

Pembuatan Membran Kitosan Sulfonat Untuk Aplikasi *Direct Ethanol Fuel Cell*

Riniati, Harita N Chamidy

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung, Bandung 40012
E-mail : riniati@polban.ac.id

ABSTRAK

Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC) merupakan salah satu jenis *fuel cell* menggunakan etanol sebagai bahan bakar. Salah satu komponen utama pada DEFC sebagai perangkat elektrokimia penghasil listrik yaitu *Membrane Electrode Assembly* (MEA). MEA terdiri dari membran yang diapit oleh elektroda. Jenis membran yang umum digunakan secara komersial pada pembuatan MEA yaitu Nafion[®]. Akan tetapi, tingginya biaya produksi dan *crossover* alkohol yang cukup tinggi menjadi kendala penggunaan Nafion[®]. Saat ini banyak dikembangkan material baru yang diharapkan dapat menggantikan fungsi Nafion[®] diantaranya kitosan, suatu polimer alam yang murah dan aman bagi lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran kitosan sulfonat dari kitosan dengan cara sulfonasi menggunakan pereaksi asam sulfosalisilat pada variasi konsentrasi 5, 10, 15 dan 20%. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfosalisilat menghasilkan membran dengan spesifikasi derajat pengembangan (Ds), *ion exchange capacity* (IEC) dan konduktivitas proton lebih baik dibandingkan Nafion[®] tetapi warna membran semakin kusam. Membran yang menunjukkan spesifikasi terbaik untuk karakterisasi warna, kerapuhan, Ds, dan IEC yaitu membran kitosan sulfonat yang disulfonasi oleh asam sulfosalisilat 15%. Dari hasil analisa didapatkan nilai Ds dalam air dan etanol 3% masing-masing 4,17 dan 6,36 %, nilai IEC sebesar 2,76 meq/g dan konduktivitas proton sebesar $1,61 \times 10^{-4}$ S/cm.

Kata Kunci :

Membran, Kitosan sulfonat, *Fuel Cell*, Etanol

1. PENDAHULUAN

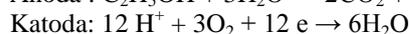
Fuel Cell muncul sebagai salah satu teknologi dalam penggunaan sumber energi alternatif mengingat sumber energi yang sudah ada persediaannya semakin menipis, sedangkan volume pemakaian semakin lama semakin meningkat. Sumber energi yang dibutuhkan saat ini adalah sumber energi dengan biaya murah, efisien dan ramah lingkungan [2,11].

Fuel cell adalah perangkat seperti baterai yang dapat mengubah bahan bakar menjadi energi listrik secara langsung melalui reaksi elektrokimia. Salah satu jenis sel bahan bakar yang dikenal saat ini yaitu sel bahan bakar dengan pertukaran proton atau *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) [2,11]. Bahan bakar yang digunakan pada PEMFC yaitu gas hidrogen (untuk listrik berdaya tinggi) atau alkohol seperti metanol atau etanol (untuk listrik berdaya rendah). Dibandingkan dengan metanol, etanol mempunyai keunggulan yaitu tidak bersifat toxis seperti halnya metanol dan dapat diproduksi secara ramah lingkungan [5].

PEMFC dengan bahan bakar etanol dikenal sebagai *Direct Ethanol Fuel Cell* (DEFC). Secara umum jenis ini digunakan untuk menghasilkan mikro watt sampai 10 watt untuk keperluan energi alat-alat kecil seperti *laptop*, *calculator* dan *handpone* yang banyak dikembangkan di

Cina, Taiwan dan Korea. Sampai saat ini DEFC masih dalam pengembangan ke arah komersial. Salah satu hambatan komersialisasi sel ini dikarenakan membran elektrolit menggunakan Nafion bersifat permeabel terhadap metanol maupun etanol.

