

## PENGARUH PENAMBAHAN SILIKA TERHADAP MEMBRAN SULFONASI POLIETER ETER KETON – AKRILONITRILBUTADIENA STIRENA

Eka Fitrianiingsih, Yusmaniar, dan Afrizal

Fakultas Matematika Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Jakarta, Jl. Pemuda No. 10, Rawamangun 13220, Jakarta Indonesia

### Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai pengaruh penambahan silika pada membran Sulfonasi Polieter Eter Keton-Akrilonitril Butadiena Stirena untuk aplikasi PEMFC. Variasi dilakukan pada konsentrasi silika sebesar 0%, 3%, 5%, 10%, dan 15% dari berat polimer. Tujuan penambahan silika adalah untuk mendapatkan konsentrasi silika optimum pada membran SPEEK-ABS. Hasil penelitian menunjukkan konsentrasi silika optimum berada pada penambahan silika 3%. Penambahan silika 3% memberikan karakteristik pada membran yaitu mampu meningkatkan konduktivitas ionik sebesar  $0.0075 \times 10^{-3}$  S/cm. Dengan penambahan silika juga dapat meningkatkan swelling terhadap air dan metanol. Analisis gugus sulfonat pada membran dilakukan dengan FTIR dan memperoleh hasil gugus sulfonat membran SPEEK-ABS berada pada bilangan gelombang  $1203.58 \text{ cm}^{-1}$ .

Kata kunci : membran elektrolit, SPEEK, ABS, silika, konduktivitas ionik, swelling.

### Abstract

*Has done research on the effect of silica on membranes sulfonated polyether ether ketone – acrylonitrile butadiene styrene for applications PEMFC. Variation performed on silica concentration of 0%, 3%, 5%, 10%, and 15% by weigh of use polymer. The purpose of this addition silica is to find the optimum of silica concentration on membranes SPEEK-ABS. The result experiment showed that optimum of silica concentration is 3%. Additionally of 3% silica can be characteristic on membranes is to be increasing ionic conductivity of  $0.0075 \times 10^{-3}$  S/cm. With addition silica can be increasing swelling water and methanol. Analysis of group sulfonated membranes is done by FT-IR and getting the wave value is  $1203.58 \text{ cm}^{-1}$ .*

*Keywords : membranes electrolyte, SPEEK, ABS, silica, ionic conductivity, swelling*

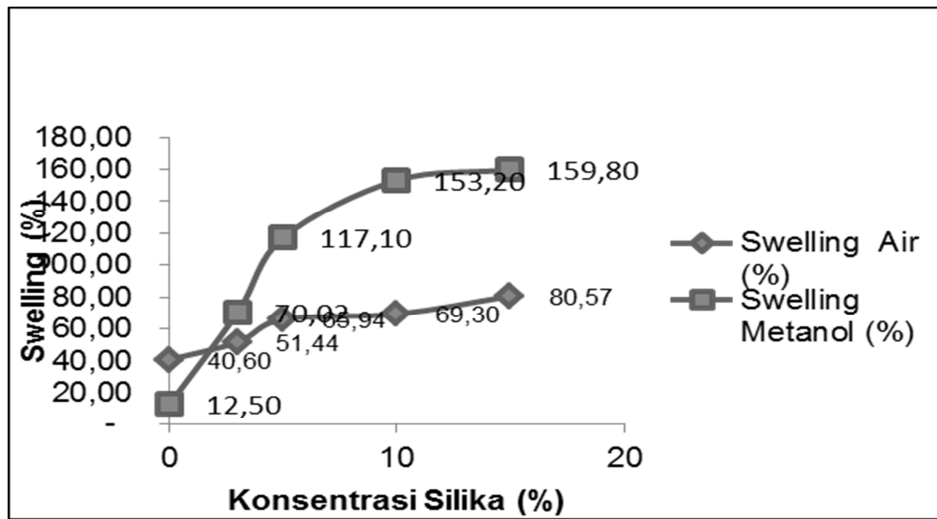
### 1. Pendahuluan

Salah satu jenis *fuel cell* yang dikembangkan saat ini adalah *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (PEMFC). PEMFC merupakan salah satu energi ramah lingkungan yang menjadi sumber energi alternatif untuk aplikasi transportasi dan pembangkit listrik skala kecil.

