

**MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS  
POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI UNTUK  
*DIRECT METHANOL FUEL CELL* SUHU TINGGI**

**DISERTASI**

oleh

**SRI HANDAYANI**  
**84 040 000 41**



**PROGRAM PASCASARJANA TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNIK  
UNIVERSITAS INDONESIA  
GENAP 2007/2008**

**MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS  
POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI UNTUK  
*DIRECT METHANOL FUEL CELL* SUHU TINGGI**

**DISERTASI**

oleh

**SRI HANDAYANI**

**84 040 000 41**



**DISERTASI INI DIAJUKAN UNTUK MELENGKAPI  
PERSYARATAN PROGRAM DOKTOR BIDANG TEKNIK KIMIA**

**PROGRAM PASCASARJANA TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNIK  
UNIVERSITAS INDONESIA  
GENAP 2007/2008**

Promotor:

Prof. Dr. Ir. **Roekmijati Widaningrum Soemantojo**, M.Si  
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia

Ko-Promotor 1:

Prof. Dr. Ir. **Widodo Wahyu Purwanto**, DEA  
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia

Ko-Promotor 2

Dr.Eng. **Eniya Listiani Dewi**, B.Eng., M.Eng  
Peneliti Pusat Teknologi Informasi dan Material  
BPPT



**Panitia Penguji:**

1. Prof. Dr. Ir. **Roekmijati Widaningroem Soemantojo**, M.Si.  
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia
2. Prof. Dr. Ir. **Widodo Wahyu Purwanto**, DEA  
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia
3. Dr.Eng. **Eniya Listiani Dewi**, B.Eng., M.Eng  
Peneliti Pusat Teknologi Informasi dan Material  
BPPT
4. Prof. Dr. Ir. **Mohammad Nasikin**, M.Eng.  
Guru Besar Tetap Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia
5. Ir. **Mahmud Sudibandriyo**, M.Sc. Ph. D.  
Lektor Kepala – Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia
6. Ir. **Sutrasno Kartohardjono**, M.Sc., Ph.D  
Lektor Kepala – Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia
7. Dr.rer. nat. Ir. **Yuswan Muharam**, MT.  
Lektor – Fakultas Teknik  
Universitas Indonesia
8. Dr. Ir. **Martin Djamin**, M.Sc, APU  
Staf Ahli Menteri Bidang Energi Alternatif dan Terbarukan  
RISTEK

## PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI

Saya menyatakan dengan sesungguhnya bahwa disertasi dengan judul:

MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS  
POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI  
UNTUK *DIRECT METHANOL FUEL CELL* SUHU TINGGI

yang dibuat untuk melengkapi persyaratan Program Doktor Bidang Teknik Kimia di Pascasarjana Universitas Indonesia guna memperoleh gelar Doktor, sejauh yang saya ketahui bukan merupakan tiruan atau duplikasi dan atau pernah dipakai untuk mendapatkan gelar kesarjanaan di lingkungan Universitas Indonesia maupun di Perguruan Tinggi atau Instansi manapun, kecuali bagian yang sumber informasinya dicantumkan sebagaimana mestinya.

Depok, 10 Juli 2008

Sri Handayani  
NPM: 8404000041

## PENGESAHAN

Disertasi dengan judul :

### **MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI UNTUK *DIRECT METHANOL FUEL CELL* SUHU TINGGI**

Disusun untuk melengkapi persyaratan Program Doktor Bidang Teknik Kimia Pascasarjana Universitas Indonesia guna memperoleh gelar **Doktor**

Depok, 10 Juli 2008

Menyetujui,

Promotor:

Prof. Dr. Ir. Roekmijati Widaningroem Soemantojo, M.Si

Ko-Promotor 1:

Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

Ko-Promotor 2

Dr.Eng. Eniya Listiani Dewi, B.Eng., M.Eng

## UCAPAN TERIMA KASIH

Apa saja yang dibukakan Allah berupa Rahmat kepada manusia maka tidak ada siapapun yang akan bisa menahannya walau setitik embun yang jatuh membasahi jiwa saya akan dapat memberikan manfaat kepada siapapun. Sepanjang apa yang saya lakukan adalah petunjuk dari Allah, Dzat Maha Tunggal dan kita runduk sujud kepadaNya. Itulah sebabnya penulis dapat menyusun Disertasi yang berjudul **”Membran Elektrolit Berbasis Polieteter-eter keton untuk *Direct Methanol Fuel Cell* Suhu Tinggi”**.

