

PENGARUH KONSTANTA DIELEKTRIK DAN DISPERSITAS PARTIKEL TERHADAP *HYDROPHOBICITY* ELEKTROKATALIS BERBASIS *CARBON NANOTUBE*

Rike Yudianti, Holia Onggo dan Anung Syampurwadi

Pusat Penelitian Fisika (P2F) - LIPI
Jl. Cisitu No. 21/15D, Sangkuriang, Bandung 40231

Diterima: 10 Mei 2012 Diperbaiki: 30 Juli 2012 Disetujui: 11 September 2012

ABSTRAK

PENGARUH KONSTANTA DIELEKTRIK DAN DISPERSITAS PARTIKEL TERHADAP *HYDROPHOBICITY* ELEKTROKATALIS BERBASIS *CARBON NANOTUBE*. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan lapisan elektrokatalis berbasis *Carbon Nanotube (CNT)* dengan teknik filtrasi untuk meningkatkan sifat *hydrophobicity*. Sifat *hydrophobicity* elektrokatalis diperlukan untuk mengurangi penggunaan *hydrophobic agent*, yaitu *PolyTetraFluoroEthylene (PTFE)* yang ditambahkan pada elektrokatalis komersial Pt/C untuk mengatasi air yang dihasilkan di elektroda. Pembuatan lapisan elektrokatalis dilakukan dengan metode filtrasi dari elektrokatalis terdispersi menggunakan membran hidrofilik. Beberapa teknik pembuatan dan formulasi larutan dilakukan untuk meningkatkan *hydrophobicity* tanpa mengurangi performanya. Pada kondisi larutan padat antara pelarut yang mempunyai konstanta dielektrik (ϵ) >10 dengan ionomer nafion akan menghasilkan *hydrophobicity* yang tinggi (>90°). Sedangkan pada kondisi *colloidal state* antara pelarut dengan konstanta dielektrik (ϵ) <10 dan ionomer nafion cenderung tidak mengubah sifat *hydrophobicity* (<90°). Sifat *hydrophobicity* elektrokatalis diukur dengan teknik *HalfAngle* menggunakan *Contact Angle Meter*. Perubahan morfologi permukaan lapisan elektrokatalis akibat penambahan nafion dan dispersi partikel *CNT* diamati dengan *Scanning Electron Microscope*. Hubungan antara penambahan larutan nafion dan *hydrophobicity* film dibahas pada makalah ini.

Kata kunci: *Hydrophobicity, CNT, Elektrokatalis, Solution state, Colloidal state*

ABSTRACT

EFFECT OF DIELECTRIC CONSTANT AND DISPERSION OF PARTICLE ON *HYDROPHOBICITY* OF CARBON NANOTUBE BASED ELECTROCATALYST FILM. Preparation Carbon Nanotube (CNT) based of electrocatalyst film using filtration methode is recently performed. Hydrophobicity of electrocatalyst is prerequisite to eliminating PolyTetraFluoroEthylene (PTFE) treatment as hydrophobic agent that commonly performed on the comercial electrocatalyst. The preparation was carried out using hydrophilic membrane to obtaining good electrocatalyst film. Technique of preparation and formulation of dispersed solution were optimized to improve hydrophobicity of electrocatalyst film without decreasing its performance. The results indicate that the hydrophobic electrocatalyst film (>90°) is obtained by contribution of solvents which have dielectric constant (ϵ) >10. The solvents are able to form solution state and totally dissolve of nafion ionomer inducing coverage of carbon fiber surface. Hydrophobicity of electrocatalyst film tend to be lower (<90°) in colloidal state by contribution of tetrahydrofuran and chloroform as solvent. Evaluation of hydrophobicity of electrocatalyst film was conducted by contact angle meter using half angle technique. Change of morphological surface of electrocatalyst film on the effect of nafion treatment and dispersion of CNT was analyzed by Scanning Electron Microscope. Relationship between nafion treatment and hydrophobicity of electrocatalyst film was discussed in this paper.

