



TUGAS AKHIR - TF 181801

**PRODUKSI GAS HIDROGEN DARI GAS ALAM
MELALUI MEMBRAN *GRAPHENE OXIDE*
SECARA ELEKTROKIMIA**

GHINA KIFAYAH PUTRI
NRP. 023115 40000 041

Dosen Pembimbing
Ir. Roekmono, M.T.
Gunawan Nugroho, S.T., M.T., Ph.D.

DEPARTEMEN TEKNIK FISIKA
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2019



FINAL PROJECT - TF 181801

HYDROGEN GAS PRODUCTION FROM NATURAL GAS USING A GRAPHENE OXIDE MEMBRANE BY ELECTROCHEMICAL PROCESS

GHINA KIFAYAH PUTRI
NRP. 023115 40000 041

Supervisors
Ir. Roekmono, M.T.
Gunawan Nugroho, S.T., M.T., Ph.D.

DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS
Faculty of Industrial Technology
Institute of Technology Sepuluh Nopember
Surabaya
2019

PERNYATAAN BEBAS PLAGIARISME

Saya yang bertanda tangan di bawah ini

Nama : Ghina Kifayah Putri
NRP : 023115 40000 041
Departemen/ Prodi : Teknik Fisika/ S1 Teknik Fisika
Fakultas : Fakultas Teknologi Industri
Perguruan Tinggi : Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Dengan ini menyatakan bahwa Tugas Akhir dengan judul PRODUKSI GAS HIDROGEN DARI GAS ALAM MELALUI MEMBRAN *GRAPHENE OXIDE* SECARA ELEKTROKIMIA adalah benar karya saya sendiri dan bukan plagiat dari karya orang lain. Apabila di kemudian hari terbukti terdapat plagiat pada Tugas Akhir ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan yang berlaku.

Demikian surat pernyataan ini saya buat dengan sebenar-benarnya.

Surabaya, 22 Juli 2019

membuat pernyataan,



Ghina Kifayah Putri
NRP. 02311540000041

LEMBAR PENGESAHAN
TUGAS AKHIR

PRODUKSI GAS HIDROGEN DARI GAS ALAM
MELALUI MEMBRAN *GRAPHENE OXIDE* SECARA
ELEKTROKIMIA

Oleh:

Ghina Kifayah Putri
NRP. 023115 40000 041

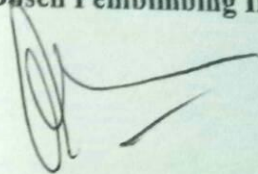
Surabaya, 22 Juli 2019
Mengetahui/Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



Ir. Roekmono, M.T.
NIPN. 19580908 198601 1 001

Dosen Pembimbing II



Gunawan Nugroho, S.T., M.T., Ph.D.
NIPN. 19971127 200212 1 002

Ketua Departemen
Teknik Fisika FTI-ITS



Agus Wuband Hatta, S.T., M.Si., Ph.D.
NIPN. 19780902 200312 1 002

**PRODUKSI GAS HIDROGEN DARI GAS ALAM
MELALUI MEMBRAN GRAPHENE OXIDE SECARA
ELEKTROKIMIA**

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada

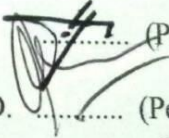
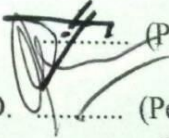
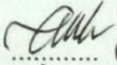
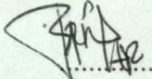
Bidang Minat Rekayasa Energi dan Pengkondisian Lingkungan
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Fisika
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

GHINA KIFAYAH PUTRI

NRP. 023115 40000 041

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Ir. Roekmono, M.T.  (Pembimbing I)
2. Gunawan Nugroho, S.T., M.T., Ph.D.  (Pembimbing II)
3. Dr. rer. nat. Ir. Aulia M. T. Nasution, M.Sc.  (Penguji I)
4. Erna Septyaningrum , S.T., M.T  (Penguji II)

SURABAYA

2019

PRODUKSI GAS HIDROGEN DARI GAS ALAM MELALUI MEMBRAN *GRAPHENE OXIDE* SECARA ELEKTROKIMIA

Nama : Ghina Kifayah Putri
NRP : 0231154000041
Departemen : Teknik Fisika ITS
Dosen Pembimbing : Ir. Roekmono, M.T.
Gunawan Nugroho, S.T., M.T., Ph.D.

Abstrak

Penggunaan hidrogen sebagai sumber energi merupakan opsi jangka panjang untuk mengurangi emisi dan merupakan solusi lingkungan yang tepat. Salah satu metode produksi hidrogen adalah metode pemisahan membran yang dinilai sebagai inovasi yang paling menjanjikan karena konsumsi energi yang rendah, mengurangi biaya investasi secara signifikan, kemungkinan untuk operasi yang berkelanjutan, dan pengoperasian yang mudah. Kriteria konduktivitas proton yang tinggi dimiliki membran sangat penting dalam proses produksi hidrogen. *Graphene Oxide* adalah *graphene* yang difungsikan yang memiliki sifat luar biasa seperti luas permukaan yang besar, stabilitas mekanik, sifat listrik dan optik. GO disintesis melalui oksidasi dari *expanded graphite* dengan menggunakan metode modifikasi Hummer dan Tour. Hasil karakterisasi material GO menggunakan XRD dan FT-IR menunjukkan bahwa jarak antar layer pada GO Tour mengalami kenaikan 11% dibandingkan dengan GO Hummer yang berarti bahwa GO Tour mengalami proses oksidasi lebih baik dibandingkan GO Hummer serta memiliki kelompok fungsional oksigen yang lebih banyak. Hasil pengukuran dari *Hydrogen Concentration Cell* menunjukkan nilai laju tranfer proton sebesar 1 dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* menunjukkan nilai impedansi membran 248.7Ω dengan konduktivitas proton sebesar 0.04 m.s.cm^{-1} pada temperatur ruangan yang berarti bahwa membran dapat menghantarkan proton dengan baik pada

suhu ruangan. Namun pada suhu 100°C , nilai impedansi dari GO Hummer meningkat tajam menjadi sebesar 11315Ω sehingga sangat kecil untuk menghantarkan proton melalui membran dibandingkan dengan impedansi membran GO Tour sebesar 5582Ω . Konduktivitas proton dari membran GO menurun dikarenakan gugus-gugus oksigen mulai tereduksi. Performansi GO dalam memproduksi gas hidrogen secara elektrokimia meningkat seiring dengan naiknya tegangan yang diberikan. GO Tour dalam produksi hidrogen lebih baik dari GO Hummer yang ditunjukkan oleh nilai R^2 (koefisien determinasi) dari GO Tour sebesar 0.9819 yang lebih tinggi dari GO Hummer sebesar 0.9456 pada pengujian gas campuran H_2/CH_4 dan R^2 dari GO Tour 0.9486 lebih tinggi dari GO Hummer 0.9004 pada pengujian gas campuran H_2/CO .

Kata Kunci : Elektrokimia, *Expanded Graphite*, Konduktivitas Proton, Membran *Graphene Oxide*, Produksi Hidrogen, Metode Hummer, Metode Tour

HYDROGEN GAS PRODUCTION FROM NATURAL GAS THROUGH GRAPHENE OXIDE MEMBRANE BY ELECTROCHEMICAL PROCESS

Name : Ghina Kifayah Putri
Student No. : 0231154000041
Departement : Teknik Fisika ITS
Supervisors : Ir. Roekmono, M.T.
Gunawan Nugroho S.T, M.T., Ph.D.

Abstract

The use of hydrogen as an energy source is a long-term option to reduce emissions and as an environmental solution. One of the methods to produce hydrogen is membrane separation which is considered to be the most promising innovation due to its low energy consumption, significantly reducing investment costs, the possibility for continuous operation, and easy operation. A membrane that has high proton conductivity is required in the hydrogen production process. Graphene Oxide is graphene which functions with extraordinary properties such as large surface area, mechanical stability, electrical and optical properties. GO is synthesized through oxidation from expanded graphite using Hummer and Tour method in this research. The results of GO characterization using XRD and FT-IR showed that the distance interlayer of GO Tour has increased to 11% compared to GO Hummer that means GO Tour has a better oxidation process than GO Hummer as indicated by the wider d-spacing and has more functional oxygen groups. The hydrogen concentration cell shows the value of proton transport rate is 1 and electrochemical impedance spectroscopy measurement results show that the the membrane resistance is 248.7 Ω with the proton conductivity of the membrane 0.04 m.s.cm⁻¹ that indicates GO membrane has a good proton conductivity in the room temperature. But in the temperature 100°C, the impedance value of GO Hummer is so high 11315 Ω that means very small to deliver protons through the membrane compared to the impedance of GO Tour membrane

5582 Ω . The proton conductivity of the GO membrane decreases because the oxygen groups begin to be reduced. The GO performance in producing hydrogen gas electrochemically increases with increasing voltage. GO Tour membrane in hydrogen production is better than GO Hummer which is indicated by the value of R^2 (determination coefficient) of GO Tour 0.9819 which is higher than GO Hummer 0.9456 in experiment using mixture gas H_2/CH_4 and R_2 of GO Tour 0.9486 that higher than GO Hummer 0.9004 in experiment using mixture gas H_2/CO .

Keywords : **Electrochemical, Expanded Graphite, Graphene Oxide Membrane, Hydrogen Production, Modified Hummer Method, Proton Conductivity, Tour Method**

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya serta shalawat dan salam kepada Nabi Muhammad SAW sehingga dapat terselesaikan Tugas Akhir dengan judul **“Produksi Gas Hidrogen dari Gas Alam Melalui Membran *Graphene Oxide* Secara Elektrokimia”**.

Penulisan laporan tugas akhir ini telah dibantu dan didukung oleh berbagai pihak. Oleh karena itu, diucapkan terimakasih kepada :

1. Allah SWT atas segala limpahan rahmat, karunia, dan rezeki yang tak terhingga yang diberikan kepada penulis.
2. Kedua orang tua, Bapak Abdul Ghofur dan Ibu Zaenab yang tak henti-hentinya berdoa, kasih sayang, dan dukungan yang selalu di berikan serta memberikan pendidikan setinggi mungkin kepada penulis.
3. Bapak Agus Muhammad Hatta, ST, Msi, PhD selaku Kepala Departemen Teknik Fisika ITS, terimakasih atas segala dukungan dan fasilitas yang telah diberikan
4. Bapak Roekmono selaku dosen pembimbing tugas akhir dan Bapak Gunawan Nugroho selaku dosen pembimbing tugas akhir sekaligus Kepala Laboratorium Rekayasa Energi dan Pengkondisian Lingkungan, terimakasih atas segala dukungan, bimbingan, motivasi, nasihat, dan segenap pembelajaran selama ini.
5. Professor Tetsuya Kida dan Ibu Nur Laila Hamidah selaku dosen pembimbing atas segala bimbingan,dukungan, bantuan, doa, motviiasi, ketulusan pembelajaran yang telah diberikan kepada penulis selama ini.
6. Grup GO, Aynul Sakinah dan Masataka Shintani, serta teman-teman Kida Laboratory yang membantu serta mendukung penulis dalam pengerjaan tugas akhir.
7. Teman-teman terdekat penulis, yaitu Ajeng, Indah, Kak Afifah, Mbak Evi, Kak Nadhira yang selalu menyemangati, membantu dan mendukung penulis dalam pengerjaan tugas akhir ini

8. Teman-teman KSE tercinta angkatan 2015, 2016, dan 2017.
9. Seluruh dosen, karyawan, dan civitas akademika Departemen Teknik Fisika ITS, terimakasih atas kerjasamanya
10. Semua pihak yang tidak sapat disebutkan satu persatu, terimakasih atas segala doa dan bantuannya

Penulisan laporan tugas akhir ini menyadari masih jauh dari kata sempurna, namun diharapkan laporan ini dapat memberikan kontribusi yang berarti dan menambah wawasan yang bermanfaat bagi pembaca, keluarga besar Teknik Fisika khususnya, dan civitas akademik ITS pada umumnya. Semoga laporan tugas akhir ini dapat bermanfaat sebagai referensi pengerjaan laporan tugas akhirbagi mahasiswa yang lain.

Surabaya, 22 Juli 2019

Penulis

DAFTAR ISI

Lembar Pengesahan.....	vii
Abstrak.....	xi
<i>Abstract</i>	xiii
KATA PENGANTAR.....	xv
DAFTAR ISI.....	xvii
DAFTAR GAMBAR	xix
DAFTAR TABEL.....	xxi
DAFTAR SIMBOL.....	xxiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan	3
1.4 Batasan Masalah.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Produksi Gas Hidrogen.....	5
2.2 Membran Pemisahan Hidrogen	6
2.3 <i>Graphene Oxide</i>	7
2.4 Metode Sintesis <i>Graphene Oxide</i>	9
2.5 Mekanisme Konduktivitas Proton.....	10
2.6 Metode Pengukuran Transpor Proton	12
2.6.1 Proton Transport Number	12
2.6.2 Pengukuran Impedansi.....	14
2.7 Pemisahan Gas dengan Teknologi Membran.....	16
2.7.1 Membran GO Sebagai Pemisahan Gas Hidrogen	17
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	21
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN.....	35
4.1.1 Hasil Pengujian XRD	35
4.1.2 Hasil Pengujian FT-IR.....	36

