

Preparasi Film Elektrolit Gel Kitosan-KI/I₂ sebagai Elektrolit Redoks pada *Dye-Sensitized Solar Cells* (DSSC)

Ratih Purwanti, Indriana Kartini, Eko Sri Kunarti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gadjah Mada

Abstrak

Telah dilakukan preparasi film elektrolit gel polimer kitosan-KI/I₂ dengan metode *solvent casting*. Pada tahap awal, dilakukan kajian waktu pembentukan gel dan pengaruh jumlah KI terhadap sifat redoks dan konduktivitas ionik elektrolit gel kitosan. Elektrolit gel kitosan selanjutnya dibuat film disertai penambahan EG dan gliserol sebagai *plasticizer*. Waktu pembentukan elektrolit gel optimum adalah 6 jam dengan konduktivitas sebesar $1,73 \times 10^{-4}$ S. Konduktivitas ionik dan puncak arus oksidasi-reduksi meningkat sejalan dengan meningkatnya jumlah garam KI. Kristalinitas kitosan menurun dengan bertambahnya garam KI. Konduktivitas ionik tertinggi diperoleh dari film elektrolit gel kitosan/EG-KI/I₂ yaitu sebesar $1,84 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹.

Kata kunci : elektrolit polimer, kitosan, voltametri siklik, konduktivitas ionik

Abstract

A work on preparation of polymer gel electrolyte films of chitosan-KI/I₂ by solvent casting method was performed. Initially, it has been examined gelation time and influence the amount of KI on the redox properties and ionic conductivity of the electrolyte gel chitosan. Chitosan gel electrolyte was cast to be a film with the addition of EG and glycerol as a plasticizer. The electrolyte gel formation time was 6 h with an optimum conductivity of 1.73×10^{-4} S. The ionic conductivity and oxidation-reduction peak current increases with increasing the amount of KI. The chitosan crystallinity decreased with increase in KI content. The highest ionic conductivity of the electrolyte gel films obtained from chitosan/EG-KI/I₂ yaitu of 1.84×10^{-6} S cm⁻¹.

Keywords: polymer electrolyte, chitosan, cyclic voltammetry, ionic conductivity

1. Pendahuluan

Elektrolit polimer adalah alternatif yang dapat digunakan untuk mengganti elektrolit cair pada DSSC karena memiliki keunggulan, di antaranya sistem DSSC tidak mudah bocor, elektrolit tidak mudah menguap, bentuknya stabil, bebas dari pelarut organik dan penanganannya mudah. Jenis polimer yang sering digunakan yaitu PEO (polietilen oksida) yang dipasangkan dengan garam-garam alkali, Li/I₂ (Agarwala *et al.*, 2010), Na/I₂ (Kim *et al.*, 2005), KI/I₂ (Kang *et al.*, 2004) dan NH₄I/I₂ (Buraidah *et al.*, 2009) untuk mendapatkan pasangan redoks I⁻/I₃⁻. Untuk memperoleh konduktivitas ionik yang tinggi, sering juga dilakukan penambahan *plasticizer* seperti EC (etilen karbonat) (Buraidah *et al.*, 2009). Jenis polimer lain yaitu PEG (polietilen glikol) (Singh *et al.*, 2003), PVC (polivinil klorida) (Ramesh *et al.*, 2003), poliakrilonitril-ko-stirena dan PBA (polibutil akrilat) (Kim *et al.*, 2005). Namun, penggunaan polimer-polimer sintetik tersebut menciptakan produk yang tidak ramah lingkungan karena sifatnya yang sulit didegradasi serta menambah biaya

produksi sel surya. Perlu dikembangkan penelitian untuk mengganti penggunaan polimer-polimer tersebut dengan polimer alam yang lebih ramah lingkungan.

Kitosan dapat diaplikasikan sebagai elektrolit polimer karena beberapa alasan. Pertama, gugus reaktif -OH dan -NH₂ pada kitosan mempunyai elektron bebas yang dapat berinteraksi dengan garam-garam anorganik sehingga kitosan dapat berperan sebagai matriks. Kedua, kitosan dapat berinteraksi hidrogen intramolekular dan intermolekular yang menyebabkan kitosan mempunyai sifat pembentuk gel dan film yang baik. Ketiga, kitosan bersifat non-toksik dan biodegradabel sehingga lebih ramah lingkungan.

