

Blending Polisulfon Dengan Poli Eter-eter Keton Tersulfonasi Untuk Sel Bahan Bakar Metanol Langsung

Sri Handayani^{1,2}, Widodo Wahyu Purwanto¹, Eniya Listiani Dewi³,
Singgih H², Roekmijati W. Soemantojo¹

¹Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

Kampus Baru UI, Depok 16424, telp. 021-7863156

²Jurusan Teknik Kimia - FTI - Institut Teknologi Indonesia. Jl. Raya Puspiptek Serpong, Tangerang
15320. Telp.: 021-7561092, email: sri_anny@yahoo.com

³Staf Peneliti Pusat Pengkajian Teknologi Material - BPPT.

Jl. M.H. Thamrin 8 Jakarta 10340 – Gedung BPPT - Gd. II, Lt. 22.

Abstrak

Pemakaian membran polimer elektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar hidrogen sering tidak sesuai untuk aplikasi sel bahan bakar metanol langsung (*Direct methanol fuel cell / DMFC*). Oleh karena itu banyak dilakukan penelitian pengembangan material baru. Agar sesuai untuk aplikasi DMFC perlu perkiraan awal dengan melakukan pengukuran seperti swelling air dan metanol, kapasitas penukar ion, tahanan listrik dan permeabilitas metanol yang memberikan informasi sifat-sifat dari transport proton dari material. Polisulfon (PSf) dan Poli eter-eter keton (PEEK) merupakan polimer aromatik yang menarik karena mempunyai sifat terhadap ketahanan kimia, kestabilan mekanik dan kestabilan panas. Untuk dibentuk menjadi polimer elektrolit PEEK perlu diberikan gugus sulfonat melalui proses sulfonasi menggunakan asam sulfat pekat. Tujuan blending PSf dengan PEEK yang sudah tersulfonasi (SPEEK) adalah menurunkan permeabilitas metanol. Telah dilakukan karakteristik morfologi dan gugus dari membran yang menunjukkan bahwa membran hasil blending tidak berpori (dengan SEM). Hasil analisa menunjukkan bahwa penambahan PSf yang terbaik adalah 10% menghasilkan membran dengan kapasitas penukar ion 1,9 meq/g polimer, konduktivitas ionik 0,0017 S/cm, permeabilitas metanol $6,4 \cdot 10^{-8}$ cm²/s (mengalami penurunan 6x jika tidak ditambahkan PSf), swelling air 18%, swelling metanol 17%.

Kata kunci : Polieter-eter keton, polisulfon, blending dan direct methanol fuel cell.

Abstract

Application of polymer electrolyte membrane for hydrogen fuel cell is frequently not suitable for DMFC. Therefore, many researches are developing new materials. In order to select for DMFC applications, it is needed to make initial prediction by conducting analysis such as water and methanol swelling, ion exchange capacity, ionic conductivity and methanol permeability. Polysulfone (PSf) and Polyether-ether ketone (PEEK) are interesting aromatics polymers which are mechanically and thermally stable. To form electrolyte polymer, sulfonic acid group should be added to PEEK by sulfonation with concentrate sulfuric acid. The objective of blending sulfonated polyether-ether ketone (SPEEK) with PSf is to decrease methanol permeability. The morphology of surface membrane (cross-section) was studied by SEM analysis. Experiment results showed that blending of PSf and SPEEK produced a non porous membrane. Adding 10% of PSf produced the best membrane with ion exchange capacity of 1.9 meq/g polymer, ionic conductivity 0.0017 S/cm and methanol permeability $6.4 \cdot 10^{-8}$ cm²/s, water swelling 18% and methanol swelling 17%.

Keywords : Polyether-ether ketone, polysulfone, blending and direct methanol fuel cell.

