

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. SEL BAHAN BAKAR (*FUEL CELL*)

Sel bahan bakar (*fuel cell*) termasuk dalam golongan sel galvanik, di mana energi kimia dari suatu reaksi kimia dikonversikan menjadi energi listrik dan berlangsung secara kontinyu. Penemuan *fuel cell* sebagai sistem konversi energi diawali pada pertengahan abad ke-19. Penemuan *fuel cell* ini diprakarsai oleh Sir William Grove, namun prinsip kerja *fuel cell* lebih dahulu diprakarsai oleh Christian Friedrich Schönbein (1829-1868) (Bossel, 2000), seorang professor dari Universitas Basle, yang cukup dekat hubungannya dengan Grove. Dengan demikian *fuel cell* sudah cukup lama dikenal orang.

Pada awal abad ke-20 *fuel cell* semakin menjadi perhatian penting sejalan dengan bertambahnya penggunaan energi listrik. Dunia saat ini, termasuk juga negara Indonesia, sedang dihadapkan pada permasalahan energi masa depan. Pembangunan yang berjalan cepat dan pertambahan penduduk yang berlipat ganda, membutuhkan dukungan energi. Energi diperlukan untuk pertumbuhan kegiatan industri, transportasi, rumah tangga, dan jasa. Kebutuhan energi ditentukan oleh tingkat pertumbuhan ekonomi, tingkat industrialisasi, serta tingkat kesejahteraan masyarakat.

##### 2.1.1. Jenis-jenis *Fuel Cell*

Salah satu faktor utama yang mempengaruhi perkembangan teknologi *fuel cell* adalah semakin meningkatnya perhatian kepada masalah dampak yang ditimbulkan dari bahan bakar fosil terhadap lingkungan. Ketergantungan negara-negara industri terhadap minyak menyebabkan krisis minyak. *Fuel cell* diharapkan menekan ketergantungan terhadap bahan bakar minyak/fosil dan akan mengurangi bahkan menghilangkan daya rusak emisi-emisi terhadap atmosfer. Dengan menggunakan gas murni, *fuel cell* hanya menghasilkan air. Selain itu *fuel cell* memiliki beberapa keunggulan antara lain yaitu (Lamine *et al.*, 2000; Carrette *et al.*, 2001) :

1. mampu mengkonversi energi kimia langsung menjadi energi listrik dengan efisiensi yang tinggi, bahkan pada kapasitas yang kecil sekalipun
2. tidak melalui proses pembakaran

3. tidak terdapat komponen bergerak dalam *fuel cell*, sehingga keandalan teknisnya dapat disejajarkan dengan baterai
4. efisiensi naik dengan penurunan suhu operasi dan efisiensi tersebut lebih baik pada beban rendah
5. *Fuel cell* beroperasi tanpa bising dan hampir tanpa limbah
6. strukturnya *compact*, lebih ringan dan kecil dibanding dengan perangkat sistem pembangkit listrik lain, kecuali baterai
7. waktu yang diperlukan untuk konstruksi dan instalasi pembangkit listrik lebih pendek dibanding sistem pembangkit batu bara dan nuklir
8. biaya transmisi lebih rendah karena *fuel cell* dapat ditempatkan di berbagai lokasi sesuai kebutuhan.

Namun ada juga beberapa kekurangan *fuel cell* secara umum, yaitu:

1. harga pasaran yang relatif lebih tinggi dari listrik yang ada saat ini
2. belum tersedianya infrastruktur yang memadai, atau biaya pengadaannya tinggi
3. hidrogen tidak tersedia dengan mudah untuk digunakan sebagai bahan bakar
4. kecepatan reaksinya lambat
5. tingkat keamanannya rendah.

Sampai saat ini *fuel cell* yang dikenal dapat dikategorikan pada 5 tipe, yaitu:

1. SPEFC = *solid polymer electrolyte fuel cell*
2. AFC = *alkaline fuel cell*
3. SOFC = *solid oxide fuel cell*
4. PAFC = *phosphoric acid fuel cell*
5. MCFC = *molten carbonate fuel cell*

Secara umum karakteristik dari masing-masing jenis dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Nama dari jenis-jenis *fuel cell* didasarkan pada jenis elektrolitnya. Elektrolit dari SPEFC adalah polimer, AFC adalah alkali/basa (KOH), SOFC adalah keramik, PAFC adalah asam fosfat dan MCFC adalah lithium/potassium karbonat. Muatan ion yang melewati elektrolit tergantung pada umpan bahan bakar dan reaksi yang terjadi pada anoda. Dan suhu operasi tergantung pada ketahanan elektrolitnya, reaksi yang terjadi pada anoda dan bahan bakar yang digunakan.

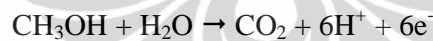
Katalis yang digunakan untuk proses oksidasi pada SPEFC dan PAFC adalah berbasis logam platina (Pt) sedangkan untuk AFC dan MCFC adalah berbasis Nickel, untuk SOFC adalah berbasis perovskites. Bahan bakar yang digunakan umumnya adalah hidrogen, pada setiap jenis-jenis *fuel cell* kemurnian hidrogennya berbeda-beda.

Untuk oksidannya adalah oksigen yang dapat langsung menggunakan udara. Penerapan teknologi/aplikasi masing-masing SPEFC, AFC, PAFC, MCFC dan SOFC adalah transportasi, tenaga listrik ke ruang angkasa dan militer, sistem pembangkit tenaga listrik-energi panas (*cogeneration*), produksi tenaga listrik dan pembangkit tenaga listrik di pabrik.

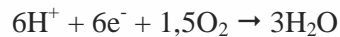
SPEFC sering disebut juga dengan sel bahan bakar membran elektrolit polimer (*polymer electrolyte membrane fuel cell*, PEMFC). PEMFC bekerja pada suhu rendah, yaitu sekitar 60-100°C, dan bahan bakar langsung masuk ke dalam sistem *fuel cell* tanpa melalui reformer merupakan teknologi yang sangat menarik perhatian bila dibandingkan dengan jenis *fuel cell* lainnya untuk diaplikasikan ke kendaraan. Proses diumpkannya secara langsung bahan bakar ke dalam sistem *fuel cell* sering disebut *direct fuel cell*. Bahan bakar yang sering digunakan adalah metanol, sehingga populer dengan nama *direct methanol fuel cell* (DMFC). Selain metanol juga dapat digunakan bahan lain seperti etanol, n-propanol, asam format, formadehid, dan etilen glikol. Namun bahan-bahan tersebut masih dalam tahap penelitian, berbeda dengan metanol yang sudah mengarah ke *pilot project (Laboratory prototypes)*, terutama yang dikembangkan oleh MTI Microfuel Cells-US, Los Alamos National Laboratory-US, dan Toshiba-Jepang yang aplikasinya masih terbatas untuk *Portable Power*.

### 2.1.2. Direct Methanol Fuel Cell

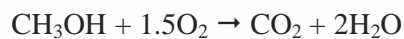
DMFC adalah sistem yang sangat sederhana karena metanol secara langsung diumpangkan ke *fuel cell*. Proses kerja DMFC dapat dijelaskan sebagai berikut. Campuran larutan metanol-air berdifusi melalui pori-pori anoda, di mana di dalam anoda tersebut akan terjadi reaksi oksidasi elektrokimia, yaitu



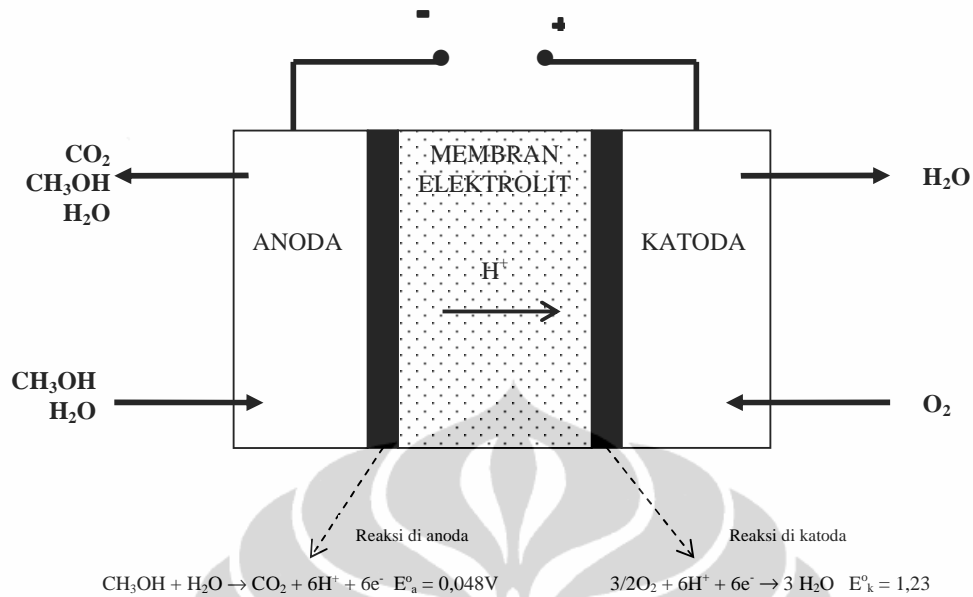
Kemudian gas  $\text{CO}_2$  berdifusi keluar dari anoda, sedangkan ion  $\text{H}^+$  berdifusi ke membran menuju katoda untuk bereaksi dengan oksigen untuk membentuk air setelah adanya transfer elektron.