Penulis mengucapkan terima kasih dan memberikan penghargaan yang setinggi-tingginya kepada :

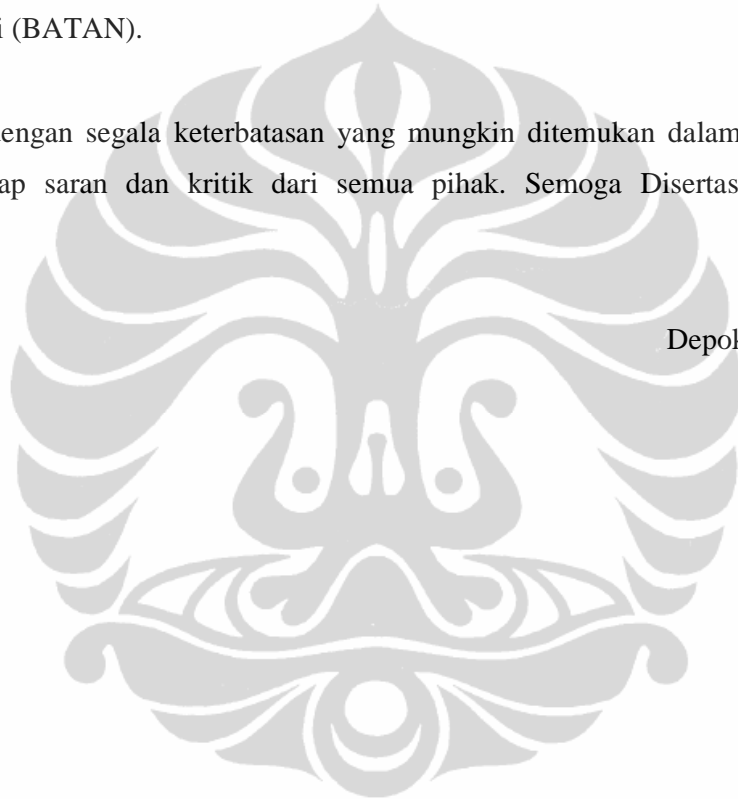
1. **Prof.Dr.Ir. Roekmijati W. Soemantojo** atas bimbingannya dalam pelaksanaan penelitian, penulisan makalah dan laporan Disertasi.
2. **Prof.Dr.Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA** atas bimbingannya dalam pelaksanaan penelitian, penulisan makalah, laporan Disertasi dan selaku Ketua Departemen Teknik Kimia.
3. **Dr.Eng. Eniya Listiani Dewi B.Eng.,M.Eng.**, atas bimbingannya dalam pelaksanaan penelitian, bantuan dana penelitian, penulisan makalah, dan Disertasi.
4. Panitia Penguji Disertasi: Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng. Ir. Mahmud Sudibandriyo, M.Sc. Ph. D., Ir. Sutrasno Kartohardjono, M.Sc., Ph.D, Dr.rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT. dan Dr. Ir. Martin Djamin, M.Sc, APU yang telah memberikan masukan atas koreksian Laporan Disertasi ini.
5. Pimpinan Institut Teknologi Indonesia, Serpong, tempat penulis bekerja dan mengabdikan atas bantuan dana selama penulis studi.
6. Ayah, kakak, adik-adik dan keponakan-keponakan tercinta, atas dukungan morilnya.
7. Rekan-rekan sekerja di Teknik Kimia-ITI, Ir. Junius Hardy M.T., Ir. Wahyudin M.Eng., Drs. Singgih Hartanto M.Sc., Dr. Ir. Julianingsih M.T., Dr. Ir. Sidik Marsudi M.T., Dra. Lin Marlina M.Sc., Ir. Aniek Sri Handayani M.T., Ir. Latifah Hanum, Landia, Slamet, Wilujeng, Dede, Faisal dan semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu per satu atas dukungan moril untuk mengikuti program S-3.

8. Bapak-bapak dan Ibu-ibu Dosen serta karyawan di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia yang telah banyak membantu dalam penelitian, perbaikan Laporan Disertasi, pengurusan surat dan seminar selama studi.
9. Bapak-bapak dan Ibu di Lembaga Penelitian Puspiptek, Serpong: Drs. Sudirman M.Sc (BATAN), Drs. Bambang Prihandoko (FISIKA-LIPI), Ir. Erfin Y. M.Sc. (FISIKA-LIPI), Ir. Chandra Lisa M.Sc. (STP-BPPT), Dr. Sunit M.Sc. (KIMIA-LIPI, Bandung), Dra. Dian (BATAN), Drs. Heru M.Sc (STP-BPPT), Drs. Supandi (BATAN).

Akhirnya dengan segala keterbatasan yang mungkin ditemukan dalam Disertasi, penulis berharap saran dan kritik dari semua pihak. Semoga Disertasi ini dapat bermanfaat.