1. Latar Belakang Permasalahan

Solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC) merupakan salah satu jenis *fuel*

cell (FC) yang merupakan sumber energi alternatif pengganti bahan bakar fosil. SPEFC dibagi dua; jika umpan bahan bakarnya gas hidrogen biasa disebut *proton*

exchange membran fuel cell (PEMFC) sedangkan jika bahan bakar metanol disebut *direct methanol fuel cell* (DMFC).

Salah satu komponen yang penting dalam SPEFC adalah membran. Membran berfungsi sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H^+) yang dihasilkan dari reaksi oksidasi di anoda, dan juga sebagai pembatas antara kedua elektroda tersebut.

Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi SPEFC adalah membran elektrolit komersial Nafion yang terbuat dari fluoro polimer dengan menambahkan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat. Kemampuan Nafion sebagai penghantar proton sudah cukup baik dengan konduktivitas 0,083 S/cm [1]. Pemakaian Nafion untuk aplikasi PEMFC sudah sangat baik, tetapi jika diaplikasikan pada DMFC akan mengalami penurunan kinerja FC karena terjadinya *methanol cross-over*. Permeasi metanol ini dapat menyebabkan hilangnya sebagian kecil bahan bakar (metanol) yang digunakan dan menyebabkan laju reaksi di katoda menjadi lambat yang berarti menurunkan kinerja voltase sel secara keseluruhan. Oleh sebab itu karakteristik utama pada membran elektrolit untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas ionik yang besar dan permeabilitas metanol sekecil mungkin.

Kekurangan dari Nafion untuk aplikasi DMFC selain permeabilitas metanol yang besar, juga harganya yang mahal sehingga penggunaan bahan ini menjadi kendala dalam mengkomersialkan DMFC. Dalam rangka mengurangi permeasi metanol melalui membran, salah satu alternatifnya adalah pengembangan material baru diantaranya adalah polimer aromatik. Beberapa hasil penelitian membran elektrolit alternatif yang telah dikembangkan pada berbagai polimer/kopolimer yaitu: *poly (arylene ether sulfone)* [2], *polysulfone* [3], *poly (benzimidazole)* [4], *polyether-etherketone* [5]. Salah satu polimer yang menarik perhatian untuk aplikasi DMFC adalah *polyether-etherketone* (PEEK) karena selain dari karakteristik polimer tersebut

yang bisa tahan untuk aplikasi DMFC, polimer tersebut juga cukup mudah dan sederhana dalam proses sulfonasi yaitu menggunakan asam sulfat pekat [6]-[7].

Membran komposit organik-organik dapat juga dikembangkan sebagai *polymer blend*. *Polymer blend* yang telah dikembangkan antara lain SPSf/PBI [8], SPEEK/PBI[8]-[9], SPSf/PES, sPEEK/PES [5] dan lain-lain. Hasil dari *polymer blend* akan menurunkan permeabilitas metanol dan meningkatkan kekuatan mekanik.

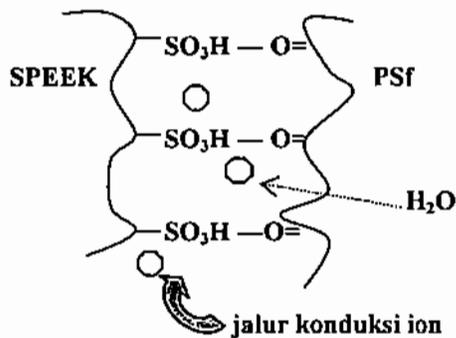
Penelitian ini bertujuan untuk menentukan komposisi blending (campuran) yang baik dari *polyether-etherketone* yang tersulfonasi dengan *polysulfone*. Karakteristik yang diukur yaitu kapasitas penukar ion (KPI), daya pengembangan (*swelling*), permeabilitas metanol dan konduktivitas ionik membran.

2. Dasar Teori

Penelitian *membrane blend* yang dilakukan oleh Manea [5], Weiss [10], Hasiotis [9] bermaksud untuk menurunkan permeabilitas metanol dan menjaga konduktivitas proton tidak turun (tetap).

