

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) kg_f/cm^2 tetapi masih lebih rendah lagi dibanding dengan Nafion-117(240 kg_f/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

1.1. LATAR BELAKANG

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah suatu alat pembangkit yang menghasilkan listrik langsung melalui proses elektrokimia dengan gas hidrogen (H_2) sebagai reduktor dan oksigen (O_2) sebagai oksidator. *Fuel cell* diharapkan akan menekan ketergantungan kita terhadap bahan bakar minyak dan akan mengurangi bahkan menghilangkan daya rusak emisi-emisi terhadap atmosfer. Selain itu juga mempunyai efisiensi konversi yang cukup tinggi di atas efisiensi konversi pembangkit konvensional. Saat ini jenis-jenis *fuel cell* dikenal dalam lima kategori yaitu *alkaline fuel cell* (AFC), *phosphoric acid fuel cell* (PAFC), *molten carbonate fuel cell* (MCFC), *solid oxide fuel cell* (SOFC), dan *solid polymer electrolyte fuel cell* (SPEFC).

SPEFC berbahan bakar hidrogen disebut *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC) sedangkan yang berbahan bakar metanol disebut *direct methanol fuel cell* (DMFC). Efisiensi aktual DMFC lebih tinggi dari PEMFC karena konfigurasi peralatan lebih sederhana, dan biaya DMFC (45 US\$/kW) lebih kecil dari PEMFC (50 US\$/kW) (Cacciola *et al.*, 2001).

Hingga saat ini, penelitian terhadap DMFC sangat gencar untuk menjawab tantangan bagaimana meningkatkan jumlah bahan bakar cair yang dapat dikonversikan menjadi energi listrik pada kondisi suhu yang rendah 60–100 °C (Carrette *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 2003). Berdasarkan strategi operasi bahan bakar operasi DMFC dikenal dua cara. Pertama, umpan dalam fasa cair jika DMFC bekerja pada suhu di bawah 100 °C; kedua, umpan metanol dalam bentuk gas/uap, jika DMFC bekerja di atas atau sama dengan suhu 100 °C dan tekanan atmosferik. Pengembangan teknologi saat ini lebih banyak dan menguntungkan pada DMFC sistem suhu tinggi yaitu sekitar 120–160 °C, karena: meningkatkan kinetika oksidasi metanol pada anoda (Arico *et al.*, 2003), meningkatkan voltase sel, berpotensi untuk menghapus sistem pengaturan air.

Membran merupakan salah satu komponen yang sangat penting yang digunakan pada DMFC. Komponen ini berfungsi untuk sarana transportasi ion hidrogen (H^+) yang dihasilkan oleh reaksi di anoda menuju katoda, insulator antara anoda dan katoda. Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi PEMFC dan DMFC adalah membran yang terbuat dari fluoro-polimer dengan menambahkan rantai cabang yang

mengandung gugus sulfonat. Fluoro-polimer tersebut dikenal dengan nama dagang Nafion[®]. Kemampuan Nafion untuk memisahkan reaktan dan penghantar proton sudah cukup efisien dengan konduktivitas sekitar 0,082 S/cm (Dupont, 1996). Namun permasalahan utama dari Nafion untuk pemakaian pada DMFC yaitu adanya permeasi metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang sulit dihindari, untuk Nafion permeabilitas metanol $4,9 \cdot 10^{-6}$ cm²/s (Heinzel *et al.*, 1999). *Methanol crossover* tidak hanya menyebabkan hilangnya sebagian kecil bahan bakar (metanol) yang digunakan tetapi juga menyebabkan katoda tergenang yang berakibat laju reaksi di katoda menjadi lebih lambat, yang berarti menurunkan kinerja sel voltase secara keseluruhan. Kekurangan dari Nafion selain mengalami *methanol crossover*, polimer tersebut mahal sehingga penggunaan terhadap bahan ini menjadi kendala untuk mengkomersialkan PEMFC maupun DMFC.

DMFC yang beroperasi pada suhu tinggi akan menghasilkan kinerja membran proton yang menurun. Penurunan ini berhubungan dengan dehidrasi membran, konduktivitas proton, menurunnya afinitas dengan air, sifat mekanik, sifat *swelling*, permeasi bahan bakar. Dalam rangka mengurangi penurunan membran tersebut, ada dua pendekatan yaitu modifikasi struktur membran Nafion atau pengembangan membran elektrolit pengganti Nafion. Modifikasi Nafion dilakukan dengan menambahkan aditif anorganik seperti silika (SiO₂) (Arimura *et al.*, 1999; Domitrova *et al.*, 2002; Arico *et al.*, 2003), Al₂O₃, ZrO₂ (Arico *et al.*, 2003), *heteropolyacid* (Ramani *et al.*, 2004) yang menghasilkan peningkatan konduktivitas proton dan penurunan permeabilitas metanol (Domitrova *et al.*, 2002). Beberapa hasil penelitian membran elektrolit alternatif (membran non-perfluorinasi) yang sedang dikembangkan berupa polimer aromatik yaitu *polybenzimidazole* (Jones *et al.*, 2001), *polyimide* (Woo *et al.*, 2003), *polysulphone* (Lufrano *et al.*, 2000), *polyethersulphones* (Nolte *et al.*, 1993), *polyetherketone* (Jones *et al.*, 2001), *polyether-etherketone* (Li *et al.*, 2003). Polimer-polimer tersebut dapat dikembangkan karena mempunyai sifat tahan panas (lebih dari 300 °C), tahan terhadap senyawa-senyawa kimia dan hidrolisa dan stabil terhadap uap O₂ dan uap H₂ sampai 200 °C. Sifat-sifat ini yang membuat menarik untuk aplikasi SPEFC (Savadogo *et al.*, 2004).

