

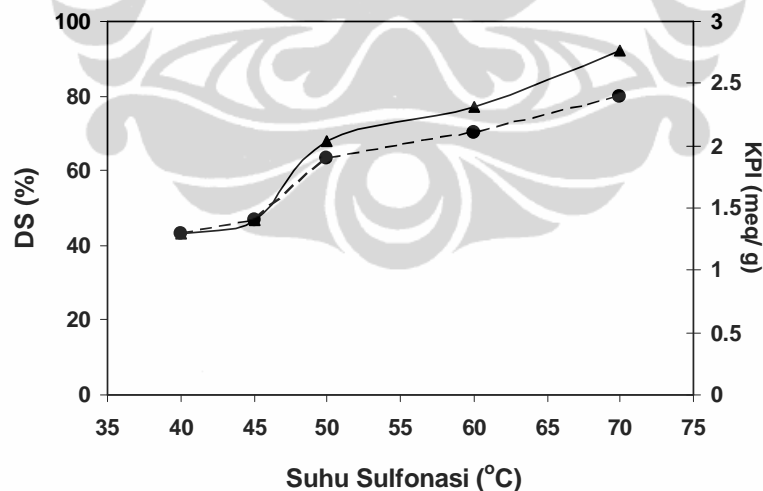
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. PENGARUH SUHU SULFONASI TERHADAP KARAKTERISTIK MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI

Karakteristik membran elektrolit polieter-eter keton tersulfonasi (sPEEK) yang diamati adalah kapasitas penukar ion, derajat sulfonasi, sifat menyerap terhadap air dan metanol (*swelling* air dan metanol), konduktivitas proton, permeabilitas metanol dan sifat termal.

4.1.1. Pengaruh Suhu Sulfonasi terhadap Kapasitas Penukar Ion dan Derajat Sulfonasi

Pengaruh suhu sulfonasi terhadap kapasitas penukar ion (KPI) dan derajat sulfonasi (DS) dapat dilihat pada Gambar 4.1. Semakin besar suhu sulfonasi maka kapasitas penukar ion dan derajat sulfonasi semakin besar. Kapasitas penukar ion dan derajat sulfonasi yang semakin besar menghasilkan gugus sulfonat didalam polimer yang semakin banyak.



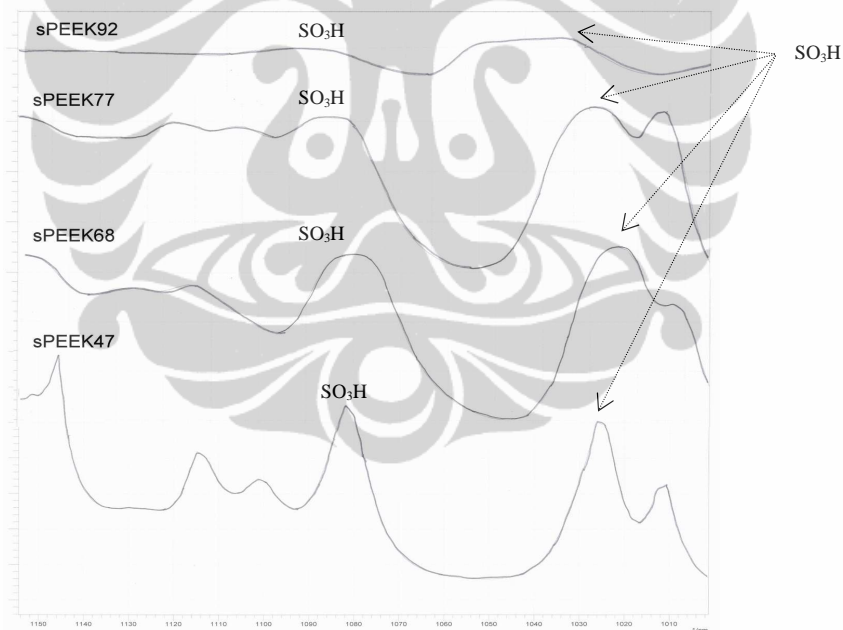
Gambar 4.1. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap DS (▲) dan KPI (●)

Sistem proses sulfonasi adalah *batch*, jika suhu reaksi semakin besar akan menghasilkan produk sulfonat dalam polimer semakin besar. Pada batas tertentu polimer akan habis bereaksi, yang mana kondisi tersebut sudah tidak berpengaruh terhadap suhu yang lebih tinggi lagi. Pada suhu sulfonasi 70°C menghasilkan DS sudah

92% yaitu agak mendekati 100%, karena DS yang melebihi dari 100% ($KPI > 2,56$) akan bersifat mudah larut dengan air panas (Xing et al., 2004). Oleh sebab itu variasi suhu sulfonasi hanya dibatasi hingga suhu 70°C.

Lei Li *et al.* (2003) melakukan sulfonasi PEEK pada suhu kamar dengan memvariasikan waktu sulfonasi, nilai KPI dan DS : 1,3-1,4 meq/g polimer dan 40% dan 45% membutuhkan waktu sekitar 40 dan 50 jam. Dan pada KPI 1,7-2,4 meq/g polimer dan DS 60%-85% membutuhkan waktu sulfonasi 70-120 jam sedangkan untuk nilai tersebut pada penelitian ini hanya diperlukan suhu sulfonasi 50°C-70°C dengan waktu 3 jam. Suhu sulfonasi yang semakin tinggi akan memerlukan waktu reaksi yang lebih cepat, seperti ditunjukkan pada persamaan Arrhenius.

Secara kualitatif gugus sulfonat yang berada dalam membran sPEEK dapat dilihat dari hasil analisa FTIR, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2. Gugus sulfonat pada membran sPEEK dengan DS 47-77% terdapat pada bilangan gelombang 1024-1026 cm^{-1} dan 1079 cm^{-1} (vibrasi stretching simmetrik dan assimetrik O=S=O).



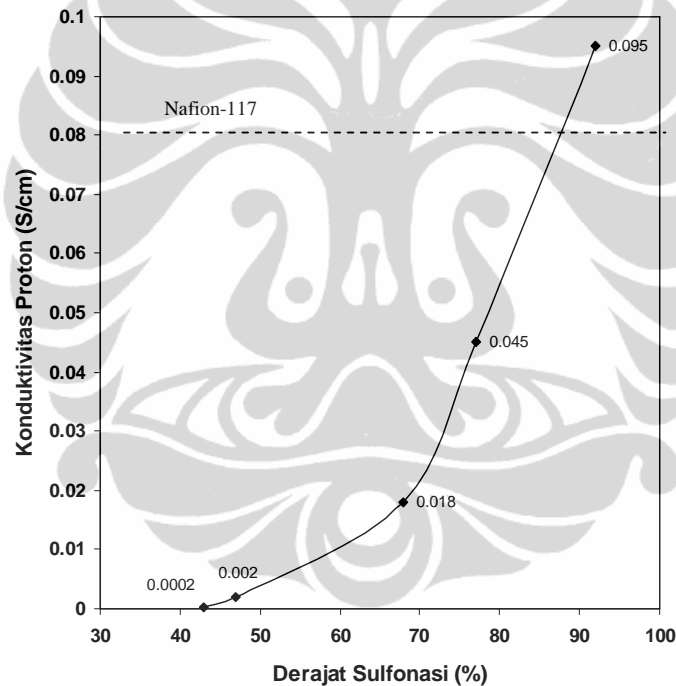
Gambar 4.2. Spektrum Infra Merah membran sPEEK untuk DS 47%, 68%, 77% dan 92%

Sedangkan pada sPEEK berderajat sulfonasi 92%, terjadi penurunan bilangan gelombang menjadi 1013 dan 1074 cm^{-1} . Hal ini disebabkan karena ada interaksi yang kuat antara polimer sPEEK dengan pelarut NMP yang ditandai dengan lebih kecilnya suhu transisi glass pada membran sPEEK (265°C) dibanding dengan polimer sPEEK92 (219°C). Letak gugus sulfonat pada membran sPEEK hampir mirip dengan hasil

penelitian Xing *et al.* (2004) dan Gill *et al.* (2004) dimana bilangan gelombang tersebut disekitar 1080 cm^{-1} dan 1020 cm^{-1} .

4.1.2. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Konduktivitas Proton

Semakin tinggi derajat sulfonasi maka konduktivitas proton akan semakin besar, kecenderungan tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pada derajat sulfonasi DS 43% dan 47%, konduktivitas proton masih kecil yaitu $0,0002\text{ S/cm}$ dan $0,002\text{ S/cm}$. Pada derajat sulfonasi 68% dan 77% konduktivitas proton menjadi $0,018$ dan $0,045\text{ S/cm}$, nilai tersebut sudah cukup baik. Pada derajat sulfonasi DS 92% mempunyai nilai konduktivitas proton $0,095\text{ S/cm}$ yang lebih besar dibanding dengan konduktivitas proton Nafion-117 ($0,082\text{ S/cm}$). Jika

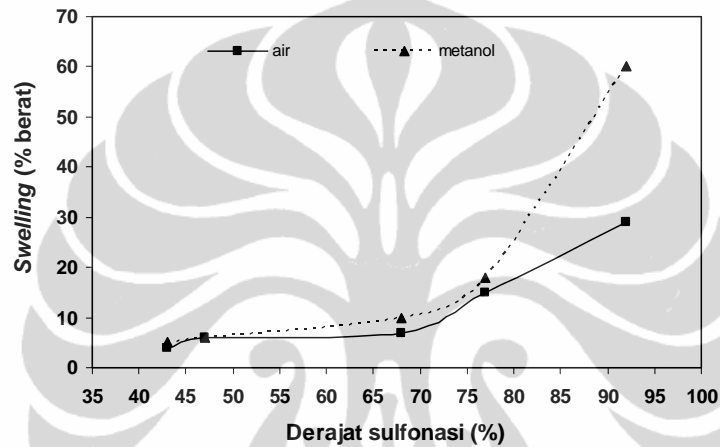


Gambar 4.3. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap konduktivitas proton

dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Xing *et al.* (2004) menunjukkan bahwa konduktivitas proton yang dihasilkan pada derajat sulfonasi 67% dan 79% adalah $0,022\text{ S/cm}$ dan $0,039\text{ S/cm}$. Pada derajat sulfonasi tersebut diperlukan waktu reaksi sekitar 160 jam dan 190 jam pada suhu kamar. Jadi untuk derajat sulfonasi yang hampir sama (65–80%) menghasilkan konduktivitas proton yang hampir sama ($0,018$ – $0,045\text{ S/cm}$). Perbedaannya adalah Xing *et al.* (2004) memerlukan waktu

120 jam untuk mencapai derajat sulfonasi 67% (suhu kamar) sedangkan penelitian ini yang mempunyai DS 68% hanya memerlukan sekitar 3 jam pada suhu 50°C.

Pengaruh derajat sulfonasi terhadap konduktivitas proton sebanding dengan parameter lain yaitu kapasitas penukar ion / DS dan *swelling* air. Semakin banyak derajat sulfonasi berarti adanya gugus sulfonat yang semakin banyak. Semakin banyak gugus sulfonat, membran menjadi lebih hidrofilik dan lebih mudah menyerap air (Gambar 4.4), banyaknya air dalam membran memudahkan transport proton yang berarti nilai konduktivitas proton menjadi lebih besar.

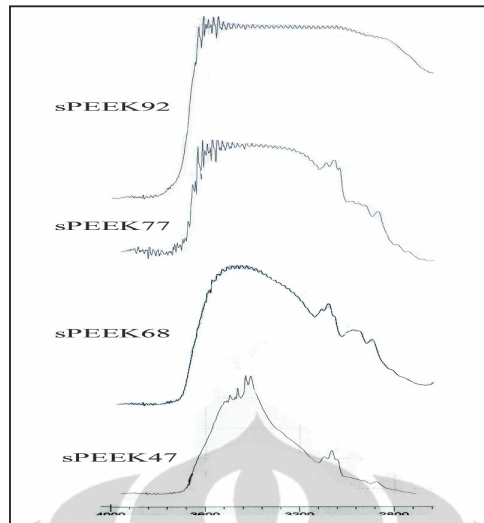


Gambar 4.4. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap *swelling* air dan metanol membran

Pada derajat sulfonasi 43%, 47% dan 68% membran hanya dapat menyerap air 4%, 6% dan 7%, sedangkan pada derajat sulfonasi 77% dan 92% membran dapat menyerap air 15% dan 29%. Hal tersebut menunjukkan bahwa DS yang semakin besar menghasilkan *swelling* air yang semakin besar.

