

## MODIFIKASI NAFION DAN PENGARUHNYA TERHADAP DIFUSI CH<sub>3</sub>OH SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT *DIRECT METHANOL FUEL CELL*

Eniya Listiani Dewi<sup>1</sup> dan Rochmadi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pusat Pengkajian dan Penerapan Teknologi Material (P3TM) - BPPT

Jl. M. H. Thamrin 8, Jakarta 10340

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, FT - UGM

Jl. Grafika 2, Yogyakarta 55281

### ABSTRAK

**MODIFIKASI NAFION DAN PENGARUHNYA TERHADAP DIFUSI CH<sub>3</sub>OH SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT *DIRECT METHANOL FUEL CELL*.** Nafion membran dimodifikasi secara fisik dengan menambahkan partikel penyerap air yaitu SiO<sub>2</sub> dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pada larutan Nafion dalam berbagai konsentrasi kemudian *direct casting* kembali. Morfologi permukaan membran dianalisis dengan SEM, dan diketahui bahwa partikel terdistribusi dengan merata dan mempunyai spesifik struktur. Transport CH<sub>3</sub>OH dan air pada membran dianalisis berdasarkan konsentrasi difusi CH<sub>3</sub>OH dan daya serap air. Partikel SiO<sub>2</sub> dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> menaikkan daya serap air pada membran dan sekaligus mampu menurunkan permeabilitas CH<sub>3</sub>OH. Permeabilitas CH<sub>3</sub>OH pada Nafion termodifikasi rata-rata 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s. Penambahan larutan elektrolit pendukung (KCl) pada CH<sub>3</sub>OH sebagai bagian dari bahan bakar serta modifikasinya dengan partikel diatas juga mampu menurunkan permeabilitas membran hingga 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s. Kesimpulan hasil riset ini sangat mendukung penyelesaian problem kontrol air dalam membran untuk mencegah kekeringan dan CH<sub>3</sub>OH crossover pada *Direct Methanol Fuel Cell*.

**Kata kunci :** Fuel cell, methanol crossover, permeabilitas nafion, proton exchange membrane

### ABSTRACT

**A CH<sub>3</sub>OH DIFFUSION EFFECT ON MODIFIED NAFION AS SOLID ELECTROLYTE OF *DIRECT METHANOL FUEL CELL*.** Nafion films have been modified by the addition of absorber particles such as SiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> then were recasted. The morphology of the surface of membrane was analyzed by SEM where the particles were distributed and have a specific structure with rough surface. Methanol transportations and water uptake were determined by methanol permeability and swelling of membrane. Particle of SiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have affected to increase water swollen of membrane and decrease permeability of CH<sub>3</sub>OH. Average diffusion coefficients of methanol in Nafion membranes were 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s. Modified membrane and the addition of supporting electrolyte (KCl) into the fuel have made some decreasing of permeability up to 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s. These results are important in relation to the problem of water management and methanol crossover in direct methanol fuel cells.

**Key words :** Fuel cell, methanol crossover, permeabilitas nafion, proton exchange membrane

### PENDAHULUAN

*Fuel cell* adalah perangkat elektrokimia yang secara langsung mengubah energi kimia menjadi energi listrik dan panas selama terdapat bahan bakar (seperti hidrogen, hidrokarbon, alkohol, gas alam) dan oksidator (yaitu oksigen). *Fuel cell* atau sel tunam sangat dinantikan sebagai pembangkit listrik dalam berbagai aplikasi seperti generator statis, alat transportasi dan berbagai peralatan elektronik. Sekarang ini pemilihan bahan bakar difokuskan pada bahan bakar cair. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)* termasuk didalamnya adalah jenis *Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)* dan *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* adalah *fuel cell* yang bekerja dengan bahan bakar cair dan gas

yaitu dengan campuran CH<sub>3</sub>OH dan air serta udara merupakan jenis *fuel cell* yang paling dinantikan sebagai pembangkit tenaga listrik dalam otomotif dan elektronika. Penelitian pada *DMFC* sangat gencar digeluti, karena suhu operasional yang lebih rendah, menggunakan bahan bakar cair, serta lebih aman dibandingkan dengan *PEFC* yang berbahan bakar hidrogen. Walaupun demikian, terdapat kendala dalam *DMFC* yaitu rapat tenaga rendah, efisiensi bahan bakar rendah karena reaksi kinetik yang rendah dan pengaruh daya permeabilitas CH<sub>3</sub>OH atau crossover [1].

Struktur dari *PEMFC* adalah terdapat membran polimer (*proton exchange polymer* seperti ionomer

*perfluorinated sulfonic acid*, Nafion) yang dijepit antara anoda dan katoda untuk membentuk *Membrane Electrode Assembly (MEA)*. *MEA* kemudian dijepit dengan lempengan bipolar yang merupakan saluran hidrogen dan oksigen. Pengembangan teknologi pada *fuel cell* terfokus untuk meningkatkan kemampuan katalis anoda untuk mengurangi *overpotential*, peningkatan performa membran serta peningkatan reaktifitas katalis katoda terhadap gangguan *crossover* bahan bakar yang berpindah dari anoda ke katoda [1,2]. Struktur elektroda yang mengandung katalis dan desain dari *fuel cell* sangat mempengaruhi efisiensi *cell* dan biaya manufaktur, misalnya kontrol kandungan air, metode pendinginan, metode pemasangan *cell* secara seri, suhu operasional dan reaktornya. Hal terpenting dalam mendisain *fuel cell* adalah pengaturan kelembaban dan kandungan air dalam *cell (water management)*, metode pendingin, metode penyusunan rangkaian *MEA* secara seri, suhu operasional, penggunaan material dan sebagainya [2].

