

SIFAT MEMBRAN FUELCELL BERBASIS POLISTIREN TERSULFONASI (sPS) DENGAN PENAMBAHAN ADITIF

Sunit Hendrana¹, Rinda Kartini², Imam Rahayu² dan Sudirman³

¹Pusat Penelitian Fisika - LIPI

Jl. Cisititu 21/154 D Sangkuriang, Bandung 40135

²Jurusan Kimia, FMIPA - UNPAD

Jl. Jatinangor km.21 Sumedang, 45363

³Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspipetek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

SIFAT MEMBRAN FUELCELL BERBASIS POLISTIRENA TERSULFONASI (sPS) DENGAN PENAMBAHAN ADITIF. Telah dilakukan pembuatan membran *fuelcell* berbasis polistiren tersulfonasi (sPS) dengan penambahan aditif asam fosfomolibdat dan benzimidazol. Bahan sPS dibuat dengan metode heterogenous sulfonation. Pembuatan membran dilakukan dengan cara *hotpress*. Kandungan masing-masing aditif pada membran tidak mempengaruhi proses kerusakan membran apabila membran diekspose pada suhu yang tinggi. Data pengukuran konduktifitas ionik menunjukkan bahwa penambahan aditif memberikan kontribusi yang besar di dalam peningkatan sifat konduktif. Namun setiap aditif mempunyai kontribusi yang berbeda terhadap konduktifitas ionik membran, dimana aditif asam fosfomolibdat mempunyai efek yang lebih besar di dalam peningkatan konduktifitas dibandingkan dengan aditif benzimidazol.

Kata kunci : Polistirena tersulfonasi, *fuelcell*, aditif

ABSTRACT

BEHAVIOUR OF FUELCELL MEMBRANE BASED ON SULFONATED POLYSTYRENE WITH ADDITIVES. Fuelcell membran from sulfonated polystyrene (sPS) has been made using fosfomolibdat acid and benzimidazole as an additive. The membrane prepared using hotpress method. The addition of additive would not affect onto thermal degradation behaviour of the membran. The presence of the additive will improve ionic conductivity of the membrane. In addition, fosfomolibdat acid has more pronounce effect than that of benzimidazole one.

Keywords : Sulfonated polystyrene, fuelcell, additives

PENDAHULUAN

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah suatu alat elektrokimia yang mengubah energi kimia reaktan secara langsung menjadi energi listrik. Pada tahun 1989, dia menemukan bahwa pencampuran hidrogen dan oksigen dengan kehadiran elektrolit ternyata menghasilkan listrik dan air. Sel bahan bakar tersebut di atas ditemukan oleh Sir William Grove, seorang hakim sekaligus ilmuwan dari Inggris. Pada tahun 1950an NASA telah menggunakan sel bahan bakar sebagai persediaan tenaga selama penerbangan ke luar angkasa dan telah digunakan pada pesawat Gemini dan Apollo [1].

Pada saat ini membran elektrolit yang digunakan adalah Nafion. Namun demikian, telah banyak usaha yang dilakukan untuk menggantinya seperti antara lain dengan polieter-eter keton [2], polisulfon [3] dan polistiren [4]. Pada penelitian ini akan digunakan polistiren yang tersulfonasi (sPS) karena kemungkinan

bahan ini dapat digunakan sebagai *anhydrous* membran *fuelcell*. Untuk pembuatan sPS digunakan metode yang telah dikembangkan di PPF-LIPI [5].