Namun karena adanya difusi dan efek elektroosmosis, ada sedikit metanol juga ikut berpindah dari anoda ke katoda, kemudian bereaksi dengan oksigen membentuk gas  $\text{CO}_2$ .



Skema proses dasar DMFC dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Skema proses dasar DMFC

Kinerja sistem DMFC tergantung dari beberapa faktor dimana yang paling penting yaitu

- aktivitas katalis di anoda dan katoda
- konduktivitas proton membran dan tahanan terhadap *methanol crossover*
- pengaturan air pada sisi katoda.

Permasalahan katalis di anoda dan katoda pada DMFC adalah adanya *kinetic loss*. Katalis yang digunakan untuk proses oksidasi metanol di anoda maupun proses reduksi di katoda pada umumnya senyawa berbasis logam platina (Pt). Namun Pt di anoda sangat mudah jenuh oleh CO. Di samping itu penggunaan Pt menyebabkan harga elektroda tinggi, yang merupakan komponen terbesar biaya fabrikasi DMFC (sekitar 40%). Oleh karena itu, perkembangan teknologi katalis saat ini adalah campuran Pt dengan logam-logam lainnya, seperti : Re, Ru, Rh, Os, Mo, Pb, Bi dan Sn. Kombinasi biner, terner dengan Pt membentuk katalis paduan logam seperti : Pt/Ru, Pt/Sn Pt/Mo, Pt/Ru/Rh, Pt/Ru/Os dan lain lain.

Tabel 2.1. Perbandingan Teknologi Sel Bahan Bakar [dari berbagai sumber]

		<i>Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell (SPEFC)</i>	<i>Alkaline Electrolyte Fuel Cell (AFC)</i>	<i>Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)</i>	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)</i>	<i>Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)</i>
Elektrolit	Elektrolit	Cation Exchange resin, hydrated membrane	Potassium hydroxide	Ceramic stabilized zirconia	Aqueous solution (immobilized liquid): phosphoric acid	Immobilized liquid molten alkaline (lithium/potassium) carbonate
	Ion Konduktor / <i>charge carrier</i>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	Temperatur Operasi	60 ~ 120 °C	50 ~ 150 °C	800 ~ 1000 °C	190 ~ 220 °C	600 ~ 700 °C
Elektroda	Katalis	Platinum-based	Nickel-and silver-based	Porovskites	Platinum-based	Nickel-based
	Reaksi di anoda	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> +2e	H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O+2e	H <sub>2</sub> +O <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O+2e	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> +2e	H <sub>2</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +2e
	Reaksi di katoda	½O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e → H <sub>2</sub> O	½O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+2e → 2OH <sup>-</sup>	½O <sub>2</sub> +2e → O <sup>2-</sup>	½O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e → H <sub>2</sub> O	½O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +2e → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	Reaksi Total	H <sub>2</sub> +½O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +½O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +½O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +½O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +½O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O
Efisiensi sistem (HHV)		~50%	~60%	50% ~	35~45%	45~60%
Penerapan Teknologi		Transportation, cogeneration	Space power, military	Power production, cogeneration	Power generation plants	Power production, cogeneration

Selain itu permasalahan lain adalah terjadinya *methanol crossover* yaitu adanya permeasi metanol dalam membran akan menyebabkan depolarisasi katoda yang menghasilkan kehilangan kinerja DMFC. Hal ini perlu untuk pengaturan air pada sisi katoda.

*Methanol crossover* berpengaruh terhadap kinerja *fuel cell*, karena akan :

- menurunkan efisiensi voltase sel
- menurunkan efisiensi bahan bakar (metanol)
- menyebabkan beban panas yang lebih tinggi dalam sistem

Menurunnya efisiensi voltase sel akibat *methanol crossover* dapat dijelaskan melalui persamaan reaksi dibawah ini :

Pada kondisi 25°C secara termodinamika voltase sel yang dihasilkan pada DMFC adalah 1,18 V dari reaksi setengah sel anoda dan katoda.

Reaksi di Anoda :



Reaksi di Katoda :



Reaksi Total :

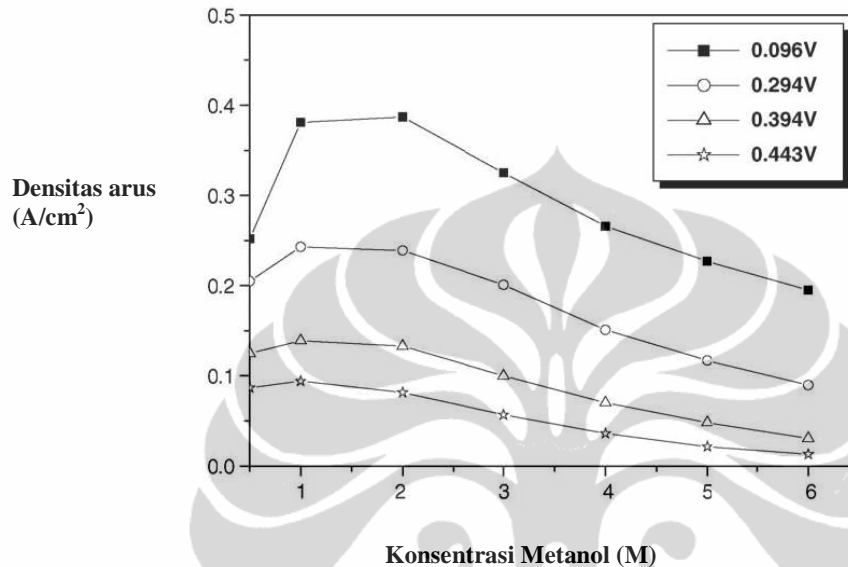


Jika terjadi *methanol crossover*, pada sisi katoda akan juga terjadi reaksi  $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sehingga  $E^\circ_c$  di katoda tidak sebesar 1,23 V lagi. Akibat *methanol crossover* ini, biasanya akan terjadi pengurangan voltase sel sebesar 0,2-0,3 V (Sharon *et al.*, 2002). Selain terjadi pengurangan voltase sel, dari reaksi tersebut menghasilkan air sehingga air di sisi katoda akan bertambah, hal ini akan menyebabkan *flooding* disisi katoda maka perlu pengaturan air di sisi katoda.

*Methanol crossover* melalui membran tergantung pada :

- konsentrasi umpan metanol
- densitas arus
- selektivitas membran (rasio konduktivitas proton terhadap permeabilitas metanol)
- ketebalan membran
- pengaruh suhu.

Pengaruh konsentrasi metanol terhadap densitas arus dapat dilihat pada Gambar 2.2. Gambar tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi umpan metanol yang terbaik antara 1 M dan 2 M, karena menghasilkan densitas arus terbesar. Tetapi konsentrasi umpan metanol lebih besar dari 2 M akan menurunkan densitas arus. Turunnya densitas arus disebabkan karena adanya *methanol crossover*.



