

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI

Sri Handayani¹, Widodo Wahyu Purwanto², Eniya Listiani Dewi³
dan Roekmijati W. Soemanto²

¹Jurusan Teknik Kimia, FTI - ITI

Jl. Raya Puspiptek, Serpong 15320, Tangerang.

²Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, FT - UI

Kampus Baru UI, Depok 16424

³Pusat Pengkajian Teknologi Material - BPPT

Jl. M. H. Thamrin 8, Jakarta 10340

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI. Membran elektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar metanol langsung, *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* berfungsi untuk menghantarkan ion (proton) dan pembatas antara anoda dan katoda. Polieter-eter keton (PEEK) merupakan salah satu polimer aromatik yang dapat di aplikasikan pada *DMFC* karena selain dari karakteristiknya yang tahan terhadap lingkungan *DMFC* (metanol), polimer tersebut juga cukup mudah dalam proses sulfonasinya yaitu menggunakan asam sulfat pekat. Tujuan percobaan ini adalah mendapatkan kondisi proses sulfonasi PEEK (sPEEK) dengan memvariasikan suhu sulfonasi 40 °C, 45 °C, 50 °C, 60 °C dan 70 °C pada waktu yang tetap yaitu 3 jam. Hasil percobaan menunjukkan suhu sulfonasi yang optimal berada pada kondisi suhu 60 °C memberikan karakteristik membran adalah kapasitas penukar ion 2,1 meq/g polimer, derajat sulfonasi 77%, konduktivitas ionik 0,045 S/cm, permeabilitas metanol 4×10^{-7} cm²/s, *swelling* air membran 15%, *swelling* metanol membran 18% dan selektivitas relatif 3,9.

Kata kunci : *Direct Methanol Fuel Cell*, polieter-eter keton, sulfonasi, konduktivitas ionik

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROLITE MEMBRANE OF SULFONATION POLYETHER-ETHER KETON. Electrolyte membrane for application direct methanol fuel cell (DMFC) is function of ionic conductor and separator between anode and cathode. Poly(ether-ether ketone) is one of aromatic polymer which can be used to DMFC, because of its resistance to methanol and more simply in sulfonation process with concentrated sulfuric acid. The purposes of this experiment is to find the optimum condition of sulfonation process of PEEK (SPEEK) with temperature sulfonation variable 40, 45, 50, 60 and 70 °C at fixed time are three hours. The results showed that optimum of sulfonation temperature is 60 °C, and give the characteristic as : ion exchange capacity 2.1 meq/g polymer; sulfonation degree 77%; ionic conductivity 0.045 S/cm, methanol permeability 4×10^{-7} cm²/s, swelling water 15%, swelling methanol 18% and relative selectivity 3.9.

Key words : *Direct Methanol Fuel Cell*, Poly(ether ether ketone), sulfonation, ionic conductivity

PENDAHULUAN

Sel bahan bakar yang menarik perhatian pada saat ini adalah sel bahan bakar metanol langsung (*Direct Methanol Fuel Cell, DMFC*). Selain dapat dioperasikan pada suhu rendah, salah satu bahan bakarnya yaitu metanol merupakan sumber energi yang dapat diperbaharui.

Salah satu komponen yang penting dalam *DMFC* adalah membran elektrolit. Membran berfungsi sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H⁺) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi di anoda, selain

itu juga sebagai pembatas antara kedua elektroda tersebut. Permasalahan yang terjadi pada sistem *DMFC* diantaranya adalah adanya permeasi metanol melalui membran yang sulit dihindari, istilah ini sering disebut dengan *methanol cross-over*. Permeasi metanol ini dapat menyebabkan hilangnya sebagian kecil bahan bakar (metanol) yang digunakan tetapi juga menyebabkan laju reaksi di katoda menjadi lambat yang berarti menurunkan kinerja sel voltase secara keseluruhan.