Mekanisme (ilustrasi) *membrane blend* polieter-eter keton tersulfonasi dengan polisulfon (SPEEK/PSf) dapat dijelaskan sebagai berikut : "Hipotesa morfologi *blend* dengan kinerja PEM adalah dengan mengembangkan jalur konduksi ion sepanjang antarmuka dalam polimer dua-fasa oleh interaksi asam (polimer SPEEK) dengan basa (PSf), yang menghasilkan daerah antarmuka (Gambar 1). Daerah antar muka ini diharapkan memberikan ruangan konduksi transport ion yang baik, sementara komponen-komponen dari campuran (*blend*) dipilih untuk menjaga sifat-sifat lain yang diperlukan seperti stabilitas panas pada suhu tinggi dan kekuatan mekanik. Dengan mengontrol pengembangan struktur dua-fasa, mungkin akan mendapat hambatan di daerah antarmuka melalui membran. Dalam hal ini, pola untuk jalur konduksi sudah ada dalam membran kering dan hidrasi hanya diperlukan untuk menaikkan

mobilitas ion dan tidak menciptakan jalur konduksi ion yang kontinu seperti yang dibutuhkan dalam membran ionomer konvensional”.



Gambar 1.

Skema Antarfasa Dalam Campuran SPEEK/PSf

3. Metoda

Bahan. PEEK yang digunakan adalah PEEK-450-P, Victrex. Polysulfone, Aldrich (Mw 22000), asam sulfat pekat (Merck, 95-98%), *n-methyl-2-pyrrolidone* (Aldrich).

Analisis

Morfologi membran

Struktur morfologi membran menggunakan *scanning electron microscope* (Philips SEM XL 30), beroperasi pada 20 kV. Preparasi spesimen membran dengan merendam larutan nitrogen kemudian dipatahkan untuk menghasilkan penampang melintang (*cross-section*) membran. Patahan tersebut dicat dengan emas untuk dapat dilihat pada SEM.

Struktur membran

Struktur membran menggunakan analisa *Fourier-Transform Infra Red* (FTIR). Analisa FTIR dilakukan untuk memperoleh data kualitatif dengan mendeteksi gugus fungsi hasil sulfonasi dan penambahan aditif (PSf) yang ada dalam membran.

Kapasitas Penukar Ion

Perhitungan kapasitas penukar ion (KPI) dapat dilihat pada persamaan (1) dan (2). KPI adalah rasio jumlah ion hidrogen yang dapat ditukarkan (dari gugus SO_3H) 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 dengan indikator *phenolphthalein* sampai titik akhir merah muda.

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

$$\text{KPI} = \frac{\text{meqSPEEK} - H}{\text{beratsampel}} \quad (2)$$

Swelling air dan metanol pada membran

Sampel membran dikeringkan dalam oven sehingga didapat berat kering membran (w_{kering}). Sampel membran kering direndam dalam air (untuk *swelling* air) atau dalam metanol 1 M (untuk *swelling* metanol) selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah air dihilangkan dari sampel (diseka dengan tissue) kemudian ditimbang dan didapatkan berat basah membran (w_{basah}). *Swelling* air atau metanol pada membran dihitung menggunakan persamaan (3) :

$$\text{swelling} = \frac{w_{\text{basah}} - w_{\text{kering}}}{w_{\text{kering}}} \times 100\% \quad (3)$$

Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol diukur pada suhu kamar menggunakan metode difusi sel. Prosedur pengukuran dan skema alat dapat dilihat referensi [11].