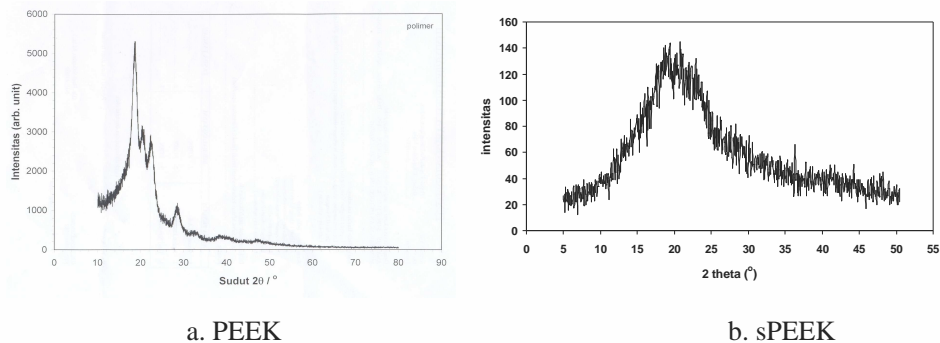
Secara kualitatif, kehidrofilikan dapat ditinjau dari gugus OH pada membran sPEEK dengan pendekatan luas daerah pada bilangan gelombang 3000-3700 cm^{-1} (Gambar 4.5). Semakin besar derajat sulfonasi maka luas daerah gugus OH semakin besar, hal ini menunjukkan daerah hidrofilik yang semakin besar.

Struktur kristal polimer PEEK adalah semikristalin yang ditunjukkan pada Gambar 4.6.a sedangkan membran sPEEK adalah amorf (Gambar 4.6.b). Membran yang amorf akan mempunyai volume ruang kosong (*free void volume*) sehingga memberikan daerah transport proton.



Gambar 4.5. Spektrum Infra Merah membran sPEEK untuk DS 47%, 68%, 77% dan 92% pada daerah bilangan gelombang 3000-3700 cm^{-1} (gugus OH)

Pendekatan melalui perhitungan ukuran kristal dari bahan dengan persamaan "Sheerer" dihasilkan ukuran kristal untuk polimer PEEK = 18 Å dan membran sPEEK (DS68) = 8 Å. Berdasarkan ukuran kristal, polimer polieter-eter keton lebih besar dibanding dengan ukuran kristal membran sPEEK maka membran sPEEK bersifat lebih amorf. Struktur kristal membran yang lebih amorf akan menghasilkan konduktivitas proton yang lebih tinggi (Carbone *et al.*, 2006). Keamorf-an dapat juga diperkirakan dari *full-width at half maximum* (FWHM) dari setiap puncak, FWHM yang besar maka daerah amorf akan semakin besar. Nilai FWHM (0,24) untuk polimer PEEK ($2\theta = 18,6^\circ$) lebih kecil dibanding dengan membran sPEEK (0,65) pada $2\theta = 19^\circ$. Semakin besar derajat sulfonasi membran menghasilkan keamorf-an yang semakin besar yang diikuti dengan konduktivitas proton yang semakin besar (Jung *et al.*, 2004; Lufrano *et al.*, 2000).



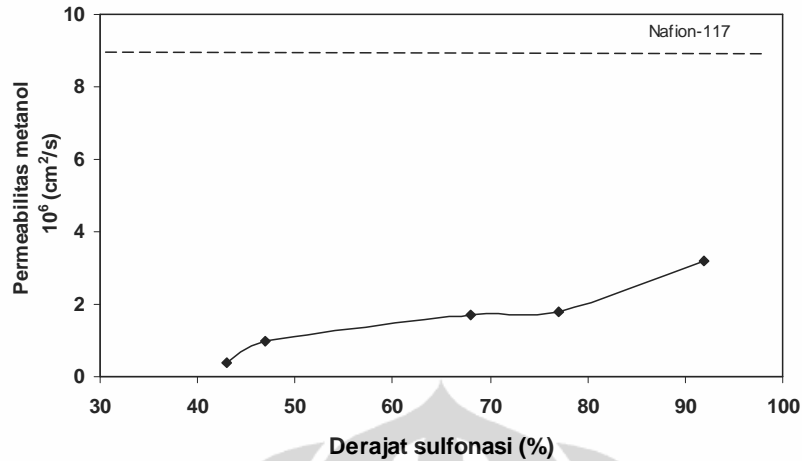
Gambar 4.6. XRD untuk polimer PEEK dan membran sPEEK

Besarnya konduktivitas proton suatu membran dipengaruhi oleh derajat sulfonasi, *swelling* air, struktur kristal (keamorf-an). Semakin besar derajat sulfonasi, *swelling* air dan keamorf-an membran akan menghasilkan konduktivitas proton yang besar.

4.1.3. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Permeabilitas Metanol

Pengaruh derajat sulfonasi terhadap permeabilitas metanol ditunjukkan dalam Gambar 4.7. Nilai permeabilitas metanol membran pada derajat sulfonasi 43% dan 47% adalah $0,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ yang mempunyai perbedaan sekitar 2,5 x. Sedangkan pada DS sekitar 68-77%, nilai permeabilitas metanol sekitar $1,7-1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan akan melonjak menjadi $3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ pada DS 92%. Jika dilihat dari pengaruh derajat sulfonasi 43%-77%, nilai *swelling* metanol sekitar 5-18% sedangkan pada derajat sulfonasi 92%, nilai *swelling* metanol menjadi 60% (Gambar 4.4). *Swelling* metanol membran yang besar akan membuat membran menjadi mudah larut dengan metanol. Hal tersebut yang harus dihindari oleh membran elektrolit untuk pemakaiannya pada DMFC. Pengaruh *swelling* metanol terhadap membran sPEEK ternyata lebih besar dibanding dengan *swelling* air, kecenderungannya dapat dilihat pada Gambar 4.4. Pengaruh tersebut disebabkan oleh sifat kelarutan air dan metanol terhadap membran sPEEK. Dari data parameter kelarutan (δ) untuk metanol $29,6 \text{ MPa}^{0,5}$ dan air $47,7 \text{ MPa}^{0,5}$, sedangkan δ untuk polimer sPEEK dihitung menggunakan rumus "Small" nilainya $9,5 \text{ MPa}^{0,5}$ (Brydson, 1995). Polimer akan larut jika δ sama atau mendekati dengan δ pelarut, karena nilai δ_{sPEEK} jauh dari δ_{metanol} dan δ_{air} maka polimer sPEEK tidak larut hanya *swelling* saja, dan $\delta_{\text{metanol}} < \delta_{\text{air}}$ sehingga metanol lebih mudah terserap pada membran sPEEK dibanding dengan air. Untuk aplikasi DMFC sebaiknya membran mempunyai *swelling* metanol yang kecil. Semakin besar derajat sulfonasi, *swelling* metanol semakin besar, kecenderungan yang sama dengan permeabilitas metanol.

Perbandingan nilai permeabilitas metanol sPEEK baik pada derajat sulfonasi yang terkecil (43%) hingga yang terbesar (92%) masih lebih kecil dibanding dengan Nafion-117. Rendahnya nilai permeabilitas metanol sPEEK dibanding dengan Nafion-117 disebabkan oleh struktur sPEEK yang mempunyai rantai dasar aromatis bersifat lebih kaku dibanding dengan Nafion yang rantai dasarnya lurus mempunyai sifat lebih fleksibel.



Gambar 4.7. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap permeabilitas metanol

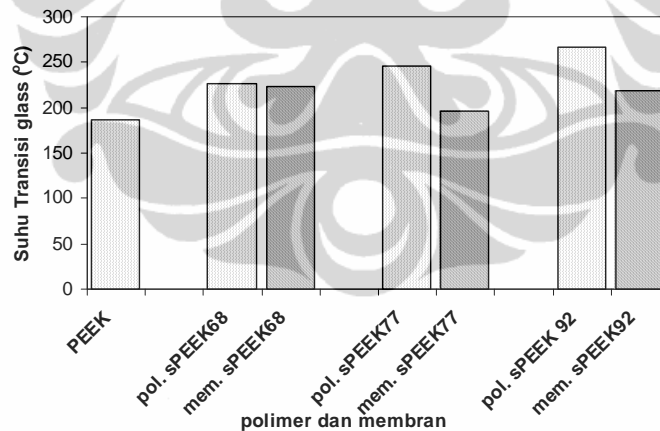
Rantai yang lebih kaku menyebabkan perpindahan air atau metanol menjadi lebih kecil sehingga permeabilitas metanol maupun konduktivitas proton lebih kecil di banding rantai lurus yang lebih fleksibel. Selain itu mikrostruktur dari Nafion, yang terdiri dari rantai dasar perfloro (mempunyai daerah hidrofobik yang besar) dan gugus sulfonat dengan DS 100% (mempunyai daerah hidrofilik yang tinggi pula). Jika kondisi terhidrasi maka daerah pemisah antara hidrofobik dengan hidrofilik akan kecil (skala nano). Pada Nafion, panjang fase pemisah antara hidrofobik dan hidrofilik lebih kecil dibanding dengan membran polieter eter keton-keton tersulfonasi (sPEEKK) sehingga transport air dan metanol yang sama-sama polar pada Nafion lebih besar dibanding sPEEKK (Kreuer, 2001). Membran sPEEKK hampir mirip dengan sPEEK yang sama-sama mempunyai rantai dasar aromatik yang bersifat kaku.

Sesuai dengan hipotesa bahwa semakin besar suhu sulfonasi maka derajat sulfonasi membran semakin besar yang diikuti dengan konduktivitas proton dan permeabilitas metanol yang semakin besar. Padahal membran yang baik untuk aplikasi DMFC yaitu konduktivitas proton yang besar tetapi permeabilitas metanol rendah. Oleh karena itu perlu menghitung selektivitas membran dan mempertimbangkan sifat yang lain diantaranya sifat termal dan kestabilan kimia terhadap lingkungan DMFC.

4.1.4. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Suhu Transisi Glass Polimer Elektrolit

PEEK adalah polimer yang kestabilan panasnya tinggi dengan T_g sekitar ~ 150 °C. Pengujian T_g pada penelitian ini menggunakan alat DSC tipe-821, buku manualnya

menunjukkan bahwa polimer polieter-eter keton tipe 450G (granular) Victrex mempunyai nilai T_g sekitar 160-170 °C. Pada penelitian ini polimer PEEK yang digunakan adalah PEEK tipe-450P (powder) menghasilkan nilai T_g sekitar 187°C. Pada Gambar 4.8 menunjukkan hubungan antara jenis polimer dengan suhu transisi glass. Kurva suhu transisi glass untuk polimer-polimer dan membran dapat dilihat pada Lampiran analisa termal. Semakin besar derajat sulfonasi polimer sPEEK (sPEEK68 hingga sPEEK92) maka suhu transisi glass semakin besar. Nilai T_g yang semakin besar terdapat pada DS yang semakin besar pula, hal tersebut dikarenakan adanya interaksi yang kuat antara gugus-gugus sulfonat yang ada. Hasil suhu transisi glass polimer-polimer sPEEK berkisar antara 220-270 °C yang tergantung pada derajat sulfonasi (DS sekitar 68-92%). Perbedaan nilai suhu transisi glass pada polimer sPEEK68 dan membran sPEEK68 adalah 227°C dan 223°C, penurunannya hanya sekitar 2%. Penurunan suhu transisi glass dari polimer dan membran sPEEK92 adalah 18%. Derajat sulfonasi yang besar akan memberikan polimer semakin hidrofilik sehingga pada saat polimer sPEEK92 dilarutkan dengan NMP (dalam pembuatan membran) terjadi interaksi antara keduanya (ditunjukkan dengan FTIR). Interaksi ini menyebabkan suhu transisi glass membran sPEEK92 turun.



Keterangan : pol. = polimer ; mem. = membran

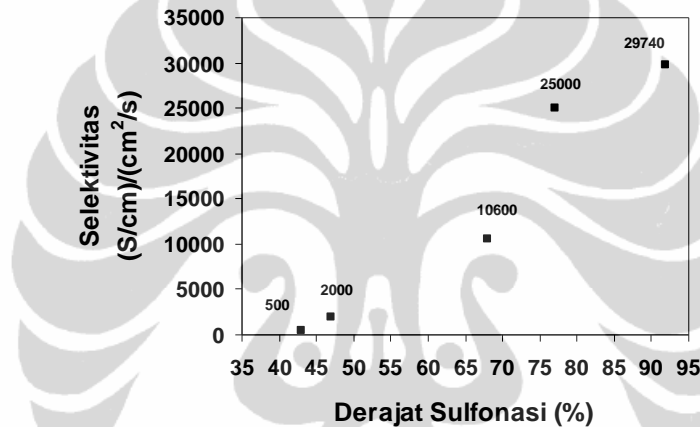
Gambar 4.8. Pengaruh jenis polimer dan membran terhadap suhu transisi glass

Suhu transisi glass untuk membran sPEEK dengan derajat sulfonasi sekitar 68-92% adalah 197-223°C, hasil tersebut ternyata hampir sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Xing *et al.* yaitu sekitar 200-220 pada DS sekitar 60-100% (Xing *et al.*, 2004). Mengetahui suhu transisi glass polimer elektrolit, berarti polimer tersebut dapat

diaplikasikan dibawah suhu tersebut dengan aman. Hasil suhu transisi glass dari ketiga jenis polimer sPEEK sekitar 200°C, sehingga ketiga polimer tersebut dapat diaplikasikan pada DMFC beroperasi hingga suhu 150°C dengan aman.