2. Metode Penelitian

a. Alat dan Bahan

Hotplate stirrer, pengaduk magnet, termometer, neraca analitik, cawan petri dengan diameter 10 cm, desikator silika gel, peralatan gelas, mikrometer digital, instrumen FTIR (Shimadzu Prestige 21), instrumen XRD (Shimadzu S-6000), μ Autolab Type III (Metrohm), Autolab Potensiostat 302N (Metrohm), konduktometer (Horiba Conductometry), Instrumen TGA/DTA (Diamond Technology SII)

Kitosan (DD 70,65%, BM 607.863 g/mol) (41796-25C, Batch 01207 CH produksi Biotech Surindo, Cirebon), asam asetat glasial 100% (Aldrich), KI (Merck), I₂ (Merck) dan NaOH (Merck).

b. Preparasi elektrolit gel polimer kitosan-KI/I₂

Kitosan komersial sebanyak 2 g dilarutkan ke dalam larutan 50 mL asam asetat 1% (v/v) dalam gelas beker 150 mL sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 20 jam. Di dalam gelas lain, dilarutkan KI dan I₂ ke dalam 50 ml asam asetat 1% dengan perbandingan mol 10 : 1 kemudian diaduk selama 2 jam. Jumlah KI yang digunakan adalah 10% (b/b). Larutan gel kitosan dituangkan perlahan-lahan ke dalam larutan KI/I₂ sambil diaduk dan dibiarkan homogen selama 1 jam. Selanjutnya, larutan diuapkan dengan *hotplate stirrer* pada suhu 60 °C sambil terus diaduk dengan variasi waktu pemanasan 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 dan 7 jam. Setelah waktu pembentukan gel optimum diperoleh, dilakukan langkah yang sama untuk memperoleh elektrolit gel polimer kitosan-KI/I₂ dengan variasi penambahan konsentrasi garam KI yaitu 0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 dan 50%. Voltametri siklik digunakan untuk mempelajari sifat redoks.

c. Preparasi film elektrolit gel polimer kitosan-KI/I₂

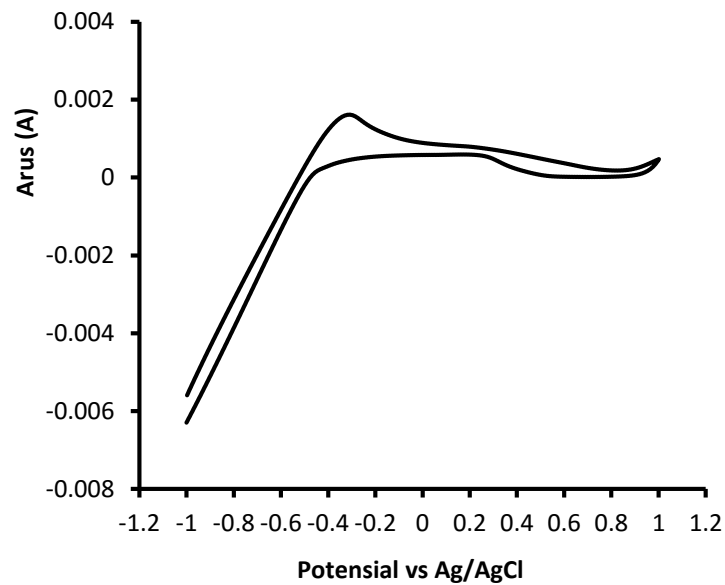
Film elektrolit dari elektrolit gel polimer kitosan dibuat dengan metode *solvent casting*. Sebanyak 2,5 mL elektrolit gel polimer kitosan-KI/I₂ dengan variasi persentase garam KI dituangkan ke dalam cawan petri berdiameter 10 cm, kemudian dimasukkan ke dalam desikator dan dibiarkan kering pada temperatur kamar selama 3 hari sehingga terbentuk film. Setelah kering, film dilepas dari cetakan dengan menggunakan larutan NaOH 3 M, kemudian dicuci dengan akuades, dikeringkan dan dikelupas. Film kitosan terplastisasi dipreparasi dengan menambahkan 1,6 mL etilen glikol (EG) dan 2,1 mL gliserol ke dalam elektrolit gel polimer kitosan yang mempunyai konduktivitas ionik tertinggi. Kemudian diaduk selama 30 menit. Etilen glikol dan gliserol ditambahkan dalam jumlah mol yang sama dengan komposisi masing-masing 30,56% (b/b) dan 41% (b/b). Kemudian, 2,5 mL elektrolit gel kitosan tersebut dituangkan ke dalam cawan petri dan dibiarkan kering pada

suhu kamar selama 3 hari sehingga terbentuk film. Konduktivitas film dianalisis dengan metode *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