4.2.1	Laju Transfer Proton.....	38
4.2.2	Pengukuran Impedansi.....	41
4.3	Uji Produksi Gas Hidrogen.....	45
BAB V PENUTUP		51
5.1	Kesimpulan.....	51
5.2	Saran.....	52
DAFTAR PUSTAKA		53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Skema ilustrasi proses pembuatan GO (Ma, Ping, & Dong, 2017).....	8
Gambar 2. 2 <i>Graphene Oxide</i> (Sadyraliev, 2018).....	9
Gambar 2. 3 Arah Transpor Proton Melalui Difusi Larutan Bebas (Duhita, Arti, & Kusworo, 2010).....	11
Gambar 2. 4 Arah Transpor Proton Melalui Mekanisme <i>Grotthus</i> (Duhita, Arti, & Kusworo, 2010).....	11
Gambar 2. 5 Ilustrasi <i>Hydrogen Concentration Cell</i>	13
Gambar 2. 6 Grafik hubungan antar EMF dengan perubahan tekanan parsial hidrogen.....	14
Gambar 2. 7 Plot kurva <i>nyquist</i>	15
Gambar 2. 8 Ekuivalen sirkuit dari plot <i>nyquist</i>	15
Gambar 2. 9 Proses Pemisahan Gas dengan Membran (Irriyanto, 2016)	16
Gambar 2. 10 Skema eksperimen yang digunakan oleh Li untuk mengukur permeasi (Li, Song, Zhang, Huang, Li, & Mao, 2013)	17
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian	21
Gambar 3. 2 Bubuk <i>Expanded Graphite</i>	23
Gambar 3. 3 Diagram Alir Metode <i>Modified Hummer</i>	23
Gambar 3. 4 Diagram Alir Metode Tour.....	24
Gambar 3. 5 (a). Warna campuran setelah diaduk selama 12 jam (b). warna campuran setelah penambahan H_2O_2	25
Gambar 3. 6 Mesin vakum filtrasi	26
Gambar 3. 7 Membran filtrasi.....	26
Gambar 3. 8 Membran <i>Graphene Oxide</i>	27
Gambar 3. 9 Skema Difraksi Sinar X (XRD) (Jamaluddin, 2010)	28
Gambar 3. 10 Skema Prinsip Kerja FT-IR (Thermo, 2001)	30
Gambar 3. 11 Ekuivalen Sirkuit.....	31

Gambar 3. 12	Skema Alat Uji Pemisahan Gas Hidrogen	32
Gambar 4. 1	Hasil Karakterisasi XRD pada Graphite, GO Hummer, dan GO Tour.....	36
Gambar 4. 2	Spektrum FT-IR dari GO Hummer dan GO Tour	37
Gambar 4. 3	Respon EMF terhadap waktu perubahan konsentrasi hidrogen a). GO Hummer saat suhu 20°C, b). GO Tour saat suhu 20°C, c). GO Hummer saat suhu 40°C, d). GO Tour saat suhu 40°C	38
Gambar 4. 4	Respon EMF terhadap konsentrasi hidrogen pada T=20°C.....	39
Gambar 4. 5	Respon EMF terhadap konsentrasi hidrogen pada T=40°C	40
Gambar 4. 6	Plot nyquist dari impedansi membran GO pada variasi RH.....	42
Gambar 4. 7	Plot Nyquit dari impedansi membran GO hummer pada variasi temperatur.....	43
Gambar 4. 8	Plot Nyquit dari impedansi membran GO Tour pada variasi temperatur	43
Gambar 4. 9	konduktivitas Proton dari membran GO pada variasi temperatur	44
Gambar 4. 10	Ilustrasi pemisahan gas hidrogen dari gas metana dan karbon monoksida.....	45
Gambar 4. 11	Laju permeasi hidrogen melalui membran GO dengan adanya CH ₄	48
Gambar 4. 12	Laju permeasi hidrogen melalui membran GO dengan adanya CO.....	48

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Perbandingan Beberapa Material Membran Pemisah Hidrogen (Anonim, 2010)	7
Tabel 2. 2 Perbandingan Metode Oksidasi <i>Graphite</i> menjadi GO (Pendolino & Armata, 2017)	9
Tabel 4. 1 Nilai t dari membran GO	40
Tabel 4. 2 Konduktivitas Proton dari membran GO pada variasi RH	42
Tabel 4. 3 Konduktivitas Proton dari membran GO pada variasi temperatur.....	44
Tabel 4. 4 Data Hasil Pengujian pada gas campuran H ₂ dan CH ₄	46
Tabel 4. 5 Data Hasil Pengujian pada gas campuran H ₂ dan CO	46

DAFTAR SIMBOL

E	<i>Electromotive Force</i>
t	<i>Proton transport rate</i>
P_{H_2}	Tekanan parsial hidrogen
T	suhu
n	<i>Reaction number</i>
R	Konstanta gas
Z	Impedansi
σ	Konduktivitas proton
R_s	Resistansi membran
A	Luas permukaan membran
l	Tebal membran
RH	<i>Relative humidity</i>
J	<i>Current density</i>
V	tegangan yang diberikan
n_{H_2}	H_2 Permeation rate

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penggunaan bahan bakar fosil dalam memenuhi kebutuhan energi manusia telah menyebabkan masalah yang serius pada lingkungan. Emisi yang dihasilkan dari bahan bakar fosil (CO, CO₂, CnHm, SO_x, NO_x, radioaktivitas, logam berat, abu, dll) lebih merusak daripada yang dihasilkan oleh sistem energi hidrogen terbarukan (Momirlan & Veziroglu, 2005). Penggunaan hidrogen sebagai sumber energi merupakan opsi jangka panjang untuk mengurangi emisi dan merupakan solusi lingkungan yang tepat. Hidrogen adalah salah satu unsur paling melimpah di alam semesta. Namun, produksi hidrogen dalam skala besar untuk industri membutuhkan investasi yang besar dalam proses pemisahan dan pemurnian hidrogen yang secara tidak langsung mengakibatkan naiknya harga gas hidrogen. Terlepas dari metode mana yang digunakan untuk menghasilkan hidrogen, diperlukan cara yang efektif dan efisien untuk proses pemisahan dan pemurnian dalam produksi gas hidrogen.

Dewasa ini, produksi hidrogen dalam skala industri dapat melalui satu (atau kombinasi) dari tiga proses utama : (1) *Steam Reforming Method* (2) *Water Gas Shift* dan (3) pemisahan membran. Proses (1) dan (2) umumnya membutuhkan biaya dan energi yang besar. Selain itu, hidrogen yang dihasilkan dari kedua metode ini juga tidak cukup murni. Metode ketiga, pemisahan membran, saat ini dinilai sebagai inovasi yang paling menjanjikan karena konsumsi energi yang rendah, mengurangi biaya investasi secara signifikan, kemungkinan untuk operasi yang berkelanjutan, dan pengoperasian yang mudah (Nathan & Tina, 2007). Membran Nafion® adalah membran komersial yang paling sering digunakan saat ini yang terbuat dari *perfluoro-sulfonylfluoride ethyl-propyl-vinyl*. Membran ini memiliki konduktivitas proton yang tinggi, akan tetapi proses pembuatannya membutuhkan biaya dan tenaga yang tinggi. Material ini memiliki keterbatasan pada suhu tinggi, resistansi yang besar, dan biaya yang mahal

(Varcoe & Slade, 2005). Oleh karena itu sangat dibutuhkan membran alternatif yang mudah proses produksinya dan memiliki konduktivitas ionik yang mampu bersaing dengan membran lainnya.

Graphene Oxide (GO) menyediakan peluang untuk membuat membran yang dapat disesuaikan pada ukuran yang berbeda. Pada sisi lain, sifat kimia yang dimiliki GO dapat digunakan sebagai selektivitas membran (Eftekhari, Shulga, & Baskakov, 2017). Membran GO secara luas, telah banyak digunakan dalam bidang elektrokimia, khususnya untuk penyimpanan dan konversi energi. GO sebagai membran dapat dengan mudah diproduksi. Kelebihan lain dari *graphene oxide* adalah sifatnya yang mudah terdispersi dalam air dan pelarut organik lainnya dikarenakan adanya kelompok fungsional oksigen. Hal ini akan membantu untuk meningkatkan sifat listrik dan mekaniknya.

GO dapat disintesis melalui oksidasi dari *graphite*. GO banyak menarik perhatian karena biayanya yang murah, mudah didapatkan, dan mudah diubah menjadi *graphene*. Pada tahun 1958, Hummers melaporkan sebuah metode alternatif untuk mensintesis *graphene oxide* dengan menggunakan KMnO_4 dan NaNO_3 dalam larutan pekat H_2SO_4 (Hummers & Offeman, 1958). Metode Hummer saat ini paling sering digunakan untuk memproduksi GO. Selanjutnya adalah metode Tour yang merupakan pengembangan dari metode Hummer yang diusulkan oleh kelompok Tour di Rice University pada tahun 2010 (Marcano, et al., 2010). Keuntungan dari metode Tour adalah *graphene oxide* yang dihasilkan memiliki tingkat hidrofilik yang tinggi. Oleh karena itu, GO dari metode Tour ini memiliki kelompok fungsional oksigen yang lebih banyak dan lebih mudah larut. Dalam proses sintesis ini tidak melibatkan *ex-therm* besar dan tidak menghasilkan gas beracun. Selain itu, jika *graphite* di pre-ekspansi dengan jarak antar layer yang lebih besar, maka proses interkalasi akan lebih cepat (Sun & Fugetsu, 2013). Dengan sudut pandang ini *expanded graphite* yang dapat dengan mudah didapatkan, digunakan sebagai material awal.

Dalam penelitian ini, membran GO disintesis dari *expanded graphite* dengan menggunakan metode modifikasi Hummer dan Tour untuk mengetahui konduktivitas proton dan performansi produksi hidrogen dari membran GO.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dijelaskan sebelumnya, diperoleh rumusan masalah sebagai berikut :

- a. Bagaimana pengaruh metode sintesis membran GO terhadap konduktivitas proton pada variasi RH dan temperatur?
- b. Bagaimana pengaruh metode sintesis membran GO terhadap performansi membran GO dalam produksi gas hidrogen?

1.3 Tujuan

Adapun tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Mengetahui pengaruh metode sintesis membran GO terhadap konduktivitas proton pada variasi RH dan temperatur.
- b. Mengetahui pengaruh metode sintesis membran GO terhadap performansi membran GO dalam produksi gas hidrogen.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Campuran gas yang digunakan terdiri dari gas karbonmonoksida, metana, dan hidrogen.
- b. Elektroda yang digunakan dalam pengukuran impedansi (konduktivitas proton) menggunakan Pt dari teknik *sputtering* dan pegujian produksi hidrogen menggunakan Pt/C dengan teknik *dropcasting*.
- c. Pengukuran konduktivitas dilakukan pada temperatur 25-100°C dan RH 55-90%.
- d. Pengujian produksi hidrogen dilakukan pada temperatur ruangan

“Halaman ini memang dikosongkan”

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Produksi Gas Hidrogen

Hidrogen adalah gas yang tidak berwarna, tidak berbau dan tidak berasa. Hidrogen atau H₂ mempunyai kandungan energi per satuan berat tertinggi, dibandingkan dengan bahan bakar manapun. Hidrogen merupakan unsur yang sangat aktif secara kimia, sehingga jarang sekali ditemukan dalam bentuk bebas. Hidrogen dibuat dari zat-zat yang mengandung atom hidrogen dalam struktur molekulnya, seperti bahan bakar fosil, biomassa, alkohol, atau air. Semua metode pembuatan hidrogen memerlukan energi yang berupa listrik, panas atau cahaya (Mulyono, 2017). Sehingga hidrogen harus dipisahkan terlebih dahulu dari senyawanya agar dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar.

a. Elektrolisis Air

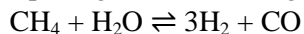
Proses pembuatan gas hidrogen melalui proses elektrolisis menggunakan energi listrik dan air. Proses ini melibatkan reaksi penguraian air menjadi gas oksigen dan hidrogen dan terjadi dalam sebuah *electrolyzer*.

b. Termokimia

Proses pembuatan hidrogen melalui proses termokimia dilakukan dengan melibatkan penggunaan panas dan reaksi kimia untuk melepaskan gas hidrogen dari senyawa karbon seperti gas alam, biomasa dan batu bara. Proses ini terdiri dari beberapa macam proses yang sudah dikenal luas di dunia industri, yaitu:

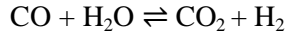
- *Steam Gas Reforming*

Metode ini biasanya menggunakan gas metana (CH₄) sebagai sumber hidrogen yang diperoleh dari gas alam. Metana dan *steam* (air) bereaksi dengan bantuan katalis nikel atau Ni/Al₂O₃ pada suhu 700°C-1000°C dan tekanan antara 3-25 bar. Reaksi endotermis yang terjadi dapat digambarkan sebagai berikut:

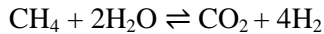


- *Water Gas Shift*

Gas CO atau karbon monoksida dari proses *Steam Gas Reforming* yang terbentuk selanjutnya dikonversi menjadi CO₂ atau karbon dioksida dan hidrogen melalui *water-gas shift reaction*. Dan reaksi yang terjadi adalah:



Reaksi di atas terjadi dengan bantuan katalis berbasis Cu (tembaga) atau Fe (besi), serta menghasilkan panas (eksotermis). Selain reaksi yang pertama, reaksi antara CH₄ dan H₂O pun menghasilkan CO₂ secara langsung, seperti dijelaskan dengan persamaan reaksi berikut ini:



Pada proses berikutnya, karbon dioksida yang terbentuk dipisahkan dari hidrogen, sehingga didapatlah gas hidrogen yang murni.

c. Proses Biologi

Hidrogen dapat pula diproduksi dari karbohidrat dengan bantuan enzim. Tiga jenis enzim yang biasa digunakan dalam proses ini adalah *nitrogenase*, *Fe-hydrogenase*, dan *NiFe hydrogenase* (Saxena, Adhikari, & Goyal, 2009)

Sampai saat ini, *steam reforming* gas alam merupakan cara produksi hidrogen yang paling banyak digunakan secara komersial. Teknologi yang baru-baru ini dikembangkan adalah teknologi membran pemisah untuk memproduksi hidrogen. Penggunaan membran dapat membawa berbagai potensi dan keuntungan, seperti *capital cost* yang berkurang (karena unit yang menjadi kecil ukurannya) dan perolehan serta selektivitas yang meningkat (karena adanya pengaruh pergeseran kesetimbangan).

2.2 Membran Pemisahan Hidrogen

Pada dasarnya, membran adalah sekat yang dilewati oleh aliran gas umpan yang berisi campuran beberapa komponen. Untuk dapat memisahkan hidrogen dengan baik, membran harus memiliki karakter berikut ini:

1. Selektivitas yang tinggi terhadap hidrogen
2. Fluks tinggi

3. Biaya pembuatan dan operasional rendah
4. Stabil secara kimiawi dan mekanis

Membran pemisahan hidrogen diklasifikasi menjadi kategori berikut ini : membran polimer, membran pori, membran logam dan membran penghantar proton. Tabel 2.1 menunjukkan perbandingan antara beberapa membran pemisahan hidrogen.