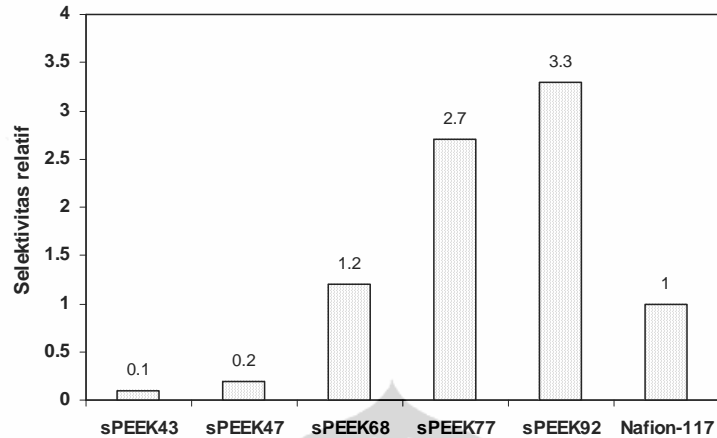
4.1.5. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Selektivitas dan selektivitas relatif

Pengaruh derajat sulfonasi membran elektrolit sPEEK terhadap selektivitas dapat dilihat Gambar 4.9. Nilai selektivitas tertinggi terdapat pada suhu sulfonasi 60°C (DS 77%) yaitu $2,5 \times 10^4$ (S/cm)/(cm²/s). Nilai selektivitas untuk DS 68% adalah 1×10^4 (S/cm)/(cm²/s) dan untuk DS 92% adalah 3×10^4 (S/cm)/(cm²/s).



Gambar 4.9. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap selektivitas

Selektivitas relatif untuk membran sPEEK68, sPEEK77 dan sPEEK92 mempunyai nilai yang lebih besar dibanding dengan membran Nafion-117 yang ditunjukkan pada Gambar 4.10. Pada suhu kamar, selektivitas dan selektivitas relatif membran sPEEK (DS 68-92%) lebih besar dibanding Nafion-117 yang berpotensi sebagai pengganti Nafion-117. Namun untuk aplikasi DMFC suhu tinggi, membran sPEEK pada DS 68%, 77% dan 92% di uji dengan mengontakkan uap air selama 3 jam. Membran sPEEK dengan DS 68% masih tetap stabil di banding dengan DS 77% dan 92% yang rusak setelah dikenai uap air selama 3 jam.



Gambar 4.9. Pengaruh derajat sulfonasi sPEEK dan Nafion-117 terhadap selektivitas relatif

Berdasarkan uraian diatas menyimpulkan bahwa suhu sulfonasi yang semakin tinggi menghasilkan derajat sulfonasi yang semakin besar, untuk menentukan membran yang baik perlu beberapa pertimbangan antara lain :

1. selektivitas dan selektivitas membran yaitu rasio antara konduktivitas proton dengan permeabilitas metanol. Selektivitas/selektivitas relatif semakin besar membran tersebut semakin baik
2. kestabilan membran elektrolit terhadap lingkungan (kondisi) pada DMFC yang akan digunakan.

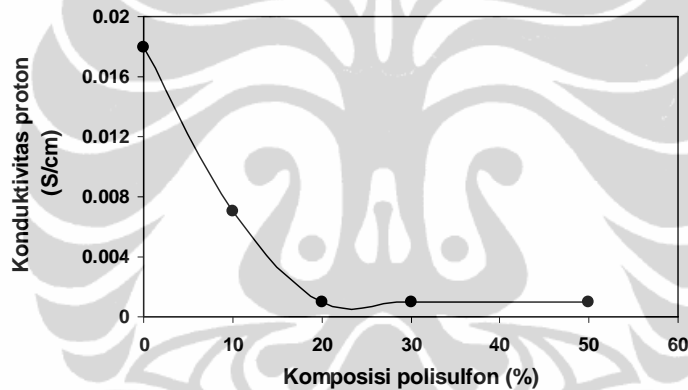
Berdasarkan pertimbangan tersebut maka membran sPEEK yang memenuhi kriteria untuk aplikasi DMFC suhu tinggi adalah membran yang mempunyai DS 68%, dan membran ini akan dipelajari terhadap pengaruh penambahan aditif yang akan dibahas pada sub bab 4.2.

4.2. PENGARUH ADITIF (H-YZEOLIT, SILIKA dan POLISULFON) TERHADAP KARAKTERISTIK MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI

Membran yang digunakan untuk mempelajari pengaruh penambahan aditif terhadap karakteristik membran elektrolit adalah polieter-eter keton tersulfonasi (sPEEK) yang mempunyai derajat sulfonasi 68% (suhu sulfonasi polieter-eter keton 50°C). Aditif yang digunakan adalah polisulfon, H-Yzeolit dan silika. Karakteristik membran elektrolit pengaruh aditif yang ditinjau adalah *swelling* air, konduktivitas proton, permeabilitas metanol, suhu transisi glass dan *tensile strength*.

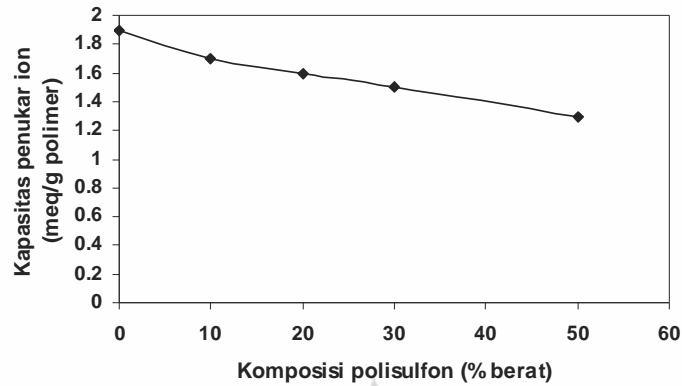
4.2.1. Pengaruh Aditif terhadap Konduktivitas Proton

Pengaruh penambahan aditif terhadap konduktivitas proton dapat dilihat pada Gambar 4.10, 4.13 dan 4.16. Pada penambahan aditif organik (polisulfon), yang mana semakin besar komposisi polisulfon (PSf) yang dicampurkan (*blending*) dengan SPEEK menghasilkan penurunan konduktivitas proton (Gambar 4.10). Hal tersebut disebabkan karena polisulfon termasuk polimer yang hidrofobik. Semakin besar kandungan polisulfon yang bersifat hidrofobik dalam campuran SPEEK/PSf maka membran tersebut akan menurunkan gugus sulfonat dalam membran sehingga derajat sulfonasi membran menurun. Derajat sulfonasi dapat diinterpretasikan sebagai kapasitas penukar ion, menurunnya kapasitas penukar ion pada membran akan menyebabkan membran menjadi kurang hidrofilik sehingga kurang menyerap air mengakibatkan konduktivitas proton akan menurun.



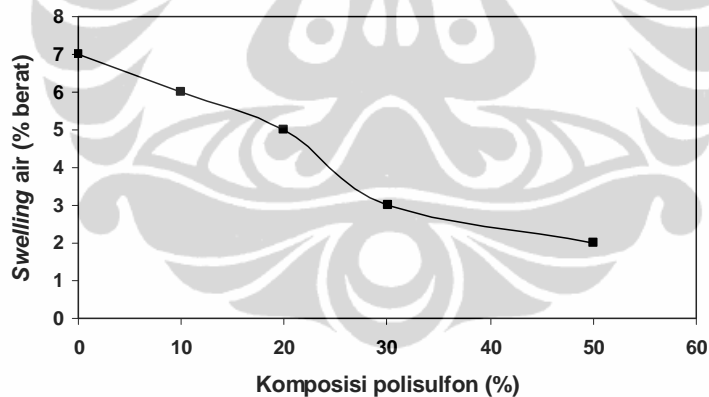
Gambar 4.10. Pengaruh komposisi polisulfon dari blending polieter-eter keton tersulfonasi terhadap konduktivitas proton

Pengaruh komposisi polisulfon dari polieter-eterketon tersulfonasi terhadap kapasitas penukar ion dapat dilihat pada Gambar 4.11. Perbandingan penambahan polisulfon 0% dengan 10% menghasilkan perbedaan kapasitas penukar ion hanya 0,2 meq/g polimer (1,125 x lebih kecil), tetapi mengalami penurunan konduktivitas proton sebesar 3 kali. Penambahan polisulfon lebih dari 20% hingga 50% menghasilkan konduktivitas proton yang tetap yaitu 0,001 S/cm, yang menurun sebesar 18 kali dibanding dengan tanpa penambahan polisulfon.



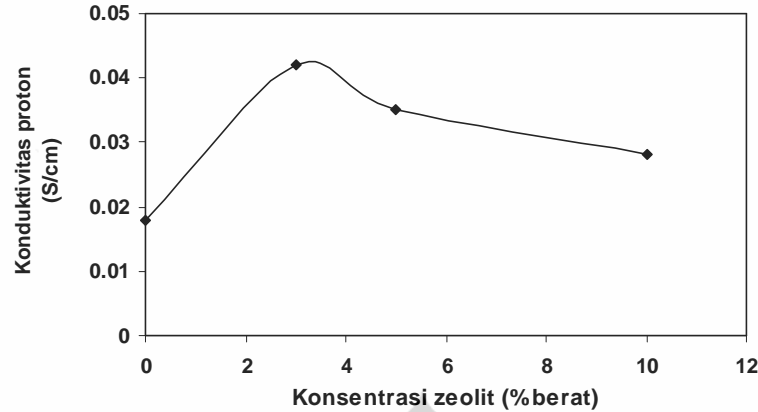
Gambar 4.11. Pengaruh komposisi polisulfon dari blending polieter-eter keton tersulfonasi terhadap kapasitas penukar ion

Penurunan konduktivitas proton disebabkan karena derajat sulfonasi atau kapasitas penukar ion menurun dan yang diikuti dengan penurunan *swelling* air, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.12. Hal tersebut disebabkan oleh polisulfon yang bersifat hidrofobik.



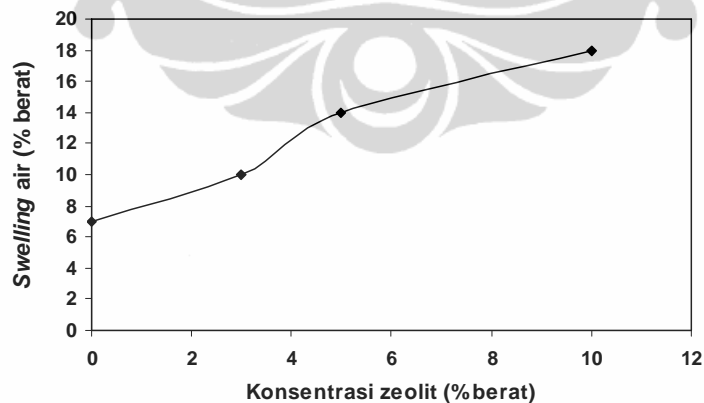
Gambar 4.12. Pengaruh komposisi polisulfon dari blending polieter-eter keton tersulfonasi terhadap *swelling* air pada membran

Pada penambahan H-Yzeolit dengan sPEEK dapat menaikkan konduktivitas proton yaitu dari 0,018 S/cm tanpa H-Yzeolit menjadi 0,042 S/cm dengan H-Yzeolit 3% dan menurun perlahan setelah penambahan H-Yzeolit 5% (0,035 S/cm) hingga 10% menjadi 0,028 S/cm (Gambar 4.13). Peningkatan konduktivitas proton pada penambahan H-Yzeolit 3% dibarengi dengan naiknya *swelling* air.



