

# Karakteristik Membran sPEEK-Kitosan dengan Bahan Pengisi Silika-carbon nanotube untuk Sel Bahan Bakar Metanol

Muhamad Zulfikar<sup>1</sup>, Nur Hidayati<sup>2\*</sup>, Muhammad Mujiburohman<sup>3</sup>, Herry Purnama<sup>4</sup>  
<sup>1,2,3,4</sup> Program Studi Teknik Kimia/Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Surakarta  
\*Email: nur.hidayati@ums.ac.id

## Abstrak

**Keywords:**  
DMFC, sPEEK,  
kitosan.

*Sel bahan bakar metanol atau Direct methanol fuel cell (DMFC) merupakan penyedia energi listrik yang berpotensi untuk dikomersialkan. Membran Poli eter eter keton tersulfonasi (sPEEK) yang memiliki memiliki stabilitas kimia dan mekanik yang baik serta crossover metanol yang rendah terus dikembangkan agar layak menjadi membran untuk DMFC. Penyilangan sPEEK dengan kitosan (CS) dapat meningkatkan stabilitas dimensi membran. Pengisian sPEEK-CS dengan silika yang dilapisi carbon nanotube (SCNTS) ditujukan untuk meningkatkan karakteristik membran. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh muatan SCNTS dengan variasi (0,3,6,9,12,15)% pada sPEEK-CS yang menggunakan rasio 80:20 terhadap sifat water uptake, swelling degree dan kapasitas penukar ion. Hasil menunjukkan bahwa sifat membran sPEEK-CS/SCNTS yang diuji dipengaruhi oleh banyaknya muatan SCNTS dalam membran dan memiliki karakter yang lebih baik sebagai membran DMFC.*

## 1. PENDAHULUAN

Salah satu tantangan paling penting yang dihadapi pada abad ke-21 ini yaitu melanjutkan untuk menemukan energi terbarukan. Karena kekhawatiran yang semakin besar terhadap berkurangnya sumber energi berbasis minyak dan perubahan iklim, teknologi sel bahan bakar telah menerima banyak perhatian dalam beberapa tahun terakhir karena memiliki efisiensi tinggi dan emisi rendah [1]. Salah satu teknologi sel bahan bakar yang berpotensi saat ini yaitu *Proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC) [2].

PEMFC adalah teknologi sel bahan bakar menjanjikan karena kekuatan densitas yang tinggi, suhu operasi yang

rendah (30-150)°C, cepat saat *start-up* dan *shutdown*, mengurangi penggunaan energi, emisi yang rendah dan mengurangi ketergantungan terhadap bahan bakar fosil [1,3]. Meskipun demikian, teknologi PEMFC masih memiliki kekurangan seperti masalah keselamatan, sosial dan penanganan dari hidrogen. Penelitian sel bahan bakar telah berkembang secara eksponensial, dalam kasus sel bahan bakar polimer, *Direct methanol fuel cell* (DMFC) yang tidak menggunakan hidrogen sebagai bahan bakar mendapatkan lebih banyak perhatian [4].

DMFC adalah tipe dari PEMFC yang menggunakan larutan methanol sebagai bahan bakar dan langsung menawarkan beberapa keuntungan dari operasi yang efektif pada

suhu rendah, desain sederhana, dan sifat ramah lingkungan. Apalagi metanol lebih mudah untuk ditangani karena sifat cairnya pada suhu kamar, biaya rendah dan ketersediaan pada skala industri serta mudah disimpan, dan aman digunakan dan dikirim [5]. Pada umumnya membran elektrolit yang digunakan adalah Nafion<sup>®</sup>, karena Nafion<sup>®</sup> memiliki ketahanan yang baik terhadap panas dan konduktivitas yang tinggi, akan tetapi untuk DMFC tidak cocok karena membran jenis ini memiliki permeabilitas metanol yang tinggi bahkan pada suhu rendah, yang secara drastis mengurangi kinerja DMFC [4]. Saat ini berbagai hidrokarbon berbasis sulfonasi polimer telah disintesis dan digunakan sebagai membran elektrolit dalam sel bahan bakar salah satunya yaitu poli eter eter keton tersulfonasi (sPEEK) [6].