Gambar 2.2. Pengaruh konsentrasi metanol terhadap densitas arus  
Suhu operasi 70°C, laju alir metanol 6 ml/min, laju alir udara 600 sscm. (Jiabin *et al.*, 2005)

Membran yang diinginkan untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah tetapi biasanya konduktivitas tinggi selalu diikuti dengan permeabilitas metanol yang tinggi pula. Oleh sebab itu parameter selektivitas membran perlu dipertimbangkan, semakin besar selektivitas maka membran tersebut semakin baik karena akan mempunyai konduktivitas yang tinggi dengan permeabilitas metanol yang rendah. Pada pengaruh ketebalan membran, semakin besar tebal membran maka permeabilitas metanol semakin kecil tetapi ini juga berpengaruh terhadap penurunan konduktivitas protonnya (Heinzel *et al.*, 1999). Pengaruh suhu terhadap *methanol cross over* adalah semakin tinggi suhu maka *methanol cross over* akan semakin besar (Jiabin *et al.*, 2005).

### 2.1.3. Direct Methanol Fuel Cell Suhu Tinggi

Berdasarkan kepada strategi operasi bahan bakar pada DMFC dikenal dua cara. Pertama, umpan dalam fasa cair jika DMFC bekerja pada suhu di bawah 100 °C, dan yang kedua adalah umpan metanol dalam bentuk gas/uap, jika DMFC bekerja di atas

suhu 100 °C dan tekanan atmosferik. Pengembangan teknologi saat ini lebih banyak dan menguntungkan pada DMFC sistem suhu tinggi yaitu sekitar 120-160 °C (Arico *et al.*, 2003), karena:

- meningkatkan kinetika oksidasi metanol, dan mengurangi terbentuknya CO pada katalis sehingga mengurangi keracunan (kejenuhan) katalis akibat terbentuknya CO pada anoda.
- dapat juga mengurangi penggunaan katalis di anoda
- meningkatkan voltase sel
- berpotensi untuk menghapus sistem pengaturan air.

Semakin tinggi suhu operasi maka *kinetic loss* pada anoda akan berkurang akibat konversi reaksi yang semakin tinggi sehingga pengaruh CO tidak begitu penting lagi. Pada suhu rendah (80°C), adanya kandungan CO (50 ppm, 200ppm) akan menghasilkan kehilangan voltase (300mV, 390mV) jika suhu ditinggikan (125°C) maka kehilangan voltase dari CO akan sangat berkurang (0mV, 40mV) (Roelofs, 2001). Semakin besar suhu operasi DMFC maka potensial sel semakin besar (Antonucci *et al.*, 1999).

Pada suhu tinggi, umpan berada pada fasa uap sehingga kelembaban (humiditas relatif/ RH) akan berkurang. Penurunan RH ini mengakibatkan konduktivitas proton di membran akan berkurang, kecenderungan ini ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Pengaruh Suhu dan RH terhadap Konduktivitas Proton Membran

Suhu Pengukuran (°C)	RH (%)	Konduktivitas proton (mS/cm)
80	0	0,015
	10	1
	50	50
	100	110
120	10	1
	25	9
150	0	0,005
	10	1

(Roelofs, 2001)

Semakin tinggi RH maka konduktivitas proton ( $\sigma$ ) semakin tinggi untuk semua temperatur operasi (80, 120, 150°C). Kelemahan yang terjadi pada suhu tinggi (>100°C) adalah membran yang digunakan akan mengalami penurunan konduktivitas proton akibat dehidrasi. Oleh sebab itu berbagai pengembangan membran elektrolit untuk aplikasi DMFC suhu tinggi terus dikembangkan.

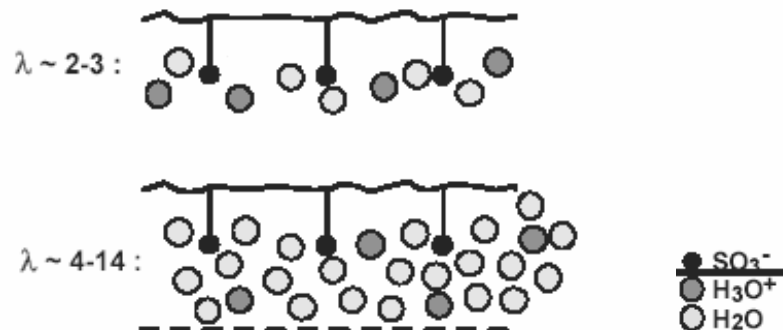


## 2.2. MEMBRAN ELEKTROLIT *DIRECT METHANOL FUEL CELL* SUHU TINGGI

Membran polimer elektrolit berfungsi sebagai: insulator antara katoda dan anoda, penghantar proton ( $H^+$ ) dengan arah dari anoda menuju katoda dan tempat menempelnya katalis pada anoda dan katoda. Berdasarkan fungsinya maka kriteria dari membran elektrolit adalah:

- kestabilan kimia dan elektrokimia dibawah kondisi *fuel cell* dan selama konstruksi perakitan elektroda membran
- kestabilan mekanik, walaupun lapisan tipis setebal 50  $\mu m$ .
- bersifat asam
- konduktor proton yang baik ( $> 0,08 S/cm$ ) (Neburchilov *et al.*, 2007)
- permeabilitas metanol rendah ( $< 5,6 \times 10^{-6} cm^2/s$  pada suhu kamar) (Neburchilov *et al.*, 2007)
- dapat mengadsorb air

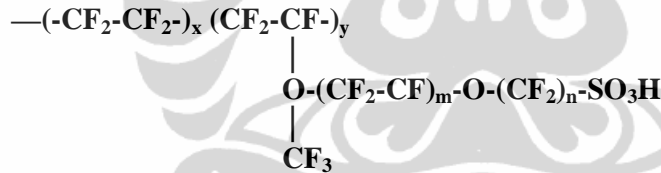
Transport proton dalam membran ditentukan oleh gugus bermuatan negatif (biasanya sulfonat,  $SO_3H$ ), semakin besar gugus sulfonatnya maka konduktivitas protonpun akan semakin besar. Selain gugus sulfonatnya di dalam membran dibutuhkan juga air. Semakin besar kandungan air dalam membran maka transport proton akan semakin mudah, skema tranport proton ditunjukkan pada Gambar 2.3. Lambda,  $\lambda$  adalah rasio antara  $H_2O$  dengan gugus sulfonat  $SO_3H$ , semakin besar nilai  $\lambda$  maka  $H_2O$  akan besar sehingga ion  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) akan semakin mudah bergerak yang mengakibatkan konduktivitas proton akan semakin besar.



Gambar 2.3. Skema transport proton dalam membran polimer elektrolit (Roelofs, 2001)

Pengontrolan kelembaban membran merupakan salah satu aspek yang penting pada pengoperasian DMFC. Air yang tidak memadai akan menyebabkan hilangnya konduktivitas proton dan juga dapat menghasilkan panas yang terlokalisasi dan kegagalan fungsi membran, tetapi air yang berlebihan dapat menyebabkan katoda tergenang yang berakibat laju reaksi menjadi lebih lambat.

Pada umumnya polimer penghantar-proton (*proton exchange membrane*) didasarkan pada polimer elektrolit yang mempunyai gugus bermuatan negatif yang melekat pada rantai dasar polimer. *Proton exchange membrane* yang paling umum digunakan adalah jenis fluoropolimer yang tersulfonasi. Beberapa perusahaan yang telah mengembangkan membran fluoro-polimer, yaitu Dupont (Nafion), Ballard (Flemion), Dow Chemical (Dow) dan Asahi Chemical (Aciplex). Kestabilan dan kekerasan membran jenis ini yang menjadi alasan utama digunakannya membran ini dalam *fuel cell*. Membran dibuat dari kopolimerisasi tetrafluoroetilen dan reaksi substitusi perfluorinasi alkena. Struktur umum membran jenis ini dinyatakan pada Gambar 2.4.



Nafion 117	$m \geq 1 ; n=2 ; x=5-13,5 ; y=1000$
Flemion	$m=0, 1 ; n=1-5$
Aciplex	$m=0, 3 ; n=2-5 ; x=1,5-14$
Dow membrane	$m=0 ; n=2 ; x=3,6-10$

Gambar 2.4. Struktur kimia membran polimer elektrolit Perfluorinasi

Sampai sekarang membran ini pada suhu rendah ( $< 80\text{ }^\circ\text{C}$ ), merupakan pilihan yang terbaik untuk memproduksi polimer secara komersial karena :

- (i) kestabilan yang tinggi terhadap oksidasi , ini karena struktur rantai dasar dari *polytetrafluoroethylene*
- (ii) konduktivitas proton yang dapat mencapai  $0,2\text{ S/cm}$  .

