

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. ALAT DAN BAHAN

Bahan dasar polimer yang digunakan adalah polieter-eter keton, Victrex 450 P (*powder*). Bahan kimia yang digunakan adalah:

- untuk proses sulfonasi : asam sulfat pekat, es batu, deionisasi air
- untuk mencetak membran : *n-methyl pyrolidone*
- untuk aditif : polisulfon (Ma 22.000, Aldrich), H-Yzeolit (Jepang), dan silika (PT. Trisindo Sejati)
- untuk analisa KPI : natrium klorida, natrium hidroksida, asam klorida, asam oksalat.

Alat yang digunakan :

- untuk analisa : FTIR (TGP-UI, ITI), SEM (Batan, STP), TEM (Eickmen), XRD (Batan), TGA/DTA (Batan), DSC (STP), LCR-meter *impedance spectroscopy* (Batan), pengujian permeabilitas membran (ITI).
- untuk proses sulfonasi : labu leher tiga, *oil bath*, kondensor, stirrer, filter, neraca elektrik, termometer, beaker glass, gelas ukur (ITI).
- untuk pembuatan membran : strirer, *ultrasonic*, *doctor blade*, batang pengaduk, plate kaca, oven vakum, erlenmeyer (ITI).

3.2. TAHAPAN PENELITIAN

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Rekayasa Material – ITI untuk proses sulfonasi dan pencetakan membran, sedangkan untuk analisa ada yang dilakukan di ITI, PP Fisika-LIPI (Puspiptek, Serpong), ST Polimer (Puspiptek, Serpong), BATAN dan TK – UI.

Tahapan penelitian yang akan dilakukan adalah sebagai berikut :

1. Sulfonasi polimer dan Preparasi Membran

Langkah pertama dari preparasi membran elektrolit adalah polimer polieter-eter keton dilakukan proses sulfonasi. Selanjutnya PEEK yang sudah tersulfonasi (sPEEK) dicetak menjadi membran.

2. Karakteristik Membran

Karakteristik Membran yang dilakukan ada 2 macam, yaitu :

- a. diukur pada suhu kamar yaitu uji struktural, uji mekanik, uji termal, uji elektrokimia dan uji membran.
- b. diukur pada suhu tinggi yaitu konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.

