



Karakteristik Membran sPEEK-PVA- Cs-Asam Fosfotungstat untuk Sel Bahan Bakar Metanol

Alisa Mutia Sara 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

Direct methanol fuel cells are the electrochemical conversion devices that convert chemical energy from methanol directly into electrical energy. The performance of methanol fuel cells, one of which is determined by the performance of the electrolyte membrane as a transport medium for protons and separators between the anode and cathode. Sulfonated polyethers ether ketone (sPEEK) has good mechanical, thermal and chemical stability and good proton conductivity properties. The combination of sPEEK and polyvinyl alcohol (PVA) showed a high methanol resistance. The addition of filling material of cesium-phosphotungstic acid into the sPEEK-PVA membrane aims to improve the membrane's performance. The membrane characterization on water uptake, swelling degree, ion exchange capacity and methanol permeability carried out by varying the amount of Cs-phosphotungstic acid in the sPEEK-PVA was studied membrane. The results show the value of water uptake in the range 33.3-70.9%, swelling degree in the range 7.5-10.5%, ion exchange capacity of 0.552-0.700 meqg⁻¹ and permeability of methanol in the range 3.50-4,33x10⁻⁶ cm²/s. These results indicate that the sPEEK-Chitosan-Cs-phosphotungstic acid composite is a potential membrane as a proton exchange medium in fuel cells although further testing is still needed.

Keywords: DMFC, sPEEK, PVA, Cs-phosphotungstic acid

Pendahuluan

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) merupakan perangkat elektrokimia berbahan bakar metanol dengan membran polimer yang dapat dioperasikan pada temperatur rendah dan memiliki sumber energi yaitu metanol yang dapat diperbaharui (Manthiram dkk., 2012). Komponen yang memainkan peranan penting dalam kinerja DMFC adalah membran. Membran yang umum digunakan adalah Nafion karena memiliki konduktifitas proton tinggi dan kestabilan kimia yang baik. Namun, Nafion memiliki kekurangan seperti harga yang mahal, penurunan konduktifitas dan crossover methanol (Suhaimin dkk., 2017). Untuk mengatasi masalah ini, banyak penelitian yang dilakukan untuk mengembangkan membran elektrolit termoplastik aromatik seperti polibenzimidazol (Krishnan dkk., 2017), poli eter sulfon (Hou dkk., 2013), dan polietereterketon (Wang dkk., 2017). Material tersebut adalah polimer tersulfonasi yang dapat diaplikasikan pada DMFC. Polieter eter keton-tersulfonasi (s-PEEK) adalah Poliaromatik yang bersifat hidrofobik, untuk merubahnya menjadi hidrofilik dilakukanlah proses sulfonasi. Proses sulfonasi meningkatkan jalur hidrofili untuk transfer proton dalam matriks polimer dengan mengikat gugus sulfonik (-SO₃H) di tulang punggung polimer untuk meningkatkan konduktifitas proton (Chuesutham dkk., 2019). Namun, sulit mempertahankan resistensi metanol seiring dengan peningkatan derajat sulfonasi, maka dari itu membran sPEEK dimodifikasi dengan menambahkan polivinil alkohol (PVA) (Yang 2008).

PVA adalah polimer sintetik yang larut dalam air yang jika ditambahkan dapat meningkatkan kestabilan termal karena dapat melakukan *crosslinking* dengan gugus OH secara efisien (Sahin 2018). sPEEK yang dikombinasikan dengan PVA dapat meningkatkan stabilitas oksidatif dan hidrolitik (Sahin 2018). Untuk meningkatkan sifat kimia dan mekanik membran dapat dilakukan dengan menambahkan bahan isian, salah satu bahan isian yang digunakan adalah Cs-Asam Fosfotungstat (Cs-HPW). CS-HPW adalah asam hidropoli padat yang memiliki tingkat keasaman tinggi, konduktor proton dan dapat bekerja pada suhu tinggi (Xu dkk., 2015). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan Cs-Asam Fosfotungstat (Cs-HPW) pada membran sPEEK-PVA seperti *water uptake*, *swelling degree*, dan kapasitas penukar ion.