Pendekatan menggunakan konsep material komposit dapat juga diaplikasikan kedalam polimer non-perfluorinasi. Biasanya pendekatan ini membentuk membran hibrid organik-anorganik yang menggunakan konduktor proton anorganik berbentuk *bulk* atau *powder* yang di dispersikan dalam larutan polimer. Macam-macam anorganik

yang digunakan untuk polimer antara lain logam oksida dan *heteropolyacid*. Membran komposit organik-organik dapat juga dikembangkan sebagai *polymer blend*. *Polymer blend (membrane blend)* yang telah dikembangkan antara lain polisulfon yang tersulfonasi dengan polibenzimidazol (sPSf/PBI) (Kerres *et al.*, 2001), sPEEK/PBI (Kerres *et al.*, 2001; Hasiotis *et al.*, 2001), sPSf/PES, sPEEK/PES (Manea *et al.*, 2002). Hasil dari *membrane blend* akan menurunkan permeabilitas metanol dan meningkatkan kekuatan mekanik.

Salah satu polimer aromatik yang menarik perhatian pemakaian untuk aplikasi DMFC adalah PEEK karena selain dari karakteristik polimer tersebut yang bisa tahan panas, polimer tersebut juga cukup mudah dan sederhana dalam proses sulfonasinya yaitu menggunakan asam sulfat pekat. Proses sulfonasi dapat dilakukan pada suhu kamar hingga suhu 80°C dengan waktu sulfonasi yang bermacam-macam seperti yang dilakukan oleh Xing, Manea, Nunes, Robertson dan Othman. Memvariasikan suhu atau waktu reaksi sulfonasi akan menghasilkan derajat sulfonasi yang berbeda. Semakin besar derajat sulfonasi polimer, umumnya kapasitas penukar ion, *water uptake* dan konduktivitas proton semakin besar, tetapi derajat sulfonasi yang besar juga akan menyebabkan polimer mudah larut dengan air panas (Xing *et al.*, 2004). Konduktivitas proton sPEEK (PEEK yang sudah disulfonasi) dapat mencapai 0,05 S/cm pada suhu 100°C (RH 100%) (Nunes *et al.*, 2002). Agar dapat menjaga konduktivitas proton membran sPEEK pada aplikasi DMFC suhu tinggi perlu penambahan aditif seperti filler anorganik atau blending dengan polimer lain.

Penelitian yang akan dikembangkan untuk aplikasi DMFC suhu tinggi yaitu membuat membran komposit sPEEK dengan menggunakan aditif organik (polisulfon) dan aditif anorganik (H-Yzeolit dan silika). Hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Manea *et al.* (2002) adalah mencampur (*blending*) antara membran sPEEK/PES mengalami penurunan permeabilitas metanol. Dan hasil penelitian yang dilakukan oleh Weis *et al.* (2004), *blending* sPEEK/PEI mengalami penurunan permeabilitas metanol dan konduktivitas proton. Kecenderungan yang sama juga akan didapat jika melakukan *blending* sPEEK/PSf yang akan menghasilkan permeabilitas metanol rendah tetapi konduktivitas proton akan rendah pula.

Zeolit merupakan kristal yang mempunyai struktur berongga (berpori) yang terdiri dari struktur alumina silikat, kation yang dapat dipertukarkan dan air (terhidrat). Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator. Pertukaran ion dalam zeolit adalah proses dimana

kation yang ada dalam sistem pori-pori kristalin ditukar dengan kation lain. Jika yang akan dipertukarkan ion H^+ maka pada zeolit yang diperlukan adalah kation yang mengandung ion H^+ . Jenis zeolit sintesis yang mempunyai ion H^+ (atau Hidrogen-zeolit/H-zeolit) adalah Omega, "Zeolon" mordenit, bisa juga dengan Yzeolit yang harus diproses lebih dahulu. Jika ukuran pori zeolit sekitar 2 \AA , selain dapat mengikat (menahan) air dapat juga menahan metanol sehingga dalam pemakaian zeolit pada matriks polimer diharapkan membran elektrolit dapat mengadsorpsi air maupun metanol dengan baik yang secara tidak langsung dapat menurunkan permeabilitas metanol selain itu juga bisa sebagai konduktor proton.

Penambahan silika (yang bersifat higroskopik) kedalam polimer elektrolit diharapkan dapat meningkatkan adsorpsi air pada permukaan membran. Adanya air pada membran akan meningkatkan transport proton. Pada suhu diatas 100°C diharapkan pada permukaan membran tersebut tetap mengandung air sehingga tidak menurunkan konduktivitas proton.