Kendala manufaktur *fuel cell* salah satunya adalah mahalnya elektrolit padat untuk *MEA*, sehingga penelitian banyak difokuskan pada pengembangan jenis polimer elektrolit yang dipakai yaitu modifikasi polimer membran yang mengandung *fluoride* (Nafion (*perfluorinated sulfonic acid ionomer*)), *non-fluoride* (sejenis hidrokarbon) yang murah serta polimer suhu tinggi seperti jenis *polysulfone* [3,4], *poly(ether ether ketone)* [5], dan *polyphenylene oxide* [6].

Dalam teknologi penggunaan material polimer sebagai elektrolit, telah banyak dikenal polielektrolit membran pada sistem elektrolisis air, sensor, modifikasi elektroda, baterai serta *fuel cell* [7-9]. Polielektrolit terbagi menjadi sedikitnya 3 jenis polielektrolit yaitu yang mengandung anion- $\text{SO}_3^-$ , kation-N dan kation-S, dimana pada masing-masing jenis terdapat berbagai ion seperti  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ,  $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$  [10-12],  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  [7,9]. Sedangkan polielektrolit yang paling populer digunakan dalam *fuel cell* adalah dari jenis *Teflon* yang tersulfonasi (*Teflon-SO<sub>3</sub>*) yang disebut *Nafion*. Struktur *Nafion* terdiri dari *linier backbone* dari jenis rantai *fluorocarbon* sebagai bagian hidropobik dan rantai *ethylether* grup dengan kation asam sulfat sebagai bagian hidrofilik.

*Nafion* mempunyai kelebihan dalam selektifitas ion transfer (*Ion Exchange Capacity/IEC* 0,91 mmol/g), konduktivitas ion tinggi (0,05~0,14 S/cm) serta mempunyai daya tahan kimiawi. Meskipun *Nafion* adalah membran yang mahal, namun kedudukannya masih belum tergantikan dalam *PEFC*. Untuk pemakaian *Nafion* dalam *DMFC*, membran tidak optimal membendung  $\text{CH}_3\text{OH}$  (*crossover*), yaitu karena adanya transfer proton yang harus terangkut dengan ikatan air pada bagian hidrofilik (*ion rich*), maka  $\text{CH}_3\text{OH}$  juga turut terdifusi (*electro osmotic drag*) ke katoda, dikarenakan sifat *moment dipole* yang sama antara  $\text{CH}_3\text{OH}$  dengan air [13,14]. Serta mudah terdehidrasi pada suhu tinggi (>130 °C), yang mengakibatkan berkurangnya

depolarisasi dan daya konversi sehingga menurunkan performa *fuel cell*.

Untuk mengatasi hal tersebut diatas, diperlukan perubahan pada konstruksi *MEA*, dimana salah satu cara yang ditempuh dalam penelitian kali ini adalah dengan mengubah struktur pada *Nafion* sehingga dapat mereduksi daya permeabilitas bahan bakar cair yang melewati membran sekaligus mempunyai kelembaban tinggi pada suhu tinggi.

Metode penambahan partikel penyerap air pada membran sehingga menurunkan permeabilitas telah diteliti [15], dan untuk menaikkan kelembaban dalam membran ditambahkan Pt atau *metal oxide* sebagai penghasil air juga dipelajari [16]. Maka pada penelitian ini, dikembangkan metode pengontrol kandungan air, dimana dijelaskan pengaruh partikel  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{P}_2\text{O}_5$  terhadap permeabilitas membran *Nafion* yang ditempatkan dalam konsentrasi  $\text{CH}_3\text{OH}$  yang berbeda serta pengaruh penambahan *supporting* elektrolit (KCl) dalam  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

## METODE PERCOBAAN

### Pelarutan dan Modifikasi Nafion Film

Membran *Nafion 117* merupakan produksi dari *DuPont* (Wilmington, DE, USA) dilarutkan dengan metode yang digunakan oleh Arimura [15] dan dengan sedikit modifikasi seperti pada penelitian sebelumnya [17] sebagai berikut; *Nafion 117 film* 5 g dicampur dengan 90 mL etanol/air (50/50), dalam *autoclave* dengan kondisi suhu 230 °C dan tekanan 50 Bar selama 4 jam untuk 5 wt% hasil larutan. Untuk pembuatan 10 wt% dan 20 wt% disesuaikan dengan berat *Nafion* yang akan dilarutkan.

Metode penambahan aditif dan *recasting* membran menggunakan cara praktis seperti yang dijelaskan sebelumnya [15,18] dengan sedikit modifikasi perubahan suhu pengeringan seperti pada laporan sebelumnya [19] antara lain; 0,15 gram  $\text{SiO}_2$  atau  $\text{P}_2\text{O}_5$  dilarutkan dalam 2 mL air panas dan dicampur dengan 4,5 mL *dimethyl formamide (DMF)*, kemudian diaduk dengan *magnetic stirer* selama 3 menit.