Keywords: Hydrophobicity, CNT, Electrocatalyst, Solution state, Colloidal state

PENDAHULUAN

Elektrokatalis merupakan salah satu komponen penting dalam sistem *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)* yang menjadi media transport 3 fasa dalam sistem reaksi elektrokimia yaitu gas, proton dan

elektron [1]. Pada saat ini, elektrokatalis *PEMFC* berbasis karbon Vulkan XC-72 (Pt/C) banyak digunakan pada *Gas Diffusion Electrode (GDE)* komersial. Tingkat komersialisasi *PEMFC* yang mahal lebih disebabkan oleh

mahalnya nanopartikel platina dalam sistem elektrokatalis Pt/C. Beberapa usaha dilakukan untuk mengurangi harga komersialisasinya yaitu dengan mengurangi penggunaan platina sebagai sistem *alloy* berupa Pt/Co, Pt/Mn atau meningkatkan efisiensi penggunaan platina nanopartikel dengan mengganti *support* elektrokatalis karbon Vulkan XC-72 dengan nanomaterial karbon berupa *Carbon Nanotube (CNT)* [2,3] dan *carbon nanofiber* [4]. Hal ini dilakukan untuk meningkatkan efisiensi penggunaan platina tanpa mengurangi kinerja elektrokatalis.

Kekurangan lain dari sistem elektrokatalis komersial Pt/C adalah adanya *hydrophobic treatment* dengan *PolyTetraFluoroEthylene (PTFE)* sekaligus sebagai *binder* yang dapat mengganggu aliran elektron selama proses elektrokimia berlangsung. *CNT* merupakan material pendukung yang dianggap tepat untuk meningkatkan efisiensi aliran elektron dan sifat hidropobiknya. Kelebihan sifat mekanik, termal dan elektronik *CNT* menjadikannya sebagai alternatif pengganti karbon Vulkan-XC-72 [5].

Pada penelitian ini, pembuatan lapisan hidropobik dari elektrokatalis berbasis *CNT* dilakukan dengan teknik filtrasi menggunakan membran hidrofilik. Sifat hidropobik elektrokatalis dicapai untuk membantu menghilangkan air di elektroda dan membantu *transport* massa dalam sistem *PEMFC* tanpa *PTFE*.

Sifat *hydrophobicity* dipengaruhi parameter jenis pelarut, nafion ionomer dan waktu sonikasi, dibahas pada tulisan ini. Penambahan nafion terhadap morfologi permukaan elektrokatalis akibat waktu sonikasi dan dispersitas partikel memberikan pengaruh terhadap kecepatan proses filtrasi yang juga dibahas kaitannya dengan sifat *hydrophobicity*. Sifat *hydrophobicity* dan morfologi permukaan elektrokatalis akan diukur dengan teknik *Half Angle* menggunakan *Contact Angle Meter* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

METODE PERCOBAAN

Pada penelitian ini digunakan elektrokatalis berbasis *Carbon Nanotube (CNT)* dengan Pt *loading* 23,2% yang disintesis dengan metode *polyol* [6]. *CNT* diperoleh dari *Chengdu Alpha Nano Tech. Co. Ltd.* dengan kemurnian 95 %, diameter luar 50 nm dan panjang 5 μm . Larutan nafion (5,0%) digunakan untuk memberikan kemampuan transfer proton (H^+) dalam sistem elektrokatalis. Pelarut organik seperti etanol, kloroform, aseton, isopropanol dan tetrahidrofur digunakan sebagai pelarut nafion. Lapisan elektrokatalis dibentuk dengan teknik filtrasi menggunakan membran polikarbonat dan *PolyTetraFluoroEthylene* dengan ukuran pori 0,2 μm .

Pembuatan Lapisan Elektrokatalis

Elektrokatalis yang mengandung 23,2 % Pt didispersikan dalam etanol dan disonikasi dengan

ultrasonikasi Branson selama 30 menit dan 90 menit. Sementara itu 25,0 % dari larutan nafion 5,0 % (wt/v) dilarutkan dalam pelarut organik (aseton, tetrahidrofur, isopropanol, kloroform) dalam agitasi magnetik selama 10 menit hingga 30 menit. Proses filtrasi dilakukan menggunakan membran polikarbonat atau *PTFE* dengan ukuran pori 0,2 μm . Larutan nafion dilapiskan pada permukaan elektrokatalis dengan *air brusher* pada kecepatan filtrasi tertentu. Pengeringan lapisan elektrokatalis dilakukan dalam oven vakum pada suhu 30 °C selama 24 jam.