Keuntungan utama dari PEMFC yaitu dapat digunakan sebagai pengganti baterai, memiliki efisiensi sebesar 64% dan dapat bekerja dengan bahan bakar yang ramah lingkungan sehingga tidak menghasilkan polusi karena emisi buang dari sel bahan bakar ini berupa uap air. Sel bahan bakar ini bekerja pada temperatur yang relatif rendah ( $30-150^{\circ}\text{C}$ ), tetapi dapat memberikan energi yang lebih besar daripada tipe sel bahan bakar yang lain [1]. Sistem *fuel cell* ini memiliki densitas yang tinggi bila dibandingkan dengan baterai.

Teknologi *fuel cell* ini telah berkembang di beberapa negara maju seperti Amerika dan Jepang yaitu sebagai pembangkit energi di gedung-gedung bertingkat, rumah tangga, bus, mobil, atau alat-alat elektronik seperti PDA dan telepon genggam dalam bentuk prototipe [2].

Pada sistem sel bahan bakar PEMFC terdapat membran elektrolit yang merupakan "jantung" dari sistem tersebut. Fungsi dari membran pada sel bahan bakar adalah sebagai elektrolit dan pemisah dua gas reaktan. Sebagai membran elektrolit, sel bahan bakar membran menjadi sarana transportasi ion hidrogen yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda, sehingga reaksi yang terjadi pada katoda menghasilkan energi listrik [3,4]. Karakteristik membran elektrolit untuk aplikasi PEMFC adalah memiliki konduktivitas ionik yang besar, menghindari adanya permeabilitas metanol (*methanol crossover*), kestabilan kimia dan mekanik yang baik.



Gambar 1. Grafik Pengaruh Konsentrasi Silika Terhadap Swelling Air dan Metanol pada Membran SPEEK-ABS

Membran elektrolit adalah sebuah lapisan tipis yang terbuat dari polimer yang akan menahan satu atau lebih komponen yang terdapat dalam suatu fluida dan melewatkan komponen lain yang secara selektif dialirkan dengan adanya gaya yang dapat menghantarkan proton dari elektoda. Membran elektrolit ini akan diaplikasikan pada PEMFC sebagai sistem dari sel tersebut [6].

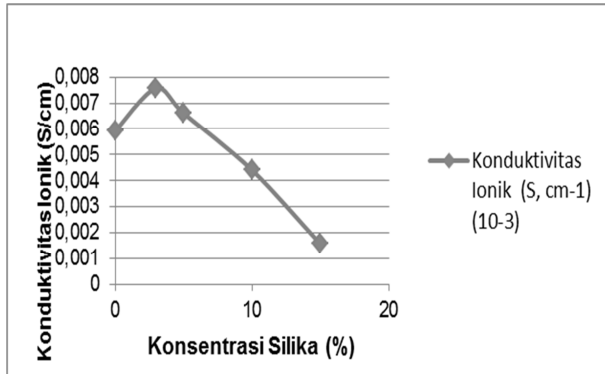
Pada PEMFC ini membran elektrolit berada di antara dua elektroda yang berfungsi sebagai penukar ion yaitu ion H<sup>+</sup>. Membran elektrolit ini akan menarik ion H<sup>+</sup> karena gugus pada ujung-ujungnya bermuatan negatif (SO<sup>3-</sup>). Hidrogen dimasukkan kedalam ruang anoda, sedangkan oksigen (udara) masuk ke katoda dan bila di anoda dan katoda dihubungkan akan timbul aliran listrik. Selama proses berlangsung akan dihasilkan air (H<sub>2</sub>O) [7].

