

**LAPORAN AKHIR TAHUN
PENELITIAN HIBAH BERSAING**



**PENGEMBANGAN TEKNOLOGI SINTESIS
NANOPARTIKEL PLATINA BERBASIS *Nata-de-Coco*
SEBAGAI KATALIS SEL BAHAN BAKAR HIDROGEN**

Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun

Dr. HENRY F. ARITONANG, S.Si, M.Si (Ketua)
NIDN 0007127103

VANDA SELVANA KAMU, S.Pd, M.Si (Anggota)
NIDN 0005097102

**UNIVERSITAS SAM RATULANGI
NOVEMBER 2016**

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Pengembangan Teknologi Sintesis Nanopartikel Platina Berbasis Nata de coco Sebagai Katalis Sel Bahan Bakar Hidrogen

Peneliti/Pelaksana
Nama Lengkap : HENRY FONDA ARITONANG
Perguruan Tinggi : Universitas Sam Ratulangi
NIDN : 0007127103
Jabatan Fungsional : Lektor Kepala
Program Studi : Kimia
Nomor HP : 08124450362
Alamat surel (e-mail) : henryaritonang@yahoo.com

Anggota (1)
Nama Lengkap : VANDA SELVANA KAMU S.Pd., M.Si.
NIDN : 0005097102
Perguruan Tinggi : Universitas Sam Ratulangi
Institusi Mitra (jika ada) :
Nama Institusi Mitra : -
Alamat : -
Penanggung Jawab : -
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 2 tahun
Biaya Tahun Berjalan : Rp 50.000.000,00
Biaya Keseluruhan : Rp 119.350.000,00

Mengetahui,
Dekan FMIPA Unsrat



(Prof. Dr. Benny Pinontoan, M.Sc)
NIP/NIK 196606041995121001



Manado, 20 11 2016
Ketua,



(HENRY FONDA ARITONANG)
NIP/NIK 197112712000031001

Menyetujui,
Ketua LPPM Unsrat



(Prof. Dr. Ir. Inneke F.M. Rumengan, M.Sc)
NIP/NIK 195711051984032001



RINGKASAN

Sel bahan bakar adalah suatu sistem reaksi kimia yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik yang dapat digunakan sebagai sumber energi terbarukan dan aman terhadap lingkungan. Komponen penting yang menentukan kinerja sel bahan bakar adalah kedua elektrodanya (anoda dan katoda) yang mengandung katalis logam platina (Pt) berukuran nano dan membran elektrolit. Penelitian ini mensintesis nanopartikel Pt dengan menggunakan *nata-de-coco* sebagai matriks. Partikel Pt ini diinsersi ke dalam serat *nata-de-coco* beserta *Multiwalled Carbon Nanotubes* (MWCNT) dan menghasilkan membran komposit *nata-de-coco-Platina-Multiwalled Carbon Nanotube* (NdC-Pt-MWCNT) yang digunakan sebagai elektroda.

Penelitian yang telah dilakukan hingga bulan Agustus 2016, yaitu pembuatan *nata-de-coco* dan sintesis nanopartikel platina (Pt). Pembuatan *nata-de-coco* dilakukan melalui variasi waktu fermentasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu fermentasi terbaik yaitu 6 hari karena menghasilkan *nata-de-coco* dengan ukuran rongga yang kecil (44 nm) dan seragam. Dengan demikian, *nata-de-coco* tersebut digunakan sebagai matriks untuk mensintesis nanopartikel Pt. Sintesis nanopartikel Pt menggunakan prekursor H_2PtCl_6 dengan variasi konsentrasi 3 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM. Hasil penelitian menunjukkan bahwa secara visual, warna membran komposit tetap sama yaitu hitam untuk semua konsentrasi setelah dilakukan reduksi. Penelitian tahap berikutnya adalah menganalisis kandungan nanopartikel Pt, menganalisis larutan prekursor serta menganalisis membran komposit dengan SEM.

PRAKATA

Dalam menjalankan tugasnya, Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (Kemenristekdikti) Republik Indonesia memiliki tugas dan fungsi untuk membina sumber daya manusia Riset Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (SDM RIPTEK). Berbagai program penelitian telah dilaksanakan oleh Kemenristekdikti untuk meningkatkan kapasitas SDM RIPTEK, diantaranya adalah Penelitian Desentralisasi.

Pada tahun 2016 ini, peneliti diberi kesempatan oleh Kemenristekdikti untuk melakukan Penelitian Produk Terapan dengan judul : PENGEMBANGAN TEKNOLOGI SINTESIS NANOPARTIKEL PLATINA BERBASIS *Nata-de-Coco* SEBAGAI KATALIS SEL BAHAN BAKAR HIDROGEN. Penelitian ini direncanakan selama dua tahun mulai Tahun 2016 hingga Tahun 2017. Pada tahun ini, hasil penelitian telah memperoleh membran komposit *nata-de-coco*-Pt namun masih belum memperoleh data kandungan platina (Pt) di dalam komposit. Untuk itu, peneliti akan dilanjutkan kembali untuk tahap kedua di bulan September hingga Desember 2016. Dengan demikian, peneliti berharap semoga penelitian ini bermanfaat, terima kasih.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN PENGESAHAN.....	1
RINGKASAN.....	2
PRAKATA.....	3
DAFTAR ISI.....	4
DAFTAR TABEL.....	5
DAFTAR GAMBAR.....	6
DAFTAR LAMPIRAN.....	7
BAB 1. PENDAHULUAN.....	8
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	11
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN.....	13
BAB 4. METODE PENELITIAN.....	14
BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI.....	16
BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA.....	26
BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN.....	27
DAFTAR PUSTAKA.....	28
LAMPIRAN.....	30
Lampiran 1.....	30
Lampiran 2.....	31
Lampiran 3.....	32
Lampiran 4.....	42
Lampiran 5.....	43

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 5.1. Data ketebalan dan ukuran rongga <i>nata-de-coco</i> berdasarkan waktu fermentasi.....	17
Tabel 5.2. Kandungan partikel Pt yang terdapat pada permukaan membran <i>nata-de-coco</i> -Pt.....	23

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 5.1. Gel <i>nata-de-coco</i> yang telah dihasilkan berdasarkan waktu fermentasi (a) 3 hari, (b) 4 hari, (c) 5 hari, (d) 6 hari, (e) 9 hari dan (f) 12 hari.....	16
Gambar 5.2. <i>Nata-de-coco</i> hasil fermentasi 6 hari (a) gel <i>nata-de-coco</i> basah dan (b) membran <i>nata-de-coco</i> kering.....	17
Gambar 5.3. Citra SEM <i>nata-de-coco</i> yang dihasilkan berdasarkan perbedaan waktu fermentasi (a) 3 hari, (b) 4 hari, (c) 5 hari, (d) 6 hari, (e) 9 hari dan (f) 12 hari.....	19
Gambar 5.4. Gel <i>nata-de-coco</i> setelah direndam ke dalam larutan prekursor H_2PtCl_6	20
Gambar 5.5. Partikel Pt dari prekursor H_2PtCl_6 30 mM setelah terdeposisi di dalam <i>nata-de-coco</i> (a) gel <i>nata-de-coco</i> -Pt dan (b) membran <i>nata-de-coco</i> -Pt.....	21
Gambar 5.6. Citra SEM partikel Pt dari prekursor H_2PtCl_6 yang terdapat pada permukaan membran (a) konsentrasi 3 mM dan (b) konsentrasi 30 mM.....	22
Gambar 5.7. Spektrum EDS kandungan partikel Pt yang terdapat pada permukaan membran <i>nata-de-coco</i> -Pt (a) konsentrasi 3 mM dan konsentrasi 30 mM.....	23
Gambar 5.8. Warna larutan prekursor H_2PtCl_6	24
Gambar 5.9. Spektrum massa larutan H_2PtCl_6	25
Gambar 5.10 Struktur anion $[PtCl_4(OH)(H_2O)]^-$	25

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Produk Penelitian.....	30
Lampiran 2 Surat Keterangan status proses telaah/ <i>review</i> draft paper.....	31
Lampiran 3 Draft Artikel Ilmiah (status proses telaah/ <i>review</i> di Jurnal <i>Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis</i>)....	32
Lampiran 4 Sertifikat Seminar Internasional.....	42
Lampiran 5 Sertifikat Seminar Nasional.....	43

BAB 1. PENDAHULUAN

Permasalahan energi merupakan masalah besar yang dihadapi oleh hampir seluruh negara di dunia ini. Bahan bakar fosil khususnya minyak bumi masih menjadi sumber energi utama, sedangkan bahan bakar fosil/bahan bakar minyak bumi (BBM) terbatas dan tak terbarukan. Kenyataan menunjukkan bahwa cadangan energi fosil dunia semakin lama semakin berkurang ketersediaanya karena sebagian besar pasokan energi dunia menggunakan bahan bakar fosil (Nakata, T. dkk., 2010). Data dari Kementerian Energi dan Sumberdaya Mineral menunjukkan bahwa cadangan minyak Indonesia hanya tinggal sekitar 15 tahun ke depan dengan asumsi tidak ada penurunan produksi ke depan serta tidak ditemukan cadangan minyak baru (www.esdm.go.id, 2 Oktober 2013).

Sel bahan bakar merupakan salah satu sumber energi alternatif dalam mengatasi masalah energi dan mengurangi emisi gas CO₂ yang ditimbulkan dari aktivitas penggunaan energi bahan bakar fosil. Oleh karena itu, penggunaan energi alternatif ini banyak dikembangkan karena emisi polutan rendah. Saat ini, sel bahan bakar yang banyak digunakan adalah sel bahan bakar hidrogen (*proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) untuk aplikasi transportasi dan pembangkit listrik (Lim, D. H. dkk., 2008). PEMFC dianggap sebagai sumber daya yang menjanjikan, terutama untuk aplikasi kendaraan dan elektronik portabel karena efisiensi tinggi, emisi rendah, dan pengisian bahan bakar cepat serta nyaman. Disamping itu, biaya yang relatif lebih murah, desainnya sederhana, ketersediaan yang tinggi, mudah dalam penanganan dan distribusi (He, C. dkk., 2005, Lin, Y. S. dkk., 1998).