Pengukuran Sifat Hidropobitas dan Pengamatan Morfologi Permukaan Elektrokatalis

Hidropobitas diuji dengan mengukur sudut kontak (*Contact Angle*) menggunakan alat *Tantec Contact Angle Meter* dengan cara *Half Angle Technique*. *Aquabidest* sebanyak 15 μL diteteskan pada permukaan sampel yang diletakkan secara mendatar. Sudut kontak diamati setelah 10 detik, 60 detik, 120 detik dan 180 detik penetesan dilakukan. Sudut kontak diukur sebanyak dua kali dengan posisi penetesan yang berbeda-beda untuk mengetahui homogenitas permukaan.

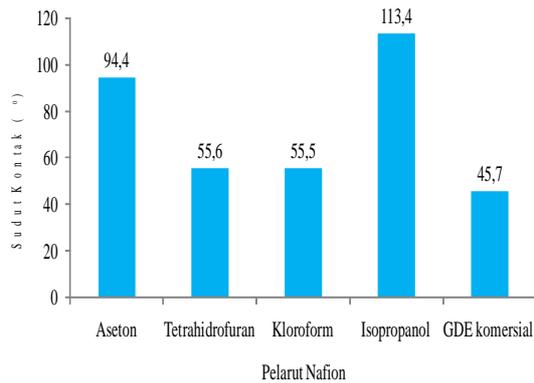
Untuk mengetahui perbedaan morfologi permukaan dari elektrokatalis yang dilapisi dan tidak dilapisi larutan nafion, pengamatan permukaan sampel dengan ukuran 0,1 cm^2 dilakukan dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, JSM-6360LA pada tegangan 20 kV. Untuk mendapatkan permukaan konduktif dan menghindari *charging* muatan, emas dilapiskan pada permukaan sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Evaluasi sifat *hydrophobicity* lapisan elektrokatalis berbasis *Carbon Nanotube (CNT)* (Pt/*CNT*) yang dibuat dengan metode filtrasi dilakukan dengan tujuan meningkatkan kinerja elektrokatalis dengan mengurangi pemakaian *PolyTetraFluoro Ethylene (PTFE)* sebagai *hydrophobic agent* yang akan mempengaruhi *transport* massa. Hal yang mempengaruhi sifat *hydrophobicity* akan dievaluasi dan diamati untuk menghasilkan sifat *hydrophobicity* yang tinggi (>90).

Untuk mengetahui pengaruh pelarut nafion ionomer terhadap sifat *hydrophobicity* lapisan elektrokatalis yang dihasilkan ditentukan pelarut yang tepat digunakan dalam pembuatan lapisannya. Pada nafion dan *loading* katalis yang sama (0,2 mg/cm^2 dan 0,8 mg/cm^2), digunakan beberapa jenis pelarut organik yaitu tetrahidrofur, kloroform, aseton dan isopropil alkohol. Pelarut-pelarut ini memberikan pengaruh yang berbeda terhadap sifat *hydrophobicity* (Gambar 1).

Isopropanol memberikan sifat *hydrophobic* yang lebih tinggi dibandingkan pelarut lainnya. Dispersi ionomer nafion pada partikel elektrokatalis merupakan

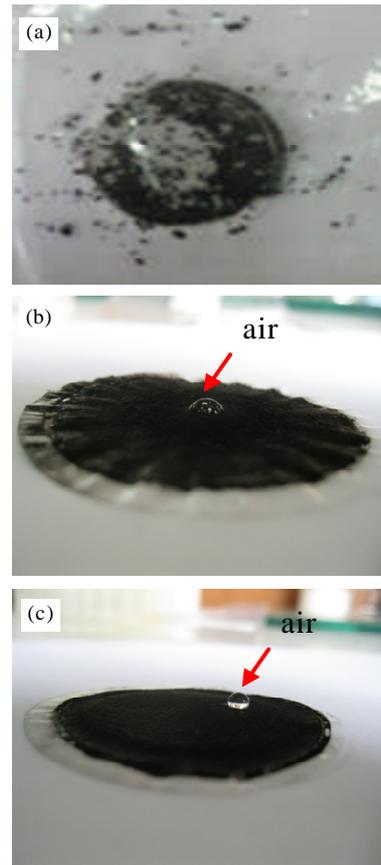


Gambar 1. Pengaruh pelarut nafion terhadap Sifat hidropobitas lapisan elektrokatalis (Pt/CNT) yang dibuat dengan teknik filtrasi dan Pt/C Komersial.