Kemudian 9 mL larutan *Nafion 10 wt%* ditambahkan dan diaduk kembali selama 2 menit, *dicasting* dalam *petridish*. Larutan dikeringkan selama 12 jam dalam suhu 100 °C, dilanjutkan dengan pengeringan dalam *vacuum* selama 6 jam dalam suhu 130 °C. Untuk memudahkan pengelupasan, membran dalam *petridish* dapat direndam dalam *aquadest* kemudian membran dikeringkan dalam suhu 60 °C sampai berat membran tidak berubah. Analisis spektroskopi menggunakan *FT-IR Bioradescalibur SPS 3000* (resolusi 16  $\text{cm}^{-1}$  metode *Brisch*) menunjukkan membran *Nafion* termodifikasi tidak ada perubahan struktur setelah *directing* kembali dibandingkan dengan membran *Nafion* semula.

## Observasi Morfologi dan Permeabilitas Membran

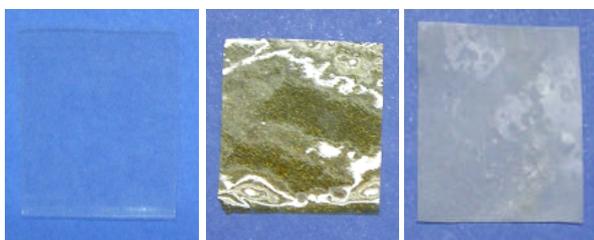
Analisis permukaan dan *cross section* membran menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* JEOL 5310LV.

Untuk mengetahui daya serap air dan CH<sub>3</sub>OH dalam membran, sampel membran 1~3 dicelupkan dalam masing-masing larutan *aquadest* dan CH<sub>3</sub>OH dalam berbagai kondisi selama semalam kemudian dikeringkan. Hasil timbangan dalam kondisi *dry* (sebelum dicelupkan) dan *wet* (setelah dicelupkan dan dikeringkan permukaannya) terlihat seperti pada Tabel 1.

Permeabilitas CH<sub>3</sub>OH pada membran diukur dengan *cell* difusi larutan [19]. *Cell* terdiri dari kotak gelas pada kedua sisi yang diisi larutan 500 mL dan ditengahnya terdapat penjepit membran yang dibuat dari *stainless steel* berdiameter 23 mm. Sebelum membran dijepit, terlebih dahulu direndam dalam *aquadest* selama 5 jam. Larutan diputar dengan *magnetic stirrer* untuk 6 jam pengambilan sampel. *Cell A* diisi dengan larutan CH<sub>3</sub>OH dengan konsentrasi 1 M, 3 M dan 10 M, sedangkan *cell B* diisi dengan *aquadest*. Densitas masing-masing larutan diukur dengan piknometer tiap 10 menit, 30 menit dan 60 menit. Konsentrasi CH<sub>3</sub>OH yang menembus membran dan sampai pada *cell B*, dihitung sesuai dengan teori berikut [13,20]:

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} C_A(t-t_0) \dots\dots\dots (1)$$

Dari persamaan diatas,  $C_A$  dan  $C_B$  adalah konsentrasi CH<sub>3</sub>OH pada masing-masing *cell*,  $V$  adalah volume larutan (500 mL),  $A$  dan  $L$  adalah luas penampang (19,6 cm<sup>2</sup>) dan ketebalan membran,  $D$ ,  $K$  adalah difusi CH<sub>3</sub>OH dan koefisien parsial. Pada persamaan tersebut  $D$  dalam membran dihitung konstan dan  $K$  tidak berubah menurut konsentrasi, jadi  $DK$  dilihat sebagai angka permeabilitas membran. Permeabilitas Nafion 117 dalam laporan J. Won, adalah  $2,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  [13].



Gambar 1. Membran *nafion*, *nafion/SiO<sub>2</sub>* dan *nafion/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

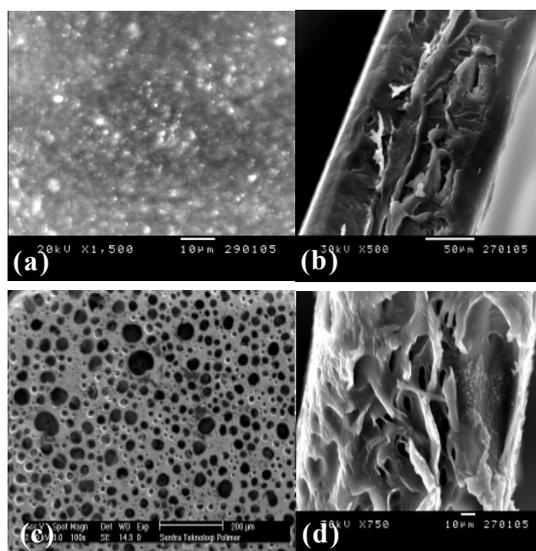
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Morfologi Permukaan Membran