Gambar 4.13. Pengaruh konsentrasi H-Yzeolit terhadap konduktivitas proton

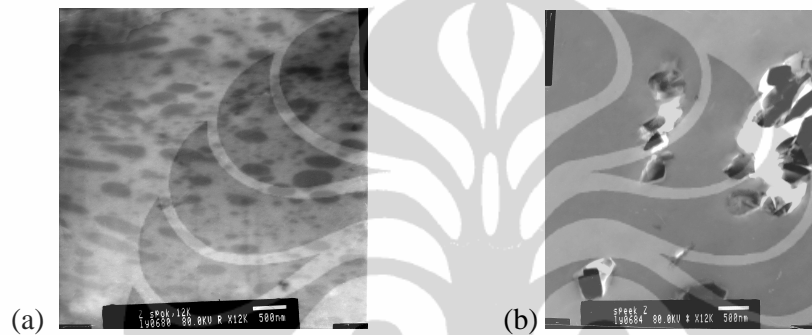
Pada Gambar 4.14 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi H-Yzeolit yang ditambahkan menghasilkan *swelling* air yang besar, berarti semakin besar konsentrasi H-Yzeolit maka semakin besar membran tersebut menyerap air. Penyerapan atau adsorpsi air dalam H-Yzeolit disebabkan karena ikatan yang kuat antara sisi asam (ion hidrogen) dari H-Yzeolit dengan atom oksigen dari air dan ikatan yang lemah antara atom hidrogen dari molekul yang diadsorb (air) dengan atom oksigen dari H-Yzeolit (Demuth, 2001). *Swelling* air pada membran yang semakin besar maka penyerapan air dalam membran semakin besar pula karena air tersebut akan memudahkan transport proton yang mengakibatkan meningkatnya konduktivitas proton.



Gambar 4.14. Pengaruh konsentrasi H-Yzeolit terhadap *swelling* air pada membran

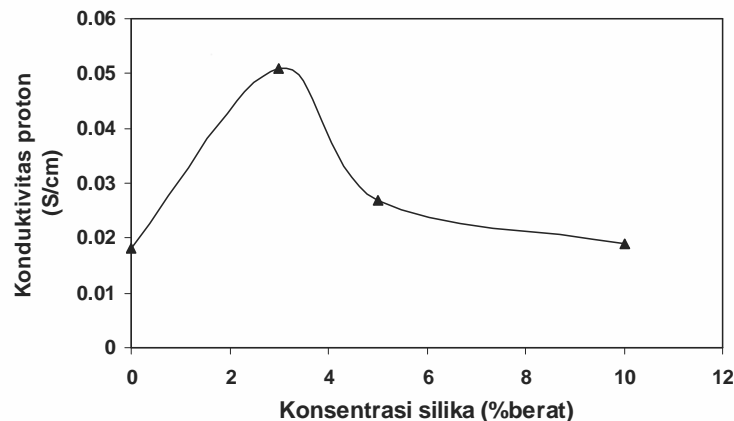
Tetapi setelah penambahan H-Yzeolit $\geq 5\%$ konduktivitas menurun sedikit walaupun *swelling* air semakin besar. Hal tersebut dimungkinkan karena bulk dari H-Yzeolit yang lebih banyak akan menghalangi transport proton sehingga konduktivitas

menurun dibanding penambahan H-Yzeolit 3%. Selain itu konduktivitas proton dari H-Yzeolit dalam keadaan kering 10^{-9} S/cm (Poltarzewski, 1999) jika ditambahkan pada polimer sPEEK akan mengakibatkan penurunan konduktivitas protonnya. Selain menurunkan konduktivitas proton, pemakaian konsentrasi H-Yzeolit yang semakin besar ($\geq 5\%$) akan menghasilkan membran yang mudah robek seperti ditunjukkan pada Gambar 4.15. Pada Gambar 4.15.a adalah penampang melintang dari membran sPEEK dengan penambahan H-Yzeolit 3% dan Gambar 4.15.b penambahan H-Yzeolit 10%, dengan preparasi yang sama menunjukkan bahwa membran pada penambahan H-Yzeolit 10% terlihat mudah robek tepat disekitar H-Yzeolit.



Gambar 4.15. mikrostruktur dari membran sPEEK dengan penambahan H-Yzeolit a. 3% dan b.10% (analisa TEM dengan perbesaran 12000 x)

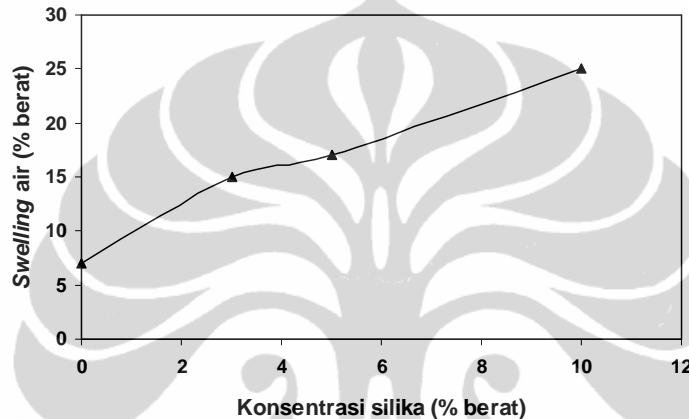
Pengaruh konsentrasi aditif silika terhadap konduktivitas proton dapat dilihat pada Gambar 4.16, penambahan silika pada sPEEK menaikkan konduktivitas proton yaitu dari 0,018 S/cm tanpa silika, menjadi 0,051 S/cm dengan silika 3% tetapi menurun setelah penambahan 5% dan 10% yaitu 0,027 dan 0,019 S/cm. Padahal *swelling* air bertambah dengan meningkatnya konsentrasi silika, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.17.



Gambar 4.16. Pengaruh konsentrasi silika terhadap konduktivitas proton

Hal tersebut dimungkinkan karena silika mempunyai konduktivitas proton yang lebih kecil dibanding sulfonat, walaupun air yang terserap pada membran komposit tersebut bertambah tetapi tidak menyebabkan peningkatan konduktivitas proton yang cukup besar.

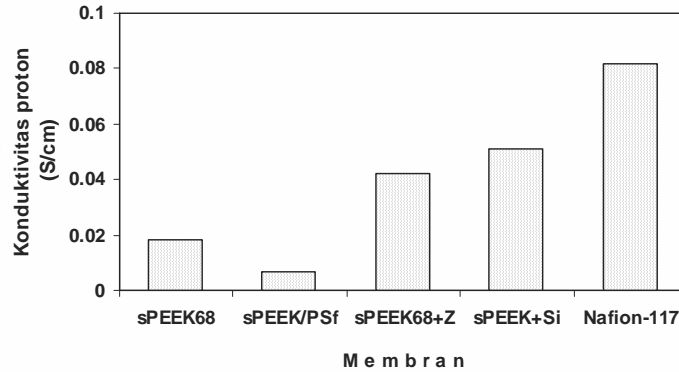
Berbeda dengan penambahan silika 3%, penambahan tersebut tidak menyebabkan penurunan konduktivitas proton tetapi *swelling* air pada membran memberikan kondisi maksimum dalam tranport proton sehingga dihasilkan konduktivitas proton yang besar dibanding yang lain.



Gambar 4.17. Pengaruh konsentrasi silika terhadap *swelling* air pada membran

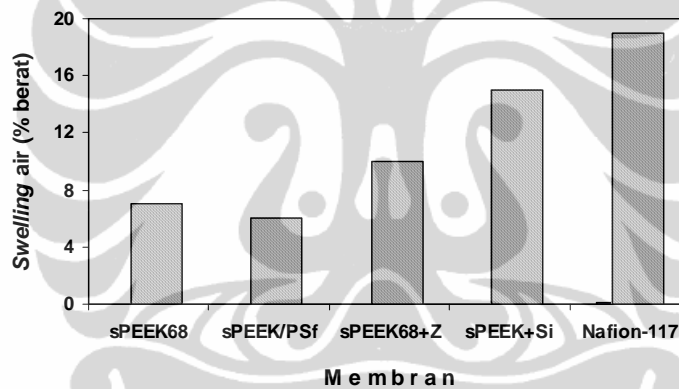
Silika yang mempunyai sifat mudah menyerap air karena gugus silika yang mengandung 4 atom oksigen mudah bereaksi dengan air karena adanya gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$). Adanya gugus silanol yang bersifat asam akan memudahkan silika mudah menyerap air.

Pengaruh jenis aditif pada konsentrasi yang optimum terhadap konduktivitas proton dapat dilihat pada Gambar 4.18. Pada penambahan polisulfon, konduktivitas proton yang menurun tidak drastis adalah polisulfon 10% dan polieter-eterketon tersulfonasi 90%. Konsentrasi aditif untuk H-Yzeolit dan silika yang digunakan adalah 3% karena pada konsentrasi tersebut nilai konduktivitas proton untuk sPEEK+Si dan sPEEK+Z yang terbesar. Konduktivitas proton membran sPEEK bersama dengan aditifnya masih lebih kecil dibanding dengan membran Nafion-117.



Gambar 4.18. Pengaruh aditif pada membran sPEEK terhadap konduktivitas proton

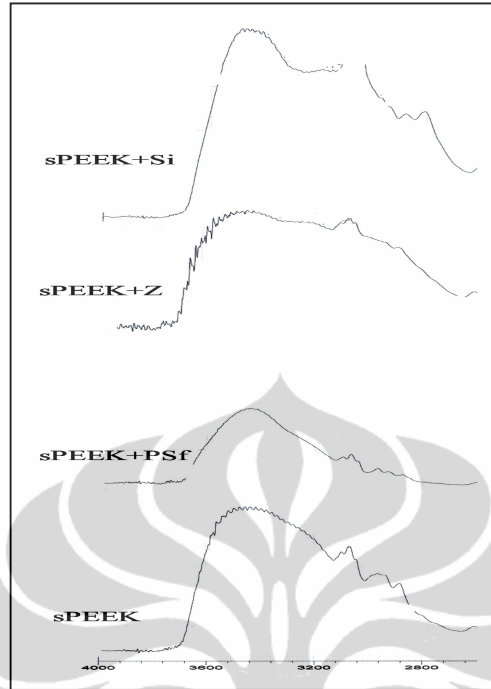
Besarnya konduktivitas proton membran adalah berbanding lurus dengan *swelling* air pada membran. Pada Gambar 4.18 dan Gambar 4.19 menunjukkan bahwa *swelling* air yang besar akan menghasilkan konduktivitas proton yang besar.



Gambar 4.19. Pengaruh aditif pada membran sPEEK terhadap *swelling* air

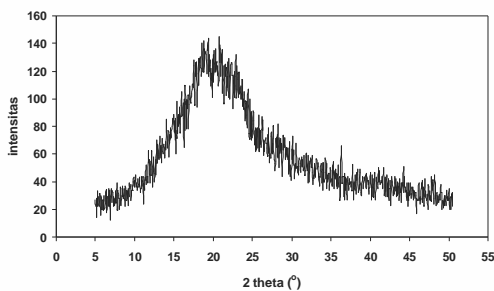
Secara kualitatif, kehidrofilikan dapat ditinjau dari gugus OH pada membran sPEEK dan sPEEK+aditif dengan pendekatan luas daerah pada bilangan gelombang 3000-3700 cm^{-1} (Gambar 4.20). Semakin besar luas daerah gugus OH maka membran semakin hidrofilik.

Besarnya transport proton juga dipengaruhi oleh struktur kristal dari membran, semakin amorf membran tersebut maka semakin mudah proton tersebut bergerak. Pada Gambar 4.21 menunjukkan bahwa membran sPEEK, sPEEK/PSf, sPEEK+Z dan sPEEK+Si berbentuk amorf. Diketahui bahwa struktur polisulfon adalah semikristalin (Gambar 4.22.a), H-Yzeolit adalah kristalin (Gambar 4.22.b) dan kristal powder silika adalah amorf (Gambar 4.22.c). Walaupun H-Yzeolit dan polisulfon mempunyai struktur kristal dan semikristalin tetapi membran sPEEK+Z

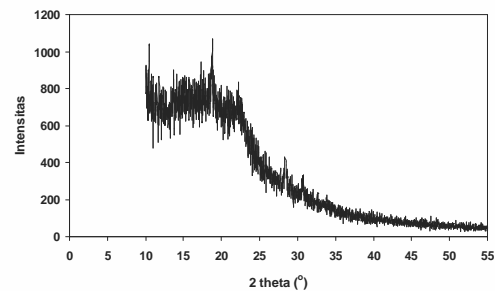


Gambar 4.20. Spektrum Infra Merah membran sPEEK, sPEEK+PSf, sPEEK+Z dan sPEEK+Si pada daerah bilangan gelombang 3000-3700 cm^{-1} (gugus OH)

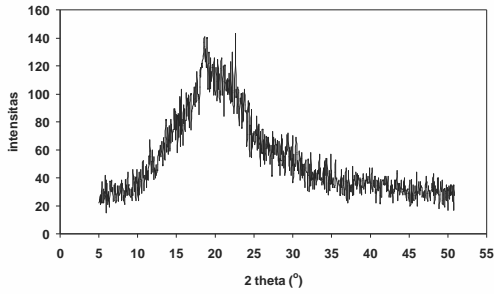
dan sPEEK/PSf berbentuk amorf. Membran yang lebih amorf akan memberikan daerah transport proton akan lebih besar, hal tersebut ditunjukkan pada membran sPEEK+Si yang lebih amorf dibanding membran sPEEK+Z dan sPEEK/PSf. Konduktivitas proton membran sPEEK+Si > membran sPEEK+Z > membran sPEEK > membran sPEEK/PSf yang dibarengi dengan ukuran kristalit dari membran-membran tersebut yaitu 4,1 Å, 5 Å, 8 Å dan 17,7 Å atau nilai FWHM 0,8; 0,8; 0,65; 0,24. Semakin kecil ukuran kristalit (FWHM semakin besar) maka membran tersebut semakin amorf yang berarti daerah ruang kosong semakin besar sehingga transport proton semakin mudah (Jung *et al.*, 2004).