Selain dengan bahan sPS ditambahkan pula aditif untuk meningkatkan dan mengatur konduktifitas ionik. Pada penelitian ini digunakan aditif asam fosfomolibdat yang diharapkan dapat meningkatkan konduktifitas, karena adanya asam fosfat di dalam struktur kimianya. Asam fosfomolibdat dapat digunakan sebagai aditif pada membran sel bahan bakar karena kemampuannya untuk meningkatkan konduktifitas membran. Asam fosfomolibdat sangat higroskopis, satu molekul aditif ini dapat menarik 29 molekul air. Air dalam hal ini sangat penting sebagai media pengkonduksi proton. Struktur asam fosfomolibdat yang siklik dapat menahan proton tetap berada dalam molekul asam fosfomolibdat. Dengan demikian konduktivitas proton membran dapat terjaga

dengan baik sehingga kinerja sel bahan bakar dapat lebih optimal

Selain itu ditambahkan juga benzimidazol yang mempunyai rumus molekul $C_7H_6N_2$. Ini adalah suatu senyawa heterosiklik yang mempunyai cincin imidazol (senyawa yang mengandung dua atom nitrogen pada posisi \hat{a}) yang dipadukan ke benzen. Aditif ini sangat diperlukan untuk aplikasi pada *fuelcell* berbasis polimer yang diaplikasikan tanpa memerlukan bantuan uap air untuk transportasi protonnya.

Penggunaan benzimidazol dikembangkan karena sulitnya penanggulangan membran yang masih menggunakan air (*hydrous membrane*) sebagai media pengkonduksi proton. Untuk mencapai keberhasilan aplikasi sel bahan bakar terutama pada bidang otomotif, sistem harus dikembangkan dengan berdasar pada membran polimer yang mempunyai kemampuan ketahanan terhadap suhu (dapat beroperasi pada suhu kira-kira 200 °C) [6]. Benzimidazol dapat mengambil alih peranan molekul air dan menciptakan kondisi yang baik untuk transportasi proton (*anhydrous membrane*) [7] sehingga aplikasinya dapat dilakukan diatas titik didih air. Suhu operasi ini mempunyai peranan yang penting di dalam peningkatan performa *fuelcell*. Benzimidazol mempunyai kestabilan *thermal* yang tinggi sehingga dapat beroperasi pada suhu 200 °C [7]. Transportasi proton dilakukan oleh molekul-molekul dengan gugus heterosiklik yang dimiliki benzimidazol, sehingga dapat digunakan pada sistem PEMFC tanpa kelembaban eksternal yang bekerja dengan baik hanya pada suhu 100 °C [6].

METODE PERCOBAAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan terdiri dari air suling demineralisasi, asam fosfomolibdat, asam sulfat pekat, benzimidazol, gas nitrogen, metanol pro analisis dari E-Merck. Semua bahan digunakan langsung tanpa proses pemurnian

Pembuatan Membran

Semua bahan dilakukan penggerusan untuk mendapatkan serbuk minimal 60 *mesh*. Pencampuran dilakukan dengan *shaker* sebelum dilakukan pembuatan membran dengan menggunakan alat *hotpress*.

Analisis

Analisis *FTIR* sampel membran dilakukan dengan alat *FTIR* Shimadzu 4300. Film yang telah siap disekatkan di dalam sebuah *holder* kemudian dimasukkan ke alat *FTIR*. Data *FTIR* dipindai dari 4000 cm^{-1} sampai dengan 500 cm^{-1} , pada resolusi 2 cm^{-1} . Jumlah pemindaian adalah 10 kali dengan metode *double beam*. Sifat *thermal*

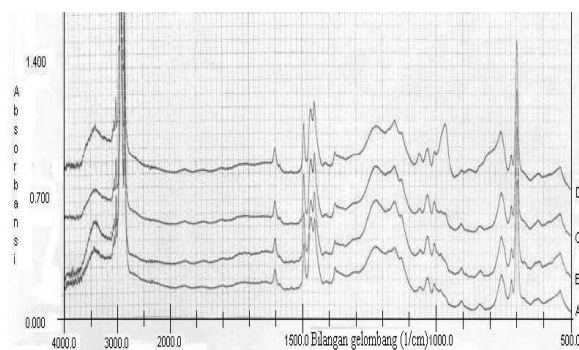
membran dilakukan melalui analisa dengan alat *Thermogravimetry Analysis (TGA)* dan *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. Morfologi membran dilakukan dengan alat *Scanning Electrone Microscope (SEM)*. Kadar $-SO_3H$ ditentukan dengan metode titrasi balik.