Metode Penelitian

Bahan yang digunakan yaitu PEEK dari Vitrex, polivinil alkohol (PVA), Dimethylacetamid (DMAc), Cesium karbonat, asam fosfotungstat dari Merck, serta asam sulfat (H₂SO₄) dari Mallinckrodt.



Preparasi Bahan Isian

Persiapan bahan isian dengan membuat Cs_2CO_3 sebanyak 3,25 gram dan asam fosfotungstat sebanyak 11,20 gram. Larutan asam fosfotungstat dituangkan ke dalam Cs_2CO_3 tetes demi tetes. Larutan dilakukan pada suhu lingkungan dan kecepatan pengadukan tinggi. Endapan putih yang didapatkan lalu dioven selama 24 jam pada suhu 60°C .

Sulfonasi Polieter Eter Keton

PEEK disulfonasi dengan asam sulfat pekat pada suhu 60°C selama 4 jam. Larutan dituang kedalam air es hingga didapatkan polimer berwarna putih lalu dicuci dengan aquades hingga pH air cucian mencapai pH netral. sPEEK lalu dikeringkan hingga diperoleh berat yang konstan.

Persiapan Membran sPEEK-PVA

Membran disiapkan dengan membuat larutan sPEEK dan larutan PVA. Sebanyak 1 gram sPEEK dilarutkan pada 50 mL *dimethylacetamide* dan 10 gram PVA dilarutkan pada 100 mL aquades. Larutan sPEEK, larutan PVA, dan bahan isian untuk membuat membran dengan perbandingan (80:20)%wt dan diultrasonik selama 30 menit. Lalu dilakukan pencetakan dengan menuangkan campuran pada pelat kaca. Larutan dipanaskan pada suhu 60°C selama 24 jam. Kemudian dilakukan *crosslink* pada suhu 110°C selama 1 jam.

Analisa Water Uptake

Water Uptake diukur berdasarkan perbedaan berat basah dan berat kering. Membran ditimbang untuk diperoleh berat kering (W_{dry}). Sedangkan untuk memperoleh berat basah (W_{wet}) merendam membran dalam aquades selama 48jam. Nilai *water uptake* dapat diperoleh menggunakan persamaan sebagai berikut :

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

Analisa Swelling Degree

Swelling degree dapat diukur dengan menghitung selisih dari panjang membran kering (L_{dry}) dan panjang membran basah (L_{wet}) yang telah direndam aquades selama 48jam. Nilai *swelling degree* dapat diperoleh menggunakan persamaan sebagai berikut:

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

Analisa Kapasitas Penukar Ion

Analisa kapasitas penukar ion dilakukan dengan merendam membran dalam larutan NaCl 1M selama 48 jam kemudian di titrasi dengan menggunakan larutan NaOH 0,01N dengan ditambahkan indikator *phenolphthalein*. Kapasitas penukar ion dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut:

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

Analisa Permeabilitas Metanol

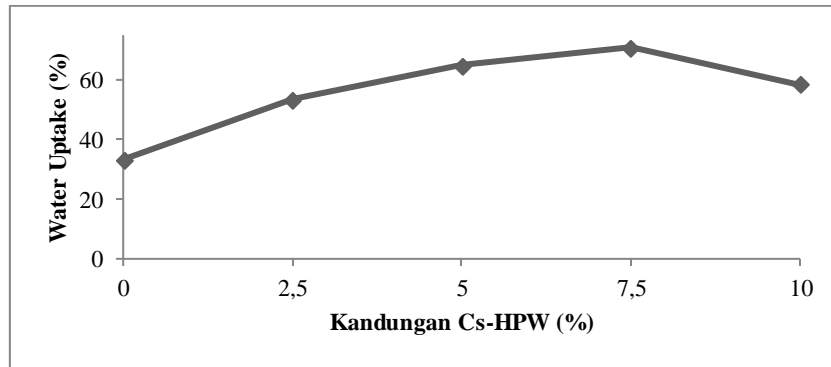
Permeabilitas metanol ditentukan dengan menggunakan sel difusi. Larutan metanol dan air ditempatkan pada kompartemen yang berbeda dan dipisahkan oleh membran. Pengaduk kaca digunakan pada setiap kompartemen unuk memastikan keseragaman. Koefisien difusi metanol dapat ditentukan dengan menganalisis hubungan fluks metanol dengan waktu.

