

Membran Elektrolit Polimer Kitosan-Polyvinil Alkohol pada *Direct Methanol Fuel Cell*

Rif'ah Amalia* dan Hendrik Elvian Gayuh Prasetya
Politeknik Elektronika Negeri Surabaya, Surabaya, Indonesia
*rifahamalia@pens.ac.id

OPEN ACCESS

Citation: Rif'ah Amalia dan Hendrik Elvian Gayuh Prasetya. 2022. Membran Elektrolit Polimer Kitosan-Polyvinil Alkohol pada *Direct Methanol Fuel Cell*. *Journal of Research and Technology* Vol. 8 No. 2 Desember 2022: Page 313–321.

Abstract

A fuel cell is an electrochemical cell that converts chemical energy into electrical energy directly through reactions. The use of acidic polymers (chitosan) and basic polymers (PVA) aims to reduce costs, flexible design, offers easy and synergistic effect of new composite membranes, and facilitates transport mechanism through Grotthuss membranes. Factors that affect membrane fabrication in this study are variations in polymer concentration and time. In this study, the ion exchange capacity, methanol permeability, water and methanol absorption, and membrane moisture content were tested. From the test results, the resulting membrane has a lower methanol permeability value of $3.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{second}$ than the Nafon 117 membrane which is $26.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{second}$, and the maximum IEC obtained is 1.07 meq./g. The polyvinyl alcohol and chitosan polyelectrolyte membranes exhibited lower dehydration characteristics compared to Nafon, which had the remarkable disadvantage of higher temperatures (above 80°C) leading to long-term conductivity of the membranes. Polyelectrolyte membranes of polyvinyl alcohol and chitosan have the lowest water content of 8.5% because of the air content trapped by polymer functional groups.

Keywords: Polyvinyl Alcohol, Chitosan, Polymer Electrolyte Membrane, Direct Methanol Fuel Cell.

Abstrak

Sel bahan bakar adalah sel elektrokimia yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik secara langsung melalui reaksi redoks. Penggunaan polimer asam (chitosan) dan polimer dasar (PVA) bertujuan untuk mengurangi biaya, desain fleksibel, pemrosesan mudah dan efek sinergis dari membran komposit baru, dan memfasilitasi ion transpor melalui membran melalui mekanisme Grotthuss. Faktor yang mempengaruhi fabrikasi membran pada penelitian ini adalah variasi konsentrasi polimer dan waktu. Pada penelitian ini dilakukan pengujian kapasitas penukar ion, permeabilitas metanol, penyerapan air dan metanol, serta moisture content membran. Dari hasil pengujian membran yang dihasilkan memiliki nilai permeabilitas metanol yang lebih rendah yakni $3,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{detik}$ dibandingkan membran Nafon 117 yakni

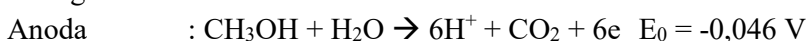
$26,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{detik}$, dan IEC maksimum yang diperoleh adalah $1,07 \text{ meq/g}$. Membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan menunjukkan karakter dehidrasi yang lebih rendah dibandingkan dengan Nafion, yang memiliki kelemahan yang luar biasa mengenai dehidrasi pada suhu yang lebih tinggi (di atas 80°C) menyebabkan hilangnya konduktivitas membran jangka panjang. Membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan memiliki moisture content terendah $8,5\%$ karena kandungan air yang terperangkap oleh gugus fungsi polimer.

Kata Kunci: Polyvinyl Alcohol, Kitosan, Membran Elektrolit Polimer, Direct Methanol Fuel Cell.