Penentuan konduktivitas ionik

Pengukuran konduktivitas ionik dilakukan dalam alat uji konduktivitas ionik berupa sebuah kotak yang mempunyai penghalang-penghalang berlubang berukuran 1,3 cm^2 x 1,3 cm^2 ditempatkan pada jarak tertentu. Penghalang berlubang ini disekat dengan membran yang berukuran 3 cm^2 x 3 cm^2 dan ketebalan tertentu (yang ditentukan dengan mikrometer), sehingga membran menutupi lubang tersebut. Alat ini diisi larutan asam sulfat 1 M. Sisi kotak ini dilengkapi dengan karbon sebagai elektrode dan dihubungkan dengan *Impedance Bridge*. Ke dalam alat itu dialiri arus listrik kemudian diukur resistansi membran terhadap aliran asam sulfat.

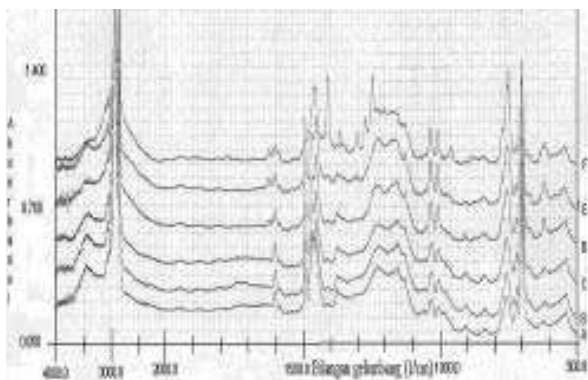
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pertama kali dilakukan analisis *FTIR* dari membran yang dibuat. Spektrum *FTIR* dari membran yang mengandung asam fosfomolibdat ditampilkan pada Gambar 1, sedangkan membran yang mengandung benzimidazol ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 1. Spektrum *FTIR* membran dengan aditif asam fosfomolibdat (A=kontrol tanpa aditif, B= 0,1% asam fosfomolibdat, C=1% asam fosfomolibdat dan D=10% asam fosfomolibdat)

Spektrum *FTIR* pada Gambar 1 menunjukkan serapan energi pada bilangan gelombang 2850 cm^{-1} sampai dengan 2900 cm^{-1} merupakan vibrasi regang C-H dari $-CH_2$ pada ikatan $\sim(CH_2)_n$ yang merupakan ciri rantai panjang polietilen. Puncak yang muncul pada bilangan gelombang 146 cm^{-1} merupakan vibrasi lentur C-H dari $-CH_2$ alifatik. Serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1600 cm^{-1} merupakan vibrasi regang C=C dari aromatik. Puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1380 cm^{-1} juga merupakan lentur C-H. Bukti adanya sPS, yaitu adanya gugus sulfonat ($\sim SO_3H$), ditandai dengan adanya serapan

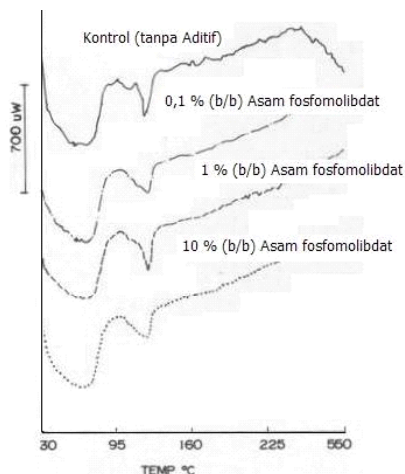


Gambar 2. Spektrum FTIR membran dengan aditif benzimidazol (A=kontrol tanpa aditif, B=0,1% benzimidazol, C=1% benzimidazol, D=5% benzimidazol, E= 10% benzimidazol, dan F= 25% benzimidazol)