Hasil dan Pembahasan

Dalam artikel ini akan dilaporkan pengaruh dari penambahan bahan isian Cs-HPW pada membran sPEEK-PVA.

Water Uptake

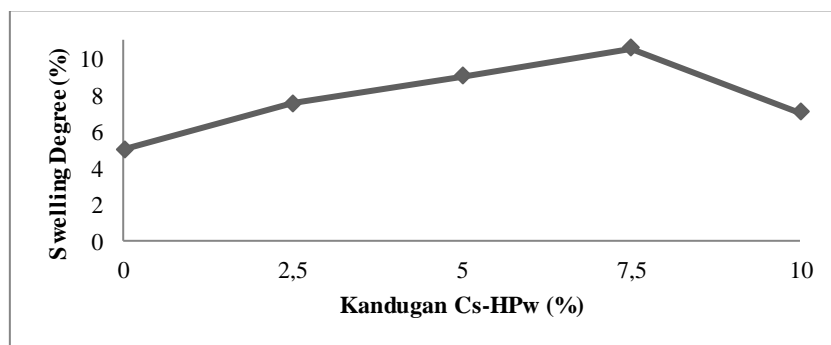
Water uptake (WU) merupakan salah satu parameter penting dalam karakteristik membran. Karakteristik WU mempengaruhi konduktivitas proton, hidrolitik dan kestabilan mekanik membran. Gambar 1. Menunjukkan hubungan antara *water uptake* dengan kandungan Cs-HPW. Pada percobaan membran sPEEK-PVA dengan bahan isian Cs-HPW yang dilakukan diperoleh kenaikan nilai WU dengan 53,3% untuk penambahan bahan isian 2,5%, nilai 64,7% pada penambahan bahan isian 5% dan 70,9% pada penambahan bahan isian 7,5%. Penelitian yang dilakukan oleh (Madaeni, Amirinejad, and Amirinejad 2011) menggunakan membran Polieter sulfon-Polivinil alkohol (PES-PVA) dengan penambahan bahan isian 50% memiliki nilai WU sebesar 56%. Sedangkan pada penelitian menggunakan membran sPEEK-HPW oleh (Gao dkk., 2018) didapatkan nilai WU sebesar 22,5%.



Gambar 1. Hubungan *wateruptake* dengan kandungan Cs-HPW

Swelling Degree

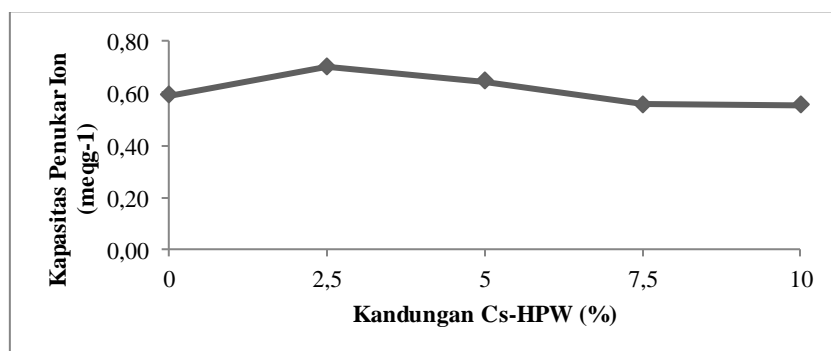
Swelling degree (SD) merupakan parameter perubahan ukuran pada polimer yang dapat memengaruhi performa membran. Sifat mekanik membran memengaruhi membran dalam elastisitas dan stabilitas membran. Gambar 2. Menunjukkan hubungan antara *swelling degree* dengan kandungan Cs-HPW. Nilai SD pada membran sPEEK-PVA dengan bahan isian Cs-HPW mengalami kenaikan sampai dengan penambahan bahan isian 7,5% dengan nilai SD dengan kisaran 7,5-10,5%. penelitian yang dilakukan oleh (Madaeni, Amirinejad, and Amirinejad 2011) dengan membran PES-PVA dengan bahan isian 50% didapatkan nilai SD sebesar 31%.



