

SINTESIS MEMBRAN NANOKOMPOSIT NAFION-SiO₂ MENGUNAKAN METODE SOL GEL

Mahreni

Jurusan Teknik Kimia, FTI-UPN Veteran Yogyakarta

Jl. SWK 104 Condong Catur, Yogyakarta 55283

ABSTRAK

SINTESIS MEMBRAN NANOKOMPOSIT NAFION-SiO₂ MENGGUNAKAN METODE PROSES SOL-GEL. Pada penelitian ini dilakukan kegiatan sintesis membran komposit *Nafion*-SiO₂ dengan membandingkan dua metode yaitu metode dispersi dan metode *sol-gel*. Parameter yang dikaji adalah perbandingan berat (SiO₂/*Nafion*), jenis pelarut dan pengaruhnya terhadap sifat fisik-kimia dan elektrokimia membran komposit yang dihasilkan. Metode dispersi dilakukan dengan cara mencampur larutan *Nafion* 5% dengan partikel SiO₂ dan metode *sol-gel* dilakukan dengan mencampur larutan *Nafion* 5% dan larutan *Tetraethoxyorthosilicate* (TEOS) sebagai sumber SiO₂ kemudian dipanaskan pada suhu 80 °C hingga 120 °C selama 6 jam untuk menghasilkan film membran dengan ketebalan 70 µm. Karakterisasi sifat fisika-kimia dan elektrokimia dilakukan terhadap membran komposit untuk mempelajari strukturmikro dan struktur kimia membran. Strukturmikro membran dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDX), dan ikatan kimia dianalisis menggunakan spektrometer *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR). Hasil analisis menunjukkan bahwa membran komposit yang dihasilkan dengan metode *sol-gel* mempunyai struktur homogen dengan komponen Si terikat di dalam matriks polimer *Nafion*. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa metode *sol-gel* dapat digunakan untuk menghasilkan membran komposit *Nafion*-SiO₂ homogen yang diharapkan akan memberikan sifat-sifat yang lebih baik dibandingkan membran *Nafion* murni dan dapat menggantikan membran *nafion* sebagai elektrolit sel bahan bakar hidrogen (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC).

Kata kunci : Nanokomposit, *Nafion*-SiO₂, PEMFC, *Sol-Gel*, Dispersi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NAFION-SiO₂ MEMBRANE NANOCOMPOSITE USING SOL-GEL METHOD. In this research, the activity to produce *Nafion*-SiO₂ composite membranes has been done by dispersion and *sol-gel* methods. Parameters under consideration are weight ratio of SiO₂/*Nafion*, the solvent kind and its effect to physico-chemical properties of the composite membrane. The dispersion method was done by mixing 5 % *Nafion* solution with SiO₂ particles, while the *sol-gel* method was conducted by mixing 5 % *Nafion* with *Tetraethoxyorthosilicate* (TEOS) solution as a source of SiO₂ then heated at 80 °C to 120 °C for 6 hours to produce a 70 µm thick membrane film. The physico-chemical and electrochemical characterization are performed to identify its microstructure and chemical structure using a *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDAX) and *Fourier Transform - Infra Red* (FT-IR) Spectroscopy respectively. The result showed that the composite membranes produced using *sol-gel* method have homogenous structure, in which Si component bound to *Nafion* polymer matrix. It can be concluded that the *sol-gel* method is successfully applied to produce a homogeneous *Nafion*-SiO₂ composite membrane, which can be expected to have a better characteristic than the pure *Nafion* and may substitute the *Nafion* membrane as proton exchange membrane fuel cell.

Key words : Nanocomposite, *Nafion*-SiO₂, PEMFC, *Sol-Gel*, Dispersion

PENDAHULUAN

Proses *sol-gel* adalah proses perubahan dari *sol* (*solution*) menjadi gel dalam reaksi dengan reaktan logam transisi alkoksida atau metaloid [1]. Logam hidroksida melalui reaksi kondensasi silanol (SiOH) menghasilkan molekul polimer silane Si-O-Si. Polimer anorganik ini dimanfaatkan untuk *support*

(pendukung) katalis bermacam-macam reaksi misalnya katalis Pt/SiO₂, Ag/Al₂O₃, Pd/SiO₂ [2] sebagai material semikonduktor, sensor dan sebagai bahan hibrid organik-anorganik konduktif terhadap ion seperti elektrolit pada baterai dan sel bahan bakar hidrogen (PEMFC) [3-5].

