

## PENGARUH SILIKA PADA MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS POLIETER ETER KETON

Singgih Hartanto, Sri Handayani, Lin Marlina dan Latifah

Jurusan Teknik Kimia, FTI - ITI

Jl. Raya Puspiptek Serpong 15320, Tangerang

### ABSTRAK

#### PENGARUH SILIKA PADA MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS POLIETER ETER KETON.

Sel bahan bakar telah dikembangkan sebagai pengkonversi energi alternatif. Nafion adalah membran terflorinasi yang secara intensif telah digunakan pada *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Membran ini menunjukkan konduktivitas proton dan stabilitas kimia yang baik, tetapi permeabilitas metanolnya juga tinggi. Polieter eter keton yang tersulfonasi (sPEEK) dengan harga yang lebih rendah memiliki potensi untuk digunakan pada *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Polimer ini memiliki stabilitas kimia, mekanik dan termal yang baik. Penelitian bertujuan mengurangi permeabilitas metanol dari polimer sPEEK dengan memodifikasi polimer melalui penambahan  $\text{SiO}_2$ . Hasil menunjukkan penambahan 3%  $\text{SiO}_2$  ke dalam polimer dapat menaikkan konduktivitas dan menurunkan permeabilitas.

**Kata kunci** : Polieter eter keton,  $\text{SiO}_2$

### ABSTRACT

#### THE EFFECT OF $\text{SiO}_2$ ON ELECTROLYTE MEMBRAN BASE POLYETHER ETHER KETON.

The fuel cell has been developed as an alternative for energy conversion. Nafion, the fluorinated membrane has been intensively used for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). They show high proton conductivity and chemical stability, but the methanol permeability is too high. Sulfonated polyether ether ketone, with potentially lower cost used for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). This polymer have been chemical, mechanic and thermal stability. The main purpose of this work is to provide a general method for reducing the methanol permeability in proton conductive polymers by inorganic modification with  $\text{SiO}_2$  addition to the polymer. The result indicated that the addition of 3%  $\text{SiO}_2$  to the polymer can be to increasing conductivity and reduce the permeability.

**Key words** : Polieter eter keton,  $\text{SiO}_2$

### PENDAHULUAN

Ketergantungan manusia terhadap minyak bumi dan semakin berkurangnya cadangan minyak bumi telah mendorong manusia untuk menemukan bahan bakar alternatif. Sekarang telah berkembang bahan bakar gas, listrik, baterai, *fuel cell* dan biodisel. Sel Bahan bakar (*fuel cell*) adalah suatu piranti pembangkit yang menghasilkan listrik langsung melalui proses elektrokimia dengan gas Hidrogen ( $\text{H}_2$ ) sebagai bahan bakar dan Oksigen sebagai oksidator. Penggunaan *fuel cell* diharapkan dapat menekan ketergantungan masyarakat terhadap bahan bakar minyak dan akan mengurangi rusaknya lapisan atmosfer akibat emisi.

Prinsip kerja dari sel bahan bakar ini sangat mirip sekali dengan baterai (*accu*) di mana keduanya mempunyai komponen utama elektroda dan elektrolit. Perbedaannya terletak pada fungsinya, di mana pada sel bahan bakar selain berfungsi untuk menyimpan tenaga listrik, dapat pula difungsikan sebagai penghasil tenaga listrik saja. Tenaga pembangkit energi listrik

melalui penggunaan sel bahan bakar ini merupakan teknologi dengan biaya relatif murah, mempunyai resiko rendah, dapat dibuat dalam kapasitas kecil sampai besar, dengan efisiensi sistem yang tinggi serta tidak menimbulkan polusi. Dari segi lingkungan hidup pemanfaatan *fuel cell* di sektor transportasi akan mengurangi tingkat pencemaran udara di kota besar karena emisi buang sel bakar ini berupa uap air. Oleh karena itu *fuel cell* merupakan salah satu energi alternatif yang menjanjikan.

Saat ini jenis-jenis *fuel cell* dikenal dalam lima kategori, yaitu *Alkaline FuelCell (AFC)*, *Phosforic Acid Fuel cell (PAFC)*, *Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)*, *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*, *Solid Polymer Electrrolyte Fuel Cell (SPEFC)*. *SPEFC* berbahan hydrogen disebut *Polymer Electrolyt Membran Fuel Cell (PEMFC)* sedangkan yang berbahan metanol disebut *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* [1].