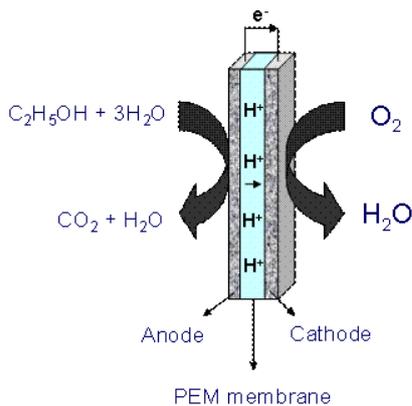
Skema yang terjadi pada DEFC dapat dilihat pada Gambar 1, dengan persamaan reaksi :



Reaksi sel :



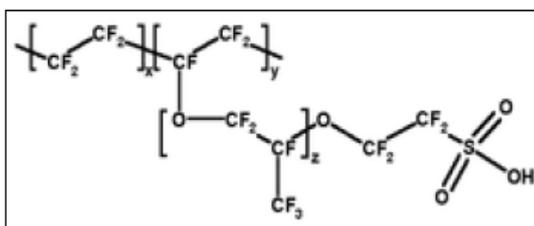
Komponen paling utama penyusun *fuel cell* yaitu *Membrane Electrode Assembly* (MEA). MEA terdiri dari membran sebagai penghantar proton yang diapit oleh dua elektroda[2].



Gambar 1: Skema *Direct Ethanol Fuel Cell* (DEFC) [1]

Membran penghantar proton merupakan lembaran polimer tipis yang dapat melewatkan proton (H^+). Dalam membran terjadi penghantaran proton dari anoda ke katoda sehingga memungkinkan terjadinya reaksi redoks yang terus menerus untuk menghasilkan energi listrik. Membran *fuel cell* harus memiliki konduktivitas proton yang tinggi, memiliki dinding yang cukup kuat untuk menghalangi laju alir reaktan dan stabil secara kimia maupun mekanik pada lingkungan sekitar *fuel cell* [4].

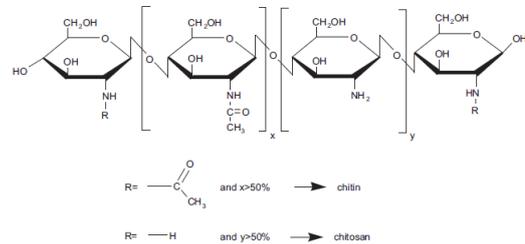
Saat ini material membran yang digunakan secara komersil adalah Nafion® yang dikembangkan oleh DuPont [4]. Nafion® merupakan suatu polimer organik berfasa padat berupa poly-perfluorosulfonic-acid (Gambar 2). Nafion® mempunyai daya hantar proton atau konduktivitas proton yang tinggi, sifat mekanik, kestabilan kimia dan termal yang baik sebagai syarat membran *fuel cell*. Namun selain biaya produksi nafion sangat tinggi, nafion juga memiliki kelemahan yaitu memiliki sifat permeabel yang cukup tinggi terhadap alkohol serta konduktivitas nafion menurun diatas suhu $90^{\circ}C$ [9,10].



Gambar 2: Struktur Kimia Nafion (asam poliperflorosulfonat ionomer [8])

Saat ini banyak dikembangkan material baru yang diharapkan dapat menggantikan fungsi Nafion® dalam sel bahan bakar. Salah satu material yang banyak diteliti yaitu kitosan. Kitosan merupakan bahan kimia multiguna berbentuk serat dan merupakan kopolimer berbentuk lembaran tipis, berwarna putih atau kuning serta tidak berbau. Kitin yang telah terdeasetilasi sebanyak 65-95 % disebut kitosan (Gambar 3). Kitin dapat terdeasetilasi dalam

larutan basa kuat NaOH atau KOH dengan bantuan pemanasan dan membentuk gugus amino bebas.