Proses yang terjadi selama perubahan fasa dari sol menjadi gel ada dua tahap yaitu reaksi hidrolisis komponen logam alkoksida dan reaksi tahap kedua adalah reaksi kondensasi. Reaksi kondensasi ini merupakan reaksi polimerisasi logam hidroksida menjadi jaringan polimer anorganik yang menyebabkan viskositas makin tinggi dan akhirnya membentuk gel.

Silika dalam bentuk organo silika alkoksida (*TEOS*) lebih sering digunakan sebagai bahan prekursor anorganik untuk memperbaiki sifat membran *Nafion* yang selama ini digunakan sebagai elektrolit *PEMFC*. Pemilihan komponen silikat dibandingkan dengan titanium (Ti) atau zirkonium (Zr) didasarkan pada kecepatan reaksi, dimana hidrolisis *TEOS* mudah dikendalikan sehingga pengendapan partikel dapat dicegah. Pengendapan partikel sebelum reaksi hidrolisis sempurna mendorong pemisahan fasa organik-anorganik dan menghasilkan material heterogen [4]. Zirkonium sangat reaktif sehingga untuk mengendalikan reaksi memerlukan komponen penghambat [6].

Dalam bentuk membran komposit sifatnya akan dipengaruhi oleh kandungan bahan anorganik, metode dan kondisi pembentukannya. Sifat-sifat ini meliputi sifat fisika-kimia yaitu konduktivitas, strukturmikro, ketahanan termal, ketahanan mekanik, morfologi serta sifat elektrokimia yaitu permeabilitas membran terhadap gas, kadar pertukaran ion *Ion Exchange Capacity (IEC)* dan kadar penyerapan air *Water Uptake Rate (WUR)* [6].

Komponen anorganik bersifat higroskopik dan mempunyai konduktivitas tinggi dan dapat meningkatkan kadar penyerapan air oleh membran. Molekul air merupakan komponen yang sangat diperlukan sebagai pembawa proton di dalam membran *Perfluorosulfonic Acid (PFSA)* seperti membran *Nafion* [7-8]. Membran komposit *Nafion-ZrO₂* dibuat dengan metode dispersi dimana partikel *ZrO₂* secara langsung ditambahkan ke dalam larutan *Nafion* dengan kandungan 5 %berat dan 10 %berat.

Pengaruh kandungan bahan anorganik dapat dilihat dari hasil karakterisasi terhadap strukturmikro membran dan kekuatan membran. Membran komposit *Nafion-SiO₂* dengan kandungan *SiO₂* lebih tinggi dari 30 %berat menghasilkan membran komposit yang rapuh sehingga tidak bisa dibentuk menjadi lapisan tipis [1]. Kandungan anorganik kurang dari 3 %berat tidak berpengaruh terhadap perubahan struktur membran sehingga sifat membran komposit tidak berubah dari sifat membran asal [9].

Faktor kandungan bahan anorganik di dalam membran komposit ini perlu dikaji lebih jauh untuk mendapatkan membran komposit yang memiliki konduktivitas tinggi dibandingkan dengan membran *Nafion* komersial. Untuk mendapatkan membran komposit yang stabil ada beberapa persyaratan yaitu komponen anorganik sebagai bahan tambahan dalam membran komposit seharusnya dapat bercampur merata dengan *Nafion* secara fisik dan secara kimia.

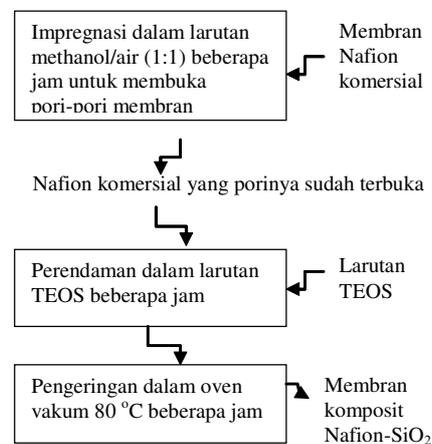
Faktor lain yang mempengaruhi pembentukan membran komposit adalah suhu. Dalam hal ini, suhu harus disesuaikan dengan sifat bahan organik terutama suhu transisi (*glass transition temperature, T_g*) *Nafion*. Suhu penguapan yang terlalu tinggi diatas suhu *T_g* *Nafion*, akan dapat merusak struktur *Nafion*. Sehingga perlu dikaji lebih lanjut guna mendapatkan suhu penguapan yang sesuai, yang dapat menghasilkan membran yang tidak rapuh, mudah dibentuk menjadi film tipis sehingga mudah digunakan sebagai elektrolit dalam *PEMFC*.