1. Pendahuluan

Fuel Cell adalah sel elektrokimia yang mengubah energi kimia dalam bahan bakar yaitu hidrogen dan oksidan, yaitu oksigen menjadi energi listrik, air, dan panas secara langsung melalui reaksi reduksi dan oksidasi. Pengembangan *fuel cell* sebagai salah satu inovasi untuk mengatasi permasalahan energi konvensional yakni ketersediaan energi fosil dan dampak emisi negatif penggunaan energi fosil. Keuntungan penggunaan *fuel cell* memiliki efisiensi diatas 50% , daya yang tinggi untuk waktu yang lama pada kondisi temperatur rendah, dan rendah emisi (Amalia et al., 2021; Eldin et al., 2020; Gouda et al., 2020; Amalia dkk, 2020; Amalia dan Pratilastiarso, 2021). Sel bahan bakar dengan membran elektrolit polimer memiliki kondisi operasi suhu rendah dan struktur yang relatif sederhana. Sel bahan bakar membran elektrolit polimer terdiri dari dua elektroda yaitu anoda sebagai elektroda negatif dan katoda sebagai elektroda positif yang dipisahkan oleh elektrolit polimer. Elektroda negatif terus disuplai dengan bahan bakar gas dan elektroda positif terus disuplai dengan oksigen.

Direct Methanol Fuel Cell dikembangkan untuk mengatasi masalah penyimpanan bahan bakar hidrogen dan menghilangkan kebutuhan reformer untuk mengubah metanol menjadi hidrogen. Reaksi *Direct Methanol Fuel Cell* adalah:



Direct Methanol Fuel Cell diklasifikasikan sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* karena juga menggunakan membran PEM. Jenis membran yang digunakan pada *Direct Methanol Fuel Cell* sampai saat ini adalah membran Nafion. Peningkatan kinerja *fuel cell* dihasilkan dari modifikasi membran elektrolit polimer untuk mendapatkan permeabilitas metanol dan konduktivitas proton yang lebih tinggi. Nafion® adalah membran polimer yang paling banyak digunakan pada *fuel cell* berupa polimer polielektrolit yang memiliki rantai samping gugus sulfonat. Gugus sulfonat inilah yang berfungsi sebagai pengikat proton, sehingga proton dapat ditransfer dari anoda menuju katoda.

Membran Nafion® memiliki sifat fisik, mekanik dan stabilitas serta konduktivitas proton yang tinggi. Namun, membran Nafion dapat menyebabkan *metanol cross over* (transpor metanol melalui membran dari sisi anoda ke sisi katoda) dalam *Direct Methanol Fuel Cell* dan menyebabkan pencemaran lingkungan, selain itu nafion memiliki ketergantungan pada kondisi

hidrasi, suhu operasi <80 derajat celcius dan permeabilitas yang tinggi dan harganya mahal (Amalia et al., 2021; Eldin et al., 2020; Gouda et al., 2020; Amalia, 2020; Amalia dan Pratilastiarso, 2021).

Kitosan merupakan kopolimer tipis, berwarna putih atau kuning, serta tidak memiliki bau. Kitosan mengandung dua gugus fungsi aktif alcohol primer (CH_2OH) yang dapat melakukan reaksi dengan ClSO_3H (asam klorosulfonat), membentuk senyawa kitosan sulfonat, dan gugus amin (NH_2). Karena pada kitosan terdapat kandungan gugus sulfonat, maka kitosan memiliki potensi untuk dijadikan sebagai salah satu membran polielektrolit komposit yang dapat digunakan untuk menggantikan Nafion®. Kitosan memiliki kelebihan yaitu stabilitas termal yang tinggi, sehingga ketahanan termalnya lebih baik daripada Nafion® pada temperatur kerja tinggi. Namun, nilai konduktivitas proton kitosan kecil, struktur fisik yang buruk.

Polivinil alkohol (PVA) adalah polimer dasar murah yang tersebar luas dengan hidrofilisitas yang baik dan stabilitas kimia yang memungkinkan pembentukan film yang mudah, serta ramah lingkungan tetapi memiliki konduktivitas ionik yang rendah. Untuk mengatasi kelemahan ini, PVA dapat difungsikan menjadi polivinil alkohol tersulfonasi (SPVA) menggunakan asam 4-sulfofalat (SPA) sebagai pengikat silang ionik dan zat pensulfonasi secara bersamaan.