Tabel 2. 1 Perbandingan Beberapa Material Membran Pemisah Hidrogen (**Anonim, 2010**)

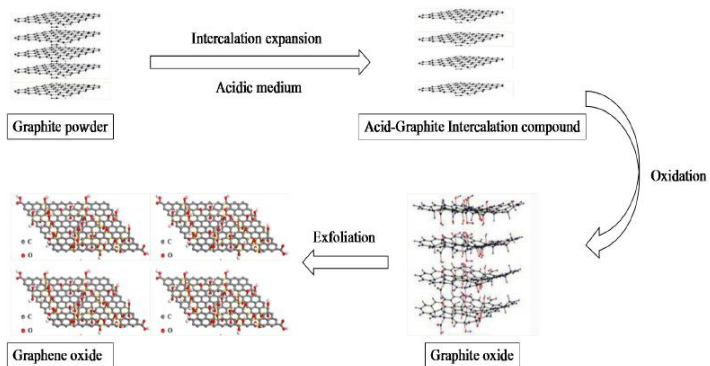
	Dense Polymer	Microporous Ceramic	Dense Ceramic	Porous Carbon	Dense Metallic
Temperature Range	<100°C	200°C -600°C	600°C-900°C	500°C - 900°C	300°C - 600°C
H ₂ Selectivity	Low	Moderate	Very high	Low	Very high
H ₂ Flux	Low	High	Moderate	Moderate	High
Known Poisoning Issues	HCl, SO _x , CO ₂		H ₂ S	Strong vapors, organics	H ₂ S, HCl, CO
Example Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	SrCeO ₃ . δ . BaCeO ₃ . δ	Carbon	Palladium alloys, Pd-Cu, Pd-Au
Transport Mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Solution/diffusion	Surface diffusion, molecular sieving	Solution/diffusion

Membran penghantar proton dapat memperoleh hidrogen dengan kemurnian tinggi disebabkan mekanisme transfer protonnya, tapi membran ini harus beroperasi pada suhu lebih tinggi dari 900° C. Membran ini biasanya terbuat dari keramik karena dapat menghasilkan membran dengan rembesan hidrogen yang tinggi karena konduktivitas proton yang tinggi.

2.3 Graphene Oxide

Graphene merupakan material dasar dua dimensi berbentuk sarang lebah sebagai penyusun berbagai alotrop karbon. Jenis ikatan yang terdapat pada *graphene* adalah jenis ikatan dengan hibridisasi sp² seperti ikatan yang dimiliki oleh benzena. Jarak antar atom karbon pada satu ikatan antar karbon pada *graphene* tersebut adalah 0,142 nanometer. *Graphene* dapat

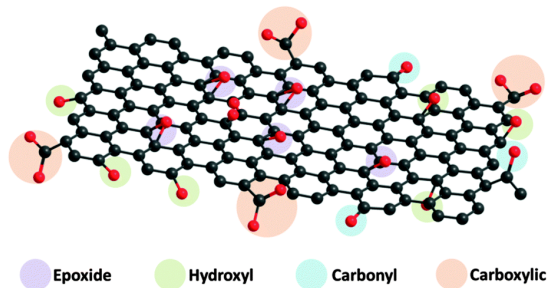
dilihat sebagai sebuah jaring-jaring berskala atom yang terdiri dari atom karbon beserta ikatannya. *Graphene* memiliki beberapa sifat potensial diantaranya memiliki konduktivitas listrik mirip tembaga, modulus yang tinggi sampai 1000 Gpa, kepadatan empat kali lebih rendah dari baja tetapi 50 kali lebih kuat dari baja, serta luas permukaan yang tinggi (Ray, 2005). Namun, proses pemisahan *graphene* dari *graphite* masih memerlukan pengembangan teknologi lainnya sebelum ia cukup ekonomis untuk digunakan pada proses industri.



Gambar 2. 1 Skema ilustrasi proses pembuatan GO (Ma, Ping, & Dong, 2017)

Dengan mengoksidasi *graphite* secara kimiawi menyebabkan kelompok fungsional oksigen masuk ke dalam struktur *graphite* yang tidak hanya memperluas pemisahan lapisan, tetapi juga membuat bahan menjadi hidrofilik (artinya mereka dapat tersebar di air). Sifat ini memungkinkan *graphite oxide* untuk dikelupas dalam air menggunakan sonifikasi, yang akhirnya menghasilkan beberapa lapisan *graphene*, yang dikenal sebagai *Graphene Oxide*. GO adalah *graphene* yang difungsikan yang menarik banyak perhatian karena sifatnya yang luar biasa seperti luas permukaan yang besar, stabilitas mekanik, sifat listrik dan optik (Dideykin, et al., 2010). *Graphene oxide* adalah bentuk *graphene* teroksidasi, dilengkapi dengan grup fungsional oksigen yaitu *epoxide*, karbonil, karboksil, dan gugus hidroksil yang masuk ke

bidang *graphite* seperti pada Gambar 2.2. Hal ini dianggap mudah untuk diproses karena dapat didispersikan dalam air (dan pelarut lainnya).



Gambar 2. 2 *Graphene Oxide* (Sadyraliev, 2018)

2.4 Metode Sintesis *Graphene Oxide*

Metode sintesis GO telah banyak dikembangkan oleh para peneliti, diantaranya dapat disintesis dalam medium basah maupun kering. Sintesis melalui medium basah dengan menggunakan *graphite* sebagai material awal dari *graphene*, hal ini karena *graphite* tersedia dalam jumlah banyak dan harganya yang murah. GO biasanya disintesis dari *graphite* dengan cara dioksidasi dengan menggunakan empat metode dasar seperti metode Brodie (1859), Staudenmaier(1898), Hummer dan Offemen (1958) telah mengembangkan proses oksidasi *graphite*. Perbandingan metode-metode tersebut diperlihatkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Perbandingan Metode Oksidasi *Graphite* menjadi GO (Pendolino & Armata, 2017)

	Brodie	Staudenmaier	Hummer	Modifikasi Hummer	
Tahun	1859	1898	1958	1999	2004
Oksidator	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ , (atau NaClO ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	Pre-ox: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ Oks:	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄

				KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	
Rasio C/O	2.16-2.28	N/A-1.85	2.17-2.25	1.3	1.8
Lama Reaksi	3-4 Hari/10 Hari	1-2 Hari/10 Hari	2-10 jam	6 jam pre-oks dan 2 jam oks	~5 Hari
Jarak antar lembaran (nm)	0.595	0.632	0.667	0.69	0.83

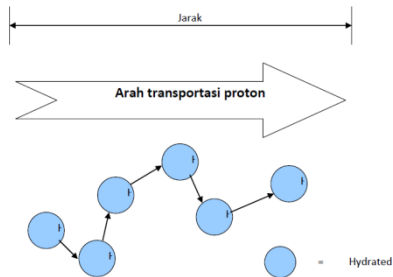
Perkembangan dalam mensintesis GO masih terus dilakukan. Baru-baru ini kelompok Tour dari *Rice University* mengusulkan pengembangan dari metode Hummer dengan cara mengganti NaNO₃, dengan asam fosfat dalam campuran H₂SO₄ / H₃PO₄ (9: 1) dan meningkatkan jumlah KMnO₄. Keuntungan dari metode Tour ini dibandingkan metode yang sebelum-sebelumnya adalah didapatkan *graphene oxide* yang memiliki tingkat hidrofilik yang lebih tinggi dan hasilnya lebih teroksidasi dan larut (Marcano, et al., 2010).

2.5 Mekanisme Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton adalah kategori molekuler yang mengukur kemampuan partikel bermuatan dalam hal ini proton untuk bergerak melalui struktur kristal material. Dalam memahami transpor proton secara detail, diperlukan pemahaman terlebih dahulu tentang absorpsi air melalui membran, karena konduktivitas proton dari material polimer sangat tergantung pada kondisi air. Proses transpor proton dalam air terjadi dalam dua proses yang berbeda.

a. Mekanisme *Vehicular*

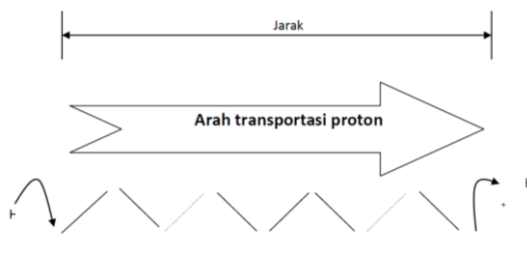
Mekanisme ini melibatkan air bebas di mana proton berpindah melalui jalanyang berhubungan.



Gambar 2. 3 Arah Transpor Proton Melalui Difusi Larutan Bebas (Dhuhita, Arti, & Kusworo, 2010)

b. Mekanisme *Grotthuss*

Mekanisme ini disebut juga dengan loncatan proton (*proton hopping*) di mana proton berpindah dengan urutan langkah yang melibatkan pembentukan/formasi dan pemutusan ikatan hidrogen pada molekul air (Luduena, Kuhne, & Sebastian, 2010). Proses ini dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2. 4 Arah Transpor Proton Melalui Mekanisme *Grotthuss* (Dhuhita, Arti, & Kusworo, 2010)

Loncatan proton dari H_3O^+ ke molekul H_2O yang berdekatan menyebabkan terlepasnya salah satu proton yang digunakan untuk membentuk ikatan hidrogen dengan proton yang berdekatan. Maka, proton meloncat dari satu molekul air ke molekul yang lainnya. Langkah loncatan proton ini mengakibatkan perpindahan proton melalui molekul air menjadi sangat efektif. Difusi proton melalui membran terhidrasi dapat melibatkan air bebas dan air terikat sekaligus. Akan tetapi, difusi melalui air bebas berjalan lebih lambat dibandingkan melalui air terikat (Sundarti, Atmaja,

& Sanjaya, 2017). Di sisi lain, loncatan proton pada mekanisme Grotthuss dapat berlangsung pada air bebas dan air terikat juga. Secara keseluruhan, perpindahan proton meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan air (Devanathan, Idupulapati, Bear, Mundy, & Dupuis, 2013). Meningkatnya pergerakan proton menyebabkan meningkatnya konduktivitas. Pada rantai polimer, proton bergerak “melompat” melalui gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif. Pada mekanisme *Grotthuss*, *hopping* proton yang bergerak melewati membran seolah-olah ditarik oleh gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif, sehingga banyaknya gugus fungsi yang terdapat pada rantai polimer sangat menentukan banyaknya proton yang dapat dilewatkan melalui membran (Deluca & A, 2006).

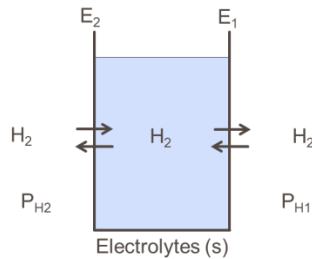
Kriteria konduktivitas proton yang tinggi pada membran sangat penting untuk menghindari kehilangan transfer proton dari anoda ke katoda (Mikhailenko, Zaidi, & Kaliaguine, 2001). Membran harus mengandung banyak gugus fungsi pengalir proton yang memungkinkan proton untuk berpindah dari satu gugus ke gugus lainnya. Dalam hal ini gugus fungsi pada membran GO adalah gugus fungsi oksigen.

2.6 Metode Pengukuran Transpor Proton

Parameter untuk menggambarkan konduktivitas proton salah satunya adalah *transport proton number* dan impedansi. Oleh karena itu penting untuk mengetahui membran mempunyai konduktivitas yang baik atau tidak diperlukan metode untuk mengukur transport number.

2.6.1 Proton Transport Number

Metode ini digunakan dengan mengukur *hydrogen concentration cell*. biasanya diterapkan pada spesies penghantar ionik dengan menggunakan gradien tekanan parsial hidrogen. Ilustrasi *hydrogen concentration cell* dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2. 5 Ilustrasi *Hydrogen Concentration Cell*

Dengan cara menempatkan elektrolit diantara dua elektroda dengan memberikan tekanan parsial hidrogen yang berbeda pada kedua elektroda yang menciptakan gradien kimia yang perlu diseimbangkan dengan listrik tegangan dan arus internal [14]. Sehingga EMF (*electromotive force*) yang timbul dari konsentrasi sel ini dapat diukur. Kondisi ini dapat dijelaskan dengan menggunakan persamaan Nernst.

Pada elektroda 1

$$E_1 = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{P_{H1}}{[H_2]^2}\right) \quad (2.1)$$

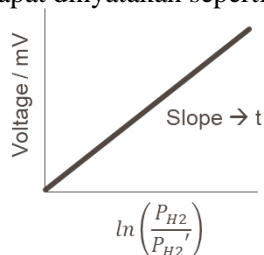
Pada elektroda 2

$$E_2 = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{P_{H2}}{[H_2]^2}\right) \quad (2.2)$$

Sehingga

$$\Delta V = E_1 - E_2 = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{P_{H1}}{P_{H2}}\right) \quad (2.3)$$

Maka dari itu terdapat hubungan antara tegangan yang dihasilkan akibat perubahan tekanan parsial hidrogen pada kedua sisi elektroda yang dapat dinyatakan seperti grafik dibawah ini.



Gambar 2. 6 Grafik hubungan antar EMF dengan perubahan tekanan parsial hidrogen

Sehingga jika tegangan yang dihasilkan berbanding lurus dengan perubahan tekanan parsial hidrogen pada kedua sisi membran, maka membran tersebut dapat mentransfer proton dengan baik yang dalam hal ini dinyatakan dengan t .

$$E = t \times \left(\frac{RT}{nF} \right) \times \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P'_{H_2}} \right) \quad (2.4)$$

maka proton *transport number rate* dapat dihitung dengan persamaan berikut .

$$t(H^+) = \frac{2F}{RT} \frac{E}{\ln(P/P')} \quad (2.5)$$

Dimana :

E = EMF yang dihasilkan (V)

t = *proton transport number*

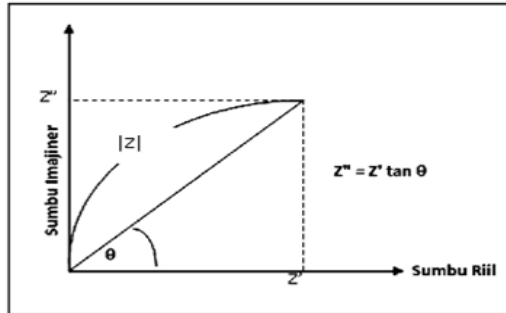
T = Temperatur (K)

R = Konstanta gas , $8.314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

P_{H_2} = Tekanan parsial hidrogen

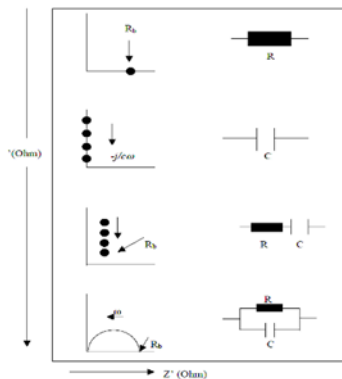
2.6.2 Pengukuran Impedansi

Konduktivitas proton pada membran dapat diukur dengan pengukuran AC impedansi dengan menggunakan *Solartron impedance-gain analyzer*. Impedansi adalah jumlah hambatan total yang terjadi selama adanya aliran arus di dalam suatu sirkuit yang terdiri atas resistor, kapasitor, induktor, atau kombinasi dari dua atau ketiga komponen tersebut. Impedansi dapat diukur menggunakan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS). Analisis menggunakan EIS menyatakan total hambatan pada rentang frekuensi yang telah ditentukan. Hasil analisis EIS dinyatakan dalam suatu vektor yang mempunyai sumbu nyata (Z') dan sumbu imajiner (Z'').