3. Hasil dan Pembahasan

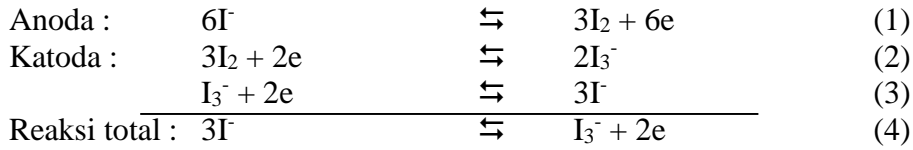
3.1 Kajian waktu pembentukan gel

Voltamogram siklik gel kitosan (Gambar 1) memperlihatkan adanya puncak oksidasi maksimum di sekitar -0,3 V. Munculnya puncak ini menunjukkan adanya reaksi oksidasi yang terjadi pada gel kitosan. Menurut Ahmed *et al.* (2004), reaksi oksidasi ini diperkirakan berasal dari gugus hidroksil primer yang teroksidasi menjadi gugus aldehid atau karboksilat. Proses oksidasi kitosan melibatkan interaksi antara gugus hidroksil primer dengan adanya oksigen di udara.

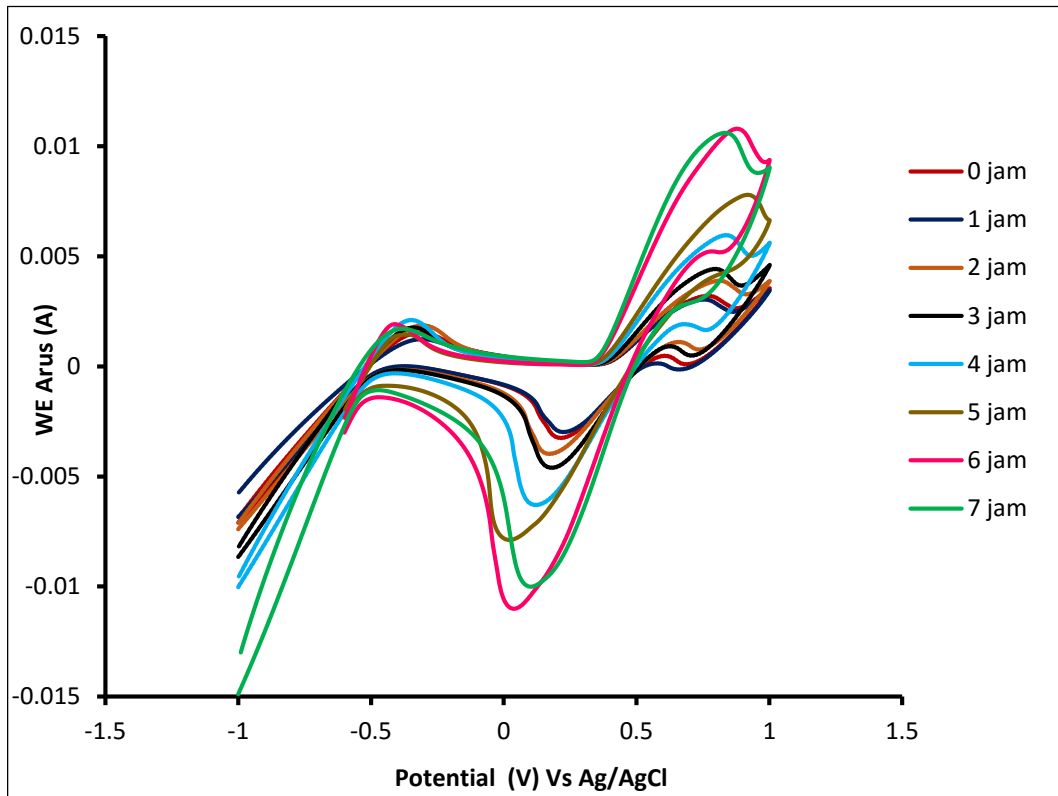


Gambar 1. Voltamogram siklik gel kitosan

Voltamogram siklik pada Gambar 2 menunjukkan telah terjadinya proses oksidasi-reduksi di dalam sistem gel elektrolit kitosan-KI/I₂ yang ditandai dengan munculnya puncak oksidasi dan puncak reduksi. Reaksi redoks berlangsung *reversible*. Puncak oksidasi pertama terjadi pada potensial rendah pada daerah sekitar -0,3 V dan merupakan reaksi oksidasi kitosan seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya. Puncak oksidasi (E_{pa}) ke-dua terjadi pada kisaran 0,7-0,9 V yang menunjukkan peristiwa oksidasi ion I⁻ menjadi I₂. Puncak reduksi (E_{pc}) muncul pada kisaran 0,6-0,8 V yang menunjukkan peristiwa reduksi ion I₂ menjadi I₃⁻ dan kisaran 0-0,2 V yang menunjukkan reduksi I₃⁻ menjadi I⁻. Hasil penelitian Wu *et al.