sPEEK adalah senyawa non-flourinated termoplastis yang terbukti menawarkan potensi untuk mencapai kombinasi fitur yang diinginkan seperti stabilitas kimia dan termal, kekuatan mekanik di bawah kondisi sel bahan bakar, mengurangi air, crossover metanol, dan biaya rendah [7]. Namun membran yang sangat tersulfonasi cenderung membengkak secara berlebihan di bawah kondisi yang lembab dan kehilangan stabilitas dimensionalnya. Untuk mengatasi masalah ini, sPEEK dapat disilangkan dengan kitosan (CS). Digunakan CS karena harganya murah, mampu mempertahankan stabilitas kimia dan termal hingga 200°C, biodegradabilitas, tidak ada toksisitas, kemampuan pembentukan film yang baik [8][9]. Penambahan CS akan menyebabkan konduktivitas proton berkurang. Namun dengan pengembangan organik-anorganik komposit membran dapat secara efektif sebagai solusi mengenai masalah tersebut [10]. *Carbon nanotubes*(CNTs) merupakan senyawa anorganik yang bisa menjadi alternatif karena sifat struktural dan fungsional yang lebih baik seperti aspek rasio serat tinggi, kekuatan mekanik dan listrik yang tinggi [11]. Kombinasi CS dengan Silika (SiO<sub>2</sub>) yang dilapisi CNTs menghasilkan stabilitas termal dan mekanik yang meningkat, konduksi proton yang meningkat, *water uptake* yang menurun dan stabilitas terhadap oksidasi meningkat [12]. Silika (SiO<sub>2</sub>) perlu ditambahkan karena bahan tersebut memiliki beberapa fitur unik seperti area permukaan

yang besar, ukuran dan volume pori yang selaras [13].

Dalam penelitian ini mencoba untuk mengkombinasikan sPEEK-CS dengan penambahan silika yang dilapisi CNTs dan diharapkan kombinasi ini dapat membuat membran mempunyai stabilitas mekanik dan termal yang lebih baik serta konduktivitas proton yang semakin meningkat.

## 2. METODE

### 2.1 Ruang lingkup penelitian

Percobaan yang akan dilakukan pada penelitian ini yaitu membuat membran komposit sPEEK-CS dengan penambahan bahan pengisi SiO<sub>2</sub> yang dilapisi CNTs serta mengkaji karakteristiknya seperti *water uptake*, *swelling degree*, *Ion exchange capacity* dan *permeabilitas* dalam metanol.

### 2.2 Bahan baku dan alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah PEEK, asam sulfat, metanol, dimetilformamida, CNT, kitosan, *tetraethyl orthosilicate*, asam asetat.

Alat-alat utama yang digunakan dalam penelitian adalah cetakan membran, *hot plate*, pH meter, oven, gelas beker, thermometer, labu ukur, erlenmeyer.

### 2.3 Variabel dan desain penelitian

Pada penelitian ini terdapat tiga variabel, yaitu variabel bebas (konsentrasi CNTs), variabel terikat (karakteristik membran), dan variabel kontrol (rasio sPEEK-CS). Metode yang digunakan yaitu metode kuantitatif dengan rancangan acak lengkap satu faktor.

### 2.4 Sulfonasi PEEK

PEEK yang telah dikeringkan dilarutkan dengan asam sulfat dengan suhu 60°C selama 4 jam. Reaksi kemudian dihentikan dengan menuangkan larutan ke dalam air es. Setelah itu dicuci dengan aquades hingga netral lalu keringkan pada suhu ruang 12 jam kemudian pada suhu 60 selama 12 jam.

## 2.5 Pembuatan SCNTs

CNT murni dipreparasi dalam campuran HNO<sub>3</sub> pekat dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat (3:1) suhu 100°C selama 6 jam. Setelah itu filtrat di cuci hingga netral dan dikeringkan selama 10 jam pada suhu 100°C untuk menghasilkan CNT teroksidasi(o-CNT). O-CNT kemudian didispersikan kedalam campuran etanol anhidrat, NH<sub>4</sub>OH dan aquades selama 0,5 jam, kemudian TEOS ditambah dengan cepat dan diaduk selama 24 jam. Endapan yang dihasilkan diultrasonik dengan DMF selama 0,25 jam kemudian disaring vakum. Produk dikeringkan diudara dan disimpan dalam oven pada suhu 70°C selama 12 jam.

## 2.6 Pembuatan sPEEK-CS dengan SCNTs

sPEEK dilarutkan dengan DMF sedangkan kitosan dengan asam asetat 1%. Larutan sPEEK dan kitosan masing-masing ditambahkan SCNTs dan diaduk selama 2 jam kemudian diultrasonik selama 30 menit. Tahap pertama yaitu mencetak larutan kitosan pada suhu 60°C hingga kering selama 5 jam, setelah itu dilapisi dengan larutan sPEEK pada suhu yang sama selama 17 jam hingga kering.

