



## Karakteristik Membran Komposit Poli Eter Eter Keton Tersulfonasi untuk Direct Methanol Fuel Cell

Nur Hidayati, Muhammad Mujiburohman, Herry Purnama, dan  
Muhammad Fahmi Hakim

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

Fuel cell is a device that transforms chemical energy into electrical energy through oxidation-reduction reaction of hydrogen-rich fuel with oxygen or air. Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) as a proton exchange membrane fuel cell is potentially developed to realize the commercialization of fuel cells in transportation applications. Membrane that is currently widely used for DMFC is Nafion®. However Nafion® membrane has disadvantages such as high price, short-lived and high methanol permeability. Poly Ether Ether Ketone (PEEK) is an alternative material due to having good combinations of physico-chemical and mechanical properties but it is hydrophobic material, therefore it has very low ionic conductivity. This research aims to study the effect of the addition of cesium-phosphotungstic acid (1-15w.% loading) to the sulfonated PEEK (sPEEK) membrane. The analysed characteristics were water uptake, swelling degree, methanol permeability and ionic conductivity. Increased loading of cesium-phosphotungstic acid into sPEEK membranes improved the value of water uptake, swelling factor and ionic conductivity. Moreover the methanol permeability through the composite membrane was fortunately reduced up to 9% loading and then increased when the percentage of loading was raised up. Proton conductivity was increased up to 10% loading and lowered at more loading.

**Keywords:** DMFC, composite membranes, sPEEK, caesium-phosphotungstic acid

### Pendahuluan

Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) menarik perhatian sebagai penyedia energi untuk aplikasi peralatan elektronik mikro karena memiliki beberapa keuntungan, di antaranya dapat dioperasikan pada suhu rendah, mudah dalam penyimpanan bahan bakar, dan resiko kebakaran yang rendah (Suda dkk., 2010). Sebagai komponen kunci pada sistem ini, membran penukar proton selain berfungsi sebagai elektrolit untuk menghantarkan proton dari anoda menuju katoda, juga berfungsi sebagai penyekat atau pemisah bahan bakar metanol dengan udara/oksigen. Saat ini membran dari ionomer *perfluorinated* seperti Nafion® (DuPont) digunakan secara komersial karena konduktivitasnya yang tinggi. Pada aplikasinya dalam DMFC, permasalahan yang mengemuka adalah *crossover* metanol dari anoda ke katoda yang menyebabkan rendahnya potensial sel. Kelemahan lain, membran *perfluorinated* tidak sesuai jika digunakan pada suhu melebihi 100°C. Selain itu, harganya yang mahal memotivasi dalam pengembangan membran penukar proton alternatif untuk DMFC.

Polimer hidrokarbon yang mengandung gugus polar mempunyai daya serap air tinggi pada jangkauan suhu yang lebih lebar. Beberapa contoh polimer hidrokarbon yang telah dikembangkan adalah polietersulfon (PESF) (Lee dkk., 2009; Hong dkk., 2008; Wen dkk., 2009), polieter keton, poli(arilen eter), poliester dan poliimide (Gowariker dkk., 1986). Proses sulfonasi dari polimer komersial merupakan salah satu strategi yang dikembangkan untuk memperoleh polimer modifikasi yang digunakan sebagai *proton exchange membrane* (Silva dkk., 2008). Tingkat hidrofilik, konduktif dan sifat mekanik membran tersulfonasi bergantung pada tingkat sulfonasinya (Hickner dkk., 2004). Selain itu, beberapa peneliti sebelumnya (Neburchilov dkk., 2007) melaporkan bahwa untuk mengurangi permeabilitas metanol dari anoda ke katoda telah dikembangkan membran-membran bukan terfluorinasi seperti polibenzimidazol (PBI), poli(eter eter keton) tersulfonasi (sPEEK) dan 2-akrilamindo-2metil propan sulfonat (AMPS) dengan menambahkan komponen anorganik. Pendekatan ini telah berhasil mengurangi permeabilitas tanpa mengurangi konduktivitas ioniknya.

Polimer hidrokarbon aromatik tersulfonasi seperti sPEEK telah dipelajari sebagai pengganti Nafion karena konduktivitas ioniknya yang tinggi, sifat mekaniknya yang baik dan harga yang relatif terjangkau (Maab dan Nunes,





2010). Peningkatan konduktivitas dapat dipenuhi dengan meningkatkan derajat sulfonasinya tetapi kelarutan membran dalam air atau pelarut lain juga meningkat (Kaliaguine dkk., 2003), sehingga membran sPEEK dengan derajat sulfonasi yang tinggi memiliki sifat *crossover* metanol yang tinggi dan sifat kekuatan mekanik yang rendah.