* (2012) juga menunjukkan siklus redoks pasangan I⁻/I₃⁻ muncul pada kisaran -0,1-1 V. Munculnya puncak oksidasi-reduksi menunjukkan bahwa pada elektrolit gel kitosan tersebut telah terjadi siklus redoks yang diharapkan. Adanya siklus redoks pada elektrolit gel kitosan menunjukkan bahwa sistem elektrolit tersebut dapat berperan sebagai mediator aliran elektron pada sistem kerja DSSC. Berdasarkan voltamogram sikliknya, peristiwa redoks dari elektrolit KI/I₂ dalam matriks kitosan dapat ditulis dengan mengikuti persamaan reaksi berikut.

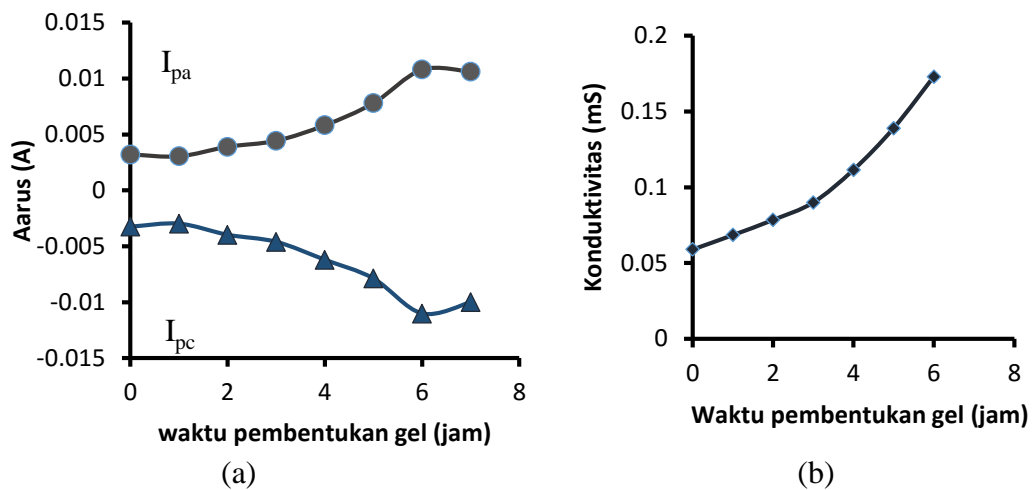


Peran ion I^- dan I_3^- dalam membentuk pasangan redoks I^-/I_3^- dapat dilihat pada persamaan reaksi (4). Reaksi tersebut menunjukkan bahwa di dalam sistem elektrolit KI/I_2 yang terlarut dalam matriks gel kitosan telah terbentuk pasangan redoks I^-/I_3^- yang akan berperan sebagai mediator aliran elektron dalam sistem kerja DSSC.



Gambar 2. Voltamogram siklik elektrolit gel polimer kitosan- KI/I_2 variasi waktu pembentukan gel pada 10% KI

Gambar 3(a) menunjukkan terjadinya kenaikan puncak arus oksidasi dan arus reduksi dan optimum pada 6 jam. Pada waktu pemanasan selama 7 jam puncak arus oksidasi dan arus reduksi kembali turun. Penurunan ini kemungkinan disebabkan gel yang terbentuk sangat kental (hampir tidak mengalir) dan terjadi perubahan dari fasa gel menjadi padat.