Gambar 2. 7 Plot kurva *nyquist*

Hasil dari plot impedansi dapat digambarkan dengan rangkaian yang ekuivalen. Rangkaian-rangkaian yang setara ini disebut ekuivalen sirkuit. Di dalam ekuivalen sirkuit ini terdapat hambatan R dan dan kapasitor C, dimana R adalah hambatan elektrolit dan biasa dilambangkan dengan R_b dan C adalah kapasitor (C.L, 2005). Susunan ekuivalen sirkuit dapat dilihat pada gambar di bawah ini



Gambar 2. 8 Ekuivalen sirkuit dari plot *nyquist*

Semua pengukuran impedansi ditampilkan pada suhu ruang dan *relative humidity* (RH) yang bervariasi. Membran resisten (Ω) diperoleh dari *intercept* kurva impedansi dengan *real-axis* pada frekuensi tinggi. Kemudian, proton konduktivitas membran dihitung menggunakan persamaan berikut ini:

$$\sigma = \frac{l}{R_s \cdot A} \quad (2.6)$$

Keterangan :

σ = Konduktivitas proton (m.s.cm^{-1})

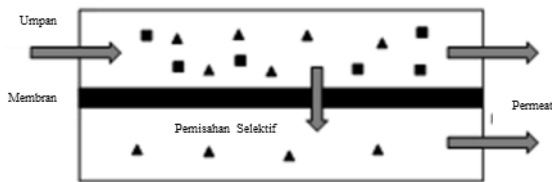
l = tebal membran (cm)

R_s = *bulk resistance* (Ω)

A = Luas permukaan membran (cm^2)

2.7 Pemisahan Gas dengan Teknologi Membran

Pemisahan gas dengan memakai membran memiliki beberapa kelebihan daripada teknologi pemisahan gas konvensional seperti absorpsi dan kriogenik. Kelebihan membran antara lain tidak memerlukan energi yang besar, tidak memerlukan bahan kimia tambahan dan dapat dioperasikan pada kondisi lunak (Wenten, Irawan, & Munir, 2015). Skema membran yang digunakan sebagai filter untuk memisahkan satu atau lebih gas dari umpan campuran dapat dilihat pada gambar 2.9.

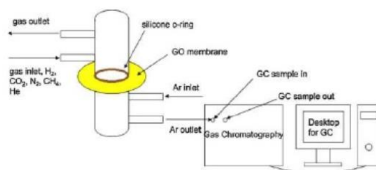


Gambar 2. 9 Proses Pemisahan Gas dengan Membran
(Iriyanto, 2016)

Proses perpindahan melalui membran dapat terjadi karena adanya gaya dorong tekanan, gaya dorong konsentrasi, gaya dorong termal dan gaya dorong listrik. Dalam tugas akhir ini, proses pemisahan gas menggunakan prinsip gaya dorong listrik yang artinya terdapat perbedaan potensial listrik yang berperan sebagai gaya dorong membran bermuatan yang mengatur perpindahan ion.

2.7.1 Membran GO Sebagai Pemisahan Gas Hidrogen

Baru-baru ini GO telah muncul sebagai bahan membran yang sangat baik. Nair dkk (2012) melaporkan membran berbasis GO untuk pertama kalinya. Penelitiannya menunjukkan bahwa membran GO tidak melewatkan apapun kecuali uap air. Membran GO melewatkan uap air dan menghalangi seutuhnya uap etanol dan molekul alkohol lainnya. GO disintesis dengan menggunakan modifikasi metode Hummer yang kemudian diultrasonikasi dan sentrifugasi dengan kuat, menghasilkan lembaran GO dengan ukuran rata-rata 1 mikron. Penelitian lain dilakukan oleh Li dkk (2013) yang mempelajari pemisahan hidrogen menggunakan membran GO ultrathin. Skema penelitian Li menunjukkan hasil permeasi sebagai fungsi diameter kinetik molekul gas dan ketebalan membran. Membran GO ultrathin dengan ketebalan mendekati 1,8 nm, dibuat dengan proses filtrasi yang mudah. Membran ini menunjukkan selektivitas pemisahan campuran H_2/CO_2 dan H_2/N_2 , dua kali lipat lebih tinggi daripada membran microporous.



Gambar 2. 10 Skema eksperimen yang digunakan oleh Li untuk mengukur permeasi (Li, Song, Zhang, Huang, Li, & Mao, 2013)

Pada tugas akhir ini, pengukuran permeasi gas dilakukan pada membran dengan gas campuran sebagai *feed* gas yang akan berpermeasi melalui membran. Proses pemisahan gas hidrogen melalui membran ini dapat terjadi karena adanya proses elektrokimia. Elektrokimia adalah reaksi kimia yang berhubungan dengan energi listrik dimana dalam penelitian ini tegangan diberikan kepada membran yang telah dilapisi elektroda agar terjadi reaksi kimia didalamnya yaitu reaksi redoks dari gas hidrogen. Gaya dorong listrik yang diterapkan dengan prinsip

kerja elektrolisis dinyatakan dengan hukum Faraday dengan persamaan berikut.

$$Q = i \times t \quad (2.7)$$

$$m = \frac{Q \times M}{F \times z} \quad (2.8)$$

Dimana :

m = massa (gr)

Q = total muatan listrik yang melalui material (coloumb)

F = konstanta faraday ,96485.33289(59) C mol⁻¹

M = massa molar (gram/mol)

z = Jumlah ion valensi (*electrons transferred per ion*)

t = waktu (s)

Sehingga dari persamaan 2.7 dan 2.8 dengan $n=m/M$ adalah jumlah mol, maka didapatkan persamaan berikut.

$$n = \frac{It}{zF} \quad (2.9)$$

Dengan arus listrik yang mengalir melewati membran,

$$I = J \times S \quad (2.10)$$

Dimana :

J = *Current density* (A/cm²)

S = *Permeation area* (cm²)

Sehingga dari persamaan 2.9 dan 2.10 maka laju permeasi secara teoritis yang melalui membran dapat dinyatakan dengan persamaan berikut.

$$\frac{n}{t \times S} = \frac{J}{zF} \quad (2.11)$$

Dimana :

n = mol (mol)

t = waktu (s)

z = Valensi ion(-)

F = Konstanta Faraday (C/mol)

Dan pengukuran laju permeasi pada eksperimen dinyatakan dalam persamaan berikut.

$$nRT = PV_{H_2} \quad (2.12)$$

$$\frac{J' \times C_{H_2}}{S} = V_{H_2} \quad (2.13)$$

Sehingga dari persamaan 2.12 dan 2.13 maka,

$$n = \frac{J' \times P \times C_{H_2}}{RT \times S'} \quad (2.14)$$

Dimana :

J' = *Flow rate* (cm^3/min)

n_{H_2} = H_2 *permeation rate* ($\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$)

C_{H_2} = *Konsentrasi* (mol/cm^3)

S' = *Permeation area* (cm^2)

P = tekanan gas ideal (Pa)

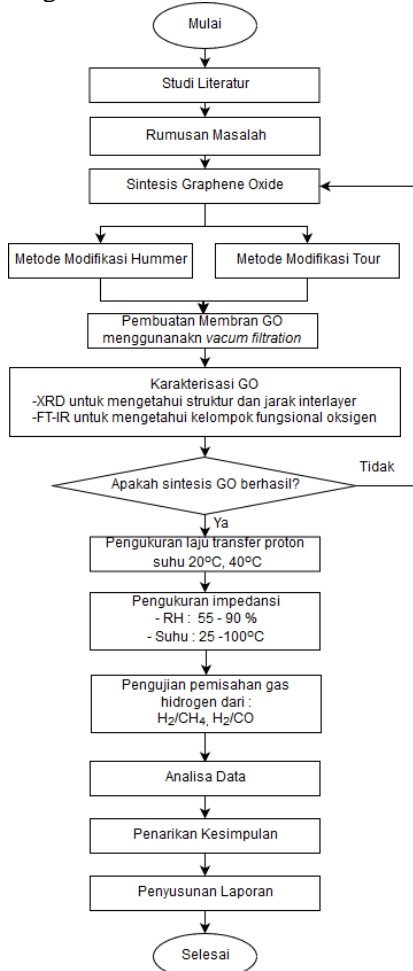
R = konstanta gas ($\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = temperatur (K)

“Halaman ini memang dikosongkan”

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Langkah-langkah dalam pengerjaan tugas akhir ini ditunjukkan pada diagram alir dibawah ini.



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian

a. Studi Literatur

Pada penelitian ini diperlukan pemahaman mendalam mengenai *graphene oxide*, cara sintesis GO, karakterisasi GO dengan uji XRD dan FT-IR, mekanisme perpindahan proton melalui membran, serta proses pemisahan gas hidrogen dari gas campuran menggunakan membran. Sumber pembelajaran dapat diperoleh dari buku, artikel ilmiah, atau penelitian-penelitian sebelumnya.

b. Perumusan Masalah

Penentuan pokok permasalahan dapat ditentukan berdasarkan topik yang diperoleh dari studi literatur. Permasalahan tersebut dikembangkan untuk menentukan variabel-variabel selama penelitian untuk mendapatkan variasi dan dapat ditentukan performansi terbaik. adapun variabel terikat dalam penelitian ini adalah jarak antar lapisan GO yang didapatkan dari karakterisasi XRD, banyaknya kelompok fungsional oksigen dari karakterisasi FT-IR, laju transfer proton dari pengukuran *hydrogen concentration cell*, konduktivitas proton dari pengukuran *electrochemical impedance spectroscopy*, serta gas hidrogen yang diproduksi melalui membran GO. Variabel bebas yaitu variasi temperatur, dan variasi RH pada pengujian konduktivitas proton dan variasi tahanan yang diberikan pada produksi hidrogen.

c. Pembuatan Membran *Graphene Oxide*

- **Alat dan Bahan**

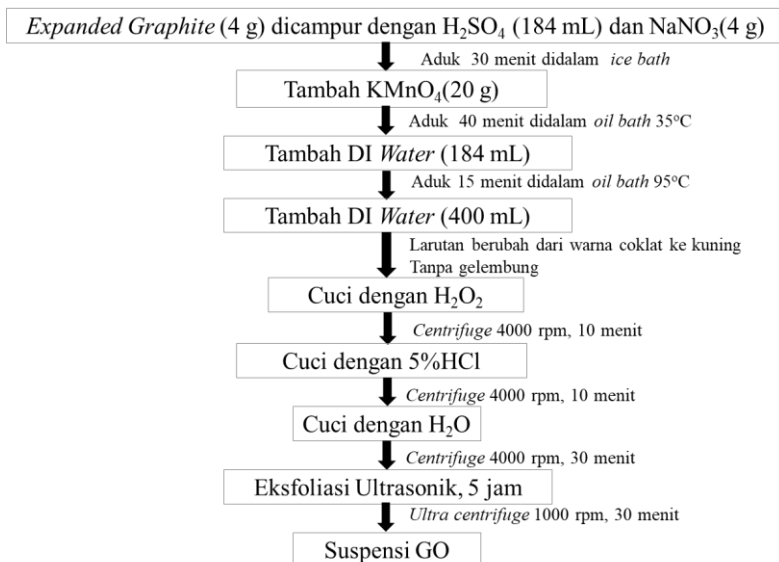
Alat yang akan digunakan pada proses sintesis yaitu *magnetic stirrer*, gelas beker, *ice* dan *oil bath*, tabung reaksi, *centrifuge*, *bath sonicator*, pipet tetes, *mixer*, statif buret, corong pisah, spatula, gelas ukur, rak tabung reaksi, batang pengaduk. Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah *expanded graphite*, *distilled water*, NaNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 , H_3PO_4 dan 5% HCl.



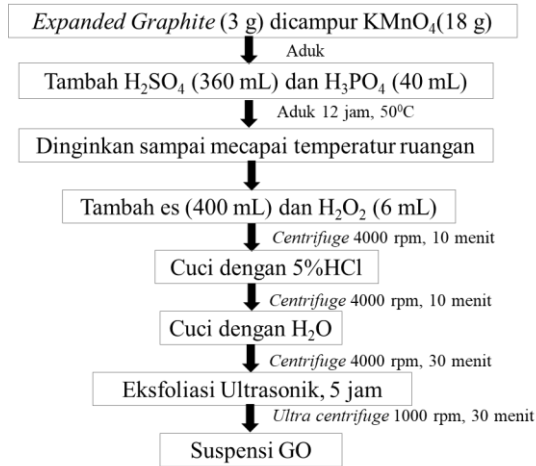
Gambar 3. 2 Bubuk *Expanded Graphite*

- **Sintesis *Graphene Oxide***

Metode sintesis *graphene oxide* yang digunakan dalam adalah modifikasi Hummer (Kida, et al., 2018) dan Tour (Marcano, et al., 2010) dengan diagram alir yang ditunjukkan pada Gambar 3.3 dan 3.4.

