

Penambahan Polietirimida Pada Membran Komposit Kitosan/Zeolit-A Untuk Meningkatkan Kinerja Membran Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Fitri Kurnia Sari* dan Nurul Widiastuti[#]

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Noverber

* Corresponding author: kurniasari.fitri@yahoo.com

Abstrak. *Polymer Electrolyte Membrane* memiliki sifat konduktivitas proton yang berpotensi untuk diaplikasikan sebagai *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC). Membran komposit kitosan/zeolit-A telah dilaporkan dapat digunakan sebagai *Polymer Electrolyte Membrane* dengan nilai konduktivitas proton sebesar 0,021 S/cm pada suhu ruangan (Wang, 2008). Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan kinerja membran komposit kitosan/zeolit-A, sebagai *Polymer Electrolyte Membrane* untuk *proton exchange membrane fuel cell* dengan penambahan material *plastisizer* polietirimida pada variasi jumlah tertentu. Penambahan polietirimida pada membran komposit kitosan/zeolit-A, yaitu dengan cara melapiskan kitosan/zeolit-A pada polietirimida melalui proses perendaman. Membran yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan spektroskopi infra-merah dan *Thermogravimetry* (TGA). Hasil awal menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi polietirimida, semakin tebal lapisan membran. Penambahan polietirimida ini dapat meningkatkan sifat mekanik dan ketahanan suhu saat operasi.

Kata kunci: kitosan, zeolit-A, Polietirimida (PEI) dan *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC)

PENDAHULUAN

Kebutuhan bahan bakar dari fosil mengalami peningkatan yang signifikan, akan tetapi jumlah bahan bakar dari fosil terbatas jumlahnya. Hal inilah yang menyebabkan krisis energi di dunia, sehingga mengganggu stabilitas ekonomi global. Salah satu solusi adalah menggunakan sumber energi alternatif, yaitu listrik. Listrik dapat dihasilkan dari berbagai perangkat seperti kincir air, generator turbin, dan sel bahan bakar (*fuel cell*) [Kirubakaran, 2009].

Perangkat penghasil listrik yang telah banyak diteliti dan dikembangkan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Perangkat tersebut memiliki efisiensi yang tinggi yaitu 60%, akan tetapi biaya operasinya relatif besar (1500-3000) \$/kW. Kapasitas listrik yang dihasilkan sel bahan bakar sebesar 200 kW- 2MW [Xu, 2004]. Sel bahan bakar menghasilkan kapasitas listrik yang relatif rendah dibandingkan dengan perangkat lainnya, akan tetapi biaya produksi sel bahan bakar relatif tinggi [Andujar, 2009].

Polymer Electrolyte Membrane merupakan jenis sel bahan bakar yang banyak diteliti karena menjanjikan untuk diaplikasikan dalam skala kecil hingga besar. *Polymer Electrolyte Membrane* menggunakan membran dari material polimer. Material membran polimer yang telah banyak digunakan adalah Nafion[®]. Membran Nafion[®] banyak dimanfaatkan karena memiliki kemampuan menghantarkan proton yang baik, akan tetapi tidak

tahan terhadap suhu operasi tinggi. Nafion[®] hanya dapat beroperasi pada suhu rendah (<100^oC), bila suhu operasi dinaikan Nafion[®] akan mengalami dehidrasi dan menurunkan konduktivitas proton [Bose, 2011]. Baradie (2000), melaporkan hasil penelitian menggunakan membran Nafion[®] 117 dengan suhu operasi 25^oC, menghasilkan nilai konduktivitas proton sebesar 0,087 S/cm, sedangkan saat suhu dinaikan hingga 80^oC nilai konduktivitas mengalami penurunan menjadi 0,074 S/cm. Material Nafion[®] ternyata belum cukup optimal dalam kerjanya sebagai membran transpor proton pada sel bahan bakar. Selain itu Nafion[®] merupakan material komersil yang mahal. Material alternatif untuk menggantikan Nafion[®] terus dicari dan diteliti, agar membran menjadi teknologi yang dapat diaplikasikan dalam berbagai skala industri, mulai dari industri rumah tangga hingga industri berskala besar [Lopez-Chavez dkk, 2005 ; Kirubakaran, 2009 ; Bose, 2011].