1.2. PERUMUSAN MASALAH

Membran polimer elektrolit yang diperlukan untuk aplikasi DMFC suhu tinggi adalah membran yang mempunyai ketahanan terhadap suhu tinggi (T_g membran $>$ suhu operasi DMFC), konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol rendah. Sedangkan kecenderungan sifat membran elektrolit yang mempunyai konduktivitas proton tinggi selalu diikuti dengan permeabilitas metanol yang tinggi karena sifat kehidrofilikan dari membran. Permeabilitas metanol dapat dikurangi dengan membuat membran komposit yang dapat memenuhi kriteria yang diharapkan.

Polieter-eter keton (PEEK) termasuk polimer yang hidrofobik. Agar dapat digunakan sebagai membran elektrolit, PEEK harus disulfonasi terlebih dahulu. Proses sulfonasi dapat dipengaruhi oleh waktu reaksi atau suhu reaksi. Oleh sebab itu perlu didapatkan kondisi operasi sulfonasi yang baik. PEEK yang sudah disulfonasi dinyatakan dalam derajat sulfonasi (DS).

Untuk meningkatkan kualitas membran dan dapat diaplikasikan pada DMFC suhu tinggi, membran elektrolit polieter-eter keton tersulfonasi perlu juga dilakukan pembuatan membran komposit. Aditif yang digunakan yaitu polisulfon, H-Yzeolit dan silika.

1.3. TUJUAN PENELITIAN

Tujuan umum penelitian ini adalah membuat membran elektrolit berbasis polieter-eter keton yang dapat digunakan pada sistem DMFC suhu tinggi sehingga dapat diaplikasikan untuk keperluan transportasi.

Tujuan operasional adalah mendapatkan kondisi operasi yang tepat dengan mengkaji:

1. pengaruh suhu proses sulfonasi pada polieter-eter keton (PEEK) terhadap derajat sulfonasi dan kualitas membran elektrolit polieter-eter keton tersulfonasi (sPEEK)
2. pengaruh penambahan polisulfon (PSf) pada sPEEK terhadap kualitas membran elektrolit
3. pengaruh penambahan H-Yzeolit pada sPEEK terhadap kualitas membran elektrolit
4. pengaruh penambahan silika pada sPEEK terhadap kualitas membran elektrolit

1.4. HIPOTESIS

Membran elektrolit jika diaplikasikan pada DMFC suhu tinggi akan mengalami penurunan baik terhadap konduktivitas proton maupun kekuatan mekaniknya sehingga dapat menurunkan kinerja *fuel cell* secara keseluruhan.

Hipotesis dalam penelitian ini adalah :

Membran komposit dari matriks polimer sPEEK dengan polisulfon, H-Yzeolit, dan silika meningkatkan konduktivitas proton, menurunkan permeabilitas metanol serta meningkatkan kekuatan mekanik.

Hipotesis ini berdasar pola pikir :

1. Semakin tinggi suhu sulfonasi akan menghasilkan polimer elektrolit yang mempunyai derajat sulfonasi yang besar yang akan menghasilkan *swelling* air pada membran akan besar sehingga konduktivitas proton juga akan meningkat. Peningkatan konduktivitas proton akan diikuti juga dengan permeabilitas metanol yang besar, hal tersebut yang harus dihindari.
2. Polisulfon (PSf) sebagai aditif organik yang mempunyai sifat hidrofobik, akan dapat menurunkan permeabilitas metanol walaupun konduktivitas proton akan turun pula. Dengan perbandingan yang tepat antara PSf dengan sPEEK akan

menghasilkan permeabilitas metanol rendah tetapi konduktivitas proton masih cukup tinggi.

3. Zeolit sebagai aditif anorganik dari jenis H-Yzeolit yang mempunyai kation yang dapat dipertukarkan yaitu ion H^+ dapat berfungsi sebagai konduktor proton. Selain itu pori-pori yang terdapat pada H-Yzeolit akan dapat mengadsorpsi air (metanol). Dengan adanya H-Yzeolit dalam sPEEK akan menghasilkan membran elektrolit yang mempunyai konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah.
4. Silika sebagai aditif anorganik merupakan senyawa higroskopik dan yang dapat menahan air pada suhu tinggi (hingga $200^{\circ}C$), bila ditambahkan pada sPEEK akan menghasilkan membran komposit dengan karakteristik yang tahan pada suhu tinggi (diatas $100^{\circ}C$).

1.5. BATASAN MASALAH

1. Bahan dasar polimer yang dipilih sebagai membran elektrolit adalah *polyether-etherketone* (PEEK), Victrex 450 P (*powder*) .
2. Aditif yang digunakan adalah H-Yzeolit (Jepang), silika (PT. Trisindo Sejati) dan polisulfon (Ma 22.000, Aldrich).
3. Membran elektrolit yang sudah dibuat dikarakterisasi dengan uji struktural, mekanik, elektrokimia dan termal. Dipilih membran elektrolit yang terbaik sifatnya. Membran elektrolit tersebut di karakterisasi konduktivitas proton dan permeabilitas metanol pada suhu tinggi.