

## PENGARUH SUHU DAN TEKANAN PROSES PEMBUATAN TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK MEMBRAN PEMFC BERBASIS POLISTIREN TERSULFONASI

Sunit Hendrana<sup>1</sup>, Sri Pujiastuti<sup>1</sup>, Sudirman<sup>2</sup>, Iman Rahayu<sup>3</sup>  
dan Yandhitra H. Rustam<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pusat Penelitian Fisika (P2F) - LIPI

Jl. Cisitu 21/154D Sangkuriang, Bandung 40135

<sup>2</sup>Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspipetek, Serpong 15314, Tangerang

<sup>3</sup>Jurusan Kimia, FMIPA - UNPAD

Jl. Raya Jatinangor KM. 21, Sumedang, JABAR 45363

### ABSTRAK

**PENGARUH SUHU DAN TEKANAN PROSES PEMBUATAN TERHADAP KONDUKTIVITAS IONIK MEMBRAN PEMFC BERBASIS POLISTIREN TERSULFONASI.** Telah dilakukan pembuatan membran PEMFC berbasis polistiren tersulfonasi (sPS) dengan metode *hotpres*. Parameter yang divariasikan adalah suhu dan tekanan pada saat pengepresan. Membran yang dihasilkan memberikan hasil yang menunjukkan perubahan karakter membran yang berpengaruh pada sifat konduktivitas ioniknya. Analisis yang digunakan dalam pengkajian kali ini adalah *Fourier Transform Infrared (FTIR)*, analisis kandungan gugus  $-SO_3H$ , pengukuran konduktivitas ionik, dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Hasil analisis dari berbagai metode tersebut adalah suhu dan tekanan memberikan efek yang cukup berarti pada kandungan gugus  $-SO_3H$  akhir dari membran yang dibuat. Analisis data menunjukkan bahwa terdapat korelasi antara rigiditas membran terhadap sifat konduktivitas ioniknya.

**Kata kunci :** Polistiren tersulfonasi, membran PEMFC, rigiditas membran

### ABSTRACT

**THE EFFECT OF TEMPERATURE AND PRESSURE PREPARATION PROCESS ON IONIC CONDUCTIVITY OF PEMFC MEMBRANE PREPARED BY SULFONATED POLYSTYRENE.** PEMFC membranes based on sulfonated polystyrene (sPS) were prepared by using hotpress method. Temperature and pressure were the parameters varied along the preparation of membrane. The membranes prepared show that their properties depend on the parameter applied during preparation. The analysis methods used in this work were *Fourier Transform Infrared (FTIR)*, Concentration of  $-SO_3H$  group, proton conductivity, and *Scanning Electron Microscope (SEM)*. The results show that the temperature and the pressure give significant effect to the final concentration of  $-SO_3H$  group. The data analysis show that rigidity of membrane also contribute to the final value of proton conductivity of the membrane.

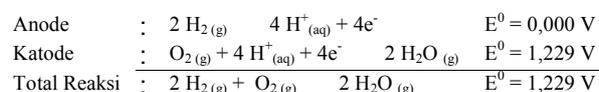
**Key words :** Sulfonated polystyrene, PEMFC membran, rigidity of membran

### PENDAHULUAN

*Fuel cell* adalah sebuah alat elektrokimia yang mengkonversikan secara langsung energi kimia menjadi energi listrik. *Fuel cell* biasanya diklasifikasikan berdasarkan jenis elektrolit yang digunakan. Salah satu jenisnya adalah *Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)*. Kelebihan dari PEMFC adalah suhu operasi yang rendah, sehingga banyak digunakan untuk sumber daya alat-alat elektronik *portable* dan mobil [1].

Membran polimer merupakan komponen penting dimana terdapat reaksi hantaran proton. *Proton Exchange Membrane* merupakan lembaran polimer tipis yang dapat melewatkan ion hidrogen

tetapi mampu menahan elektron. Reaksi yang terjadi adalah atom-atom hidrogen dioksidasi di anoda dan atom-atom oksigen dioksidasi di katoda. Proton akan melewati membran elektrolit menuju katoda, sedangkan elektron akan melewati sirkuit luar dan menghasilkan listrik. Persamaan reaksinya adalah sebagai berikut [2]:



Nafion<sup>®</sup> merupakan membran pertukaran kation perfluorosulfonat yang diproduksi oleh *du Pont de*

Nemours & Co. Inc. Nafion termasuk jenis polimer asam perfluorosulfonat yang biasa dipakai sebagai elektrolit dalam PEMFC karena memiliki konduktivitas ionik yang tinggi serta memiliki kestabilan mekanik, termal dan kimia yang baik [3].