Perkembangan membran juga diarahkan pada peningkatan konduktivitas dengan menambahkan bahan pengisi anorganik. Bahan pengisi yang bersifat hidrofilik mampu menyediakan ikatan hidrogen dengan air dalam jumlah yang banyak meskipun membran komposit yang dihasilkan sering menunjukkan konduktivitas ionik lebih rendah. Asam heteropoli memiliki struktur Keggin yang menunjukkan konduktivitas proton yang tinggi dan sifat katalitik yang baik karena kekuatannya. Substitusi ion  $\text{Cs}^+$  dengan asam heteropoli memperbaiki sifat kestabilan kimianya (Okuhara dkk., 1996). Ramani dkk. (2005) melaporkan bahwa membran komposit Nafion<sup>®</sup>-garam ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  dan  $\text{Tl}^+$ ) – asam tungstosulfat menghasilkan *crossover*  $\text{H}_2$  yang rendah dan konduktivitas ionik yang mirip dengan membran Nafion<sup>®</sup>.

Pada kajian ini, garam Cs-asam fosfotungstat (Cs-PWA) diadopsi sebagai bahan pengisi pada membran sPEEK. Pengaruh jumlah muatan Cs-PWA terhadap sifat-sifat membran yang dihasilkan seperti karakteristik *water uptake*, derajat *swelling*, permeabilitas metanol dan konduktivitas proton telah dilakukan dan dilaporkan berikut ini.

## Metodologi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian: PEEK diperoleh dari Goodfellow Cambridge Limited, asam sulfat, metanol, dimetil asetonamida,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  dari Merck dan  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dari Sigma Aldrich.

### 1. Sulfonasi

PEEK yang berbentuk pelet dikeringkan di dalam oven pada 100 °C dan vakum. PEEK yang diperoleh dilarutkan dan direaksikan dengan asam sulfat pekat selama waktu dan suhu yang telah ditentukan. Waktu sulfonasi ditetapkan 2 jam dan suhu sulfonasi pada 60°C. Untuk menghentikan reaksi, campuran reaksi dituangkan ke dalam air es sehingga didapat endapan berwarna putih. Endapan kemudian dicuci berkali-kali dengan *deionized water* sampai bekas air cucian ber-pH netral. Setelah itu sPEEK dikeringkan dalam oven pada suhu ruang selama 12 jam kemudian pada suhu 60°C selama 12 jam.

### 2. Pembuatan $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Larutan  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  diteteskan kepada larutan  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (PWA). Campuran kemudian diaduk. Endapan  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (Cs-PWA) yang diperoleh dikeringkan pada suhu 110°C semalaman dalam oven.

### 3. Pembuatan membran komposit

Padatan sPEEK dilarutkan dalam larutan dimetilasetamida (DMAc) dengan pengadukan selama 2 jam. Sejumlah tertentu Cs-PWA, sesuai dengan persentase yang telah ditentukan, dicampur ke dalam larutan sPEEK. Pencetakan membran dilakukan dengan menuangkan larutan di atas cawan petri sehingga diperoleh membran dengan ketebalan sekitar 80  $\mu\text{m}$ . Pengeringan lapisan membran dilakukan di dalam oven pada suhu 50°C selama 48 jam dan dilanjutkan dalam kondisi vakum selama 1 jam.

### 4. Analisa *Water Uptake* dan *Swelling Factor*

*Water uptake* membran diukur pada suhu ruang yang dihitung berdasarkan perbedaan berat basah dan kering membran. *Swelling factor* ditentukan berdasarkan perbedaan panjang membran pada kondisi basah dan kering. Berat/panjang basah ditentukan setelah perendaman membran dalam air selama 48 jam. Permukaan membran dilap dengan kertas tisu dan ditimbang atau diukur dengan segera. Kemudian untuk mendapatkan berat/panjang kering, membran dikeringkan di dalam oven pada suhu 120°C selama 2 jam.