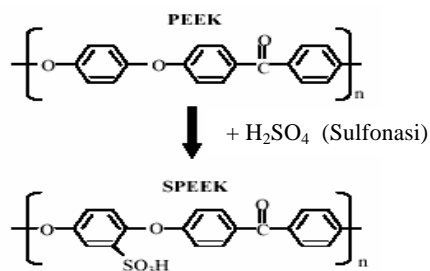
Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi *DMFC* adalah membran yang terbuat dari fluoro polimer dengan menambahkan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat, yang dikenal dengan nama dagang Nafion. Kemampuan Nafion untuk penghantar proton sudah cukup baik dengan konduktivitas sekitar 0,1 S/cm [Informasi produk DuPont™]. Namun permasalahan utama dari Nafion untuk pemakaian pada *DMFC* yaitu adanya permeasi metanol melalui membran yang sulit dihindari, untuk Nafion permeabilitas metanol $2,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [1]. Selain itu Nafion termasuk dalam polimer yang mahal sehingga penggunaan terhadap bahan ini menjadi kendala untuk mengkomersialkan *DMFC*.

Dalam rangka mengurangi permeasi metanol melalui membran, perlu mencari membran elektrolit pengganti Nafion. Beberapa hasil penelitian membran elektrolit alternatif yang telah dikembangkan pada berbagai polimer yaitu : polisulfon [2], polistiren [3], polieter-eter keton (PEEK) [4]. Polimer-polimer tersebut agar dapat berfungsi sebagai elektrolit, perlu ditambahkan gugus elektrolit antara lain sulfonat melalui proses yang disebut dengan sulfonasi.

Salah satu polimer yang menarik perhatian untuk aplikasi *DMFC* adalah PEEK karena selain dari karakteristik polimer tersebut yang bisa tahan untuk aplikasi *DMFC*, polimer tersebut juga cukup mudah dan sederhana dalam proses sulfonasi yaitu hanya menggunakan asam sulfat pekat [4-7].

Syarat dari membran elektrolit untuk aplikasi *DMFC* adalah kestabilan kimia, elektrokimia, mekanik, bersifat asam, konduktor proton yang baik, dapat mengadsorpsi air dan permeabilitas metanol sekecil mungkin. Transport proton dalam membran elektrolit ditentukan oleh gugus bermuatan negatif (biasanya sulfonat, SO_3H), semakin besar gugus sulfonatnya maka konduktivitasnya-pun akan semakin besar. Selain gugus sulfonatnya di dalam membran dibutuhkan juga air yang berfungsi untuk memfasilitasi transport proton, sehingga dapat meningkatkan konduktivitas proton.

PEEK adalah polimer hidrofobik, agar dapat digunakan sebagai membran elektrolit perlu ditambahkan gugus sulfonat melalui proses sulfonasi. Skema reaksi sulfonasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Sulfonasi PEEK

Memvariasikan suhu atau waktu reaksi sulfonasi akan menghasilkan derajat sulfonasi yang berbeda-beda. Proses sulfonasi dapat dilakukan pada suhu kamar hingga suhu 80 °C dengan waktu reaksi yang bervariasi [4-6]. Semakin besar derajat sulfonasi, umumnya kapasitas penukar ion, konduktivitas ionik, permeabilitas metanol dan *sweeling* air akan semakin besar, tetapi derajat sulfonasi yang besar juga akan menyebabkan polimer mudah larut dengan air panas [4].

Penelitian sebelumnya melakukan proses sulfonasi pada suhu kamar dengan memvariasikan waktu reaksi [4], sedangkan penelitian lain memvariasikan suhu sulfonasi dari 45 °C sampai dengan 75 °C pada waktu 3 jam [6]. Pada penelitian tersebut belum diketahui konduktivitas ioniknya sehingga belum tahu kondisi yang baik untuk sulfonasi. Penelitian yang akan kami lakukan adalah memvariasikan suhu sulfonasi dari 40 °C sampai dengan 70 °C selama 3 jam.

Sifat dari membran elektrolit yang bersifat hidrofilik yaitu jika konduktivitas ionik besar (derajat sulfonasi besar) maka permeabilitas metanol juga besar (sifat kepolarannya), Padahal membran elektrolit yang baik untuk aplikasi *DMFC* adalah konduktivitas ionik besar tetapi permeabilitas metanol sekecil mungkin. Oleh karena itu perlu parameter yang menghubungkan antara konduktivitas ionik dengan permeabilitas metanol yaitu selektivitas membran elektrolit, jika selektivitas besar maka membran tersebut adalah baik. Jika parameter selektivitas dibandingkan dengan membran komersial, seperti Nafion-117 maka parameter tersebut disebut selektivitas relatif.

Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran elektrolit yang dapat diaplikasikan ke dalam *DMFC* dan mempelajari pengaruh suhu sulfonasi terhadap karakteristik polimer hasil sulfonasi. Karakteristik yang diukur yaitu kapasitas penukar ion (KPI), derajat sulfonasi (DS), konduktivitas ionik, permeabilitas metanol, *sweeling* dari membran dan selektivitas relatif.

METODE PERCOBAAN

PEEK yang digunakan adalah PEEK-450-P, Victrex. 5 gram PEEK dilarutkan dalam 100 mL asam sulfat pekat (Merck, 95-98%), proses sulfonasi yang dilakukan dengan memvariasikan suhu sulfonasi 40 °C, 45 °C, 50 °C, 60 °C dan 70 °C pada waktu yang tetap yaitu 3 jam. Untuk mengakhiri reaksi, larutan polimer tersebut diendapkan dalam air dingin selama semalam, maka akan terbentuk polimer padat. Polimer tersebut dipisahkan dari campurannya dan dicuci dengan aquades secara berulang-ulang hingga pH netral, setelah itu dikeringkan dalam oven 70 °C selama 48 jam.

Pembuatan membran dengan metode inversi fasa, yaitu PEEK yang telah tersulfonasi (sPEEK) dilarutkan dengan *n-methyl-2-pyrrolidone* (komposisi 12,5 % sampai dengan 15 % berat larutan) sambil diaduk hingga larut, kemudian didiamkan semalaman, setelah itu

diultrasonik selama 15 menit, pencetakan membran menggunakan *doctor blade* ukuran 850 μm pada pelat gelas, kemudian dikeringkan dengan oven.

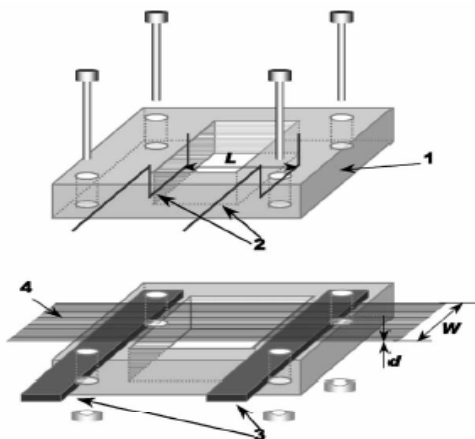
Derajat sulfonasi (DS) dihitung dari kapasitas penukar ion (KPI) dapat dilihat pada persamaan (2) dan persamaan (3). KPI adalah rasio jumlah ion hidrogen yang dapat ditukarkan per berat kering sampel. Pengukuran KPI menggunakan metode titrasi. Sampel membran direndam dalam larutan NaOH 0,01 N selama 3 hari, kemudian dititrasi dengan asam sulfat 0,01 N dan indikator *phenolphthalein* sampai titik akhir merah muda. Jumlah molar SO_3H yang ada dalam sampel SPEEK-H dapat ditetapkan dengan persamaan :

$$\text{meqSPEEK-H} = (NV)_{\text{NaOH}} - (NV)_{\text{H}_2\text{SO}_4} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{KPI} = \frac{\text{meqSPEEK-H}}{\text{bersampel}} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{DS} = \frac{288 \cdot (\text{KPI})}{1000 - 103 \cdot (\text{KPI})} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

Pengukuran konduktivitas ionik pada membran menggunakan metode arus bolak-balik impedansi kompleks spektroskopi (*ac impedance complex spectroscopy* Solatron 1260. Sebelum diuji, membran harus dalam keadaan terhidrasi penuh, Skema alat sel konduktivitas membran dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Sel konduktivitas *four-point-probe* [7]

Keterangan gambar :

1. Blok Teflon 3 cm x 3 cm x 1,4 cm
2. Kawat emas untuk dihubungkan ke solatron
3. Emas untuk suplai arus
4. Membran 4 cm x 1 cm

Perhitungan konduktivitas ionik yang diukur berdasarkan metode *four-point-probe* dapat dilihat pada persamaan (4) [7] :

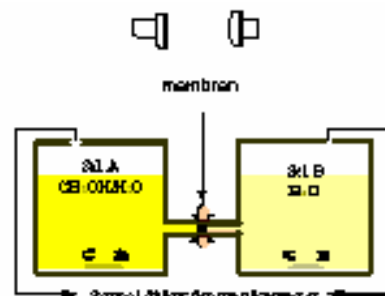
$$\sigma = \frac{L}{R \cdot W \cdot d} \dots\dots\dots (4)$$

R adalah nilai impedansi yang diperoleh dari pada *AC impedance complex spectroscopy* Solatron 1260, pada frekuensi 10Hz-1 MHz dan voltase 20 mV.