Membran merupakan salah satu komponen yang sangat penting yang digunakan pada *fuel cell*. Komponen ini berfungsi untuk memisahkan reaktan dan sebagai sarana transportasi ion hidrogen ( $H^+$ ) yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda. Karakteristik membran elektrolit untuk aplikasi *DMFC* adalah konduktivitas ionik yang besar, menghindari adanya permeabilitas metanol, kestabilan kimia dan mekanik.

Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi *PEMFC/DMFC* adalah membran yang terbuat dari fluoro-polimer dengan menambahkan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat, membran ini dikenal dengan nama Nafion. Kemampuan Nafion untuk penghantar proton sudah cukup efisien dengan konduktivitas sekitar 0,082 S/cm [Informasi produk DuPont™]. Namun permasalahan utama dari sistem *DMFC* ini adalah adanya permeabilitas metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang sulit dihindari. *Methanol crossover* tidak hanya menyebabkan sebagian kecil bahan bakar (metanol) yang digunakan hilang tetapi juga menyebabkan katoda tergenang yang berakibat laju reaksi di katoda menjadi lebih lambat yang berarti menurunkan kerja voltase sel secara keseluruhan.

Dalam rangka mengurangi *Methanol crossover* melalui membran, ada dua pendekatan yaitu modifikasi struktur membran konvensional (Nafion) atau pengembangan membran polimer elektrolit dengan modifikasi. Modifikasi Nafion dilakukan dengan menambahkan aditif anorganik seperti  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Zr_2O_3$  [2]

Salah satu polimer aromatik yang menarik perhatian sebagai membran elektrolit pada aplikasi *DMFC* adalah polieter eter keton (PEEK) karena selain dari karakteristik polimer tersebut yang bisa tahan untuk aplikasi *DMFC*, polimer tersebut juga cukup mudah dan sederhana dalam proses sulfonasinya yaitu menggunakan asam sulfat pekat. Proses sulfonasi dapat dikontrol oleh waktu atau suhu operasi [3-7].

Untuk dapat meningkatkan konduktivitas ionik dan menurunkan permeabilitas metanol perlu juga dilakukan modifikasi pada polieter eter keton yang sudah tersulfonasi (sPEEK) yaitu dengan menambahkan aditif anorganik  $SiO_2$ . Pada makalah ini, akan dipaparkan pengaruh  $SiO_2$  terhadap karakteristik membran polieter eter keton tersulfonasi. Karakteristik yang diukur adalah konduktivitas ionik, permeabilitas metanol, daya serap membran (*swelling*) terhadap air dan metanol, dan analisis kualitatif dengan *FTIR*.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

PEEK-450-P, Victrex.,  $SiO_2$  (Aerosil), asam sulfat pekat (Merck), *n-methyl-2-pyrrolidone*.

## Proses Sulfonasi PEEK

5 gram PEEK dilarutkan dengan 100 mL asam sulfat pekat (Merck, 95-98%) pada suhu 50 °C dan waktu 3 jam sambil diaduk kuat. Untuk mengakhiri reaksi, larutan polimer tersebut diendapkan dalam air dingin akan terbentuk polimer padat dan didiamkan semalaman. Polimer tersebut dipisahkan dari campurannya dan dicuci dengan *aquadest* secara berulang-ulang hingga pH netral, setelah itu dikeringkan dengan oven.

## Pembuatan Membran

Pembuatan membran dengan metode inversi fasa, yaitu PEEK yang telah tersulfonasi (sPEEK) dilarutkan dalam *n-methyl-2-pyrrolidone* sambil diaduk hingga larut kira-kira 3 jam kemudian tambahkan aditif dan diteruskan pengadukannya hingga waktu 6 jam. Setelah itu campuran tersebut didiamkan semalaman, dan diultrasonik selama 30 menit. Kemudian dilanjutkan dengan pencetakan membran menggunakan *doctor blade* pada pelat gelas. Membran yang sudah dicetak kemudian dikeringkan dengan oven.