Salah satu material alternatif pengganti Nafion[®] untuk membuat membran sel bahan bakar adalah kitosan. Kitosan ini memiliki sifat hidrofilik dan konduktif yang baik. Kelebihan kitosan lainnya yaitu struktur kimia teratur, *biodegradable*, mudah diperoleh dan ekonomis. [Liu, 2003 ; Thanao, 2005 dan Ravi, 2004]. Seperti halnya dengan Nafion[®], kitosan memiliki kekurangan yaitu tidak tahan terhadap suhu operasi tinggi. Kitosan mengalami penurunan nilai konduktivitas saat suhu operasi dinaikkan. Upaya meningkatkan kinerja membran kitosan yaitu dengan menambahkan material *filler*

anorganik zeolit. Pada beberapa penelitian, membuktikan zeolit dapat meningkatkan nilai konduktivitas proton dan ketahanan suhu operasi pada membran kitosan. Akan tetapi nilai konduktivitas proton pada membran kitosan/zeolit masih lebih rendah bila dibandingkan dengan membran Nafion® [Wu, 2007 dan Shanco, 2007].

Pada penelitian ini zeolit dipilih sebagai material *filler* anorganik, karena zeolit merupakan material anorganik penukar ion yang baik, ukuran pori seragam, memiliki sifat mekanik dan kestabilan termal tinggi [Wang, Zheng dkk, 2008 ; Wang, Jiang dkk, 2010]. Wang, 2008 melaporkan penelitian tentang beberapa tipe zeolit untuk sel bahan bakar, tipe zeolit A bersifat hidrofilik sehingga diperkirakan dapat meningkatkan kadar air serta transpor proton dalam membran. Zeolit A juga memiliki rasio Si/Al yang paling rendah, sehingga memiliki muatan negatif yang besar yang dapat mempermudah transpor proton pada membran. Hal tersebut yang mendasari pada penelitian ini menggunakan zeolit-A sebagai *filler* anorganik.

Upaya untuk mengoptimalkan kinerja membran kitosan/zeolit-A yaitu dengan menambahkan *plastisizer*. Penambahan material *plastisizer* pada kitosan dapat meningkatkan ketahanan suhu operasi sehingga diharapkan konduktivitas proton mengalami peningkatan. Hal tersebut karena material *plastisizer* dapat meningkatkan sifat amorf dari kitosan, sehingga transpor proton dapat berjalan lancar (Ng & Mohamad, 2006 dan Lopez-Chavez, 2010). Salah satu contoh *plastisizer* yang dapat meningkatkan kinerja membran adalah Polieterimida (PEI). Polieterimida dipilih karena material ini memiliki ketahanan suhu operasi tinggi (>200°C), kestabilan termal dan mekanik baik [Kim dan Tak, 2000].

Berdasarkan uraian dan hasil penelitian yang telah dilakukan, pada penelitian ini digunakan *plastisizer* Polieterimida (PEI) pada membran kitosan/zeolit-A. Penggunaan PEI pada membran kitosan/zeolit-A untuk sel bahan bakar belum pernah dilakukan. Oleh karena itu variasi konsentrasi mengacu pada material dengan kemiripan struktur kimia yaitu polyimida, yang telah banyak diaplikasikan untuk membran sel bahan bakar. Variasi konsentrasi PEI pada membran kitosan/zeolit-A yaitu 16 %, 19 %, 22 %, dan 25%. Penambahan polieterimida pada membran komposit kitosan/zeolit-A, yaitu dengan cara melapiskan kitosan/zeolit-A pada polieterimida melalui proses perendaman selama 3 jam (Huang, 2000). Pada penelitian ini, penambahan PEI diharapkan selain dapat meningkatkan sifat mekanik dan ketahanan terhadap suhu operasi tinggi, juga dapat meningkatkan konduktivitas proton. Sifat kimia dan fisika dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan PEI akan dikarakterisasi menggunakan FTIR, uji tarik dan *Thermogravimetry* (TGA).