Permeabilitas metanol diukur pada suhu kamar menggunakan metode difusi sel, skema alat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 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 aquades sebagai sisi permeat. Masing-masing sel diaduk selama 6 jam, kemudian larutan di sel B dianalisis konsentrasi metanolnya (C_B). Konsentrasi metanol diukur berdasarkan densitas larutan. Persamaan untuk menghitung permeabilitas metanol [8] :

$$C_B = \frac{A \cdot DK}{V_B \cdot l} C_A (t - t_0) \dots\dots\dots (5)$$

DK adalah permeabilitas metanol, cm^2/s .



Gambar 3. Sel difusi

Sweeling air pada membran dihitung menggunakan persamaan (6) :

$$\text{sweeling} = \frac{W_{\text{basah}} - W_{\text{kering}}}{W_{\text{kering}}} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

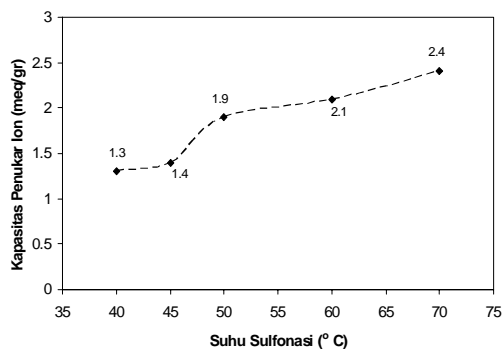
Selektivitas relatif adalah perbandingan selektivitas membran sPEEK dengan membran Nafion-117 (membran komersial). Selektivitas adalah perbandingan konduktivitas ionik dengan permeabilitas metanol.

HASIL DAN PEMBAHASAN

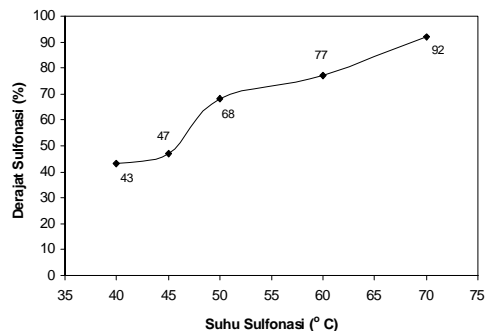
Pengaruh suhu sulfonasi terhadap kapasitas penukar ion (KPI) dapat dilihat pada Gambar 4, semakin besar suhu sulfonasi (40 $^{\circ}\text{C}$ hingga 70 $^{\circ}\text{C}$) maka kapasitas penukar ionnya semakin besar (1,3 meq/g sampai dengan 2,4 meq/g).

Kecenderungan yang sama terjadi pada pengaruh suhu sulfonasi terhadap derajat sulfonasi (DS) yaitu semakin besar suhu sulfonasi maka DS akan semakin besar (Gambar 5). Kapasitas penukar ion dan derajat sulfonasi yang semakin besar akan terdapat gugus sulfonat didalam polimer yang semakin banyak, gugus tersebut yang menyebabkan membran menjadi

bersifat hidrofilik. Gugus sulfonat yang besar memberikan media transport ion dalam hal ini proton menjadi lebih baik. Tetapi derajat sulfonasi melebihi dari 100 % (KPI > 2,56) akan bersifat mudah larut dengan air panas [4]. Berbeda dengan membran Nafion-117 yang mempunyai DS 100% dan KPI 0,9 meq/g polimer.

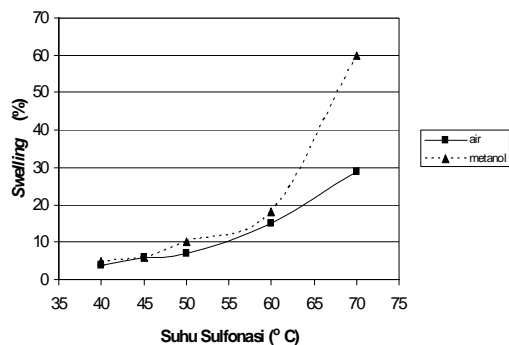


Gambar 4. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap kapasitas penukar ion



Gambar 5. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap derajat sulfonasi.