Dengan menggunakan kedua bahan membran yakni kitosan dan polivinil alkohol, manfaat kedua polimer adalah memiliki kemampuan pembentukan film, sifat mekanik, dan ketahanan metanol dari sisi polivinil alkohol dan konduktivitas ionik yang rendah dan stabilitas termal dari sisi kitosan, menawarkan persyaratan dasar membran polielektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar.

Edin et al. (2020) melakukan pengembangan polielektrolit membran iota karaginan dan polyvinyl alcohol untuk aplikasi sel bahan bakar metanol langsung. Faktor-faktor yang mempengaruhi fabrikasi membran pada penelitian ini seperti komposisi polimer, waktu pengikatan silang, pH, suhu, jenis pengikat silang, dan konsentrasi. Ditemukan bahwa permeabilitas metanol dan IEC adalah 15% dan 133% dari Nafion®117. Faktor efisiensi untuk membran Iota Karaginan-g-PVA lebih tinggi dari Nafion 117 (Eldin et al., 2020).

Gouda et al., (2020) melakukan pengembangan membran nanokomposit dari iota karaginan dan *polyvinyl alcohol* didoping dengan *sulfated titania nanotube* untuk diaplikasikan pada sel bahan bakar metanol langsung. Dari hasil penelitiannya diperoleh bahwa permeabilitas metanol terbaik yaitu $0,62 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{detik}$, dimana 43 kali lebih rendah dari Nafion 117 (Gouda et al., 2019).

Amalia et al. (2021) melakukan penelitian sintesis dan karakterisasi membran komposit kitosan dan sodium alginate untuk diaplikasikan pada *Direct Methanol Fuel Cell*. Densitas membran tertinggi adalah 1,3676 g/mL pada 5:2 b/b; tidak ada metanol *crossover* sehingga membran dapat menjawab permasalahan membran Nafion® konvensional; *Swelling* methanol pada 5:1 dan 5:2 b/b memiliki nilai *swelling* yang sama, yaitu 10; Membran komposit dari kitosan-natrium alginat dapat digunakan sebagai pengganti membran nafion pada DMFC (Amalia et al., 2021).

Tamer et al. (2021) melakukan pengembangan polielektrolit membran kitosan dan alginate sebagai alternatif membran methanol *fuel cell*. Dari hasil penelitiannya diperoleh bahwa PEM yang dikembangkan memiliki permeabilitas metanol yang relatif lebih tinggi ($2,830 \times 10^{-9}$) dan 2.1019×10^{-9} cm²/s) untuk PEM SC/Alg secara fisik dan kimia SC/AlgG dibandingkan dengan membran Nafion® 117 ($1,14 \times 10^{-9}$ cm²/s). Dengan demikian, faktor efisiensi dari PEM secara kimiawi SC/AlgG hampir sama dengan Nafion 117 (Tamer et al., 2021).

Dalam penelitian ini, Kitosan diikat silang dengan polivinil alkohol (PVA) secara ionik maupun kimiawi menggunakan asam sulfophthalic (SPA) dan glutaraldehyd (GA). Asam sulfophthalic memiliki fungsi sebagai tersulfonasi PVA dan sebagai *cross-linker* ionik. Glutaraldehyd melakukan ikatan silang kimia dengan menghindari degradasi rantai polimer. Metode yang digunakan dalam penelitian pembuatan membran polielektrolit kitosan/polivinil alkohol (K/PVA) adalah *cast solution*. Kondisi optimal yang divariasasi seperti komposisi polimer, dan waktu. Selanjutnya, penyerapan air dan metanol, kapasitas pertukaran ion (IEC), *moisture content* dan permeabilitas metanol dilakukan pengukuran.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Bahan yang dibutuhkan dalam proses pembuatan membran nanokomposit adalah Polyvinyl Alcohol, Kitosan, Glutaraldehyde, Asam Sulfat, 4-sulfophthalic acid (SPA), Methanol, Natrium Klorida, Natrium Hidroksida, dan Akuades.