faktor yang penting untuk menghasilkan kerapatan daya *Membrane Electrode Assembly (MEA)* yang tinggi [7]. Nafion akan membentuk *solution state* dalam pelarut yang mempunyai konstanta dielektrik (ϵ) > 10 dan membentuk *colloidal state* dalam pelarut yang mempunyai konstanta dielektrik (ϵ) antara 3 dan 10 [8]. Isopropanol mempunyai $\epsilon = 18,3 > 10$ yang mengakibatkan nafion ionomer akan larut secara keseluruhan membentuk *solution state*. *Solution state* terjadi juga pada aseton yang mempunyai $\epsilon > 21$ yang mengakibatkan nafion ionomer mempunyai viskositas rendah dan menutupi permukaan fiber *CNT*. Konsentrasi nafion memberikan pengaruh yang penting terhadap keseimbangan konduktivitas proton dan sifat hidropobitasnya. Pelarut yang menghasilkan *colloidal state* adalah kloroform dengan $\epsilon = 4$ dan tetrahidrofur dengan $\epsilon = 7,5$. *Colloidal state* akan mengadsorpsi Pt/CNT menjadi ukuran yang lebih besar. Kondisi ini akan menambah porositas elektroda dan menekan sifat *hydrophobicity*. Meningkatnya sifat *hydrophobicity* kemungkinan diperoleh dari lapisan film nafion ionomernya yang terbentuk dipermukaan fiber.

Walaupun demikian, elektrokatalis Pt/CNT yang mengandung 0,2 mg/cm² nafion ionomer (tanpa *PTFE treatment*) mempunyai *hydrophobicity* yang lebih tinggi dibandingkan dengan *Gas Diffusion Electrode (GDE)* komersial yang sudah ditambahkan *hydrophobic agent* dan nafion ionomer. Hal ini menunjukkan bahwa *CNT* mempunyai prospek untuk meningkatkan sifat *hydrophobicity* elektrokatalis dibandingkan karbon Vulkan-XC72.

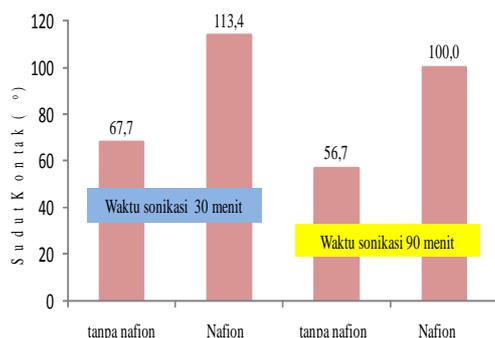
Meningkatnya sifat *hydrophobicity* elektrokatalis dengan menggunakan isopropanol, menjadi alasan digunakannya isopropanol pada pembuatan elektrokatalis selanjutnya. Untuk membandingkan sifat *hydrophobicity* antara lapisan elektrokatalis berbasis *CNT* dan karbon Vulkan-XC72, pembuatan lapisan katalis berbasis karbon Vulkan-XC-72 dilakukan dengan teknik filtrasi. Namun pada kenyataannya, lapisan elektrokatalis berbasis karbon Vulkan-XC-72 tidak dapat terbentuk bahkan cenderung hancur pada saat pengeringan dilakukan (Gambar 2(a)).



Gambar 2. (a). Lapisan tipis elektrokatalis Pt/C dan Pt/CNT yang dibuat dengan teknik filtrasi Pt/C, (b). Pt/CNT tanpa larutan nafion dan (c). Pt/CNT dengan larutan nafion.