Dari sisi sintesis, ada tiga metode yang biasa dilakukan untuk membuat membran komposit *Nafion*/logam alkoksida yaitu metode impregnasi, metode dispersi dan metode *sol-gel in situ*.

Dalam metode impregnasi [10] proses pembuatan membran dilakukan melalui tiga tahap yaitu pembukaan pori-pori membran *Nafion*, pemasukan partikel anorganik ke dalam pori-pori membran yang sudah terbuka dengan cara perendaman di dalam larutan anorganik dan diakhiri dengan pengeringan membran komposit dengan tekanan vakum agar partikel anorganik dapat lebih masuk ke dalam pori-pori membran. Metode ini dapat dilakukan dengan cepat namun distribusi partikel organik cenderung tidak merata dan menumpuk di permukaan membran. Diagram alir sintesis dengan metode impregnasi ini ditunjukkan pada Gambar 1.

Untuk metode dispersi tahapan sintesisnya ditampilkan pada Gambar 2. Pada prinsipnya dalam metode ini komponen anorganik dalam ukuran nano didistribusikan ke dalam jaringan polimer organik. Metode ini kurang menguntungkan karena menghasilkan strukturmikro pada rasio tertentu.

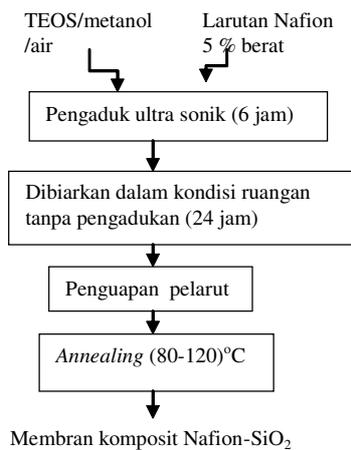
Dalam metode *sol-gel* dengan diagram alir proses yang ditampilkan pada Gambar 3, pencampuran kedua komponen organik dan anorganik terjadi dalam bentuk larutan, sehingga dapat diperoleh membran komposit dengan struktur homogen dengan kandungan komponen anorganik tidak terbatas. Interaksi antara fasa organik dan anorganik berlangsung pada level molekuler dan



Gambar 1. Diagram alir sintesis membran komposit *Nafion-SiO₂* metode impregnasi



Gambar 2. Diagram alir sintesis membran komposit Nafion-SiO₂ metode dispersi



Gambar 3. Diagram alir sintesis membran komposit Nafion-SiO₂ metode sol-gel

dapat menghasilkan komposit dengan struktur nano. Dengan metode ini, dimungkinkan untuk membuat membran komposit dengan sifat yang sesuai dengan yang diinginkan. Distribusi partikel dalam level nano juga dapat meningkatkan efektivitas dalam arti penambahan sedikit komponen anorganik dapat mengubah sifat bahan secara nyata.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis membran komposit Nafion-SiO₂ menggunakan dua metode yaitu metode dispersi dan metode sol-gel untuk mempelajari pengaruh variasi rasio komponen organik anorganik terhadap strukturmikro dan struktur kimia membran komposit yang dihasilkan.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan membran terdiri dari larutan Nafion 5 % mengandung 5 %berat Nafion dan 95 %berat Isopropylalcohol (IPA), membran Nafion komersial (Du Pont), larutan TEOS kemurnian 99%, pelarut Dimethylformamide (DMF), larutan H₂SO₄ 98%, larutan H₂O₂ 30 %berat dan air suling. Adapun peralatan yang digunakan adalah seperangkat alat-alat gelas, oven vakum, oven atmosferis, pemanas dan pengaduk.