## 2.7 Analisa water uptake

*Water uptake* dihitung berdasarkan perbedaan berat kering dengan berat basah.

Berat basah diperoleh dengan merendam sampel dalam aquadest selama 48 jam.

## 2.8 Analisa *swelling degree*

*Swelling degree* dihitung berdasarkan perbedaan panjang kering dengan panjang basah. Panjang basah diperoleh dengan merendam sampel dalam aquadest selama 48 jam.

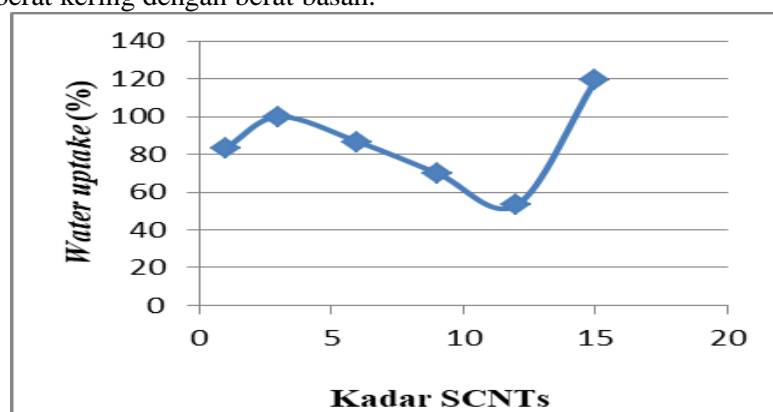
## 2.9 Analisa kapasitas penukar ion (IEC)

Diukur dengan metode titrasi menggunakan NaOH 0,01 N dengan indikator *phenolphthalein* (PP). Sampel kering direndam dalam larutan NaCl pada suhu ruang selama 48 jam.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1. *Water uptake*

Hubungan konduktivitas proton dan penyerapan air adalah *linier*. Penyerapan air yang tinggi mengarah pada konduktivitas proton yang tinggi pula, karena molekul air bertindak sebagai media transportasi untuk proton [14]. Pengaruh kadar bahan isian terhadap *water uptake* ditunjukkan pada gambar 1 .



Gambar 1. Grafik hubungan antara kadar SCNTs dengan kadar *water uptake*

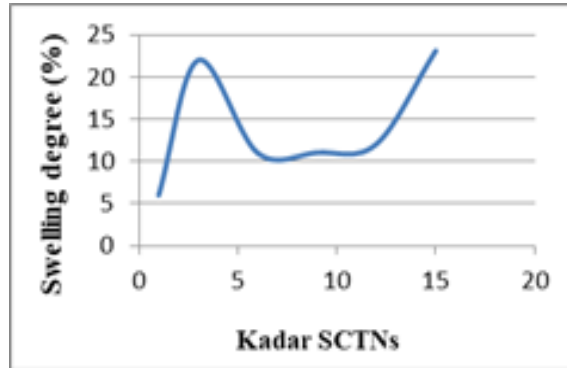
Gambar 1. Menunjukkan hasil yang fluktuasi *water uptake* dalam setiap penambahan konsentrasi SCNTs. Dalam referensi lain disebutkan bahwa peningkatan kadar SCNTs

akan menurunkan kadar *water uptake* [12]. Hal ini dapat terjadi karena SCNTs yang tidak tersebar merata dalam sampel.

### 3.2. Swelling degree

Sifat *swelling* merupakan indikator struktur matriks polimer apakah longgar atau rapat. Secara umum derajat *swelling* memiliki tren yang sama dengan *water uptake* [15].

Pengaruh kadar SCNTs terhadap analisis *swelling degree* ditunjukkan pada gambar 2.



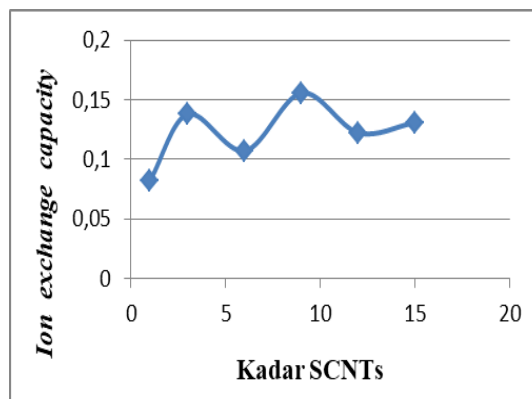
Gambar 2. Grafik hubungan antara kadar SCNTs dengan *swelling degree*

Pada dasarnya pengaruh penambahan SCNTs akan membuat membran semakin kuat dan membuat nilai *swelling* semakin kecil. Namun dalam gambar 2 menunjukkan hasil yang fluktuatif. Hal ini terjadi jika

penyebaran bahan isian yang tidak merata.