Gambar 2. Hubungan *swelling degree* dengan kandungan Cs-HPW

Kapasitas Penukar Ion

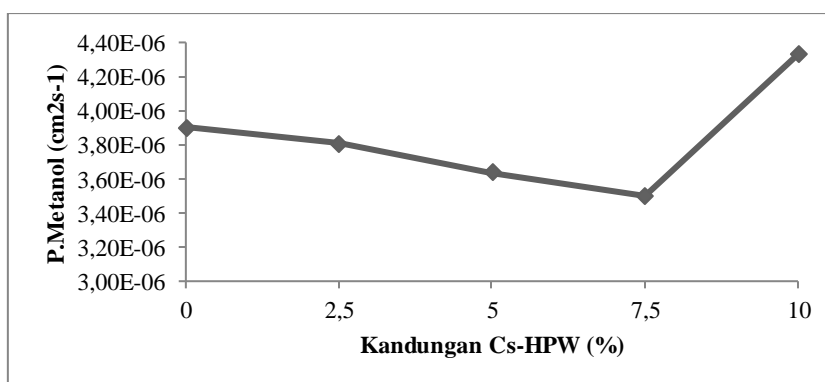
Kapasitas Penukar Ion (KPI) merupakan pertimbangan banyaknya mol gugus SO_3^- per gram dari polimer. Kapasitas penukar ion pada membran hal yang penting untuk konduktivitas proton pada sel bahan bakar metanol. Gambar 3. Menunjukkan hubungan antara kapasitas penukar ion dengan kandungan Cs-HPW. Dari percobaan yang dilakukan didapatkan data bahwa penambahan bahan isian menyebabkan kenaikan pada nilai KPI. Pada penambahan bahan isian 2,5% nilai KPI yang diperoleh lebih besar dibandingkan penambahan bahan isian 7,5%. penelitian lain yang menggunakan membran sPEEK-HPW oleh (Gao dkk., 2018) didapatkan nilai KPI sebesar $1,38 \text{ meqg}^{-1}$. Sedangkan data dari penelitian oleh (Madaeni dkk., 2011) dengan membran PES-PVA dengan bahan isian 50% didapatkan nilai KPI sebesar $0,5 \text{ meqg}^{-1}$.



Gambar 3. Hubungan kapasitas penukar ion dengan Kandungan Cs-HPW

Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol pada membran merupakan salah satu determinan utama dari kinerja DMFC. Pada umumnya membran yang baik harus bisa membatasi perpindahan metanol dari anoda ke katoda untuk menghindari racun katodik bebas yang dihasilkan metanol (Divya dkk., 2018). Gambar 4. Menunjukkan hubungan antara permeabilitas metanol dengan kandungan Cs-HPW. Penelitian yang dilakukan menunjukkan penurunan nilai permeabilitas metanol akibat penambahan bahan isian 2,5 sampai 7,5%. Karena penambahan bahan isian dapat menghambat racun dari metanol. Nilai permeabilitas metanol yang didapatkan untuk penambahan bahan isian 7,5% adalah $3,50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ adalah nilai terendah yang didapatkan oleh membran sPEEK-PVA dengan bahan isian Cs-HPW. Namun nilai tersebut ternyata masih lebih besar dari nilai Nafion 117 yaitu $1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ seperti yang dilaporkan oleh (Doan dkk., 2010).