Cara Kerja

Metode Dispersi

20 g larutan Nafion 5 %berat atau setara dengan 1 g Nafion murni ditambah dengan 0,7 g TEOS setara dengan 0,2 g SiO₂. Campuran diaduk di dalam pengaduk bermagnet selama 6 jam dilanjutkan penguapan pelarut pada suhu 80 °C sampai pelarut menguap semua dan menghasilkan membran dalam bentuk padat. Untuk menguatkan jaringan, pemanasan dilanjutkan (annealing) pada suhu 120 °C selama 2 jam kemudian membran dikeluarkan dan dididihkan di dalam air suling sampai membran terkelupas. Membran kemudian dicuci di dalam larutan asam sulfat 0,5 M selanjutnya dicuci di dalam larutan peroksida 3 %berat kemudian dibilas dengan air suling sampai pH air suling netral. Membran yang diperoleh diberi kode D1.

Metode Sol Gel

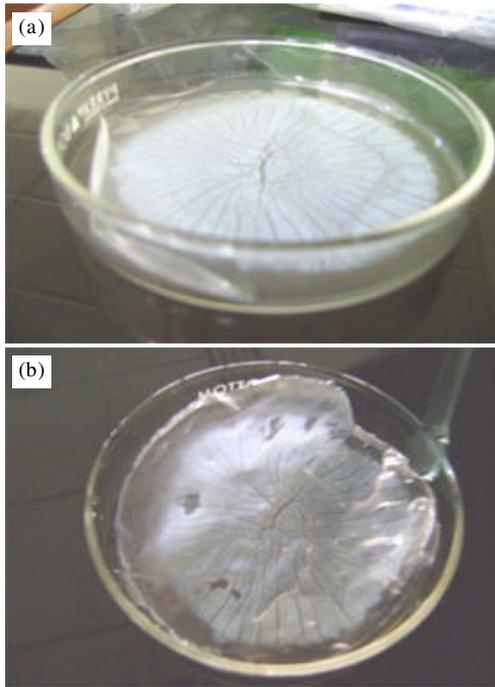
Larutan Nafion 5 %berat diuapkan pada suhu 60 °C sampai semua pelarut (IPA) menguap dan didapatkan Nafion padat. Nafion padat dilarutkan kembali di dalam DMF. Penambahan DMF sama dengan jumlah IPA yang diuapkan. Kemudian campuran Nafion-DMF diaduk sampai semua Nafion larut dan homogen. Selanjutnya larutan Nafion-DMF ditambah dengan TEOS dengan rasio TEOS/Nafion (0; 0,10; 0,15; 0,20) (berat/berat) setara dengan rasio SiO₂/Nafion (0; 0,028; 0,0432; 0,0576) (berat/berat). Selanjutnya membran diberi kode berturut-turut (N, NS5, NS10, NS15 dan NS20). Campuran Nafion-DMF-TEOS selanjutnya diaduk dengan pengaduk bermagnet selama 6 jam dan diuapkan di dalam oven vakum pada suhu 80 °C selama 4 jam dan dipanaskan lebih lanjut pada suhu 120 °C selama 2 jam. Membran kemudian dicuci dengan larutan asam sulfat dan peroksida sebelum dianalisis.

Karakterisasi Membran Komposit

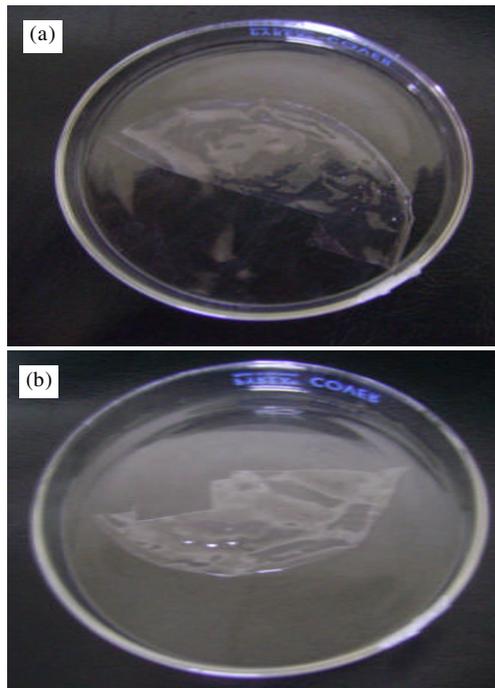
Membran komposit setelah dicuci, dikeringkan pada kondisi ruangan kemudian dianalisis menggunakan SEM-EDAX. Membran direndam di dalam nitrogen cair selama 10 menit kemudian dipotong dengan ukuran (0,5 cm x 0,1cm x 0,007cm) dilapisi dengan paladium dengan cara sputtering (pelapisan tipis) selama 15 menit untuk di analisis. Struktur ikatan kimia dianalisis menggunakan spektrometer FT-IR pada daerah panjang gelombang 400 cm⁻¹ hingga 4000 cm⁻¹.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengamatan langsung secara visual, membran komposit D1 yang ditampilkan pada Gambar 4 menunjukkan adanya struktur hidrogen dan permukaan retak-retak. Ketidakhomogenan membran ini disebabkan



