



Pengaruh Penambahan Silika *Carbon Nanotube* dalam Membran sPEEK PVA terhadap Karakteristik Membran pada Sel Bahan Bakar Metanol

Pramita Cindy Imannurya* dan Nur Hidayati

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Surakarta, Jl. A. Yani Tromol
Pos 1 Pabelan Kartasura Surakarta

*E-mail: nur.hidayati@ums.ac.id

Abstract

Recently, the efforts of finding proton exchange membrane (PEM) to replace Nafion membrane which is the important component in direct methanol fuel cell (DMFC) has been done continuously. The aromatic polymer of polyether ether ketone (PEEK) had been developed because this polymer have good chemical, mechanical, and thermal stabilities. High proton conductivity, good mechanical stability, and low methanol permeability are desirable characteristic of the membranes. Composting polymers and/or addition inorganic material is strategies to improve characteristic of membranes. The addition of silica coated carbon nanotubes (SCNTs) would be capable to increase proton conductivity of sPEEK-PVA membrane. This research aims to study the characterization of PEEK membrane combined with PVA and varied silica carbon nanotubes (SCNTs) of 2,5-10% w/w. The experiment result showed that water uptake in the range of 30.7-57.7%, swelling degree in the range of 10-25%, ion exchange capacity (IEC) in the range of 0.48-0.59 meq/g, and methanol permeability in the range of $2.3-4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. These prepared membranes exhibited a promising performance even though further investigations should be taken into account.

Keywords: DMFC, SPEEK, PVA, Silica carbon nanotube

Pendahuluan

Pertumbuhan penduduk dan kemajuan dibidang pengembangan industri menyebabkan krisis energi yang dianggap sebagai tantangan global. Beberapa usaha telah dilakukan untuk menghasilkan energi listrik dengan harga terjangkau dan ramah lingkungan (Divya dkk., 2018). *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) adalah salah satu jenis sel bahan bakar dengan langsung menggunakan metanol sebagai bahan bakarnya. *Polymer electrolyte membrane* (PEM) adalah komponen paling penting pada DMFC yang diharapkan memiliki konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol rendah (Yang 2008). PEM yang sering digunakan pada DMFC adalah Nafion[®] karena memiliki konduktivitas proton yang tinggi, sifat mekanik yang baik, serta stabilitas termal dan mekanik yang baik (Ercelik dkk., 2017). Namun *methanol crossover* pada Nafion[®] yang tinggi dan harganya yang mahal menjadi kendala dalam komersialisasinya (Jung dan Kim, 2012; Rahman, 2018). Upaya penelitian banyak dilakukan untuk mengembangkan PEM alternatif yang mampu menggantikan Nafion[®], diantaranya berasal dari kelompok polimer aromatik seperti *phenylene ether ether sulfone* (SPEES) (Zhong dkk., 2013), *sulfonated poly ether ether ketone* (sPEEK) (Sonpingkam dan Pattavarakorn, 2014), *sulfonated poly ether sulfone* (SPES) (Divya dkk., 2018), dan *polyarylene ether ketone* (PAEK) (Ru dkk., 2019).

Sulfonated poly ether ether ketone (sPEEK) adalah salah satu bahan yang banyak dipilih sebagai pengganti Nafion[®] karena memiliki konduktivitas proton yang tinggi, stabilitas mekanik, kimia dan termal yang baik, ramah lingkungan, serta proses persiapannya yang mudah (Sahin, 2018). Namun derajat sulfonasinya yang tinggi menyebabkan membran kehilangan stabilitas dimensionalnya dan konduktivitas proton yang rendah apabila derajat sulfonasinya rendah (Gao dkk., 2018). Menurut Yang (2008) penambahan PVA pada sPEEK dapat meningkatkan stabilitas dimensionalnya karena sifat PVA yang hidrofilik dan memiliki resistensi metanol yang baik. Akan tetapi membran sPEEK-PVA memiliki konduktivitas proton yang rendah (Yang, 2008).