Depok, Juli 2008

Penulis





Sri Handayani NPM 84000041 Program Studi Teknik Kimia Universitas Indonesia	Promotor Prof. Dr. Ir. Roekmijati W. Soemantojo, M.Si Ko-Promotor 1 Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA Ko-Promotor 2 Dr. Eng. Eniya Listiani Dewi, B.Eng., M.Eng
<b>MEMBRAN ELEKTROLIT BERBASIS          POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI          UNTUK <i>DIRECT METHANOL FUEL CELL</i> SUHU TINGGI</b>	
<b>ABSTRAK</b>	
<p>Membran polimer elektrolit untuk aplikasi <i>direct methanol fuel cell</i> (DMFC) suhu tinggi harus tahan terhadap suhu tinggi, konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol rendah. Padahal kecenderungan membran elektrolit jika konduktivitas proton tinggi selalu diikuti dengan permeabilitas metanol yang tinggi. Polieter-eter keton (PEEK) termasuk polimer yang tahan terhadap senyawa-senyawa kimia dan kestabilan panas yang cukup tinggi. PEEK merupakan polimer yang hidrofobik. Untuk menjadi membran elektrolit perlu diberi gugus elektrolit (sulfonat) melalui proses sulfonasi. Untuk mendapatkan membran elektrolit yang tahan pada aplikasi DMFC suhu tinggi, perlu dibuat membran komposit. Aditif yang digunakan yaitu polisulfon, H-Yzeolit dan silika. Tujuan penelitian ini adalah membuat membran elektrolit berbasis PEEK tersulfonasi (sPEEK) untuk dapat diaplikasikan dalam DMFC suhu tinggi.</p>	
<p>Variasi untuk proses sulfonasi adalah suhu yaitu 40, 45, 50, 60 dan 70°C sedangkan waktu reaksi dibuat tetap yaitu 3 jam. Pada pembuatan membran, konsentrasi aditif anorganik (silika dan H-Yzeolit) adalah 0, 3, 5 dan 10%. Dan aditif organik (polisulfon), perbandingan sPEEK dengan polisulfon adalah 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50 %. Parameter yang diukur adalah kapasitas penukar ion (KPI), derajat sulfonasi (DS), <i>swelling</i> air, konduktivitas proton (<math>\sigma</math>), permeabilitas metanol (<i>DK</i>), suhu transisi glass (<math>T_g</math>) dan <i>tensile strength</i> (TS).</p>	
<p>Sulfonasi PEEK menggunakan 5 g polimer PEEK dalam 100 ml asam sulfat pekat. Kondisi suhu sulfonasi optimum adalah 50°C yang menghasilkan polimer elektrolit DS 68%. Aditif yang memberikan peningkatan terhadap karakteristik membran elektrolit adalah silika dan H-Yzeolit pada konsentrasi 3%. Karakteristik dari sPEEK, sPEEK+H-Yzeolit dan sPEEK+silika yaitu <i>swelling</i> air = 7, 10 dan 15 %; <math>\sigma</math> = 0,067, 0,07 dan 0,072 S/cm (suhu 140°C); <i>DK</i> = <math>7 \times 10^{-6}</math>, <math>8,6 \times 10^{-6}</math> dan <math>8,7 \times 10^{-6}</math> (suhu 140°C); <math>T_g</math> sekitar 200°C dan selektivitas lebih besar dibanding Nafion-117 (pada suhu 25-90°C) dan selektivitas masih tetap tinggi pada suhu 140°C.</p>	
<p>Alternatif pengganti Nafion-117 telah berhasil disintesa dengan proses mudah dan murah. Membran elektrolit berbasis polieter-eter keton dengan derajat sulfonasi 68% (tanpa menggunakan aditif atau pemakaian aditif H-Yzeolit dan silika) dapat digunakan pada pemakaian suhu tinggi sehingga berpeluang besar sebagai membran elektrolit padat dalam pemakaian sistem DMFC suhu tinggi.</p>	
<p><b>Kata kunci: Polieter-eter keton tersulfonasi, H-Yzeolit, Silika, <i>Direct methanol fuel cell</i>, Suhu tinggi</b></p>	

Sri Handayani  
NPM 84000041  
Postgraduate Program  
Chemical Engineering  
University of Indonesia

Promotor  
Prof. Dr. Ir. Roekmijati W. Soemantojo, M.Si  
Co-Promotor 1  
Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA  
Co-Promotor 2  
Dr. Eng. Eniya Listiani Dewi, B.Eng., M.Eng

**ELECTROLYTE MEMBRANE BASED ON  
SULFONATED POLYETHER-ETHER KETONE FOR  
HIGH TEMPERATURE DIRECT METHANOL FUEL CELL**

**ABSTRACT**

Electrolyte membrane for high temperature direct methanol fuel cell (DMFC) applications has to stable in high temperature, high proton conductivity and low methanol permeability. Then again, electrolyte membrane at high proton conductivity has a tendency to be followed with high methanol permeability. The polyether-ether ketone is a polymer that has good resistance to chemical and has good thermal stability. And it is a hydrophobic polymer. In order to apply the PEEK as electrolyte membrane, it has to have sulfonate group through sulfonation process. Thus for high temperature DMFC application, PEEK should be develop as composite membrane. The additives used are i.e. polysulfone, H-Yzeolite and silica. The objective of this research is to synthesize electrolyte membrane based on sulfonated polyether-ether ketone (sPEEK) for high temperature DMFC applications.