Larutan Nafion/etanol 10 wt% yang didapat dengan cara melarutkan film, lebih mudah untuk mendapatkan konsentrasi yang tinggi dari pada

menggunakan larutan komersial 5 wt%. Oleh karena itu ketebalan membran dengan mudah dapat dikontrol. Untuk analisis membran, 10 wt% larutan Nafion *blank* (tanpa tambahan aditif) *directcasting* dengan proses seperti yang dijelaskan dan didapat ketebalan 210µm, disebut membran 1. Sedangkan untuk Nafion yang ditambahkan aditif SiO<sub>2</sub> dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, disebut membran 2 dan membran 3, ketebalan yang didapat adalah 140 µm dan 100 µm (Gambar 1). Nafion termodifikasi SiO<sub>2</sub> dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, menghasilkan membran yang masing-masing berwarna sedikit kuning dan putih, terutama untuk yang beraditif P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dengan kasat mata dan jika diraba permukaannya lebih higroskopis (Gambar 1).

Dari Gambar 2 dapat dilihat morfologi membran Nafion termodifikasi dengan SiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Morfologi pada masing-masing membran terlihat spesifik, pada Nafion *blank* terlihat rata (data tidak ditampilkan) namun pada Nafion berpartikel mempunyai struktur yang spesifik dan terlihat permukaannya kasar dengan adanya partikel silika (Gambar 2a). Sedangkan permukaan Nafion yang termodifikasi dengan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Gambar 2c) tampak berporos disebabkan oleh partikel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yang banyak menyerap air dan meninggalkan lubang bekas serapan air saat analisis dengan SEM. Dan melalui hasil *cross section* dapat disimpulkan bahwa modifikasi Nafion dengan SiO<sub>2</sub> walau terlihat permukaan sedikit tidak rata, namun hal ini tidak mengakibatkan porositas (Gambar 2b) dibandingkan dengan penambahan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yang mengakibatkan membran mempunyai porositas tertinggi.



Gambar 2. *Scanning Electron Microscope (SEM)* dari Nafion termodifikasi dengan partikel SiO<sub>2</sub> (a-b) dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c-d).

### Penyerapan Larutan

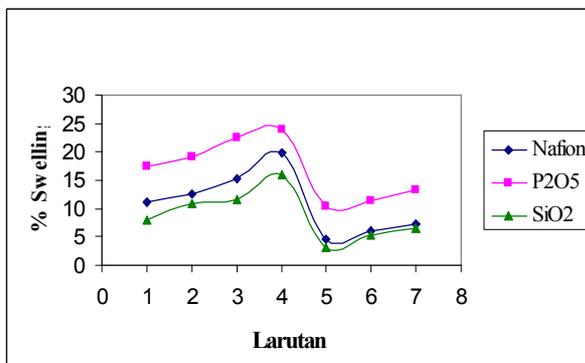
Dari hasil uji serap, diketahui bahwa membran 3 mempunyai daya serap yang tinggi dari pada Nafion *blank* 1, namun pada membran dengan aditif SiO<sub>2</sub> terjadi penurunan persentase penyerapan air

karena  $\text{SiO}_2$  tidak mempunyai daya serap yang tinggi pada permukaan membran. Daya serap membran terhadap larutan semakin tinggi seiring dengan kenaikan konsentrasi  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Karena kemampuan serap  $\text{CH}_3\text{OH}$  maksimal adalah 30% untuk tidak mempengaruhi manufaktur *fuel cell* [3], dengan demikian pembesaran membran 1 sampai dengan membran 3 tidak berefek pada manufaktur. Bisa disimpulkan juga bahwa membran dengan partikel aditif mampu menyerap larutan lebih banyak dibandingkan dengan membran yang tidak termodifikasi tanpa harus mempengaruhi pembengkakan membran.

Dari Tabel 1, penambahan KCl sebagai elektrolit pendukung mengakibatkan daya serap larutan  $\text{CH}_3\text{OH}$  semakin menurun hingga 50%. Jadi dapat dikatakan bahwa untuk menurunkan daya *crossover*  $\text{CH}_3\text{OH}$  pada *fuel cell*, elektrolit pendukung seperti KCl dan NaCl dapat ditambahkan pada sisi bahan bakar.

**Tabel 1.** Persentase penyerapan membran pada perbandingan berat kondisi *wet* dan *dry*.

No	Larutan	Nafion-Blank	Nafion/ $\text{SiO}_2$	Nafion/ $\text{P}_2\text{O}_5$
1	Aquadest	11,1	8,0	17,4
2	1M $\text{CH}_3\text{OH}$	12,6	10,8	19,0
3	3M $\text{CH}_3\text{OH}$	15,1	11,5	22,5
4	10M $\text{CH}_3\text{OH}$	19,8	15,9	23,8
5	1M $\text{CH}_3\text{OH}+\text{KCl}$	4,5	3,2	10,3
6	3M $\text{CH}_3\text{OH}+\text{KCl}$	6,0	5,2	11,4
7	10M $\text{CH}_3\text{OH}+\text{KCl}$	7,3	6,5	13,4



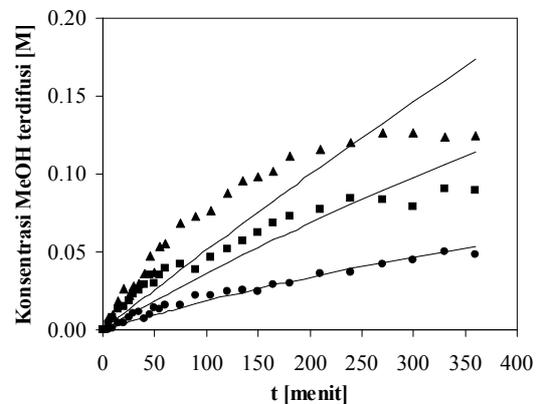
**Gambar 3.** Grafik penyerapan larutan metanol terhadap membran.