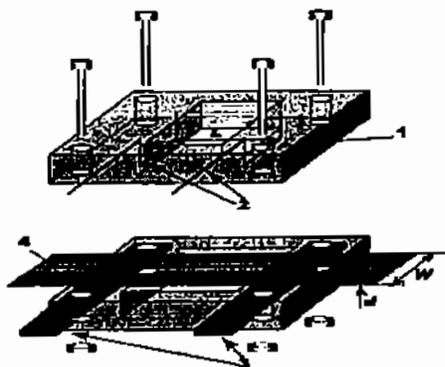
Konduktivitas ionik

Pengukuran konduktivitas ionik pada membran menggunakan metode spektroskopi arus bolak-balik impedansi kompleks (*ac impedance complex spectroscopy*) Solatron 1260. Sebelum diuji, membran harus dalam keadaan terhidrasi penuh, Skema alat sel konduktivitas membran dapat dilihat pada Gambar 3. Perhitungan konduktivitas ionik yang diukur berdasarkan metode *four-point-probe* dapat dilihat pada persamaan (4) [12] :

$$\sigma = \frac{L}{R.W.d} \quad (4)$$

L , W dan d adalah jarak antar elektroda, lebar membran dan tebal membran. R adalah nilai impedansi yang diperoleh dari *ac impedance complex spectroscopy*

Solatron 1260, pada frekuensi 1 Hz – 1 MHz dan voltase 20 mV.



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

Gambar 3.

Sel Konduktivitas *Four-Point-Probe* [12]

Percobaan

- Sulfonasi PEEK

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

- Preparasi membran *polymer blend*

Pembuatan membran dengan metode inversi fasa, yaitu PSf dicampur dengan SPEEK (komposisi 0%, 10%, 20% 30% dan 50%) dilarutkan dalam *n-methyl-2-pyrrolidone* 20 % berat sambil diaduk hingga larut selama 6 jam, kemudian diultrasonik selama 30 menit. Pencetakan membran menggunakan *doctor blade* ukuran 850 µm pada pelat gelas, kemudian dikeringkan dengan oven. Tebal membran yang dihasilkan sekitar 40µm.

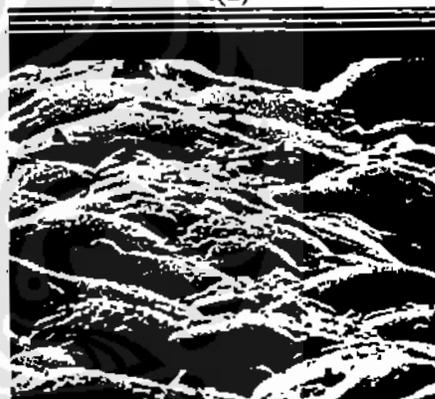
4. Hasil dan Pembahasan

Morfologi membran SPEEK dan membran PSf/SPEEK ditunjukkan pada

Gambar 4. Gambar tersebut menunjukkan bahwa membran SPEEK merupakan membran tidak berpori (Gambar 4(a)), begitu juga dengan membran blending PSf/SPEEK, walaupun bentuk membrannya kurang kompatibel, seperti ditunjukkan pada Gambar 4(b).



4(a)



4(b)

Gambar 4.

Morfologi Membran SPEEK (a) dan Blending PSf/SPEEK (b)

Hasil analisa struktur membran SPEEK dan membran blending PSf/SPEEK dapat dilihat pada Gambar 5, Tabel 1 dan Tabel 2.

Pengaruh komposisi blend PSf/SPEEK terhadap kapasitas penukar ion dapat dilihat pada Gambar 6. Dari Gambar terlihat bahwa semakin besar kadar PSf (semakin kecil kadar SPEEK) maka semakin menurun kapasitas penukar ionnya. Komposisi PSf 0% artinya SPEEK adalah 100% yang mana gugus sulfonat (SO_3H) pada SPEEK semakin besar, maka jumlah ion H^+ dalam gugus sulfonat yang

dapat dipertukarkan akan semakin besar sehingga kapasitas penukar ion yang didapat akan semakin besar pula. Polisulfon tidak mengandung gugus sulfonat, oleh karena itu PSf bersifat hidrofobik. Blending PSf 0%-50% dengan SPEEK memberikan kapasitas penukar ion 2,12 -1,6 meq/g polimer yang berarti gugus sulfonat didalam polimer semakin kecil. Gugus sulfonat yang besar memberikan media transport ion dalam hal ini proton menjadi lebih baik.