Gambar 3: Struktur kimia kitin dan kitosan [3]

Kereaktifan kitosan disebabkan oleh adanya gugus amino bebas yang bersifat sebagai nukleofilik kuat dan sekaligus kitosan bersifat polielektrolit, maka kitosan digolongkan sebagai *Highly functional biopolymer* [7]. Elektrolit berbasis polimer merupakan komponen penting di banyak perangkat elektrokimia. Elektrolit polimer berbiaya murah dan ramah lingkungan dari sumber terbarukan dapat menjadi pengganti yang menjanjikan sebagai polimer sintesis untuk digunakan dalam perangkat elektrokimia yang melibatkan pembangkit energi dan penyimpanan. Kitosan bersumber dari polisakarida, telah banyak diteliti sebagai membran berbasis elektrolit polimer padat untuk *fuel cell* jenis PEMFC [4].

Gugus fungsional -OH dan -NH₂ pada kitosan memungkinkan dilakukan berbagai modifikasi kimia untuk aplikasi tertentu. Penekanannya pada reaksi *crosslinking* kimia untuk meningkatkan stabilitas mekanik dan kimia, dan modifikasi kimia untuk kemungkinan menghasilkan pertukaran ion dan meningkatkan konduktivitas ionik yang merupakan persyaratan bagi membran *fuel cell* [3,4].

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat membran kitosan sulfonat dari kitosan dengan cara metode sulfonasi menggunakan pereaksi asam sulfosalisilat. Membran yang dibuat dikarakterisasi sesuai spesifikasi yang memenuhi standar untuk *fuel cell* khususnya DEFC.

2. BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Pada penelitian ini digunakan kitosan dari kulit rajungan dengan spesifikasi *grade* industri yang sudah memenuhi syarat untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan membran. Bahan utama lain yang digunakan yaitu asam sulfosalisilat p.a. sebagai pereaksi *crosslinking* pada proses sulfonasi kitosan menjadi kitosan sulfonat.

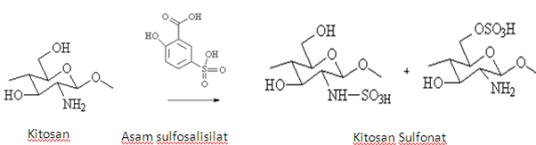
Secara umum pembuatan membran kitosan sulfonat pada penelitian ini terdiri dari empat tahap, yaitu :

- 1) Pembuatan larutan kitosan 2%
Larutan kitosan dibuat dengan cara melarutkan kitosan ke dalam larutan asam asetat 2% dengan pengadukan pada suhu ruang selama 24 jam hingga didapat larutan kitosan yang homogen.

- 2) Proses sulfonasi
Sulfonasi merupakan proses penempelan gugus sulfonat (HSO_3^-) terhadap kitosan. Metode sulfonasi terhadap larutan kitosan dilakukan dengan menggunakan pereaksi asam sulfosalisilat dengan variasi konsentrasi 5, 10, 15, dan 20%. Reaksi sulfonasi dilakukan dengan pengadukan pada suhu ruang selama 24 jam.
- 3) Pencetakan membran (*casting*)
Pencetakan membran kitosan sulfonat dilakukan dengan cara menuangkan campuran hasil reaksi di atas plat berupa melamin dengan luas permukaan 110 cm^2 . Untuk mendapatkan ketebalan membran yang diinginkan, volume larutan divariasikan. Ketebalan membran diukur menggunakan micrometer.
- 4) Tahap karakterisasi membran
Tahap karakterisasi ini meliputi pengamatan bentuk fisik seperti warna, ketebalan, kerapuhan serta penentuan derajat pengembangan (Ds), *Ion Exchange Capacity* (IEC), dan *Proton Conductivity* (konduktivitas proton).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dibuat beberapa membran dengan variasi konsentrasi asam sulfosalisilat 5, 10, 15 dan 20%. Pemilihan asam sulfosalisilat didasarkan pada struktur asam tersebut dimana ada satu gugus sulfonat dan karboksilat sebagaimana terlihat pada Gambar 4. Diharapkan terjadi reaksi ikatan silang antara gugus sulfonat dengan gugus hidroksi dan amina bebas pada kitosan.