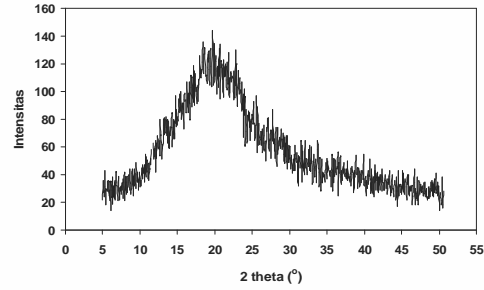
4.21.a. sPEEK



4.21.b. sPEEK/PSf

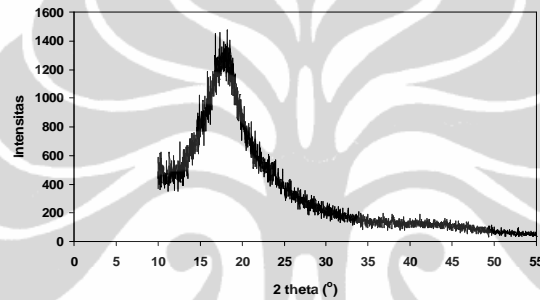


4.21.c. sPEEK+Z

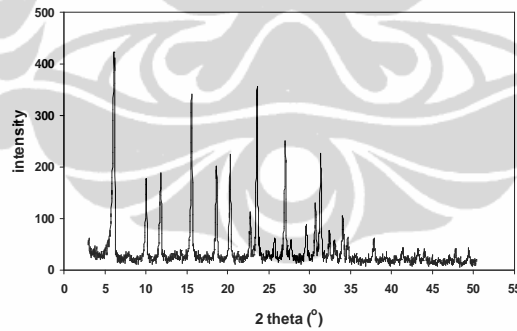


4.21.d. sPEEK+Si

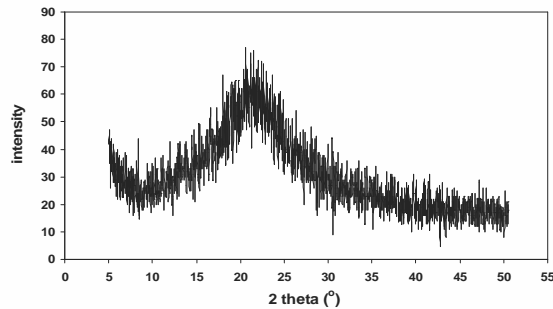
Gambar 4.21. Difraksi sinar-X dari membran : a. sPEEK, b. sPEEK/polisulfon, c. sPEEK+H-Yzeolit dan d. sPEEK+silika



a. polimer polisulfon



b. H-Yzeolit

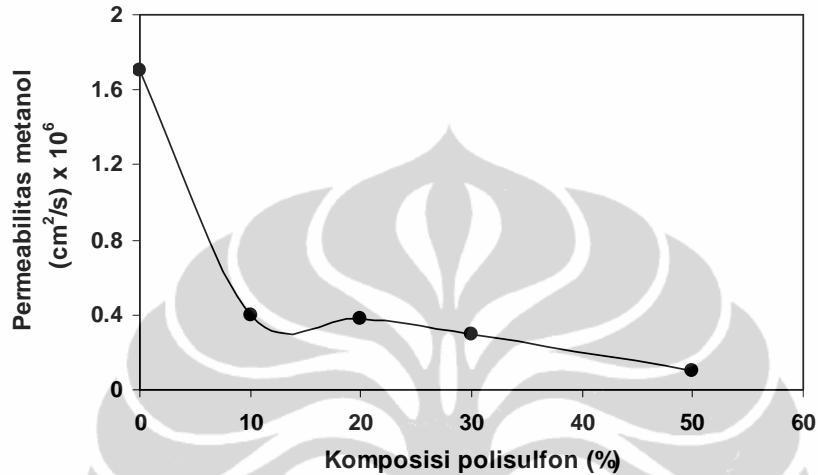


c. silika

Gambar 4.22. Difraksi sinar-X dari a. polisulfon, b. H-Yzeolit dan c. silika

4.2.2. Pengaruh Aditif terhadap Permeabilitas Metanol

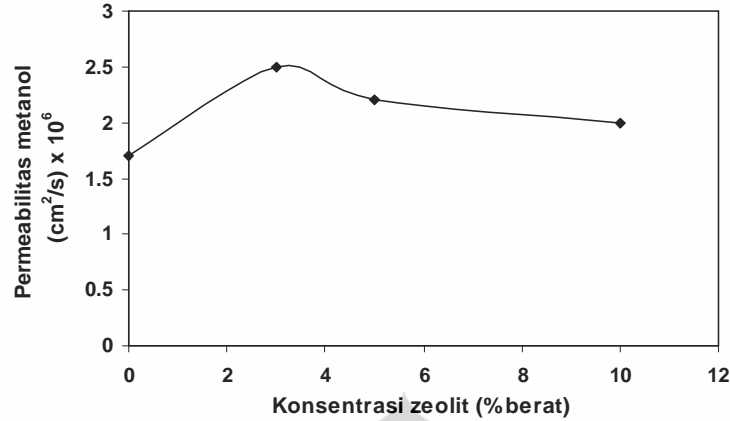
Pengaruh penambahan polisulfon pada sPEEK, semakin besar polisulfon yang ditambahkan akan menurunkan permeabilitas metanol, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.23. Penambahan polisulfon 10% dari sPEEK dapat menurunkan permeabilitas metanol sebesar 80% dibanding tanpa penambahan polisulfon.



Gambar 4.23. Pengaruh komposisi polisulfon dari *blending* sPEEK terhadap permeabilitas metanol

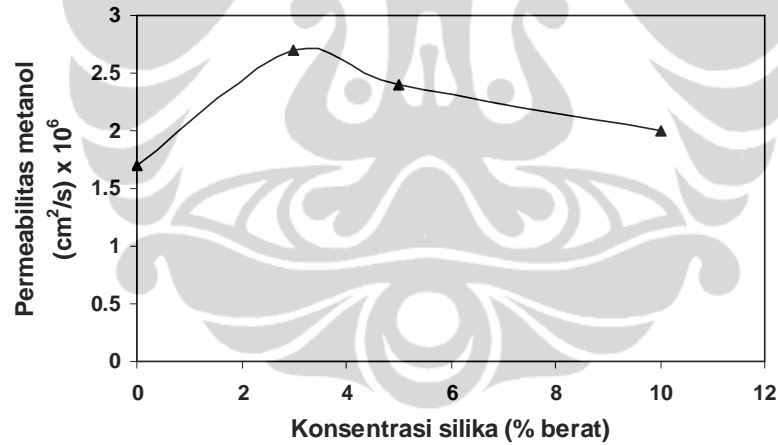
Dan perbedaan penambahan polisulfon dari 10, 20, 30 dan 50 % menurunkan permeabilitas metanol sekitar 12-17%. Penurunan tersebut disebabkan karena polisulfon bersifat hidrofobik sehingga mampu menahan metanol. Penurunan permeabilitas metanol sebanding dengan penurunan kapasitas penukar ion (Gambar 4.11) dan *swelling* air (Gambar 4.12) yang mana larutan metanol bersifat sama-sama polar.

Pengaruh konsentrasi H-Yzeolit pada sPEEK terhadap sifat permeabilitas metanol ditunjukkan pada Gambar 4.24. Semakin besar konsentrasi H-Yzeolit yang ditambahkan pada sPEEK menghasilkan permeabilitas metanol membran yang semakin kecil, tetapi masih lebih tinggi dibanding dengan tanpa menggunakan aditif. Penambahan silika dari 3% hingga 5% mengalami penurunan permeabilitas metanol sekitar 10% dan penambahan silika dari 5 hingga 10% (berat) sekitar 20%.



Gambar 4.24. Pengaruh konsentrasi H-Yzeolit terhadap permeabilitas metanol

Kecenderungan yang sama terjadi pada saat ditambahkan dengan silika, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.25. Hal tersebut menandakan bahwa silika dan H-Yzeolit memberikan sifat mudah menyerap air begitu juga dengan metanol yang sama-sama bersifat polar.

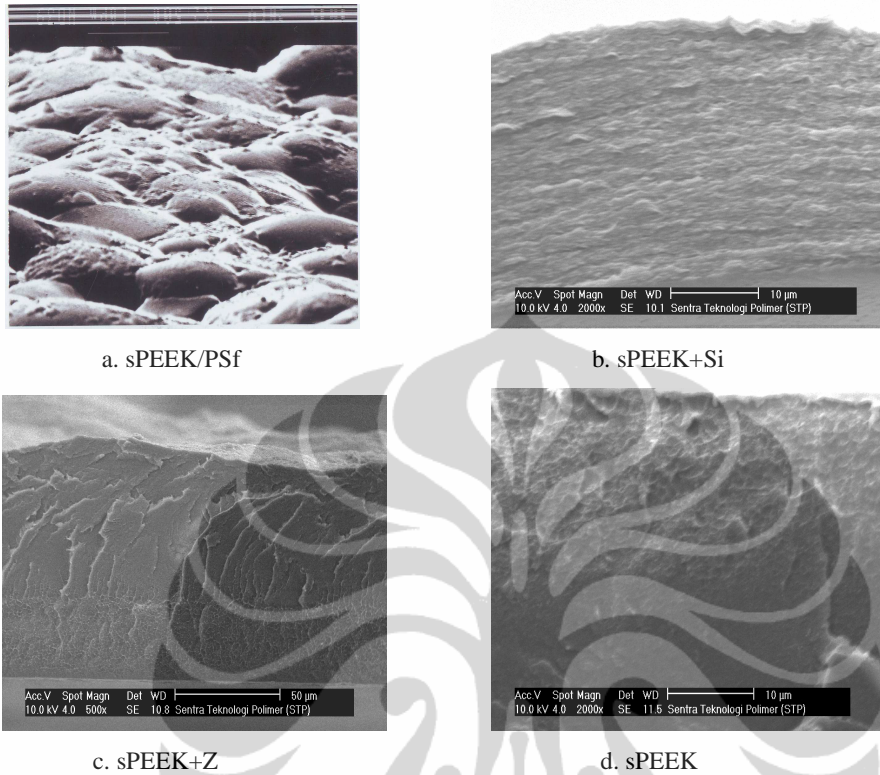


Gambar 4.25. Pengaruh konsentrasi silika terhadap permeabilitas metanol

Penambahan silika maupun H-Yzeolit 3% memberikan permeabilitas metanol membran yang paling tinggi. Pada kondisi tersebut konduktivitas proton juga paling tinggi.

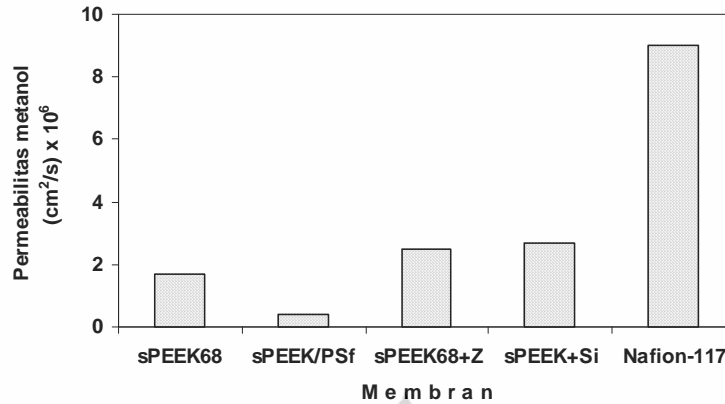
Dalam hal menurunkan permeabilitas metanol, penambahan polisulfon cukup baik dibanding dengan silika dan H-Yzeolit. Hanya saja membran hasil *blending* polisulfon dengan sPEEK tidak kompatibel yaitu terlihat 2 campuran yang heterogen seperti ditunjukkan pada Gambar 4.26.a. Berbeda sekali dengan penampang melintang

dari membran sPEEK+silika, sPEEK+H-Yzeolit dan sPEEK (Gambar 4.26.b, c dan d) yang terlihat lebih homogen.