The temperatures (40, 45, 50, 60 and 70°C) were varied in sulfonation process, whereas reaction time is setted constant for three hours. For membrane preparation, the concentration of inorganic additive (silica and H-Yzeolite) was varied as follow; 0, 3, 5, and 10%. On the other hand, for organic additive (polysulfone), the ratios sPEEK/polysulfone (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, and 50/50 %) were applied. Characterization of membrane were determine by some calculation of i.e. ion exchange capacity, sulfonation degree (SD), swelling of water, proton conductivity ( $\sigma$ ), methanol permeability ( $DK$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ) and tensile strength (TS),

Sulfonation of PEEK was carried out by using 5 g of PEEK polymer into 100 ml concentrated sulfuric acid. The optimum temperature condition for sulfonation is at 50°C that produced 68% of sulfonation degree. The additives that increased electrolyte membrane characteristic are silica and H-Yzeolite at concentration of 3%. The characteristic of sPEEK, sPEEK+H-Yzeolite and sPEEK+silica in respective order: i.e. swelling of water = 7, 10 and 15 %;  $\sigma$  = 0,067, 0,07 and 0,072 S/cm (at 140°C);  $DK$  =  $7 \times 10^{-6}$ ,  $8,6 \times 10^{-6}$  and  $8,7 \times 10^{-6}$  (at 140°C);  $T_g$  about 200°C. Those membranes also have selectivity much higher than Nafion-117 membrane (at 25–90°C) and still has high selectivity at 140 °C.

The alternative substitution membrane of Nafion-117 has been successfully synthesized by straightforward and inexpensive process. The electrolyte membrane polyether-ether ketone based on with sulfonation degree of 68% and those modified composite ones can be used at high temperature applications so that available as solid electrolyte membrane in high temperature DMFC system.

**Keywords: Sulfonated polyether-ether ketone, H-Yzeolit, Silica, Direct methanol fuel cell, High Temperature**

**DAFTAR ISI**

	Halaman
PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI	i
PENGESAHAN	ii
UCAPAN TERIMA KASIH	iii
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
DAFTAR SINGKATAN	xiii
DAFTAR SIMBOL	xiv
RINGKASAN	xv
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1. LATAR BELAKANG	1
1.2. PERUMUSAN MASALAH	4
1.3. TUJUAN PENELITIAN	5
1.4. HIPOTESIS	5
1.5. BATASAN MASALAH	6
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1. SEL BAHAN BAKAR ( <i>FUEL CELL</i> ).	7
2.1.1. Jenis-jenis <i>Fuel Cell</i>	7
2.1.2. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	9
2.1.3. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> Suhu Tinggi	13
2.2. MEMBRAN ELEKTROLIT <i>DIRECT METHANOL FUEL CELL</i> SUHU TINGGI	15
2.2.1. Membran Komposit Perfluorinasi	17
2.2.2. Membran Komposit Non-Perfluorinasi	20
2.2.3. Membran Komposit Polieter-eter keton	24
2.3. KERANGKA PIKIR	27
BAB III. METODE PENELITIAN	30
3.1. ALAT DAN BAHAN	30
3.2. TAHAPAN PENELITIAN	30
3.2.1. Sulfonasi dan Preparasi Membran Elektrolit	31
3.2.2. Karakterisasi Membran Elektrolit	33
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1. PENGARUH SUHU SULFONASI TERHADAP KARAKTERISTIK MEMBRAN ELEKTROLIT POLETER-ETER KETON TERSULFONASI	39
4.1.1. Pengaruh Suhu Sulfonasi terhadap Kapasitas Penukar Ion dan Derajat Sulfonasi	39
4.1.2. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Konduktivitas Proton	41
4.1.3. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Permeabilitas Metanol	44
4.1.4. Pengaruh Derajat Sulfonasi terhadap Suhu Transisi	44

Glass Polimer Elektrolit	45
4.1.5. Pengaruh suhu sulfonasi terhadap selektivitas dan Selektivitas relatif	47
4.2. PENGARUH ADITIF (H-Y ZEOLIT, SILIKA dan POLISULFON) TERHADAP KARAKTERITIK MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI	48
4.2.1. Pengaruh Aditif terhadap Konduktivitas Proton	49
4.2.2. Pengaruh Aditif terhadap Permeabilitas Metanol	57
4.2.3. Pengaruh Aditif terhadap <i>Tensile strength</i>	60
4.2.4. Pengaruh Aditif terhadap Sifat Termal	61
4.3. PENGARUH SUHU TERHADAP KARAKTERISTIK MEMBRAN ELEKTROLIT POLIETER-ETER KETON TERSULFONASI	63
4.3.1. Pengaruh Suhu terhadap Konduktivitas Proton	63
4.3.2. Pengaruh Suhu terhadap Permeabilitas Metanol	67
4.3.3. Pengaruh Aditif terhadap Selektivitas dan Selektivitas Relatif	69
4.4. PEMBAHASAN UMUM	70
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	74
DAFTAR PUSTAKA	76
DAFTAR RIWAYAT HIDUP	81
LAMPIRAN	83