Variasi konsentrasi  $SiO_2$  adalah 0%, 3%, 5%, 10% dan 15% dari berat polimer.

## Karakteristik Membran

### *Swelling* Air dan Metanol pada Membran

Sampel membran dikeringkan dalam oven, kemudian ditimbang, didapat berat kering membran ( $W_{kering}$ ). Kemudian sampel membran tersebut direndam dalam air (metanol 1 M) selama 24 jam pada suhu kamar. Kemudian sampel membran yang telah direndam air (metanol 1 M) ditimbang dan didapatkan berat basah membran ( $W_{basah}$ ).

*Swelling* air (metanol) pada membran dihitung menggunakan persamaan (1) [8] :

$$Swelling = \frac{W_{basah} - W_{kering}}{W_{kering}} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

### Konduktivitas Ionik

Pengukuran konduktivitas ionik pada membran menggunakan metode arus bolak-balik impedansi kompleks spektroskopi (*ac impedance complex spectroscopy* Solatron 1260. Skema alat sel konduktivitas dapat dilihat pada beberapa jurnal [9] :

$$\sigma = \frac{L}{R.W.d} \dots\dots\dots (2)$$

R adalah nilai impedansi yang diperoleh dari pada *ac impedance complex spectroscopy* Solatron 1260, pada frekuensi 1 Hz hingga 1 MHz dan voltase 20 mV.

### Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol diukur pada suhu kamar menggunakan metode difusi sel menggunakan persamaan (3). Membran diletakkan diantara dua sel (A dan B). Mula-mula sel A berisi larutan metanol 2 M ( $C_A$ ) sebagai sisi umpan, dan sel B berisi *aquadest* sebagai sisi *permeation*. Masing-masing sel diaduk selama 6 jam, kemudian larutan di sel B dianalisis konsentrasi metanolnya ( $C_B$ ). Sebelum diukur membran direndam dengan *aquadest* selama 5 jam. Konsentrasi metanol diukur berdasarkan densitas larutan.

Persamaan untuk menghitung permeabilitas metanol [9] adalah sebagai berikut:

$$DK = \frac{C_B}{C_A} \frac{V_B \cdot l}{(t - t_0)} \dots\dots\dots (3)$$

DK adalah permeabilitas metanol,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

### Struktur Membran Elektrolit

Analisis *FTIR* digunakan untuk melihat adanya gugus sulfonat didalam membran sPEEK yang diakibatkan karena proses sulfonasi. Spektrum *FTIR* diukur pada daerah bilangan gelombang  $400 \text{ cm}^{-1}$  sampai dengan  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Membran yang diukur pada makalah ini adalah membran dengan karakteristik yang sesuai untuk sistem *DMFC*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Swelling Air dan Metanol pada Membran

Uji *swelling* air untuk mengetahui seberapa besar air yang diserap membran karena air pada membran berfungsi sebagai media tranpor proton tetapi jika terlalu banyak dapat menyebabkan membran menjadi rapuh.

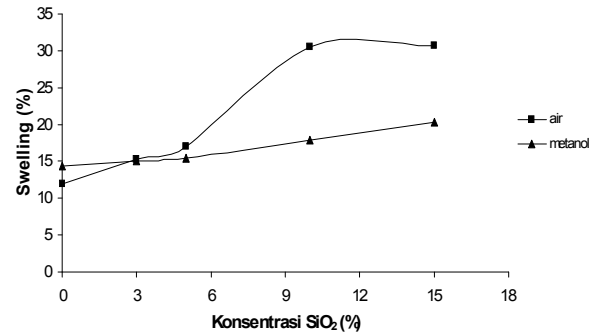
Hasil uji menunjukkan semakin besar jumlah aditif yang ditambahkan maka nilai *swelling* air juga akan meningkat. Hal ini sesuai dengan yang diharapkan pada membran untuk sistem *DMFC*, lihat Tabel 1.