Gambar 4.26. Analisa SEM penampang melintang membran :
a. sPEEK/polisulfon b. sPEEK+silika, c. sPEEK+H-Yzeolit dan d. sPEEK

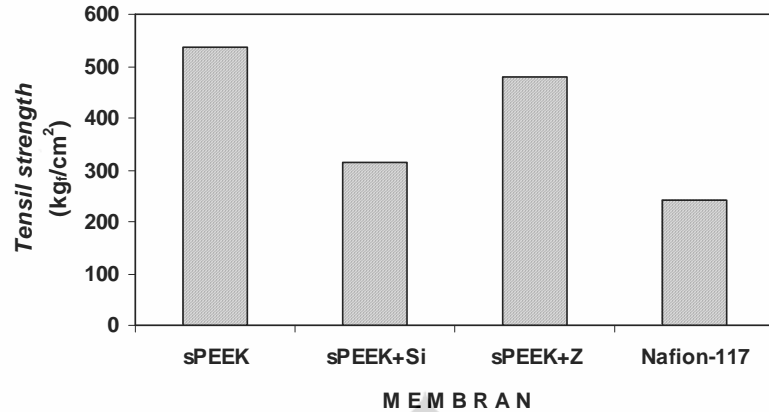
Pada penambahan silika dan H-Yzeolit, peningkatan permeabilitas metanol memang dibarengi dengan peningkatan konduktivitas proton dan *swelling* air. Hal tersebut sesuai dengan sifat silika dan H-Yzeolit yang higroskopik. Walaupun penambahan silika dan H-Yzeolit meningkatkan permeabilitas metanol tetapi masih lebih rendah dibanding dengan Nafion-117, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.27.



Gambar 4.27. Pengaruh aditif sPEEK terhadap permeabilitas metanol

4.2.3. Pengaruh Aditif terhadap *Tensile Strength*

Pengaruh aditif terhadap *tensile strength* dapat dilihat pada Gambar 4.28. Membran sPEEK/PSf tidak dapat diuji *tensile strength* karena terlalu mudah robek (tidak terukur) pada saat diuji tarik. *Tensile strength* pada membran sPEEK (535 kg_f/cm²) lebih besar dibanding dengan pemakaian aditif silika (314 kg_f/cm²) dan aditif H-Yzeolit (480 kg_f/cm²) yang terjadi penurunan sekitar 40% untuk silika dan 10% untuk H-Yzeolit. Hal tersebut dikarenakan aditif yang bersifat anorganik akan memberikan membran lebih getas sehingga *tensile strength* menurun. Penurunan tersebut hampir sama dengan pemakaian aditif H-Yzeolit pada PTFE yang dilakukan oleh Poltarzewski (1999), semakin besar H-Yzeolit yang ditambahkan maka *tensile strength* membran semakin kecil. Pada penambahan 60% dan 80% H-Yzeolit pada PTFE menghasilkan *tensile strength* 50 kg_f/cm² dan 10 kg_f/cm² (Poltarzewski, 1999). Pada Nafion-117, nilai *tensile strength* yang diukur pada kondisi yang sama sebesar 240 kg_f/cm², nilai tersebut lebih rendah dibanding membran sPEEK. Tetapi membran Nafion-117 mempunyai *elongation break* (100%) lebih besar dibanding membran sPEEK (10%). Nilai tersebut yang menunjukkan membran tersebut bersifat fleksibel atau tidak. Sedangkan pada penambahan silika dan H-Yzeolit, membran sPEEK yang dihasilkan tidak mempunyai *elongation break* (nilai 0%).



Gambar 4.28. Pengaruh aditif (silika dan H-Yzeolit) terhadap *tensile strength*

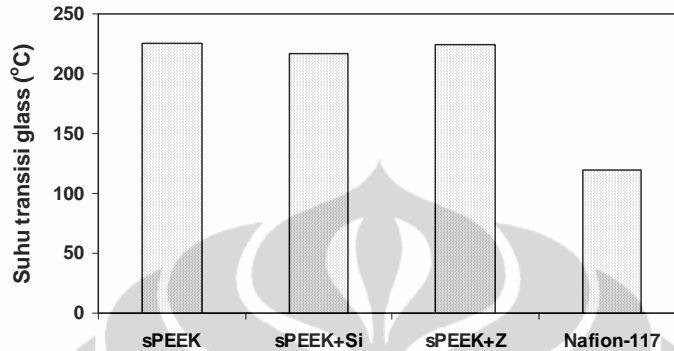
4.2.4. Pengaruh Aditif terhadap Sifat Termal

Sifat termal yang ditinjau terhadap membran elektrolit ini adalah kestabilan panas membran dan suhu transisi glass. Analisis ketahanan membran terhadap degradasi karena panas dilakukan dengan alat TGA. Hasil dari analisis ini ditunjukkan pada Lampiran analisa termal. Terjadi penurunan berat disekitar 160-210°C, 280-311°C dan 500-800°C. Besarnya penurunan berat membran dapat dilihat pada Tabel 4.2. Pada rentang suhu 160-210°C dan 280-312°C, pemakaian H-Yzeolit mengurangi penurunan membran sebesar 1,3 x terhadap membran yang tidak menggunakan H-Yzeolit. Penurunan berat membran pada rentang suhu 280-312°C disebabkan oleh hilangnya gugus sulfonat. Penurunan berat pada rentang suhu 500-725°C untuk membran sPEEK adalah dekomposisi membran sebesar 18,2 mg (22,4%). Sedangkan dekomposisi membran sPEEK+Z berada pada rentang suhu 500-800 °C mengalami penurunan berat sebesar 32,4%.

Tabel 4.1. Penurunan Berat Membran karena Pengaruh Suhu

Membran	Suhu (°C)	Penurunan berat (%) w/w
sPEEK	160-210	5,5%
	280-312	17,7%
	500-725	22,4%
		Residu 54.4%
sPEEK+Z	160-210	4,5%
	280-312	14,1%
	500-800	32,4%
		Residu 49 %
sPEEK+Si	160-210	2,4%
	280-312	9,2%
	500-800	83,4%
		Residu 5%

Pengaruh aditif terhadap suhu transisi glass hanya dilihat pada derajat sulfonasi 68% yang ditunjukkan pada Gambar 4.29. Suhu transisi glass membran sPEEK (226°C) hampir sama dengan membran sPEEK+H-Yzeolit (225°C) dan membran sPEEK+silika (217°C) lebih kecil dibanding dengan yang lain.



Gambar 4.29. Pengaruh aditif (silika dan H-Yzeolit) terhadap suhu transisi glass

Penambahan aditif 3% ternyata tidak meningkatkan suhu transisi glass pada membran sPEEK berderajat sulfonasi 68%. Suhu transisi glass yang semakin besar akan memberikan membran lebih stabil beroperasi pada suhu yang lebih tinggi. Membran Nafion-117 hanya mempunyai suhu transisi glass sekitar 120°C (Almeida *et al.*, 1999). Oleh sebab itu membran tersebut dapat beroperasi secara optimum dibawah 80°C.

Dari hasil pengujian konduktivitas proton, permeabilitas metanol, *tensile strength* dan sifat termal menunjukkan bahwa aditif yang berpengaruh positif adalah H-Yzeolit dan silika dengan pertimbangan hasil sebagai berikut :

- kenaikan konduktivitas proton (130-150%) lebih tinggi dibanding dengan kenaikan permeabilitas metanol (50-60%) terhadap membran tanpa aditif yang diukur pada suhu kamar
- penurunan *tensile strength* sekitar 10-40% dibanding tanpa aditif dan masih lebih besar dibanding dengan Nafion-117
- suhu transisi glass sekitar 210 °C dan mulai terjadi penurunan berat pada suhu 160°C.

Oleh sebab itu membran sPEEK (DS 68%) dan membran komposit sPEEK yang menggunakan aditif H-Yzeolit dan silika (3% berat), di karakterisasi pada suhu tinggi dengan paramater konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.

4.3. PENGARUH SUHU TERHADAP KARAKTERISTIK MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI

Membran yang digunakan untuk mempelajari pengaruh suhu operasi terhadap karakteristik membran adalah membran sPEEK (DS 68%) dan aditif yang digunakan adalah silika dan H-Yzeolit (sPEEK+Si dan sPEEK+Z) serta membran Nafion-117 sebagai referensi. Karakteristik yang diamati adalah permeabilitas metanol dan konduktivitas proton. Karakteristik tersebut merupakan parameter kunci untuk aplikasi DMFC. Pendekatan pemakaian membran elektrolit pada DMFC suhu tinggi adalah dengan mengukur permeabilitas metanol dan konduktivitas proton pada suhu tinggi. Variasi suhu yang digunakan adalah 25, 50, 90 dan 140°C. Pemilihan membran elektrolit yang baik untuk digunakan pada suhu tinggi yaitu dengan melihat selektivitas dan selektivitas relatif. Selektivitas adalah perbandingan konduktivitas proton dengan permeabilitas metanol. Selektivitas relatif adalah perbandingan selektivitas membran yang dianalisa (sPEEK) dengan selektivitas membran Nafion-117. Jika selektivitas dan selektivitas relatif membran lebih tinggi dari membran Nafion-117 maka membran tersebut berpotensi sebagai pengganti Nafion-117.

4.3.1. Pengaruh Suhu terhadap Konduktivitas Proton

Pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton pada berbagai macam membran dapat dilihat pada Gambar 4.30. Semakin besar suhu yang digunakan maka konduktivitas proton akan meningkat untuk semua jenis membran, baik itu Nafion-117 maupun sPEEK dan aditifnya. Pada Nafion-117 kenaikan konduktivitas proton dari suhu kamar, 50°C dan 90°C adalah 0,082 S/cm, 0,096 dan 0,111 S/cm, tetapi pengukuran untuk 140°C membran Nafion-117 sudah mulai rusak sehingga tidak dapat diamati. Oleh sebab itu pengukuran hanya dilakukan sampai 90°C. Lain halnya pada membran berbasis polieter-eter keton. Kenaikan konduktivitas proton pada membran sPEEK, sPEEK+Si dan sPEEK+Z pada suhu yang lebih tinggi, disebabkan oleh gerakan ion yang semakin cepat karena pengaruh suhu yang tinggi disamping itu membran berada pada kondisi terhidrasi. Berbeda sekali jika membran diukur pada kondisi RH yang lebih kecil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.32.

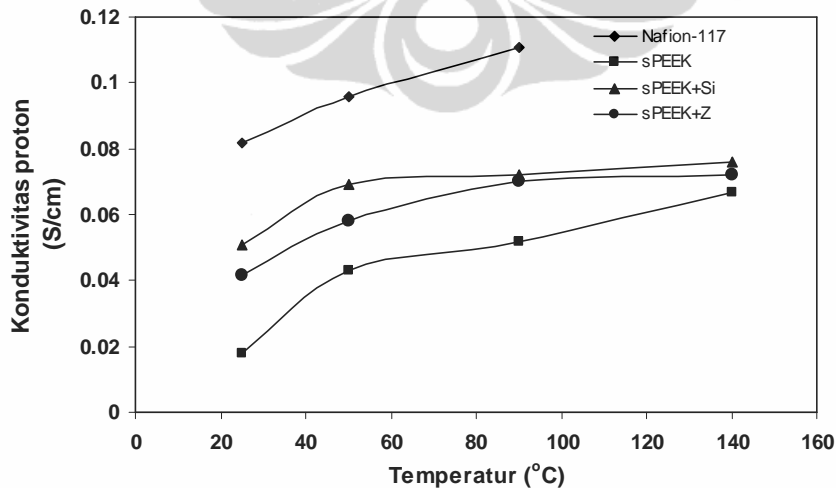
Penambahan H-Yzeolit dan silika pada membran sPEEK menyebabkan peningkatan *swelling* air pada membran baik pada suhu kamar hingga suhu tinggi, seperti ditunjukkan pada Tabel 4.3. Hal tersebut menandakan bahwa aditif bersifat

higroskopik (mudah menyerap air). Higroskopik silika disebabkan oleh adanya gugus silika yang berbentuk silanol (Arico *et al.*, 2003).