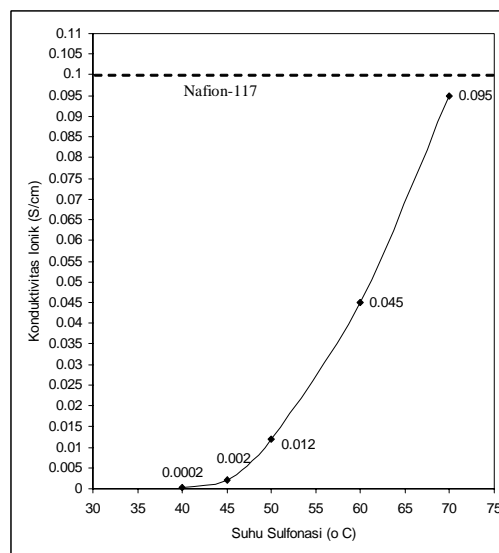
Uji *swelling* berfungsi untuk mengetahui banyaknya zat atau bahan yang terserap oleh membran. Uji *swelling* air sangat berhubungan dengan nilai konduktivitas ionik, semakin besar *swelling* maka konduktivitas ionik akan besar (Gambar 6 dan Gambar 7). Hal tersebut karena *swelling* air yang besar menyebabkan membran menyerap air besar sehingga memudahkan untuk tranport proton.



Gambar 6. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap *swelling* air dan metanol membran.

Mudahnya membran menyerap air dipengaruhi oleh gugus hidrofilik yaitu gugus sulfonat, jadi semakin besar suhu sulfonasi (DS semakin besar) maka membran tersebut jadi lebih mudah menyerap air.

Semakin tinggi suhu sulfonasi maka konduktivitas ionik akan semakin besar, kecenderungan tersebut dapat dilihat pada Gambar 7. Pada suhu sulfonasi 40 °C ternyata konduktivitas ionik sangat kecil sedangkan suhu sulfonasi 45 °C mempunyai konduktivitas ionik 10x lebih besar. Pada suhu sulfonasi 50 °C dan 60 °C konduktivitas ionik menjadi 0,012 S/cm dan 0,045 S/cm, nilai tersebut sudah cukup baik. Walaupun pada suhu sulfonasi 70 °C mempunyai nilai konduktivitas ionik yang besar (0,095 S/cm) yang hampir mendekati nilai konduktivitas Nafion-117 (0,1 S/cm) tetapi membran ini mempunyai nilai *swelling* metanol yang besar 60%. Hal tersebut kurang baik untuk pemakaian pada DMFC.



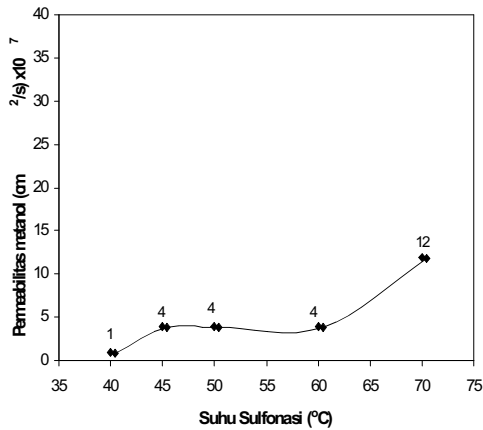
Gambar 7. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap konduktivitas ionik.

Pengaruh suhu sulfonasi terhadap permeabilitas metanol ditunjukkan dalam Gambar 8. Pada suhu sulfonasi 40 °C sampai dengan 60 °C, perbedaan nilai permeabilitas metanol tidak terlalu besar yaitu $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ hingga $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, sedangkan suhu sulfonasi 70 °C cukup besar yaitu $1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Jika dilihat dari pengaruh suhu sulfonasi terhadap *swelling* metanol, pada suhu 40 °C sampai dengan 60 °C nilai *swelling* metanol sekitar 5 % sampai dengan 18 % sedangkan pada suhu 70 °C nilai *swelling* metanol menjadi 60 %, hal tersebut mirip dengan nilai permeabilitas metanolnya ($1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) yang naik 10x lipat dibanding yang lainnya.