**Tabel 1.** Hasil uji *swelling* dan permeabilitas terhadap konsentrasi  $\text{SiO}_2$ .

Aditif	Konsentrasi Aditif (%)	Konduktivitas Ionik (S/cm)	Permeabilitas Metanol ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Swelling Air (%)	Swelling Metanol (%)
$\text{SiO}_2$	0 %	0,035	$18 \cdot 10^{-8}$	12	14,3
	3 %	0,14	$11 \cdot 10^{-8}$	15,2	15
	5 %	0,08	$8 \cdot 10^{-8}$	16,9	15,4
	10 %	0,04	$6 \cdot 10^{-8}$	30,5	17,9
	15 %	0,03	$5 \cdot 10^{-8}$	30,7	20,3

Uji *swelling* metanol dilakukan untuk mengetahui daya serap membran terhadap metanol, yang erat kaitannya dengan *methanol crossover* pada sistem

*DMFC*. Semakin besar konsentrasi  $\text{SiO}_2$  maka *swelling* metanol bertambah. Hal ini dikarenakan metanol memiliki sifat yang mirip dengan air yang bersifat polar, sehingga dapat terserap juga oleh silika gel yang bersifat higroskopik dan mempunyai luas permukaan yang besar.



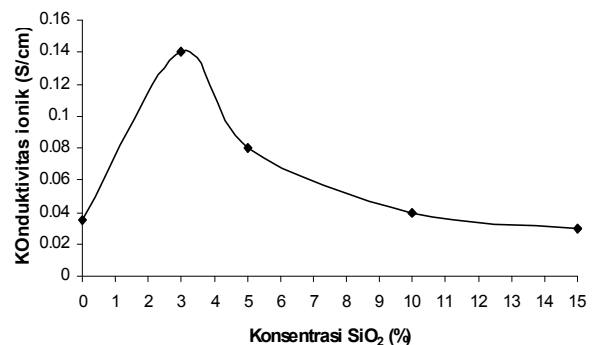
**Gambar 1.** Pengaruh konsentrasi aditif terhadap *swelling* air dan metanol.

### Konduktivitas Ionik

Konduktivitas ionik membran yang ditambahkan  $\text{SiO}_2$  lebih tinggi dibandingkan dengan membran tanpa  $\text{SiO}_2$  (0%). Konduktivitas ionik terbesar (0,14 S/cm) yaitu pada pemakaian  $\text{SiO}_2$  3% dari berat polimer, dan menurun setelah penambahan  $\text{SiO}_2$  diatas 3% (5% sampai dengan 15%).

Hal ini dikarenakan silika gel dapat menyerap air yang berfungsi sebagai media transport proton pada sulfonat sehingga konduktivitas ionik akan meningkat. Penambahan silika gel yang terlalu banyak dapat menyebabkan terjadinya pembentukan asam lemah yaitu asam silikat. dengan konsentrasi yang relatif cukup pekat sehingga ionisasi  $\text{H}^+$  semakin berkurang dan dapat menyebabkan konduktivitas ionik semakin kecil.

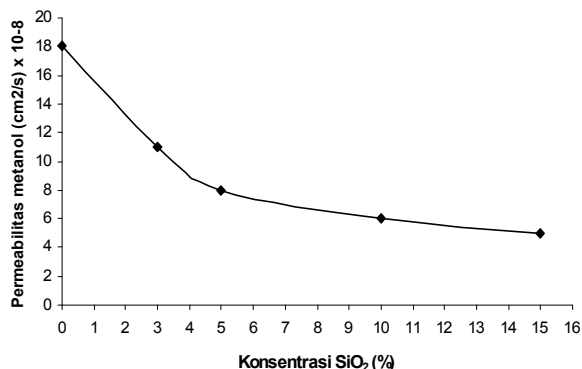
Selain itu dapat disebabkan karena tertutupnya gugus sulfonat dengan silika gel sehingga mengganggu peran sulfonat sebagai pengantar proton. Konduktivitas ionik dengan menggunakan aditif  $\text{SiO}_2$  3% menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan konduktivitas dari membran Nafion tanpa aditif maupun dengan aditif Tetraetil orto silikat [10].



**Gambar 2.** Pengaruh konsentrasi aditif  $\text{SiO}_2$  terhadap konduktivitas ionik.

## Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol erat hubungannya dengan *methanol crossover* pada sistem *DMFC*, dimana fenomena ini merupakan kelemahan dari sistem *DMFC* yaitu adanya *methanol crossover*.