Perhitungan *water uptake*:

$$\text{WUT} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SF} = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

di mana WUT, SF,  $m_{\text{wet}}$  atau  $L_{\text{wet}}$  dan  $m_{\text{dry}}$  atau  $L_{\text{dry}}$  merepresentasikan *water up take*, derajat *swelling* dalam persen berat (wt.%), dan berat/ panjang membran basah dan kering secara berturut-turut.



## 5. Analisa permeabilitas metanol melewati membran

Permeabilitas metanol diukur dengan menggunakan dua gelas yang saling terhubung dan membran diletakkan di antara keduanya. Gelas (A) diisi dengan 100 mL metanol 3M dan gelas (B) diisi dengan air suling. Larutan dari masing-masing gelas diaduk secara terus menerus selama pengukuran. Konsentrasi metanol dalam gelas B diukur sebagai fungsi waktu dengan menggunakan refraktometer. Indeks bias yang diobservasi dibandingkan dengan nilai dari kurva kalibrasi. Konsentrasi metanol dalam gelas B sebagai fungsi waktu mengikuti hukum pertama Fick dengan mengasumsikan  $C_B \ll C_A$ ; sehingga  $C_A$  dapat dianggap konstan.

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = \frac{A}{L} DK C_A \quad (3)$$

dimana  $C_A$  dan  $C_B$  adalah konsentrasi metanol dalam gelas A dan B; A dan L adalah luas penampang membran dan ketebalan membran; D dan K adalah difusivitas metanol dan koefisien partisi antara membran dengan larutan. D diasumsikan konstan di seluruh permukaan membran dan K tidak dipengaruhi oleh konsentrasi. Produk dari DK merupakan permeabilitas membran (P) yang dihitung dari kemiringan  $C_B$  terhadap waktu.

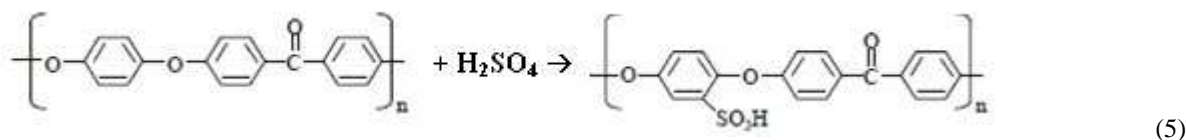
$$P = \frac{C_B(t) V_B L}{t C_A A} \quad (4)$$

## 6. Konduktivitas ionik

Konduktivitas proton diukur menggunakan sel konduktivitas yang dihubungkan dengan LCR meter, HIOKI 3522-50 LCR HITESTER). Pengukuran dilakukan pada kondisi membran basah.

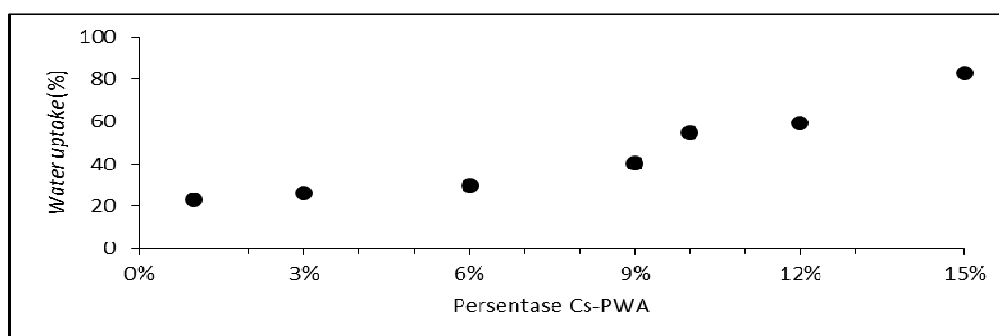
## Hasil dan Pembahasan

Sulfonasi polimer merupakan metode untuk memasukkan gugus asam sulfonat ke dalam struktur polimer. Reaksi sulfonasi PEEK menjadi PEEK tersulfonasi seperti terlihat pada persamaan (5). Kehadiran gugus sulfonat di dalam rantai polimer mengubah sifat kimia polimer yaitu menjadikan polimer lebih bersifat hidrofilik sehingga memudahkan tranportasi proton dalam membran (Zaidi, 2003).