EKSPERIMEN

Alat: Peralatan-peralatan gelas yang mendukung dalam percobaan ini seperti erlemeyer, beaker glass, kaca arloji dll. Membran yang terbentuk selanjutnya dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, uji tarik, dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

Bahan: Limbah udang kulit udang, dan bahan kimia pro analisis meliputi NaOH, NaAlO₂, Na₂SiO₃, CH₃COOH, HCl pekat, H₂SO₄ pekat, Polieterimida (PEI) dengan berat molekul 1000, akuades, akua demineralisasi, dan Dimetil Formamida.

Prosedur penelitian

- Sintesis kulit udang menjadi kitosan melalui tiga tahap yaitu penghilangan kadar protein (deproteinasi), penghilangan kadar mineral (demineralisasi) dan deasetilasi (Suryaningtyas, 2011).
- Sintesis zeolit-A
Perbandingan komposisi molar bahan yaitu 3,165 Na₂O; 1 Al₂O₃; 1,926 SiO₂; 128H₂O. Sintesis zeolit menggunakan *stainless steel autoclave* dengan kondisi hidrotermal pada suhu 100 °C selama 5 jam. Kemudian larutan dicuci dengan air demineralisasi hingga air cucian mencapai pH 8. Langkah terakhir yaitu pengeringan endapan yang diperoleh menggunakan oven, pada suhu 80 °C selama 24 jam (Farhanah, 2013)
- Pembentukan membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan polieterimida
Pembuatan membran komposit diawali dengan membuat membran polieterimida (PEI). Membran PEI dibuat dengan cara melarutkan PEI dalam DMF dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada suhu 60°C, 3 jam [Lee, 2012]. Larutan PEI selanjutnya dicetak pada plat kaca menggunakan metode inversi fasa, dan dikeringkan pada suhu ruangan. Variasi konsentrasi PEI yaitu 16%, 19%, 22% dan 25%. Pembentukan membran komposit selanjutnya yaitu melapisi membran PEI dengan *dope* kitosan/zeolit-A. *Dope* kitosan/zeolit-A dibuat dengan cara, membagi larutan 75 ml asam asetat 2% dalam dua erlemeyer a dan b. Pada erlemeyer a ditambahkan 1,5 gram kitosan, diaduk menggunakan pengaduk magnetik pada suhu 80°C hingga larut sempurna. Pada erlemeyer b ditambahkan 0,45 gram zeolit-A (30% dari berat kitosan) larutan tersebut diultrasonik selama 30 menit. Selanjutnya larutan b dicampur dengan larutan a, diaduk selama 2 jam, 80°C. Setelah 2 jam larutan di ultrasonik selama 30 menit dan didiamkan selama 30 menit. Selanjutnya pembentukan membran komposit, yaitu dengan merendam membran PEI pada

dope kitosan/zeolit-A. Membran komposit kitosan-zeolit-A dengan penambahan Polieterimida yang telah terbentuk kemudian diuji menggunakan FTIR, uji tarik dan *Thermogravimetry* (TGA).

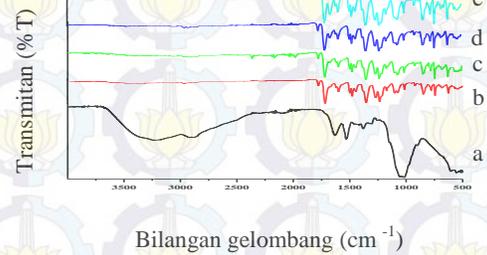
Hasil dan Pembahasan

Penelitian yang bertujuan untuk meningkatkan kinerja membran komposit kitosan/zeolit-A, dengan penambahan polieterimida sebagai material plastisizer untuk aplikasi sel bahan bakar, melalui beberapa tahap. Tahap pertama adalah sintesis membran polieterimida. Tahap selanjutnya adalah pembentukan membran komposit kitosan/zeolit-A dengan polieterimida, melalui proses pelapisan, dengan cara melapiskan dope kitosan/zeolit-A pada membran polieterimida. Tahap terakhir adalah karakterisasi membran menggunakan FTIR, uji tarik dan *Thermogravimetry* (TGA).