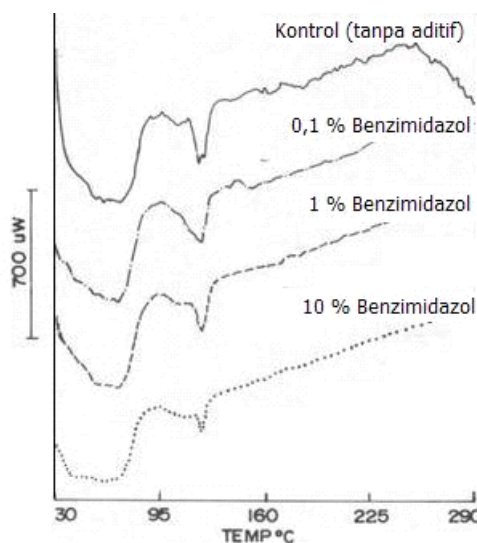
pada bilangan gelombang 1158 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regang $-\text{SO}_3^-$.

Asam fosfomolibdat tidak menunjukkan serapan yang berarti pada spektrum FTIR. Serapan yang menunjukkan adanya asam ini tidak dapat dilihat pada spectra FTIR sekalipun konsentrasi asam fosfomolibdatnya sebesar 10 % (b/b). Hal ini dapat dimengerti karena asam fosfomolibdat merupakan mineral dimana biasanya sulit untuk mendapatkan spectrumnya sekalipun dalam keadaan murni.

Gambar 2 adalah spektrum FTIR membran dengan aditif benzimidazol. Puncak-puncak yang muncul pada spektrum ini berada pada bilangan gelombang yang sama dengan puncak-puncak yang muncul pada spektrum FTIR membran dengan asam fosfomolibdat sebagai aditifnya. Berbeda dengan membran dengan aditif asam fosfomolibdat, pada membran ini keberadaan benzimidazol ditunjukkan dengan serapan pada bilangan gelombang 1410 cm^{-1} yang merupakan vibrasi regang C–N. Kemudian puncak pada bilangan gelombang 1620 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk N–H. Puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1382 cm^{-1} hingga 1370 cm^{-1} adalah gugus sulfonamida ($\sim\text{SO}_2-\text{NH}_2\sim$).



Gambar 3. DSC termogram dari membran dengan aditif asam fosfomolibdat.



Gambar 4. DSC termogram dari membran dengan aditif benzimidazol.

Serapan pada bilangan gelombang 1300 cm^{-1} merupakan gugus amina ($\sim\text{NH}-\text{R}\sim$), puncaknya sangat terlihat pada membran dengan kandungan 25% (b/b) benzimidazol.

Gambar 3 dan Gambar 4 merupakan DSC termogram dari membran dengan aditif asam fosfomolibdat dan benzimidazol secara berurutan. Kedua termogram menunjukkan perubahan puncak endotermisnya baik pada konsentrasi aditif yang rendah (0,1 %) maupun konsentrasi aditif yang tinggi (10%). Hal ini mengindikasikan adanya perubahan distribusi ukuran kristal.

Data perubahan titik leleh untuk penambahan kedua aditif dapat dilihat pada Tabel 1 dan Tabel 2. Tidak terdapat perubahan titik leleh yang berarti. Data ini menunjukkan bahwa kompatibilitas membran kurang sempurna.

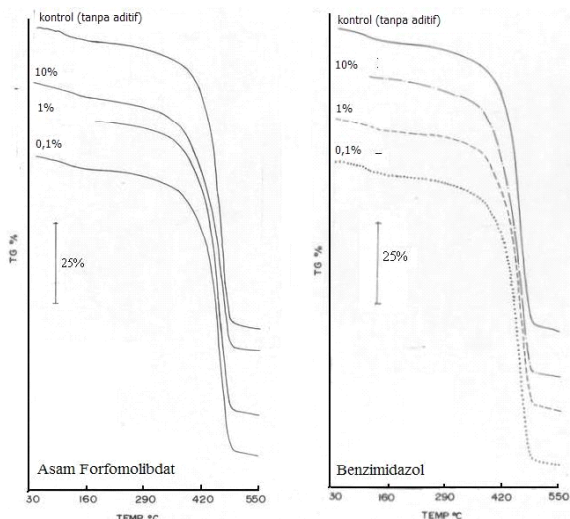
Tabel 1. Hasil analisis DSC sampel membran dengan aditif asam fosfomolibdat