### 1. Water Uptake dan Derajat Swelling Membran sPEEK-Cs-PWA

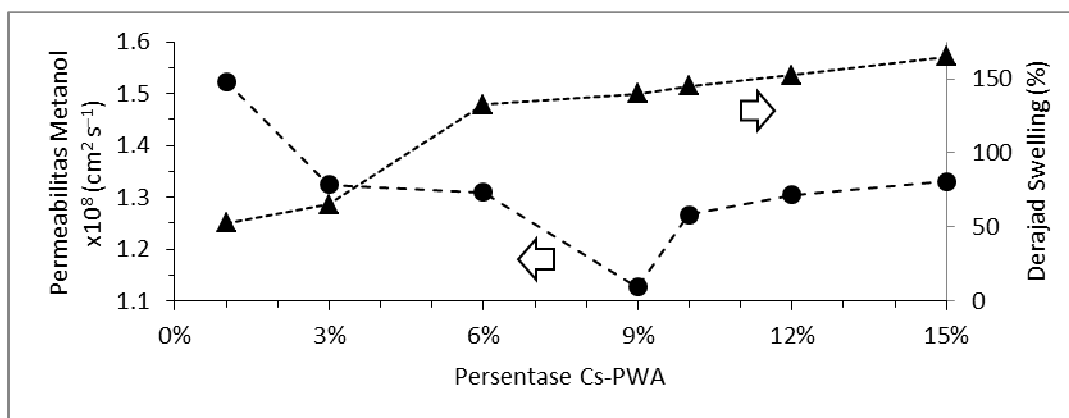
Pada umumnya konduktivitas membran dalam DMFC bergantung pada banyaknya gugus asam dan kemampuan disosiasinya dalam air. Keberadaan air dan gugus asam dapat memfasilitasi transportasi proton, karena itu sifat *water uptake* merupakan parameter yang penting untuk membran DMFC, yaitu kemampuan membran dalam menyerap atau menyimpan air. Kemampuan membran dalam menyerap air memiliki korelasi dengan konduktivitas ionik dan stabilitas mekaniknya. Pengaruh banyaknya muatan Cs-PWA dalam membran sPEEK pada suhu ruang ditunjukkan oleh Gambar 1.



**Gambar 1.** Hubungan sifat water uptake dengan persentase Cs-PWA dalam membran sPEEK

Peningkatan banyaknya muatan Cs-PWA dari 1 sampai 15% ke dalam membran sPEEK menyebabkan peningkatan sifat water uptake dari sekitar 20% sampai 80%. Doğan dkk. (2010) melaporkan bahwa peningkatan

jumlah Cs-asam fosfat dalam sPEEK juga meningkatkan nilai *water uptake* tetapi efek yang tidak signifikan ditunjukkan oleh membran dengan penambahan mulai dari 10% sampai 20%. Peningkatan kemampuan membran dalam menyimpan air ini karena sifat hidrofilik Cs-PWA yang memiliki interaksi yang kuat dengan air (Li dkk., 2003).



**Gambar 2.** Hubungan derajat *swelling* dan permeabilitas metanol dengan persentase Cs-PWA dalam membran sPEEK

Sifat *swelling* merupakan indikator struktur matriks polimer, apakah longgar atau rapat dan memberikan gambaran sifat *crossover* metanol. Derajat *swelling* yang rendah mengindikasikan struktur membran yang lebih rapat sehingga lebih dapat menahan laju metanol dari anoda ke katoda. Secara umum derajat *swelling* memiliki tren yang sama dengan *water uptake*; peningkatan *water uptake* menghasilkan peningkatan derajat *swelling*. Gambar 2 menunjukkan pengaruh banyaknya Cs-PWA dalam membran terhadap derajat *swelling*. Peningkatan persentase Cs-PWA meningkatkan derajat *swelling*. Terjadi peningkatan derajat *swelling* yang signifikan sekitar 80% ketika membran sPEEK dimuati dengan sejumlah Cs-PWA dari 1 sampai 6%, sedangkan peningkatan jumlah garam mulai pada angka 6 sampai 15% hanya meningkatkan derajat *swelling* sekitar 30%.