Karbon Vulkan XC-72 yang berbentuk partikel merupakan penyebab hal ini terjadi sehingga diperlukan *PTFE* sebagai *hydrophobic agent* sekaligus sebagai *binder* [7]. Hal ini berbeda dengan lapisan elektrokatalis berbasis *CNT*. *CNT* yang berbentuk karbon fiber, mudah membentuk matriks tanpa penambahan nafion (Gambar 2(b)) dan bahkan tanpa penambahan *PTFE* (Gambar 2(b) dan Gambar 2(c)). Penambahan nafion pada lapisan elektrokatalis, selain berfungsi meningkatkan konduktivitas proton, juga akan menambah sifat *hydrophobicity*nya. Gambar 2 memperlihatkan secara visual sudut kontak antara air dan permukaan sampel tanpa nafion (Gambar 2(b)) akan lebih kecil dibandingkan dengan lapisan tipis yang ditambahkan nafion (Gambar 2(c)). Hal ini menunjukkan bahwa penambahan nafion menghasilkan elektrokatalis dengan *hydrophobicity* yang lebih tinggi dibandingkan tanpa nafion.

Gambar 3 menunjukkan data kuantitatif dari sifat *hydrophobicity* lapisan elektrokatalis yang dipengaruhi oleh penambahan nafion dan waktu sonikasi (30 menit dan 90 menit). Pada waktu sonikasi 90 menit dengan *loading* katalis yang sama yaitu 0,8 mg/cm², telah dihasilkan sudut kontak rata-rata 56,7° (tanpa nafion) dan cenderung meningkat menjadi 100,0° dengan



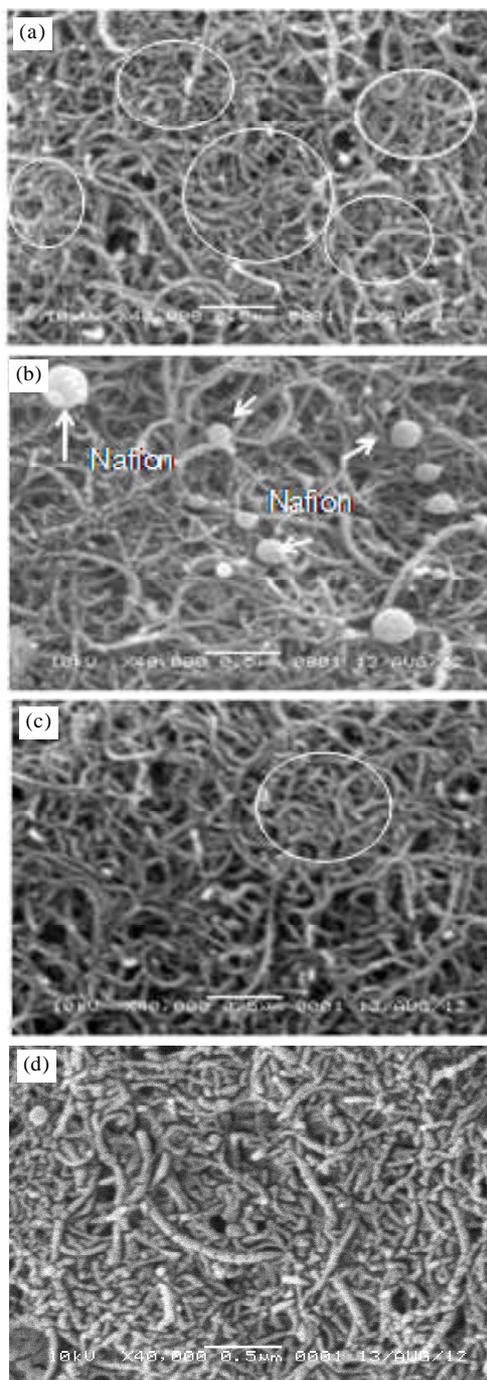
Gambar 3. Pengaruh penambahan nafion dan waktu sonikasi terhadap sudut kontak.

penambahan 0,2 mg/cm² nafion loading. Hal yang sama terjadi juga pada waktu sonikasi 30 menit, dihasilkan sifat *hydrophobicity* 67,7° (tanpa nafion) dan meningkat tinggi menjadi 113,4° setelah nafion ionomer ditambahkan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan nafion dapat meningkatkan sifat *hydrophobicity*-nya. Meningkatnya sifat *hydrophobicity* elektrokatalis setelah penambahan nafion disebabkan oleh *structural backbone* dari nafion yaitu PTFE yang bersifat hidropobik, dimana nafion adalah kopolimer dari tetrafluoroetilen tersulfonasi dan fluoropolimer. Analisis struktur nafion menggunakan ¹⁹F dan ¹⁹F-¹³C *solid state NMR* di 295 K menunjukkan bahwa rotasi uniaksial (*fast uniaxial rotations*) dari PTFE adalah sama dengan nafion [9].