No.	Sampel	Titik leleh/ (°C)
1	Kontrol	119,6
2	0,1% asam fosfomolibdat	121,3
3	1% asam fosfomolibdat	122,0
4	10% asam fosfomolibdat	122,0

Tabel 2. Hasil analisis DSC sampel membran dengan aditif benzimidazol

No.	Sampel	Titik leleh/ (°C)
1	Kontrol	119,6
2	0,1% benzimidazol	121,4
3	1% benzimidazol	120,8
4	10% benzimidazol	123,1

Hasil analisis ketahanan terhadap degradasi karena panas dilakukan dengan alat TGA. Hasil dari analisis ini dapat dilihat pada Gambar 5. Dari Gambar tersebut dapat dilihat bahwa pola degradasi untuk semua sampel, baik dengan jenis aditif yang berbeda maupun dengan kadar aditif yang berbeda, tidak terdapat



Gambar 5. TGA termogram dari membran *fuelcell* dengan aditif Asam fosfomolibdat dan benzimidazol, masing-masing dengan variasi konsentrasi.

perubahan dalam pola degradasinya. Dengan demikian, penambahan kedua jenis aditif tersebut tidak akan mempengaruhi katahanan membran terhadap panas. Hal ini didukung pula dengan data suhu degradasi yang ditabulasikan pada Tabel 3 dan Tabel 4. Dari kedua tabel tersebut dapat dilihat dengan jelas bahwa tidak terdapat perubahan yang berarti pada suhu dekomposisi.

Tabel 3. Hasil analisis TGA sampel membran dengan aditif asam fosfomolibdat

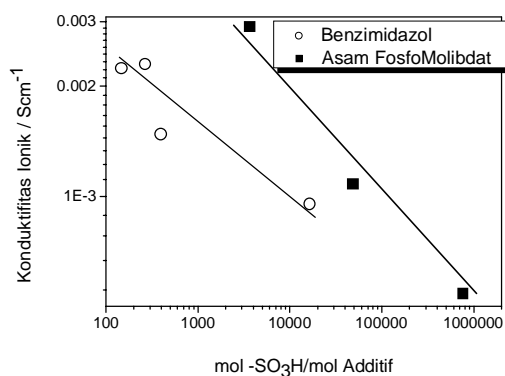
No.	Sampel	Suhu degradasi/ (°C)
1	Kontrol	422,1
2	0,1% asam fosfomolibdat	411,4
3	1% asam fosfomolibdat	417,4
4	10% asam fosfomolibdat	416,3

Tabel 4. Hasil analisis TGA sampel membran dengan aditif benzimidazol

No.	Sampel	Suhu degradasi/ (°C)
1	Kontrol	422,1
2	0,1% benzimidazol	419,8
3	1% benzimidazol	418,6
4	10% benzimidazol	414,0

Selanjutnya dilakukan analisis pada kemampuan membran untuk berperan sebagai membran *fuelcell*. Hal ini dilakukan dengan pengukuran konduktifitas ionik. Karena konduktifitas ionik berhubungan langsung dengan kandungan gugus $-SO_3H$ serta aditif, maka dilakukan plot antara perbandingan mol kandungan gugus $-SO_3H$ terhadap aditif dengan nilai konduktifitasnya. Data ini dapat dilihat pada Gambar 6.