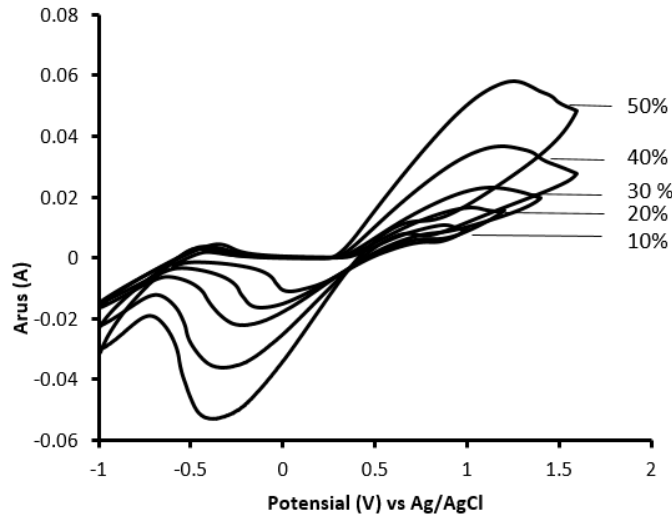
Gambar 3. Hubungan waktu pembentukan gel terhadap (a) arus oksidasi-reduksi (b) konduktivitas ionik gel kitosan-KI/I₂

Kemampuan elektrolit redoks sebagai mediator elektron selain dapat dilihat dari sifat redoks juga dapat dilihat dari kemampuannya menghantarkan arus listrik. Gambar 3(b) menunjukkan hubungan konduktivitas ionik dengan lama waktu pembentukan gel. Konduktivitas ionik meningkat sejalan dengan lamanya waktu pembentukan gel. Hal ini disebabkan penguapan pelarut menyebabkan terjadinya peningkatan konsentrasi ion-ion I⁻/I₃⁻ di dalam sistem elektrolit gel. Dalam hal ini, efek peningkatan konsentrasi lebih dominan dibandingkan peningkatan viskositas gel. Konduktivitas tertinggi diperoleh dari elektrolit gel kitosan-KI/I₂ dengan waktu pembentukan gel selama 6 jam yaitu sebesar $1,73 \times 10^{-4}$ S.

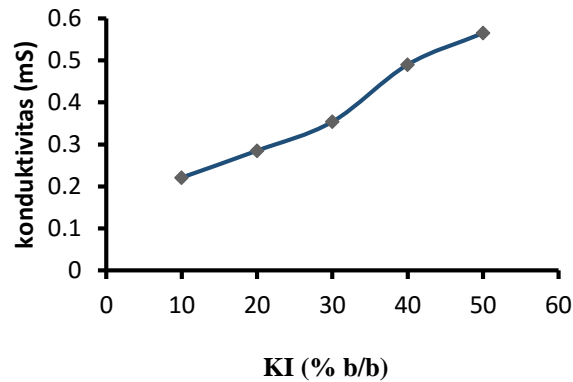
3.2 Kajian pengaruh jumlah KI

Elektrolit gel kitosan-KI/I₂ variasi garam KI dibuat pada waktu pembentukan gel optimum (6 jam). Voltamogram siklik (Gambar 4) menunjukkan kenaikan arus puncak oksidasi-reduksi dengan bertambahnya jumlah KI. Puncak potensial oksidasi bergeser semakin positif dan puncak potensial reduksi bergeser semakin negatif. Hasil ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang *et al.* (2010). Reaksi redoks yang terjadi mengikuti persamaan reaksi (1), (2), (3) dan (4) sehingga diperoleh pasangan redoks I⁻/I₃⁻ di dalam sistem elektrolit.

Pengaruh jumlah KI terhadap konduktivitas ionik disajikan pada Gambar 5. Semakin banyak jumlah KI, ion-ion I⁻/I₃⁻ yang bergerak dalam sistem elektrolit semakin banyak. Peningkatan konsentrasi I⁻/I₃⁻ akan meningkatkan kontribusi terhadap konduktivitas ionik. Konduktivitas ionik meningkat sejalan dengan meningkatnya jumlah garam KI. Konduktivitas ionik tertinggi diperoleh dari elektrolit gel kitosan-50% KI yaitu sebesar $5,65 \times 10^{-4}$ S.