Tabel 4.2 Sifat Transport Proton dan *Swelling* Air pada Membran

Jenis membran	σ 25°C (S/cm)	σ 90°C (S/cm)	<i>Swelling</i> air, pd 25°C (%)	<i>Swelling</i> air, pada 90°C (%)
sPEEK	0.018	0.052	7	55
sPEEK+Z	0.042	0.07	10	20
sPEEK+Si	0.051	0.072	15	34
Nafion-117	0.082	0.111	19	20

Begitu juga dengan keasaman aluminasilikat dari H-Yzeolit, yang mudah berikatan dengan air sehingga terjadi adsorpsi. Semakin asam H-Yzeolit (alumina silikat semakin besar) maka H-Yzeolit tersebut mudah menyerap air (Demuth *et al.*, 2001). Membran yang mudah mengadsorpsi air memberikan fasilitas terhadap transport proton sehingga konduktivitas proton akan meningkat. Penambahan silika dan H-Yzeolit pada sPEEK menghasilkan membran yang cukup stabil pada saat dikenai panas, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.30 dimana konduktivitas proton terus meningkat dan lebih besar dibanding tanpa menggunakan aditif. Membran sPEEK dan komposit sPEEK cukup stabil hingga suhu 140°C, hal ini karena membran mempunyai suhu transisi glass sekitar 200°C, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.30.

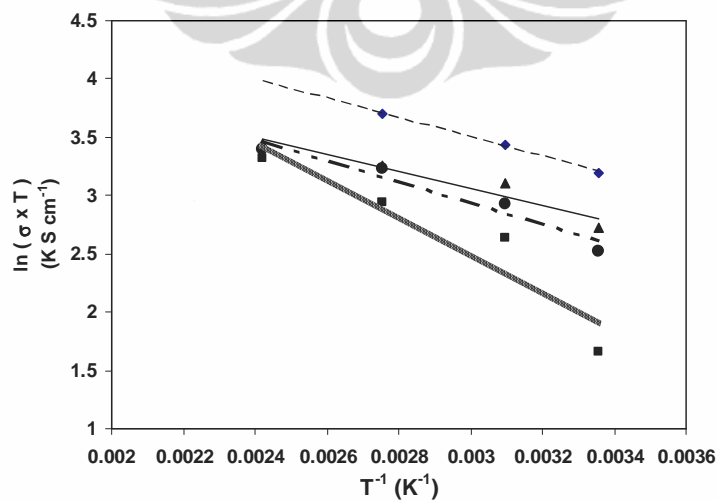


Gambar 4.30. Pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton membran pada kondisi terhidrasi

Gambar 4.31 adalah kurva Arrhenius dari konduktivitas proton sebagai fungsi suhu pada kondisi terhidrasi untuk membran sPEEK dan Nafion-117. Dari persamaan Arrhenius, energi aktivasi membran dapat dihitung melalui persamaan (4.1) (Zhou *et al.*, 2003).

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - E_{a,c} / (RT) \quad (4.1)$$

dengan R adalah konstanta gas, σ_0 adalah konstanta yang merupakan fungsi dari T , dan $E_{a,c}$ adalah energi aktivasi dari konduksi proton. Setelah fitting data dari Gambar 4.31 energi aktivasi dapat dihitung pada setiap membran, hasil-hasil tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.4. Energi aktivasi untuk Nafion-117 adalah 7 kJ/mol, nilai tersebut hampir mendekati dengan hasil penelitian lain yaitu 7,8 kJ/mol (Kopitzke *et al.*, 2000). Nafion-117 mempunyai nilai energi aktivasi yang rendah karena membran ini mudah terhidrasi. Begitu juga dengan membran sPEEK+Z dan sPEEK+Si yang mempunyai energi aktivasi lebih rendah dibanding dengan membran sPEEK. Hal tersebut menunjukkan bahwa penambahan H-Zeolit dan silika pada sPEEK memberikan membran menjadi lebih mudah mengadsorpsi air sehingga konduktivitas proton lebih besar. Energi aktivasi untuk Nafion-117 hampir mendekati dengan membran sPEEK+Z dan sPEEK+Si, tetapi pemakaian suhu pada Nafion-117 hanya sampai 90°C sedangkan membran komposit sPEEK bisa hingga 140°C.



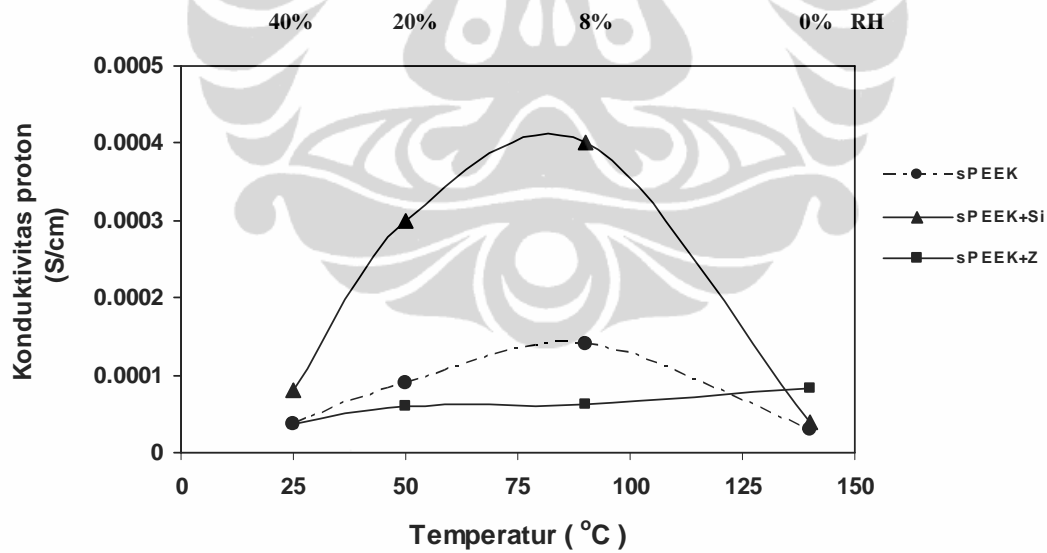
Gambar 4.31. Kurva Arrhenius hubungan antara suhu dengan konduktivitas proton membran: (♦) Nafion-117; (■) sPEEK; (●) sPEEK+Z; (▲) sPEEK+Si

Adanya air berfungsi sebagai sarana memperlancar konduksi proton. Membran yang mempunyai kemampuan mengadsorb air lebih banyak akan mempunyai energi aktivasi yang lebih rendah dan sebagai konsekuensinya konduktivitas proton lebih tinggi.

Tabel 4.3. Energi aktivasi (E_a) migrasi proton untuk membran

Membran	Temperatur (°C)	E_a (kJ/mol)
Nafion-117	25-90	7
sPEEK	25-140	14
sPEEK+Z	25-140	8
sPEEK+Si	25-140	6

Pada pengukuran konduktivitas proton untuk variasi RH dari 0%-40% sebagai fungsi suhu dapat dilihat pada Gambar 4.32. Pada suhu kamar, 50, 90 dan 140°C kondisi RH adalah 40, 20, 8 dan 0%. Pada membran sPEEK, konduktivitas masih tetap naik dari suhu kamar hingga 50°C tetapi menurun setelah suhu 90°C RH 8% dan menurun drastis setelah dikenakan pada suhu 140 (RH 0%). Kecenderungan yang sama pada membran sPEEK+silika, hanya konduktivitas proton menurun pada pengukuran suhu 140°C.



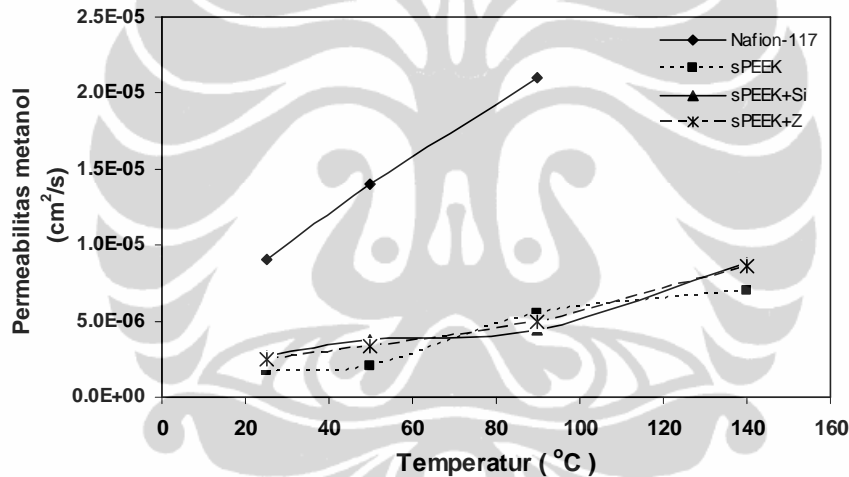
Gambar 4.32. Pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton membran pada variasi RH

Hal tersebut disebabkan karena membran mengalami dehidrasi, sehingga transport proton menurun. Berbeda dengan penambahan H-Yzeolit, konduktivitas proton terus meningkat walaupun pada suhu tinggi dan RH 0%. Hal ini menunjukkan bahwa H-Yzeolit mampu mengikat air hingga suhu 140°C sedangkan silika hanya mampu

mengikat air pada suhu sekitar 90°C. Perbedaan tersebut dimungkinkan karena bentuk kristal aditif yang berbeda, untuk silika berbentuk amorf sedangkan H-Yzeolit adalah kristal. Struktur kristal pada H-Yzeolit menyebabkan air terikat kuat dalam H-Yzeolit.

4.3.2. Pengaruh Suhu terhadap Permeabilitas Metanol

Gambar 4.33 menunjukkan permeabilitas metanol dari membran sPEEK, membran komposit (sPEEK+ silika, sPEEK+H-Yzeolit) dan membran Nafion-117 pada variasi suhu 25 - 140°C. Pada membran Nafion-117, permeabilitas metanol pada suhu kamar 9×10^{-6} cm²/s dan meningkat menjadi 2×10^{-5} cm²/s pada suhu 90°C, kenaikan permeabilitas metanol menjadi 2,3 x. Pengukuran permeabilitas metanol membran Nafion-117 hanya sampai 90°C karena membran sudah mulai rusak pada saat digunakan sampai suhu 140°C.



Gambar 4.33. Pengaruh suhu terhadap permeabilitas metanol membran sPEEK, sPEEK+ silika, sPEEK+H-Yzeolit dan Nafion-177

Besarnya kenaikan permeabilitas metanol pada membran elektrolit berbasis polieter-eter keton dapat dilihat pada Tabel 4.5. Pada membran sPEEK dengan derajat sulfonasi 68% mempunyai kenaikan permeabilitas metanol hanya 1,6 x pada pengukuran suhu 25-90°C tetapi jika pada range suhu 25-140°C kenaikannya menjadi 4 x. Padahal setelah penambahan silika atau H-Yzeolit peningkatan permeabilitas metanol dari suhu 25-140 °C hanya sekitar 3,3-3,4 x. Hal tersebut menandakan bahwa pemakaian aditif baik itu silika maupun H-Yzeolit dapat mengurangi kenaikan permeabilitas metanol pada suhu yang tinggi.

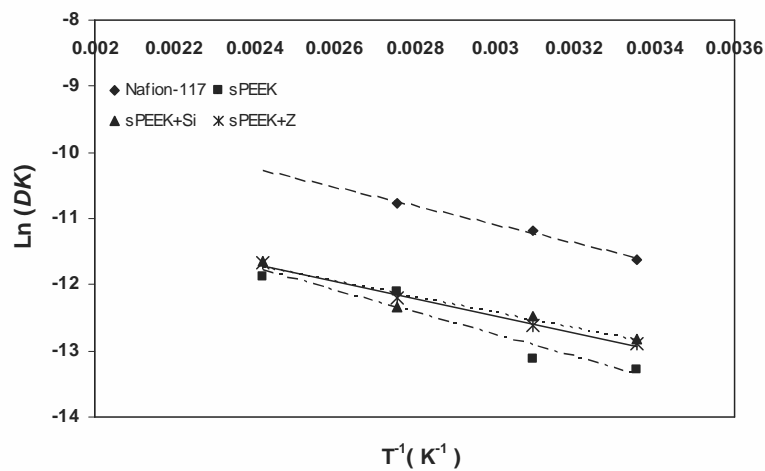
Tabel 4.4. Kenaikan Permeabilitas Metanol Membran terhadap Pengaruh Suhu

Jenis Membran	Kenaikan permeabilitas metanol dari suhu 25-90°C	Kenaikan permeabilitas metanol dari suhu 25-140°C
sPEEK68	3,2 x	4,1 x
sPEEK68+Z	2 x	3,4 x
sPEEK68+Si	1,5 x	3,3 x
Nafion-117	2,3	-

Ketergantungan permeabilitas metanol terhadap suhu dapat didekati dengan persamaan Arrhenius melalui persamaan (4.2)

$$\ln(DK) = \ln(DK)_0 - E_{a,p} / (RT) \quad (4.2)$$

dengan DK adalah permeabilitas metanol, $(DK)_0$ adalah faktor pre-eksponensial, $E_{a,p}$ adalah energi aktivasi yang diperoleh dari kurva antara difusivitas dengan suhu seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.33. Nilai energi aktivasi karena pengaruh permeasi metanol untuk setiap membran dirangkum dalam Tabel 4.6. Energi aktivasi permeasi metanol membran sPEEK (14 kJ/mol) lebih besar dibanding dengan komposit sPEEK yaitu sekitar 10-11 kJ/mol. Semakin besar energi aktivasi akan memberikan permeasi metanol yang lebih kecil. Energi aktivasi permeasi metanol untuk semua membran mempunyai energi aktivasi sekitar 10-14 kJ/mol, tetapi untuk Nafion-117 hanya untuk bisa diamati pada suhu 90°C.