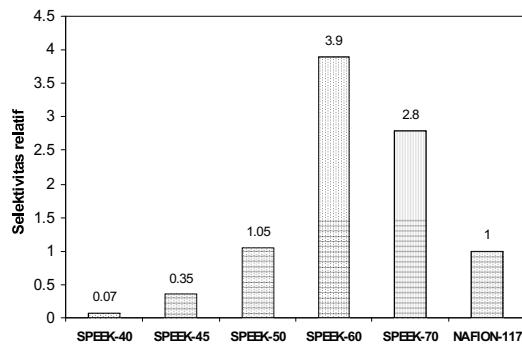
Perbandingan nilai permeabilitas metanol sPEEK dengan Nafion-117 ($3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) masih lebih kecil, baik pada suhu sulfonasi 40 °C hingga 70 °C. Untuk suhu sulfonasi 40 °C sampai dengan 60 °C nilai permeabilitas metanol masih lebih rendah 10x, tetapi pada suhu sulfonasi 70 °C lebih rendah hanya 3x dibanding dengan

Nafion-117. Rendahnya nilai permeabilitas metanol SPEEK dibanding dengan Nafion-117 disebabkan oleh struktur PEEK yang mempunyai rantai dasar aromatis bersifat lebih kaku dibanding dengan Nafion yang rantai dasarnya lurus mempunyai sifat lebih fleksibel. Rantai yang lebih kaku menyebabkan perpindahan air atau metanol menjadi lebih kecil. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap selektivitas relatif dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap permeabilitas metanol

Jenis membran SPEEK-40 berarti PEEK yang tersulfonasi pada suhu 40 °C. Selektivitas relatif dari SPEEK-40 hingga SPEEK-60, yang terbesar adalah SPEEK-60. Jika dibandingkan SPEEK-50, SPEEK-60 dan SPEEK-70 dengan Nafion 117 selektivitas relatifnya lebih tinggi. Tetapi pada SPEEK-70 kurang baik untuk aplikasi DMFC karena *swelling* metanol membran cukup besar. Oleh sebab itu SPEEK-50 dan SPEEK-60 dapat digunakan sebagai membran elektrolit untuk aplikasi DMFC.



Gambar 9. Pengaruh jenis membran selektivitas relatif

KESIMPULAN

Polieter-eter keton yang sudah tersulfonasi pada suhu 60 °C selama tiga jam memberikan selektivitas relatif 3,9. Walaupun konduktivitas lebih kecil dibanding dengan Nafion 117 tetapi permeabilitas metanol jauh lebih kecil, sehingga membran elektrolit PEEK berpotensi untuk dapat diaplikasikan dalam DMFC.

DAFTAR ACUAN

- [1]. WON J., S. W. CHOI, Y. S. KANG, H. Y. HA, IN-H. OH, H. S. KIM, K. T. KIM and W. H. JO, *J. Membr. Sci.*, **214** (2003) 245-257
- [2]. GENOVA, D.P. and BARADIE, B., *J. Membr. Sci.*, **185** (2001) 59-71
- [3]. CARRETTE, L., FRIEDRICH, K.A. and STIMMING, U., *Fuel Cells*, **1** (2001) 5-39
- [4]. XING, P., ROBERTSON, G.P., GUIVER, M.D., MIKHALENKO, S.D., WANG and K., KALIAGUINE, S., *J. Membr. Sci.*, **229** (2004) 95-106
- [5]. ROBERTSON, G.P., *J. Membr. Sci.*, **219** (2003) 113-121. [8]. BAIRD, D.G., Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : Opportunities for Polymers and Composites, *Plastic Engineering*, (2004)
- [6]. OTHMAN, M.H.D., S.L. HO, A. MUSTAFA and A.F. ISMAIL, Organic/Inorganic Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Application, *The 3rd Regional Symposium on membrane Technology for Industry and Environmental Protection, ITB-Bandung*, (2005)
- [7]. MANEA, C. and MULDER, M., *Desalination*, **147** (2002) 179-182
- [8]. BAIRD, D.G., Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : Opportunities for Polymers and Composites, *Plastic Engineering*, (2004)
- [9]. WOO Y., S. Y. OH, Y. S. KANG and BUMSUK J., *J. Membr. Sci.*, **220** (2003) 31-45