Gambar 4. Voltamogram siklik gel elektrolit polimer kitosan-KI/I₂ dengan variasi jumlah KI pada waktu pembentukan gel 6 jam



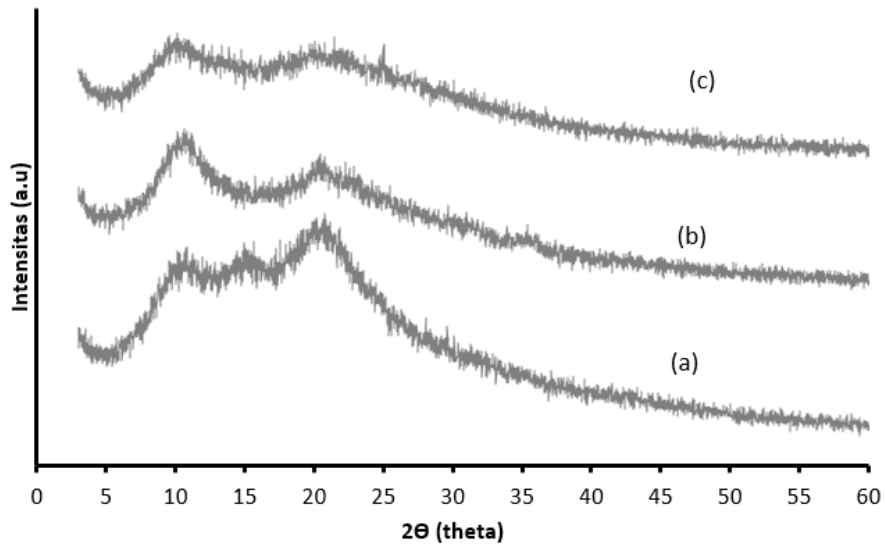
Gambar 5. Hubungan penambahan jumlah KI dengan konduktivitas elektrolit gel polimer kitosan

3.3 Film elektrolit gel kitosan-KI/I₂

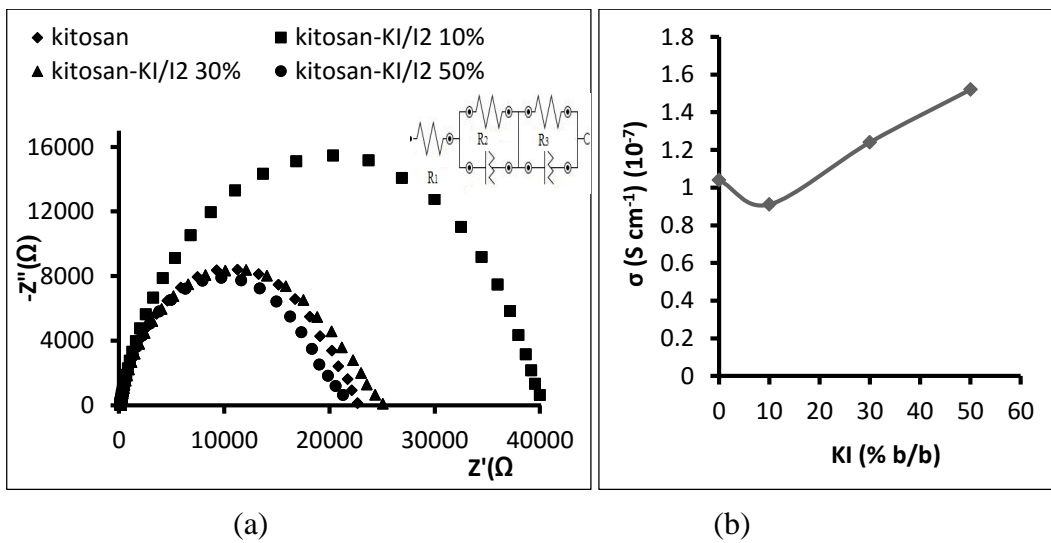
Film elektrolit dibuat dari elektrolit gel kitosan-KI/I₂. Interaksi antara elektrolit KI/I₂ dengan matriks kitosan dipelajari dengan XRD. Difraktogram film kitosan (Gambar 6) memperlihatkan tiga puncak lemah di sekitar $2\theta = (d_{020}) 10^\circ$, $(d_{110}) 15^\circ$ dan $(d_{200}) 20^\circ$. Menurut Madrazo *et al.* (1992), ketiga puncak tersebut merupakan karakteristik puncak dari kitosan. Munculnya puncak pada $2\theta = 15^\circ$ merupakan karakteristik dari kitosan bentuk anhidrat sedangkan puncak pada 10° merupakan karakteristik dari kitosan bentuk terhidrat. Penambahan KI ke dalam matriks kitosan mengakibatkan kristalinitas kitosan menurun. Hal ini diperkirakan karena adanya garam KI menyebabkan putusya interaksi hidrogen antara -OH pada C₆ dengan -NH₂ pada C₂.