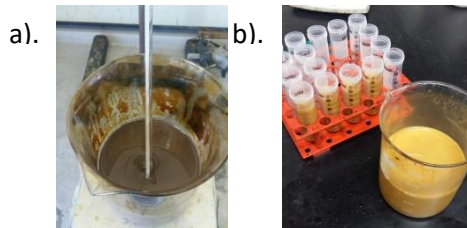


Gambar 3. 3 Diagram Alir Metode *Modified Hummer*



Gambar 3. 4 Diagram Alir Metode Tour

Sintesis GO pada penelitian ini menggunakan *precursor* yaitu *Expanded Graphite*. Metode yang sering digunakan untuk mensintesis GO adalah metode modifikasi Hummer yang menggunakan reagen diantaranya KMnO_4 , NaNO_3 , dan H_2SO_4 . Sedangkan pada metode Tour tidak menggunakan NaNO_3 untuk menghindari terbentuknya gas beracun NO_2 dan N_2O_4 , dengan jumlah KMnO_4 lebih banyak dan reaksi dilakukan dengan campuran 9:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ untuk meningkatkan efisiensi proses oksidasi (Marcano, et al., 2010). Perbedaan utama antara metode Hummer dan metode Tour terletak pada perbandingan antara *expanded graphite* dengan KMnO_4 . Dengan metode Hummer 1:4 dan pada Tour 1:5 yang nantinya hal ini akan mempengaruhi hasil *graphite* yang mengalami oksidasi. Pada metode Tour, setelah mencampurkan semua material secara perlahan-lahan, campuran diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 12 jam pada suhu 50°C yang awalnya warna campuran hijau keunguan gelap berubah menjadi warna coklat tua.



Gambar 3. 5 (a). Warna campuran setelah diaduk selama 12 jam
(b). warna campuran setelah penambahan H_2O_2

Hidrogen Peroksida (H_2O_2) ditambahkan untuk menghentikan proses oksidasi, menghilangkan alkalin $KMnO_4$ dan warna campuran berubah menjadi kuning cerah seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.5 (b) yang mengindikasikan derajat oksidasi yang terjadi cukup tinggi. Pada proses ini *expanded graphite* telah mengalami oksidasi menjadi *graphite oxide*. HCl digunakan dalam proses pencucian karena dapat menghilangkan/melarutkan zat pengotor logam selama sintesis GO. Pencucian dengan *distilled water* juga dilakukan dengan tujuan penetralan pH dan mereduksi sisa SO_4^{2-} . Selain itu waktu dan kecepatan *centrifuge* (rpm) sangat menentukan banyak GO yang tertinggal pada tabung *centrifuge*. Pada sintesis ini, pencucian dilakukan berulang sebanyak 3 kali agar didapatkan kualitas GO yang baik dengan lebih sedikit mengandung zat pengotor. Selanjutnya adalah proses ultrasonifikasi bertujuan untuk proses pengelupasan dari *graphite oxide* menjadi lembaran-lembaran *graphene oxide* dengan memutuskan ikatan Van der Waals pada antar layer. Sintesis dengan menggunakan metode modifikasi hummer ini memerlukan waktu selama 3 hari penuh dalam proses sintesis, hal ini lebih lama jika dibandingkan dengan metode Tour yang memerlukan waktu selama 2 hari dengan banyak larutan GO yang dihasilkan sama. Dengan suspensi GO yang dihasilkan setiap satu kali sintesis kurang lebih 625 mL. Untuk melihat perbedaan hasil sintesis ini tidak dapat dilihat secara langsung hasilnya namun dapat dicek melalui hasil karakterisasi membran GO.

- **Pembuatan Membran**



Gambar 3. 6 Mesin vakum filtrasi



Gambar 3. 7 Membran filtrasi

Pembuatan membran GO ini menggunakan metode filtrasi vakum yang menggunakan pompa vakum dalam prosesnya yang bertujuan agar proses filtrasi menjadi lebih cepat. Mesin yang digunakan seperti Gambar 3.6 dimana alat ini mengeluarkan molekul-molekul gas dari dalam ruang tertutup untuk mencapai tekanan vakum. Adanya pompa vakuum akan menarik cairan melewati suatu media filter dalam hal ini adalah membran filtrasi sehingga lebih cepat dibanding tanpa bantuan pompa. media filter adalah kertas saring yang memiliki pori-pori yang berbeda diameternya, menyesuaikan ukuran partikel yang akan disaring. Tujuannya agar padatan yang ingin dipisahkan tertahan di atasnya. Larutan GO sebanyak 5 ml diambil menggunakan mikropipet P-1000 yang diletakkan pada membran filtrasi dengan ukuran pori sebesar $0,4 \mu m$ dan $180 \mu m$ seperti pada Gambar 3.7 yang sudah di atur posisinya pada mesin vakum filtrasi. Proses ini

memakan waktu kurang lebih 2-3 hari agar didapatkan padatan yang diinginkan. Gambar 3.8 adalah membran yang tertahan di media filter berupa padatan yang telah terpisah dari cairannya.



Gambar 3. 8 Membran *Graphene Oxide*

d. Coating menggunakan teknik *sputtering* dan *dropcasting*

Coating elektroda pada membran menggunakan 2 metode. Pelapisan Pt dengan metode *sputtering* digunakan untuk pengukuran impedansi dan metode *dropcasting* menggunakan Pt/C untuk pengukuran *proton transport rate* dan produksi hidrogen.

Metode *sputtering* adalah teknik pelapisan yang biasanya dengan menggunakan karbon ataupun emas. Keunggulan pelapisan dengan menggunakan teknik ini jika dibandingkan dengan teknik yang lain adalah bahan uji yang akan dilapisi tidak harus sampai meleleh sehingga sangat bagus digunakan pada bahan dengan titik didih yang tinggi. Komponen yang ada dalam piranti *sputtering* yaitu sumber tegangan tinggi, vakum, tabung plasma, sistem masukan gas, sistem pemanas substrat, dan pendingin target. Tegangan yang digunakan harus tinggi agar energi penembakan dapat menghasilkan pertikel berenergi tinggi. Anoda dipasang suatu substrat dan di katoda dipasang target. Target disini adalah membran GO yang akan dilapiskan di permukaannya. Jika diantara anoda dan katoda tersebut dipasang tegangan, maka di dalam ruang vakum akan dihasilkan suatu plasma. Gas yang digunakan dalam proses *sputtering* ini adalah gas argon. Gas yang digunakan adalah argon karena argon merupakan golongan gas *inert* (tidak terlibat dalam reaksi kimia).

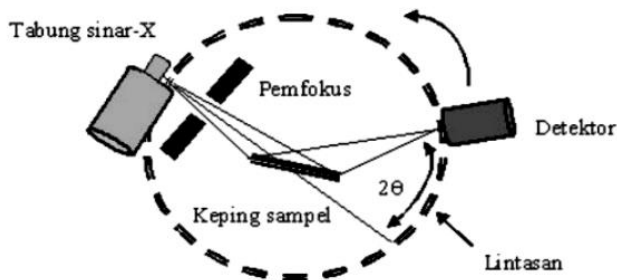
Teknik pelapisan elektroda dengan metode *dropcasting* adalah dengan cara menjatuhkan larutan coating pada sampel dan dikeringkan pada suhu ruang. Larutan *coating* yang digunakan adalah Pt/C dalam larutan isopropanol yang sebelum ditatuhkan di ultrasonicate terlebih dahulu kemudian dilapiskan pada

menggunakan pipet tetes pada sampel yaitu membran GO yang didinginkan pada suhu ruang. Kelebihan dari metode ini adalah sangat mudah dilakukan namun metode ini tidak mudah untuk mendapatkan lapisan seragam dan ketebalannya sulit untuk dikontrol. Namun jika tidak dibutuhkan presisi yang terlalu tinggi metode ini dapat diterapkan.

e. Karakterisasi GO

Membran GO dengan ketebalan 0.0195 cm dan luas membran 2.5 cm² dianalisa dengan XRD untuk mengetahui struktur GO dan jarak antar layer pada GO. FT-IR juga digunakan untuk mengkonfirmasi kelompok fungsional oksigen yang terdapat pada GO.

- XRD



Gambar 3. 9 Skema Difraksi Sinar X (XRD) (Jamaluddin, 2010)

XRD adalah pengujian yang dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui fasa atau struktur kristal yang terbentuk pada suatu material dengan memanfaatkan hamburan sinar X. Prinsip kerja dasar dari pengujian XRD yaitu sinar-X yang bersifat monokromatik jatuh pada sebuah kristal material dan akan diabsorpsi, ditransmisikan bahkan dihamburkan ke segala arah tergantung dari tata letak atom kristal material yang di amati. Pantulan sinar X dari material akan diterima oleh detektor seperti pada Gambar 3.9. Sudut kedatangan sinar X akan menentukan pantulan spektrum secara spesifik yang berhubungan langsung

dengan *lattice spacing* dari kristal yang dianalisis (Setiabudi, 2012). Sinar X yang dihamburkan bersifat konstruktif apabila memiliki beda jarak lintasan antar berkas sinar sejajar yang terhambur sebesar $n\lambda$. Kondisi ini akan memenuhi persamaan Bragg (Jamaluddin, 2010) berikut,

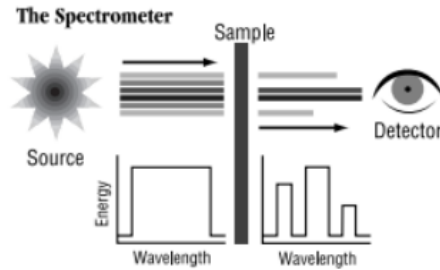
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Hasil dari pengujian XRD berupa difraktogram yang berupa susunan garis atau puncak dengan intensitas dan posisi berbeda sesuai dengan spesifikasi material yang dianalisis. Pengujian XRD pada penelitian ini menggunakan radiasi Cu $K\alpha$ (MiniFlex600, Rigaku) yang beroperasi pada 40 kV dan 15 mA. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui struktur dan jarak antar atom yang mengambil sudut 2θ antara $0^\circ - 60^\circ$.

- FTIR

FTIR merupakan singkatan dari *Forier Transform Infra Red*. Dimana FTIR ini adalah teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah dari absorbansi, emisi, fotokonduktivitas atau *Raman Scattering* dari sampel padat, cair, dan gas. Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui jenis-jenis vibrasi antar atom. FTIR juga digunakan untuk menganalisa senyawa organik dan anorganik serta analisa kualitatif dan analisa kuantitatif dengan melihat kekuatan absorpsi senyawa pada panjang gelombang tertentu (Hindrayawati & Mujiyanti, 2010). Dalam penelitian ini digunakan *Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy* (FTIR4100, JASCO) dan *X-ray photoemission spectroscopy* (PHI 1600, PerkinElmer). Prinsip kerja FTIR berupa *infrared* yang melewati celah kesampel, dimana celah tersebut berfungsi mengontrol jumlah energi yang disampaikan kepada sampel. Kemudian beberapa *infrared* diserap oleh sampel dan yang lainnya ditransmisikan melalui permukaan sampel sehingga sinar *infrared* lolos ke detektor dan sinyal yang terukur kemudian

dikirim kekomputer seperti yang ditunjukkan pada Gambar berikut (Thermo, 2001).



Gambar 3. 10 Skema Prinsip Kerja FT-IR (Thermo, 2001)

f. Pengukuran Laju Transfer Proton

Membran GO terlebih dahulu dilapisi dengan Pt/C pada kedua sisi membran dengan metode drop casting yang dikeringkan pada suhu ruangan untuk membentuk anoda dan katoda. Membran GO yang telah *dicoating* tadi kemudian diapit dengan dua tabung gelas ketat sebagai *inlet* dan *outlet* gas yang diletakkan didalam thermostat. Pt mesh disisipkan antara membran dan tabung gelas sebagai pengumpul elektron dikoneksikan dengan elektrometer. Dengan mengubah konsentrasi gas hidrogen yang mengalir melalui membran. EMF yang dihasilkan antara anoda dan katoda diukur dengan elektrometer saat terjadi perubahan konsentrasi hidrogen pada anoda. Untuk skema alat uji yang digunakan seperti gambar 3.12 dimana dialirkan gas H_2 dengan konsentrasi *flow rate* dirubah rubah sesuai pada tabel Pengujian dilakukan selama kurang lebih selama 90 menit setiap sampel.

Tabel 3. 1 Perubahan konsentrasi H_2 pada pengukuran *Hydrogen Concentration Cell*

<i>Flow rate</i> pada sisi katoda (mL/min)	<i>Flow rate</i> pada sisi anoda (mL/min)
100.0	100.0
100.0	80.0
100.0	60.0

100.0	40.0
100.0	20.0

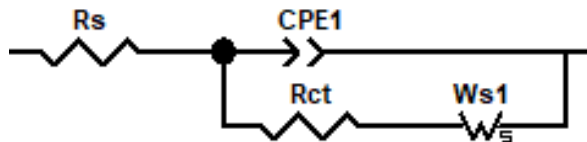
g. Pengukuran Impedansi

Konduktivitas proton dari membran GO diukur menggunakan *electrochemical impedance spectroscopy*. Pengukuran impedansi ini dengan memberikan tegangan AC pada sampel yaitu membran GO dengan *range* frekuensi tertentu. Pt dilapisi pada kedua sisi membran menggunakan teknik *sputtering*.

Membran dimasukkan ke dalam oven dan impedansinya diukur dengan variasi nilai RH dari 55-90% dan temperatur 25-100°C. Dengan kondisi saat eksperimen sebagai berikut :

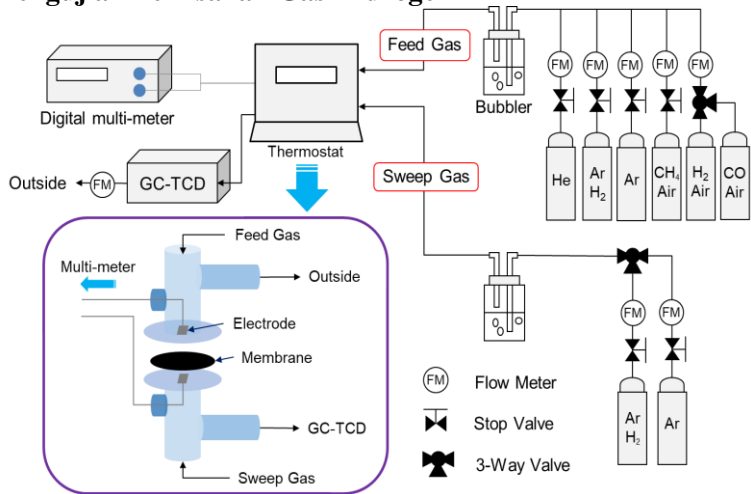
- Tegangan DC = 0 V
- Tegangan AC = 100 mV
- *Relative Humidity* (RH) = 55- 90%
- Temperatur = 25⁰C- 100⁰C
- *Range* frekuensi = 10⁰-1 Hz

Data yang didapat berupa *bode plot* yang menunjukkan hubungan antara impedansi total dengan frekuensi. Dari data tersebut dilakukan *fitting* grafik menggunakan ekuivalen sirkuit seperti pada Gambar 3.11 menggunakan *software Zview* untuk mewakili sifat dari material dalam hal ini adalah impedansi membran. ekuivalen sirkuit ini sering digunakan untuk menginterpretasikan spektrum impedansi dari EIS. Hasil dari *fitting* tersebut didapatkan nilai R_s (impedansi membran) kemudian dihitung dengan menggunakan persamaan 2.6 untuk mengetahui nilai konduktivitas proton yang dimiliki oleh membran.