Gambar 4. Reaksi sulfonasi Kitosan dengan Asam sulfosalisilat

Hasil pengamatan sifat fisik membran yang telah dibuat ditunjukkan pada Tabel 1. Tampak bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfosalisilat memberikan pengaruh terhadap warna membran semakin putih-kusam, sementara itu jika dibandingkan dengan warna membran nafion warnanya bening trasparan. Ketebalan membran yang dibuat rata-rata 0,10-0,15 mm mendekati ketebalan membran nafion.

Tabel 1: Spesifikasi membran

Kode Membran	Spesifikasi Membran	Sifat Fisik	
		Warna (S/cm)	Kerapuhan
M-1	Kitosan	Bening kekuningan	Tidak rapuh
M-2	Kitosan + ASS 5%	Bening jingga	Rapuh

M-3	Kitosan + ASS 10%	Bening kemerahan	Sedikit rapuh
M-4	Kitosan + ASS 15%	Putih jingga	Tidak rapuh
M-5	Kitosan + ASS 20%	Buram - Putih jingga	Tidak rapuh
Nafion 117	-	Bening kekuningan	Tidak rapuh

*ASS = Asam sulfosalisilat

Salah satu faktor penting agar membran dapat diaplikasikan dalam PEMFC adalah nilai kapasitas penukar protonnya[10]. Nilai IEC menunjukkan jumlah proton yang dapat ditransportasikan dari anoda ke katoda. Nilai IEC dari membran kitosan yang dibuat meningkat dengan penambahan asam sulfosalisilat seperti terlihat pada Tabel 2, hal ini menunjukkan bahwa ada ikatan gugus sulfonat terhadap gugus hidroksi atau gugus amina pada kitosan, sebab gugus hidroksi yang lebih sukar melepas proton digantikan dengan gugus sulfonat yang dapat dengan mudah melepas protonnya. Reaksi ikatan silang dapat terjadi pada gugus hidroksi bebas tetapi tidak menutup kemungkinan reaksi sulfonasi juga terjadi pada gugus amina bebas. Untuk mengetahui struktur kitosan sulfonat dengan tepat, diperlukan uji NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*).

Tabel 2: Data karakteristik membran

Kode membran	Ds dalam Air (%)	Ds dalam Etanol 3% (%)	IEC (mek/g)	Konduktivitas Proton (S/cm)
Kitosan	Larut	Larut	Larut	$3,80 \times 10^{-7}$
M-1	85,71	33,33	1,75	-
M-2	30,43	28,57	2,43	$5,93 \times 10^{-8}$
M-3	4,17	6,36	2,76	$1,61 \times 10^{-4}$
M-4	0	0	3,05	$1,00 \times 10^{-2}$
Nafion-117	8,62	8,17	0,96	$5,9 \times 10^{-3}$

Satu kelemahan nafion[®] untuk *fuel cell* yaitu memiliki derajat pengembangan cukup besar terhadap bahan bakar cair seperti etanol. Hal ini dapat mengakibatkan *cross over* etanol sehingga dapat mengurangi kinerja *fuel cell* [4]. Penelitian pengembangan material baru pengganti nafion[®] bertujuan menurunkan nilai derajat pengembangan membran namun tetap memiliki konduktivitas proton yang cukup tinggi seperti halnya nafion[®]. Pada Tabel 2, tampak bahwa spesifikasi derajat pengembangan membran kitosan sulfonat dalam air maupun etanol 3% lebih kecil dibandingkan nafion[®]. Membran yang memenuhi spesifikasi ini dihasilkan dari sulfonasi pada konsentrasi asam sulfosalisilat 15-20%. Hal ini menunjukkan bahwa membran kitosan sulfonat sangat potensial untuk dijadikan membran DEFC. Namun disisi lain membran kitosan