Konduktivitas ionik merupakan faktor yang sangat berpengaruh dalam kinerja elektrolit redoks sebagai mediator aliran elektron pada sistem DSSC. Semakin tinggi konduktivitas ionik elektrolit redoks, efisiensi sel surya yang dihasilkan juga semakin besar. Kurva Nyquist

yang diperoleh dengan metode EIS disajikan oleh Gambar 7(a) sedangkan konduktivitas ionik yang diperoleh disajikan oleh Gambar 7(b).



Gambar 6. Difraktogram film elektrolit gel polimer (a) kitosan, (b) 30% KI dan (c) 50% KI



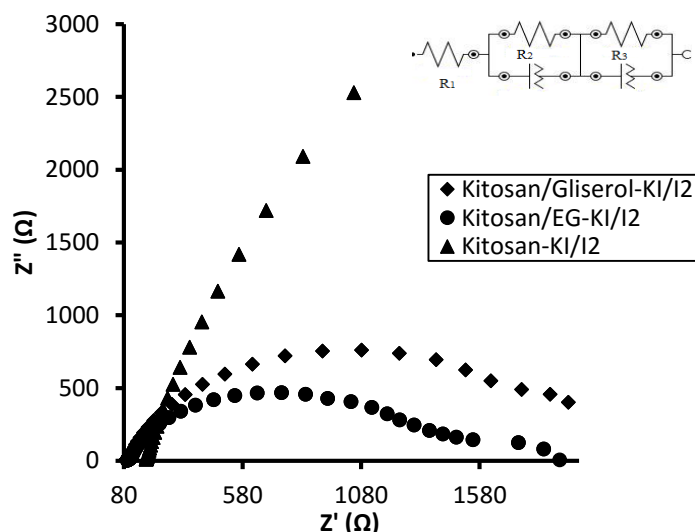
Gambar 7. Pengaruh jumlah KI terhadap (a) kurva Nyquist (b)konduktivitas ionik film kitosan.

Tabel 1. Harga ketebalan, resistensi (R) dan konduktivitas ionik film elektrolit gel polimer kitosan

Komposisi	Ketebalan (mm)	R (kΩ)	σ ($S\ cm^{-1}$)
Kitosan	0,022	21,1	$1,04 \times 10^{-7}$
90% Kit-10% KI/I ₂	0,021	23,0	$0,91 \times 10^{-7}$
70% Kit-30% KI/I ₂	0,020	16,1	$1,24 \times 10^{-7}$
50% Kit-50% KI/I ₂	0,019	11,8	$1,52 \times 10^{-7}$

Tabel 1. menunjukkan ketebalan film kitosan berkurang dengan meningkatnya jumlah KI. Hal ini karena komposisi kitosan semakin kecil. Konduktivitas ionik film elektrolit polimer kitosan-KI/I₂ meningkat dengan bertambahnya jumlah garam KI. Hasil ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Buraidah *et al.* (2009) dimana kenaikan komposisi garam akan meningkatkan konduktivitas ioniknya. Konduktivitas ionik tertinggi diperoleh dari film elektrolit polimer kitosan yang mengandung 50% KI, yakni sebesar $1,52 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

Konduktivitas ionik film dapat ditingkatkan dengan menambahkan suatu *plasticizer*. Plasticizer yang digunakan pada penelitian ini yaitu EG dan gliserol. Kurva Nyquist dari film elektrolit kitosan terplastisasi disajikan oleh Gambar 8. Konduktivitas ionik tertinggi diperoleh dari film elektrolit polimer kitosan terplastisasi EG yakni sebesar $1,84 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (Tabel 2). Menurut Ullah dan Wu (2011), interaksi hidrogen yang dibentuk oleh gliserol dengan rantai polimer lebih lemah dibandingkan oleh etilen glikol karena struktur asimetris gliserol. Gliserol lebih polar dan mempunyai gugus hidroksil yang lebih banyak dibandingkan etilen glikol, tetapi kemampuannya untuk menembus rantai polimer menjadi lemah kemungkinan disebabkan ukuran dan konfigurasi molekulnya yang lebih besar.