Komponen penting dari sel bahan bakar adalah katalis. Katalis berfungsi untuk mengkatalisis bahan bakar dan reaktan sehingga reaksi elektrokimia dapat berlangsung. Hingga saat ini, platina (Pt) adalah katalis yang paling banyak digunakan karena memiliki aktivitas katalitik yang paling tinggi, terutama katalis untuk sel bahan bakar dibawah suhu 100 °C (Carrette, L. dkk., 2001). Banyak faktor yang mempengaruhi aktivitas elektrokatalitik partikel Pt, misalnya ukuran partikel, distribusi dan metode pembuatannya (Tian, J. H. dkk., 2004). Menurut Carrette *et al* (2001), ukuran minimal nanopartikel Pt agar berfungsi sebagai katalis yang baik dalam sel bahan bakar adalah 5 nm dan harus terdistribusi merata pada permukaan pendukung katalis yaitu serbuk karbon. Agar terdistribusi merata, biasanya dilakukan dengan cara *pasting*, *brushing* atau *spraying* (Carrette, L. dkk., 2001, Haile, S. M., 2003, Larminie, J. dkk., 2003). Namun demikian, metode ini memerlukan teknik yang baik dan membutuhkan waktu relatif lama. Metode yang banyak digunakan untuk mendapatkan

nanopartikel Pt adalah metode reduksi (Saha, M. S. dkk., 2008), mikroemulsi (Sanchez-Dominguez, M. dkk., 2009), koloid (Wu, Y. dkk., 2010), impregnasi-reduksi (Tian, J. H. dkk., 2004), dan spirolysis (Konopka, D. A. dkk., 2011). Namun, metode ini juga memiliki kelemahan, yaitu memerlukan beberapa tahapan sehingga memerlukan waktu dan bahan kimia yang lebih banyak. Oleh karena itu, perlu dikembangkan jalur sintesis nanopartikel Pt yang lebih sederhana dan efektif, namun tetap memenuhi tiga kriteria di atas dan yang lebih penting dapat berfungsi sebagai katalis dalam sel bahan bakar khususnya hidrogen.

Nata-de-coco adalah biopolimer yang memiliki struktur jaringan tiga dimensi, seratnya tersusun teratur dan rapat sehingga memiliki kristalinitas dan sifat mekanik yang tinggi. Biopolimer ini dapat disintesis melalui fermentasi air kelapa oleh bakteri *Acetobacter xylinum* (Phisalaphong, M. dkk., 2008, Tang, W. dkk., 2010). Uniknya, *nata-de-coco* memiliki struktur pori dengan ukuran yang bervariasi (Perotti, G. F. dkk., 2011). Dengan struktur ini memungkinkan *nata-de-coco* dapat digunakan sebagai matriks deposisi nanopartikel, namun informasi tentang hubungan waktu fermentasi dan ukuran pori *nata-de-coco* belum ada dilaporkan. Disamping itu, aplikasi *nata-de-coco* sebagai elektroda sel bahan bakar khususnya bahan bakar hidrogen belum banyak dilaporkan.

Dalam penelitian ini, akan diusulkan jalur sintesis nanopartikel Pt yang lebih efektif dan efisien untuk mendapatkan partikel Pt berukuran nano tanpa menggunakan bahan kimia yang relatif lebih banyak dari metode sebelumnya (Lim, D. H. dkk., 2008, Saha, M. S. dkk., 2008, Sanchez-Dominguez, M. dkk., 2009) dan akan diaplikasikan sebagai elektroda untuk sel bahan bakar hidrogen. Untuk mendapatkan nanopartikel Pt tersebut maka studi tentang ukuran pori *nata-de-coco* yang paling optimum, jumlah optimum nanopartikel Pt, dan sebaran nanopartikel Pt dalam matriks *nata-de-coco* perlu dilakukan sehingga akan diperoleh membran komposit *nata-de-coco*-Pt terbaik yang dapat menghasilkan potensial sel yang paling optimum. Dalam hal ini, *nata-de-coco* akan direndam dalam larutan prekursor Pt yaitu asam heksakloroplatinat (IV) (H_2PtCl_6) dan larutan MWCNT (sebagai konduktor) kemudian direduksi dengan gas hidrogen sehingga menghasilkan membran komposit NdC-Pt-MWCNT. Artinya bahwa sintesis membran komposit dilakukan hanya satu tahap dimana nanopartikel Pt dideposisikan secara in situ ke dalam membran. *Nata-de-coco* yang digunakan tidak dihancurkan agar sifat mekanik *nata-de-coco* yang tinggi (*tensile strength* = 5,21 MPa dan Modulus Young = 162,50 MPa) (Phisalaphong, M. dkk., 2008) tetap dipertahankan.

Oleh karena itu yang menjadi permasalahan dalam penelitian ini adalah kajian sintesis nanopartikel Pt yang dihasilkan menggunakan matriks *nata-de-coco*. Kajian yang dimaksud

terutama difokuskan pada aspek fundamental pembentukan partikel Pt yaitu jumlah, ukuran dan sebaran nanopartikel Pt pada matriks *nata-de-coco* serta fungsinya sebagai katalis pada sel bahan bakar hidrogen.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

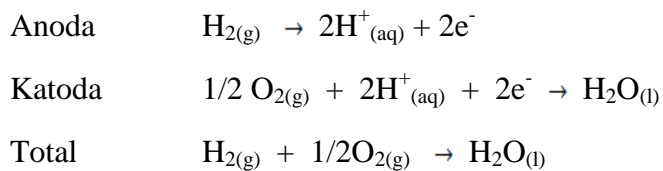
Sel bahan bakar bekerja dengan mengubah energi kimia menjadi energi listrik secara langsung selama mendapat suplai bahan bakar dan oksigen dari udara (Barbir, F., 2007, Yuan, X. Z. dkk., 2008). Manfaat utama yang diharapkan untuk sel bahan bakar terutama konversi energi untuk transportasi dan pembangkit tenaga listrik (Larminie, J. dkk., 2003). Kunci utama dari suatu sel bahan bakar tersusun dalam *membrane electrode assembly* (MEA), yang terdiri dari elektroda dan membran polimer elektrolit. Pada tiap elektroda terdapat lapisan katalis dan biasanya lapisan katalis ini ditempatkan pada permukaan material difusi berbasis karbon. Material difusi ini dibuat dari bahan yang dapat menghantar listrik dan berpori, seperti kertas atau kain karbon untuk memungkinkan reaktan berdifusi ke dalam dan ke luar MEA (Larminie, J. dkk., 2003).

Katalis yang umum digunakan dalam sel bahan bakar adalah Pt. Pt dikenal memiliki ketahanan terhadap korosi dan stabil secara termal. Pt digunakan sebagai katalis pada berbagai sel bahan bakar seperti PEMFC, DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) dan PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). Sebagai katalis, Pt merupakan logam mulia yang paling baik untuk sel bahan bakar karena menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik dibanding logam lain (Carrette, L. dkk., 2001). Untuk mendapatkan partikel Pt dilakukan dengan cara reduksi dari sumber Pt (II) atau Pt (IV) dari kompleks, garam atau asamnya menggunakan berbagai reduktor. Reduktor yang digunakan kebanyakan adalah NaBH_4 , asam asetat glasial, etilen glikol, formaldehida dan adanya perlakuan suhu atau tekanan. Reduksi tersebut dilakukan pada berbagai media, antara lain kertas karbon, nafion, logam oksida, *nata-de-coco* dan lain-lain. Selain itu, kondisi sintesis yang digunakan bervariasi, ada pada suhu ruang, suhu tinggi bahkan suhu dan tekanan tinggi. Selanjutnya, partikel Pt yang dihasilkan juga bervariasi dari < 10 nm sampai ratusan nanometer (Sanchez-Dominguez, M. dkk., 2009, Shen, M. dkk., 2005, Tian, J. H. dkk., 2004, Wu, Y. dkk., 2010).

Jenis-jenis sel bahan bakar yang banyak digunakan adalah PEMFC, DMFC, *alkaline fuel cells* (AFC), *phosphoric acid fuel cells* (PAFC), *molten carbonate fuel cells* (MCFC), dan *solid oxide fuel cells* (SOFC). Diantara sel bahan bakar yang telah dikembangkan, PEMFC telah digunakan dan berhasil dikomersilkan sebagai sumber energi listrik. Sel bahan bakar jenis ini mencakup penggunaan bahan bakar hidrogen dan metanol (Yuan, X. Z. dkk., 2008). PEMFC adalah bentuk spesial dari sel bahan bakar yang dikembangkan berdasar pada teknologi membran penukar proton. Hidrogen adalah bahan bakar yang disukai karena

mudah dihasilkan dari gas alam atau hidrogen murni. Gas hidrogen dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar dan dapat diubah secara elektrokimia pada anoda. PEMFC umumnya menggunakan gas hidrogen murni atau campuran gas hidrogen dengan gas lain yang digunakan sebagai bahan bakar. Aplikasi sel PEMFC untuk elektronik *portable* seperti Laptop dan telepon seluler (Carrette, L. dkk., 2001, Reddy, R. G., 2006).

Dalam proses reaksinya, pada anoda terjadi reaksi oksidasi gas hidrogen menghasilkan proton (H^+) dan elektron. Elektron mengalir dari anoda melalui sirkuit luar sel bahan bakar dan melakukan kerja energi listrik, kemudian mengalir kembali ke katoda pada sel bahan bakar untuk digunakan dalam reaksi reduksi. Proton yang dihasilkan pada anoda bermigrasi ke katoda melalui polimer elektrolit dan bereaksi dengan oksigen yang berasal dari udara membentuk air. Pada katoda, oksigen dari udara direduksi menghasilkan ion oksida. Ion oksida ini akan menarik dua proton keluar dari membran polimer elektrolit membentuk molekul air. Keseluruhan reaksi di PEMFC adalah sebagai berikut (Yuan, X. Z. dkk., 2008):



BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

3.1. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah mensintesis nanopartikel Pt menggunakan matriks *nata-de-coco* dan menganalisis fungsi katalitik Pt yang terdapat pada matriks *nata-de-coco* pada sel bahan bakar hidrogen. Tujuan khusus penelitian ini adalah mempelajari pengaruh konsentrasi prekursor H_2PtCl_6 terhadap insersi nanopartikel Pt ke dalam matriks *nata-de-coco* dan menganalisis ukuran, jumlah dan sebaran nanopartikel Pt di dalam matriks *nata-de-coco* yang dapat menghasilkan kinerja sel bahan bakar hidrogen yang paling optimum.

3.2. Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah untuk memberikan salah satu solusi dalam membantu menyelesaikan masalah energi nasional khususnya dan dunia pada umumnya melalui penggunaan metode ini untuk diaplikasikan pada sel bahan bakar atau bidang-bidang lain. Disamping itu, penelitian ini memberikan sumbangan dalam pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi serta dapat meningkatkan budaya meneliti di lingkungan perguruan tinggi (IPTEKS-SOSBUD). Keluaran riset ini akan disampaikan pada seminar internasional dan akan dipublikasi ke dalam jurnal internasional.

BAB 4. METODE PENELITIAN

4.1. Prosedur Penelitian

4.1.1. Pembuatan *nata-de-coco*

Media pertumbuhan *nata-de-coco* dibuat dari 5 L air kelapa yang dimasak hingga mendidih. Selanjutnya ditambahkan 500 gram gula putih, 25 gram ammonium sulfat dan 30 mL asam asetat glasial sambil diaduk. Sebanyak 300 mL larutan ini dituangkan ke dalam bak plastik, ditutup dan dibiarkan hingga dingin. Setelah dingin, *Acetobacter xylinum* ditambahkan sebanyak 10% volum media, yakni sekitar 30 mL bakteri untuk 300 mL larutan media dan didiamkan selama beberapa hari (variabel waktu fermentasi). Untuk membuat bibit bakteri *Acetobacter xylinum*, media diletakkan di dalam botol kemudian ditambahkan bakteri sebanyak 10% volum media, yakni 50 mL starter bakteri untuk 500 mL larutan media. Gel *nata-de-coco* yang dihasilkan kemudian dicuci dengan air panas selama 15 menit, direndam dalam larutan 10 g natrium hidroksida dalam 1 L larutan (1% (b/v)) selama 24 jam. Kemudian *nata-de-coco* ini direndam lagi dengan larutan 10 mL asam asetat glasial dalam 1 L larutan (1%(v/v)) selama 24 jam dan dicuci dengan aquades hingga pH netral. Selanjutnya *nata-de-coco* disimpan dalam larutan 200 mL etanol dalam 1 L larutan (20% (v/v)) di dalam lemari es. Untuk menghasilkan membran *nata-de-coco*, pertama *nata-de-coco* dipotong dengan ukuran 4 x 4 cm kemudian dilakukan tekan panas untuk mengeluarkan air dan akhirnya membran dikering-angin di tempat terbuka pada suhu kamar selama 6 hari.