Penambahan silika mampu meningkatkan resistivitas metanol serta menurunkan kapasitas retensi air dan kelembaban (Li dkk., 2018). Namun penambahan silika yang terlalu banyak dapat menyebabkan penurunan kapasitas penukar ion, sehingga menyebabkan konduktivitas membran menurun (Ali dkk., 2018). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Cui dkk (2015) silika yang dilapisi *carbon nanotube* (CNT) pada membran sPEEK dapat meningkatkan konduktivitas proton serta menurunkan permeabilitas metanol (Cui dkk., 2015). Tulisan ini melaporkan efek penambahan bahan isian berupa silika yang dilapisi *carbon nanotube* (SCNTs) pada membran sPEEK-PVA.



Membran komposit yang dihasilkan kemudian diuji karakteristiknya yang meliputi *water uptake*, *swelling degree* terhadap air, kapasitas penukar ion, dan permeabilitas metanol telah dilakukan dan dibahas berikut ini.

Metode Penelitian

Bahan yang digunakan yaitu PEEK dari Vitrex, polivinil alkohol (PVA) dan amonium hidroksida (NH_4OH) dari toko lokal, *carbon nanotube* (CNT) dari Zhengzhou Dongyao Nano Materials Co. Ltd, *Dimethylacetamid* (DMAc), *Dimethylformamide* (DMF), *tetraethyl orthosilicate* (TEOS), asam nitrat, dan etanol dari Merck, serta asam sulfat (H_2SO_4) dari Mallinckrodt.

Preparasi Bahan Isian

Untuk mengaktifkan CNT, 1 gram CNT di-oksidasikan dengan asam nitrat (HNO_3) dan asam sulfat (H_2SO_4) dengan perbandingan volume 3:1 selama 6 jam dengan suhu 70°C dengan cara direfluks. Kemudian larutan campuran disaring vakum dan dicuci dengan aquades hingga pH nya netral. kemudian dikeringkan hingga beratnya konstan. Untuk melapisinya dengan silika, CNT yang sudah aktif (o-CNTs) diultrasonik dengan mencampurkannya pada larutan campuran yang terdiri dari 250 ml etanol, 8 ml amonium hidroksida (NH_4OH), dan 20 ml aquades selama 30 menit. Kemudian diaduk untuk mendapatkan suspensi yang stabil dan homogen. Setelah itu larutan campuran tersebut ditambahkan dengan 37 ml *tetraethyl orthosilicate* (TEOS). Larutan campuran tersebut diaduk selama 12 jam dan diendapkan. Endapan diambil dan dicuci dengan dimetil formamida (DMF). Kemudian dikeringkan pada suhu 60°C hingga beratnya konstan.

Sulfonasi Polieter Eter Keton (sPEEK)

PEEK sebanyak 7,5 gram direaksikan dengan 150 ml asam sulfat pekat pada suhu 60°C selama 4 jam. Untuk menghentikan reaksi, larutan campuran tersebut dituangkan ke dalam air es hingga didapatkan polimer berwarna putih. Polimer putih dicuci dengan aquades hingga air bekas cucian memiliki pH yang netral. Kemudian sPEEK dikeringkan pada suhu ruangan selama 24 jam dan pada suhu 60°C hingga diperoleh berat yang konstan.

Preparasi Membran sPEEK-PVA

Larutan sPEEK-PVA dibuat dengan melarutkan 2 gram sPEEK dalam 100 ml DMAc dan 1 gram PVA dalam 10 ml aquades. Larutan dicampur dengan perbandingan sPEEK:PVA = 80:20 % wt. Variasi SCNTs yang ditambahkan sebesar 2,5-10% wt ke dalam campuran lalu diaduk selama 2 jam. Kemudian campuran di-ultrasonik selama 30 menit dan diaduk kembali selama 5 menit. Membran dibuat dengan menuangkan larutan sPEEK-PVA dengan bahan isian pada pelat kaca dan dikeringkan dengan oven suhu 60°C selama 20 jam. Kemudian membran dipanaskan suhu 110°C selama 1 jam agar terjadi ikat silang antar molekulnya. Membran yang sudah kering kemudian dicuci dengan aquades dan dikeringkan pada suhu ruang.