### Permeabilitas Membran Nafion

Permeabilitas atau permeabilitas membran pada *fuel cell* berkaitan dengan proses *crossover*. Terutama untuk pemakaian elektrolit padat polimer yang berbentuk membran dalam *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*, nilai tingginya permeabilitas membran menunjukkan tingginya *crossover*  $\text{CH}_3\text{OH}$  dalam *fuel cell*. Sehingga pada pemakaiannya dalam *fuel cell*, diharapkan membran tersebut mempunyai nilai difusi yang sekecil mungkin, agar  $\text{CH}_3\text{OH}$  tidak berpindah ke dalam elektroda yang lain dimana hal ini berakibat turunnya efisiensi *fuel cell*.

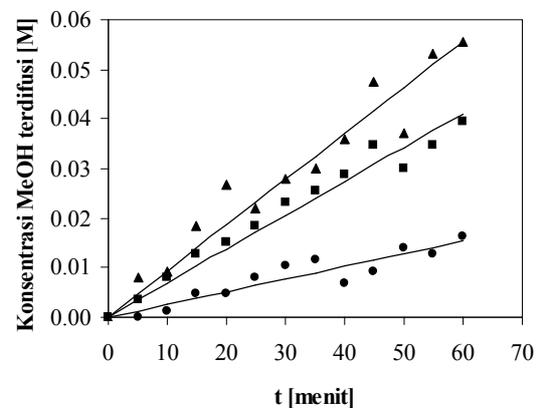
Pada Gambar 4 terlihat grafik antara waktu dan konsentrasi  $\text{CH}_3\text{OH}$  yang terdifusi. Untuk melihat pengaruh difusi  $\text{CH}_3\text{OH}$  dalam membran, selain perubahan konsentrasi masing-masing pelarut juga ditambahkan KCl guna melihat pengaruh elektrolit pendukung pada permeabilitas  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Gambar 4 menunjukkan bahwa kurva hasil perhitungan tidak terlalu sesuai dengan kondisi nyata dari percobaan terutama untuk larutan  $\text{CH}_3\text{OH}$  dengan konsentrasi tinggi dan pada rentang waktu percobaan yang lama. Hal ini terjadi karena pada saat perhitungan mengambil asumsi bahwa volume  $\text{CH}_3\text{OH}$  dan *aquadest* dalam *reservoir* nilainya tetap sesuai dengan volume awal dimana tidak terjadi perubahan volume saat proses difusi berlangsung.



**Gambar 4.** Perbandingan waktu dan konsentrasi metanol terdifusi terhadap Nafion dalam konsentrasi metanol (●) 1 M, (■) 3 M, (▲) 10 M masing-masing dengan ditambahkan 0,02 M KCl, serta garis lurus yang menunjukkan data teoritis.

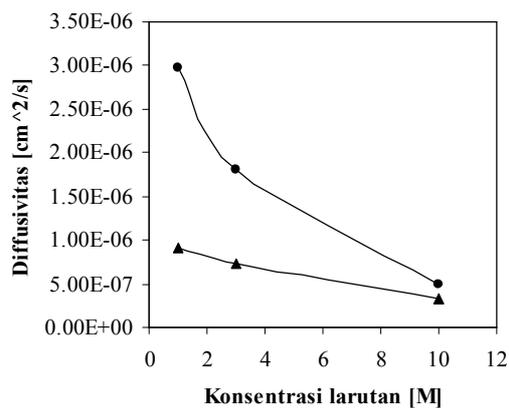
Karena pengukuran volume tidak dapat dilakukan setiap saat, maka hanya akan diambil data percobaan awal yaitu pada saat perubahan volume belum terlalu besar dan masih cukup signifikan untuk dijadikan dasar dalam mencari nilai difusivitas membran. Hubungan



**Gambar 5.** Perbandingan waktu (dalam kurun 1 jam) dan konsentrasi metanol terdifusi terhadap Nafion dalam konsentrasi metanol (●) 1 M, (■) 3 M, (▲) 10 M, masing-masing dengan ditambahkan 0,02 M KCl, serta garis lurus yang menunjukkan data teoritis.

antara CH<sub>3</sub>OH yang terdifusi melewati membran pada saat awal percobaan dalam rentang waktu 1 jam dapat dilihat pada Gambar 5.