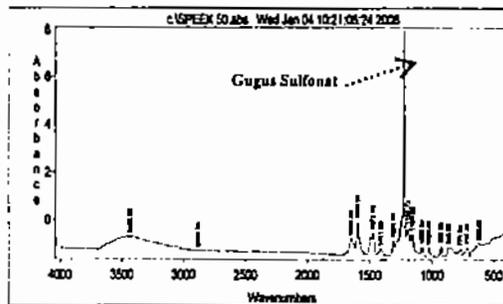
Tabel 1.
Analisa FTIR Pada Membran SPEEK

No.	Gugus	Bilangan Gelombang
1.	Sulfonat	1226 cm^{-1}
2.	Vibrasi OH	3458 cm^{-1}
3.	Vibrasi sulfur oksigen simetris, O = S = O	1079 cm^{-1}
4.	Asam sulfonat	1025 cm^{-1}
5.	Aromatik eter	1190 cm^{-1}
6.	Ikatan -CH aromatis	2884 cm^{-1}
7.	Karbonil atau keton aromatis	1650 cm^{-1}
8.	Substitusi para-benzen	1411 cm^{-1}

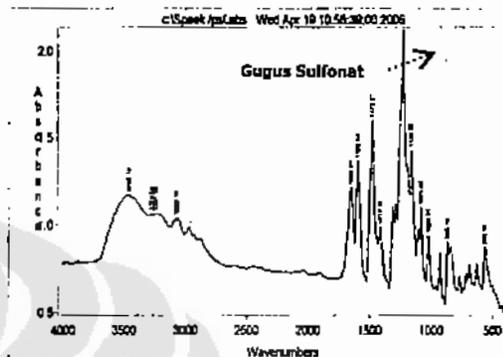
Tabel 2.
Analisa FTIR pada Membran PSf/SPEEK

No.	Gugus	Bilangan Gelombang
1.	Sulfonat	1226 cm^{-1}
2.	Vibrasi OH	3434 cm^{-1}
3.	Vibrasi sulfur oksigen simetris, O = S = O	1080 cm^{-1}
4.	Asam sulfonat	1022 cm^{-1}
5.	Aromatik eter	1190 cm^{-1}
7.	Karbonil atau keton aromatis	1648 cm^{-1}
8.	Substitusi para-benzen	1412 cm^{-1}

Pengaruh komposisi PSf terhadap *swelling* air dan metanol pada membran dapat dilihat pada Gambar 7. Komposisi PSf yang semakin besar berarti kandungan gugus sulfonatnya akan semakin kecil, menyebabkan membran bersifat kurang hidrofilik (kurang menyerap air). Semakin besar komposisi SPEEK maka semakin besar *swelling* air, pengaruh tersebut juga sama terhadap *swelling* metanol.

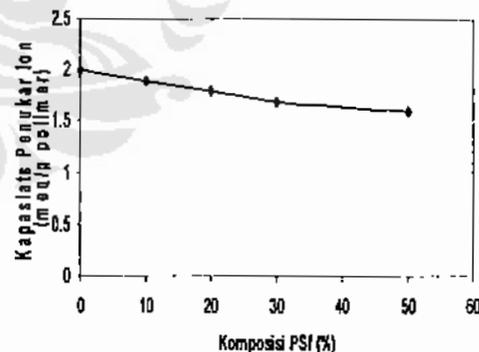


(a)



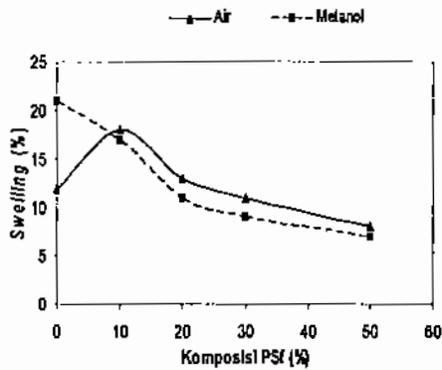
(b)