Analisa Water Uptake (WU)

Pengujian *water uptake* dilakukan dengan menghitung selisih berat kering membran (W_{dry}) yang diukur dengan menimbanginya setelah dioven suhu 100°C selama 24 jam dan berat basah membran (W_{wet}) yang diukur setelah membran di rendam dalam aquades selama 48 jam.

$$Water\ uptake = \left(\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

Analisa Swelling Degree (SW)

Pengujian *swelling degree* dilakukan dengan menghitung selisih panjang kering membran (L_{dry}) yang diukur setelah di oven suhu 100°C selama 24 jam dan panjang basah membran (L_{wet}) yang diukur setelah membran di rendam dalam aquades selama 48 jam.

$$Swelling\ degree = \left(\frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Analisa Kapasitas Penukar Ion (KPI)

Pengujian KPI dilakukan dengan metode titrasi. Membran ditimbang berat keringnya (W_{dry}) setelah di oven suhu 100°C selama 24 jam. Kemudian membran direndam dalam larutan NaCl 1M selama 48 jam. Setelah itu membran di-titrasi dengan menggunakan larutan NaOH 0,01N dengan menggunakan indikator *phenolptalein*.

$$KPI = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (3)$$

Analisa Permeabilitas Metanol

Pengujian ini dilakukan dengan 2 gelas yang dihubungkan dengan membran. Gelas A berisi 100 ml metanol 3M dan gelas B berisi 100 ml aquades. Larutan pada masing masing gelas diaduk secara terus menerus dan setiap 1 jam sekali diukur indeks biasanya menggunakan refraktometer. Pengukuran indeks bias digunakan untuk mengukur konsentrasi metanol pada gelas A.

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{A}{L} DK C_A \quad (4)$$

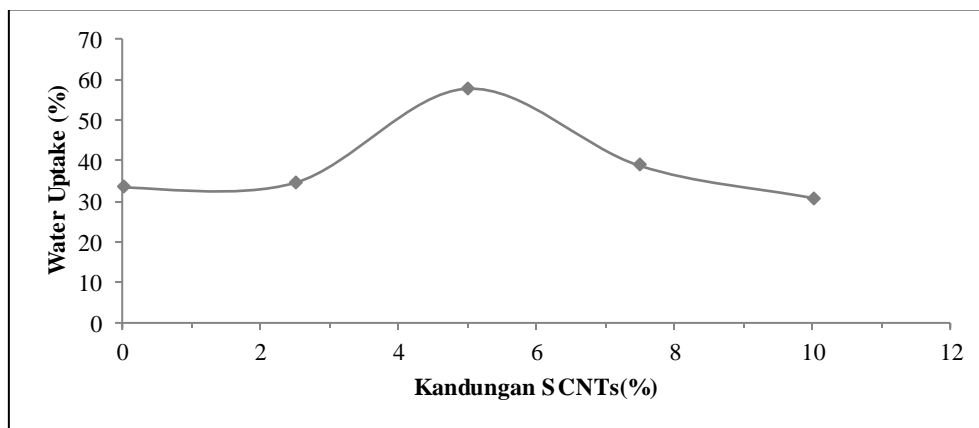
C_A dan C_B menunjukkan konsentrasi metanol dalam gelas A dan B, A menunjukkan luas penampang membran, L menunjukkan ketebalan membran, D adalah difusivitas metanol, dan K adalah koefisien yang tidak dipengaruhi oleh konsentrasi. DK adalah permeabilitas metanol (P) yang dihitung berdasarkan kemiringan C_B terhadap waktu dengan persamaan berikut :