3.2.1. Sulfonasi dan Preparasi Membran Elektrolit

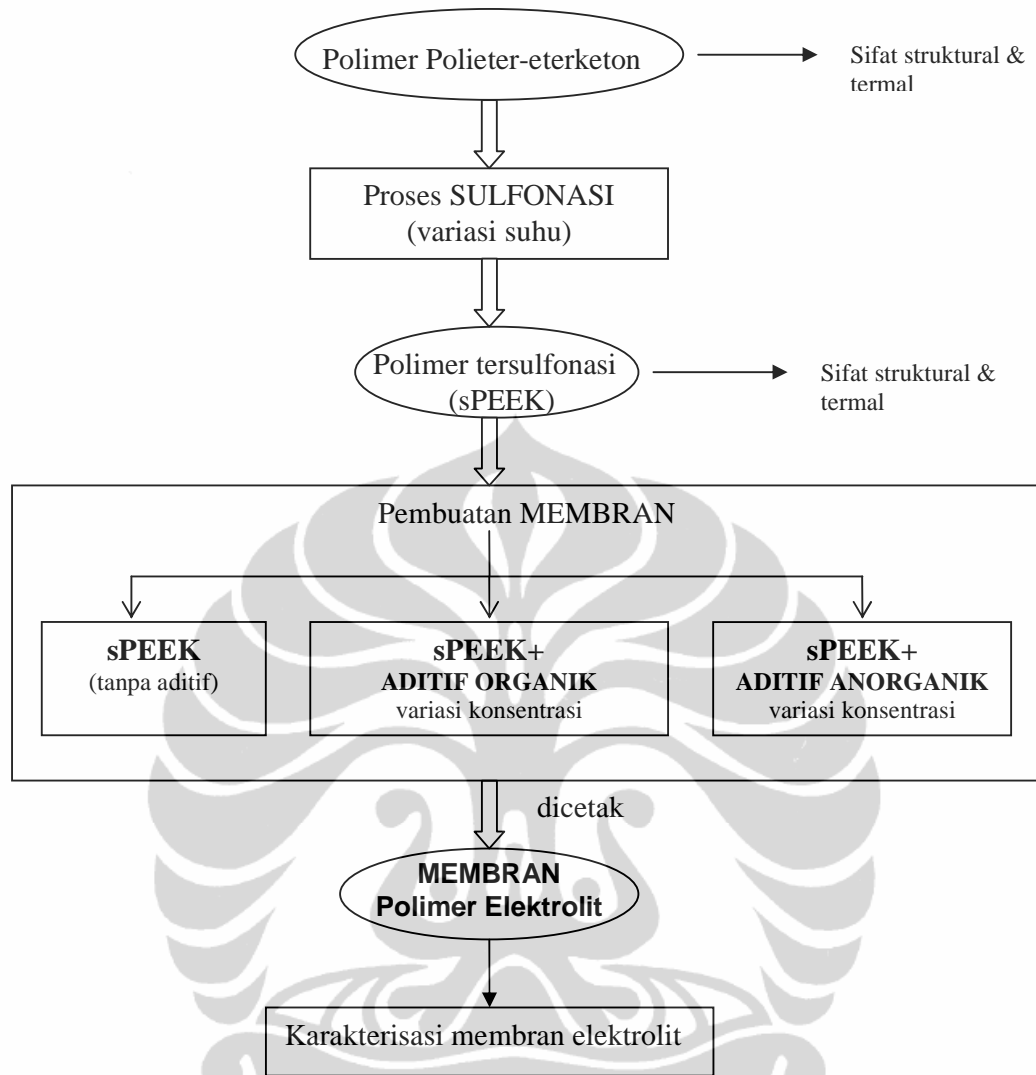
Sebelum membuat membran, polimer polieter-eter keton disulfonasi terlebih dahulu. Untuk mendapatkan derajat sulfonasi yang bervariasi perlu dilakukan variasi suhu sulfonasi dengan waktu reaksi sulfonasi yang tetap. Kemudian polimer yang telah tersulfonasi dibentuk menjadi membran. Metode preparasi membran elektrolit ini adalah inversi fasa. Selain itu mempelajari pengaruh aditif anorganik (silika dan H-Yzeolit) maupun organik (polisulfon) terhadap kualitas membran elektrolit.

Variabel yang dilakukan yaitu :

1. proses sulfonasi
 - suhu reaksi : 40°C, 45°C, 50°C, 60 °C dan 70°C dengan waktu tetap 3 jam
2. penambahan aditif : H-Yzeolit, silika dan polisulfon
 - sPEEK/PSf : 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50 %.
 - konsentrasi H-Yzeolit : 0, 3, 5, dan 10 %
 - konsentrasi silika : 0, 3, 5, dan 10 %

Diagram alir preparasi membran elektrolit secara keseluruhan diperlihatkan pada Gambar 3.1 dan karakterisasi membran secara rinci pada Gambar 3.2.

Proses sulfonasi poli-eter eter keton adalah mereaksikan poli-eter eter keton (PEEK) dengan asam sulfat pekat (96-98%) pada perbandingan 1:20 (w/v). Pemakaian asam sulfat (berlebih) berfungsi sebagai zat pensulfonasi dan pelarut polimer. Untuk mendapatkan reaksi yang sempurna, PEEK dengan asam sulfat diaduk secara kuat. Variasi suhu yang diambil adalah 40, 45, 50, 60 dan 70 °C pada waktu yang tetap yaitu 3 jam. Reaksi sulfonasi dapat dihentikan dengan proses presipitasi yaitu dengan cara memasukkan larutan polimer kedalam air es (guna mengembalikan larutan polimer ke bentuk padat (endapan sPEEK). Kelebihan asam pada endapan sPEEK dapat dicuci dengan air berulang kali hingga pH netral (6-7). Polimer sPEEK dikeringkan pada oven hingga berat tetap, kurang lebih selama 48 jam, suhu 60°C. Pemakaian suhu tersebut untuk menghilangkan air pada polimer dan menjaga agar sifat polimer tidak berubah. Dengan merubah suhu reaksi sulfonasi akan didapat derajat sulfonasi polimer yang bervariasi (Robertson *et al.*,2003).