## 2. Permeabilitas Metanol

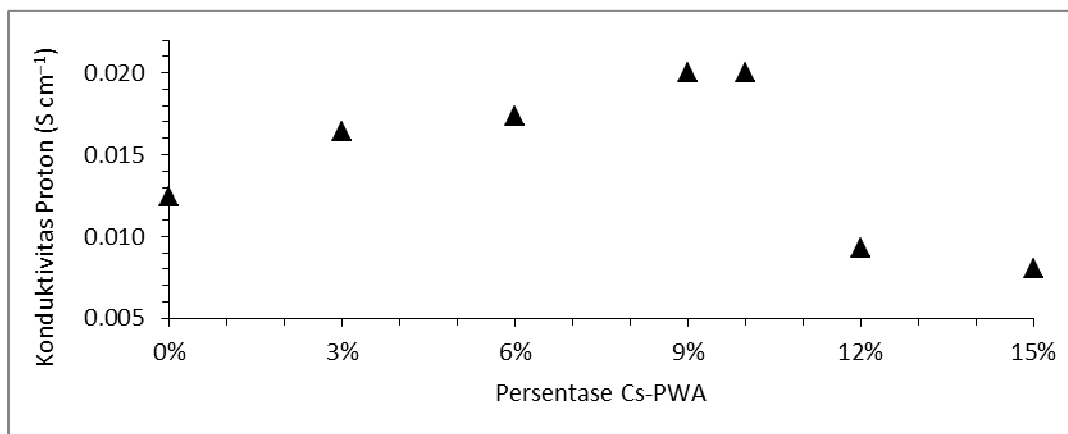
Pengukuran permeabilitas metanol merupakan salah satu pengujian yang penting untuk membran elektrolit DMFC, yaitu untuk mengetahui metanol yang dapat melewati membran. Kebocoran metanol yang rendah dari ruang anoda menuju katoda dapat mengurangi tegangan sirkuit terbuka dan peracunan katalis pada katoda. Gambar 2 menunjukkan sifat permeabilitas metanol dari membran-membran yang dibuat dengan penambahan bahan pengisi Cs-PWA pada berbagai persentase. Ketika kandungan bahan pengisi Cs-PWA dinaikkan dari 1 menjadi 9%, permeabilitas metanol komposit membran berkurang dari  $1,5 \times 10^{-8}$  ke  $1,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , tetapi peningkatan kandungan garam selanjutnya justru meningkatkan laju permeabilitas metanol. Peneliti lain melaporkan (Doğan dkk., 2010) bahwa permeabilitas metanol untuk membran Nafion 117 dan sPEEK-Cs-PWA 10% adalah berturut-turut  $1,2 \times 10^{-6}$  dan  $4,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan bahwa membran komposit sPEEK-Cs-PWA yang dipersiapkan pada penelitian ini memiliki permeabilitas yang lebih rendah.

Seperti dijelaskan sebelumnya derajat *swelling* memiliki korelasi dengan sifat permeabilitas membran. Peningkatan derajat *swelling* pada membran dengan bahan pengisi 1-9% diikuti dengan penurunan permeabilitas metanol, sedangkan penambahan bahan pengisi lebih dari 9% meningkatkan permeabilitas. Penambahan bahan pengisi sampai 9% mungkin tidak mengubah struktur matriks membran sedangkan penambahan lebih banyak bahan pengisi membuat interaksi antara garam Cs-PWA dan gugus sulfonat membuat kaku rantai sPEEK, akibatnya ruang bebas dalam membran berkurang (Wu dkk., 2014)

## 3. Konduktivitas Ionik

Konduktivitas proton merupakan karakteristik membran yang menentukan kinerja DMFC. Gambar 3 merupakan karakteristik konduktivitas proton membran sPEEK-Cs-PWA pada berbagai persentase Cs-PWA, kondisi 100% humiditas dan suhu ruang. Konduktivitas proton membran sPEEK adalah  $0,012 \text{ S cm}^{-1}$ , penambahan garam Cs-PWA sampai 9% meningkatkan konduktivitas proton sampai  $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ , peningkatan jumlah Cs-PWA dalam membran sPEEK lebih besar dari 10% mengurangi konduktivitasnya. Tren yang sama juga dilaporkan oleh Doğan dkk. (2010) yang menguji konduktivitas pada suhu  $80^\circ\text{C}$  dan humiditas 100%. Ditunjukkan pada kondisi tersebut konduktivitas proton sPEEK-Cs-PWA 10% adalah  $0,13 \text{ S cm}^{-1}$ . Dibandingkan dengan konduktivitas Nafion<sup>®</sup> 117

yaitu  $0,01 \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu ruang, maka membran komposit sPEEK-Cs-PWA merupakan membran alternatif yang menjanjikan.