$$P = \frac{C(t)}{t} = \frac{V_B L}{C_A A} \quad (5)$$

Hasil dan Pembahasan

Water Uptake

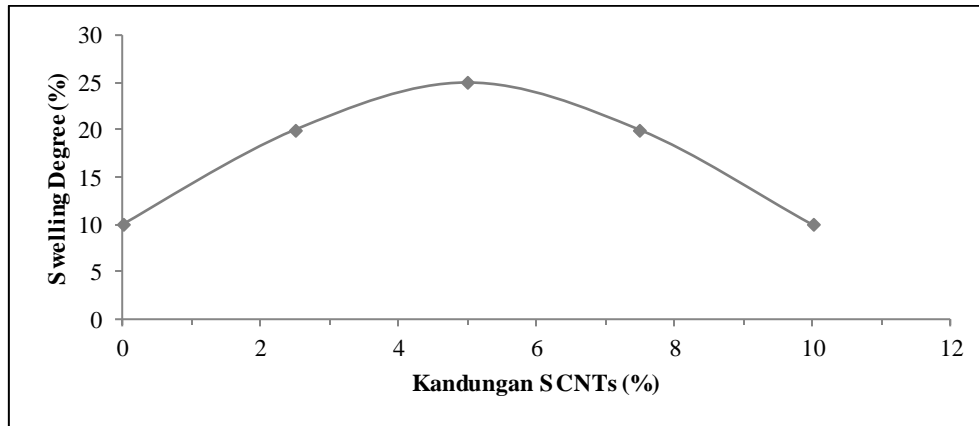
Uji *water uptake* digunakan untuk mengetahui seberapa besar membran menyerap air. Air memainkan peran penting dalam konduktivitas proton. Semakin banyak menyerap air, maka konduktivitas protonnya semakin tinggi karena adanya transport proton melalui gugus -OH. Gambar 1 menunjukkan grafik hubungan kandungan silika karbon nanotube (SCNTs) terhadap *water uptake* pada membran sPEEK-PVA yang diukur pada suhu ruang. Pada membran sPEEK-PVA dengan bahan isian silika karbon nanotube (SCNTs) terjadi kenaikan *water uptake* hingga 57,7% pada penambahan bahan isian sampai 5%. Namun pada penambahan bahan isian hingga 10% menyebabkan terjadinya penurunan nilai *water uptake*. Nilai ini memiliki kecenderungan yang sama pada penelitian yang dilaporkan oleh Cui dkk (2015) bahwa penambahan silika karbon nanotube (SCNTs) hingga 5% mampu meningkatkan kemampuan menyerap air (*water uptake*) pada membran sPEEK/SCNTs sebesar 43%. Peningkatan penyerapan air disebabkan karena hidrofilisitas yang baik dari lapisan silika sehingga cocok untuk menaikkan kapasitas retensi air untuk PEM (Cui dkk., 2015). Smitha dkk (2005) melaporkan bahwa nilai *water uptake* pada Nafion®117 sebesar 38% (Smitha dkk., 2005). Nilai ini lebih rendah dibandingkan dengan nilai *water uptake* pada membran sPEEK-PVA dengan kandungan SCNTs 5-7,5%.



Gambar 1. Grafik hubungan kandungan SCNTs terhadap *water uptake* pada membran sPEEK-PVA