### 3.3 Kapasitas penukar ion (IEC)

Konduktivitas proton adalah sifat yang menentukan untuk membran sel bahan bakar karena efisiensi sel bahan bakar tergantung pada proton daya konduksi [16]. Gambar 3 menunjukkan hubungan kadar SCNTs dengan IEC.



Gambar 3. Grafik hubungan kadar SCNTs dengan nilai *ion exchange capacity*

Analisis *water uptake* berhubungan erat dengan kapasitas ion. Dalam grafik 3 didapatkan kembali data dengan hasil fluktuasi. Hasil tertinggi yaitu pada konsentrasi 9% dengan nilai 0,156. Idealnya penambahan bahan isian akan membuat kapasitas penukar panas semakin meningkat. Hal ini terjadi karena penyebaran bahan isian yang kurang merata.

## 4. KESIMPULAN

Karakteristik *water uptake*, *swelling degree* dan kapasitas penukar ion telah dipelajari. Penambahan bahan isian dan dispersi bahan isian secara merata sangat menentukan hasil dari pengujian yang dilakukan. Dimana seharusnya semakin meningkat kadar bahan isian maka akan

membuat membran semakin kuat dan konduktivitas proton semakin meningkat.

## REFERENSI

1. Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl Energy* . 2011;88(4):981–1007.
2. Iulianelli A, Basile A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. 2012;37(20):15241–55.
3. Miller M, Bazylak A. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing. 2011;196(2):601–13.
4. Kusworo TD, Dewi EL, Arti DK, Duhita A, Ismail AF. Preparation of Poly Eter Eter Keton as Alternative Membrane for Direct Methanol Fuel Cell ( DMFC ) Advanced Membrane Technology Research Centre , Faculty of Chemical and. 2013;18(9):1240–52.
5. Dawoud B, Amer E, Gross D. Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage. *Int J energy Res.* 2007;31(August 2007):135–47.
6. Guo C, Zhou L, Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym Polym Compos.* 2013;21(7):449–56.
7. Mahajan C V, Ganesan V. Atomistic Simulations of Structure of Solvated Sulfonated Poly ( ether ether ketone ) Membranes and Their Comparisons to Nafion : I . Nanophase Segregation and Hydrophilic Domains. 2010;8357–66.
8. He L, Yao L, Yang D, Cheng Q, Sun J, Song R, et al. Preparation and Characterization of Chitosan-Blended Multiwalled Carbon Nanotubes. 2011;50(12):2454–63.
9. Aini NA, Yahya MZA, Lepit A, Jaafar NK, Harun MK, Ali AMM. Preparation and characterization of UV irradiated SPEEK/chitosan membranes. *Int J Electrochem Sci.* 2012;7(9):8226–35.
10. Tripathi BP, Shahi VK. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. 2011;36(7):945–79.
11. Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park SJ, Lee WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. 2015;21:11–25.
12. Liu H, Gong C, Wang J, Liu X, Liu H, Cheng F, et al. Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications. 2016;136:1379–85.
13. Yang W, Ding P, Zhou L, Yu J, Chen X, Jiao F. Preparation of diamine modified mesoporous silica on multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals in aqueous solution. 2013;282:38–45.
14. Chae KJ, Kim KY, Choi MJ, Yang E, Kim IS, Ren X, et al. Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK)-based composite proton exchange membrane reinforced with nanofibers for microbial electrolysis cells. 2014;254:393–8.
15. Hidayati N, Mujiburohman M, Abdillah H, Harmoko T, Arimurti RD. Sintesis dan Karakteristik Membran Komposit Akrilonitril Butadiena Stirena ( ABS ) -Kitosan Tersulfonasi untuk Direct Metanol Fuel Cell. *J Mat dan Sains.* 2017;22:20–3.
16. Li A, Li W, Ling Y, Gan W, Brady MA, Wang C. Effects of silica-coated carbon nanotubes on the curing behavior and properties of epoxy composites]. 2016;6(28):23318–26.