2.2 Metode

Persiapan Ikatan Silang Membran Kitosan/Polyvinyl Alkohol

Membran polielektrolit kitosan/polivinil alkohol (K/PVA) disiapkan dengan metode penguapan pelarut dan *cast solution*. Mencampurkan kedua polimer larutan polivinil alkohol 2% w/v dan larutan kitosan 2% w/w ke dalam air akuades panas (90°C) dan melarutkan hingga tercampur secara homogen. Proses pengikatan silang dilakukan dengan mencampurkan volume yang berbeda dari kedua larutan polimer yaitu PVA:K 100%:0% (PVA 100%); PVA:K 75%:25% (PVA 75%); PVA:K 50%:50% (PVA 50%); PVA:K 25%:75% (PVA 25%). Tahap pengikatan silang campuran kitosan/polivinil alkohol (K/PVA) dilakukan dengan menggunakan konsentrasi campuran yang sama (1:1 % v/v) dari pengikat silang ionik (asam 4-sulfoftalat) dan pengikat silang kovalen (glutaraldehyd) diikuti dengan penuangan larutan polimer pada cawan petri bersih dan dibiarkan berikatan silang selama waktu yang berbeda (1-4 jam), setelah itu dibiarkan kering pada suhu kamar selama beberapa hari.

Penyerapan Air dan Metanol

Membran direndam dalam cairan air, atau metanol pada suhu kamar semalam. Membran kemudian dihilangkan, dan kelebihan cairan yang menempel pada permukaan dihilangkan dengan kertas tisu. Persentase cairan yang diserap (%LU) dievaluasi menurut Persamaan 1, dimana Wd dan Ww adalah berat kering dan basah.

$$\% LU = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

Moisture Content

Sampel membran dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C untuk menstabilkan penyerapan air dan ditimbang pada interval waktu yang berbeda hingga 72 jam. Percobaan diulang dengan variasi konsentrasi kitosan yang berbeda. Suhu dan kelembaban rata-rata lingkungan percobaan adalah 23–25 °C dan 50–55%. Persentase kadar air dihitung sesuai Persamaan 2.

$$\text{Kadar air (\%)} = (W_t/W_0) \times 100\% \quad (2)$$

dimana W_t adalah berat sampel membran setelah waktu tertentu dan W_0 adalah berat awal sampel membran kering.

Kapasitas Penukar Ion

Kapasitas penukar ion diukur dengan menggunakan Persamaan 3.

$$IEC \left(\frac{m_{eq}}{g} \right) = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{W_d} \quad (3)$$

dimana V adalah volume titrasi NaOH; C = konsentrasi NaOH; W_d = berat kering membran

Permeabilitas metanol

Permeabilitas metanol dilakukan menggunakan sel difusi kaca. Permeabilitas metanol (P) dihitung menurut Persamaan 4.

$$P = \frac{\alpha \times V_B \times L}{S \times C_A} \quad (4)$$

dimana:

α adalah kemiringan fungsi linier C_B versus t . C_A adalah konsentrasi awal metanol di kompartemen (A). A adalah luas kerja membran (24,64 cm²), dan L adalah tebal membran. V_B adalah volume air kompartemen.