4.1.2. Sintesis Komposit *Nata-de-coco*-Platina-*Multiwalled Carbon Nanotube* (NdC-Pt-MWCNT)

Sebelum sintesis komposit, pertama *nata-de-coco* dipotong dengan luas 4x4 cm, kemudian tekan panas untuk mengurangi kadar airnya. Selanjutnya, membran *nata-de-coco* ini direndam dalam larutan berisi H_2PtCl_6 dan MWCNT (konsentrasi larutan H_2PtCl_6 divariasi, yaitu 3 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM) dan disonikasi pada suhu kamar. *Nata-de-coco* dikeluarkan dan direndam dalam akuades, kemudian dialiri gas hidrogen, diaduk pada suhu kamar. Komposit NdC-Pt-MWCNT dikeluarkan dan ditekan panas dengan cara yang sama seperti di atas hingga menghasilkan membran komposit NdC-Pt-MWCNT. Kemudian membran komposit ini ditutup dengan kain kasa dan dibiarkan mengering di udara terbuka selama 6 hari.

4.2. Karakterisasi

4.2.1. Morfologi dan Komposisi

Morfologi permukaan dan komposisi unsur dipelajari dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (JEOL JSM-6510/LV/A/LA).

4.2.2. Karakterisasi Dengan Metode Spektroskopi Massa (MS)

Massa dari larutan prekursor H_2PtCl_6 diukur menggunakan alat spektroskopi massa (LCT Premier XE) dengan metode ionisasi *electrospray* (*electrospray ionization*, ESI), yang menghasilkan spektrum massa resolusi tinggi (*high resolution mass spectroscopy*, HRMS) dengan detektor TOF (*time of flight*). Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui anion yang terbentuk di dalam larutan prekursor H_2PtCl_6 .

4.2.3. Analisis XRD (*X-ray difraktometer*)

Studi difraksi sinar-X pada membran komposit dilakukan dengan menggunakan instrumen XRD. Difraktogram yang diperoleh berupa grafik hubungan intensitas dan sudut difraksi 2θ . Pola difraksi partikel Pt yang terbentuk dibandingkan dengan pola difraksi Pt standar yang terdapat pada *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) nomor 76951 untuk memastikan terbentuknya partikel Pt.

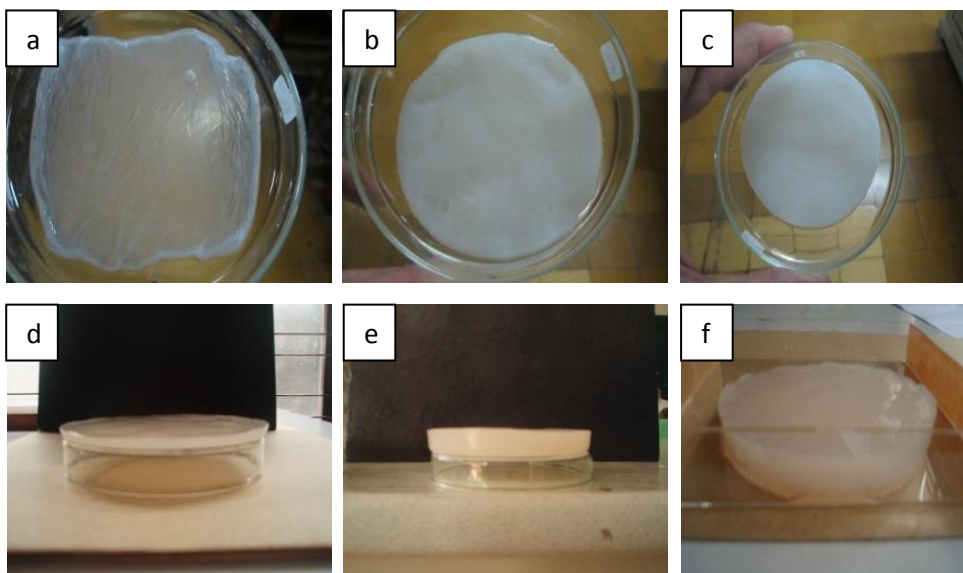
4.2.4. Karakterisasi Dengan Metode TEM

Analisis distribusi ukuran partikel Pt dikarakterisasi dengan metode TEM. Sebelum dikarakterisasi, membran komposit dipanaskan dalam tanur pada $600\text{ }^\circ\text{C}$ untuk menghilangkan nata de coco. Residu yang diperoleh didispersikan dalam etanol dengan bantuan alat sonikasi. Setetes suspensi ini diletakkan pada *grid* tembaga dan dibiarkan mengering pada temperatur kamar dan dicitrakan. Ukuran partikel Pt dianalisis dengan menggunakan program *ImageJ software* (Yang, G. dkk., 2012) dan dianalisis dari tiap sampel dari citra TEM yang berbeda.

BAB 5. HASIL DAN LUARAN YANG DICAPAI

5.1 Pembuatan *Nata-de-coco*

Nata-de-coco telah diproduksi dari air kelapa dengan bantuan bakteri *Acetobacter xylinum* melalui proses fermentasi. Selama proses fermentasi, bakteri ini dapat tumbuh dalam larutan media dengan pH 4 pada suhu sekitar 30 °C. *Nata-de-coco* yang dihasilkan berupa gel berwarna putih sedikit kecoklatan, seperti tampak pada Gambar 5.1.



Gambar 5.1. Gel *nata-de-coco* yang telah dihasilkan berdasarkan waktu fermentasi (a) 3 hari, (b) 4 hari, (c) 5 hari, (d) 6 hari, (e) 9 hari dan (f) 12 hari

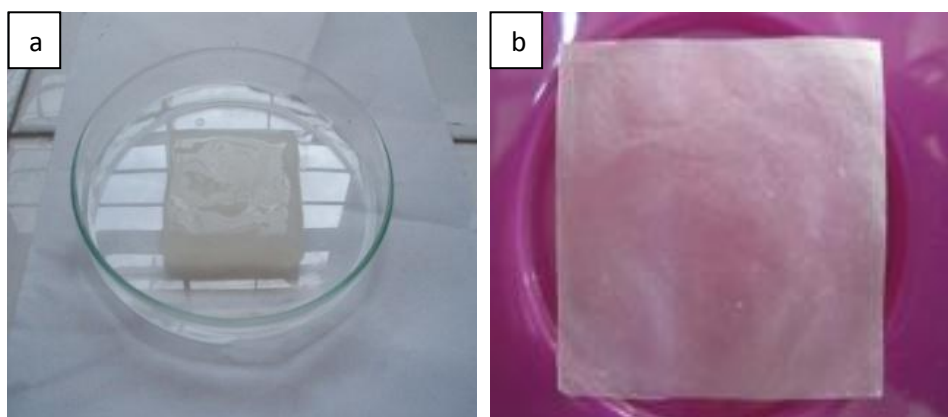
Proses fermentasi selama 3 hari menghasilkan *nata-de-coco* dengan ketebalan 0,3 mm. Peningkatan waktu fermentasi hingga 12 hari menghasilkan ketebalan *nata-de-coco* mencapai 12 mm. Namun, tidak ada hubungan yang linier antara ketebalan *nata-de-coco* dengan bertambahnya waktu fermentasi dan pola yang terbentuk ditunjukkan pada Gambar IV.2. Sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Iguchi dkk. (2000), ketebalan *nata-de-coco* sangat dipengaruhi oleh waktu fermentasi. Informasi data ketebalan *nata-de-coco* yang dihasilkan terhadap waktu fermentasi disajikan pada Tabel 5.1.

Tabel 5.1. Data ketebalan dan ukuran rongga *nata-de-coco* berdasarkan waktu fermentasi

Waktu fermentasi (hari)	Tebal <i>nata-de-coco</i> rata-rata (mm)	Diameter rongga <i>nata-de-coco</i> rata-rata (nm)
3	0,3	233±70
4	1	173±57
5	2,5	128±51
6	5	44±18
9	9	33±15
12	12	29±8

5.2. Morfologi Membran *Nata-de-coco*

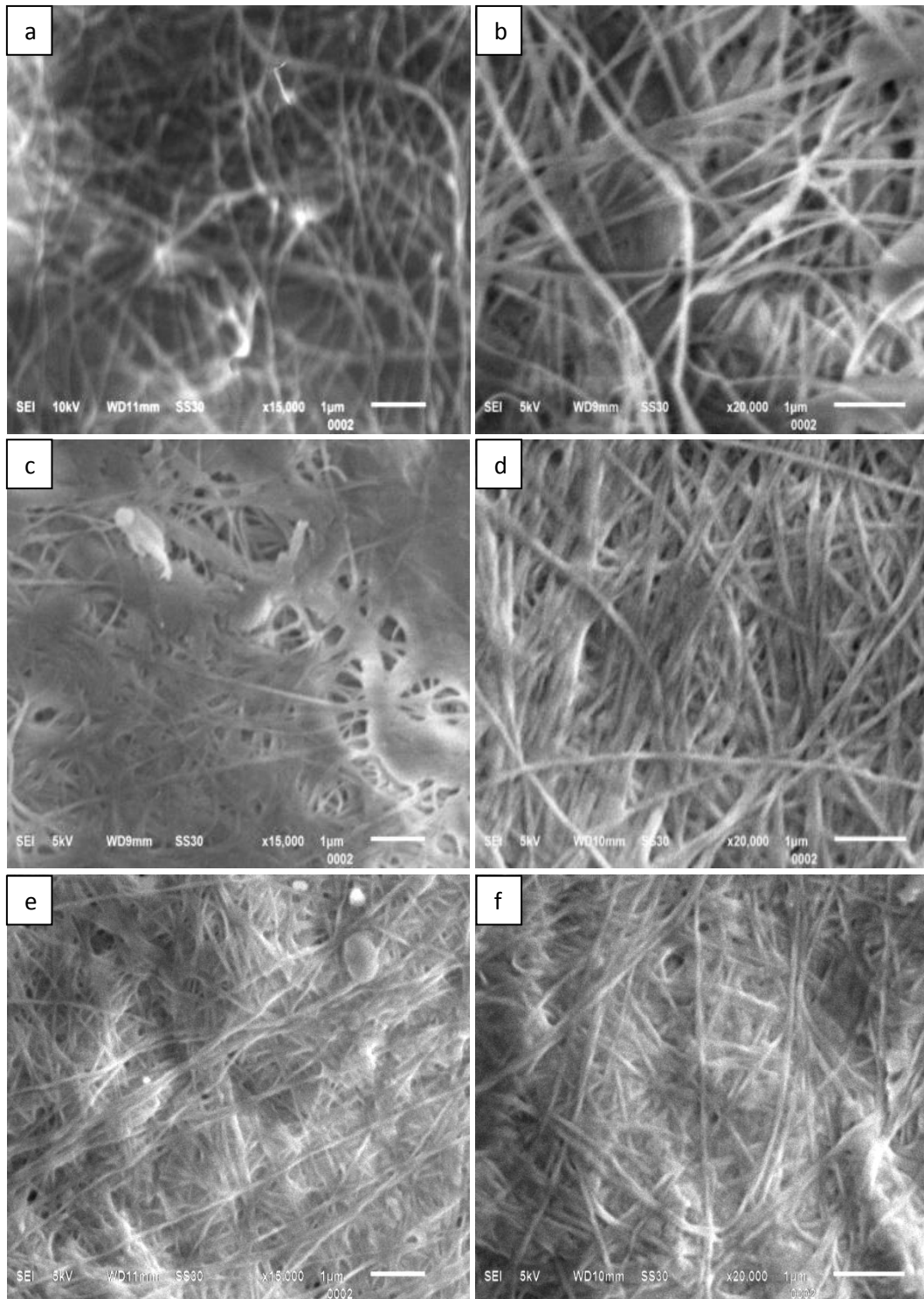
Untuk mengetahui morfologi *nata-de-coco* maka terlebih dahulu dilakukan pembuatan membran tipis *nata-de-coco*. Pembuatan membran *nata-de-coco* dilakukan dengan mengeluarkan kandungan air dari gel *nata-de-coco* dengan cara ditekan dan dikeringkan sehingga menghasilkan membran tipis yang kering dan transparan. Membran transparan ini memiliki ketebalan rata-rata 0,03 mm, diperoleh dari gel *nata-de-coco* hasil fermentasi 6 hari dengan ketebalan gel basah 5 mm dan luas 4x4 cm², seperti tampak pada Gambar 5.2.