Jika digunakan pada suhu tinggi, kinerja SPEFC akan menurun. Penurunan ini berhubungan dengan :

- dehidrasi membran

- konduktivitas proton
- menurunnya affinitas dengan air
- sifat mekanik dari rantai dasar polimer
- sifat *swelling* air (*water uptake*)
- permeasi bahan bakar .

karena ada beberapa penurunan membran maka perlu pengembangan membran baru.

Pengembangan membran baru juga dimaksudkan untuk :

- meningkatkan *water uptake* dari polimer elektrolit
- menghasilkan konduktivitas proton yang tidak tergantung terhadap kelembaban membran.
- pemilihan material SPEFC yang ramah lingkungan
- pemilihan membran yang murah

Sebagai pengganti membran perfluorinasi, beberapa pendekatan yang sekarang digunakan untuk pengembangan membran baru adalah membran komposit perfluorinasi, membran non-perfluorinasi dan membran komposit non- perfluorinasi.

## 2.2. Membran Komposit Perfluorinasi

Dua tipe membran komposit perfluorinasi yang sekarang dikembangkan adalah membran komposit dari filler anorganik atau organik. Hasil-hasil penelitian membran komposit perfluorinasi yang sudah dilakukan dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Beberapa Hasil-hasil Penelitian Membran Komposit Perfluorinasi

No	Peneliti	Polimer + Aditif	Hasil					
1.	Arimura <i>et al.</i>  1999	<i>pengukuran membran dalam keadaan kering</i>	$\sigma$ (S/cm)	<i>Swelling</i> (%)				
		Nafion				0,019		
		Nafion + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,5%)				0,023		
		Nafion + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (5%)				0,042		
		Nafion + <i>molecular sieve</i> (5%)				0,049		
		Nafion + silika gel berpori (5%)				0,031		
		Nafion + silika gel tidak berpori (5%)				0,020		
		<i>pengukuran membran dalam keadaan basah</i>						
		Nafion				0,13	30	
		Nafion + <i>Naphthalene-2-SO<sub>3</sub>Na</i> (10%)				0,12	27	
		Nafion + <i>Naphthalene-1,3,6-SO<sub>3</sub>Na</i> (10%)				0,11	31,4	
		Nafion+ <i>Naphthalene-1-OH-3,6-SO<sub>3</sub>Na</i> (10%)				0,12	27	
		Nafion + <i>Ethylene glycol</i> (10%)				0,15		
		2.				Domitro- va <i>et al.</i>  2002	<i>Diukur pada suhu kamar</i>	$\sigma$ (S/cm)
Nafion 117	0,07		30	1,6x10 <sup>-5</sup>				
Nafion 117 + <i>molybdo phosphoric acid</i>			40	2x10 <sup>-5</sup>				

Membran elektrolit berbasis polieter-eter keton tersulfonasi untuk *direct methanol fuel cell* suhu tinggi

Sri Handayani (2008)

		Nafion 117 + SiO <sub>2</sub> (Aerosil)	0,20 0,15	35	2x10 <sup>-5</sup>
3.	Arico <i>et al.</i>  2003	<i>Diukur pada suhu 145°C</i>  Nafion Nafion + SiO <sub>2</sub> Nafion + SiO <sub>2</sub> / <i>phospo-tungstic acid</i> Nafion + ZrO <sub>2</sub> Nafion + n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nafion + b- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>σ (S/cm)</b>  0,154 0,2 0,11 0,083 0,08	<b>KDA</b>  5,7x10 <sup>-5</sup> 6,2x10 <sup>-5</sup> 6,6x10 <sup>-5</sup>	<b>DK</b> (cm <sup>2</sup> /s)  6x10 <sup>-6</sup> 7x10 <sup>-6</sup>
4.	Ramani <i>et al.</i>  2004	Nafion 117 + Heteropoly acid (HPA) Jenis HPA yang digunakan : <i>silicotungstic acid</i> (STA), <i>phosphotungstic acid</i> (PTA) dan <i>phosphomolybdic acid</i> (PMA) Nafion 117 Nafion 117 + STA Nafion 117 + PTA Nafion 117 + PMA	<b>σ (S/cm)</b> 0,013 0,05 0,025 0,015	<b>Swelling</b> (%) 27 60 70 95	<b>TS</b> (Pa) 15000 14000 3000 8000
5.	Ki Yun Cho <i>et al</i>  2004	Nafion 117 diblending dengan <i>vynilidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer</i> (P(VdF-co-HFP)) Nafion/PVdF cop (% w/w) 100/0 10/90 85/15 80/20	<b>σ (S/cm)</b> 0,0178 0,00005 0,001 0,00152	<b>DK</b> (cm <sup>2</sup> /s) 2,3x10 <sup>-6</sup> 1,5x10 <sup>-8</sup> 8x10 <sup>-8</sup> 10 <sup>-7</sup>	

Keterangan :

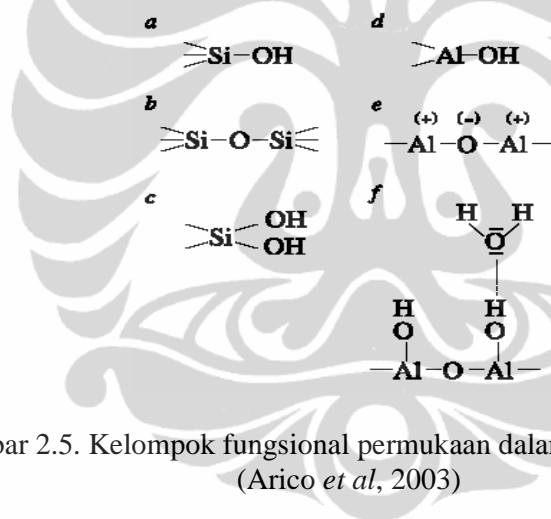
- σ : konduktivitas proton  
 KDA : koefisien difusi air  
 DK : permeabilitas metanol  
 TS : *tensile strength*

Pengaruh penambahan aditif anorganik ternyata sangat berpengaruh terhadap peningkatan konduktivitas proton seperti yang dilakukan oleh Arimura, Domitrova dan Arico tetapi untuk aditif organik tidak semuanya mengalami peningkatan. Pada suhu operasi yang lebih tinggi konduktivitas proton akan mengalami penurunan karena dehidrasi dalam membran, dengan adanya aditif anorganik sejenis logam oksida akan mengikat air walau pada suhu tinggi sehingga dapat mengatasi dehidrasi tersebut.

Oksida logam seperti silika (SiO<sub>2</sub>), ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/PWA merupakan senyawa yang bersifat higroskopik dan mempunyai luas permukaan yang besar. Sifat higroskopik ini yang membuat membran mudah mengadsorpsi air pada permukaan dan meningkatkan sifat menahan air. Kelompok fungsional permukaan SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat dilihat pada Gambar 2.5. Jenis permukaan silika ada tiga kelompok yaitu kelompok *silanol* (Gambar 2.5-a&c) yang dihubungkan dengan ikatan hidrogen jumlahnya banyak dalam permukaan dan kelompok *siloxane* (Gambar 2.5-b) yang juga

ada dalam permukaan tetapi jumlahnya lebih sedikit. Bentuk yang terakhir (*siloxane*) timbul pada permukaan setelah mengalami dehidrasi setelah suhu diatas 200°C. Dehidrasi silika terjadi melalui beberapa tahap :

- (a) penguapan air dalam pori-pori silika secara kondensasi kapiler, terjadi dibawah 140°C dalam aliran nitrogen kering. Efek ini kurang signifikan untuk partikel silika berbentuk bola.
- (b) Desorpsi dari adsorpsi air secara fisik terjadi pada suhu 140-150°C yang melepaskan gugus silanol pada permukaan.
- (c) Kelompok *silanol* mendesorpsi pada suhu antara 150-800 °C yang tergantung pada karakteristiknya (contoh : isolasi (*isolated*) atau rangkap (*geminal*)) dan lingkungan, pembentukan kelompok *siloxane*, dan pelepasan air. Pada suhu 800 °C, hampir semua permukaan silika ditutupi oleh *siloxane* yang menunjukkan sifat hidrophobik



Gambar 2.5. Kelompok fungsional permukaan dalam SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(Arico *et al.*, 2003)

Seperti pada silika,  $\gamma$ -alumina merupakan material yang secara luas digunakan sebagai support katalis. Air yang diikat pada permukaan alumina berbentuk bermacam-macam (Gambar 2.5.d-f). Secara fisik adsorpsi air terjadi pada suhu > 120°C dan desorpsi air pada suhu > 300°C. Gugus OH yang terikat pada permukaan akan mengalami desorpsi yaitu melepaskan molekul air yang terjadi pada suhu > 400 °C. Kelompok ini umumnya mempunyai sifat-sifat asam yang lemah pada permukaan, dimana ada sisi yang mengikat oksigen (Gambar 2.5-e), ini menunjukkan sifat basa lewis.