3. Hasil dan Pembahasan

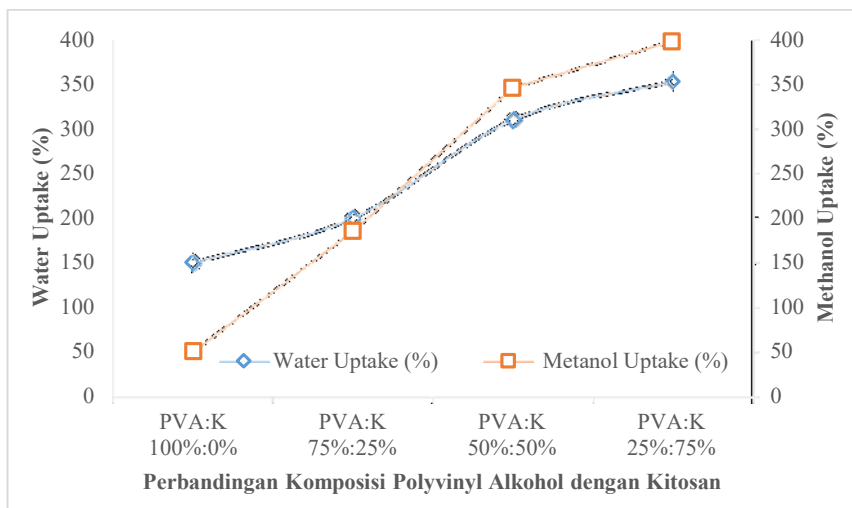
Membran kitosan/polivinil alkohol yang digunakan dalam penelitian ini diikat silang selama 30 menit pada suhu 25°C menggunakan komposisi larutan pengikat silang (GA:PA 1:1%).

Penyerapan Air dan Metanol

Peningkatan kandungan kitosan dari membran *cross-linked* tercermin pada penyerapan air dan metanol. Gambar 1 mengilustrasikan bahwa penyerapan air dari membran ikatan silang meningkat dari 150 menjadi 353% dengan meningkatkan kandungan kitosan dari 0 menjadi 75%. Hal ini disebabkan oleh penurunan kandungan gel dengan meningkatnya konsentrasi kitosan dalam hidrogel polivinil alkohol karena penurunan densitas ikatan silang yang terjadi

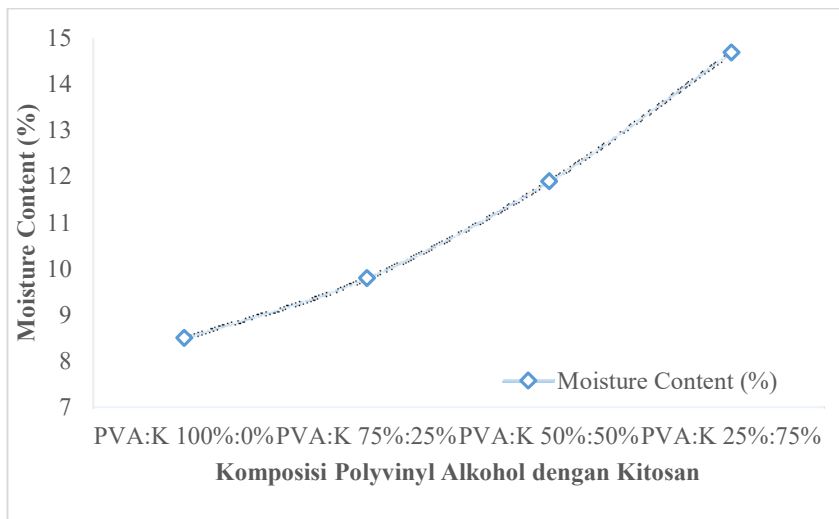
terutama antara rantai polivinil alkohol. Selain itu, dapat dijelaskan bahwa peningkatan konsentrasi kitosan dalam polivinil alkohol meningkatkan jumlah gugus hidrofilik ($-OSO-3$) pada polimer hidrogel.

Gugus hidrofilik jaringan hidrogel polivinil alkohol ini menjadi terionisasi dalam media *swelling*, menciptakan tolakan elektrostatis yang dapat meningkatkan kapasitas penyerapan air [A].