Gambar 3.1. Diagram alir preparasi membran elektrolit

Pembuatan membran elektrolit dengan metode inversi fasa, yaitu PEEK yang sudah tersulfonasi (sPEEK) dilarutkan dengan *n-methyl-2-pyrrolidone* (NMP) 12,5 % (w/v) hingga larut sempurna memerlukan waktu kurang lebih 7 jam. Gelembung udara yang terjadi akibat pengadukan dihilangkan dengan cara mendiamkan selama semalam, dan kemudian diultrasonik selama 15 menit. Larutan polimer tersebut dicetak pada pelat gelas. Lapisan tipis yang dihasilkan (sekitar 80-120 μm) dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 48 jam yang ditandai dengan berat membran tetap.

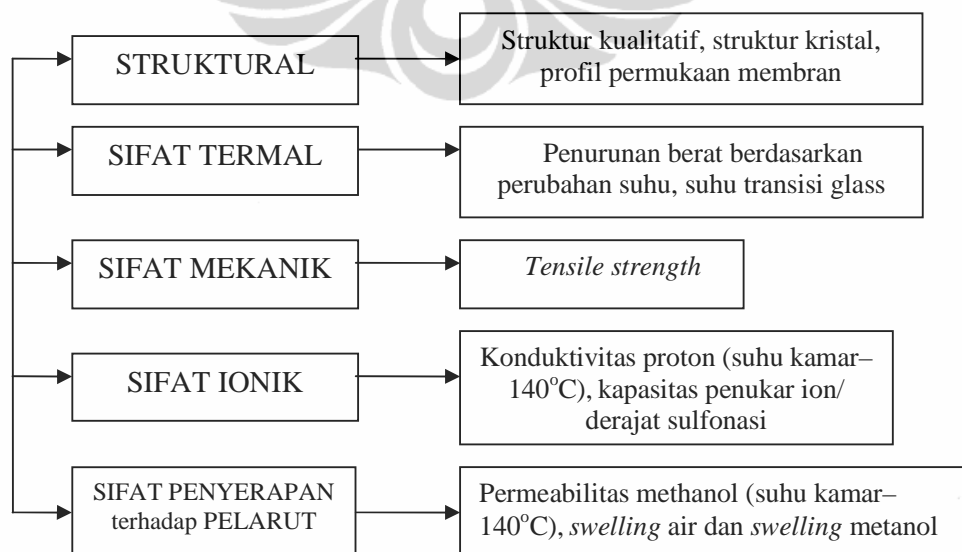
Pembuatan membran komposit organik/organik, yaitu PEEK yang telah tersulfonasi (sPEEK) dilarutkan dengan *n-methyl-2-pyrrolidone* (komposisi 12,5% berat larutan) sambil diaduk hingga larut (biasanya 2 jam) kemudian tambahkan polisulfon

(100/0, 90/10, 80/20, 70/30 dan 50/50 %) yang kemudian diaduk terus hingga 7 jam. Penghilangan gelembung udara, pencetakan dan pengeringan seperti prosedur diatas.

Pembuatan membran komposit organik/anorganik, yaitu PEEK yang telah tersulfonasi (sPEEK) dilarutkan dengan *n-methyl-2-pyrrolidone* (komposisi 12,5% berat larutan) sambil diaduk hingga larut (biasanya 2 jam) kemudian tambahkan silika atau H-Yzeolit (variasi konsentrasi 0, 3, 5 dan 10% dari berat polimer) yang kemudian diaduk terus hingga 7 jam. Penghilangan gelembung udara, pencetakan dan pengeringan seperti prosedur diatas. Kode membran elektrolit sPEEK tanpa aditif adalah sPEEK(DS), misal DS 68% maka sPEEK68. Kode membran elektrolit komposit adalah sPEEK(DS)+aditif, misal untuk silika menjadi sPEEK68+Si, untuk H-Yzeolit menjadi sPEEK68+Z dan untuk polisulfon sPEEK/PSf.

3.2.2. Karakterisasi Membran Elektrolit

Pemilihan material yang sesuai dengan kriteria yang dibutuhkan harus menggunakan metode karakterisasi yang tepat. Metode karakteristik yang dapat digunakan untuk aplikasi DMFC, antara lain : pengukuran konduktivitas ionik (spektroskopi impedansi), pengukuran *swelling (water uptake)*, pengukuran permeabilitas metanol, penentuan kapasitas penukar ion (KPI), pengukuran kestabilan panas : TGA/DTA dan DSC, uji struktur dapat menggunakan FTIR, struktur kristal menggunakan XRD dan profil permukaan membran menggunakan SEM/TEM. Diagram alir karakterisasi dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Karakterisasi membran

Adapun karakterisasi yang dilakukan adalah sebagai berikut :

Karakteristik Struktur

1. Karakterisasi kualitatif membran

Karakterisasi kualitatif membran menggunakan *Fourier-Transform Infra Red* (FTIR). Analisa FTIR dilakukan untuk memperoleh data kualitatif dengan mendeteksi gugus fungsi hasil sulfonasi dan penambahan filler yang ada dalam membran. Spektrum FTIR diukur pada daerah bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} .