Dari Gambar 2.5, silika dan alumina menunjukkan sifat permukaan dan sifat dehidrasi yang sama. Karakteristik permukaan tergantung pada kedua oksida yaitu

konsentrasi dan kekuatan asam-basa dari gugus fungsional. Besarnya konsentrasi asam sama dengan tingginya kekuatan asam (besarnya polarisasi dari dipol OH) menghasilkan jumlah yang signifikan dari sifat fisik adsorpsi air dalam kedua silika dan alumina. Seperti dalam Gambar 2.5-a,d ikatan OH pada silikon lebih asam daripada ikatan Al (elektronegatif lebih kecil).

Karakteristik hilangnya air terhadap suhu tinggi pada PWA lebih besar daripada  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Oleh karena itu, PWA mempunyai sifat *water uptake* yang lebih besar. Sedangkan sifat  $\text{ZrO}_2$  menunjukkan lepasnya air yang dihubungkan dengan keasaman gugus OH.

Koefisien difusi air dan juga konduktivitas, berhubungan langsung dengan konsentrasi dan kekuatan asam dari air yang berhubungan dengan permukaan filler anorganik. Dispersi partikel anorganik-nano yang sesuai akan memberikan jalur air dalam kerangka polimer.

Pemberian HPA kedalam membran Nafion akan meningkatkan jumlah sisi aktif dalam membran, seperti jumlah molekul air dengan penambahan grup hidrofilik yang menghasilkan peningkatan transport proton melalui membran dan sifat elektrokimia dari membran.

Membran komposit yang dibuat dengan *blending* antara Nafion dengan kopolimer PVdF berfungsi untuk mengurangi permeabilitas metanol dan *water uptake* dan tetap menjaga konduktivitas proton. Transport proton dan metanol *membrane blend* tidak dipengaruhi oleh faktor sorpsi melainkan faktor difusi. *Water uptake* dan *methanol uptake* meningkat secara tajam dengan bertambahnya kandungan Nafion tetapi permeabilitas dan konduktivitas proton tidak meningkat secara tajam. Permeabilitas metanol membran *blend* lebih kecil dibanding permeabilitas metanol Nafion, walaupun dalam membran *blend* kandungan Nafion sedikit tetapi konduktivitas proton masih bagus (Savadogo, 2004).

### 2.2.3. Membran Komposit Non-Perfluorinasi

Membran-membran non-perfluorinasi secara teori dapat dibuat dari macam-macam polimer. Kelompok polimer tersebut antara lain *polybenzimidazole* (PBI), *polyimide* (PI), *polyetherimide* (PEI), *polyphenylene sulphide* (PPS), *polysulphone* (PSf), *polyethersulphones* (PES), *polyetherketones* (PEK), *polyetherketoneketone* (PEKK), *polyether-etherketone* (PEEK). Polimer-polimer tersebut dikembangkan untuk pemakaiannya pada lingkungan yang ekstrim terhadap suhu, atmosfer (tekanan) dan

korosif (Savadogo, 2004). Sifat-sifat ini yang menarik untuk aplikasi SPEFC diantaranya :

- tahan panas (lebih dari 300 °C);
- tahan bahan-bahan kimia dan hidrolisa ; dan
- stabil pada uap O<sub>2</sub> dan uap H<sub>2</sub> sampai 200 °C.

Pendekatan menggunakan konsep material komposit dapat juga diplikasikan kedalam polimer non-perflurinasi. 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 fosfat, *sulphophenylphosphate*, *silica*, *komponen heteropoly*. Membran komposit organik-organik dapat juga dikembangkan sebagai *polymer blend*. Beberapa hasil penelitian membran komposit non-perfluorinasi dapat dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Beberapa Hasil-hasil Penelitian Membran Komposit non-Perfluorinasi

No	Peneliti	Polimer + Aditif	KPI	$\sigma$	
1.	Genova <i>et al.</i>  2001	<i>Sulfonated polysulfone (sPSf) phosphatoantimonic acid (H3)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPSf + H3 (3,5%)</li> <li>• sPSf + H3 (8%)</li> </ul> pengukuran konduktivitas pada suhu 30°C dan RH = 98%	meq/g 1,1 1,3  1,1 1,3 1,6	S/cm 0,012 0,024  0,02 0,035 0,06	
2.	Kerres <i>et al.</i>  2001	Polimer asam = <i>sulfonated polysulfone (sPSf)</i> dan <i>sulfonated polyether-ether ketone (sPEEK)</i> . Polimer basa = <i>poly(4-vinylpyridine) (P4VP)</i> , <i>polysulfone-ortho-sulfone-diamine (PSf(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)</i> , <i>poly(ethylenimine) (PEI)</i> , <i>polybenzimidazole (PBI)</i> . <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPSf</li> <li>• sPEEK</li> <li>• P4VP</li> <li>• PSf(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></li> <li>• sPSf /P4VP (5%)</li> <li>• sPSf/ PSf(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></li> <li>• sPSf/PBI (5%)</li> <li>• sPEEK/ PSf(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></li> <li>• sPEEK/ PBI (5%)</li> </ul>	meq/g        1,36 1,5 1,6 1,58 1,5	S/cm        0,04 0,025 0,111 0,02 0,067	T <sub>g</sub> (°C)        178 205 120 210  228
3	Baird <i>et al.</i>  2004	<i>Sulfonated polybenzimidazole (sPBI) phosphotungstic acid (H<sub>3</sub>PW<sub>3</sub>O<sub>40</sub>)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>3</sub>PW<sub>3</sub>O<sub>40</sub> dengan 29 molk air terhidrat</li> <li>• H<sub>3</sub>PW<sub>3</sub>O<sub>40</sub> dengan 6 molk air</li> </ul>	S/cm 0,018  10 <sup>-5</sup>		