Gambar 1. Penyerapan Air dan Metanol

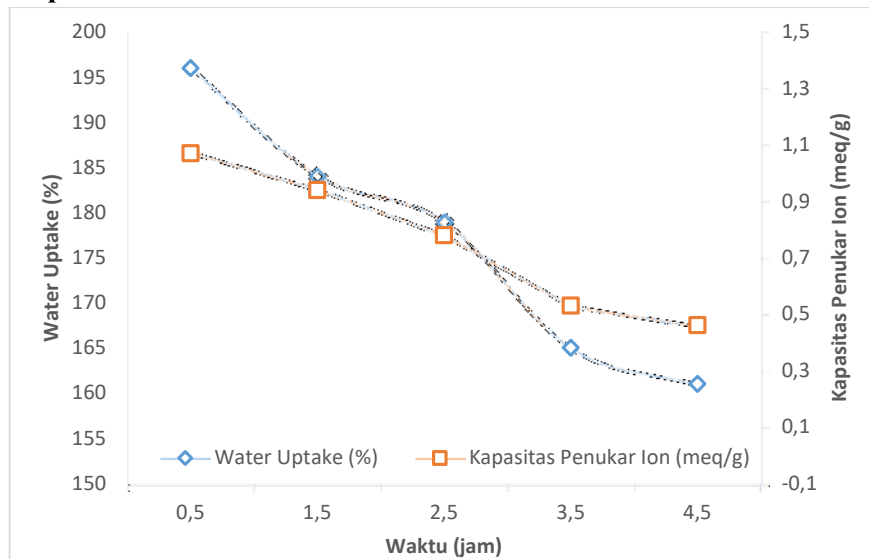
Kadar Air



Gambar 2. *Moisture Content* Membran

Kadar air membran polivinil alkohol dengan polivinil alkohol/kitosan disajikan pada Gambar 2 yang menunjukkan bahwa terdapat peningkatan kadar air dengan meningkatkan konsentrasi kitosan yang mengarah pada peningkatan kandungan gugus sulfonat hidrofilik dari membran. Hal ini tercermin pada adsorpsi kapasitas kelembaban dari lingkungan.

Kapasitas Penukar Ion



Gambar 3. Pengaruh Waktu Pencampuran terhadap *Water Uptake* (%) dan Kapasitas Penukar Ion Membran (meq/g)

Gambar 3 mengilustrasikan pengaruh waktu *cross linking* pada pembentukan membran polyvinyl alcohol dengan kitosan. Baik penyerapan air dan kapasitas pertukaran ion membran menurun dengan meningkatnya waktu pengikatan silang. Waktu pencampuran memungkinkan pengikat silang ionik dan kovalen untuk mengikat rantai polimer kitosan ke rantai PVA dan membentuk tiga struktur rantai. Peningkatan derajat ikatan silang akan menghambat difusi molekul air ke bagian dalam hidrogel ikatan silang dan akibatnya mencapai situs ionik.

Permeabilitas Metanol

Nilai permeabilitas metanol pada membran polyvinyl alcohol dan kitosan disajikan pada Tabel 1. Ditemukan bahwa permeabilitas metanol dari polyvinyl alcohol dan kitosan ($3,9 \times 10^{-7}$ cm²/detik), dimana nilainya jauh lebih rendah daripada membran Nafion®117 ($26,9 \times 10^{-7}$ cm²/detik).

Perbandingan polivinil alkohol semakin rendah dan kitosan semakin tinggi menyebabkan nilai permeabilitas metanol semakin rendah. Nilai permeabilitas metanol tertinggi pada PVA:K (100%:0%) yaitu $3,9 \times 10^{-7}$ cm²/detik, dan permeabilitas metanol terendah pada PVA:K (25%:75%) yaitu $1,64 \times 10^{-7}$ cm²/detik.