**Gambar 2.** Hubungan Konduktivitas proton dengan persentase Cs-PWA dalam membran sPEEK

### Kesimpulan

Karakteristik *water uptake*, derajat *swelling*, permeabilitas metanol dan konduktivitas ionik dari membran komposit sPEEK-Cs-PWA telah dipelajari pada berbagai persentase Cs-PWA. Keberadaan Cs-PWA dalam membran sPEEK membantu meningkatkan kemampuan membran dalam menyimpan air yang dapat memfasilitasi gugus fungsional untuk transportasi proton. Peningkatan kandungan Cs-PWA sampai 10% dalam membran sPEEK meningkatkan konduktivitas proton pada nilai  $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ , sebanding dengan membran komersial, Nafion<sup>®</sup> 117 sehingga layak untuk DMFC. Kelebihan lain membran komposit sPEEK-Cs-PWA mampu menurunkan tingkat perembesan metanol dari ruang anoda menuju katoda bahkan lebih rendah dari Nafion<sup>®</sup>.

### Ucapan Terimakasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi atas dukungannya dan Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Muhammadiyah Surakarta (No Kontrak 194.22/A.3-III/LPPM/2014).

### Daftar Pustaka

- Doğan, H., Inan, T.Y., Unveren, E., and Kaya, M., 2010, Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 35,7784-7795.
- Gowariker, R., et al., 1986, Polymer Science," *New Delhi: New Age International*.
- Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., and McGrath, J. E., 2004, Alternative polymer systems for Proton Exchange Membrans (PEMs)," *Chemical Review*, 104, 4587-4612.
- Hong, Y. T., Lee, C. H., Park, H. S., Min, K. A., Kim, H. J., Nam, S. Y. and Lee, Y. M., 2008, Improvement of electrochemical performances of sulfonated poly(arylene ether sulfone) via incorporation of sulfonates poly(arylene ether benzimidazole), *Journal of Power Source*, 175, 724-731.
- Kaliaguine, S., Mikhailenko, Wang, K.P., Xing, P., Robertson, G., and Guiver, M., 2003, Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application, *Catalysis Today*, 82, 213-222.
- Lee, J.K., Li, W. and A. Manthiram, 2009, Poly(arylene ether sulfone)s containing pendant sulfonic acid groups as membran materials for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrans Science*, 330, 73-79.
- Li L, Xu L, Wang Y., 2003, Novel proton conducting composite membrans for direct methanol fuel cell, *Mater. Lett.* 57, 1406-1410.
- Maab, H., and Nunes, S.P., 2010, Modified SPPEK membranes for direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195, 4036-4032.
- Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., and Zhang, J., 2007, A review of polymer electrolyte membrans for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 169(2), 221-238.
- Okuhara, T., Mizuno, N., and Misono, M., 1996, Catalytic chemistry of heteropoly compounds, *Advances in Catalysis*, 41, 113-252.



- Ramani, V., Kunz, and Fenton, J.M., 2005, Effect of Particle Size Reduction on the Conductivity of Nafion/Phosphotungstic Acid Composite Membranes, *Journal of Membrane Science*, 266, 110-114.
- Silva, A.L., Takase, I., Pereira, R. P., and Rocco, A. M., 2008, Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membrans, *European Polymer Journal*, 17, 1462-1474.
- Suda, T., Yamazaki, K., and Kawakami, H., 2010, Syntheses of sulfonated star-hyperbranched polyimides and their proton exchange membrane properties, *Journal of Power Source*, 195, 4641-4646.
- Wen, S., Gong, C., Tsen, W-C., Shu, Y-C., and Tsai, F-C., 2009, Sulfonated poly(ether sulfones) (sPES)/ boron phosphate (BPO<sub>4</sub>) composite membrans for high temperature proton exchange membran fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8982-8991.
- Wu, H., Shen, X., Cao, Y., Li, Z., Jiang, Z., 2014, Composite proton conductive membranes composed of sulfonated poly(ether ether ketone) and phosphotungstic acid loaded imidazole microcapsules as acid reservoirs, *Journal of Membrane Science*, 451, 74-84.
- Zaidi, S. M. J., 2003, Polimer Sulfonation-A versatile route to prepare proton-conducting membran material for advanced technologies," *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 28, 183-194.





## Lembar Tanya Jawab

**Moderator : Zubaidi Achmad (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)**

**Notulen : Putri Restu D. (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : -  
Pertanyaan : -  
Jawaban : -