Dari Gambar 5 dengan menggunakan persamaan difusivitas, didapat bahwa angka permeabilitas membran seperti pada Gambar 6. Terlihat bahwa dengan adanya penambahan KCl sebesar 0,02 M (2% dari konsentrasi larutan CH<sub>3</sub>OH) dalam 1 M CH<sub>3</sub>OH, akan mengurangi difusi CH<sub>3</sub>OH secara signifikan dibandingkan dengan non-KCl. Berdasarkan persamaan (1), rata-rata angka permeabilitas Nafion 117 dalam larutan berKCl adalah  $9,11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $7,27 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  dan  $3,29 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  pada konsentrasi CH<sub>3</sub>OH sebesar 1 M, 3 M dan 5 M. Perpindahan CH<sub>3</sub>OH pada membran dianalisis dengan mengetahui konsentrasi difusi CH<sub>3</sub>OH. Jadi semakin besar konsentrasi larutan CH<sub>3</sub>OH maka semakin kecil nilai difusivitasnya. Hal ini terjadi karena semakin pekat larutan maka jumlah molekul tiap satuan luas semakin besar sehingga energi aktivasi tumbukan juga semakin besar akibatnya molekul semakin sulit untuk menembus dinding membran. Selain itu penambahan larutan elektrolit pendukung pada CH<sub>3</sub>OH yaitu KCl dapat menurunkan permeabilitas membran sehingga dapat mengurangi *crossover* CH<sub>3</sub>OH.



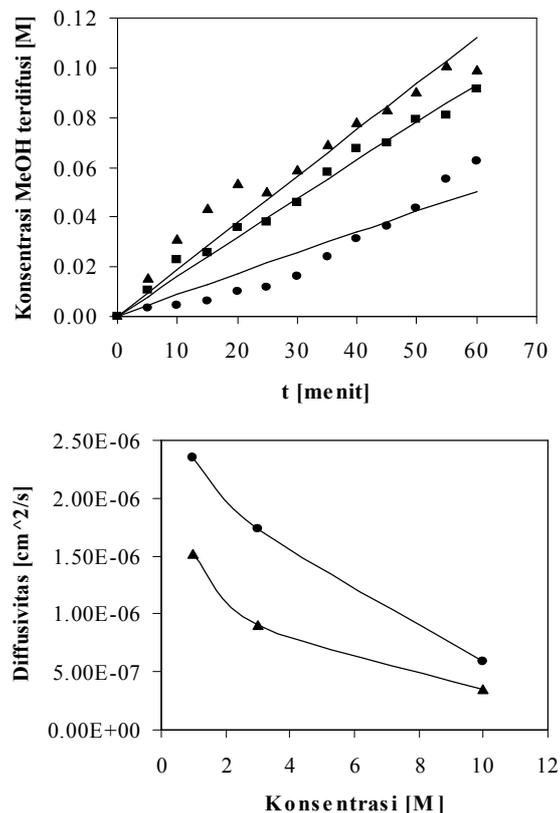
**Gambar 6.** Perbandingan konsentrasi dan nilai difusi Nafion 117 dalam larutan (●) CH<sub>3</sub>OH dan (▲) CH<sub>3</sub>OH/0,02 M KCl.

### Pengaruh Partikel Aditif pada Nafion Termodifikasi

Dari penelitian Arimura [15] telah diketahui bahwa Nafion yang dimodifikasi dengan penambahan partikel penyerap air, mampu meningkatkan konduktivitas ion yang naik hampir 2 kali lipat. Dari banyaknya kandungan air yang terserap dalam membran maka hal ini memudahkan transfer proton serta partikel tersebut memperbanyak bagian hidrofilik dalam struktur polimer. Namun hubungan antara partikel penyerap air dan permeabilitas membran belum mendapat perhatian, sehingga pada penelitian ini difokuskan untuk mengetahui hubungan antara permeabilitas membran dalam larutan CH<sub>3</sub>OH juga pengaruh elektrolit tambahan dengan tujuan pemakaian membran termodifikasi dalam

DMFC. Analisis permeabilitas membran termodifikasi 2 dan 3 dilakukan dengan metode yang sama seperti pada membran 1 diatas.

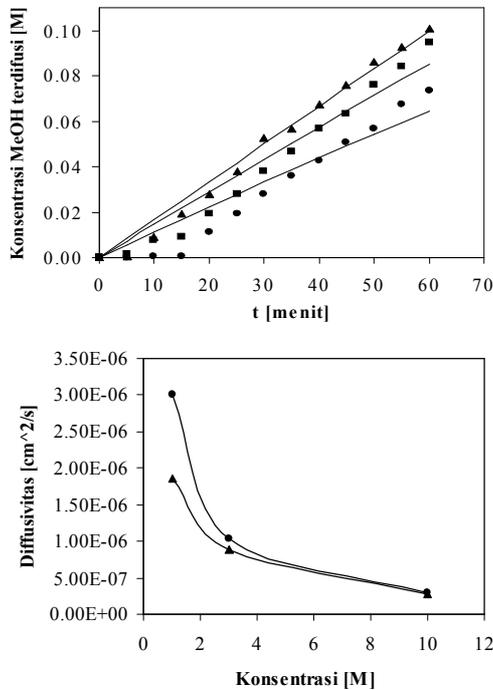
Pada Gambar 7, terdapat hasil grafik yang membandingkan antara waktu dan konsentrasi CH<sub>3</sub>OH terdifusi. Hasil permeabilitas membran 2 akan lebih rendah jika ada penambahan KCl pada larutan. Gambar 7 dan Gambar 8 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi CH<sub>3</sub>OH yang digunakan semakin kecil pula nilai permeabilitasnya. Hal ini terjadi karena semakin besar konsentrasi larutan CH<sub>3</sub>OH, populasi molekul CH<sub>3</sub>OH dalam membran semakin besar yang berakibat pada naiknya hambatan dalam membran. Karena hambatan berbanding terbalik dengan permeabilitas, kenaikan konsentrasi CH<sub>3</sub>OH menurunkan nilai permeabilitas pada membran. Penambahan KCl pada CH<sub>3</sub>OH juga dapat menurunkan permeabilitas pada konsentrasi CH<sub>3</sub>OH yang rendah, karena KCl merupakan elektrolit pendukung pada larutan CH<sub>3</sub>OH yang dapat menghambat perpindahan CH<sub>3</sub>OH melewati membran.