		terhidrat <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPBI (a) + H<sub>3</sub>PW<sub>3</sub>O<sub>40</sub></li> <li>• sPBI (b) + H<sub>3</sub>PW<sub>3</sub>O<sub>40</sub></li> </ul>	0,011 0,017		
4.	Nunes <i>et al.</i>  2002	<i>Sulfonated polyetherketone (sPEK), sulfonated polyether-ether ketone (sPEEK), silanes (SiO<sub>2</sub>), titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>), zirconium phosphat (ZrPh)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPEK</li> <li>• sPEEK</li> <li>• sPEK + SiO<sub>2</sub> (33% w)</li> <li>• sPEK + TiO<sub>2</sub> (16% w)</li> <li>• sPEK + ZrPh (20% w)</li> <li>• sPEK/ZrPh/ZrO<sub>2</sub> (70/20/10)</li> </ul>	$\sigma$ S/cm 0,05 0,005 0,015  0,044 0,045		
5.	Young-tai Woo <i>et al.</i>  2003	<i>Sulfonated polyimide (sPI), dengan berbagai derajat sulfonasi (%mol)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPI-10</li> <li>• sPI-30</li> <li>• sPI-50</li> <li>• sPI-70</li> </ul>	<b>KPI</b> meq/g 0,25 0,84 1,38 1,75	$\sigma$ S/cm 0,0023 0,003 0,011 0,041	<b>DK</b> (cm <sup>2</sup> /s) 9,18x10 <sup>-10</sup> 2,08x10 <sup>-9</sup> 2,59x10 <sup>-8</sup> 7,34x10 <sup>-8</sup>
6.	Othman <i>et al.</i>  2005	<i>sulfonated polyether-ether ketone (sPEEK), boron phosphat (BPO4)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPEEK</li> <li>• sPEEK + BPO4 (20%)</li> <li>• sPEEK + BPO4 (40%)</li> <li>• sPEEK + BPO4 (60%)</li> </ul> derajat sulfonasi sPEEK : 70%	<b>KPI</b> meq/g 1,8	<b>Swelling</b> (%) 26 28 30 35	<b>DK</b> (g/m <sup>2</sup> .h) 18 20 30 90
7.	Carmen Manea <i>et al.</i>  2002	<i>sulfonated polyether-ether ketone (sPEEK), sulfonated polysulfone (sPSf), polyethersulfone (PES)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPEEK</li> <li>• sPSf</li> <li>• sPEEK/PES (5/5)</li> <li>• sPEEK/PES (6/4)</li> <li>• sPSf/PES (5/5)</li> <li>• sPSf/PES (6/4)</li> </ul>	<b>KPI</b> meq/g  0,55 0,65 0,65 0,75		<b>DK</b> (cm <sup>2</sup> /s)  5x10 <sup>-7</sup> 3,8x10 <sup>-8</sup> 5,8x10 <sup>-8</sup> 3,8x10 <sup>-8</sup> 6,7x10 <sup>-8</sup>
8.	Weiss <i>et al.</i>  2004	<i>sulfonated polyether ketone ketone (sPEKK), polyether imide (PEI)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPEKK</li> <li>• sPEKK / PEI (8/2)</li> <li>• sPEKK / PEI (5/5)</li> <li>• sPEKK</li> <li>• sPEKK / PEI (8/2)</li> <li>• sPEKK / PEI (7/3)</li> </ul>	<b>KPI</b> meq/g 1,6 1,6 1,6 1,9 1,9 1,9	$\sigma$ S/cm 0,04 0,01 0,003 0,08 0,045 0,04	
9.	Hasiotis <i>et al.</i>  2001	<i>sulfonated polysulfone (sPSf), polybenzimidazole (PBI), phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)</i> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sPSf /PBI ‘ doped H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (500)</li> <li>• sPSf /PBI “ doped H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (500)</li> <li>• sPSf /PBI ‘ doped H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1000)</li> <li>• sPSf /PBI “ doped H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1100)</li> </ul> derajat sulfonasi sPSf = 36% doping level = % mol sPSf /PBI = (25/75) ‘ ) : suhu 25°C dan “ ) : suhu 160°C	$\sigma$ S/cm 0,039 0,078 0,07 0,021		



Keterangan :

- $\sigma$  : konduktivitas proton  
 $DK$  : permeabilitas metanol  
 $TS$  : *tensile strength*

Struktur-struktur yang terdapat polisulfon, polieter-eter keton dan *poly-benzimidazole* mempunyai kesamaan yaitu mempunyai rantai aromatik, biasanya sifat rantai aromatik mempunyai sifat kaku, stabil terhadap bahan kimia, temperatur glass yang tinggi dan tahan terhadap reaksi oksidasi reduksi. Membran-membran tersebut masuk dalam polimer thermoplastis dan bersifat isolator, agar bersifat elektrolit umumnya ditambahkan gugus sulfonat. Derajat sulfonasi mempengaruhi kualitas membran elektrolit, semakin besar derajat sulfonasi maka kapasitas penukar ion (KPI), konduktivitas proton, *swelling* air (*water uptake*) dan permeabilitas metanol semakin tinggi. Padahal kualitas membran elektrolit DMFC yang diinginkan adalah konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah.

Pada kondisi suhu tinggi cenderung humiditi relatif rendah sehingga mengalami dehidrasi membran yang menyebabkan konduktivitas proton menurun dan membran akan mudah rusak, untuk mengatasi hal tersebut peranan membran komposit harus digunakan. Pengaruh penambahan anorganik pada membran dapat meningkatkan konduktivitas seperti yang ditunjukkan pada hasil penelitian yang dilakukan Genova, Baird, Nunes, Othman.

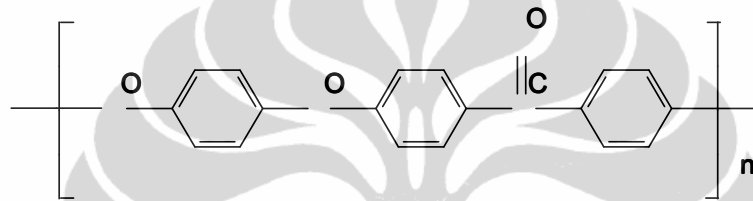
Jenis-jenis aditif anorganik yang digunakan antara lain :

- (i) *phosphoantimonic acid* ( $H_3PW_3O_{40}$ ) termasuk jenis *hetero polyacid*. Besarnya konduktivitas tergantung air yang terhidrat, jika mengikat jumlah molekul air lebih banyak maka konduktivitas akan lebih besar. Semakin besar aditif anorganik yang ditambahkan pada IEC yang sama akan dihasilkan konduktivitas proton yang lebih besar (Genova *et al.*, 2001) tetapi ada optimumnya, jika IEC diperbesar lagi maka konduktivitas proton tidak berpengaruh lagi (Nunes *et al.*, 2002).
- (ii) Jenis logam oksida seperti silika (silane), titanium oksida, *boron phosphat*, *zirconium phosphat*. Pemakaian aditif ini akan menghasilkan membran yang *crossover* metanol dan air berkurang secara drastis tetapi konduktivitas berkurang dan ada juga yang tetap (Nunes *et al.*, 2002; Othman *et al.*, 2005).

Penambahan aditif anorganik kedalam polimer (membran) termasuk dalam membran komposit nano, sedangkan membran komposit makro termasuk dalam *membrane blend*. Penelitian *membrane blend* yang dilakukan oleh Manea *et al.* (2002), Weiss *et al.* (2004), Hasiotis *et al.* (2001) bermaksud untuk menurunkan permeabilitas metanol dan menjaga konduktivitas proton tidak turun (tetap).

### 2.2.3. Membran Komposit *Polyether-etherketone* (PEEK)

Struktur polieter-eter keton (PEEK) mempunyai rantai dasar aromatik dimana 1,4 phenil disubstitusi oleh ikatan  $-O-$  dan  $-CO-$ , seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Struktur kimia PEEK

Karakteristik PEEK :

PEEK termasuk polimer termoplastis, kaku, keras, kekuatannya tinggi dan tahan panas. Cincin aromatik dan ikatan eter ( $-C-O-C-$ ) dalam rantai utama memberikan kekakuan. Suhu transisi glass ( $T_g$ ) sekitar  $150^{\circ}\text{C}$ . Polimer ini mempunyai stabilitas yang tinggi, tahan terhadap uap air hingga suhu  $250^{\circ}\text{C}$ , tahan terhadap asam maupun basa pada daerah pH yang cukup lebar (dari asam sulfat 60% sampai natrium hidroksida 40%) pada suhu tinggi ( $150^{\circ}\text{C}$ ), tahan terhadap pelarut organik PEEK juga termasuk dalam polimer yang tidak mudah terbakar (*low flammability*), emisi asap yang rendah dan gas beracun yang rendah. *Tensile strength* PEEK sekitar 14.000 psi dan *water absorption* (24 jam) 0,05%.

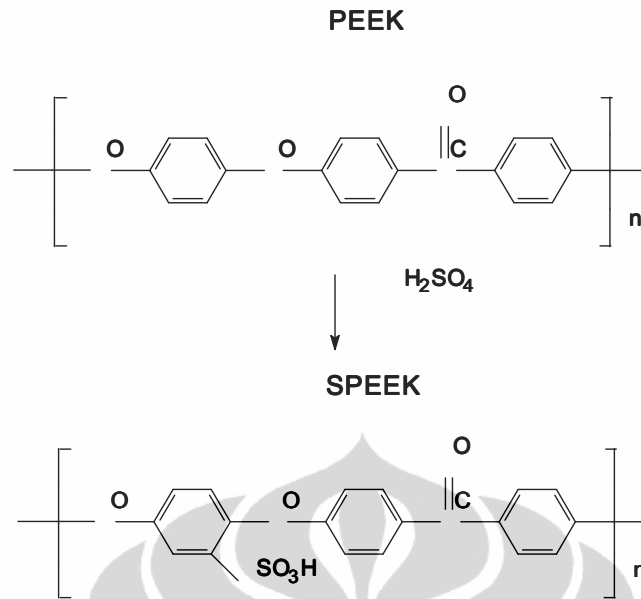
Sifat polimer PEEK yang tahan terhadap panas dan bahan kimia merupakan alasan mengapa PEEK dapat diaplikasi untuk membran elektrolit *fuel cell* suhu tinggi, yang sebelumnya harus diberikan gugus elektrolit (sulfonat) pada polimer tersebut. Proses sulfonasi dapat dilakukan pada suhu kamar hingga suhu  $80^{\circ}\text{C}$  dengan waktu sulfonasi yang bermacam-macam, seperti yang telah dilakukan oleh :