Gambar 5.2. *Nata-de-coco* hasil fermentasi 6 hari (a) gel *nata-de-coco* basah dan (b) membran *nata-de-coco* kering

Nata-de-coco yang dihasilkan dari fermentasi 3 hari memiliki rongga yang besar karena jarak antar seratnya cukup jauh satu dengan yang lainnya. Jarak antar serat yang jauh

dan ketebalan *nata-de-coco* yang masih sangat tipis menunjukkan bahwa *nata-de-coco* ini memiliki struktur tiga dimensi yang belum rapat. *Nata-de-coco* yang dihasilkan dari fermentasi ini menghasilkan diameter rongga rata-rata 233 nm. Waktu fermentasi 4 hari menghasilkan *nata-de-coco* dengan jarak antar serat yang relatif lebih dekat satu dengan yang lain. Pada kondisi ini, rongga yang terbentuk mulai menutupi permukaan *nata-de-coco* sehingga sebagian rongga tidak tembus hingga sisi lain permukaan *nata-de-coco*. Oleh karena itu, rongga yang terbentuk relatif lebih kecil dibanding fermentasi 3 hari. Pada saat fermentasi 5 hari, sebagian permukaan *nata-de-coco* telah memiliki rongga yang seragam, namun di beberapa bagian masih memiliki rongga yang lebar. Permukaan *nata-de-coco* dengan rongga yang relatif lebih kecil dan seragam, dimulai pada saat fermentasi 6 hari dan ukuran rongga rata-rata sebesar 44 nm. Ketika waktu fermentasi ditingkatkan menjadi 9 hari, ukuran rongga menjadi lebih kecil, namun jumlah rongga semakin berkurang. Hal ini disebabkan karena serat selulosa telah tersusun rapat sehingga permukaan *nata-de-coco* telah tertutupi oleh serat selulosa dan tidak ada rongga diantara serat-serat selulosa. Pada saat waktu fermentasi ditingkatkan menjadi 12 hari, rongga semakin kecil, jumlah rongga semakin menurun bahkan hampir tidak memiliki rongga karena sebagian besar *nata-de-coco* telah ditutupi serat selulosa. Pada fermentasi 12 hari diperoleh diameter rongga rata-rata 29 nm. Morfologi membran *nata-de-coco* pada struktur permukaannya ditunjukkan pada citra SEM Gambar 5.3.



Gambar 5.3. Citra SEM *nata-de-coco* yang dihasilkan berdasarkan perbedaan waktu fermentasi (a) 3 hari, (b) 4 hari, (c) 5 hari, (d) 6 hari, (e) 9 hari dan (f) 12 hari

5.3. Sintesis Komposit *Nata-de-coco*-Platina-Multiwalled Carbon Nanotube (NdC-Pt-MWCNT)

5.3.1. Perendaman Gel *Nata-de-coco* Dalam Larutan Prekursor

Proses sintesis membran komposit *nata-de-coco*-Pt (NdC-Pt) dilakukan dengan cara merendam *nata-de-coco* hasil fermentasi 6 hari ke dalam larutan prekursor H_2PtCl_6 dan direduksi dengan gas hidrogen. Secara visual, gel *nata-de-coco* yang telah direndam di dalam larutan prekursor Pt mengalami perubahan warna menjadi warna larutan prekursornya. Hal ini menunjukkan bahwa perendaman gel *nata-de-coco* dengan bantuan getaran ultrasonik mengakibatkan serat-serat *nata-de-coco* menjadi terbuka/mengembang (*swelling*) sehingga air dan ion-ion prekursor Pt menjadi mudah berdifusi ke semua sisi/bagian dari serat-serat *nata-de-coco*. Difusi ion-ion prekursor Pt ke semua bagian dari serat *nata-de-coco* ditandai dengan warna gel *nata-de-coco* yang tampak seragam pada permukaan gel dan sesuai dengan warna larutan prekursornya, seperti tampak pada Gambar 5.4.

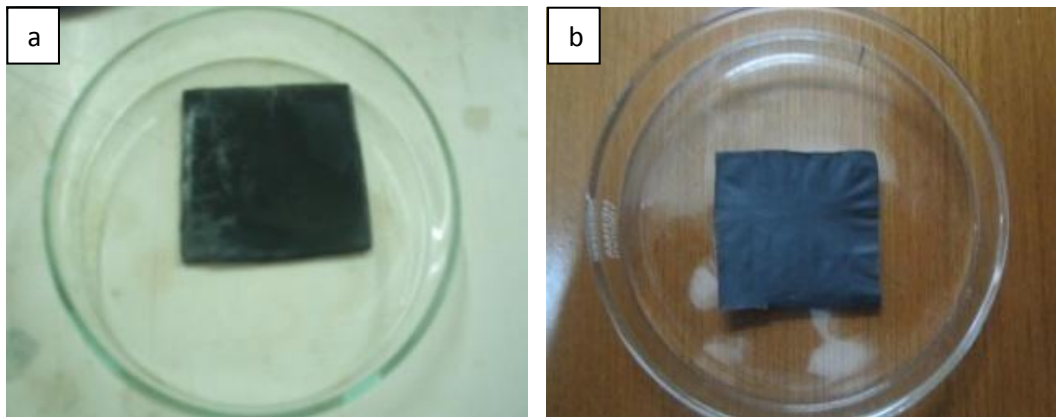


Gambar 5.4. Gel *nata-de-coco* setelah direndam ke dalam larutan prekursor H_2PtCl_6

5.3.2. Analisis Pembentukan Partikel Pt di Dalam Membran *Nata-de-coco*

Gel *nata-de-coco* yang telah direndam di dalam larutan prekursor H_2PtCl_6 dan telah mengandung ion prekursor, direndam ke dalam larutan air dan dialiri gas hidrogen untuk direduksi. Posisi *nata-de-coco* ini harus vertikal dan dalam kondisi diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet agar gas hidrogen yang masuk tersebar merata ke semua bagian *nata-de-coco* dan proses ini berlangsung selama 1 jam.

Secara visual perubahan warna membran *nata-de-coco* dapat diamati, yang semula sama dengan warna larutan prekursornya, berubah menjadi lebih gelap kehitaman, seperti tampak pada Gambar 5.5.



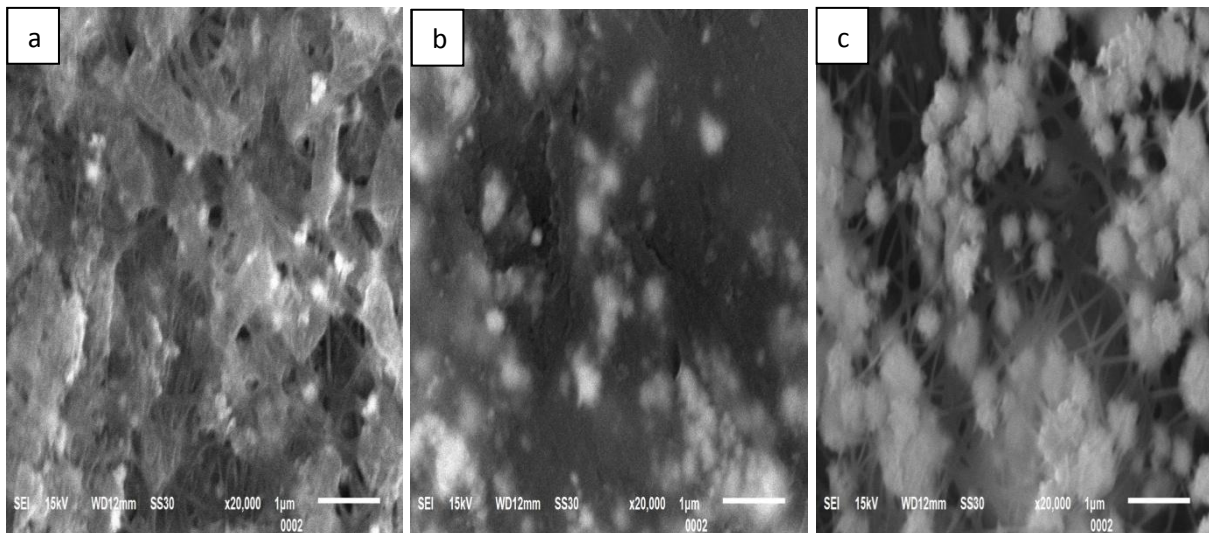
Gambar 5.5. Partikel Pt dari prekursor H_2PtCl_6 30 mM setelah terdepresiasi di dalam *nata-de-coco* (a) gel *nata-de-coco*-Pt dan (b) membran *nata-de-coco*-Pt

Perubahan warna gel *nata-de-coco* menjadi hitam menunjukkan bahwa ion-ion Pt(IV) telah tereduksi dan terdepresiasi di dalam serat-serat *nata-de-coco*. Warna membran *nata-de-coco*-Pt tergantung konsentrasi larutan prekursor, dimana semakin besar konsentrasi prekursor, warna membran semakin gelap. Umumnya warna gel *nata-de-coco* ini makin gelap ketika konsentrasi prekursor di atas 5 mM.