2. Karakterisasi struktur kristal

Struktur kristal powder (H-Yzeolit dan silika), polimer (PEEK dan polisulfon), dan membran (sPEEK, sPEEK+Si, sPEEK+Z dan sPEEK/PSf) dianalisa menggunakan X-ray diffraktometer (XRD) Shimadzu XD-610, beroperasi pada 30 kV, 30 mA, *X-ray tube*: target Cu, *scan mode*: continue, *scan speed*: 1 deg/min.

3. Karakterisasi profil permukaan

Karakterisasi morfologi (rincian bentuk) permukaan dan penampang melintang bahan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) tipe XL-30 Philips beroperasi pada 20 kV, arus listrik = 13 μ A. Preparasi spesimen, membran direndam dengan larutan nitrogen beberapa detik kemudian dipatahkan. Patahan tersebut dilapisi (*coating*) dengan emas untuk dapat melihat penampang melintang (*cross-section*) membran pada SEM. Morfologi penampang melintang membran dapat juga diamati *transmission electron microscopy* (JEM 1010 JEOL Electron Microscope). Membran dipotong dengan *diamond cutter*, kemudian ditempatkan pada penyangga yang sesuai.

Sifat Termal

1. Analisa termal *differential scanning calorimetry* (DSC) berfungsi untuk mempelajari sifat transisi panas (suhu glass) polimer. Instrumen yang digunakan jenis DSC-821 Mettler Toledo. Prosedur pengujiannya : sampel granule dipotong kecil-kecil, ditimbang sekitar 11 mg lalu dimasukkan dalam *crucible* 40 μ l. Analisa dilakukan dengan program temperatur *heating-cooling-heating* dimulai dengan pemanasan dari 5°C hingga 160°C, lalu didinginkan hingga 90°C

dan dipanaskan kembali hingga 300°C. Kecepatan pemanasan adalah 10°C/min. Sebagai *purge gas* digunakan gas nitrogen dengan kecepatan aliran 50 ml/min.

- Analisa termogravimetri dan termal differensial (TGA/DTA) berfungsi untuk mempelajari sifat kestabilan panas membran melalui perubahan berat membran terhadap perubahan suhu. Instrument TGA/DTA 92-18 Setaram. Prosedur pengujiannya: sampel dipanaskan dari suhu 30°C–1000°C pada kecepatan pemanasan 10°C/menit.

Sifat Mekanik

Kekuatan mekanik membran yang diuji hanya kekuatan tarik (*tensile strength*) saja. Kekuatan tarik diukur dengan menarik sekeping polimer dengan dimensi yang seragam. Dumbel : ASTM-D-1822L (lebar 0,3 cm dan panjang awal 1 cm) Alat uji *tensile strength* menggunakan Stograph-RI Toyoseiki : ASTM-D-693. Tegangan tarik = gaya dibagi luas penampang.

Karakterisasi Ionik

1. Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton ditentukan menggunakan LCR-meter (impedance, capacitance, resistance) (HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER). LCR meter adalah suatu alat yang digunakan untuk mengukur tentang sifat bahan yang meliputi induktansi, kapasistansi dan konduktansi terhadap fungsi frekuensi. Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 3 kHz sampai 100 kHz dengan tegangan 20 mV. Pengukuran konduktivitas dilakukan pada kondisi terhidrasi (basah). Skema sel konduktivitas dan alat uji konduktivitas proton dapat dilihat pada Gambar 3.3 dan Gambar 3.4.