Gambar 8. Kurva Nyquist film elektrolit kitosan terplastisasi

Tabel 2. Harga ketebalan, resistensi dan konduktivitas ionik film elektrolit kitosan terplastisasi

Komposisi	Ketebalan (mm)	R (k Ω)	σ (S cm ⁻¹)
Kitosan-KI/I ₂	0,019	11,8	$1,52 \times 10^{-7}$
Kitosan/EG - KI/I ₂	0,023	1,25	$1,84 \times 10^{-6}$
Kitosan/Gliserol - KI/I ₂	0,021	1,96	$1,07 \times 10^{-6}$

4. Kesimpulan

Voltametri siklik elektrolit KI/I₂ dalam matriks kitosan pada variasi waktu pembentukan gel dan jumlah garam KI menunjukkan adanya aktivitas redoks dari pasangan I⁻/I₃⁻. Semakin lama waktu pembentukan gel, arus oksidasi-reduksi dan konduktivitas ionik elektrolit gel kitosan-KI/I₂ meningkat dan optimum pada 6 jam. Konduktivitas ionik film kitosan-KI/I₂ meningkat sejalan dengan meningkatnya jumlah KI sedangkan kristalinitas semakin menurun. Konduktivitas ionik tertinggi diperoleh dari film elektrolit kitosan-KI/I₂ yang terplastisasi EG yaitu sebesar $1,84 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.

Daftar Pustaka

- Agarwala, S., Thummalakunta, L.N.S.A., Cook, C.A., Peh, C.K.N., Wong, A.S.W., Ke L and Ho, G.W., 2010, Co-existence LiI and KI in Filler-Free, Quasi Solid State Electrolyte for Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells, *J.Power Source*, 1651-1656.
- Ahmed, Gamal, A.B., Khairou, Khalid, S., Hassan and Refat M., 2003, Kinetics and Mechanism of Oxidation of Chitosan Polysaccharide by Permanganate Ion in Aqueous Perchlorate Solutions, *J. Chem. Res.*, 4, 182-185.
- Buraidah, M.H., Teo, L.P., Majid, S.R. and Arof, A.K., 2009, Characteristic of TiO₂ /Solid Electrolyte Junction Solar Cell with I⁻/I₃⁻ Redox Couple, *Opt. Matter.*, 32, 723-728.
- Kang, M.S., Kim, J.H., Kim, Y.J., Won, J., Park, N.G., Kang, Y.S., 2004, Dye-Sensitized Solar Cells Based on Composite Polymer Electrolyte, *Chem. Commun.*, 889-891.
- Kim, J.H., Kang, M.S., Kim, Y.J., Won, J. and Kang, Y.S., 2005, Poly(butyl acrylate)NaI/I₂ Electrolyte for Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *Solid State Ionic*, 176, 579-584.
- Madrazo, A.O., David, L., Trombotto, S., Lucas, J.M, Covas, C.P., Dornard, A., 2010, Kinetics Study of the Solid-State Acid Hydrolysis of Chitosan: Evolution of the Crystallinity and Macromolecular Structure, *Biomacromolecules*, 11, 1376-1386.
- Ramesh, S., The G.B., Louh, R.F., Hou, Y.K., Sin, P.Y. and Yi. L.J., 2009, Preparation and Characterization of Plasticized High Molecular Weight PVC-based Polymer Electrolyte, *Ind. Academic Sci.*, 35, 87-95.
- Singh, T.H.J. and Bhat, S.V., 2003, Morphology and Conductivity Studies of Solid Polymer Electrolyte: (PEG)_xLiClO₄, *Bull. Mater. Sci.*, 26, 707-714.
- Ullah, A. and Wu, J., 2012, Feather Fiber-Based Thermoplastics: Effects of Different Plasticizers on Material Properties, *Macromol. Mater. Eng.*, 298, 153-162.
- Wu, M., Bai, J., Wang, Y., Wang, A., Lin, X., Wang, L., Shen, Y., Wang, Z., Hagfeldt, A. and Ma, T., 2012, High-Performance Phosphide/Carbon Counter Electrode for Both Iodide and Organic Redox Couple in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Mater. Chem.*, 22, 11121-11127.
- Zhang, L., Jihuai, W.U., Jianming, L. and Liang, H.M., 2010, A Highly Efficient Electric Additive for Enhancing Photovoltaic Performance of Dye –Sensitized Solar Cells, *Sci. China Chem.*, 53, 1352-1357