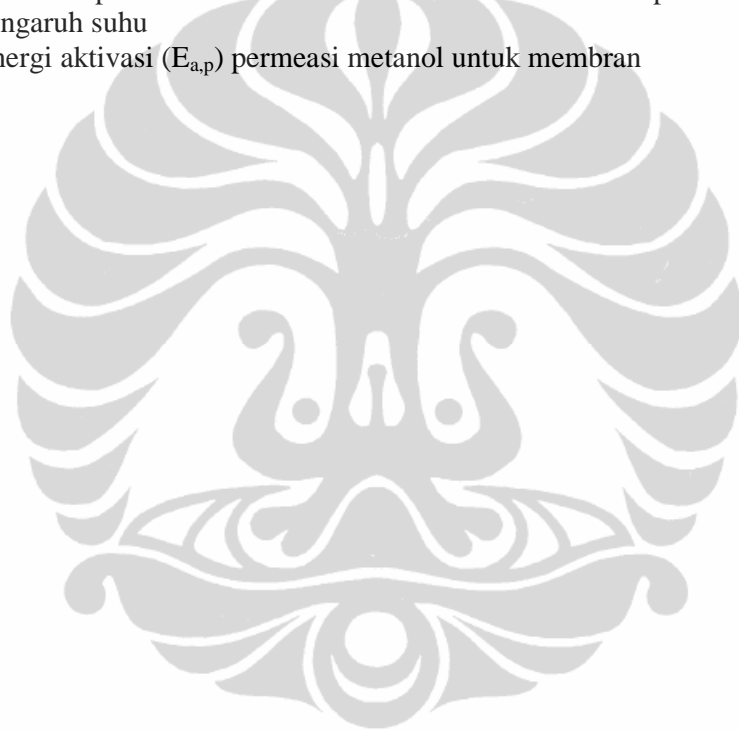
## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1. Skema proses dasar DMFC	10
Gambar 2.2. Pengaruh konsentrasi metanol terhadap densitas arus	13
Gambar 2.3. Skema transport proton dalam membran polimer elektrolit	15
Gambar 2.4. Struktur Kimia Membran Polimer Elektrolit Perfluorinasi	16
Gambar 2.5. Kelompok fungsional permukaan dalam SiO <sub>2</sub> dan Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
Gambar 2.6. Struktur kimia PEEK	24
Gambar 2.7. Skema proses sulfonasi PEEK	25
Gambar 2.8. Kerangka pikir	29
Gambar 3.1. Diagram alir preparasi membran elektrolit	32
Gambar 3.2. Karakterisasi Membran	33
Gambar 3.3. Sel Konduktivitas	36
Gambar 3.4. Alat Uji Konduktivitas Proton	36
Gambar 3.5. Skema alat pengukuran permeabilitas metanol	38
Gambar 4.1. Pengaruh Suhu Sulfonasi terhadap DS dan KPI	39
Gambar 4.2. Spektrum Infra Merah Membran sPEEK untuk DS 47, 68, 77 dan 92%	40
Gambar 4.3. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap Konduktivitas Proton	41
Gambar 4.4. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap <i>swelling</i> air dan metanol Membran	42
Gambar 4.5. Spektrum Infra Merah Membran sPEEK untuk DS 47, 68, 77 dan 92% pada daerah bilangan gelombang 3000-3700 (gugus OH)	43
Gambar 4.6. XRD untuk polimer PEEK dan membran sPEEK	43
Gambar 4.7. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap Permeabilitas Metanol	45
Gambar 4.8. Pengaruh jenis polimer dan membran terhadap suhu transisi glass	46
Gambar 4.9. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap selektivitas	47
Gambar 4.10. Pengaruh derajat sulfonasi terhadap selektivitas relatif	48
Gambar 4.11. Pengaruh komposisi polisulfon dari blending polieter-eter keton tersulfonasi terhadap <i>swelling</i> air pada membran	49
Gambar 4.12. Pengaruh konsentrasi H-Yzeolit terhadap <i>swelling</i> air pada membran	50
Gambar 4.13. Pengaruh konsentrasi silika terhadap <i>swelling</i> air pada membran	50
Gambar 4.14. Pengaruh komposisi polisulfon dari blending polieter-eter keton tersulfonasi terhadap konduktivitas proton	51
Gambar 4.15. Pengaruh komposisi polisulfon dari blending polieter-eter keton tersulfonasi terhadap kapasitas penukar ion	51
Gambar 4.16. mikrostruktur dari membran sPEEK dengan penambahan H-Yzeolit a. 3% dan b. 10%	52
Gambar 4.17. Pengaruh konsentrasi silika terhadap konduktivitas proton	52
Gambar 4.18. Pengaruh konsentrasi silika terhadap <i>swelling</i> air pada membran	53
Gambar 4.19. Pengaruh aditif pada membran sPEEK terhadap konduktivitas proton	54
Gambar 4.20. Pengaruh aditif pada membran sPEEK terhadap <i>swelling</i> air	54
Gambar 4.21. Spektrum Infra Merah Membran sPEEK, sPEEK+polisulfon, sPEEK+Z dan sPEEK+Si pada daerah bilangan gelombang	