5.3.3. Morfologi Partikel Pt Pada Permukaan Membran *Nata-de-coco*-Platina

Pengamatan morfologi permukaan membran *nata-de-coco*-Pt menunjukkan adanya butiran-butiran berwarna putih yang melekat pada membran *nata-de-coco* dan butiran tersebut merupakan partikel-partikel Pt. Butiran berwarna putih menandakan partikel Pt telah terbentuk dan terdepresiasi pada ruang-ruang kosong pada matriks *nata-de-coco*. Depresiasi partikel Pt ini membentuk aglomerasi atau kluster-kluster pada tingkat tertentu. Pada konsentrasi prekursor rendah, hanya beberapa partikel Pt yang tampak, tetapi pada konsentrasi prekursor yang lebih tinggi, jumlah partikel Pt lebih banyak dan ukurannya lebih besar yang menandakan aglomerasi yang terbentuk berukuran besar. Ukuran partikel Pt tidak seragam untuk satu konsentrasi dan ukurannya meningkat dengan meningkatnya konsentrasi.

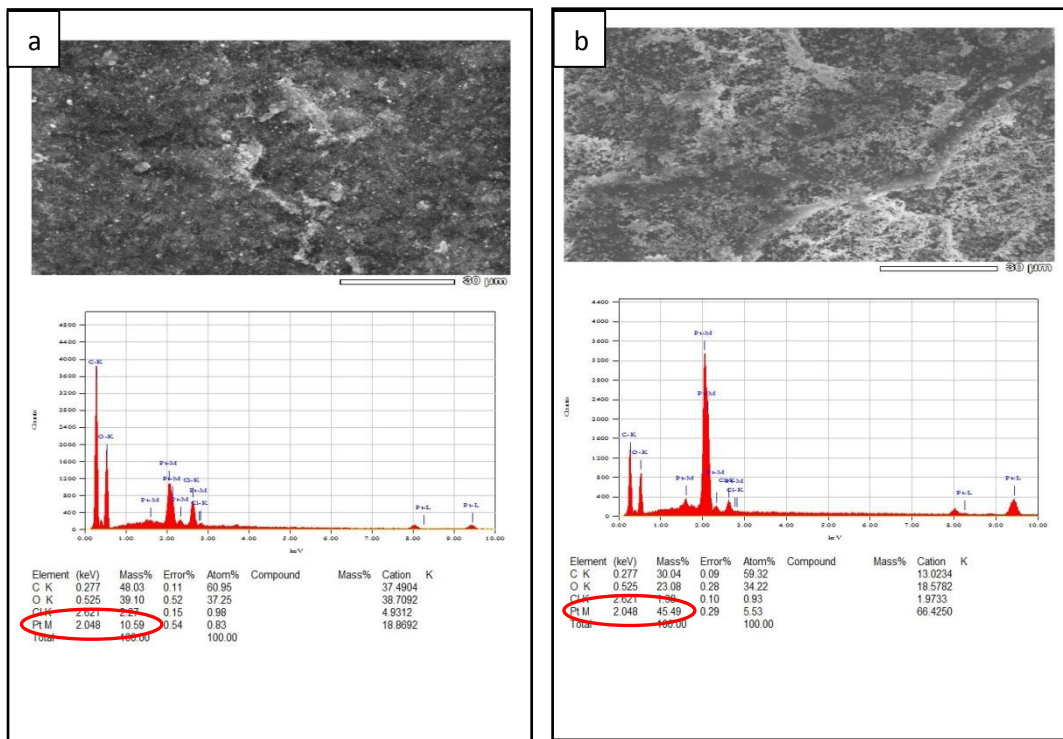
Morfologi citra SEM partikel Pt dari prekursor H_2PtCl_6 yang terdapat pada permukaan membran *nata-de-coco*-Pt dapat dilihat pada Gambar 5.6.



Gambar 5.6. Citra SEM partikel Pt dari prekursor H_2PtCl_6 yang terdapat pada permukaan membran (a) konsentrasi 3 mM, (b) konsentrasi 20 mM, dan (c) konsentrasi 30 mM

5.3.4. Komposisi Partikel Pt Pada Membran *Nata-de-coco*-Platina

Kandungan partikel Pt yang terdapat pada membran *nata-de-coco*-Platina dianalisis dengan EDS. Analisis ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi 3 mM, kandungan partikel Pt sebesar 10,59% pada membran *nata-de-coco*-Platina. Kandungan partikel Pt ini masih lebih rendah bila dibandingkan dengan konsentrasi 30 mM yaitu sebanyak 45,49%. Bila melihat morfologi citra SEM partikel Pt dengan konsentrasi prekursor yang berbeda, maka dapat dikatakan bahwa data EDS ini juga konsisten dengan morfologi citra SEM-nya dimana tampak bahwa kandungan partikel Pt dari konsentrasi 30 mM lebih banyak daripada konsentrasi 3 mM, seperti tampak pada Gambar 5.7.



Gambar 5.7. Spektrum EDS kandungan partikel Pt yang terdapat pada permukaan membran *nata-de-coco*-Pt (a) konsentrasi 3 mM dan konsentrasi 30 mM

Hasil analisis menunjukkan bahwa meningkatnya konsentrasi prekursor Pt, maka kandungan partikel Pt juga semakin meningkat pada permukaan membran *nata-de-coco*-Pt. Selain itu, hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan jumlah partikel Pt yang paling tinggi terjadi dari konsentrasi 20 mM ke 30 mM. Data kandungan partikel Pt pada permukaan membran *nata-de-coco*-Pt, dirangkum pada Tabel 5.2.

Tabel 5.2. Kandungan partikel Pt yang terdapat pada permukaan membran *nata-de-coco*-Pt

Konsentrasi prekursor Pt (mM)	Kandungan partikel Pt pada membran <i>nata-de-coco</i> -Pt (% massa)
3	10,59
5	11,92
10	16,30
20	19
30	45,49

Berdasarkan data SEM, tampak bahwa partikel Pt yang terdapat pada permukaan membran *nata-de-coco* telah mengalami agglomerasi oleh karena kandungan partikel Pt telah semakin banyak (data EDS). Oleh karena itu, hal ini tidak diinginkan bila akan digunakan sebagai

elektroda sel bahan bakar hidrogen, dimana partikel-partikel Pt tidak tersebar merata dan telah mengalami agglomerasi (pada konsentrasi 30 mM). Dengan demikian, konsentrasi 20 mM yang digunakan sebagai konsentrasi acuan untuk insersi bersama dengan serbuk karbon, yaitu MWCNT.

5.4. Prekursor Pt (H_2PtCl_6) di Dalam Larutan Air

Prekursor Pt yang digunakan dalam penelitian ini adalah H_2PtCl_6 . Prekursor H_2PtCl_6 mudah larut dalam air dan warna larutannya sama dengan warna kristalnya yaitu kuning. Warna ini berbeda dengan warna kristalnya semula yaitu coklat kemerahan. Adapun profil larutan prekursor Pt(IV) ini disajikan pada Gambar 5.8.



Gambar 5.8. Warna larutan prekursor H_2PtCl_6

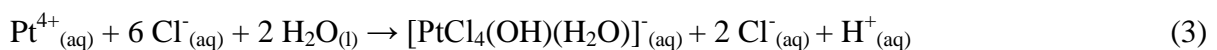
Dalam keadaan padat, geometri H_2PtCl_6 membentuk polimer, dimana 4 atom Cl sebagai ligan jembatan dan 2 atom Cl terikat langsung dengan Pt(IV). Setelah larut dalam air, ternyata jembatan ligan Cl putus dan membentuk senyawa anion $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Struktur anion ini tetap oktahedral seperti strukturnya ketika sebelum dilarutkan di dalam air. Adapun reaksi disosiasi totalnya disajikan pada Persamaan (1):



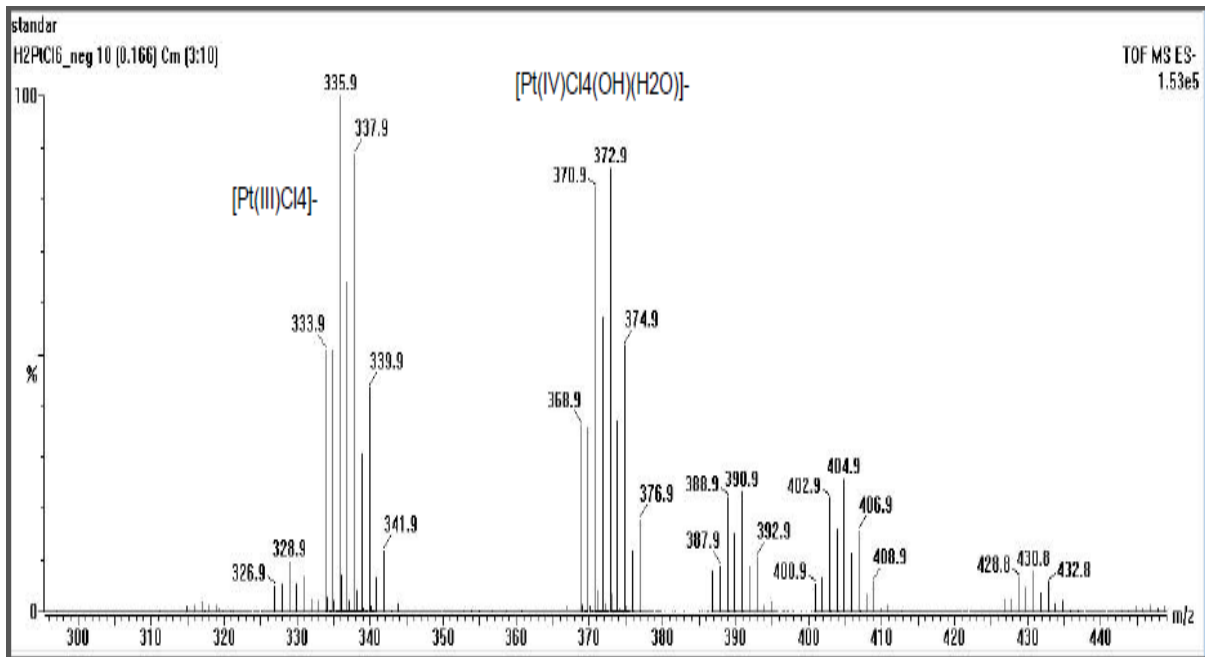
Kemudian, anion PtCl_6^- mengalami disosiasi kembali membentuk Persamaan (2):



Karena bilangan oksidasi 4+ sangat positif maka mudah menarik ion atau molekul air:

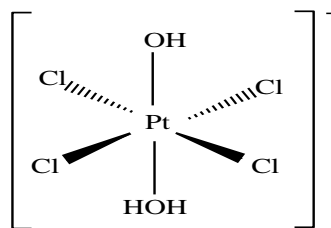


Ternyata anion yang terbentuk ini sesuai dengan hasil analisis ESI-MS terhadap larutan H_2PtCl_6 , seperti yang tampak pada Gambar 5.9.