Gambar 5.
Kurva Spektrum Infra Merah Dari Membran SPEEK (a) dan Membran PSf/SPEEK (b)



Gambar 6.
Nilai Kapasitas Penukar ion Terhadap Komposisi PSf Dari Blending PSf/ SPEEK

Penambahan polisulfon yang bersifat hidrofobik menyebabkan menurunnya *swelling* air maupun *swelling* metanol. Penurunan *swelling* metanol akan menyebabkan menurunnya permeabilitas metanol sedangkan menurunnya *swelling* air maka media transport untuk proton jadi berkurang sehingga dapat menyebabkan menurunnya konduktivitas ionik (proton).



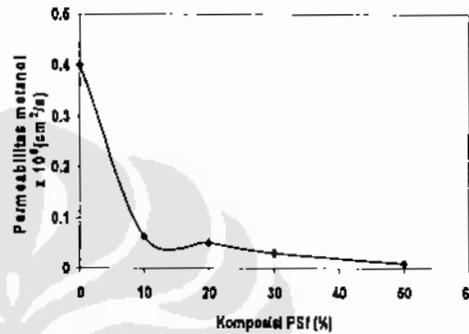
Gambar 7.

Nilai *Swelling* Air dan Metanol Pada Membran Terhadap Komposisi PSf Dari Blending PSf/SPEEK

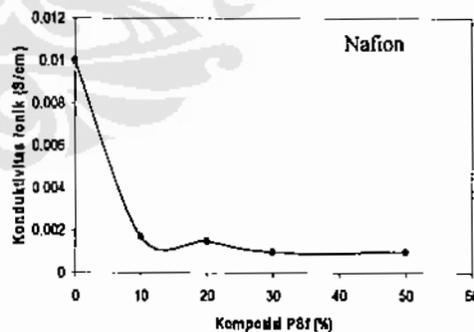
Pengaruh komposisi PSf terhadap permeabilitas metanol membran dapat dilihat pada Gambar 8. Semakin besar komposisi PSf maka permeabilitas metanol semakin kecil. Ternyata penambahan polisulfon akan menurunkan permeabilitas metanolnya. Hal tersebut karena polisulfon bersifat hidrofobik menyebabkan permeabilitas metanol semakin kecil. Sedangkan pada Nafion-117, permeabilitas metanol yang diukur pada kondisi yang sama adalah $3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nilai tersebut jauh lebih besar (55x) dibanding dengan hasil blending PSf/SPEEK. Perbedaan yang besar dari permeabilitas metanol membran PSf/SPEEK dengan membran Nafion-117 disebabkan oleh struktur membrannya. Pada SPEEK dan PSf yang mempunyai rantai dasar aromatis mengakibatkan bersifat lebih kaku dibanding dengan Nafion yang rantai dasarnya lurus dimana bersifat lebih fleksibel. Rantai yang lebih kaku menyebabkan perpindahan metanol menjadi lebih kecil. Permeabilitas metanol berhubungan dengan *methanol crossover* yang biasa terjadi dalam DMFC, jika *methanol crossover* dapat dikurangi maka diharapkan akan menaikkan kinerja bagi DMFC.

Pengaruh komposisi PSf terhadap konduktivitas ionik membran dapat dilihat pada Gambar 9. Pada komposisi PSf 0%, konduktivitas ioniknya adalah 0,01 S/cm, sedangkan setelah penambahan polisulfon

10% saja sudah menurunkan konduktivitas ionik menjadi 0,0017 S/cm. Dan penambahan PSf 30% dan 50% menghasilkan konduktivitas ionik sekitar 0,001 S/cm. Hal tersebut hampir sama kecenderungannya dengan nilai permeabilitas metanol. Hal ini disebabkan oleh struktur polimer polisulfon yang bersifat hidrofobik dan kaku sehingga transport proton Bergeraknya lebih lambat yang mengakibatkan konduktivitas ionik menurun.