3000-3700 (gugus OH)	55
Gambar 4.22. Difraksi sinar-X dari membran a.sPEEK, b.sPEEK+polisulfon, sPEEK+H-Yzeolit dan sPEEK+silika	56
Gambar 4.23. Difraksi sinar-X dari a. Polisulfon, b. H-Yzeolit dan c. silika	56
Gambar 4.24. Pengaruh komposisi polisulfon dari <i>blending</i> sPEEK terhadap Permeabilitas metanol	57
Gambar 4.25. Pengaruh konsentrasi H-Yzeolit terhadap permeabilitas metanol	58
Gambar 4.26. Pengaruh konsentrasi silika terhadap permeabilitas metanol	58
Gambar 4.27. Analisa SEM penampang melintang membran a. sPEEK/ Polisulfon, b. sPEEK+silika, c. sPEEK+H-Yzeolit, d. sPEEK	59
Gambar 4.28. Pengaruh aditif sPEEK terhadap permeabilitas metanol	60
Gambar 4.29. Pengaruh aditif (silika dan H-Yzeolit) terhadap <i>tensile strength</i>	60
Gambar 4.30. Pengaruh aditif (silika dan H-Yzeolit) terhadap suhu transisi glass	62
Gambar 4.31. Pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton membran pada RH 100%	64
Gambar 4.32. Kurva Arrhenius hubungan antara suhu dengan konduktivitas proton membran: (◆) Nafion-117; (■)sPEEK; (●) sPEEK+Z; (▲) sPEEK+Si	65
Gambar 4.33. Pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton membran pada variasi RH	66
Gambar 4.34. Pengaruh suhu terhadap permeabilitas metanol membran sPEEK, sPEEK+ silika, sPEEK+H-Yzeolit dan Nafion-177	67
Gambar 4.35. Kurva Arrhenius antara suhu dengan permeabilitas metanol Membran	68
Gambar 4.36. Pengaruh suhu terhadap selektivitas membran	69
Gambar 4.37. Pengaruh suhu terhadap Selektivitas relatif	70

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1. Perbandingan Teknologi Sel Bahan Bakar	11
Tabel 2.2. Pengaruh Suhu dan RH terhadap Konduktivitas Proton membran	14
Tabel 2.3. Beberapa hasil-hasil penelitian membran komposit perfluorinasi	17
Tabel 2.4. Beberapa hasil penelitian membran komposit non-perfluorinasi	21
Tabel 4.1. Penurunan berat membran karena pengaruh suhu	61
Tabel 4.2. Sifat transport proton dan <i>swelling</i> air pada membran	64
Tabel 4.3. Energi aktivasi ( $E_{a,c}$ ) migrasi proton untuk membran	66
Tabel 4.4. Kenaikan permeabilitas metanol membran keton terhadap pengaruh suhu	68
Tabel 4.5. Energi aktivasi ( $E_{a,p}$ ) permeasi metanol untuk membran	69



## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Spektrum Infra Merah Membran sPEEK untuk DS 47, 68, 77 dan 92%	83
Lampiran 2. Analisa Termal	85
Lampiran 3. Bentuk Polimer dan membran sPEEK	90
Lampiran 4. Analisa SEM dan TEM	94





## DAFTAR SINGKATAN

AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SPEFC	<i>Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PBI	<i>Polybenzimidazole</i>
PEI	<i>Polyetherimide</i>
PI	<i>Polyimide</i>
PPS	<i>Polyphenylene sulphide</i>
PSf	<i>Polysulphone</i>
PES	<i>Polyethersulphones</i>
PEK	<i>Polyetherketone</i>
PEKK	<i>Polyetherketoneketone</i>
PEEK	<i>Polyether-etherketone</i>
sPEEK	<i>Sulfonated Polyether-etherketone</i>
sPSf	<i>Sulfonated Polysulphone</i>
sPEKK	<i>Sulfonated Polyetherketoneketone</i>
PVdF	<i>Polyvinilide fluoride</i>
IEC	<i>Ion Exchange Capacity</i>
RH	<i>Relatif Humidity</i>
DS	<i>Derajat Sulfonasi</i>
NMP	<i>n-methyl-2-pyrolidone</i>
DMAc	<i>Dimethyl acetamide</i>
DMF	<i>Dimethylformamide</i>
DMA	<i>Dimethylamine</i>
ZSPP	<i>Zirconium sulfophenylphosphat</i>
BPO <sub>4</sub>	<i>Boron phosphat</i>
KDA	<i>koefisien difusi air</i>
WU	<i>water uptake</i>
PM	<i>permeabilitas metanol</i>
TS	<i>tensile strength</i>
HPA	<i>Hetero Polyacid</i>

## DAFTAR SIMBOL

Simbol	Keterangan	Dimensi
$\sigma$	Konduktivitas proton	S/cm (ohm <sup>-1</sup> /cm)
$T_g$	Temperatur transisi glass	°C
$K$	<i>partition coefficient</i>	
$D$	koefisien difusi	cm <sup>2</sup> /s
$DK$	permeabilitas	cm <sup>2</sup> /s
$l$	tebal membran	cm
$A$	luas membran	cm <sup>2</sup>
$C_2$	konsentrasi metanol pada sisi permeat	
$C_1$	konsentrasi metanol pada sisi umpan	mol/l
$t$	waktu pada t tertentu	
$t_o$	waktu pada t mula-mula	mol/l
$G$	konduktansi	s
$E_a$	Energi aktivasi	s
$E_{a,c}$	Energi aktivasi dari konduktivitas proton	S (ohm <sup>-1</sup> )
$E_{a,p}$	Energi aktivasi dari migrasi metanol	kJ/mol
		kJ/mol
		kJ/mol

## RINGKASAN

- A. Nama : Sri Handayani
- B. Judul : Membran elektrolit berbasis polieter-eter keton tersulfonasi untuk *direct methanol fuel cell* suhu tinggi