Banyak alternatif mengenai pembuatan membran, salah satunya membran yang terbuat dari fluoro polimer seperti; polieter sulfon tersulfonasi, poli arilen eter tersulfonasi, poli *p*-fenil tersulfonasi, poli amida tersulfonasi, poli arilen eter keton tersulfonasi dan sulfonasi aromatik poli eter eter keton. Salah satu bahan yang baik adalah sulfonasi poli eter eter keton (SPEEK), karena konduktivitas ionik SPEEK dapat disesuaikan. Namun, permasalahan pada PEMFC ini adalah

adanya permeabilitas metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang sulit dihindari. Dalam rangka mengurangi *methanol crossover* melalui membran, ada dua metode yaitu modifikasi struktur membran konvensional seperti Nafion. Modifikasi Nafion dilakukan dengan menambahkan aditif anorganik seperti SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Penelitian Singgih Hartono (2007) melaporkan bahwa konduktivitas ionik pada membran yang ditambahkan silika lebih tinggi dibandingkan dengan membran tanpa silika, nilai konduktivitas ionik optimum yang diperoleh yaitu 0,14 S/cm pada pemakaian silika 3% [6]. Hal tersebut dikarenakan silika dapat menyerap air yang berfungsi sebagai media transport proton pada sulfonat sehingga konduktivitas ionik akan meningkat.

Berdasarkan uraian tersebut, maka pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran dengan cara menambahkan zat aditif anorganik yaitu silika komersial untuk memodifikasi Sulfonasi PoliEter Eter Keton (SPEEK) yang dilapisi dengan Akrilonitril Butadiena Stirena (ABS). Membran yang terbentuk terdiri dari lapisan tipis SPEEK dan lapisan tipis ABS. Melalui penambahan silika ini diharapkan membran tersebut dapat meningkatkan konduktivitas ionik. Penambahan silika dilakukan dengan variasi

konsentrasi untuk mengetahui karakterisasi membran SPEEK-ABS. Karakterisasi yang akan diukur yaitu konduktivitas ionik, daya serap membran (*swelling*) terhadap air dan metanol, dan analisis kualitatif dengan FTIR.



Gambar 2. Grafik Pengaruh Penambahan Silika terhadap Konduktivitas Ionik pada Membran SPEEK-ABS

## 2. Metodologi Penelitian

### Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Polieter Eter Keton atau PEEK-450-P, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 M, Akrilonitril Butadiena Stirena (ABS), Metil Etil Keton (MEK), *n-methyl-2pyrrolidone* (NMP), akuades, metanol dan silika.

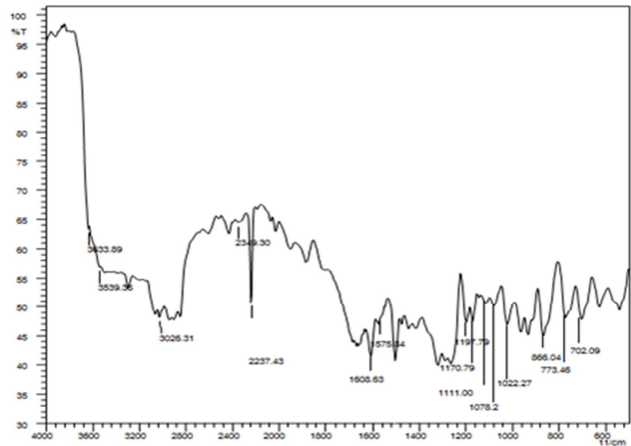
### Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Faurier Transform Infrared Spectroscopy* atau FT-IR, Ultrasonik, *ac impedance complex spectroscopy* (LCR-meter), pelat gelas, mikrometer sekrup, oven, alat timbang, vakum dan alat-alat kaca (*glassware*).

### Proses Sulfonasi Polieter Eter Keton

Dalam mensintesis SPEEK digunakan metode yang telah dikembangkan oleh Singgih pada tahun 2007, yaitu mereaksikan polieter-eter keton dengan 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, 96-98%) pada suhu 50°C dan diaduk menggunakan stirer. Kemudian larutan polimer SPEEK diteteskan ke dalam akuades dingin sampai terbentuk endapan (polimer padat). Lalu didiamkan semalaman.

