawarkan sumber-sumber alternatif (Gagliardi *et al.*, 2020). Oleh karena itu, metode pembatasan terhadap penggunaan energi diterapkan untuk menyelesaikan masalah yang semakin meningkat. Selain teknik penyimpanan energi, teknologi dari *fuel cell* merupakan salah satu teknologi terkini yang memberikan solusi cepat atas permasalahan di atas.

*Fuel cell* mengubah oksidan dan gas hidrogen menjadi energi listrik DC (*Direct Current*) dengan uap air sebagai produk sampingnya (Sazali *et al.*, 2020). *Fuel cell* dikenal sebagai pengubah elektrokimia yang efektif, teknologi pembangkit listrik ramah lingkungan, dan alternatif teknologi pengganti bahan bakar fosil. *Fuel cell* memiliki potensi dalam berbagai aplikasi, seperti daya portabel, pembangkit listrik stasioner, penggerak kendaraan, dan pembangkit listrik besar. Beberapa faktor yang mempengaruhi klasifikasi dari *fuel cell* meliputi

kondisi operasional (tekanan, kelembaban, dan suhu), komponen *fuel cell* (sistem dan skala aplikasi), jenis elektrolit polimer *fuel cell* (Salleh *et al.*, 2017; Ajanovic dan Haas, 2018; Hames *et al.*, 2018)

*Fuel cell* dan elektroliser adalah sistem konversi energi yang mengubah energi secara elektrokimia dari kimia (disimpan dalam bahan bakar) menjadi listrik (dan sebaliknya) tanpa menggunakan proses pembakaran jika dibandingkan dengan metode pembangkit energi berbasis pembakaran yang ada. Teknologi ini memberikan efisiensi dan kinerja yang lebih tinggi. *Fuel cell* adalah teknologi yang bermanfaat bagi lingkungan memiliki potensi nol emisi. Selanjutnya, siklus karbon dioksida akan menghasilkan nol emisi apabila bahan bakar gas yang digunakan dalam teknologi *fuel cell* diperoleh dari proses gasifikasi. Proses gasifikasi merupakan proses termokimia yang mengubah biomassa menjadi bahan bakar gas (Gagliardi *et al.*, 2020).

Adapun beberapa kelebihan *fuel cell*, yaitu memberikan energi listrik pada kendaraan tanpa emisi dibandingkan dengan kendaraan bertenaga baterai. *Fuel cell* menawarkan pengisian bahan bakar yang cepat dan penyimpanan bahan bakar yang cukup untuk aplikasi jarak jauh. *Fuel cell* memberikan alternatif pembangkit listrik yang lebih bersih, ramah dan efisien dari pada pembakaran bahan bakar fosil (Gittleman *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2017).

Hidrogen merupakan bahan bakar yang paling umum digunakan dalam sistem *fuel cell* karena hidrogen memiliki densitas arus yang tinggi dari semua jenis bahan bakar (Mohammed *et al.*, 2019). Hidrogen adalah sumber energi terbarukan yang dapat dihasilkan dari air dan diubah kembali menjadi air sehingga produk yang dihasilkan oleh *fuel cell* hanyalah air. Namun, penggunaan hidrogen dalam sistem *fuel cell* ini memiliki banyak kekurangan diantaranya biaya yang mahal dan kesulitan dalam produksi, pendistribusian, serta penyimpanan hidrogen. Metode penyimpanan hidrogen masih dianalisa lebih lanjut oleh para peneliti. Selain itu, biaya yang mahal merupakan hambatan utama untuk implementasi *fuel cell* (Sürer *et al.*, 2018). *Fuel cell* diklasifikasikan berdasarkan jenis elektrolitnya menjadi 5

jenis : AFC, MCFC, SOFC, PAFC, dan PEMFC. Salah satu tipe *fuel cell* berdasarkan jenis elektrolit yang paling banyak dikembangkan yaitu *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) karena dapat menjadi energi alternatif yang ramah lingkungan di masa mendatang.

PEMFC diyakini sebagai sumber daya alternatif yang paling cocok karena produksi polutannya yang rendah hingga nol, suhu operasi yang rendah, *start-up* yang cepat, dan densitas daya yang tinggi meskipun teknologi PEMFC mengalami kemajuan yang besar. Namun, komersialisasi PEMFC mengalami hambatan karena biaya bahan yang tinggi (platinum dalam katalis, polimer dalam membran) dan masalah daya tahan. PEMFC menggunakan membran elektrolit yang tipis dan terlihat sangat mirip dengan bungkus plastik. Bahan membran elektrolit PEMFC yang paling umum adalah Nafion<sup>TM</sup>. Perusahaan DuPont memproduksi membran penukar kation yang dikenal sebagai Nafion® pada pertengahan 1960 dengan rantai utama dari politetrafluoroetilena, kemudian rantai samping tersuspensi oleh vinil eter perfluorinasi (Sazali *et al.*, 2020; Lim *et al.*, 2020; O'Hayre, 2017).