**Gambar 7.** (a) Perbandingan waktu (dalam kurun 1 jam) dan konsentrasi metanol terdifusi terhadap Nafion-SiO<sub>2</sub> 2 dalam konsentrasi metanol (●) 1 M, (■) 3 M, (▲) 10 M, masing-masing dengan ditambahkan 0,02 M KCl, serta garis lurus yang menunjukkan data teoritis. (b) Perbandingan konsentrasi dan nilai difusi Nafion-SiO<sub>2</sub> 2 dalam larutan (●) CH<sub>3</sub>OH dan (▲) CH<sub>3</sub>OH/0,02 M KCl.

Begitu juga dengan membran 3 yang mengandung additif P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pada Nafion yang mampu menekan difusivitas secara signifikan. Hal ini disebabkan

karena aditif  $P_2O_5$  mengubah struktur membran menjadi lebih selektif terhadap  $H^+$  dibandingkan dengan  $CH_3OH$ . Namun dari Gambar 8 dapat disimpulkan bahwa KCl tidak membawa pengaruh yang berarti untuk menekan permeabilitas dan hanya berpengaruh pada konsentrasi rendah.



**Gambar 8.** (a) Perbandingan waktu (dalam kurun 1 jam) dan konsentrasi metanol terdifusi terhadap Nafion- $P_2O_5$  3 dalam konsentrasi metanol (●) 1 M, (■) 3 M, (▲) 10 M, masing-masing dengan ditambahkan 0.02 M KCl, serta garis lurus yang menunjukkan data teoritis. (b) Perbandingan konsentrasi dan nilai difusi Nafion- $P_2O_5$  3 dalam larutan (●)  $CH_3OH$  dan (▲)  $CH_3OH/0,02$  M KCl.

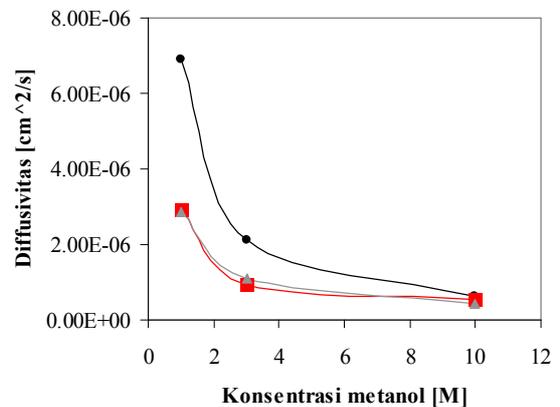
Tabel 2 menunjukkan data nilai difusivitas membran pada larutan  $CH_3OH$  dan  $CH_3OH/KCl$ . Dari tabel tersebut dapat diketahui perbandingan antara membran Nafion dan Nafion termodifikasi, dimana membran 3 yang mempunyai daya serap larutan tertinggi menunjukkan difusivitas yang lebih kecil dibandingkan dengan membran 1 dan membran 2. Hal ini menunjukkan bahwa pada saat membran dalam keadaan jenuh air, maka  $CH_3OH$  tidak akan terdifusi dengan baik. Sehingga dapat

**Tabel 2.** Difusivitas membran dalam berbagai larutan metanol ( $cm^2/s$ ).

No	Larutan	Nafion-Blank	Nafion/ $SiO_2$	Nafion/ $P_2O_5$
1	1MMeOH	6,920E-06	2,925E-06	2,848E-06
2	3MMeOH	2,122E-06	9,409E-07	1,095E-06
3	10MMeOH	6,329E-07	5,677E-07	4,482E-07
5	1MMeOH+KCl	1,962E-06	1,236E-06	1,513E-06
6	3MMeOH+KCl	1,256E-06	9,577E-07	9,651E-07
7	10MMeOH+KCl	5,153E-07	3,028E-07	4,455E-07

membawa pengaruh pada sulitnya transfer proton pada membran 3.