Gambar 8. Pengaruh Permeabilitas Metanol Terhadap Komposisi PSf Dari Blending PSf/SPEEK



Gambar 9. Pengaruh Konduktivitas Ionik Terhadap Komposisi PSf Dari Blending PSf/SPEEK

Jika dibandingkan dengan konduktivitas ionik Nafion-117 dengan SPEEK dan blending PSf/SPEEK memang sangat jauh yaitu 0,1 S/cm dengan 0,01 dan 0,0017 S/cm, tetapi dari nilai permeabilitas metanolnya untuk Nafion-117 juga lebih besar dibanding dengan blending PSf/SPEEK

5. Kesimpulan

Blending PSf/SPEEK dengan variasi 0%-50% telah disintesis dan dikarakterisasi. Struktur morfologi dan senyawa membran *blending* PSf/SPEEK telah dianalisa menggunakan SEM dan FTIR, yang menunjukkan bahwa membran tersebut tidak berpori dan juga terdapat gugus sulfonat dari SPEEK. Semakin besar komposisi SPEEK maka konduktivitas ionik semakin besar dan permeabilitas metanol juga besar.

Syarat membran elektrolit adalah konduktivitas ionik yang tinggi ($\geq 0,01$ S/cm) dan permeabilitas metanol serendah mungkin, walaupun permeabilitas metanol *blending* SPEEK/PSf jauh lebih rendah dari Nafion- 117 tetapi konduktivitas ionik masih rendah jadi perlu untuk penelitian lanjut. Penelitian lanjut yang mungkin perlu dilakukan adalah mencampur (*blending*) *polisulfone* kurang dari 10% (< 10%) dengan SPEEK, diharapkan akan menghasilkan permeabilitas metanol yang rendah tanpa mengurangi konduktivitas ioniknya.

Ucapan terima kasih

Terima kasih ditujukan kepada Pusat Pengkajian Teknologi Material – BPPT dan *Technological and Professional Skill Development Sector Project (TPSDP)* yang telah membiayai penelitian kami.

Daftar Notasi

N = Normalitas, grek/liter

V = volume, liter

KPI = kapasitas penukar ion, meq SO_3H/g polimer

σ = konduktivitas ionik, S/cm

L = jarak antara elektroda

R = impedansi dari solatron 1260

W = lebar membran, cm

d = tebal membran

w = berat

Daftar Acuan

- [1]. *Informasi Produk Dupont*(1996).
- [2]. Nolte,R. dan Ledjeff,K.,, *J. Membr. Sci.*, 83 (1993), pp 211-220.

- [3]. Genova, D.P. dan Baradie, B., *J. Membr. Sci.*, 185 (2001), pp 59-71.
- [4]. Baird, D.G., *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : Opportunities for Polymers and Composite*, Plastic Engineering. (2004)
- [5]. Manea, C. and Mulder, M., *Desalination*, 147 (2002), pp 179-182.
- [6]. Mikhailenko, S.D., Zaidi, S.M.J., Kaliaguine, S. *Catalysis Today*, 67 (2001), pp 225-236.
- [7]. Lei Li, Jun Zhang, Yuxin Wang. *J. Membr. Sci.*, 226 (2003), pp 159-167.
- [8]. Kerres, J.A., *J. Membr. Sci.* 185 (2001), pp 3-27.
- [9]. Hasiotis, C., Deimede, V. and Kontoyannis, C., *Electrochimica Acta*, 46 (2001), pp 2410-2406.
- [10]. Weiss, R.A. and Shaw, M.T. 2004. *Proton Exchange Membranes*. DOE Hydrogen Program, (2004), pp 357-361.
- [11]. Handayani. Sri, Widodo P. W., Eniya L. D., Roekmijati W. S., *Jurnal Sains Materi Indonesia*. Vol 8 No 2 (2007), pp 131-136.
- [12]. Y.Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, Bumsuk J., *J. Membr. Sci.*, 220 (2003), pp 31-45.