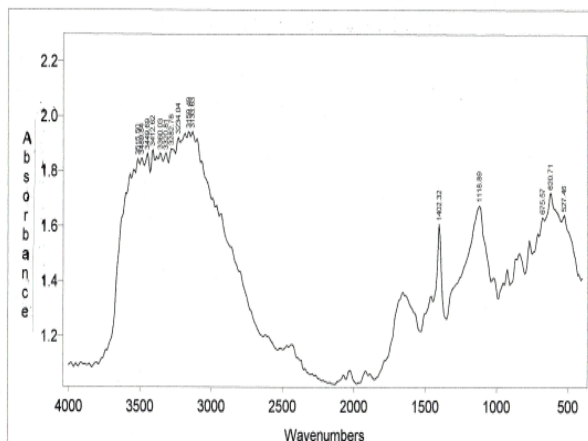


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi SiO<sub>2</sub> terhadap permeabilitas metanol.

Dari Gambar 3 terlihat bahwa penambahan silika gel dapat menurunkan permeabilitas metanol membran elektrolit Hal ini disebabkan silika dapat menyerap metanol kedalam permukaan membran sehingga sebagian besar metanol tidak melewati membran. Selain itu penambahan silika dapat menutup pori pada membran sehingga pindahnya metanol melalui membran sangat kecil. Fenomena tersebut menunjukkan bahwa metanol hanya terserap pada permukaan membran dan tidak menembus atau melewati membran.

## Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Gambar 4. menunjukkan kurva spektrum infra merah dari sPEEK + SiO<sub>2</sub> 3% yang menunjukkan puncak dari gugus sulfonat, yaitu pada bilangan gelombang 1118,89 cm<sup>-1</sup> dengan penyerapan sebesar 1,7. Hal ini sesuai dengan daerah bilangan gelombang yang ditunjukkan oleh literatur.



Gambar 4. Hasil analisis FTIR, sPEEK + SiO<sub>2</sub>

## KESIMPULAN

Konduktivitas dan permeabilitas membran polieter eter keton tersulfonasi -SiO<sub>2</sub> sangat erat hubungannya dengan sifat keasaman permukaan membran. Sifat tersebut dipengaruhi oleh sifat fisik air dan aditif yang diadsorpsi pada membran. Konduktivitas ionik maksimum yaitu 0,14 S/cm dan permeabilitasnya 11 x 10<sup>-8</sup> cm/s terjadi pada penambahan aditif SiO<sub>2</sub> 3% ke dalam membran. Nilai parameter ini lebih baik dari pada yang ditunjukkan oleh membran Nafion.

## DAFTARACUAN

- [1]. MANEA CARMEN and MARCEL MULDER, *Journal of Membrane Science*, **206** (2002) 443-253
- [2]. ARICO, A.S., *Journal Electrochemistry Communication*, **5** (2003) 862-866
- [3]. LEI LI, JUN ZHANG, YUXIN WANG, *J.Membr.Sci.*, **226** (2003) 159-167
- [4]. XING, P., ROBERTSON, G.P., GUIVER, M.D., MIKHALENKO, S.D., WANG, K., KALIAGUINE, S., *J. Membr. Sci.*, **229** (2004) 95-106
- [5]. OTHMAN, Organic/Inorganic Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *The 3<sup>rd</sup> Regional Symposium on Membrane Technology for Industry and Environmental Protection*, ITB, Bandung (2005)
- [6]. HANDAYANI, S., WIDODO W.P., ENIYAL, D., and ROEKMIJATI W.S., *Indonesian Journal of Materials Science*, **8**(2) (2006) 129-133
- [7]. CARMEN MANE, MARCEL MULDER. *Desalination*, (147), (2002) 179-182
- [8]. WOO J., S.Y.OH., Y.S.KANG and BUMSUK J., *J. Membr.Sci.*, **220** (2003) 31-45
- [9]. JUNG, D.H., *Journal of Power Sources*, **106** (2002) 173-177
- [10]. CARETTE, L, K.A. FRIEDRICH, and U.STIMMING, *Fuel Cell*, **1** (1) (2001) 5-39