- Manea *et al.* (2002), sulfonasi PEEK pada suhu  $50^{\circ}\text{C}$  dan waktu 5 jam

- Nunes *et al.* (2002), sulfonasi PEEK pada suhu kamar dan waktu 120 jam menghasilkan derajat sulfonasi 57% sedangkan untuk 192 jam menghasilkan derajat sulfonasi 85%
- Robertson *et al.* (2003), sulfonasi PEEK dengan memvariabelkan suhu dan waktu yaitu dari 25 °C - 80°C dan selama beberapa jam hingga beberapa hari
- Xing *et al.* (2004), sulfonasi pada suhu kamar dengan memvariasikan waktu, untuk 60 dan 86 jam menghasilkan derajat sulfonasi 68 dan 79 %.
- Othman *et al.* (2005), sulfonasi PEEK dengan memvariabelkan suhu 45-75°C pada waktu 3 jam

Memvariabelkan suhu atau waktu reaksi sulfonasi akan menghasilkan derajat sulfonasi yang berbeda-beda. Semakin besar derajat sulfonasinya, umumnya kapasitas penukar ion, *swelling (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).

Proses sulfonasi merupakan reaksi substitusi aromatik elektrofilik, seperti yang terjadi pada reaksi polimer poli eter-eter keton dengan asam sulfat pekat maka akan terbentuk poli eter-eter keton yang tersulfonasi, adapun skema reaksi ditunjukkan pada Gambar 2.7. Pada polieter-eter keton, gugus cincin aromatik yang tersubstitusi oleh eter merupakan gugus dengan muatan positif yang lebih kuat dibandingkan dengan gugus cincin aromatik yang tersubstitusi oleh gugus keton. Hal ini disebabkan karena gugus eter cenderung untuk menarik elektron yang ada pada gugus aromatik sehingga muatan didalam gugus aromatik menjadi lebih positif. Sedangkan gugus keton cenderung untuk mendorong/mendonorkan elektron kepada gugus aromatik sehingga muatannya menjadi lebih negatif.



Gambar 2.7. Skema proses sulfonasi PEEK

Gugus  $\text{SO}_3^-$  yang merupakan gugus bermuatan negatif mencari gugus yang bermuatan positif didalam gugus aromatik. Karena gugus aromatik yang berikatan dengan eter adalah gugus yang lebih positif maka gugus  $\text{SO}_3^-$  masuk / tersubstitusi pada gugus aromatik yang berikatan dengan eter karena interaksi antara gugus  $\text{SO}_3^-$  dengan gugus aromatik ini lebih kuat bila dibandingkan dengan pada gugus aromatik yang berikatan dengan keton. Masuknya gugus  $\text{SO}_3\text{H}$  pada gugus aromatik yang berikatan dengan eter adalah pada posisi orto. Hal ini dikarenakan gugus eter merupakan substituen pengarah orto.

Robertson melakukan sulfonasi PEEK menggunakan asam sulfat pekat dilakukan pada suhu  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , kemudian mencetak membran menggunakan larutan *n-methylpyrrolidone* dan dikeringkan pada oven vakum pada suhu  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Konduktivitas PEEK yang sudah disulfonasi (sPEEK)  $0,05\text{ S/cm}^2$  pada RH 100% dan  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , dan meningkat menjadi  $0,11\text{ S/cm}^2$  pada  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Pada suhu diatas  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sPEEK akan kehilangan air dan grup sulfonatnya akan terdegradasi pada suhu  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Dehidrasi sPEEK pada suhu  $180\text{ }^\circ\text{C}$  akan mengalami penyusutan 1,5% ini merupakan batasan penggunaan membran pada suhu tinggi (Savado, 2004).

Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa stabilitas sPEEK dipengaruhi oleh pelarut untuk mencetak membran (Robertson *et al.*, 2003). Pelarut yang biasa digunakan untuk mencetak membran PEEK adalah *n-methyl-2-pyrrolidone* (NMP), *dimethyl acetamide* (DMAc) dan *dimethylformamide* (DMF). DMF dan DMAc memberikan interaksi yang kuat dengan grup asam pada sPEEK. Perbedaan antara dua

pelarut tersebut adalah DMF mudah beraksi dengan polimer sPEEK membentuk ikatan hidrogen kompleks pada suhu 60°C sedangkan DMAc membentuk ikatan hidrogen kompleks pada suhu 140 °C. Interaksi pelarut dengan sPEEK mengurangi konduktivitas proton. Hal ini juga ditemukan pada sPEEK derajat tinggi, kelebihan asam akan menurunkan DMF atau DMAc, yang menghasilkan pembentukan *dimethylaminium hydrogensulfate* dan asam karboksilat. Hasil ini menurunkan konduktivitas proton membran akibat menurunnya konsentrasi asam sulfonat. Konduktivitas proton membran sPEEK (derajat sulfonasi 67%) yang menggunakan pelarut DMF, DMAc dan NMP, pengukurannya pada suhu 90°C dan pengeringan pada oven vakum suhu 60 °C selama 1 hari adalah  $1,8 \times 10^{-2}$ ;  $5,4 \times 10^{-2}$  dan  $3,3 \times 10^{-2}$  S/cm tetapi jika dilakukan pengeringan pada oven vakum suhu 130 °C selama 1 hari konduktivitas proton menurun menjadi  $9,4 \times 10^{-3}$ ;  $1,5 \times 10^{-2}$  dan  $2,9 \times 10^{-2}$  S/cm (Robertson *et al.*, 2003).

Pada suhu tinggi umumnya membran akan mengalami dehidrasi yang berakibat menurunnya konduktivitas proton, agar dapat sPEEK digunakan pada suhu tinggi perlu membuat membran komposit dengan penambahan aditif anorganik :

- SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dan ZrO<sub>2</sub>, zirconium fosfat (Nunes *et al.*, 2002)
- zirconium sulfophenylphosphat (ZSPP) (Alberti *et al.*, 2001)
- heteropolyacid (HPA) (Zaidi *et al.*, 2000)
- boron fosfat (BPO<sub>4</sub>) (Mikhaelenko *et al.*, 2001; Othman *et al.*, 2005)

dimana menghasilkan konduktivitas proton sekitar  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  S/cm.

Selain penambahan aditif anorganik ada juga dengan *blending* polimer sPEEK dengan polimer lain yaitu :

- *polyethersulfone* (PES) (Manea *et al.*, 2002)
- *polyetherimide* (PEI) (Robert *et al.*, 2004]

dimana menghasilkan konduktivitas sekitar  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S/cm.

### 2.3. KERANGKA PIKIR

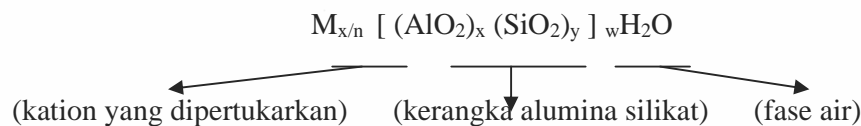
Penggunaan DMFC suhu tinggi lebih diminati karena dapat meningkatkan kinetika oksidasi metanol pada anoda, kinetika reduksi pada katoda, meningkatkan voltase sel dan berpotensi menghapus sistem pengaturan air. Hanya saja pada suhu tinggi, akan menurunkan karakteristik dari membran elektrolit, seperti dehidrasi membran yang akan menurunkan konduktivitas proton. Polieter-eter keton merupakan polimer yang mempunyai sifat tahan terhadap panas dan senyawa-senyawa kimia tetapi ia masih bersifat hidrofobik. Untuk dapat digunakan sebagai membran elektrolit,

polimer tersebut harus disulfonasi dengan menggunakan asam sulfat pekat. Proses sulfonasi PEEK dipengaruhi oleh waktu atau suhu reaksi. Memvariasikan suhu atau waktu reaksi akan menghasilkan derajat sulfonasi yang berbeda-beda. Semakin besar derajat sulfonasi, umumnya membran akan bersifat *swelling* air yang besar, *swelling* metanol yang besar, konduktivitas proton yang besar dan permeabilitas metanol yang besar selain itu membran juga akan mudah larut dengan air panas. Oleh sebab itu perlu menentukan suhu sulfonasi yang tepat (dengan waktu tetap) agar diperoleh derajat sulfonasi membran yang optimum dengan memperhatikan nilai konduktivitas proton yang besar tetapi permeabilitas metanol yang rendah.