Gambar 5.9. Spektrum massa larutan H_2PtCl_6

Struktur dari anion $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ditunjukkan pada Gambar 5.10.



Gambar 5.10. Struktur anion $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$

BAB 6. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA

Rencana tahapan berikut yang akan dikerjakan pada Tahun 2017 adalah sintesis membran komposit NdC-Pt-MWCNT dan karakterisasinya dengan SEM, EDS, XRD, Konduktivitas dan TEM. Selanjutnya analisis fungsi katalis Pt pada membran komposit NdC-Pt-MWCNT dengan PEMFC (Sel bahan bakar hidrogen).

BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN

7.1. Kesimpulan

Nata-de-coco telah dihasilkan dari fermentasi air kelapa menggunakan bakteri *Acetobacter xylinum*. Penelitian menunjukkan bahwa semakin lama waktu fermentasi maka ketebalan *nata-de-coco* semakin meningkat. Namun demikian, waktu fermentasi yang terbaik adalah waktu fermentasi 6 hari karena memiliki ukuran rongga yang kecil dan seragam.

Nata-de-coco dapat digunakan sebagai matriks untuk mensintesis nanopartikel Pt. Partikel Pt yang dihasilkan dibuktikan melalui analisis dengan SEM. Data morfologi ini menunjukkan bahwa nanopartikel Pt tersebar pada permukaan membran *nata-de-coco*.

7.2. Saran

Nata-de-coco yang telah mengandung nanopartikel Pt, sebaiknya diinsersi lagi dengan *Multiwalled Carbon Nanotube* (MWCNT) untuk meningkatkan konduktivitas membran komposit *nata-de-coco*-Pt.

DAFTAR PUSTAKA

- Barbir, F. (2007): *Fuel Cells for Clean Power Generation : Status and Perspectives*. In: Sheffield, J. W. S. a. C. (ed). *Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development*: Springer; 2007. pp. 113-121.
- Carrette, L., Friedrich, K. A., dan Stimming, U. (2001): Fuel Cells, Fundamentals and Applications, *Fuel Cells*, **1**, 5-39.
- Haile, S. M. (2003): Fuel Cell Materials and Components, *Acta Materialia*, **51**, 5981-6000.
- He, C., Desai, S., Brown, G., Bollepalli, S. (2005): PEM fuel cell catalysts: cost, performance, and durability, *The Electrochemical Society Interface*, 41-44.
- Konopka, D. A., Li, M., Artyushkova, K., Marinkovic, N., Sasaki, K., Adzic, R., Ward, T. L., dan Atanassov, P. (2011): Platinum Supported on NbRuO₂ as Electrocatalyst for Ethanol Oxidation in Acid and Alkaline Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3043-3056.
- Larminie, J., dan Dicks, A. (2003): *Fuel Cell System Explained*, John Wiley & Sons Inc., England, 1-24.
- Lim, D. H., Lee, W. D., dan Lee, H. I. (2008): Highly Dispersed and Nano-sized Pt-based Electrocatalysts for Low-temperature Fuel Cells, *Catalysis Surveys from Asia*, **12**, 310-325.
- Lin, Y. S., Qi, X., Pan, M., dan Meng, G. (1998): Hydrogen Energy and Solid State Fuel Cells, *Ionics*, **4**, 444-450.
- Nakata, T., Rodionov, M., Silva, D., dan Jupesta, J. (2010): Shift to a low carbon society through energy systems design, *Sci China Tech Sci*, **53**, 134-143.
- Perotti, G. F., Barud, H. S., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., dan Constantino, V. R. L. (2011): Bacterial Cellulose-laponite Clay Nanocomposites, *Polymer*, **52**, 157-163.
- Phisalaphong, M., Suwanmajo, T., dan Sangtherapitikul, P. (2008): Novel Nanoporous Membranes from Regenerated Bacterial Cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 292-299.
- Reddy, R. G. (2006): Fuel cell and hydrogen economy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **15**, 474-483.
- Saha, M. S., Li, R., dan Sun, X. (2008): High loading and monodispersed Pt nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for high performance proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **177**, 314-322.
- Sanchez-Dominguez, M., Boutonnet, M., dan Solans, C. (2009): A Novel Approach to Metal and Metal Oxide Nanoparticle Synthesis: The oil-in-water Microemulsion Reaction Method, *Journal of Nanoparticle Research*, **11**, 1823-1829.
- Shen, M., Roy, S., dan Scott, K. (2005): Preparation and Characterisation of Pt Deposition on Ion Conducting Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 1103-1109.
- Tang, W., Jia, S., Jia, Y., dan Yang, H. (2010): The Influence of Fermentation Conditions and Post-treatment Methods on Porosity of Bacterial Cellulose Membrane, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **26**, 125-131.
- Tian, J. H., Wang, F. B., Shan, Z. H. Q., Wang, R. J., dan Zhang, J. Y. (2004): Effect of Preparation Conditions of Pt/C Catalysts on Oxygen Electrode Performance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J Appl Electrochem* **34**, 461-467.
- Wu, Y., Liao, S., Wang, K., Chen, M., dan Birss, V. (2010): High Pressure Organic Method for The Preparation of High Performance Carbon Nanotube-Supported Pt and PtRu Catalysts for Fuel Cell Applications, *Science China Technological Science*, **53**, 264-271.

- Yang, G., Xie, J., Hong, F., Cao, Z., Yang, X. (2012): Antimicrobial activity of silver nanoparticle impregnated bacterial cellulose membrane: Effect of fermentation carbon sources of bacterial cellulose, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 839-845.
- Yuan, X. Z., dan Wang, H. (2008): *PEM Fuel Cell Fundamentals*. In: Zhang, J. (ed). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*. Canada: Springer-Verlag London Limited; 2008. pp. 1-87.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Produk Penelitian

Hasil produk penelitian ini adalah masih sementara yaitu komposit *nata-de-coco-Pt*



Lampiran 2. Surat Keterangan status proses telaah/*review* draft paper



International Seminar on Chemistry

26-27 July 2016, SURABAYA, INDONESIA

<http://chem.its.ac.id/isoc-2016/>

Department of Chemistry, FMIPA, ITS Surabaya 60111, INDONESIA

Contact us

+62 31 594 3353

+62 31 592 8314

isoc@chem.its.ac.id

Surabaya, 01 September 2016

No : ISoC.2/O.P.1069
Hal : Keterangan Mengikuti Seminar
Lampiran : 1 berkas

SURAT KETERANGAN

Sehubungan dengan pelaksanaan seminar internasional "International Seminar on Chemistry (ISoC) 2016 yang dilaksanakan pada

Hari/Tanggal : Selasa-Rabu, 26-27 Juli 2016
Waktu : 07.30 – 17.30
Tempat : Garden Palace Hotel, Surabaya

dengan ini kami menerangkan bahwa naskah berikut (terlampir):

Judul : **Performance of a Platinum Nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotube/Bacterial Cellulose Composite as Anode Catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells**
Penulis : Henry Fonda Aritonang, Vanda Selvana Kamu, Djulia Onggo, Ciptati, and Cynthia L. Radiman
Paper ID : 1069

Telah dipresentasikan pada seminar ISoC 2016 dan saat ini sedang dalam proses telaah (*review*) oleh Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis (BCREC). Seandainya naskah tersebut tidak diterima untuk diterbitkan dalam jurnal BCREC, maka naskah akan dimuat dalam prosiding seminar ISoC 2016 yang akan diterbitkan setelah seluruh proses telaah dengan jurnal selesai.

Demikian surat keterangan ini dibuat agar dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Ketua Panitia ISoC 2016,

Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.

Performance of a Platinum nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotubes/Bacterial cellulose composite as anode catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells.

Henry Fonda Aritonang^{1*}, Vanda Selvana Kamu², Ciptati³, Djulia Onggo⁴, Cynthia L. Radiman⁴

¹ Physical Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sam Ratulangi University, Jalan Kampus UNSRAT Kleak, Manado 95115, Indonesia

² Organic Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sam Ratulangi University, Jalan Kampus UNSRAT Kleak, Manado 95115, Indonesia

³ Organic Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia

⁴ Inorganic and Physical Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia

* Corresponding Author. E-mail: henryaritonang@yahoo.com,
Telp/Fax: +62-431-827560

Abstract

Highly dispersed platinum (Pt) nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on bacterial cellulose (BC) as anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) were prepared with various precursors and their electro-catalytic activities towards hydrogen oxidation at 70 °C under non-humidified conditions. The composite were prepared by deposition of Pt nanoparticles and MWCNTs on BC gel by impregnation method using water solution of metal precursors and MWCNTs followed by reducing reaction using hydrogen gas. The composite were characterized by using, TEM (transmission electron microscopy), EDS (energy dispersive spectroscopy), and XRD (X-ray diffractometry) techniques. TEM images and XRD patterns both lead to the observation of spherical metallic Pt nanoparticles with mean diameter of 3–11 nm well impregnated into the BC fibrils. Preliminary tests on a single cell indicate that renewable BC is a good prospect to be explored as membrane in fuel cell field.

Performance of a Platinum nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotubes/Bacterial cellulose composite as anode catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells.

Henry Fonda Aritonang ^{1*}, Vanda Selvana Kamu ², Ciptati ³, Djulia Onggo ⁴, Cynthia L. Radiman ⁴

¹ *Physical Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sam Ratulangi University, Jalan Kampus UNSRAT Kleak, Manado 95115, Indonesia*

² *Organic Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sam Ratulangi University, Jalan Kampus UNSRAT Kleak, Manado 95115, Indonesia*

³ *Organic Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia*

⁴ *Inorganic and Physical Chemistry Division, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha 10, Bandung 40132, Indonesia*

* Corresponding Author. E-mail: henryaritonang@yahoo.com,

Telp/Fax: +62-431-827560

Abstract

Highly dispersed platinum (Pt) nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on bacterial cellulose (BC) as anode catalysts for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) were prepared with various precursors and their electro-catalytic activities towards hydrogen oxidation at 70 °C under non-humidified conditions. The composite were prepared by deposition of Pt nanoparticles and MWCNTs on BC gel by impregnation method using water solution of metal precursors and MWCNTs followed by reducing reaction using hydrogen gas. The composite were characterized by using TEM (transmission electron microscopy), EDS (energy dispersive spectroscopy), and XRD (X-ray diffractometry) techniques. TEM images and XRD patterns both lead to the observation of spherical metallic Pt nanoparticles with mean diameter of 3–11 nm well impregnated into the BC fibrils. Preliminary tests on a single cell indicate that renewable BC is a good prospect to be explored as membrane in fuel cell field.