Gambar 3. 11 Ekuivalen Sirkuit

h. Pengujian Pemisahan Gas Hidrogen



Gambar 3. 12 Skema Alat Uji Pemisahan Gas Hidrogen

Membran GO yang telah *dicoating* dengan Pt/C (dalam isopropanol) sebagai elektroda. Kemudian membran diadip oleh dua tabung gelas sebagai jalan gas masuk dan keluar didalam thermostat. Pt *mesh* digunakan sebagai pengumpul elektron untuk anoda dan katoda yang dihubungkan dengan D.C. generator. Skema alat yang digunakan seperti gambar 3.12. Dengan terlebih dahulu mengecek *flow rate* dari *feed gas* yang mengalir per menit dan suhu ruangan. Dengan kondisi saat eksperimen adalah sebagai berikut:

- gas *flow rate* = H₂/CO, H₂/CH₄ dengan perbandingan 50/50 (mL/min)
- Katalis = Pt/C (40wt% Pt)
- Tegangan yang diberikan = 0, 0.5 ... 4 V

Dengan pengujian kurang lebih selama 120 menit setiap pengujian sampel.

i. Analisa Data

Analisa pada penelitian ini dilakukan dengan pengambilan data dari hasil pengujian, yang kemudian dimasukkan ke dalam tabel untuk memudahkan perhitungan, dihitung secara teoritis dan disajikan dalam bentuk tabel serta grafik sehingga mudah dibaca dan dipahami. Analisis ini digunakan untuk mengetahui performa dari membran GO dengan menggunakan dua metode yang berbeda sebagai bahan yang berifat konduktivitas proton dan dapat menisahkan gas hidrogen dari campurannya.

j. Penarikan Kesimpulan

Dilakukan penarikan kesimpulan sesuai dengan hasil analisa data yang telah dilakukan selama eksperimen

k. Penyusunan Laporan

Penyusunan laporan merupakan tahap terakhir dari pelaksanaan tugas akhir ini. Laporan memuat hasil penelitian yang telah dilaksanakan selama tugas akhir.

“Halaman ini memang dikosongkan”

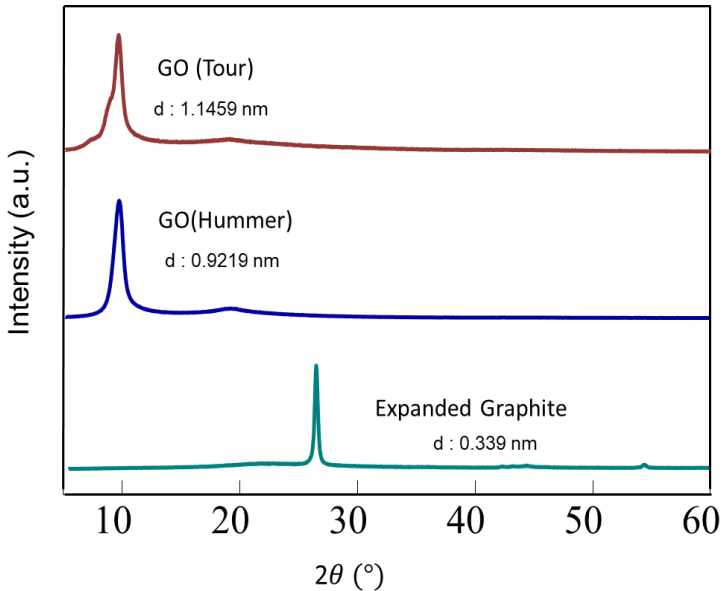
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

Bab IV ini berisi hasil dan pembahasan dari penelitian yang telah dilakukan, diantaranya adalah hasil karakterisasi material GO baik metode Hummer dan Tour dengan menggunakan XRD dan FT-IR, konduktivitas proton, dan pemisahan gas hidrogen dari gas campuran.

4.1 Karakterisasi Material

4.1.1 Hasil Pengujian XRD

Pengujian XRD ini ditujukan untuk mengetahui perubahan struktur dan jarak antar layer dari GO sebagai efek dari perbedaan cara sintesis GO. Pola difraksi sinar X diperlihatkan pada Gambar 4.1 serbuk *expanded graphite* muncul puncak gelombang pada sudut 2θ $26,463^\circ$ dengan nilai d-spacing adalah 0,339 nm. Pada uji sampel GO hummer, muncul puncak gelombang tertinggi pada sudut 2θ 10° dengan d-spacing sebesar 0,9219 nm. Sedangkan hasil XRD pada GO tour, menunjukkan sudut 2θ $9,46^\circ$ dengan nilai d-spacing 1,1459 nm. Sehingga jarak antar layer GO Tour mengalami kenaikan 11% dibandingkan dengan GO Hummer. Perbesaran nilai d-spacing dari *expanded graphite* menjadi GO ini dikarenakan selama proses sintesis *expanded graphite*, beberapa gugus fungsional masuk kedalam bidang *graphite* yang melebar dan melemahkan ikatan antar bidang dalam *graphite* yang berakibat meningkatnya jarak antar lapisan. Beberapa gugus fungsi seperti epoksi, hidroksil, karbonil serta karboksil masuk ke bidang dan tepi bidang *graphite* (Liu, Mao-Zhong, Pei-xia, & Jin-qiu, 2015). Selain itu, karena proses oksidasi yang lebih baik pada GO Tour dibandingkan dengan metode Hummer, jarak antar layer GO Tour lebih besar yang nantinya akan berefek pada performansi konduktivitas proton yang dimiliki oleh GO.

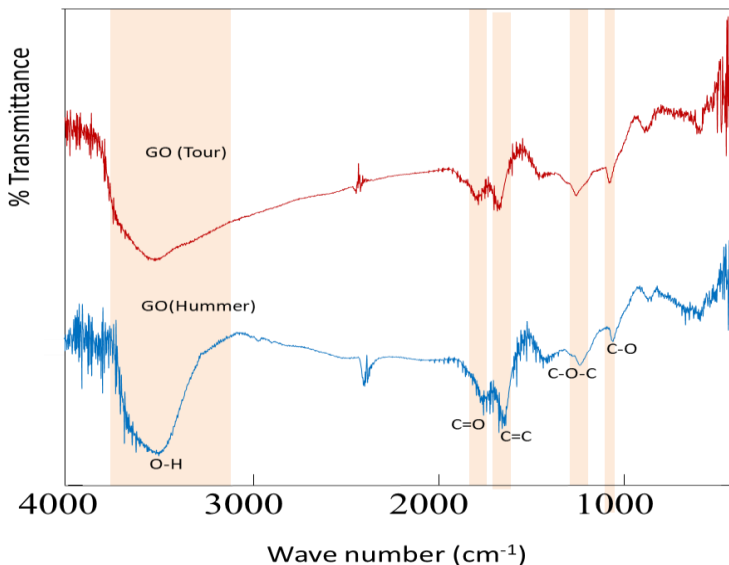


Gambar 4. 1 Hasil Karakterisasi XRD pada Graphite, GO Hummer, dan GO Tour

4.1.2 Hasil Pengujian FT-IR

Gambar 4.2 merupakan hasil uji FT-IR dari membran GO dengan rentang bilangan gelombang antara 400 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} . Tujuan analisa FT-IR ini untuk mengetahui kelompok fungsional oksigen pada GO. Pada gambar tersebut menunjukkan gugus-gugus fungsional yang dapat diidentifikasi dari material GO. Puncak paling lebar terjadi pada kisaran 3454 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan gugus hidroksil O-H pada kedua jenis membran. Namun, puncak ini lebih lebar pada GO Tour yang menunjukkan kandungan adanya molekul air dan gugus fungsi hidroksil pada membran lebih banyak dibandingkan dengan GO Hummer. Peningkatan jumlah ikatan hidrogen pada membran akan meningkatkan kemampuan membran dalam menyerap air sehingga akan meningkatkan konduktivitas proton. Puncak selanjutnya yang

terletak disekitar 1756 cm^{-1} yang menunjukkan karboksil *stretching* C=O. Kemudian pada peak selanjutnya menunjukkan aromatic *stretching* C=C pada kisaran 1634 cm^{-1} yang menandakan adanya material karbon yang teridentifikasi pada material GO. Dibandingkan dengan GO Tour, pada GO Hummer memiliki gugus C=C lebih banyak yang menunjukkan *graphite* yang tidak mengalami oksidasi. Puncak yang empat menunjukkan adanya gugus epoksi C-O-C pada 1221 cm^{-1} dan gugus alkoksi C-O pada sekitar 1061 cm^{-1} yang menandakan adanya ikatan karbon dengan oksigen dan gugus fungsi karboksil. Melalui pengujian FT-IR ini dapat dilihat bahwa GO Tour lebih banyak memiliki pita yang berkaitan fungsional oksigen lebih lebar dibandingkan GO hummer yang berarti mengandung lebih banyak gugus fungsional oksigen karena proses oksidasi yang lebih baik.

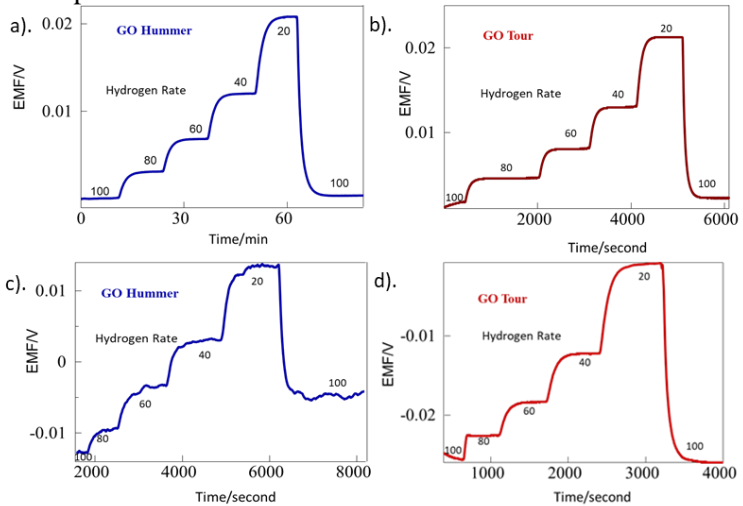


Gambar 4. 2 Spektrum FT-IR dari GO Hummer dan GO Tour

4.2 Hasil Pengujian Konduktivitas Proton

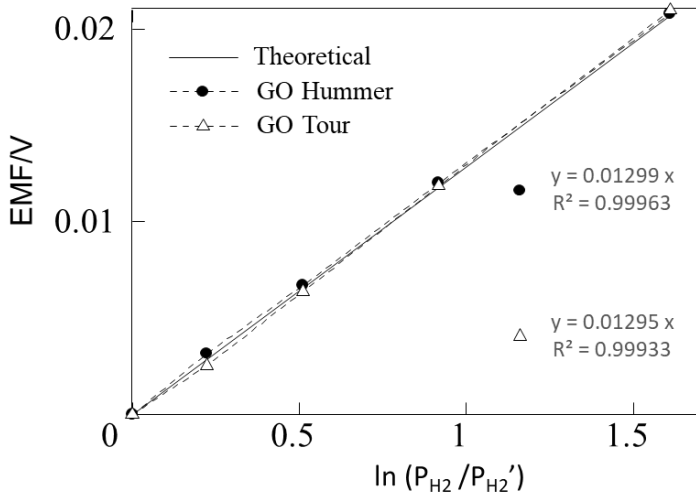
4.2.1 Laju Transfer Proton

Laju transfer konduksi proton (t) pada membran GO diukur melalui pengujian *hydrogen concentration-cell* yang ditunjukkan pada gambar. EMF yang dihasilkan antara elektroda timbul akibat adanya gaya dorong dari perbedaan tekanan parsial hidrogen pada kedua sisi elektroda. Secara teoritis, EMF yang ditimbulkan dari sel sebanding dengan logaritmik rasio tekanan parsial hidrogen sesuai dengan persamaan 2.1. dari eksperimen yang dilakukan, saat tekanan parsial hidrogen dirubah dengan cara menurunkan konsentrasi gas hidrogen yang mengalir, EMF yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini dikarenakan saat anoda dan katoda sudah terhubung secara elektrik, hidrogen secara spontan berpindah dari tekanan parsial tinggi ke rendah sebagai proton. Respon EMF akibat perbedaan tekanan parsial hidrogen ini dapat dilihat pada Gambar 4.3.

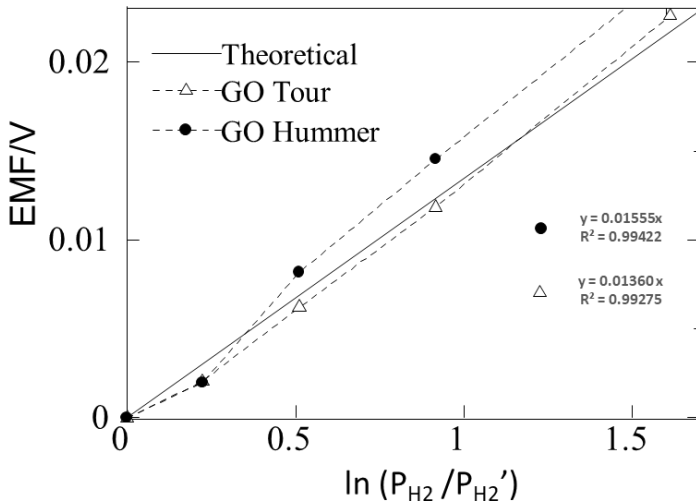


Gambar 4.3 Respon EMF terhadap waktu perubahan konsentrasi hidrogen a). GO Hummer saat suhu 20°C, b). GO

Tour saat suhu 20°C, c). GO Hummer saat suhu 40°C, d). GO Tour saat suhu 40°C



Gambar 4. 4 Respon EMF terhadap konsentrasi hidrogen pada $T=20^\circ\text{C}$



Gambar 4. 5 Respon EMF terhadap konsentrasi hidrogen pada
T=40°C

Membran GO menunjukkan respon EMF yang baik terhadap hidrogen yang menunjukkan terjadinya reaksi kesetimbangan hidrogen dan proton dengan *reaction number* (n) 2 ($H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$) (Kida, et al., 2018). Dari pengujian tersebut kemudian dibandingkan antara perhitungan teoritis dengan hasil eksperimen dengan menggunakan persamaan 2.5 untuk mengetahui nilai t.