Sigwadi *et al.*, pada tahun 2019, menggunakan komposit Nafion-zirconia sebagai PEM dalam *fuel cell*. Nafion 117 menghasilkan konduktivitas proton sebesar 0.113 S/cm, *swelling* air sebesar 8.8%, *water uptake* sebesar 30%, dan kapasitas penukar ion sebesar 0,93 meq/gram serta permeabilitas methanol sebesar 0 cm<sup>2</sup>/s.

Meskipun demikian, membran Nafion memiliki kelemahan, seperti biaya produksi yang tinggi, tidak ramah lingkungan, dan pertukaran hidrogen dari anoda ke katoda yang mengurangi efisiensi *fuel cell* dan *open circuit voltage* (OCV) pada *fuel cell*. Nafion juga menghambat operasi PEMFC yang terjadi pada suhu rendah (di bawah 80°C) karena memerlukan hidrasi dan pelembapan gas terus menerus untuk mempertahankan konduktivitas proton yang tinggi. Kelemahan membran Nafion ini telah mendorong para peneliti untuk mempelajari dan memproduksi bahan PEM baru yang ramah lingkungan dan ekonomis dari sumber terbarukan,

dengan peningkatan stabilitas kimia dan termal, daya serap air, dan sifat mekanik, yang berpotensi menggantikan polimer sintetik (Rosli *et al.*, 2020).

Beberapa penelitian tentang membran PEMFC berbasis polisakarida telah digunakan sebagai alternatif yang lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan membran Nafion. Penggunaan polisakarida tidak hanya dapat menggantikan polimer sintetik dan membantu mengurangi masalah lingkungan, tetapi juga dapat menurunkan biaya produksi perangkat sumber daya energi terbarukan secara keseluruhan (Teo *et al.*, 2021). Terdapat empat polisakarida utama sebagai membran elektrolit polimer yaitu : selulosa, kitin, pati, dan agar, serta turunannya. Salah satu polisakarida yang bernilai ekonomis dan ramah lingkungan adalah kitosan.

Polimer alam seperti kitosan yang kelimpahannya terdapat di lingkungan memiliki cukup potensi dalam aplikasi *fuel cell*. Kitosan adalah polisakarida linier yang terdiri dari  $\beta(1-4)$ -glukosamin yang terdistribusi secara acak (unit deasetilasi) dan N-asetil-D-glukosamin (unit asetilasi), yang diproduksi oleh deasetilasi kitin. Kitosan murni memiliki sifat afinitas terhadap air yang tinggi karena terdapat tiga gugus fungsi polar yang berbeda. Membran kitosan yang terhidrasi memiliki konduktivitas proton sebesar  $10^{-4}$  S/cm. Hal ini disebabkan adanya ion-ion OH<sup>-</sup> yang bergerak bebas dapat memberikan arus ionik dan daya serap air yang tinggi (Prokhorov *et al.*, 2016; Rosli *et al.*, 2020).

Membran berbasis kitosan untuk aplikasi *fuel cell* telah dikembangkan dengan menggunakan metode yang beragam untuk meningkatkan kinerja dari kitosan murni. Kitosan murni memiliki konduktivitas proton sebesar  $1.56 \times 10^{-3}$  S/cm, kekuatan tarik sebesar 19.28 MPa, dan *break elongation* sebesar 40.7%. Kitosan dapat didoping dengan bahan pengisi (*fillers*) anorganik (garam cesium fosfat, asam silikat, yang didukung oleh silika, atau kalsium oksida) dan juga dapat dilakukan modifikasi secara kimia (sulfonasi, fosforilasi, kuaternisasi, dan ikatan silang (*chemical cross-linking*)) (Bocchetta, 2020).

Vijakumar & Khastgir pada tahun 2018, menggunakan material nanokomposit kitosan (CS), kemudian dikompositkan dengan *filler* anorganik yaitu polianilin/silika dioksida (PAni/SiO<sub>2</sub>) dan dilakukan *cross-linked* dengan reagen asam sulfat. Membran nanokomposit ini dapat digunakan sebagai PEM yang ramah lingkungan. Membran yang mengandung 3%w/w PAni/SiO<sub>2</sub> dalam kitosan (CS-PAni/SiO<sub>2</sub>-3%w/w) menunjukkan konduktivitas proton yang tinggi pada suhu 80°C sebesar  $8.39 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ , kapasitas penukar ion sebesar 0.52 mmol/g, kekuatan tarik sebesar 74.6 MPa, serta *break elongation* sebesar 13.5%. Selain itu, permeabilitas metanol dari membran nanokomposit CS-PAni/SiO<sub>2</sub> berkurang secara signifikan sebesar  $10^{-8}$ – $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  karena adanya penambahan PAni/SiO<sub>2</sub>. Selain polianilin dan SiO<sub>2</sub> sebagai *filler* anorganik yang dapat meningkatkan kinerja PEM, oksida grafena (GO) merupakan salah satu *filler* anorganik yang paling diminati dalam PEMFC.