Swelling Degree

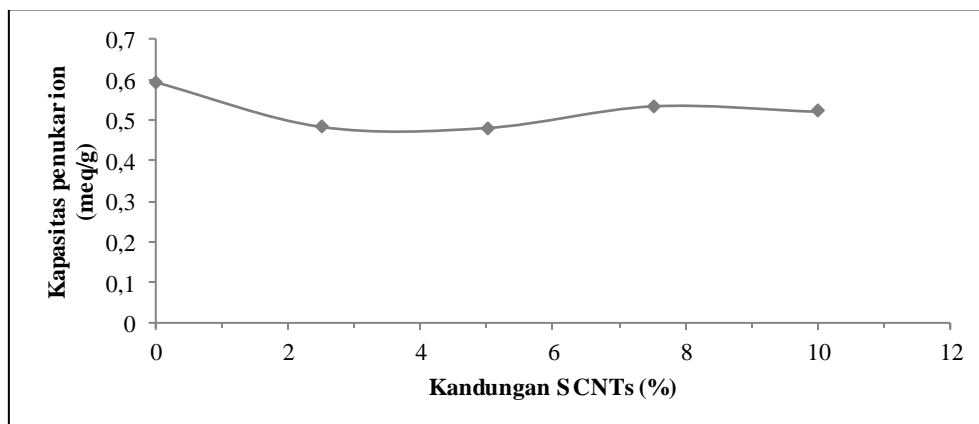
Uji *swelling degree* berfungsi untuk mengetahui seberapa besar kemampuan membran menyerap suatu zat sehingga dapat mengubah ukurannya. Pengujian *swelling* berkaitan dengan sifat mekanik pada membran. Semakin banyak menyerap air menyebabkan penurunan sifat mekanik membran (Hakim dan Kusworo, 2018). Gambar 2 adalah grafik yang menunjukkan hubungan antara kandungan silika karbon nanotube (SCNTs) terhadap *swelling degree* pada membran sPEEK-PVA yang diukur pada suhu ruang. Pada membran sPEEK-PVA dengan penambahan bahan isian silika karbon nanotube (SCNTs) hingga 5% terjadi kenaikan nilai *swelling* mencapai 25%. Kemudian terjadi penurunan nilai *swelling* pada penambahan SCNTs di atas 5%. Cui dkk (2015) melaporkan bahwa nilai *swelling degree* pada membran sPEEK silika karbon nanotube cenderung lebih rendah dari sPEEK-PVA silika karbon nanotube (SCNTs) pada penambahan SCNTs di atas 5% wt yaitu sebesar 15% (Cui dkk., 2015). Nilai *swelling degree* membran sPEEK-PVA SCNTs lebih tinggi dibandingkan dengan nilai *swelling degree* pada Nafion®117 yang dilaporkan oleh Liu dkk (2020) yaitu sebesar 5,14% diukur pada suhu 20°C dan 6,97% diukur pada suhu 80°C (Liu dkk., 2020). Penambahan silika karbon nanotube (SCNTs) pada membran menyebabkan membran semakin kuat dan mampu mempertahankan stabilitas mekanik dan dimensionalnya. Hal ini mungkin disebabkan karena adanya interaksi matriks silika karbon nanotube (SCNTs) yang mampu menahan pergerakan sPEEK sehingga strukturnya tetap rapat.



Gambar 2. Grafik hubungan kandungan SCNTs terhadap *swelling degree* pada membran sPEEK-PVA

Kapasitas Penukar Ion (KPI)

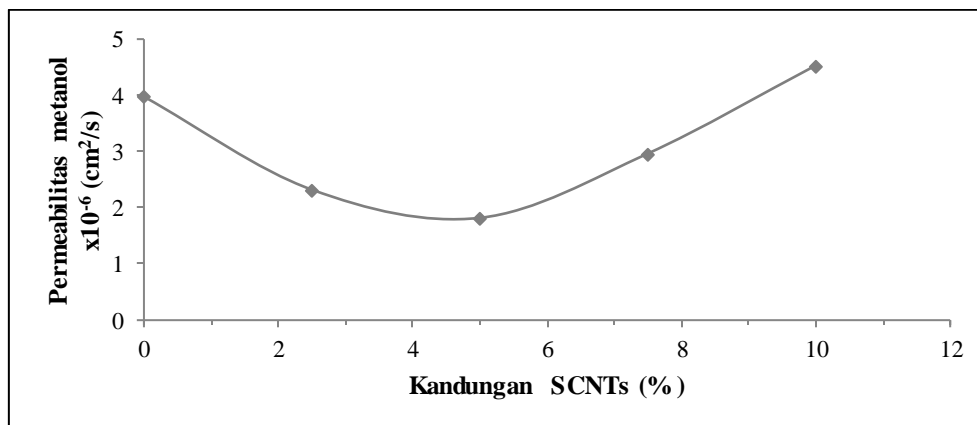
Kapasitas penukar ion (KPI) menunjukkan banyaknya ion yang mempengaruhi penyerapan air dan konduktivitas proton (Divya dkk., 2018). Gambar 3 menunjukkan grafik hubungan antara kandungan silika karbon nanotube (SCNTs) terhadap kapasitas penukar ion pada membran sPEEK-PVA yang diukur pada suhu ruang. Pada membran sPEEK-PVA semakin banyak kandungan silika karbon nanotube (SCNTs) menunjukkan kenaikan nilai kapasitas penukar ion. Penambahan silika karbon nanotube (SCNTs) sebanyak 7,5% menunjukkan nilai KPI sebesar 0,53 meq/g dan sedikit menurun pada penambahan 10% menjadi 0,52 meq/g. Nilai KPI ini masih lebih rendah jika dibandingkan dengan membran sPEEK-PVA murni yaitu sebesar 0,6 meq/g. Hasil ini cenderung relevan dengan penelitian yang dilaporkan oleh Yun dkk (2011) bahwa semakin banyak kandungan SCNTs pada membran PVA mampu meningkatkan nilai KPI (Yun dkk., 2011). Parameter kapasitas penukar ion berkaitan dengan konduktivitas proton. Peningkatan konduktivitas proton bergantung pada seberapa banyak terjadi mobilitas proton yang berlangsung melalui gugus-OHnya. Hasil ini cenderung relevan dengan penelitian yang dilaporkan oleh Liu dkk (2016) bahwa dengan penambahan SCNTs pada kitosan mampu meningkatkan konduktivitas proton (Liu dkk., 2016). Namun nilai KPI pada membran sPEEK-PVA SCNTs masih lebih rendah dibandingkan dengan Nafion®117 yaitu sebesar 0,91 meq/g (Smitha dkk., 2005).