Hasil Analisa Penambahan Polieterimida Pada Membran Khitosan/Zeoilit-A menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Untuk mengetahui interaksi yang terbentuk antara matriks kitosan dan bahan anorganik zeolit-A jika ditambahkan polieterimida, maka dilakukan analisa gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Spektra membran komposit dengan berbagai variasi konsentrasi polieterimida dapat diamati pada Gambar 1.

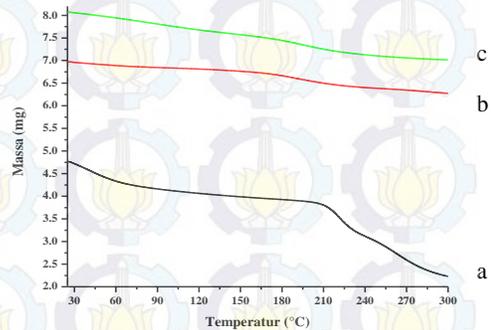
Pada Gambar 1 terdapat karakteristik pita khas untuk kitosan, pita tersebut adalah stretching -OH, bending -NH₂, -CH₂, dan stretching -CO, masing-masing muncul pada bilangan gelombang 3227,27cm⁻¹, 1633,76 cm⁻¹, 1531,53 cm⁻¹, 2920, 35 cm⁻¹ dan 1018,82 cm⁻¹(Gambar a). Stretching -CN muncul pada bilangan gelombang 1381,99 cm⁻¹ (Gambar a). Pita khas untuk polieterimida yaitu asimetris dan simetris C=O, aromatik eter C-O-C serta CH₃ grup pada PEI. Masing-masing muncul pada bilangan gelombang 1774 cm⁻¹ dan 1716 cm⁻¹, 1233 cm⁻¹, serta 2963 cm⁻¹ (Gambar b,c,d dan e). Pada spektra FTIR terlihat serapan -OH melebar dan mengalami penurunan intensitas, hal ini menunjukkan terjadi interaksi antara kitosan dan zeolit-A (Gambar a). Pada bilangan gelombang 3500 cm⁻¹, serapan N-H melebar dan mengalami penurunan intensitas, hal ini menunjukkan interaksi NH₂ pada kitosan dan grup imida pada polieterimida (Gambar b,c,d dan e). Vibrasi pada bilangan gelombang 1100-1300 cm⁻¹ menunjukkan interaksi Si-O-Si dari zeolit-A dengan C-O-C dari PEI [Namvar,2013].



GAMBAR 1. Spektra FTIR membran komposit kitosan/zeolit-A dengan variasi konsentrasi polieterimida

Hasil Analisa Penambahan Polieterimida Pada Membran Khitosan/Zeoilit-A menggunakan *Thermogravimetry* (TGA)

Untuk mengetahui stabilitas termal dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan polieterimida, maka dilakukan uji dengan TGA. Hasil uji analisis TGA diperlihatkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Termogram aliran panas dari membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan PEI a.0%, b.19% dan c.25%

Berdasarkan Gambar 2 didapatkan informasi dekomposisi membran komposit kitosan/zeolit-A dengan penambahan polieterimida. Pada PEI 0% terdekomposisi pada suhu 210 °C, hal ini karena terlepasnya ikatan hidrogen antara gugus amina dari kitosan dan gugus silika pada zeolit-A. Pada Gambar 2, terlihat dengan penambahan konsentrasi polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A, kurva tidak mengalami penurunan yang curam. Hal ini karena adanya polieterimida pada membran kitosan/zeolit-A membuat ikatan hidrogen yang kuat antara polieterimida dan kitosan. Adanya gugus aromatis dari PEI juga memberikan peranan terhadap kestabilan termal pada membran kitosan/zeolit-A.

Hal ini diperkuat oleh penelitian Namvar [2013] dan Lee [2011] bahwa membran dengan adanya poliimida ataupun polieterimida pada membran komposit dengan nanopartikel SiO₂ memiliki

kestabilan termal yang baik. Hal ini karena adanya gugus aromatis yang mulai terdekomposisi pada suhu $>500^{\circ}\text{C}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penyusunan makalah ini dapat terselesaikan dengan adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, kami mengucapkan terimakasih kepada:

1. Ibu Nurul Widiastuti, Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah dengan sabar memberikan masukan, nasehat dan semangat.