Gambar 4. Membran D1 dengan tebal 70 μm dihasilkan menggunakan metode dispersi : (a). sebelum dicuci dan (b). sesudah dicuci



Gambar 5. Foto membran yang dihasilkan menggunakan metode *sol-gel* : (a). NS5 dan (b). NS20

tidak terjadinya ikatan kimia antara komponen organik (*Nafion*) dengan silika. Dengan tampilan tersebut terlihat bahwa terjadi pemisahan fasa antara fasa organik dan fasa anorganik sehingga silika mengendap. Dapat disimpulkan membran D1 tidak dapat digunakan sebagai membran elektrolit *PEMFC* karena membran retak. Penelitian lain dengan metode ini pada kandungan SiO_2

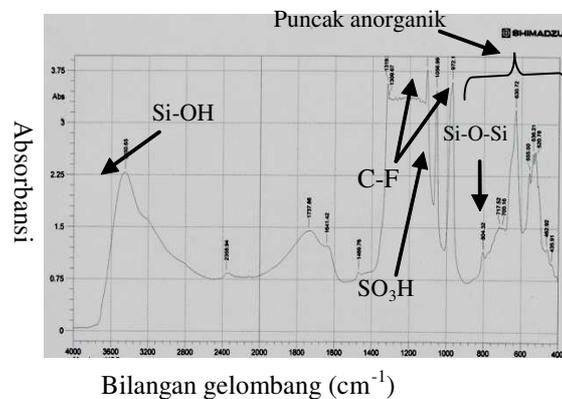
rendah menghasilkan membran komposit dengan struktur mikrometer [1,10].

Untuk sintesis dengan metode *sol-gel*, membran komposit yang dihasilkan ditampilkan pada Gambar 5. Terlihat semua permukaan membran rata, transparan dan tidak retak. Dengan kata lain membran mempunyai struktur homogen dengan komponen anorganik tersebar merata di setiap bagian matriks polimer *Nafion*. Kondisi transparan dapat dianalisis karena partikel anorganik di dalam polimer membentuk struktur nano komposit. Hal ini masih perlu dibuktikan misalkan dengan menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)*.

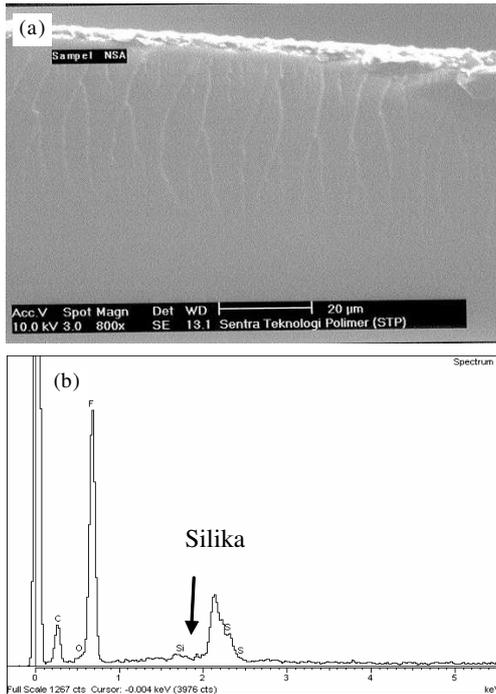
Hasil analisis *FT-IR* untuk sampel NS10 pada Gambar 6 dan Tabel 1 menunjukkan terjadinya ikatan kimia sesuai dengan struktur *Nafion* ditambah dengan puncak-puncak pada bilangan gelombang 400 cm^{-1} dan 800 cm^{-1} yang merupakan puncak vibrasi Si-O-Si. Hal ini membuktikan bahwa silika terikat secara kimia pada rantai polimer *Nafion*. Analisis elemen dengan menggunakan *EDAX* yang ditampilkan pada Gambar 7(b) menunjukkan adanya elemen Si dalam membran komposit yang tidak terkikis setelah dicuci dengan larutan asam basa lemah, mendukung analisis *FT-IR* ini.