Keywords: Type of Precursors; Anode Catalyst; Platinum Nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotubes/Bacterial Cellulose; Proton Exchange Membrane Fuel Cell

1. Introduction

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are costly electrochemical energy conversion devices but they are receiving increasing attention due to their environmentally friendly characteristics [1-2]. The PEMFC produces electricity as long as the fuel (usually hydrogen) and oxidant (usually oxygen) are supplied continuously to the respective anode and cathode. Pure water is the only by-product of PEMFC. The efficiency of energy

conversion in PEMFC is dependent on the catalytic activities of the catalysts used in the cathode and anode of membrane electrode assemblies (MEAs). MEAs are considered the heart of PEMFC without which they cannot produce electricity. A typical method of making the MEA is hot pressing catalyst layers onto polymer electrolyte membranes (PEMs) [3–4]. The catalyst layers are prepared separately by painting, spraying or printing catalyst inks containing catalyst particles and polymer electrolyte suspension on the surface of carbon electrodes (gas diffusion layers, GDL). GDL with catalyst particles are used for both anode and cathode, and with either carbon or metal interconnects. The most commonly used catalyst in PEMFC are platinum (Pt)-based metals supported on high surface area carbon [5–6]

Yang et al. [7] have developed alternative new hydrocarbon-based polymer membranes that is bacterial cellulose (BC). The electrode used was BC coated Pt catalyst and carbon by way of brushing and Pt catalyst performance has been analyzed with the PEMFC. Meanwhile, Aritonang et al. [8] have been coating BC by immersion into a solution of Pt precursors and carbon powder. The results showed that the Pt nanoparticles and carbon trapped in pores and spread evenly on the fibers of BC. The immersion method is more effective because it does not require much time, but the performance of Pt and carbon powder on BC membrane as the catalyst has not been done. Through this study, the authors tried to analyze the performance of the composite as anode catalyst by PEMFC, while as a cathode and membrane were carbon electrode commercial and Nafion-117, respectively.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Platinum tetrachloride (PtCl_4), potassium tetrachloroplatinate (II) (K_2PtCl_4), and 5wt% Nafion® solution were obtained from Sigma-Aldrich (99,9%), while ammonium sulfate [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], glacial acetic acid (CH_3COOH), hydrochloric acid (HCl), sodium hydroxide (NaOH), ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), Nafion® 117 (Dupont), 5% hydrogen peroxide (H_2O_2), were obtained from Merck. Carbon electrode (cathode catalyst as 20%Pt/C) from Johnson Matthey, MWCNTs with outer diameters of 8–15 nm, length $\sim 50\mu\text{m}$ and purity of $>95\%$ was purchased from He Ji Limited Company, Hongkong. Hydrogen gas (ultra highly pure) was obtained from a local supplier. Coconut water, sucrose (food-grade white sugar) and *Acetobacter xylinum* were obtained from a local traditional market. All chemicals were used without further purification.

2.2. Preparation of Pt nanoparticles/MWCNTs/BC

Preparation of BC was carried out as described previously by Radiman & Yuliani [9]. To obtain dry BC membranes, the BC gel was first cut to a size of 4 cm x 4 cm, then pressed to remove water and finally air dried at room temperature for 6 days.

MWCNTs were dispersed in deionized water with a cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (0.1 wt %). Ultrasound was applied to obtain a homogeneous dispersion using an ultrasonic generator (Bransonic® 2510E-DTH) for 2 h at 25 °C.

The pressed BC membrane were soaked in aqueous a solution containing 20 mM PtCl_4 and sonicated at room temperature for 2 h. The BC gel was removed, rinsed with deionized water and soaked again in a MWCNTs solution and sonicated at room temperature for

another 2 h. The $[\text{PtCl}_4]/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ gel was removed, rinsed with deionized water and soaked in deionized water and then pressed to remove water and to obtain the dry composite membrane. The membrane was then reduced with hydrogen gas at an applied constant pressure of 0.5 psi and a stirring speed of 500 rpm at room temperature for 1 h. Pt-MWCNTs-BC gel was removed from the solution and dried, as in the above procedure, and produced a dry composite that is denoted by $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}\text{-MWCNTs-BC}$. The same procedure was carried out using K_2PtCl_4 and H_2PtCl_6 precursor and composites derived were designated as $\text{Pt}_{\text{K}_2\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ and $\text{Pt}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$.

2.3. Physical characterization

X-ray diffraction spectra were recorded using PW1835 Philips diffractometer (Japan) at 40 kV and 30 mA. The 2θ angular regions between 5 and 90° were explored at a scan rate of $0.020^\circ/\text{sec}$. Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded using a JEOL JEM-1400 (Japan) operating at 120 V and an acceleration voltage of 15 kV. For TEM measurements, composites were heated at 600°C degrees to remove BC. The residue formed by Pt nanoparticles was suspended in ethanol. A drop of the suspension was deposited on the copper grid. The information was added in the text. The particle sizes of the Pt nanoparticles were measured using Image J software. At least 200 particles of each sample from different TEM images were analyzed. The histogram of the size distribution was established by Origin software.

2.4. Single cell tests

Single-cell PEMFC performance of the composites were evaluated by a fuel cell test station. The anode and cathode material were composite and carbon paper that was coated with 20%Pt/C, respectively. The composites were dripped with 1 drop of 5wt% Nafion® solution and dried at room temperature. Nafion® 117 membrane was used as a polymer electrolyte membrane. Nafion® 117 membrane was preconditioned prior to fabrication of membrane electrode assembly (MEA) to remove impurities. First, Nafion® 117 membrane was boiled in 5% hydrogen peroxide at 80°C . Then, it was boiled in 0.5M H_2SO_4 at 80°C to let protons change to a form of hydrogen ion. Finally, the treated membranes were stored in aquadest prior to use [10].

The MEA obtained was mounted in a single cell with stainless steel end plates and graphite collector plates, which was designed with parallel ribbed channels for gas manifolding. The MEA was fabricated by sandwiching the Nafion® 117 membrane between the anode and cathode by hot pressing at 90°C and 0.1 ton for 180 s. The active cell area and thickness were 1 cm^2 ($1 \times 1\text{ cm}^2$) and 0.28 mm, respectively. The fuel cell testing is carried out at 1 atmospheric pressure and operating temperature of 70°C with pure hydrogen and oxygen gas reactants.

3. Results and Discussion

3.1. XRD, TEM, and EDX Analysis of the Pt/MWCNTs/BC membranes

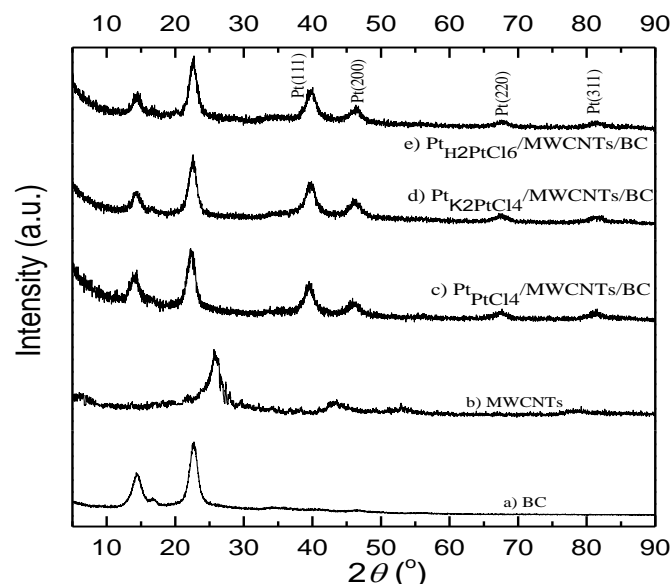


Figure 1. XRD patterns of a) BC, b) MWCNTs, c) $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$, d) $\text{Pt}_{\text{K}_2\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$, and e) $\text{Pt}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite

Figure 1 shows the powder X-ray diffraction patterns of the Pt/MWCNTs/BC membranes. All the composites exhibited four characteristic diffraction peaks of Pt at 2θ values around 40° , 46° , 68° , and 81° corresponding to the (111), (200), (220), and (311) planes, respectively. These peaks indicated that Pt is present in the face centered cubic (fcc) structure (nearly identical to the standard values ICSD number 76951). The broad diffraction peaks of Pt in the composites are indicative of the nanosized Pt.

The average crystallite size of Pt supported on BC membrane is calculated from line broadening of the (200) diffraction peak (Gaussian-Lorentzian peak) according to Scherrer's equation $L = (0.9\lambda)/(B \cos \theta)$, where λ is the wavelength of the X-ray (1.5406 \AA), θ is the angle at the position of the peak maximum, and B is the width (in radians) of the diffraction peak at half height [11]. The measured Pt crystallite size in the $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$, $\text{Pt}_{\text{K}_2\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$, and $\text{Pt}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite is 3.4, 11.3, and 6.9 nm, respectively. Besides diffraction peaks of Pt, there are also three characteristic diffraction peaks of BC around 14° , 17° , and 22° . BC peaks appeared on the Pt/MWCNTs/BC composite and similar to BC membrane itself. Meanwhile, the peak of MWCNTs did not appear on the third composites because it has been covered by Pt particles.

Figure 2 shows the TEM images of the Pt nanoparticles. The size and size distribution of the Pt nanoparticles formed on the different precursors were analyzed by means of TEM and the histogram based on the TEM images illustrated their average size and size distribution. As seen in the figures, the Pt nanoparticles formed in every test composites exhibited a small size and a narrow size distribution. However, few Pt agglomerations are observed from K_2PtCl_4 and H_2PtCl_6 precursor. The data on particle size distribution revealed the presence of

Pt nanoparticles in the size range of 2–38 nm, with an average size 3, 11 and 6 nm from the PtCl_4 , K_2PtCl_4 , and H_2PtCl_6 precursor, respectively. The data show that the size of Pt nanoparticle from PtCl_4 precursor is relatively smaller than other precursors with narrower particle size distribution (σ).