### Isi Ringkasan :

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, konduktivitas proton membran akan turun yang disebabkan oleh dehidrasi membran. Saat ini Nafion (perfluorinasi) merupakan membran komersial untuk aplikasi PEMFC dan DMFC. Namun permasalahan Nafion untuk aplikasi DMFC adalah terjadinya *methanol cross over* yang tinggi. Kelemahan lain adalah membran ini termasuk mahal dan pada suhu lebih besar 80°C terjadi penurunan konduktivitas proton. Dalam rangka mengatasi kelemahan tersebut dilakukan pendekatan dengan mencari pengganti Nafion (non-perfluorinasi) dan penggunaan konsep komposit (dengan penambahan aditif). Polieter-eter keton (PEEK) merupakan salah satu polimer yang mempunyai sifat tahan terhadap panas dan senyawa-senyawa kimia.

Polimer PEEK masih bersifat hidrofobik. Untuk dapat digunakan sebagai membran elektrolit, polimer tersebut disulfonasi menggunakan asam sulfat pekat. Proses sulfonasi PEEK dipengaruhi oleh suhu reaksi dan waktu. Untuk aplikasi DMFC suhu tinggi perlu penggunaan membran komposit sPEEK. Tujuan penelitian ini adalah membuat membran elektrolit berbasis polieter-eter keton yang dapat digunakan pada sistem DMFC suhu tinggi dengan mempelajari: pengaruh suhu proses sulfonasi; pengaruh penambahan polisulfon (PSf), H-Yzeolit dan silika pada sPEEK terhadap kualitas membran elektrolit. Manfaat dari penelitian ini adalah jika membran elektrolit berbasis sPEEK dapat menggantikan membran komersial (Nafion) maka biaya dapat berkurang hingga 50% (Neburchilov *et al.*, 2007).

Tahapan penelitian yang dilakukan adalah (1) sulfonasi polimer, (2) preparasi membran dan (3) karakterisasi membran. Proses sulfonasi poli-eter eter keton yaitu mereaksikan PEEK dengan asam sulfat pekat (96-98%) pada perbandingan 1:20 (w/v). Variasi suhu adalah 40, 45, 50, 60 dan 70°C pada waktu yang tetap yaitu 3 jam. Reaksi sulfonasi dihentikan dengan cara memasukkan larutan polimer kedalam air es. Kelebihan asam pada polimer sPEEK dicuci dengan air berulang kali hingga pH netral. Polimer sPEEK dikeringkan pada oven suhu 60°C selama 48 jam. Pembuatan membran elektrolit dengan metode inversi fasa, yaitu sPEEK dilarutkan dengan *n-methyl-2-pyrrolidone* (NMP) 12,5 % (w/v) hingga larut (7 jam). Hasil polimer sPEEK yang terbaik akan dipakai untuk pembuatan membran komposit menggunakan aditif organik dan anorganik. Pembuatan membran komposit, sPEEK dilarutkan dengan NMP kemudian ditambahkan aditif polisulfon (variasi sPEEK/polisulfon : 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 dan 50/50 %), silika, H-Yzeolit (variasi konsentrasi 0, 3, 5 dan 10 %) yang diaduk terus hingga 7 jam. Penghilangan gelembung udara (akibat pengadukan) dengan cara didiamkan selama semalam dan diultrasonik selama 15 menit. Larutan polimer dicetak pada pelat gelas. Lapisan tipis yang dihasilkan (80-120 µm) dikeringkan pada oven (suhu 60°C selama 48 jam). Karakteristik Membran yang diukur pada suhu

kamar yaitu uji struktural, uji mekanik, uji termal, uji elektrokimia dan uji membran. Pada suhu tinggi yaitu konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.

Pengaruh suhu sulfonasi terhadap kapasitas penukar ion (KPI) dan derajat sulfonasi (DS) adalah semakin besar suhu sulfonasi maka KPI dan DS semakin besar. Pada suhu sulfonasi 40, 45, 50, 60 dan 70°C menghasilkan KPI : 1,3; 1,4; 1,9 ; 2,1 ; 2,4 meq/g polimer dan DS : 43, 47, 68, 77, 92 %. KPI dan DS yang semakin besar menunjukkan gugus sulfonat didalam polimer yang semakin banyak, yang menyebabkan membran menjadi bersifat hidrofilik. Hal tersebut yang menyebabkan membran mengalami *swelling* akibat adanya air dan metanol. Semakin besar DS maka *swelling* metanol menjadi semakin besar. Pada DS 43%-68%, *swelling* metanol membran hanya sekitar 5 – 18% tetapi pada DS 92% *swelling* metanol membran menjadi sangat besar yaitu 60%. Membran dengan *swelling* metanol yang besar akan membuat membran mudah larut dalam metanol.

Semakin tinggi DS maka konduktivitas proton akan semakin besar. Pada DS 43% dan DS 47% konduktivitas proton masih kurang baik 0,0002 S/cm dan 0,002 S/cm. Pada DS 68% dan 77% konduktivitas proton sudah cukup baik (0,018 dan 0,045 S/cm). Pada DS 92% mempunyai konduktivitas proton 0,095 S/cm yang lebih besar dibanding dengan konduktivitas proton Nafion-117 (0,082 S/cm) tetapi membran ini mempunyai *swelling* metanol yang besar.