Gambar 4.4 dan 4.5 menunjukkan nilai R^2 pada temperatur ruangan untuk kedua jenis membran adalah 0,999 yang menunjukkan sangat mendekati hasil teoritis. Nilai *proton transport rate* dari hasil perhitungan menggunakan persamaan Nernst adalah sebesar 1 baik dari GO Tour maupun GO Hummer. Hal ini menunjukkan bahwa membran GO baik sintesis dengan metode hummer atau tour mempunyai konduktivitas proton yang sangat baik pada temperatur ruangan.

Tabel 4. 1 Nilai t dari membran GO

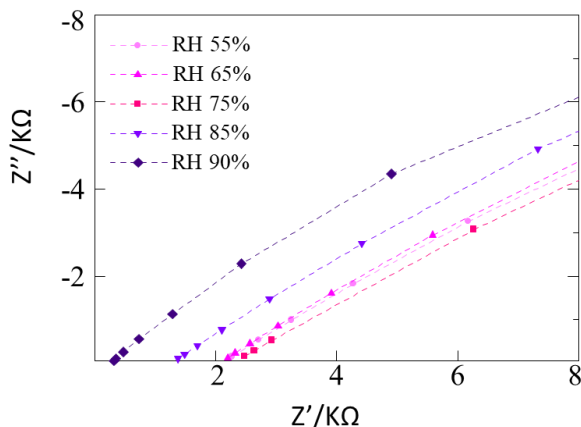
	Proton transpot number (t)		Slope (mV/ decade)	
	20°C	40°C	20°C	40°C
GO Hummer	1	0,77	12,9	4,92
GO Tour	1	0,97	12,9	7,31

Pada suhu 40°C, performansi GO tour dalam menghantarkan proton lebih baik dengan nilai t adalah 0.97 dibandingkan GO hummer dengan nilai 0,77. Nilai t mulai menurun yang menunjukkan bahwa gugus fungsional oksigen mulai tereduksi sehingga performansi membran untuk menghantarkan proton perlahan mulai menurun. Pada suhu 60°C tidak terdapat respon dari hidrogen. Untuk mengetahui alasan terjadinya penurunan t ini dikarenakan pada suhu tinggi, jarak antar layer pada membran GO berkurang (Kida, et al., 2018). Deviasi pada nilai t ini mengindikasikan adanya

konduktivitas listrik pada membran yang nantinya akan menghambat performansi membran GO dalam produksi gas hidrogen.

4.2.2 Pengukuran Impedansi

Pengukuran konduktivitas proton pada membran GO dilakukan dengan menggunakan *electrochemical complex impedance*(EIS). Membran dilapisi Pt dengan metode *sputtering* sebagai elektroda dan ketebalan membran telah diukur sebelumnya. Data pengujian yang diperoleh adalah impedansi (Z) dari setiap membran. Impedansi didefinisikan sebagai rasio tegangan terhadap arus pada frekuensi yang diberikan dan impedance dipresentasikan sebagai kuantitas kompleks yang terdiri dari bagian nyata (resistansi, Z' atau R) dan imajiner (reaktansi, Z'') dengan sudut fase θ (Lee, Park, Lee, & Lee, 2005). Selanjutnya data impedansi diolah menggunakan software *Z-view*, dimana digunakan pola plot Nyquist untuk sirkuit paralel dalam menentukan konduktivitas proton sehingga didapatkan nilai hambatan (R_s) dari hasil *fitting* grafik dari ekuivalen sirkuit seperti pada Gambar 3.10. Nilai hambatan yang diperoleh pada masing-masing membran dimasukkan ke dalam persamaan 2.6 sehingga didapatkan nilai konduktivitas proton dari membran.



Gambar 4. 6 Plot *nyquist* dari impedansi membran GO pada variasi RH

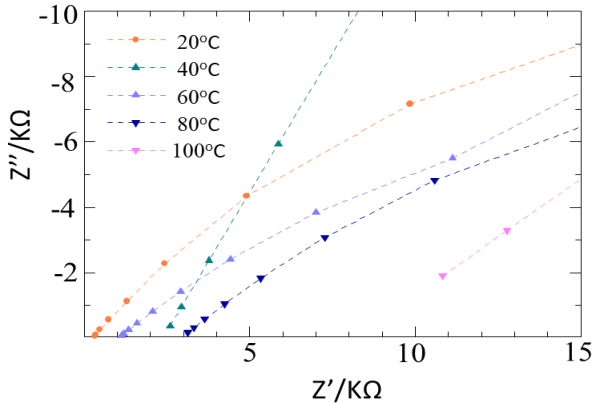
Tabel 4. 2 Konduktivitas Proton dari membran GO pada variasi RH

RH (%)	Suhu (°C)	Rs (Ω)	σ (m.s.cm ⁻¹)
55	20	2092	0.005277409
65	20	2062	0.00535419
75	20	2298	0.004804325
85	20	1262	0.008748288
90	20	248.7	0.044392198

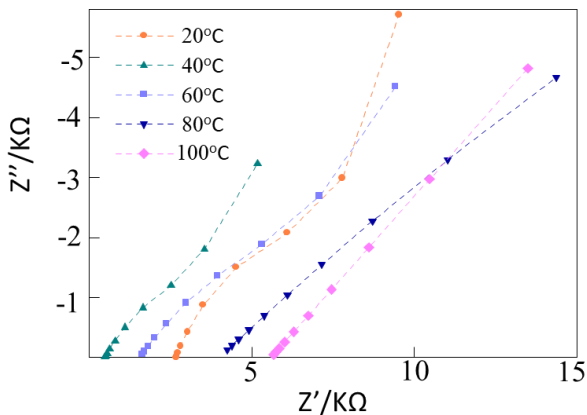
Impedansi dari membran diukur dengan memvariasikan RH untuk mengetahui kondisi mana yang mempunyai impedansi paling kecil. Hasil plot *nyquist* dapat dilihat pada Gambar 4.6 nilai resistansi paling kecil saat kondisit RH 90% dengan nilai resistansi dari membran GO adalah 248.7 didapatkan nilai konduktivitas sebesar 0.044 ms.cm⁻¹. Hal ini dikarenakan molekul air bertindak sebagai proton hopping (mekanisme grotthus), dimana proton meloncat dari satu molekul air ke molekul yang lainnya. Langkah loncatan proton ini mengakibatkan perpindahan proton melalui molekul air menjadi sangat efektif. Meningkatnya pergerakan proton menyebabkan meningkatnya konduktivitas. Pada mekanisme *hoping* proton akan bergerak “melompat” melalui gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif yang terdapat pada rantai polimer. Gugus fungsi pada membran GO adalah gugus fungsional oksigen yang memungkinkan proton untuk berpindah dari satu gugus ke gugus lainnya.

Dengan transfer proton paling baik pada RH 90%, selanjutnya diukur dengan variasi temperatur untuk mengetahui efek temperatur pada performansi membran dalam menghantarkan proton. Hasil dari pengujian yang diplot dalam kurva *nyquist* pada Gambar 4.7 dan 4.8 menunjukkan nilai impedansi membran mengalami peningkatan seiring dengan

meningkatnya temperatur baik pada GO metode Hummer maupun Tour. Sehingga nilai konduktivitas yang dimiliki membran menjadi menurun dengan meningkatnya variasi temperatur yang diberikan seperti pada Tabel 4.3.



Gambar 4. 7 Plot Nyquist dari impedansi membran GO hummer pada variasi temperatur



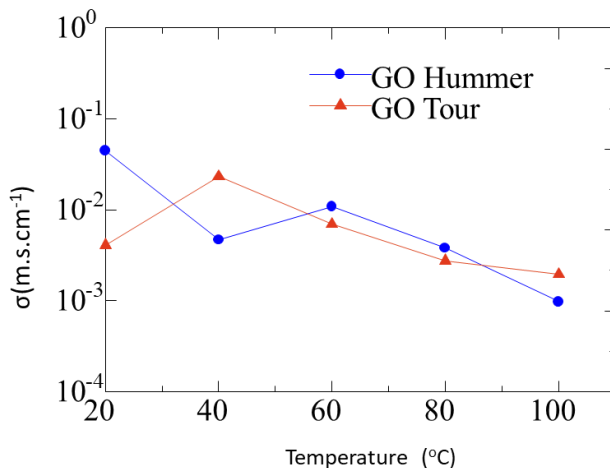
Gambar 4. 8 Plot Nyquist dari impedansi membran GO Tour pada variasi temperatur

Berdasarkan hasil pengujian yang telah dilakukan, nilai konduktivitas yang paling bagus adalah saat membran berada

pada suhu ruangan 20°C dan RH 90% pada kedua jenis membran baik menggunakan metode tour atau hummer. Namun, pada suhu 100°C, nilai impedansi dari GO hummer sanga tinggi sehingga sangat kecil untuk menghantarkan proton melalui membran dibandingkan dengan GO Tour. Hal ini kemungkinan dikarenakan pada suhu tersebut sebagian oksigen fungsional grup tereduksi, sehingga transfer proton menjadi kecil.

Tabel 4. 3 Konduktivitas Proton dari membran GO pada variasi temperatur

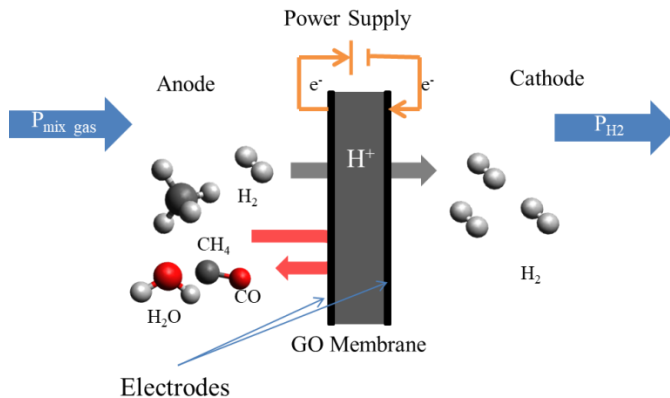
RH	Suhu	GO Hummer		GO Tour	
		Rs	$\sigma(\text{m.s.cm}^{-1})$	Rs	$\sigma(\text{m.s.cm}^{-1})$
90	20	248.7	0.044392198	2671	0.004111592
90	40	2367	0.004664275	470.4	0.023346219
90	60	1020	0.010823862	1568	0.007003866
90	80	2915	0.003787424	3985	0.00275585
90	100	11315	0.000975726	5582	0.001967406



Gambar 4. 9 konduktivitas Proton dari membran GO pada variasi temperatur

Sehingga secara keseluruhan, hasil pengukuran dari *hydrogen concentration cell* dan EIS dengan jelas menunjukkan bahwa membran GO mempunyai konduktivitas proton yang baik pada temperatur ruangan. Konduktivitas proton yang tinggi ini dikarenakan kehadiran gugus fungsional oksigen yang membantu membentuk lebih banyak ikatan hidrogen didalam membran sehingga meningkatkan transfer proton. Gugus hidroksil dan epoksi merupakan gugus utama dalam mekanisme transpor prtoton pada membran karena gugus fungsi tersebut adalah gugus fungsi yang akan membraawa proton (H^+) melewati membran. Namun pada suhu tinggi, konduktivitas proton dari membran GO menurun dikarenakan gugus- gugus oksigen tereduksi.

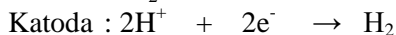
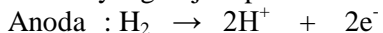
4.3 Uji Produksi Gas Hidrogen



Gambar 4. 10 Ilustrasi pemisahan gas hidrogen dari gas metana dan karbon monoksida

Dalam pengujian ini gas campuran pada sisi anoda terdiri dari H_2 , CH_4 , dan CO pada sisi anoda dan *humidified* Ar di berikan pada katoda untuk menghindari hilangnya air pada membran GO. Penyuplaian H_2O dalam bentuk uap air befungsi sebagai *proton hopping site* mekanisme konduktivitas proton membran GO. Tegangan DC diberikan ke membran GO sehingga terjadi proses elektrolisis. Gas hidrogen pada anoda akan teroksidasi karena adanya gaya dorong listrik sehingga menjadi $2H^+$ dengan melepas

elektron. Ion positif H^+ akan menuju ke katoda sehingga reduksi menjadi gas H_2 ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Proton dapat melewati membran karena membran mempunyai sifat konduktivitas proton. Berikut ini adalah reaksi yang terjadi pada elektroda.