Nilai konduktivitas proton dapat dihitung melalui persamaan (3.1)

$$\sigma = G \times \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

Keterangan :

σ = konduktivitas proton, S/cm atau $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

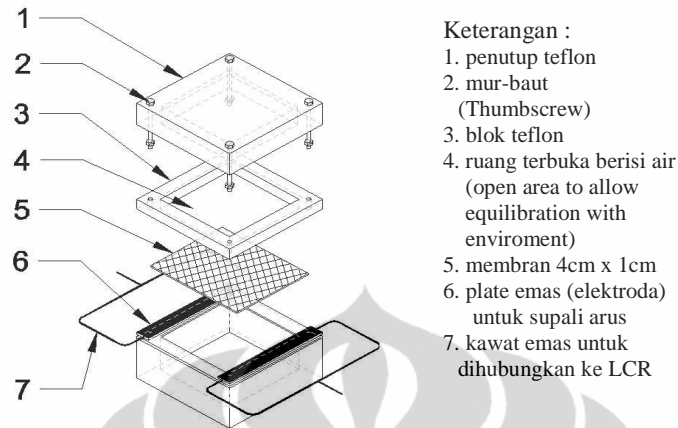
l = jarak antar elektroda, cm

G = konduktansi, S

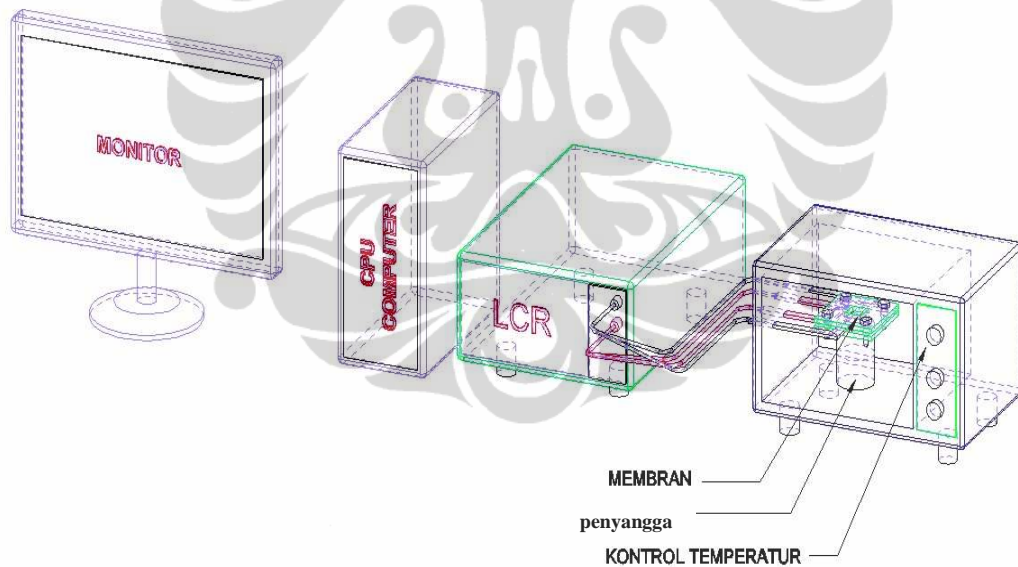
A = luas penampang bahan ($w \times d$), cm^2

w = lebar membran, cm

d = tebal membran, cm



Gambar 3.3. Sel Konduktivitas (Woo *et al.*, 2003, modifikasi)



Gambar 3.4. Alat Uji Konduktivitas Proton

2. Pengukuran Kapasitas Penukar Ion (KPI) dan Derajat Sulfonasi (DS)

Pengukuran KPI dan DS dilakukan untuk melihat banyaknya gugus sulfonat yang terikat pada polimer saat terjadi proses sulfonasi. KPI adalah rasio jumlah ion hidrogen yang dapat ditukarkan per-berat kering sampel, pengukurannya

menggunakan metode titrasi. Sampel membran direndam dalam larutan NaOH 0,01 N selama 3 hari, kemudian dititrasi dengan asam sulfat 0,01 N dan indikator *phenolphthalein* sampai titik akhir merah muda. Jumlah molar SO_3H yang ada dalam sampel sPEEK-H dapat ditetapkan dengan persamaan (3.2) dan perhitungan KPI dan DS menggunakan persamaan (3.3) dan (3.4) (Othman *et al.*, 2005).