Gambar 4. Hubungan antara Permeabilitas metanol dengan Kandungan Cs-HPW

Kesimpulan

Dari hasil penelitian didapatkan karakteristik dari membran sPEEK-PVA dengan bahan isian Cs-HPW seperti *water uptake*, *swelling degree* dan kapasitas penukar ion dan permeabilitas metanol pada membran sPEEK-PVA dipengaruhi oleh jumlah kandungan bahan isian Cs-HPW yang ditambahkan dalam membran. Selain itu dari data yang didapatkan bahwa membran sPEEK-PVA dengan bahan isian Cs-HPW dapat dipertimbangkan untuk dijadikan membran DMFC.

Daftar Pustaka

- Doan H, Inan TY, Unveren E, Kaya M. Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (cs-tpa) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35(15): 7784–7795.
- Gao H, Dong C, Wang Q, Zhu H, Meng X, Cong C, Zhou Q. Improving the Proton conductivity of proton exchange membranes via incorporation of CS-HPW-functionalized mesoporous silica nanospheres into SPEEK. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018; 43 (48); 21940–21948. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.214>.
- Hou H, Polini R, Di Vona ML, Liu X, Sgreccia E, Chailan JF, Knauth P. Thermal crosslinked and nanodiamond reinforced SPEEK composite membrane for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013; 38 (8): 3346-3351
- Krishnan NN, Joseph D, Duong NMH, Konovalova A, Jang JH, Kim HJ, Nam SW, Henkensmeier. Phosphoric acid doped crosslinked polybenzimidazole (PBI-OO) blend membranes for high temperature polymer electrolyte Fuel Cells. *Journal of Membrane Science* 2017; 544: 416–424. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.049>.
- Madaeni SS, Amirinejad S, Amirinejad M. Phosphotungstic acid doped poly(vinyl alcohol)/poly(ether sulfone) blend composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* 2011; 380 (1–2): 132–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.038>.
- Manthiram A, Zhao X, Li W. Developments in membranes, catalysts and membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Functional Materials for Sustainable Energy Applications* 2012; pp. 312–369.
- Sahin A. 2018. Electrochimica acta the development of Speek / Pva / teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 2018; 271: 127–136. doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.145.
- Suhaimin, NS, Madzlan A, Jaafar J. Methanol permeability and properties of polymer electrolyte membrane based on graphene oxide- sulfonated (polyether ether) ketone. *Malaysian Journal of Analytical Science* 2017; 21(2): 435–444.
- Wang X, Mingshi J, Yuxiao L, Lianhua Z. The influence of various ionic liquids on the properties of speek



- membrane doped with mesoporous silica. *Electrochimica Acta* 2017; 257: 290–300.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.098>.
- Chuesutham T, Sirivat A, Paradee N, Changkhamchom S, Wattanakul K, Anumart S, Krathumkhet N, Khampim J. Improvement of sulfonated poly(ether ether ketone)/zeolite -SO₃H via organo-functionalization method for direct methanol fuel cell. *Renewable Energy* 2019; 138: 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.107>.
- Xu L, Xu J, Liu M, Han H, Ni H, Ma L, Wang Z. Fabrication of sulfonated poly(aryl ether ketone sulfone) membranes blended with phosphotungstic acid and microporous poly(vinylidene fluoride) as a depository for direct-methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40 (22): 7182–7191.
- Yang T. Preliminary study of SPEEK / PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33 (22): 6772–6779. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.022>.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : M. Maulana Azimatun Nur (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Aditya Kurniawan (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : M.M. Azimatun Nur (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Apakah membran yang dibuat ini bisa digunakan untuk ethanol? Kadar kemurnian methanol untuk percobaan ini berapa, dan bisakah digunakan untuk kadar kemurnian lebih rendah? Saat ini SPEEK kan masih masih impor. Apakah ada penggantinya?

Jawaban : Berdasarkan penelitian lain, sudah ada fuel cell yang menggunakan ethanol. Pada percobaan ini digunakan methanol dengan kemurnian 99.9%. Jika kadar air terlalu tinggi, maka akan menyebabkan *membrane swelling*. SPEEK belum ada penggantinya di dalam negeri. Adapun PVA sudah ada penggantinya.