Oksida grafena (GO) adalah turunan kimia dari *graphene* yang mengandung gugus fungsi seperti karboksil, gugus epoksi, karbonil dan hidroksil. GO bersifat hidrofilik, karena gugus fungsi yang mengandung oksigen dalam *nanosheet* GO. Ketika dibuat sebagai PEM, GO dapat bertindak sebagai lapisan yang selektif karena kualitasnya yang unik dari luas permukaan yang besar, kompatibilitas yang kuat dengan kitosan, konduktivitas proton sebesar 0.0011 S/cm pada suhu 70°C, dan densitas daya sebesar 33,8 mW/cm<sup>2</sup>. (Zunita *et al.*, 2018).

Fang *et al.*, pada tahun 2021, menggunakan Nafion-*graphene nanoplates* tersulfonasi (sGNP) sebagai PEM dalam *fuel cell*. Nafion/sGNP-0 %w/w menghasilkan konduktivitas proton sebesar 0.1 S/cm pada suhu 80°C, derajat *swelling* air sebesar 37.1%, *water uptake* sebesar 43.1%, dan kekuatan tarik sebesar 11 MPa. Selanjutnya, Nafion diberi penambahan sGNP-0.5 %w/w dan konduktivitas proton meningkat sebesar 0.12 S/cm pada suhu 80°C, derajat *swelling* air sebesar 35.4%, *water uptake* sebesar 42.2%, dan kekuatan tarik sebesar 17 MPa.

Shaari & Kamarudin pada tahun 2017 menggunakan material GO tersulfonasi sebagai *filler* pada biopolimer sodium alginat. GO dapat menurunkan separuh dari kelarutan polimer sodium alginat murni dalam air. Komposit sodium alginat/GO tersulfonasi-5%w/w menghasilkan *water uptake* terendah sebesar 90% dibandingkan dengan *water uptake* dari sodium alginat murni yakni sebesar 180%. Uji *water uptake* merupakan parameter penting bahwa membran tersebut dapat bekerja dengan optimal dalam aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC).

Purnama *et al.*, pada tahun 2020 menggunakan kitosan-polieter-eter keton tersulfonasi (sPEEK) sebagai DMFC yang menghasilkan kapasitas penukar ion sebesar 0.5625 meq/g, derajat *swelling* sebesar 20.75%, dan *water uptake* sebesar 33.34%. Komposit sPEEK-Kitosan sebagai variabel terikat dan penambahan larutan oksida grafena dengan variasi 0, 1, 3, 6, dan 9%b/w sebagai variabel bebas. Penambahan GO sebagai bahan *nanofiller* dapat meningkatkan kinerja membran meliputi nilai *water uptake* berada pada kisaran 8,82-33,34%, derajat *swelling* pada kisaran 5,55-20,75%, dan kapasitas penukar ion 0,1875-0,2714 meq/g.

Ranjani *et al.*, pada tahun 2019 menggunakan nanokomposit kitosan/GO tersulfonasi/silika untuk aplikasi DMFC. Pengujian dilakukan dengan variasi 1,5%w/w GO sebanyak  $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  ditambah larutan CS 2%w/w pada suhu  $80^{\circ}\text{C}$ . CS/GO menghasilkan *water uptake* sebesar 37,4%, kapasitas penukar ion (KPI) sebesar 0.24 mmol/g, konduktivitas proton sebesar 0.046 S/cm, dan permeabilitas metanol sebesar  $6.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Penambahan oksida grafena dapat meningkatkan nilai konduktivitas proton jika dibandingkan dengan nilai konduktivitas proton kitosan yaitu sebesar 0.035 S/cm.

Dari beberapa penelitian diatas yang telah diketahui bahwa komposit kitosan-GO terbukti dapat meningkatkan uji mekanik dan kinerja membran sebagai PEM dibandingkan dengan kitosan murni saja. Sifat fisik dan mekanik membran juga dapat ditingkatkan melalui ikatan silang dengan *crosslinking agents*. *Crosslinking agents* antara rantai polimer (misalnya, genipin, karbodiimida, dan

glutaraldehid) dapat memberikan sifat mekanik dan stabilitas film yang lebih baik (Ma, *et al.*, 2017).

Berdasarkan beberapa penelitian terdahulu mengenai komposit kitosan-GO dapat meningkatkan sifat mekanik dan kinerja membran sebagai PEM. Namun, belum terdapat penelitian yang mengkombinasikan komposit kitosan-GO dengan STPP sebagai PEM untuk meningkatkan konduktivitas proton. Reagen pengikat silang yang paling mudah ditemukan dan umum digunakan adalah sodium tripolifosfat (STPP).