Gambar 4.34. Kurva Arrhenius antara suhu dengan permeabilitas metanol membran

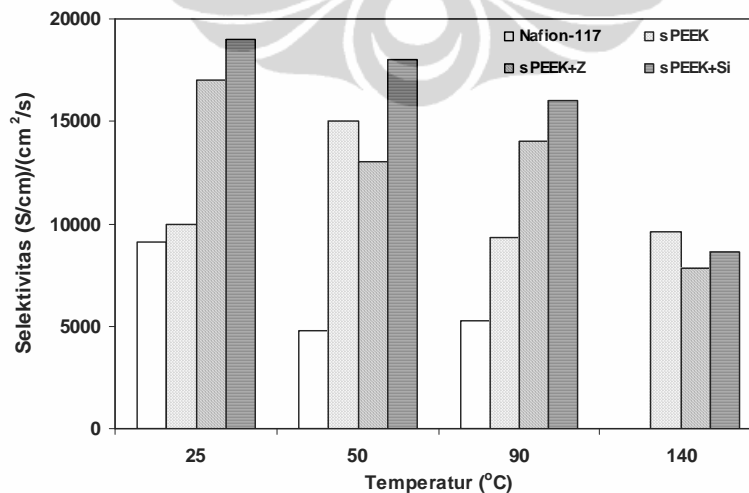
Tabel 4.5. Energi Aktivasi (E_a) Permeasi Metanol untuk Membran

Membran	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ/mol)
Nafion-117	25-90	12
sPEEK	25-140	14
sPEEK+Z	25-140	11
sPEEK+Si	25-140	10

Energi aktivasi karena transport proton dan energi aktivasi permeasi metanol membran berbasis sPEEK mempunyai nilai yang mendekati dengan membran Nafion-117 menunjukkan mekanisme transport membran sPEEK (DS 68%) mirip dengan membran Nafion-117 (Jung *et al.*, 2004), namun membran berbasis sPEEK mempunyai keunggulan yaitu dapat digunakan hingga suhu 140°C .

4.3.3. Pengaruh Suhu terhadap Selektivitas dan Selektivitas Relatif

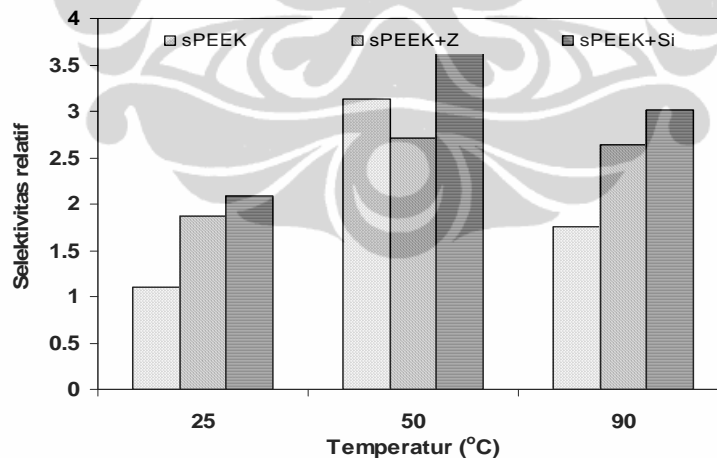
Pengaruh suhu terhadap selektivitas membran Nafion-117, sPEEK dan komposit sPEEK dapat dilihat pada Gambar 4.35. Pada suhu kamar hingga suhu 90°C membran Nafion-117 mempunyai selektivitas dibawah membran berbasis sPEEK. Selain itu pada suhu 140°C membran tersebut masih tetap baik walaupun terjadi penurunan sekitar 2 x dibanding terhadap suhu 90°C . Hal ini menunjukkan bahwa membran sPEEK dan komposit sPEEK pada derajat sulfonasi 68% mempunyai karakteristik yang dapat diaplikasikan pada DMFC suhu tinggi.



Gambar 4.35. Pengaruh suhu terhadap selektivitas membran

Jika ditinjau pengaruh suhu terhadap selektivitas relatif dapat dilihat pada Gambar 4.36. Suhu yang ditinjau hanya terbatas pada suhu 90°C karena Nafion-117 tidak dapat diukur pada suhu 140°C. Selektivitas relatif untuk membran sPEEK dan membran komposit sPEEK lebih dari 1 (satu) pada semua suhu, yang berarti membran ini mempunyai karakteristik yang lebih baik dibanding dengan Nafion-117. Hal ini menunjukkan bahwa membran sPEEK dan komposit sPEEK pada derajat sulfonasi 68% mempunyai karakteristik yang dapat diaplikasikan pada DMFC suhu tinggi.

Selektivitas dapat digunakan untuk mengevaluasi kinerja membran untuk DMFC, seperti yang dilakukan oleh Lei Li *et al.* (2003). Nilai selektivitas dari membran sPEEK47 (DS 47%) lebih besar dari selektivitas Nafion-115 pada 80°C yaitu 12×10^4 (S/cm)/(cm²/s) untuk sPEEK47 dan $0,9 \times 10^4$ (S/cm)/(cm²/s) untuk Nafion-115. Dan nilai selektivitas relatif untuk sPEEK yang DS 47% terhadap Nafion-115 adalah 13. Perbedaan sebesar itu menghasilkan perbedaan kinerja DMFC pada membran sPEEK lebih baik dari membran Nafion-115 dimana menghasilkan *open circuit voltage* (OCV) pada sPEEK: 645 mV dan Nafion-115: 595 mV. Berdasarkan hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa selektivitas/selektivitas relatif dapat memperkirakan kinerja membran untuk digunakan dalam sistem DMFC



Gambar 4.36. Pengaruh suhu terhadap Selektivitas relatif

4.4. PEMBAHASAN UMUM

Penggunaan DMFC suhu tinggi lebih diminati karena dapat meningkatkan kinetika oksidasi metanol pada anoda dan reduksi pada katoda, meningkatkan voltase

sel dan berpotensi menghapus sistem pengaturan air. Tetapi pada suhu tinggi, membran elektrolit akan mengalami penurunan terhadap karakteristiknya.

Fungsi membran elektrolit dalam sistem DMFC adalah sebagai penghantar proton, pembatas antara anoda dan katoda (harus bersifat isolator) dan tempat menempelnya antara katalis antara anoda dan katoda. Berdasarkan fungsinya maka kriteria membran elektrolit antara lain: kestabilan kimia dan elektrokimia dibawah kondisi *fuel cell*, kestabilan mekanik, bersifat asam, transport (konduktor) proton yang baik, permeabilitas metanol rendah dan dapat mengadsorpsi air.

Transport proton dalam membran ditentukan oleh gugus bermuatan negatif (contoh, sulfonat). Semakin besar gugus sulfonat dalam membran maka membran menjadi bersifat lebih hidrofilik sehingga mudah menyerap air. Daya serap air ini (*swelling* air pada membran) akan memudahkan transport proton dalam membran. Struktur dari polimer juga mempengaruhi transport proton. Jadi Konduktivitas proton dalam membran dipengaruhi oleh derajat sulfonasi, *swelling* air dan struktur polimer.

Permasalahan dalam sistem DMFC diantaranya adalah terjadi *methanol crossover* melalui membran yang mengakibatkan penurunan kinerja DMFC (penurunan voltase sel). Oleh sebab itu parameter kunci membran untuk DMFC adalah konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah. Parameter ini dinyatakan dengan selektivitas. Jika digunakan untuk DMFC suhu tinggi, selain selektivitas perlu juga dipertimbangkan terhadap kestabilan panas membran.

Saat ini membran komersial yang digunakan untuk PEMFC dan DMFC adalah membran yang terbuat dari fluoro polimer dengan menambahkan rantai cabang yang mengandung sulfonat (diantaranya Nafion). Keunggulan Nafion adalah konduktivitas proton yang tinggi dan kestabilan kimia yang baik. Namun kelemahan pada Nafion adalah permeabilitas metanol yang tinggi dan pada suhu diatas 80°C terjadi penurunan konduktivitas proton selain itu termasuk membran yang mahal. Dalam mengatasi kelemahan tersebut ada dua pendekatan yaitu modifikasi Nafion (Nafion+aditif) atau mencari pengganti Nafion. Nafion-117 digunakan sebagai pembandingan (referensi) terhadap membran hasil penelitian.

Polimer yang diambil untuk penelitian disertasi ini adalah (PEEK) yang mempunyai kestabilan kimia dan panas yang cukup baik untuk digunakan pada DMFC. PEEK masih bersifat hidrofobik, agar menjadi hidrofilik perlu penambahan gugus elektrolit (gugus sulfonat). Gugus sulfonat yang menempel pada PEEK dilakukan melalui proses sulfonasi menggunakan asam sulfat pekat. Proses sulfonasi pada polimer

PEEK ini termasuk dalam proses yang murah dan sederhana. Kondisi proses sulfonasi PEEK dipengaruhi oleh waktu dan suhu reaksi.

Pada penelitian ini kondisi optimal dari proses sulfonasi adalah suhu sulfonasi 50°C (yang divariabelkan) dan sebagai variabel tetap waktu sulfonasi 3 jam pada campuran reaktan 5 g PEEK dalam 100 ml asam sulfat pekat. Membran polieter-eter keton tersulfonasi (sPEEK) yang dihasilkan mempunyai derajat sulfonasi 68% dengan karakteristik sebagai berikut :

- konduktivitas proton 0,018 dan 0,067 S/cm (pada pengukuran suhu kamar dan 140°C) masih lebih rendah dibanding dengan Nafion 0,082 dan 0,111 S/cm (pada pengukuran suhu kamar dan 90°C)
- permeabilitas metanol $1,7 \times 10^{-6}$ dan 7×10^{-6} cm²/s (pada pengukuran suhu kamar dan 140°C) lebih rendah dibanding dengan Nafion 9×10^{-6} dan $2,1 \times 10^{-5}$ cm²/s (pada pengukuran suhu kamar dan 90°C)
- selektivitas 10×10^3 dan $9,6 \times 10^3$ (S/cm)/(cm²/s) (pada pengukuran suhu kamar dan 140°C) lebih tinggi dibanding dengan Nafion 9×10^3 dan $5,3 \times 10^3$ (S/cm)/(cm²/s) (pada pengukuran suhu kamar dan 90°C)

Dari hasil diatas menunjukkan bahwa konduktivitas proton Nafion lebih baik (pada suhu sekitar 25-90°C) dibanding dengan membran sPEEK. Tetapi permeabilitas metanol Nafion lebih tinggi dibanding dengan membran sPEEK. Dan pengukuran permeabilitas metanol Nafion hanya dapat diukur hingga suhu 90°C, karena pada suhu 140°C membran mengalami kerusakan. Selektivitas Nafion-117 lebih rendah dibanding dengan membran sPEEK. Oleh sebab itu membran sPEEK berpeluang baik sebagai alternatif pengganti Nafion-117 baik untuk aplikasi DMFC suhu rendah maupun suhu tinggi.

Modifikasi membran sPEEK juga dilakukan dengan menambahkan polimer sPEEK dengan aditif organik (polisulfon) dan anorganik (H-Yzeolit dan silika). Fungsi aditif ini diharapkan dapat meningkatkan karakteristik membran. Hasil penelitian menunjukkan bahwa yang memberikan peningkatan positif terhadap karakteristik membran adalah H-Yzeolit dan silika. Dengan menunjukkan nilai selektivitas dari membran komposit tersebut yaitu untuk :

- selektivitas sPEEK+H-Yzeolit : 17×10^3 dan $8,4 \times 10^3$ (S/cm)/(cm²/s) (pada pengukuran suhu kamar dan 140°C)
- selektivitas sPEEK+silika : 19×10^3 dan $8,6 \times 10^3$ (S/cm)/(cm²/s) (pada pengukuran suhu kamar dan 140°C)

Kecenderungan yang sama diperoleh pada pemakaian H-Yzeolit dan silika pada sPEEK yaitu selektivitas yang lebih tinggi dibanding dengan Nafion-117. Oleh sebab itu modifikasi membran sPEEK berpeluang baik sebagai alternatif pengganti Nafion-117, baik untuk aplikasi DMFC suhu rendah maupun suhu tinggi.