$$\text{meqsPEEK} - H = (N.V)_{\text{NaOH}} - (N.V)_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (3.2)$$

$$\text{KPI} = \frac{\text{meqsPEEK} - H}{\text{beratsampel}} \quad (3.3)$$

$$\text{DS} = \frac{288.(KPI)}{1000 - 103.(KPI)} \times 100\% \quad (3.4)$$

Sifat penyerapan membran terhadap pelarut

1. Permeabilitas metanol

Pengukuran permeabilitas metanol menggunakan prinsip difusi sel. Sel terdiri dari dua penampung yang terbuat dari gelas dengan volume berkisar 500 ml dipisahkan dengan clamp teflon. Setiap ruang disediakan dua lubang untuk tempat membran. Larutan disirkulasi dengan cara pengadukan magnetik. Mula-mula satu penampung diisi dengan campuran metanol-air pada sel A dan penampung lain hanya mengandung air saja pada sel B. Lamanya pengukuran adalah 4 jam pada masing-masing percobaan. Variasi suhu pengukuran permeabilitas metanol yaitu 25, 50, 90 dan 140°C. Konsentrasi C_A dan C_B diukur melalui densitas larutan. Adapun skema proses pengukuran permeabilitas metanol ditunjukkan pada Gambar 3.5.

Perhitungan permeabilitas metanol dapat dilihat pada persamaan (3.5) (Cussler, 1985)

$$\text{Permeabilitas} = DK = \frac{C_B(t) \times V_B \times l}{A \times C_A(t - t_0)} \quad (3.5)$$

dengan :

C_A = Konsentrasi larutan pada sel A pada waktu $t_0 = 2$ M

C_B = Konsentrasi larutan pada sel B

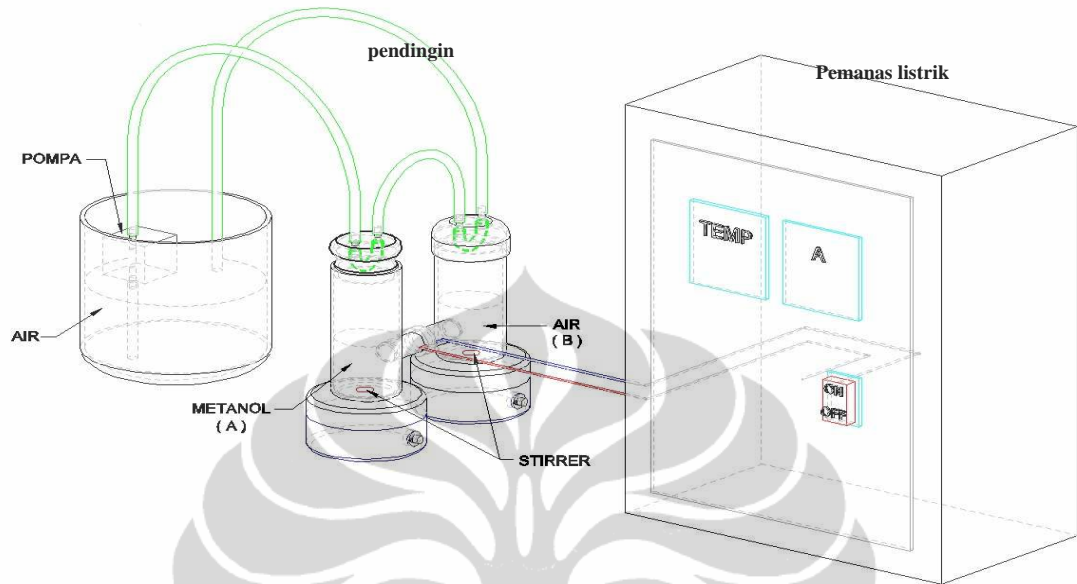
d = Diameter lubang = 1,5 cm

A = Luas membran = $\frac{\pi.d^2}{4} = 1,766 \text{ cm}^2$

D = difusivitas

K = *partition coefficient*

- l = Tebal membran, cm
 V = Volume larutan pada tiap sel penampung = 240 ml



Gambar 3.5. Skema alat pengukuran permeabilitas metanol

2. *Swelling (water uptake)* air dan metanol pada membran

Membran yang sudah dikeringkan dalam oven ditimbang beratnya (W_{dry}), kemudian sampel direndam dalam air deionisasi (larutan metanol 1 M) selama 1 hari dan ditimbang beratnya (W_{wet}). Perhitungan *swelling* membran (dalam % berat) adalah berat air (metanol) yang terserap per berat membran, yang ditunjukkan pada persamaan (3.6).

$$\% \text{ swelling} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (3.6)$$

Selektivitas dan Selektivitas Relatif

Selektivitas membran elektrolit untuk DMFC adalah parameter yang menghubungkan antara konduktivitas proton dengan permeabilitas metanol. Sedangkan selektivitas relatif adalah perbandingan antara selektivitas membran sampel dengan selektivitas membran komersial (Nafion-117).