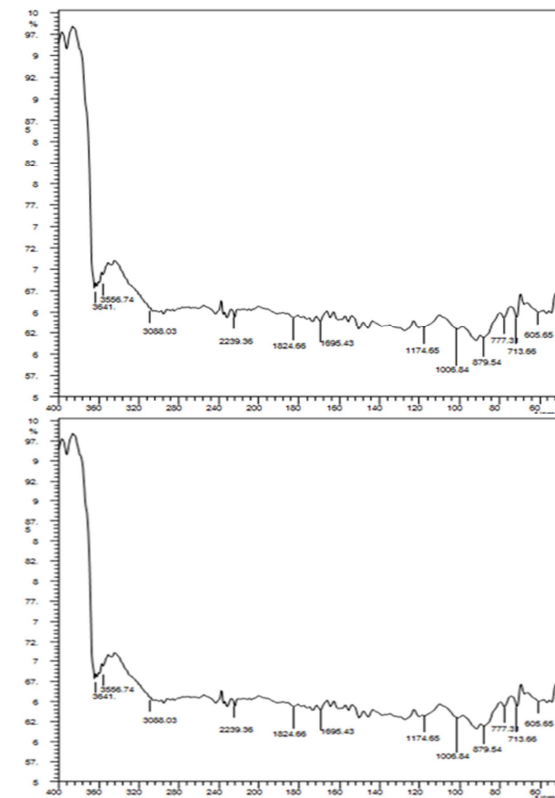
Selanjutnya, disaring dan dicuci hingga pH netral. Polimer padat tersebut dikeringkan dengan oven pada [6].



Gambar 3. Hasil Analisis FTIR Membran SPEEK-ABS tanpa Silika

### Sintesis Akrilonitril Butadiena Stirena (ABS)

Sebanyak 7 gram ABS dilarutkan dengan 50 mL *methyl-ethyl-keton* (MEK). Kemudian larutan tersebut diaduk selama 7 jam menggunakan stirer pada suhu ruangan sampai mendapatkan larutan yang homogen [9].



Gambar 4. Hasil Analisis FTIR, Membran SPEEK-ABS Penambahan

### Pembuatan Membran

Pembuatan membran elektrolit dengan metode inversi fasa, yaitu 4,166 gram PEEK yang telah tersulfonasi (SPEEK) dilarutkan dalam 33 mL NMP dan diaduk hingga larut selama 3 jam kemudian ditambahkan silika dengan variasi konsentrasi 0%, 3%, 5%, 10% dan 15% dari berat SPEEK dan diteruskan pengadukan hingga waktu 7 jam. Gelembung udara yang terjadi akibat pengadukan dihilangkan dengan cara mendinginkan selama 12 jam dan diultrasonik selama 30 menit [6].

Pencetakan membran dilakukan dengan menggunakan teknik *doctor blade* pada pelat gelas, yaitu membran yang dibuat diletakkan secara lapis demi lapis diatas permukaan membran lainnya. Pertama, larutan polimer SPEEK yang telah ditambahkan silika dimasukkan pada pelat gelas dan dioven pada suhu 60°C selama 12 jam. Kemudian larutan ABS dimasukkan pada permukaan membran SPEEK yang sudah ditambahkan silika yang terbentuk dan dioven pada suhu 60°C. Setelah itu, membran tersebut dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 48 jam

### Karakterisasi Membran

#### 1) Daya Serap (*Swelling*) Membran terhadap Air dan Metanol

Sampel membran dikeringkan dalam oven kemudian ditimbang, didapatkan berat kering membran ( $W_{kering}$ ). Kemudian sampel membran tersebut direndam dalam air deionisasi dan larutan metanol selama 24 jam pada suhu kamar. Sampel membran yang telah direndam air dan larutan metanol ditimbang dan didapatkan berat basah ( $W_{basah}$ ). *Swelling* air dan metanol pada membran dihitung menggunakan persamaan (1):  $Swelling = \frac{W_{basah} - W_{kering}}{W_{kering}} \times 100\%$

Keterangan:  $W_{basah}$  = berat membran setelah direndam

$W_{kering}$  = berat membran sebelum direndam

#### 2) Konduktivitas ionik

Konduktivitas ionik ditentukan menggunakan LCR-meter (HIOKI 3522-50 LCR HITESTER). Sampel membran (ukuran 1x1cm) dipersiapkan. Kemudian pasang sampel membran pada sel konduktivitas dan sambungkan melalui kabel terminal ke alat LCR-meter. Nyalakan komputer yang tersambung pada alat LCR-meter dengan menekan tombol power switch. Kemudian tentukan range frekuensi untuk mendapatkan data output konduktansi (G). setelah selesai matikan alat LCR-meter dengan menekan tombol power dan melepas kabel test dari alat LCR-meter. Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 1kHz sampai 100kHz dengan tegangan 20mV. Pengukuran konduktivitas dilakukan pada kondisi terhidrasi (basah).