Dari tabel pada  $CH_3OH$  dengan konsentrasi 1 M dan 3 M dan yang diberi elektrolit pendukung, diperoleh data bahwa penambahan aditif penyerap air hanya berpengaruh secara signifikan pada kondisi tersebut. Secara jelas dari Gambar 9 (data No.1-3 pada Tabel 2), bisa dilihat bahwa difusi  $CH_3OH$  dari cell A (sisi larutan  $CH_3OH$ ) melewati membran Nafion 1 ke cell B (bagian *aquadest*) lebih besar dibanding jika melewati membran termodifikasi 2 dan membran termodifikasi 3. Dari hasil tersebut, adanya partikel penambah dapat menekan *crossover*  $CH_3OH$  sebesar satu *order*. Namun demikian pada konsentrasi  $CH_3OH$  yang tinggi (10 M) maka difusivitas membran tidak berubah. Diketahui bahwa transport  $CH_3OH$  tergantung dari banyaknya air dalam membran dikarenakan mempunyai *dipole moment* yang sama, namun dengan adanya partikel penyerap air tersebut maka  $CH_3OH$  *crossover* dapat ditekan.



**Gambar 9.** (a) Perbandingan difusivitas dan konsentrasi metanol pada membran Nafion- $P_2O_5$  3 dalam konsentrasi metanol (●)Nafion, (▲) Nafion- $SiO_2$ , (■) Nafion- $P_2O_5$ .

## KESIMPULAN

Penyerapan air dan  $CH_3OH$  pada membran yang telah dimodifikasi dengan  $SiO_2$  dan  $P_2O_5$ , menghasilkan penyerapan yang terbesar pada membran 3 ( $P_2O_5 > blank > SiO_2$ ). Pengaruh penambahan elektrolit dapat menurunkan penyerapan larutan  $CH_3OH$  pada keseluruhan membran. Didukung dengan analisis SEM, penambahan  $P_2O_5$  di dalam membran membuat porositas lebih tinggi.

Dari data permeabilitas membran dijelaskan bahwa dengan aditif hidrofilik tersebut juga mempengaruhi penurunan difusi  $CH_3OH$  atau *crossover* pada DMFC. Sehingga membran Nafion yang selama ini kurang tepat dipakai pada DMFC karena tingginya *crossover*  $CH_3OH$  [1], bisa diaplikasikan pada DMFC secara efisien pada konsentrasi larutan  $< 3$  M. Serta dengan cara penambahan larutan elektrolit pada bagian bahan bakar DMFC maka hal tersebut dengan mudah juga akan menurunkan *crossover*.

## DAFTARACUAN

- [1]. G. HOOGERS, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Chapter 1 (2003) 14
- [2]. J. LARMINIE, A. DICKS, *Fuel Cell System Explained*, John Wiley & Sons, Chapter 1 (2004) 10
- [3]. P. GENOVA-DIMITROVA, B. BARADIE, D. FOSCALLO, C. POINSIGNON, J.Y. SANCHEZ, *Journal of Membrane Science*, **185** (2001) 59
- [4]. C. MANEA, M. MULDER, *Desalination*, **147** (2002) 179
- [5]. J. KERRESA, W. ZHANGA, L. JÖRISSEN, V. GOGELB, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **5** (2002) 97
- [6]. R. MOHRA, V. KUDELAB, J. SCHAUERB, K. RICHAUA, *Desalination*, **147**(2002) 191
- [7]. ENIYA LISTIANI DEWI, H. NAKANO, K. OYAIZU, H. NISHIDE, E. TSUCHIDA, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A40**, (2003) 37
- [8]. ENIYA LISTIANI DEWI, K. OYAIZU, H. NISHIDE, E. TSUCHIDA, *J. Power Sources*, **115**, (2003) 149
- [9]. K. OYAIZU, H. NAKANO, J. NATORI, E. TSUCHIDA, *J. Electroanal. Chem.*, **489** (2001) 232
- [10]. C. F. CHU, F. C. ANSON, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8345
- [11]. P. HE, X. CHEN, *J. Electroanal. Chem.*, **256** (1988) 350
- [12]. M. SHI, F. C. ANSON, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 1301.
- [13]. J. WON, S. W. CHOI, Y. S. KANG, H. Y. HA, IN-H. OH, H. S. KIM, K. T. KIM, W. H. JO, *J. Membr. Sci.*, **214** (2003) 245
- [14]. X. REN, T. E. SPRINGER, S. GOTTESFELD, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 92
- [15]. T. ARIMURA, D. OSTROVSKII, T. OKADA, G. XIE, *Solid State Ionics*, **118** (1999) 1
- [16]. M. WATANABE, H. UCHIDA, M. EMORI, *J. Phys. Chem.*, **B 102**, (1998) 3129
- [17]. ENIYA LISTIANI DEWI, Polimer Elektrolit Membran dalam Teknologi Fuel Cell, *Proceeding Kolokium Hasil Litbang 2004 ESDM*, (2005) 1
- [18]. C.R. MARTIN, T.A. RHOADES, J.A. FERGUSON, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 1639
- [19]. ENIYA LISTIANI DEWI, The Effect of Moisture Absorbing Particles on Methanol Permeability of Modified Nafion Membrane in Fuel Cells, *Proceeding 3<sup>rd</sup> Regional Symposium on Membrane Science and Technology*, (2005) 1
- [20]. Mc.CABE, W.L., SMITH, J.C., and HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4 Ed., Mc.Graw Hill Book Company, Inc., New York (1989)