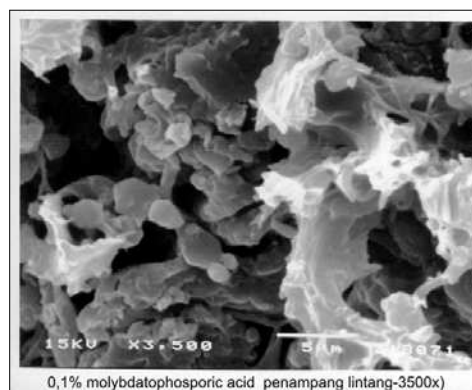
Data Gambar 6 tersebut dapat dilihat hubungan *linear* yang logaritmik antara kedua parameter yang digunakan. Dari data ini juga dapat dilihat bahwa aditif yang ditambahkan mempunyai peranan yang penting di dalam peningkatan konduktifitas ionik. Dimana dapat dilihat bahwa semakin kecil perbandingan antara



Gambar 6. Ketergantungan konduktifitas ionik membran terhadap kandungan aditif serta gugus sulfonat.

mol $-SO_3H$ dengan mol aditif nilai konduktifitasnya meningkat.

Dari kedua aditif yang digunakan, penambahan aditif asam fosfomolibdat mempunyai pengaruh yang lebih kuat di dalam peningkatan nilai konduktifitas ioniknya. Dari Gambar 6 dapat dilihat bahwa pada perbandingan antara mol $-SO_3H$ dengan mol aditif yang sama peningkatan konduktifitas dengan aditif asam fosfomolibdat lebih tinggi dibandingkan dengan penambahan aditif benzimidazol.



A. Asam fosfomolibdat



B. Benzimidazol

Gambar 7. SEM dari penampang lintang membran dengan aditif (A) Asam fosfomolibdat dan (B) benzimidazol

Nilai konduktifitas ionik yang diperoleh berada pada kisaran 10^{-3} Scm^{-1} . Hal ini dibawah nilai konduktifitas *ionic Nafion®*. Hal ini dapat dijelaskan dari hasil pemindaan penampang lintang membran dengan alat SEM seperti dapat dilihat pada Gambar 7.

Pada Gambar tersebut membran yang dihasilkan masih *porous*. Hal ini akan mengganggu konduktifitas ioniknya. Dengan demikian nilai konduktifitasnya dapat ditingkatkan dengan perubahan parameter pembuatan membran *fuelcell* dengan bahan-bahan yang dipakai pada penelitian ini.

KESIMPULAN

Penambahan aditif asam fosfomolibdat atau benzimidazol dapat meningkatkan konduktifitas ionik membran *fuelcell*. Namun demikian asam fosfomolibdat mempunyai pengaruh yang lebih besar terhadap peningkatan nilai konduktifitas. Selain diatas penambahan aditif-aditif ini tidak mempunyai pengaruh yang berarti pada pola kerusakan karena pengaruh panas.

DAFTAR ACUAN

- [1]. MIKKOLA, M., Espoo:Departement of Engineering Physics and Mathematics, *Thesis*, Helsinki University of Technology (2001)
- [2]. XING, P., ROBERTSON, G.P., GUIVER, M.D., MIKHALENKO, S.D., WANG, K., KALIAGUINE, S., *J. Membr. Sci.*, **229** (2004) 95-106
- [3]. GENOVA, D.P., BARADIE, B., *J. Membr. Sci.*, **185** (2001) 59-71
- [4]. CARETTE, L., FRIEDRIECH, K.A., STIMMING, U., *Fuel Cells*, **1** (2001) 5-39
- [5]. HENDRANA, S. Pengembangan *Ultra Speed Heterogeneous Sulfonation* pada Polistiren. *Klaster Sains-Teknologi UGM*. **1** (2006) 260-267
- [6]. SERGIO, G-F. and BRYAN, C., *Development of Novel Anhydrous Proton Conducting Polymers to be Used in PEMFC's*. Department of Polymer Science and Engineering University of Massachusetts. Massachusetts (2006)
- [7]. KREUER, K.D., and MEYER, W., *Max Planck Research Journal*. **2** (2001) 25-29