Secara empiris, waktu sonikasi 30 menit dan 90 menit akan mempengaruhi kecepatan filtrasi dengan rata-rata kecepatan 6,4 mL/menit hingga 6,9 mL/menit, karena ini berkaitan dengan dimensi partikel yang dihasilkan. Waktu sonikasi 90 menit menghasilkan dimensi partikel lebih kecil yang memerlukan 3 tahap proses filtrasi. Sedangkan waktu sonikasi 30 menit, dimana aglomerasi partikel kemungkinan besar masih terjadi hanya memerlukan satu tahap proses filtrasi.

Hubungan waktu sonikasi dan dispersitas partikel telah dijelaskan oleh peneliti sebelumnya [10]. Pada dasarnya waktu sonikasi tidak memberikan pengaruh yang besar terhadap *hydrophobicity*. Namun lebih tingginya sifat hidropobik elektrokatalis yang disonikasi 30 menit lebih disebabkan oleh lebih besarnya *living time* larutan nafion pada permukaan elektrokatalis terhadap tekanan filtrasi. Sebagai akibatnya film nafion lebih dikonsentrasikan pada permukaan elektrokatalis. Sedangkan waktu sonikasi 90 menit yang menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil akan lebih mendistribusikan nafion ionomer ada seluruh permukaan fiber CNT. Lebih terkonsentrasinya larutan nafion pada permukaan elektrokatalis akan menambah sifat *hydrophobicity*.

Selain menimbulkan perubahan sifat *hydrophobicity*, penambahan nafion juga menimbulkan perubahan morfologi permukaan elektrokatalis. Pada Gambar 4 ditunjukkan morfologi permukaan lapisan elektrokatalis. Pada dasarnya, lapisan elektrokatalis tanpa



Gambar 4. Morfologi permukaan elektrokatalis yang dipengaruhi oleh nafion (a). tanpa nafion (30 menit), (b). dengan nafion (30 menit), (c). tanpa nafion (90 menit) dan (d). dengan nafion (90 menit)

penambahan nafion menunjukkan morfologi yang sama dengan CNT, menunjukkan topografi fiber CNT yang kasar dan membentuk pori antar fibernya. Fiber CNT membentuk suatu matriks yang kuat dan tidak hancur setelah proses pengeringan. Kondisi ini menimbulkan pengaruh yang berbeda dibandingkan karbon Vulkan XC-72. Penambahan nafion akan menutupi karbon fiber atau bahkan akan membentuk matriks yang menutupi pori antar fibernya, tergantung dari konsentrasi nafion.

Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya, bahwa konsentrasi nafion terlalu rendah mengakibatkan partikel katalis tidak konduktif terhadap proton dan tidak terjadinya kontak dengan membran elektrolit [11]. Jika nafion terlalu banyak, maka konduktivitas elektron antara partikel elektrokatalis dan *backing layer* akan terhambat. Konsentrasi nafion yang optimal dalam sistem elektrokatalis akan menghasilkan keseimbangan antara konduktivitas proton, elektron dan difusi gas sebagai *three transport process*.