Tabel 1. Puncak absorpsi membran komposit *Nafion-SiO₂* dan struktur kimia pada bilangan gelombang 400 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1}

Struktur ikatan	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
	Membran Nafion	Membran Komposit
O-Si-O	-	1080
Si-O-Si	-	800
SiO	-	950
Si-O-Si	-	460
Si-OH	-	3450
vC-O-C	969	979
s,vC-F	1194	1149
as,vC-F	1200	1226
s,vSO ₃	1054	1064



Gambar 6. Pola absorpsi terhadap bilangan gelombang hasil analisis *FT-IR* membran komposit *Nafion-SiO₂* (*TEOS/Nafion* =10/90 (berat/berat))



Gambar 7. (a) Hasil analisis SEM dengan perbesaran 1000x dan (b) hasil analisis EDX membran komposit Nafion/SiO₂ dengan ratio TEOS/Nafion=10/90

Data strukturmikro hasil analisis SEM pada Gambar 7 menampilkan gambar potongan melintang semakin mendukung analisis terbentuknya struktur membran komposit yang homogen dalam skala nano [5].

KESIMPULAN

Proses *sol-gel* dan dispersi telah dilakukan untuk sintesis membran komposit Nafion-SiO₂. Membran komposit yang dihasilkan menggunakan metode dispersi menunjukkan struktur tidak homogen dan berlaku pemisahan fasa organik-anorganik disebabkan tidak terbentuk ikatan kimia diantara komponen organik anorganik. Berbeda dengan membran komposit Nafion-SiO₂ yang dihasilkan dengan metode sol-gel menghasilkan komposit yang mempunyai struktur homogen, transparan, permukaan rata dan tidak retak. Diperolehnya membran yang transparan membuktikan bahwa struktur membran adalah nanokomposit. Struktur nano dapat terbentuk karena ikatan kimia melalui ikatan

hidrogen antara silanol (SiOH) dan gugus SO₃H dari Nafion. Dari hasil pengamatan secara langsung dapat disimpulkan bahwa metode dispersi tidak sesuai digunakan untuk menghasilkan komposit dengan struktur nano.

UCAPAN TERIMA KASIH

Disampaikan kepada kementerian Riset dan Teknologi Republik Indonesia yang telah memberikan dana untuk membiayai penelitian ini melalui dana hibah program insentif ristek tahun 2009 dengan kode proyek RD-2009-1855.

DAFTAR ACUAN

- [1]. R.A.ZOPPI, S.P. NUNES and I.V.P. YOSHIDA, *J. of Polymer*, **39** (1997) 1309-1315
- [2]. JIN XUAN, MICHAEL K.H. LUNG, Y.C. DENIS and N.I. LEUNG MENG, *J. of Renewable and Sustainable Energy Review*, **13** (2009) 1301-1313
- [3]. TIERUI ZHANG, WEIFENG, RAN LU, CHUNYAN BAU, TIE JIN LI, YING YING ZHAO and JIAN NIAN YAO, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **78**: 380-384
- [4]. VIJAY RAMANI, H.R. KUNZ and J.M. FENTON, *Journal of Membrane Science*, **266** (2005) 110-114
- [5]. A. MAHRENI, A.B. MOHAMAD, A.A.H. KADHUM, W.R.W. DAUD and S.E. IYUKE, *Journal of Membrane Science*, **327** (2009) 32-40
- [6]. VIJAY RAMANI, H.R. KUNZ and J.M. FENTON, *Journal of Membrane Science*, **232** (2004) 31-44
- [7]. BAGLIO, A.S. ARICO, A. STASSI, C.D. URSO, D.I. BLASSI A., A.M. CASTRO LUNA and V. ANTONUCI, *Journal of Power Sources*, **159** (2006) 900-904
- [8]. A.C. SACCA, R. PEDICINI, G. PORTALE, L.D. ILARIO, A. LONGO, A. MORTORANA and E. PASSALACQUA, *Journal of Membrane Science*, **278** (2005) 105-113
- [9]. P. STAITI, A.S. ARICO, BAGLIO, V. LUFRAÑO, F. E. PASALACQUA and V. ANTONUCI, *Journal of Solid State Ionic*, **145** (2001) 101-107
- [10]. K.T. AJEMIAN, S. SRINIVASAN, J. BENZIGER and A.B. BOCARSLY, *Journal of Power Sources*, **109** (2002) 356-364