Penggunaan membran elektrolit pada DMFC suhu tinggi sangat sesuai jika menggunakan membran komposit. Penelitian yang akan dilakukan adalah pembuatan membran komposit menggunakan aditif organik (polisulfon) dan anorganik (H-Yzeolit, silika). Dengan melakukan *blending* PSf/sPEEK diharapkan mempunyai membran elektrolit dengan permeabilitas metanol yang rendah walaupun konduktivitas proton akan rendah pula. Oleh sebab itu dicari perbandingan PSf/sPEEK yang optimum agar mendapatkan permeabilitas metanol yang rendah dan konduktivitas proton yang tetap tinggi.

Pemakaian zeolit sebagai aditif pada membran elektrolit memang masih jarang dilakukan padahal zeolit merupakan kristal alumina silika terhidrat yang mempunyai struktur berongga yang mempunyai ukuran pori yang sangat kecil dan kation yang bisa dipertukarkan sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator. Zeolit yang berfungsi sebagai penyaring molekul karena mempunyai ruang kosong yang garis tengahnya bermacam-macam (2-8 °A) tergantung jenis zeolit.

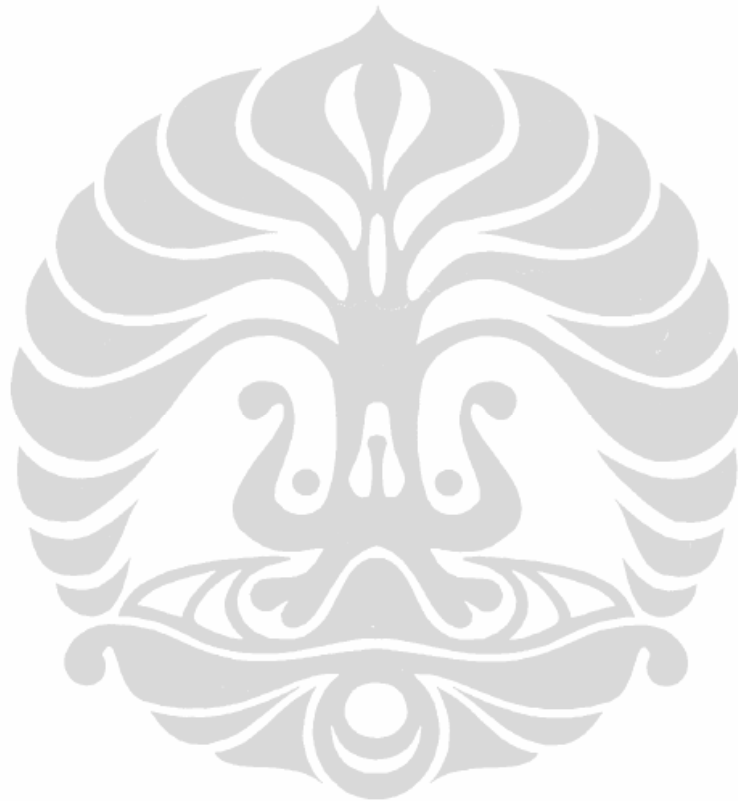
Adapun bentuk strukturnya adalah

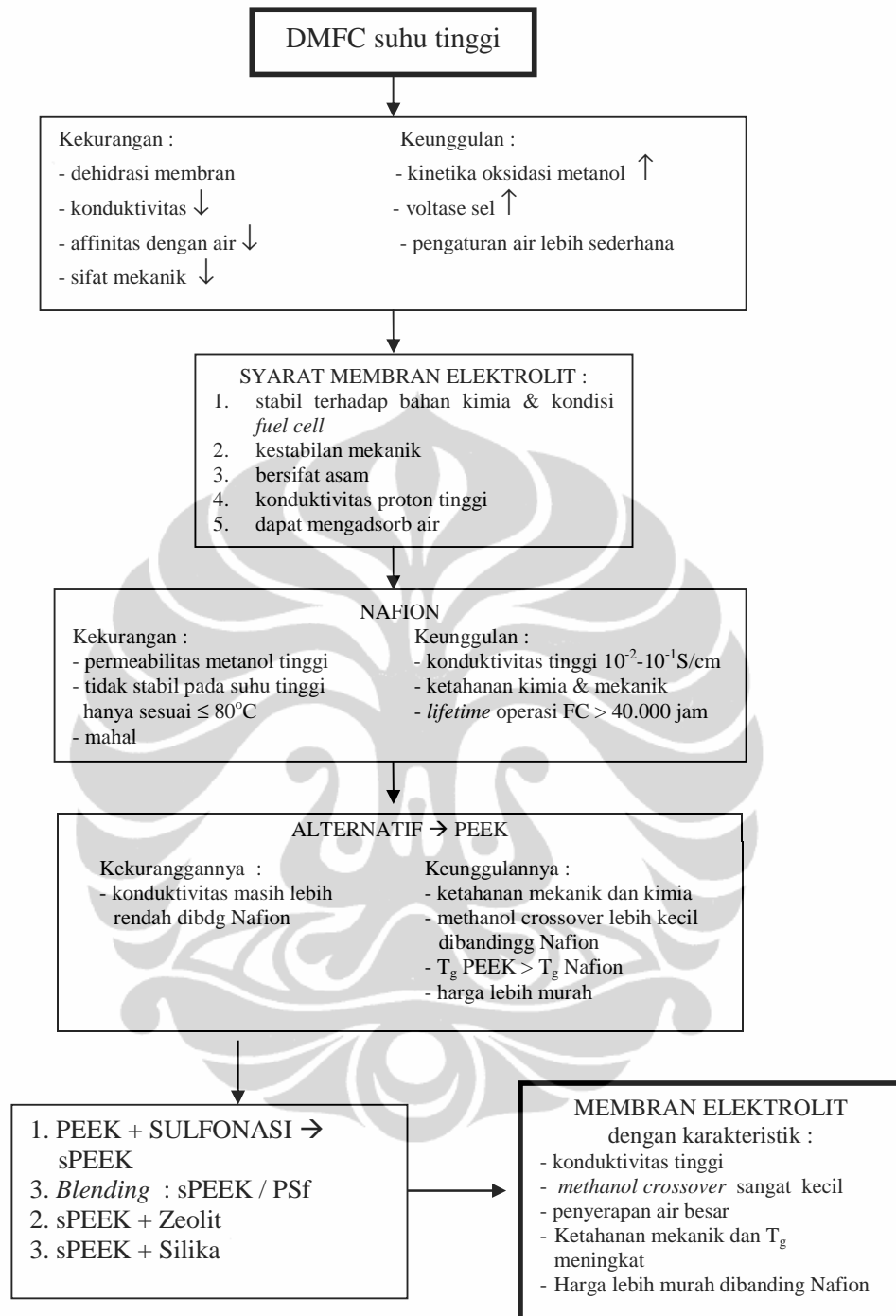


Dalam pemakaian zeolit pada matriks polimer untuk membran elektrolit diharapkan zeolit ini berfungsi sebagai bahan yang dapat menyerap air maupun metanol juga dengan pemilihan H-zeolit yang mempunyai kation yang dapat dipertukarkan yaitu ion  $H^+$ , diharapkan zeolit ini juga dapat berfungsi sebagai konduktor proton sehingga akan dihasilkan konduktivitas proton yang tinggi. Terhadap penurunan permeabilitas metanol, dengan adanya pori pada zeolit dapat menahan metanol pada membran

sehingga permeabilitas metanol akan lebih kecil dibanding dengan tanpa penambahan filler.

Pemakaian silika sebagai aditif yang bersifat higroskopik berfungsi untuk meningkatkan adsorpsi air pada membran. Selain itu pemakaian membran komposit pada suhu tinggi diharapkan dapat menahan air pada membran agar konduktivitas ionik tidak turun. Kerangka berpikir dalam penelitian yang akan dilakukan dapat dilihat pada Gambar 2.8.





Gambar 2.8. Kerangka pikir