Pengaruh DS terhadap permeabilitas metanol menunjukkan bahwa semakin besar DS maka permeabilitas metanol semakin besar. Pada DS 43% ( $0,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) dan 47% ( $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) perbedaan permeabilitas metanol sekitar 2,5 kali, sedangkan pada DS 68-77%, nilai permeabilitas metanol sekitar  $1,7-1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  dan akan melonjak menjadi 2 x lebih besar pada DS 92%. Pengaruh DS terhadap nilai *swelling* dan permeabilitas metanol menunjukkan bahwa nilai *swelling* metanol tidak berbanding lurus dengan nilai permeabilitas metanol. Rendahnya nilai permeabilitas metanol sPEEK dibanding dengan Nafion-117 ( $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 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 sehingga permeabilitas metanol maupun konduktivitas proton lebih kecil di banding rantai lurus yang lebih fleksibel.

Membran yang baik untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas proton yang besar dan permeabilitas metanol yang rendah. Oleh karena itu perlu menghitung selektivitas membran (rasio konduktivitas proton dengan permeabilitas metanol) dan mempertimbangkan sifat yang lain diantaranya sifat termal dan kestabilan kimia. Selektivitas untuk membran sPEEK68, sPEEK77 dan sPEEK92 mempunyai nilai yang lebih besar dibanding dengan membran Nafion-117. Walaupun pada membran sPEEK92 selektivitasnya lebih besar dibanding dengan membran Nafion-117 tetapi membran tersebut mempunyai *swelling* metanol yang cukup besar. Hal tersebut tidak baik untuk aplikasi DMFC. Pada suhu kamar, membran sPEEK68 dan sPEEK77 berpeluang baik sebagai membran elektrolit untuk aplikasi DMFC. Pada suhu tinggi hanya membran sPEEK68 yang masih stabil, sedangkan sPEEK77 sudah mulai rusak (diuji dengan mengontakkan uap air selama 3 jam). Berdasarkan hal tersebut maka membran elektrolit yang stabil untuk aplikasi suhu tinggi adalah sPEEK pada DS 68%.

Membran yang digunakan untuk mempelajari pengaruh penambahan aditif terhadap sPEEK yang mempunyai derajat sulfonasi 68% (sPEEK68). Aditif yang digunakan adalah Polisulfon, H-Yzeolit dan silika. Penambahan aditif organik (polisulfon), semakin besar komposisi polisulfon (PSf) yang dicampurkan (*blending*) dengan sPEEK akan menghasilkan penurunan permeabilitas metanol 80% tetapi diikuti

dengan penurunan konduktivitas proton 300% (3 kali) dibanding dengan tanpa menggunakan aditif. Selain itu membran yang terbentuk agak rapuh sehingga tidak dapat diuji *tensile strength*. Pemakaian H-Yzeolit dan silika menghasilkan peningkatan karakteristik. Konsentrasi H-Yzeolit dan silika yang terbaik digunakan pada sPEEK68 adalah 3% berat. Penambahan H-Yzeolit dan silika pada sPEEK68 mengalami peningkatan konduktivitas proton sebesar 2,3 dan 2,8 kali dibanding tanpa aditif. Walaupun mengalami penurunan *tensile strength* dibanding tanpa menggunakan aditif yaitu 480 (H-Yzeolit), 314 (silika) dan 535 (tanpa aditif)  $\text{kg}_f/\text{cm}^2$  tetapi masih lebih rendah lagi dibanding dengan Nafion-117( 240  $\text{kg}_f/\text{cm}^2$ ).

Pada rentang suhu 25–90°C, selektivitas pada membran sPEEK68+H-Yzeolit dan sPEEK68+silika lebih besar dibanding dengan membran sPEEK68 dan Nafion-117. Namun pada suhu yang lebih tinggi (140°C), selektivitas pada membran sPEEK68+H-Yzeolit turun sekitar 19% dan sPEEK68+silika turun sekitar 10% dibanding dengan membran sPEEK68. Hal ini disebabkan pengaruh permeabilitas metanol lebih besar dibanding dengan konduktivitas proton. Pada suhu 140°C membran Nafion-117 sudah tidak dapat diukur karena mengalami kerusakan. Penambahan H-Yzeolit dan silika pada sPEEK menghasilkan membran elektrolit yang masih cukup baik untuk pemakaian suhu tinggi. Suhu transisi glass untuk membran sPEEK, sPEEK+H-Yzeolit dan sPEEK+silika sekitar 217–226°C, sehingga ketiga membran tersebut dapat diaplikasikan pada DMFC beroperasi hingga suhu 150°C dengan aman.

Membran elektrolit berbasis polieter-eter keton dengan derajat sulfonasi 68% (tanpa menggunakan aditif atau penambahan H-Yzeolit dan silika) dapat digunakan pada pemakaian suhu tinggi sehingga berpeluang besar dalam pemakaian sistem DMFC suhu tinggi.

## BAB I PENDAHULUAN