2. Kedua orang tua serta keluarga yang selalu memberikan semangat dan doa.

3. Teman dan semua pihak yang telah membantu hingga makalah ini dapat tersusun

REFERENSI

1. Andujar, J.M, dan F. Segura, (2009), "Fuel cells: History and Updating. A Walk Along Two Centuries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, 2309-2322
2. Bose, S, Tapas, K, Thi X.H.N, Nam, H, (2011), "Polymer Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Recent Advances and Challenges", *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, hal 813-843.
3. Baradie, B, Dodelet, J.P, Guay, P, (2000), "Hybrid Nafion®-Inorganic Membrane With Potential Applications for Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Journal Electroanal Chem*, Vol.489, hal.101-105.
4. Farhanah, (2013), *Studi Pengaruh Konsentrasi TPOH (Tetrapropilamonium Hidroksida) Pada Sintesis Zeolit-A*, Tugas akhir, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Indonesia
5. Huang, X, Zhang, Z, Jiang, J, (2006), "Fuel Cell Technology for Distributed Generation: an Overview", *IEEE Symposium on Industrial Electron*, hal. 1613-8
6. Kirubakaran A, Shailendra, Jain, dan R.K. Nema, (2009), "A Review on Fuel Cell Technologies and Power Electronic Interface", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, hal. 2430-2440.
7. Kim, I.C, dan Tak, T.M, (2000), "Synthesis of Soluble Anion-Exchange Copolyimides and Nanofiltration Membrane Performances", *Macromolecules*, Vol. 33, hal. 2391-2396.
8. Lee, J.R, Ji-Hye Won, Kyung-Suk Yoon, Young Taik Hong dan Sang-Young Lee (2011), "Multilayer-Structured, SiO₂/Sulfonated Poly(Phenylsulfone) Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 37, hal.6182-6188
9. López-Chávez, E, Oviedo-Roa, R, Contreras-Pérez, G, Martínez-Magadán, J. M, dan Castillo-Alvarado, F. L. (2010), "Theoretical Studies of Ionic Conductivity of Cross-Linked Chitosan Membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, hal.12141-12146
10. Ng, L. S, dan Mohamad, A. A, (2006), "Protonic Battery Based on A Plasticized Chitosan-NH₄NO₃ Solid Polymer Electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 163, hal. 382-385
11. Namvar, Mahbob (2013), "Development of A Novel Thin Film Composite Membrane by Interfacial Polymerization on Polyetherimide/Modified SiO₂ Support for Organic Solvent Nanofiltration", *Separation and Purification Technology*, Vol.119, hal 35-45
12. Sancho, T, Solej, J, dan Pina, M.P, (2007), "Conductivity in Zeolit-Polymer Composite Membrane for PEMFC", *Power sourc*, Vol. 169, hal. 92-97
13. Suryaningtyas, I.E, (2011), *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Fotokatalitik Kitosan-TiO₂ Dengan Penambahan Polietilen Glikol (PEG) Untuk Pengolahan Air Sumur*, Tugas akhir, FST, Universitas Airlangga, Indonesia
14. Wang, Y, Jiang, Z, Li, H, dan Yang, D, (2010), "Chitosan Membranes Filled by GPTMS-Modified Zeolite Beta Particles With Low Methanol Permeability for DMFC", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 49, hal. 278-285.
15. Wang, J, Zhang, H, Jiang, Z, Yang, X, dan Xiao, L, (2009), "Tuning The Performance of Direct Methanol Fuel Cell Membranes by Embedding Multifunctional Inorganic Submicrospheres Into Polymer Matrix", *Journal of Power Sources*, Vol.188, hal. 64-74.
16. Wang, L, Yi, B.L, Zhang, H.M, dan Xing, D.M, (2007), "Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/SiO₂ As Addition Sel Humadifying Composite Membrane For Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Electrochimica Asia*, Vol. 52, hal. 5479-5483.
17. Wu, H, Zheng, B, Zheng, X, Wang, J, Yuan, W, dan Jiang, Z, (2007), "Surface-Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 173, hal. 842-852.