#### 3) Struktur Membran Elektrolit

Karakterisasi kualitatif membran menggunakan *Fourier-Transform Infra Red (FTIR)*. Analisa FTIR dilakukan untuk memperoleh data kualitatif dengan mendeteksi gugus hasil sulfonasi dan penambahan filter yang ada didalam membran. Spektrum FTIR diukur pada daerah bilangan gelombang 400-4000  $cm^{-1}$ .

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### Daya Serap (*Swelling*) Membran terhadap Air dan Metanol

*Swelling* merupakan pengukuran daya serap membran terhadap air dan metanol dengan menimbang berat membran sebelum dan sesudah direndam dalam kedua larutan tersebut. Uji *swelling* berfungsi untuk mengetahui banyaknya zat atau bahan yang terserap oleh membran. Dalam penelitian ini dilakukan uji *swelling* air untuk mengetahui seberapa besar air yang diserap membran. Hal tersebut dikarenakan air pada membran berfungsi sebagai media transpor proton

tetapi jika terlalu banyak air dapat menyebabkan membran menjadi rapuh.

Uji *Swelling* metanol dilakukan untuk mengetahui daya serap membran terhadap metanol. Berdasarkan literatur bahwa semakin besar konsentrasi silika yang ditambahkan maka *swelling* metanol bertambah. Hal ini dikarenakan metanol memiliki sifat yang mirip dengan air yang bersifat polar, sehingga dapat terserap juga oleh silika yang bersifat higroskopik dan mempunyai luas permukaan yang besar [6].

Dari hasil uji *Swelling* membran SPEEK-ABS, semakin besar jumlah silika yang ditambahkan maka nilai *swelling* air dan metanol juga meningkat. Grafik pada Gambar 1 (lampiran) menunjukkan adanya pengaruh penambahan silika terhadap air dan metanol. Hasil uji *swelling* terhadap metanol lebih besar daripada hasil uji *swelling* terhadap air. Hal tersebut dikarenakan adanya penyerapan metanol yang sangat besar sehingga hasil *swelling* yang dihasilkan terhadap metanol lebih tinggi dibandingkan uji *swelling* terhadap air. Adanya penyerapan metanol yang sangat besar memungkinkan *methanol crossover* dapat terjadi.

#### Konduktivitas Ionik

Konduktivitas ionik suatu membran dapat didefinisikan sebagai kemampuan suatu ion untuk dapat bergerak dari katoda menuju anoda. Pengukuran konduktivitas ionik suatu membran menggunakan LCR-meter yang dilakukan dalam keadaan terhidrasi. Pada penelitian ini, uji konduktivitas ionik dilakukan untuk mengetahui adanya ion-ion  $H^+$  dalam membran elektrolit dengan menggunakan alat konduktivitas HIOKI 3525-50 LCR HITESTER.

Berdasarkan tabel (lampiran) nilai konduktivitas ionik optimum yaitu pada pemakaian silika 3%. Nilai konduktivitas merupakan parameter kualitas membran untuk aplikasi PEMFC. Nilai konduktivitas ionik terbesar yaitu  $0.0075 \times 10^{-3}$  S/cm pada

penambahan silika 3% dari berat polimer, dan menurun setelah penambahan silika diatas 3% (Gambar 2). Hal ini terlihat juga dari hasil penelitian SPEEK-Silika [6]. Konduktivitas ionik dengan menggunakan aditif silika 3% menunjukkan nilai yang lebih besar dibandingkan dengan konduktivitas dari membran Nafion tanpa aditif maupun dengan aditif tetraetil orto silikat [8]. Konduktivitas ionik dengan menggunakan silika 3% yaitu  $0.0075 \times 10^{-3}$  lebih kecil dibandingkan dengan konduktivitas dari membran SPEEK dengan penambahan silika 3% tanpa adanya membran *blending*.