sulfonat yang dihasilkan pada konsentrasi asam sulfosalisilat 20% memiliki warna yang kusam sementara warna nafion berwarna bening transparan. Hal ini menjadi tantangan penelitian selanjutnya untuk memperbaiki kondisi proses dan modifikasi reaksi sehingga didapatkan membran dengan bentuk fisik dan spesifikasi yang diinginkan sesuai spesifikasi membran untuk *fuel cell*.

4. KESIMPULAN

Proses sulfonasi yang telah dilakukan terhadap kitosan dengan pereaksi asam sulfosalisilat dapat menurunkan derajat pengembangan membran (Ds) dalam air maupun etanol dan meningkatkan *ion exchange capacity* (IEC) hingga mendekati spesifikasi membran nafion®. Membran yang menunjukkan spesifikasi terbaik untuk karakterisasi warna, kerapuhan, derajat pengembangan, IEC dan konduktivitas proton yaitu membran kitosan sulfonat hasil sulfonasi kitosan oleh asam salisilat dengan konsentrasi 15%. Dari hasil analisa didapatkan nilai Ds dalam air dan etanol 3% masing-masing 4,17 dan 6,36 %, nilai IEC sebesar 2,76 meq/g dan konduktivitas proton sebesar $1,61 \times 10^{-4}$ S/cm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal pendidikan Tinggi, Kementerian Pendidikan Nasional dan Kebudayaan yang telah mendanai penelitian ini melalui DIPA POLBAN, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Program Penelitian Hibah Bersaing No. 681.5/PL1.R5/PL/2013.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Baranova. E, "Nanoparticles application to Direct Ethanol Fuel Cells and Direct Formic Acid Fuel Cells", Annual Meeting of ISE, Sept. 26th – Oct. 1st, Nice, France. 2010 .
- [2] Bradley. E. E, "Chemical Modification of Fuel Cell Catalyst and Electrochemistry of Proton Exchange Membrane Fuel Cell electrodes", St. John's Newfoundland Canada. University of Newfoundland, 2003.
- [3] Ma Jia, Yogeshwar Sahai, "Review: Chitosan biopolymer for fuel cell applications", Journal of Carbohydrate Polymers, 92, 2013, 955-975.
- [4] Mukoma, P., B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo., "Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells", Journal of Power Sources 136, 2004,16-23
- [5] Modestov, A.D., Tarasevich, A., "MEA for alkaline direct ethanol fuel cell with alkali doped PBI membrane and non-platinum electrodes", Journal of Power Sources, 188, 2009, 502-506.
- [6] Riniati , "Pemanfaatan Kitin dari Cangkang Rajungan Sebagai Bahan Pembuatan Kitosan Sulfonat Untuk Membran". Jurnal Penelitian & Gagasan Sains dan Matematika Terapan, SIGMA-MU. POLBAN, 2010.
- [7] Soonpatra,K., U. Intra, "Chitosan-Based Fuel Cell Membranes", J.Chem,Eng.Comm,193, 2006, p.855-868
- [8] Tamjid Chowdhury and James F. Rohan," Carbon Nanotube Composites for Electronic Interconnect Applications" Tyndall National Institute, University College Cork, Lee Maltings, Cork, Ireland, 2013.
- [9] Thomas, Sharon dan Marcia Zalbowitz. "Fuel Cells – Green Power", US Department of Energy : Energy Efficiency & renewable energy : Los Alamos, New Mexico, 2002.
- [10] Wan Ying, Katherine A.M. Creber., Brant Peppley, V. Tam Bui, "Chitosan-based electrolyte composite membranes II. Mechanical properties and ionic conductivity", Journal of Membrane Sciences, 284, 2006, 331-338.