Sonikasi 30 menit dan 90 menit memberikan pengaruh pada dispersitas fiber (Gambar 4(a) dan Gambar 4(c)). Gambar 4(a) menunjukkan lebih banyak luas area yang belum terdispersi (ditunjukkan oleh lingkaran putih) dibandingkan dengan Gambar 4(c). Kondisi ini tentunya mempengaruhi porositas yang dibentuk oleh fiber. Hal ini menjadi penyebab perbedaan proses filtrasi. Pada penambahan nafion, aglomerasi fiber memberikan *living time* nafion yang lebih lama pada permukaan elektrokatalis terhadap tekanan filtrasi sehingga terbentuk ketidakhomogenan lapisan nafion. Hal ini ditunjukkan oleh adanya partikel berukuran 10 nm hingga 250 nm sebagai nafion ionomer (Gambar 4(b)). Penambahan nafion pada fiber yang terdispersi menyebabkan nafion terdistribusi secara homogen menutupi fiber *CNT* membentuk lapisan film nafion secara kontinyu pada permukaan elektrokatalis (Gambar 4(d)). Lapisan film nafion ini sangat penting untuk pembuatan *MEA* yang bersifat adesif terhadap permukaan elektroda.

Dari keseluruhan hasil menunjukkan adanya keterkaitan antara morfologi permukaan, nafion ionomer dan sifat *hydrophobicity*. Selain menghasilkan *hydrophobicity* yang tinggi, elektrokatalis memerlukan kinerja yang baik. Oleh karena itu informasi kinerja secara kualitatif tentang reaksi elektrokimia berkaitan dengan *Electrochemical Surface Area (ESCA)* dari nanopartikel katalis (Pt) yaitu kemampuan nanopartikel platina untuk desorpsi dan adsorpsi hidrogen, perlu dilakukan.

KESIMPULAN

Secara keseluruhan hasil menunjukkan bahwa jenis pelarut, penambahan nafion dan dispersitas *Carbon Nanotube (CNT)* secara sinergi mempunyai peranan yang penting dalam pembentukan *hydrophobicity* lapisan elektrokatalis yang dibuat dengan teknik filtrasi. Pelarut organik isopropanol dengan konstanta dielektrik tinggi (>10) yang akan memberikan kondisi *solution state* dengan nafion, sangatlah diperlukan untuk meningkatkan sifat

hydrophobicity lapisan elektrokatalis. Selain itu, penambahan nafion pada permukaan elektrokatalis yang masih mengandung aglomerat partikel (dengan waktu sonikasi 30 menit) justru menghasilkan sifat *hydrophobicity* yang lebih tinggi (113,4^o) dibandingkan elektrokatalis yang terdispersi cukup baik (waktu sonikasi 90 menit) yaitu 100,0^o.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) atas dana penelitian yang diberikan melalui Program Kompetitif 2012, Sub Program Material Maju dan Nanoteknologi, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.

DAFTAR ACUAN

- [1]. LITSTER S, MCLEAN G, *Journal of Power Sources*, 130(2004) 61-76
- [2]. KANNAN R., PILLAI V. K., *J. Indian Inst. Sci.*, **89**-4 (2009) 425-436
- [3]. MATSUMOTO T., KOMATSU T., NAKANO H., ARAI K., NAGASHIMA Y., YOO E., YAMAZAKI T., KIJIMA M., SHIMIZU H., TAKASAWA Y, NAKAMURA, J., *Catalyst Today*, 90 (2004) 277-281
- [4]. KNUPP S. L., LI W., PASCHOS O., MURRAY T. M., SNYDER J., HALDAR P., *Carbon*, **46** (2008) 1276-1284
- [5]. DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G., CHARLIER J. C, HERNANDEZE., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, (2004) 2065-2098
- [6]. YUDIANTI R, ONGGO H., INDRIYATI, SUDIRMAN., *Nanoscience and Nanotechnology*, **2** (6) (2012)
- [7]. HUANG D. C., YU P.J., LIU F. J., HUANG S. L., HSUEH K. L., CHEN Y. C., WU C. H., CHANG W. C., TSAU F. H., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6** (2011) 2551-2565
- [8]. SHIN S.J., LEE J.K., HAH Y., HONG S. A., CHUN H.S., OH I.H., *J. Power Sources*, **106** (2002) 146-152
- [9]. CHEN Q., SCHMIDT-RO K., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208** (19-20) (2007) 2189-2203
- [10]. ONGGO H., *Prosiding Seminar Nasional Fisika*, (2011) 234-241
- [11]. PASSALACQUAE., LUFRANO F., SQUADRITO G., PATTI A., GIORGI L., *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 799-805