Gambar 3. Grafik hubungan kandungan SCNTs terhadap kapasitas penukar ion pada membran sPEEK-PVA

Permeabilitas Metanol

Nilai permeabilitas metanol digunakan untuk mengetahui seberapa banyak metanol yang melewati membran. Permeabilitas metanol berkaitan dengan *methanol crossover*. *Methanol crossover* pada membran menyebabkan hilangnya metanol dan memperlambat laju reaksi di katoda sehingga menurunkan voltase sel. Gambar 4 menunjukkan grafik hubungan antara kandungan silika karbon nanotube (SCNTs) terhadap permeabilitas metanol pada membran sPEEK-PVA. Pada membran sPEEK-PVA dengan penambahan bahan isian silika karbon nanotube (SCNTs) 2,5-5% menunjukkan penurunan nilai permeabilitas metanol dan pada penambahan SCNTs lebih dari 5% menunjukan kenaikan nilai permeabilitas metanol. Nilai permeabilitas metanol terendah ditunjukkan oleh membran sPEEK-PVA dengan kandungan SCNTs sebanyak 5% yaitu sebesar $1,82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nilai tersebut lebih rendah dibandingkan dengan nilai permeabilitas metanol Nafion®117 yang dilaporkan oleh Cui dkk (2015) yaitu sebesar $2,92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Cui dkk., 2015).



Gambar 4. Grafik hubungan kandungan SCNTs terhadap permeabilitas metanol pada membran sPEEK-PVA

Kesimpulan

Membran sPEEK-PVA dengan bahan isian silika karbon nanotube (SCNTs) telah dibuat dan diuji karakteristiknya. Penambahan bahan isian berupa silika karbon nanotube (SCNTs) pada membran sPEEK-PVA mempengaruhi sifat *water uptake*, *swelling degree*, kapasitas penukar ion (KPI), dan permeabilitas metanol. Karakteristik membran sPEEK-PVA dilapisi silika karbon nanotube (SCNTs) yang baik ini cocok dijadikan kandidat sebagai *polymer electrolyte membrane* (PEM) untuk diaplikasikan pada *direct methanol fuel cell* (DMFC).