#### Analisa Struktur Membran SPEEK-ABS

Secara kualitatif gugus sulfonat yang berada dalam suatu membran dapat dilihat dari hasil analisa *FT-IR*. Berdasarkan hasil analisis *FTIR*, membran SPEEK-ABS dengan pemakaian silika ataupun tidak keduanya memiliki gugus sulfonat dan gugus fungsi lainnya yang berperan pada aplikasi PEMFC. Dari hasil analisis *FTIR* diatas gugus sulfonat pada membran SPEEK-ABS tanpa silika berada pada daerah bilangan gelombang  $1197.79 \text{ cm}^{-1}$  (mengacu pada data Accosta dkk. ini membuktikan bahwa proses sulfonasi telah terjadi). Gugus sulfonat yang diperoleh ini berfungsi untuk mengikat  $H_2O$  saat berlangsungnya transport proton pada membran sehingga gugus sulfonat berperan penting di dalam membran. Selain itu adanya vibrasi OH pada bilangan gelombang  $3539.38 \text{ cm}^{-1}$  yang juga dapat berperan dalam proses transfer proton karena gugus OH dapat mengikat  $H_2O$  pada membran. Spektrum *FTIR* pada membran dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4.

#### 4. Kesimpulan dan Saran

Berdasarkan data dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa adanya pengaruh penambahan silika terhadap membran SPEEK-ABS. Konsentrasi silika optimum adalah 3%

yang mampu menaikkan konduktivitas ionik sebesar  $4,75 \times 10^{-6}$  S/cm. Masih perlu karakterisasi lebih lanjut untuk mengetahui apakah membran SPEEK-ABS yang dibuat terdapat *methanol crossover*. Karakterisasi yang sesuai untuk aplikasi PEMFC adalah uji permeabilitas metanol terhadap membran dan analisa membran dengan *digital differential refractometer*.

### Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada dosen pembimbing, kepada rekan-rekan yang telah membantu hingga penelitian ini dapat dilakukan dengan baik, serta kepada orang tua yang telah mendukung dalam bentuk materil, moril, dan doa

### Daftar Pustaka

- [1] Einsla, B. R. 2005. *High Temperature Polymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [2] Jamal, E., Widiastri, M., Fitri, R., Wahyuningsih, M., Maryani, E. 2007. *Pembuatan Membran Fuel Cell dari Limbah Plastik LPEE (Low Density Poly-Ethylene)*. Laporan Lomba Karya Ilmiah ITB Bidang energi. Bandung: ITB dan PT Rekayasa Industri.
- [3] Kordesch, K and Simander, G. 1996. *Fuel Cells and Their Applications*. Germany: VCH.
- [4] Yang, T., Zhang, S. X., Gao, Y., Ji, F. C., & Liu, T. W. 2008. Multilayer Membranes Based on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) and Poly(Vinyl Alcohol) for Direct Methanol Membrane Fuel Cells. *The Open Fuel Cells Journal.*, **1**: 4-8.
- [5] Arico, A. S., Baglio, V., Creti, P., Blasi, A., Antonucci, V., Brunea, J., Chapotot, A., Bozzi, A., Schoemans, J. 2003. Investigation of Grafted ETFE-based Polymer Membranes as Alternative Electrolyte for Direct methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources.* **123**: 107-115.
- [6] Singgih, H., Sri, H., Lin, M., Latifah. 2007. Pengaruh Silika pada Membran Elektrolit Berbasis Polieter Eter Keton. *Jurnal Sains Materi Indonesia.* **8**: 205-208.
- [7] Imayah, I. 2008. Pengaruh Waktu Sulfonasi dan Penambahan Silika terhadap Kualitas Membran ABS sebagai Membran Elektrolit Padat pada *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*. Skripsi. Universitas Negeri Jakarta; Jakarta.
- [8] Carette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. 2001. *Fuel cell.* **1**: 5-39.