Sodium tripolifosfat termasuk polianion yang tidak beracun dan mudah sekali untuk membentuk gel. Sodium tripolifosfat dapat bereaksi secara mudah dengan polimer alam kationik yakni kitosan. Ikatan silang ionik kitosan-STPP dapat mempengaruhi homogenitas, porositas, hidrofilitas, serta sifat mekanik (Wafiroh *et al.*, 2016; Silvestro, *et al.*, 2020).

Side *et al.*, pada tahun 2018 menggunakan komposit kitosan-LiOH dan diikatsilangkan dengan STPP. Sintesis membran kitosan-LiOH dengan penambahan 1%w/w STPP menghasilkan konduktivitas proton yang lebih tinggi sebesar 0,0156 S/cm dibandingkan dengan penambahan STPP sebanyak 3%, 5%, dan 7% masing-masing memiliki konduktivitas proton sebesar 0.0114; 0.0246; 0.0322 S/cm. Konduktivitas proton tidak mengalami peningkatan pada penambahan STPP sebanyak 3%, 5%, dan 7%. Hal ini disebabkan tingginya derajat kristalinitas setelah penambahan STPP. Ikatan silang yang terjadi antara kitosan-LiOH dengan STPP semakin memperkuat dan merapatkan pori-pori membran. Fase kristalin yang terbentuk menyebabkan ion  $\text{Li}^+$  lebih sulit bergerak karena pori-pori yang rapat dan teratur.

Wafiroh *et al.*, pada tahun 2016 menggunakan komposit kitosan-sodium alginat sebagai PEMFC. Perbandingan konsentrasi kitosan dengan sodium alginat yaitu 8:0, 8:1, 8:2, dan 8:4 (w/w), kemudian membran komposit kitosan-sodium alginat difosforilasi dengan larutan STPP 2N. Berdasarkan hasil penelitian tersebut, membran yang optimal adalah perbandingan 8:1 (w/w) menghasilkan nilai modulus

young sebesar  $0,0901 \text{ kN/cm}^2$ , *swelling* air sebesar 19,14 %, permeabilitas metanol sebesar  $72,7 \times 10^{-7}$  dan konduktivitas proton sebesar  $4,7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ .

Penelitian ini akan mempelajari pembuatan membran komposit kitosan-GO-STPP dengan variasi konsentrasi penambahan GO 0%; 0,5%; 1%; 1,5%; dan 2%. Membran berbasis polimer alami yang berasal dari kitosan komersil sebagai bahan utama dan STPP yang digunakan sebagai *crosslinker agent* serta GO sebagai *filler* anorganik. Dalam penelitian ini, grafit akan disintesis menjadi GO melalui proses oksidasi kuat dengan menggunakan metode *Hummer*. Selanjutnya, karakterisasi *raw material* kitosan dan GO dilakukan dengan menggunakan FTIR dan XRD. Membran komposit kitosan-STPP-GO dilakukan karakterisasi dengan uji morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan analisa gugus fungsi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Uji mekanik 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 Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang diatas, maka dapat dirumuskan permasalahan dalam penelitian ini sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi GO terhadap sifat mekanik membran komposit kitosan-STPP-GO sebagai PEMFC ?
2. Bagaimana pengaruh variasi konsentrasi GO terhadap kinerja membran komposit kitosan-STPP-GO yang meliputi kapasitas penukar ion (KPI) dan permeabilitas metanol sebagai PEMFC ?
3. Bagaimana efisiensi membran komposit kitosan-STPP-GO sebagai PEMFC dibandingkan dengan produk komersil Nafion ?

### **1.3 Tujuan Penelitian**

1. Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi GO terhadap sifat mekanik membran komposit kitosan-STPP-GO sebagai PEMFC.
2. Mengetahui pengaruh variasi konsentrasi GO terhadap kinerja membran komposit kitosan-STPP-GO yang meliputi kapasitas penukar ion (KPI) dan permeabilitas metanol sebagai PEMFC.
3. Mengetahui efisiensi membran komposit kitosan-STPP-GO sebagai PEMFC dibandingkan dengan produk komersil Nafion.

### **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini bermanfaat untuk pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, terutama dalam bidang kimia. Penelitian tentang pembuatan membran komposit kitosan-STPP-GO ini nantinya dapat membantu studi penggunaan polimer alam yang lebih ramah lingkungan sebagai bahan untuk membuat PEMFC dan pengganti membran Nafion. Selain itu, manfaat lainnya adalah mengurangi ketergantungan penggunaan membran Nafion sebagai PEMFC yang merupakan produk luar negeri melalui pemanfaatan kekayaan alam di Indonesia.