Daftar Pustaka

- Ali MM, Azam A, Rizvi SJA. Synthesis and characterization of sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK)/CNTs composite proton exchange membrane for application in fuel cells. *Materials Today: Proceedings*. 2018; 5 (3): 17901–17905.
- Cui L, Geng Q, Chunli G, Hai L, Genwen Z, Guangjin W, Qiming L, Sheng W. Novel sulfonated poly (ether ether ketone)/silica coated carbon nanotubes high-performance composite membranes for direct methanol fuel cell. *Polymers for Advanced Technologies*. 2015; 26 (5): 457–464.
- Divya K, Saraswhati MSSA, Alwarappan S, Nagendran A, Rana D. Sulfonated poly (ether sulfone) / poly (vinyl alcohol) blend membranes customized with tungsten disulfide nanosheets for DMFC applications. *Polymer*. 2018; 155: 42–49.
- Ercelik M, Adnan A, Devrim Y, Colpan CO. Investigation of nafion based composite membranes on the performance of DMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 42: 2658 - 2668.
- Gao HX, Dong CC, Wang Q, Zhu HK, Meng XY, Cong CB, Zhou Q. Improving the proton conductivity of proton exchange membranes via incorporation of HPW-functionalized mesoporous silica nanospheres into SPEEK. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018; 43 (48): 21940 - 21948.
- Hakim MF, Kusworo TD. Pengaruh metode sulfonasi dan penambahan pengisi pada membran direct metanol fuel cell. *JRST (Jurnal Riset Sains dan Teknologi)*. 2018; 2 (2): 71–76.
- Jung HY, Kim JW. Role of the glass transition temperature of nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC). *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37 (17): 12580–12585.
- Li J, Xu G, Luo X, Xiong J, Liu Z, Cai W. Effect of nano-size of functionalized silica on overall performance of swelling-filling modified nafion membrane for direct methanol fuel cell application. *Applied Energy*. 2018; 213: 408–414.
- Liu C, Wang X, Xu JM, Wang CM, Chen H, Liu WC, Chen ZY, Du XM, Wang S, Wang Z. PEMs with high proton conductivity and excellent methanol resistance based on sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone) containing comb-shaped structures for DMFCs applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(1): 945-975.
- Liu H, Gong C, Wang J, Liu X, Liu H, Cheng F, Wang G, Zhong G, Qin C, Wen S. Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications. *Carbohydrate Polymers*. 2016; 136: 1379–1385.
- Rahman, A. Pengaruh kadar clay dalam sulfonasi polieter-eter ketone (sPEEK) terhadap permeabilitas methanol melalui membran direct methanol fuel cell. *EKSERGI* 2018; 15 (1): 9–15.
- Ru C, Gu Y, Duan Y, Na H, Zhao C. Nafion based semi-interpenetrating polymer network membranes from a cross-linkable spack and a fluorinated epoxy resin for DMFCs. *Electrochimica Acta*. 2019; 324: 1–8.



- Sahin A. The development of sPEEK/PVA/ teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2018; 271: 127–36.
- Smitha B, Sridhar S, Khan AA. Chitosan – sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. 2005; 41 (8): 1859–1866.
- Sonpingkam S, Pattavarakom D. Mechanical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2014; 5 (2): 181–85.
- Yang T. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33 (22): 6772–6779.
- Yun S, Hyungu I, Yusun H, Jooheon K. Crosslinked sulfonated poly (vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2011; 380 (1–2): 208–215.
- Zhong G, Zigeng L, Tao L, Hu C Shenshui Y, Riqiang F. The states of methanol within nafion and sulfonated poly (phenylene ether ether sulfone) membranes. *Journal of Membrane Science* 2013; 428: 212–17.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Heni Anggorowati (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Renung Reningtyas (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Kenapa *silica carbon* harus dibuat dalam bentuk *nanotube*?
Jawaban : Untuk menutupi kekurangan membran kombinasi sPEEK-PVA, jika hanya menggunakan sPEEK saja maka memiliki konduktifitas proton yang tinggi sehingga perlu digabungkan dengan PVA yang bersifat hidrofilik namun ketika digabungkan dengan PVA konduktivitasnya menjadi menurun tetapi stabilitas dimensional membran tersebut masih terjaga sehingga perlu ditambahkan *carbon silica nanotube* yang berfungsi untuk meningkatkan konduktifitas proton dan juga untuk menurunkan permeabilitas metanol karena jika permeabilitasnya masih tinggi akan mempengaruhi laju kinetika katoda sehingga akan mempengaruhi efisiensi DMFC.