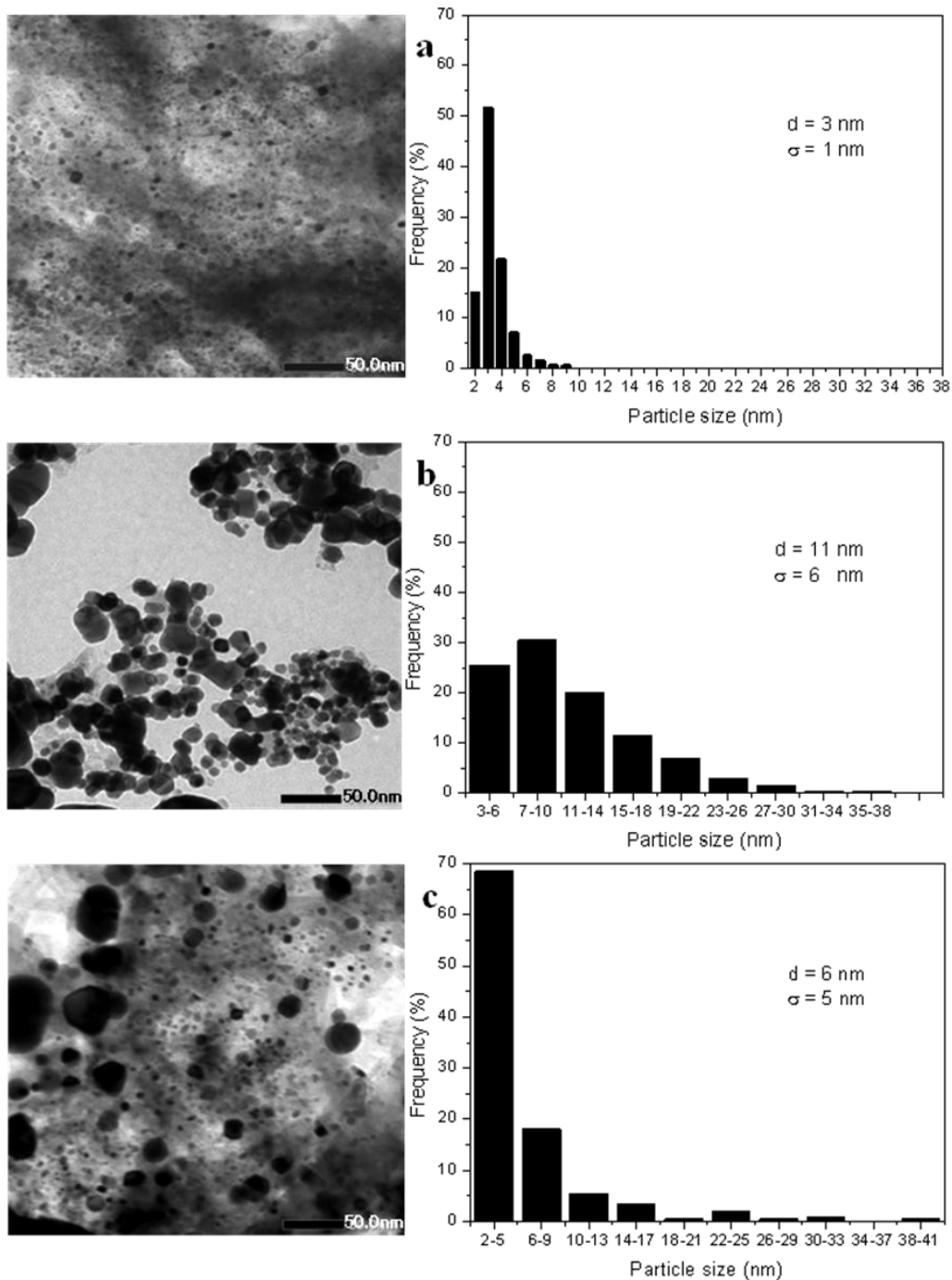


Figure 2. TEM images and particle size distribution histograms of Pt nanoparticles formed in BC membranes prepared from PtCl_4 (a), K_2PtCl_4 (b) and H_2PtCl_6 (c) as the precursor source.

The particle sizes measured from TEM images are almost comparable with those of the crystallite sizes determined from XRD. It indicates the existence of Pt particles as single crystallites on BC membrane support. The average sizes of the Pt nanoparticles of all the precursors calculated from the XRD peak widths agreed well with the TEM results. The morphological data of all the Pt nanoparticles are presented in Table 1. The surface areas of these Pt catalysts are calculated from the mean diameter of the particles obtained from the TEM images by using the equation:

$$S = 6000/d\rho \quad (1)$$

where ρ is the Pt density (21.45 g/cm^3), d is the particle size (in nm) [12]. Among all the Pt nanoparticles, the surface area is found to be the largest for the Pt from PtCl_4 precursor because of its smaller particle size with good dispersion on the BC membrane.

Table 1. EDX composition and comparison of morphological data of the Pt nanoparticles prepared at different precursors on composites

Composites	EDX composition of Pt	Particle size from TEM (nm)	Particle size from XRD (nm)	Surface Area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
$\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$	51.43	3	3.4	93.24
$\text{Pt}_{\text{K}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$	29.77	11	8.3	25.43
$\text{Pt}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$	47.01	6	5.2	46.62

By EDS investigation, the Pt content was tested to the composite and composition of Pt are presented in Table 1. The data show that the content of the Pt particles are derived from PtCl_4 precursor relatively more than those from other precursors. The measurement of $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite was taken as an example and is demonstrated in Figure 3.

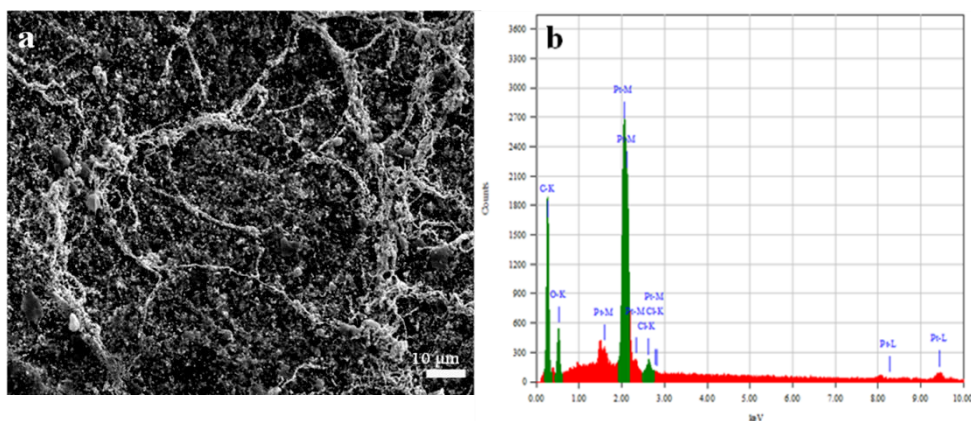


Figure 3. Typical SEM image (a) and the corresponding EDS pattern (b) of the $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ membrane

3.2. Fuel cell performance

Figure 4 compares the performance of the PEMFC at 70 °C using Pt catalyst on the Pt/MWCNTs/BC composite as the anode under the same testing conditions. The performance of anode show that maximum power density for three composites (electrode) are different. At 0.07V, Pt catalyst on the $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite yielded a current density and power density are 1.94 mAcm^{-2} and 0.13 mWcm^{-2} , respectively. Meanwhile, other composite showed that a much lower value.

This performance difference in the activation region can be attributed mainly to the difference in the Pt particle size between on the $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ (3 nm), $\text{Pt}_{\text{K}_2\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ (11 nm), and $\text{Pt}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ (6 nm) composite. In addition, the content of Pt on the composite can also affect the cell performance [13]. Furthermore, in the ohmic polarization region, the cell performance using $\text{Pt}_{\text{K}_2\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ and $\text{Pt}_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composites are also lower than that using the $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite.

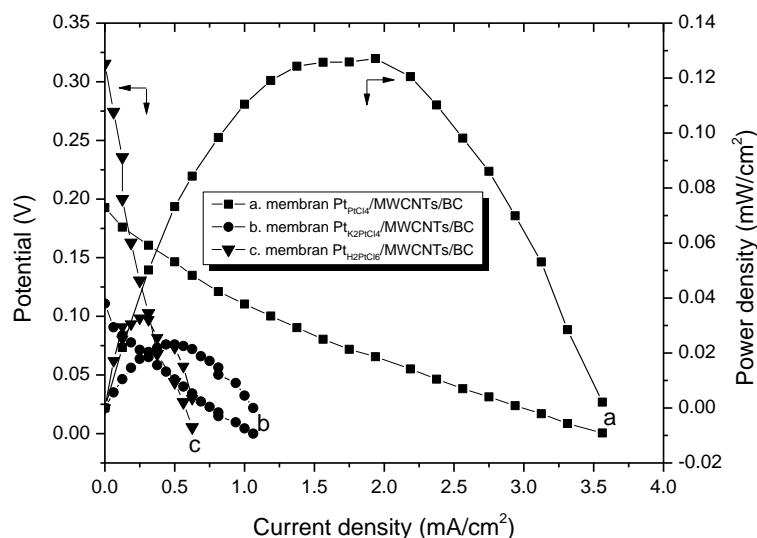


Figure 4. Typical SEM image (a) and the corresponding EDS pattern (b) of the $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite

4. Conclusion

The performance of a PEMFC is studied with $\text{Pt}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite and Pt Black catalysts as anode and cathode catalysts, respectively. The effect of Pt size as catalyst on composite is studied. The $\text{Pt}_{\text{PtCl}_4}/\text{MWCNTs}/\text{BC}$ composite is seen to give the best performance for a PEMFC when used as a anode catalyst because the size of Pt particle, size distribution and Pt content on composite are smaller, narrow size and more content, respectively than other precursors.

References

- [1] Lister, S., McLean, G. (2004). Review PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130: 61–76
- [2] Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. (2001). Fuel Cells, Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1: 5-39.
- [3] Haile, S. M. (2003): Fuel Cell Materials and Components. *Acta Materialia*, 51: 5981-6000.
- [4] Hickner, M. A., Pivovar, B. S. (2005). The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties. *Fuel Cells*, 5: 213-229.
- [5] Yuan, X. Z., Wang, H. (2008). *PEM Fuel Cell Fundamentals*. In: Zhang, J. (ed). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*. Canada: Springer-Verlag London Limited; 2008. pp. 1-87.

- [6] Holton, O. T., Stevenson, J. W. (2013). The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platinum Metals Review*, 57: 259-271.
- [7] Yang, J., Sun, D., Li, J., Yang, X., Yu, J., Hao, Q., Liu, W., Liu, J., Zou, Z., dan Gu, J. (2009). In Situ Deposition of Platinum Nanoparticles on Bacterial Cellulose Membranes and Evaluation of PEM Fuel Cell Performance. *Electrochimica Acta*, 54: 6300-6305.
- [8] Aritonang, H.F., Onggo, D., Ciptati, Radiman, C.L. (2015). Insertion of Platinum Particles in Bacterial Cellulose Membranes from PtCl₄ and H₂PtCl₆ Precursors. *Macromolecular Symposia*, 353(1): 55-61
- [9] Radiman, C., Yuliani, G. (2008). Coconut Water as a Potential Resource for Cellulose Acetate Membrane Preparation. *Polymer International*, 57: 502-508.
- [10] Birry, L., Bock, C., Xue, X., McMillan, R., MacDougall, B. (2009). DMFC Electrode Preparation, Performance and Proton Conductivity Measurements. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39: 347-360.
- [11] Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Zhou, Z., Sun, G., Xin, Q. (2003). Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B*, 107: 6292-6299
- [12] Li, X., Qiu, X., Zhao, L., Chen, L., Zhu, W. (2009). Development of composite anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Appl Electrochem*, 39:1779–1787
- [13] Aricò, A. S., Srinivasan, S., Antonucci, V. (2001). DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, *Fuel Cells*, 1: 133-161.

Lampiran 4. Sertifikat Seminar Internasional

NO. ISO.C.2/U.P.2025

 2nd International Seminar on Chemistry
ISoC 2016
"Chemistry : From arranging molecules to managing the world"

CERTIFICATE
This certificate is awarded to
Henry Fonda Aritonang

in recognition of valuable contribution as **PRESENTER** of paper entitled :
Performance of a Platinum nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes/bacterial cellulose composite as anode catalyst in proton exchange membrane fuel cells

26-27th July, 2016 at Garden Palace Hotel Surabaya, Indonesia

 Rector of ITS
Prof. Ir. Joni Hermans, M.Sc., PhD.

Chair of ISoC 2016

Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si.

Organized by :   Supported by :     



Lampiran 5. Sertifikat Seminar Nasional