Tabel 1. Permeabilitas Metanol

Komposisi	Permeabilitas metanol (cm ² /detik) $\times 10^{-7}$
PVA:K 100%:0%	3,9
PVA:K 75%:25%	2,95
PVA:K 50%:50%	2,37
PVA:K 25%:75%	1,64

4. Kesimpulan

Membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan dikembangkan melalui teknik *cross-linking* melalui langkah-langkah *cross-linked* secara ionik dan kimiawi secara simultan menggunakan asam sulfosalat (SPA) dan glutaraldehid (GA). Membran yang dihasilkan memiliki nilai permeabilitas metanol yang lebih rendah yakni $3,9 \times 10^{-7}$ cm²/detik dibandingkan membran Nafon 117 yakni $26,9 \times 10^{-7}$ cm²/detik, dan IEC maksimum yang diperoleh adalah 1,07 meq/g. Membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan menunjukkan karakter dehidrasi yang lebih rendah dibandingkan dengan Nafon, yang memiliki kelemahan yang luar biasa mengenai dehidrasi pada suhu yang lebih tinggi (diatas 80°C) menyebabkan hilangnya konduktivitas membran jangka panjang. Membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan memiliki *moisture content* terendah 8,5% karena kandungan air yang terperangkap oleh gugus fungsi polimer. Dengan demikian, membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan mengatasi hilangnya konduktivitas ionik jangka panjang dan menunjukkan kinerja yang lebih baik. Membran polielektrolit polyvinyl alcohol dan kitosan dapat digunakan dan dikembangkan sebagai membran organik-anorganik berdasarkan campuran polimer yang ramah lingkungan.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Vokasi atas Pendanaan Bantuan Operasional Perguruan Tinggi Vokasi tahun 2022.

Daftar Pustaka

- Amalia, R. and Pratilastiarso, J. 2021. Optimization Biodiesel Production Using CaO Nanocatalyst from Egg Shell Waste. Proceedings of the International Conference on Innovation in Science and Technology (ICIST 2020). <https://doi.org/10.2991/aer.k.211129.078>
- Amalia, R., Nugroho, F. A., and Susanto, I. 2021. Synthesis and Characterization of Chitosan-Sodium Alginate Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Application. The 4th International Conference on Applied Science and Technology on Engineering Science 2021 (Icast-es 2021).
- Amalia, R., Prasetya, H. E. G., Nurlaili, E. S., and Ulum, A. B. 2020. Pilot Plant Proses Produksi Biodiesel Menggunakan Katalis Basa Homogen. Journal of Research and Technology, 6(1), 16–22. Retrieved from <https://journal.unusida.ac.id/index.php/jrt/article/view/135>
- Amalia, R., Pratilastiarso, J., dan Laili, E. S. N. 2021. Produksi Metil Ester Menggunakan Nanokatalis Heterogen. Journal of Research and Technology Vol VII (2021): Page 113–122
- Eldin, M.S. Mohy, Faraq, H. A., Tamer, T.M. Konsowa, A. H., and Gouda, M. H. 2020. Development of novel iota carrageenan-g-polyvinyl alcohol polyelectrolyte membranes for direct methanol fuel cell application. Polymer Bulletin. 77. 10.1007/s00289-019-02995-6.
- Gouda, Marwa & Santos, D. & El Essawy, Noha. 2020. Synthesis and Characterization of Novel Green Hybrid Nanocomposites for Application as Proton Exchange Membranes in Direct Borohydride Fuel Cells. Energies. 13. 10.3390/en13051180.
- Gouda, Marwa & W. Gouveia, & Afonso, Mónica & Sljukic Paunkovic, Biljana & El Essawy, Noha & Nassr, Abu Bakr & Santos, D. 2019. Poly(vinyl alcohol)-based crosslinked ternary polymer blend doped with sulfonated graphene oxide as a sustainable composite

- membrane for direct borohydride fuel cells. *Journal of Power Sources*. 342. 92. 10.1016/j.jpowsour.2019.05.078.
- Tamer, T. M. Omer, A. M., Sabet, M. M., Youssef, M. Elsayed, Hashem, A. I, and Eldin, M.S. Mohy. 2021. Development of polyelectrolyte sulfonated chitosan-alginate as an alternative methanol fuel cell membrane. *Desalination and Water Treatment*. 227. 132-148. 10.5004/dwt.2021.27290.