Tabel 4. 4 Data Hasil Pengujian pada gas campuran H_2 dan CH_4

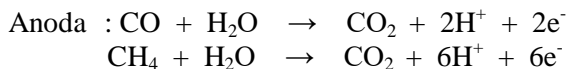
Tegangan (V)	H_2 (50 mL/min) , CH_4 (50 mL/min)			
	GO Hummer		GO Tour	
	<i>Current density</i> $mA.cm^{-2}$	<i>Integral value</i>	<i>Current density</i> $mA.cm^{-2}$	<i>Integral value</i>
0.0	0	0	0	0
0.5	12.30798227	289	22.63536968	2736
1.0	22.63536968	2420	36.78247573	6977
1.5	31.12363331	3990	53.759003	11434
2.0	45.27073937	7943	70.73553026	15363
2.5	59.41784542	10328	82.0532151	18432
3.0	67.90610905	12505	91.95618934	20728
3.5	73.56495147	14546	99.02974236	21784
4.0	82.0532151	15337	106.1032954	23139

Tabel 4. 5 Data Hasil Pengujian pada gas campuran H_2 dan CO

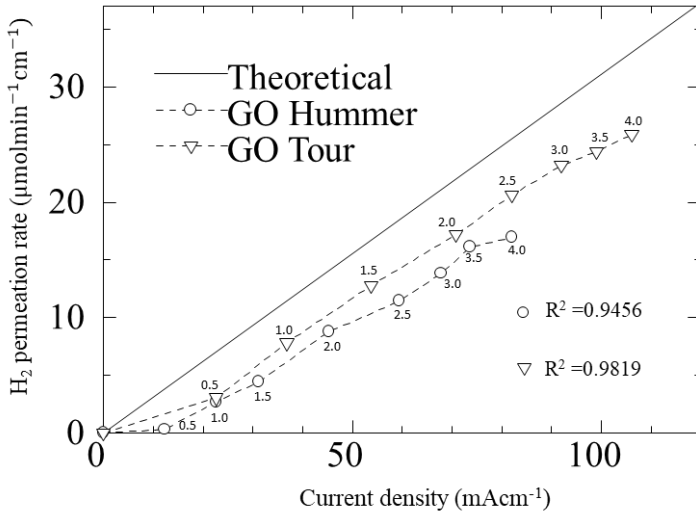
Tegangan (V)	H_2 (50 mL/min) , CO (50 mL/min)			
	GO Hummer		GO Tour	
	<i>Current density</i> $mA.cm^{-2}$	<i>Integral value</i>	<i>Current density</i> $mA.cm^{-2}$	<i>Integral value</i>
0.0	0	0	0	0
0.5	11.31768484	1175	7.922379389	401
1.0	14.14710605	2501	9.478561055	1262
1.5	24.05008029	3460	17.5424115	3221

2.0	35.36776513	5746	21.22065908	3929
2.5	52.34429239	8038	31.12363331	5895

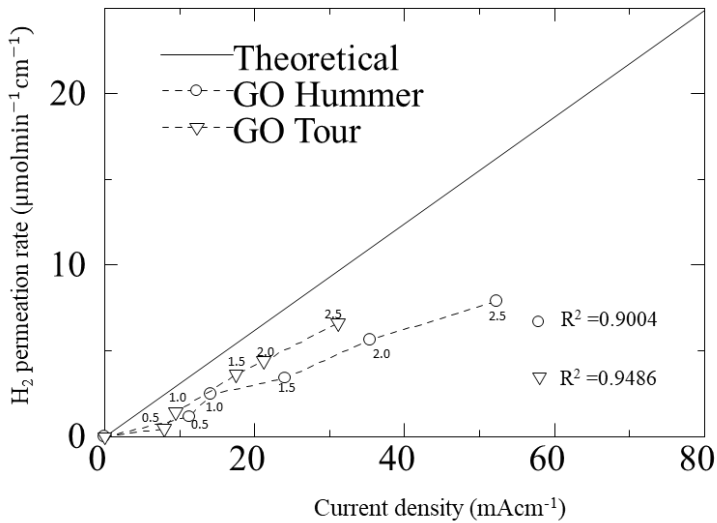
Tegangan dari 0.5, 1.0 ... 4.0 (V) diberikan pada membran sehingga hidrogen pada sisi katoda dideteksi oleh gas kromatografi. Dari hasil pengujian didapatkan data *current density* dan *integral value* dari gas kromatografi sebagai fungsi konsentrasi senyawa yang diukur dapat dilihat pada Tabel 4.4 dan 4.5. yang kemudian dimasukkan dalam persamaan 2.14 untuk mengetahui laju permeasi H₂ yang melewati membran. Pada pengujian gas campuran H₂ dan CO tegangan yang diberikan hanya sampai 2.5 V hal ini dikarenakan nilai *current density* yang dihasilkan diatas 2.5 V mulai menurun. Selanjutnya dari data tersebut dibandingkan dengan nilai laju permeasi secara teoritis sesuai hukum faraday dari persamaan 2.11 dimana laju evolusi hidrogen sebanding dengan meningkatnya *current density*. Gambar 4.12 dan 4.13 menunjukkan grafik laju permeasi hidrogen dengan meningkatnya tegangan yang diberikan di temperatur ruangan. Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa nilai R² (koefisien determinasi) sebesar 0.9819 pada pengujian gas campuran H₂/CH₄ dan 0.9486 pada gas campuran H₂/CO yang dimiliki oleh membran GO Tour menunjukkan bahwa laju permeasi hidrogen yang melewati membran tersebut lebih mendekati hasil teoritis dibandingkan GO Hummer. Selain itu, kemungkinan uap air yang diberikan bereaksi terhadap gas CO dan CH₄ yang menyebabkan reaksi kimia terjadi pada sisi anoda sebagai berikut



Sehingga terdapat kemungkinan proton yang dihasilkan dari reaksi tersebut melewati membran GO sehingga dihasilkan gas hidrogen pada sisi katoda.



Gambar 4. 11 Laju permeasi hidrogen melalui membran GO dengan adanya CH₄



Gambar 4. 12 Laju permeasi hidrogen melalui membran GO dengan adanya CO

Dari pengujian yang telah dilakukan, performansi GO Tour dalam produksi hidrogen lebih baik dari GO Hummer, hal ini dikarenakan GO tour menyediakan jalan untuk proton lebih banyak dibandingkan GO Hummer, hal ini dibuktikan dari hasil XRD dan FTIR yang menunjukkan bahwa GO Tour memiliki kelompok fungsional oksigen yang lebih banyak. Selain itu, melalui pengujian *hydrogen concentration cell* dan *electrical impedance spectroscopy*, GO tour memiliki konduktivitas proton yang lebih baik pada temperatur yang tinggi sehingga memiliki performansi yang lebih baik dalam produksi hidrogen.

“Halaman ini memang dikosongkan”

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil pengujian dan analisis yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

- a. GO Tour memiliki jarak antar lapisan 1,1459 nm yang lebih lebar sebesar 11 % dibandingkan dengan GO Hummer 0,9219 nm serta memiliki gugus fungsi oksigen yang lebih banyak dibandingkan GO Hummer.
- b. Membran GO memiliki konduktivitas proton yang baik pada temperatur ruangan yang dibuktikan melalui pengukuran *hydrogen concentarion cell* dengan nilai proton transport rate berkisar 1 dan pengukuran EIS dengan nilai impedansi membran 248.7 Ω . sehingga konduktivitas proton dari membran GO sebesar 0.04 m.s.cm⁻¹. Namun pada suhu 100°C, nilai impedansi dari GO Hummer meningkat tajam menjadi sebesar 11315 Ω dibandingkan dengan impedansi membran GO Tour sebesar 5582 Ω .
- c. Pada suhu tinggi performansi GO dalam menghantarkan proton menurun karena gugus fungsi oksigen mulai tereduksi
- d. Membran GO mampu memproduksi gas hidrogen dengan laju permeasi mendekati hasil teoritis temperatur ruangan yang ditunjukkan dengan nilai R² (koefisien determinasi) berkisar 0.9.
- e. Membran GO Tour dalam produksi gas hidrogen menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan membran GO Hummer yang ditunjukkan oleh nilai R² (koefisien determinasi) dari GO Tour sebesar 0.9819 yang lebih tinggi dari GO Hummer sebesar 0.9456 pada pengujian gas campuran H₂/CH₄ dan R² dari GO Tour 0.9486 lebih tinggi dari GO Hummer 0.9004 pada pengujian gas campuran H₂/CO.

5.2 Saran

Dari penelitian yang telah dilakukan, saaran untuk penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut :

- a. Dilakukan pengujian berulang kali pada membran GO yang sama untuk mengetahui ketahanan dari membran pada pemakaian dalam waktu yang lama dan berulang-ulang.
- b. Menyelidiki hubungan antara konsentrasi CO dan CH₄ terhadap laju permeasi H₂.
- c. Pengujian produksi gas hidrogen hanya menggunakan CO dan CH₄ dengan uap air tanpa menggunakan gas H₂.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. (2010). *Hydrogen Separation Membranes*. Retrieved July 09, 2019, from Energy and Environmental Research Center:
<http://www.undeerc.org/ncht/pdf/eercmh36028.pdf#>
- C.L, C. (2005). *Kajian Kekonduksian Ionik Terhadap Adunan Elektrolit Plimer PVC-Geth Asli Terepoksi dan PVDF-Geth Asli Terepoksi*. Malaysia: Universiti Teknologi Malaysia.
- Deluca, N. W., & A, E. Y. (2006). Polymer Electrolyte Membranes for The Direct Methanol Fuel Cell; a Review. *Journal Polymer Science, Part B Polymer Physics*(56), 289-327.
- Devanathan, R., Idupulapati, N., Bear, M. D., Mundy, C. J., & Dupuis, M. (2013). Ab Initio Molecular Dynamic Simulation of Proton Hopping in a Model Polymer Membrane. *Journal of Physic Chemistry, 117*, 16522-16529.
- Dhuhita, A., Arti, D. K., & Kusworo, T. D. (2010). *Karakterisasi dan Uji Kinerja Speek, cSMM dan Nafion untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Skripsi, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Dideykin, A., Aleksenskiy, A., Kirilenko, D., Brunkov, P., Goncharov, V., Sakseev, D., et al. (2010). Monolayer graphene from graphite oxide. *Elsevier : Diamond & Related Materials*, 105-108.
- Eftekhari, A., Shulga, Y. M., & Baskakov, S. A. (2017, December). Graphene Oxide Membranes for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-20.
- Hindrayawati, & Mujiyanti. (2010). *Jenis-jenis dan Sifat-softat Bambu, Silika, Ekstraksi Silika, Keramik Silika, dan Karakterisasinya*. Universitas Lampung, Lampung.
- Hummers, W., & Offeman, R. (1958, March). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of The American Chemical Society*, 1339-1339.

- Iriyanto, M. Z. (2016). *Teknologi Membran untuk Pemisahan Karbondioksida dari Gas Buang*. Bandung: ResearchGate.
- Jamaluddin. (2010). *X-Ray Diffractometer (XRD)*. Makalah Material, Program Studi Pendidikan Fisika Universitas Haluoleo, Kendari.
- Kida, T., Kuwaki, Y., Miyamoto, A., Hamidah, N. L., Hatakeyama, K., Quitain, T. A., et al. (2018). Water vapor electrolysis with proton-conducting graphene oxide nanosheets. *American Chemical Society*, 1-28.
- Lee, C. H., Park, H. B., Lee, Y. M., & Lee, R. D. (2005). Importance of Proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application. *Ind. Eng. Chem. Res*(44), 7617-7626.
- Li, H., Song, Z., Zhang, X., Huang, Y., Li, S., & Mao, Y. (2013). Ultrathin Molecular Sieving Graphene Oxide Membrane for Selective Hydrogen Separation. *Science*(343), 95-98.
- Liu, L. L., Mao-Zhong, A., Pei-xia, Y., & Jin-qiu, Z. (2015). Few-Layer Graphene Prepared Via Microwave Digestion Reduction and its Electrochemical Performances in Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*(10), 1582-1594.
- Ludueno, G. A., Kuhne, T. D., & Sebastian, D. (2010). Mixed Grotthuss and Vehicle Transport Mechanism in Proton Conducting Polymers from Ab initio Molecular Dynamics Simulations. *Chemistry of Material*, 23, 1424-1429.
- Ma, J., Ping, D., & Dong, X. (2017). Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes : A Review. *MDPI*, 1-29.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, I., et al. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *American Chemical Society Nano*, 4(8), 4806-4814.
- Mikhailenko, S., Zaidi, S., & Kaliaguine, S. (2001). Electrical Conductivity of Boron Orthophosphate in Presence of

- Water. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, 1613-1618.
- Momirlan, M., & Veziroglu, T. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energysystem for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 795-802.
- Mulyono, P. (2017). *Hidrogen Sebagai Energi Terbarukan Proses Produksi, Transportasi, dan Penyimpanannya*. Yogyakarta: Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UGM.
- Nathan, W. O., & Tina, M. N. (2007). Membranes for Hydrogen Separation. *Chemical Reviews*, 4078-4110.
- Pendolino, F., & Armata, N. (2017). Synthesis, Characterization and Models of Graphene Oxide. In : Graphene Oxide in Enviromental Remediation Process. *SpringerBriefs in Applied Scineces and Technology*. Springer, Cham, 5-21.
- Ray, S. (2005). Application of Graphene and Graphene-Oxide based Nanomaterials. *Elsevier Inc*.
- Sadyraliev, D. (2018, March 16). *Graphene Oxide - What is it ?* Retrieved January 20, 2019, from Nanografi: <https://nanografi.com/blog/graphene-oxide-what-is-it/>
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based Energy Fuel Through Biochemical Routes: A Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 167-178.
- Setiabudi, A. H. (2012). *Karakteristik Material : Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia*. Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung.
- Sun, L., & Fugetsu, B. (2013). Mass Production of Graphene Oxide from Expanded Graphite. *Elsevier, Material Letters*, 207-210.
- Sundarti, L. W., Atmaja, L., & Sanjaya, G. M. (2017). *Kajian Teoritis M ekanisme Traspor Proton pada Model Membran Komposit Kitosan/ Asam Fosfotungstat untuk Sistem Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Master Thesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

- Thermo, N. (2001). *Introduction to FTIR Spectrometry*. Thermo Nicolet Inc., Madison, USA.
- Varcoe, J., & Slade, R. (2005). Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 187-200.
- Wenten, I. G., Irawan, B., & Munir, M. (2015). *Pemisahan Gas dengan Membran Permeasi*. Institut Teknologi Bandung, Bandung.

BIODATA PENULIS



Nama penulis yaitu Ghina Kifayah Putri. Penulis lahir di Kota Lamongan, Jawa Timur pada tanggal 13 Oktober 1997. Penulis tamatan MI Tarbiyatus Shiblyan Kemantren (2009), SMP N 1 Paciran (2012) dan SMA N 1 Tuban (2015). Setelah tamat SMA, penulis melanjutkan studinya di jurusan Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Bidang minat yang diambil penulis ketika menempuh perkuliahan adalah Bidang Minat Rekayasa Energi dan Pengkondisian Lingkungan. Selama menjadi mahasiswa, penulis bergabung dalam beberapa organisasi yaitu Himpunan Mahasiswa Teknik Fisika ITS 2016/2017, Asisten Laboratorium Rekayasa Energi dan Pengkondisian Lingkungan serta penerima beasiswa KSE (Karya Salemba Empat) selama 3 tahun. Pada bulan Juli 2018 penulis menyelesaikan tugas akhir ini dengan judul “Produksi Gas Hidrogen Melalui Membran *Graphene Oxide* Secara Elektrokimia”. Penulis melakukan penelitian tugas akhir ini di Chemical Engineering Laboratory, Kumamoto University, Japan. Penulis merasa masih banyak kekurangan dalam penyusunan tugas akhir ini karena kurangnya pengetahuan dari penulis sendiri. Sehingga penulis sangat terbuka terhadap kritik dan saran dari pembaca. Penulis dapat dihubungi melalui alamat email ghinakp13@gmail.com