Membran ini harganya sangat mahal, oleh karena itu perlu bahan membran polimer alternatif pengganti seperti polimer hidrokarbon yang disulfonasi. Polimer yang digunakan adalah polimer polistiren. Pada penelitian terdahulu telah berhasil dilakukan sulfonasi secara heterogen (metode fasa gas padat-gas), yaitu dengan mereaksikan serbuk polistiren dengan gas SO<sub>3</sub> untuk dijadikan sebagai bahan dasar membran [4,5].

Proses pembuatan membran PEMFC berbasis sPS ini digunakan metode *hotpres*. Proses pembuatannya harus dilakukan dengan hati-hati, karena suhu, tekanan, dan waktu pemrosesan sangat berpengaruh pada hasil akhir membran yang dibuat. Hal ini berkaitan dengan kandungan gugus -SO<sub>3</sub>H. Gugus ini diketahui sangat sensitif terhadap panas. Pemanasan yang berlebihan akan menyebabkan lepasnya gugus ini. Apabila hal ini terjadi dapat berakibat pada pengurangan sifat konduktivitas ioniknya (proton).

Mekanisme hantaran ion (proton) pada *fuelcell* adalah melalui proses *tunneling* [6,7] yang dibentuk oleh gumpalan gugus -SO<sub>3</sub>H dan air. *Tunneling* pada saat membran PEMFC terhidrasi merupakan kunci konduktivitas proton pada membran [8]. Nafion® mempunyai gugus anjing (*pendant group*) yang relatif lebih panjang dibandingkan dengan sPS. Dengan demikian Nafion® mempunyai kemudahan di dalam pembentukan *tunneling* untuk penghantaran proton.

Hal berbeda akan dialami oleh sPS, dimana gugus -SO<sub>3</sub>H hanya menempel pada gugus stirennya. Hal ini akan berakibat kesukaran gugus-gugus tersebut untuk mengumpul dan membentuk *tunneling* karena adanya *steric hindrance* dari rantai utamanya (*backbone*). Dengan demikian, pada membran PEMFC berbasis sPS ini sifat konduktivitas ioniknya diasumsikan sangat sensitif terhadap rigiditas membran yang dihasilkan. Sedangkan rigiditas membran sangat tergantung pada parameter pembuatan membran dengan cara *hotpres* ini. Unsur kandungan gugus -SO<sub>3</sub>H serta rigiditas dan pengaruhnya pada konduktivitas ionik membran akan dibahas dalam penelitian ini.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

Pada pembuatan membran digunakan polistiren tersulfonasi (sPS) yang dibuat dengan teknik

sulfonasi heterogen, benzimidazol dari Aldrich, Metanol *grade pro analisis*. dari E-Merck, Nafion® N-117, m-LLDPE dari Exxon. Bahan kimia tersebut digunakan secara langsung. Sedangkan untuk keperluan titrasi digunakan bahan natrium hidroksida serta asam klorida dari E-Merck, pembuatan larutan standar digunakan air demineralisasi.

### Pembuatan Membran

Membran dibuat dari komposisi sPS, benzimidazol, Nafion dan m-LLDPE. Semua bahan dibuat serbuk dengan cara *cryocrushing*. Campuran kemudian diaduk dengan *shaker* sebelum dibuat membran. Pembuatan Membran digunakan *hot-press* pada variasi suhu dan tekanan. Variasi kondisi pembuatan membran dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Kondisi proses pembuatan membran dengan cara *hotpress* pada variasi suhu dan tekanan serta efeknya pada kandungan gugus-SO<sub>3</sub>H dan nilai konduktivitas ioniknya.

Kode membran	Suhu Pembuatan (°C)	Tekanan (kgf/cm <sup>2</sup> )		[-SO <sub>3</sub> H] (%)	Konduktivitas Ionik x 10 <sup>2</sup> (S/cm <sup>2</sup> )
		P1	P2		
S-02	130	25	50	38,1	0,18
S-03	130	50	100	14,5	0,15
S-06	140	50	100	30,2	0,17
S-09	160	25	50	13,6	0,41

Kode P1 dan P2 menunjukkan perubahan tekanan yang diterapkan pada membran dimana masing-masing tekanan dilakukan selama 20 detik.

Pengaturan suhu untuk pembuatan membran serta untuk *hot rolling press* dimaksudkan untuk menghindari degradasi termal gugus sulfonat. Pada penelitian sebelumnya di dapat bahwa terjadi degradasi termal polimer sPS pada suhu 100 °C [9]. Namun demikian, pembuatan membran dengan cara ini tidak dapat dilakukan pada suhu dibawahnya. Hal ini disebabkan oleh sifat polimer sPS yang belum melunak pada suhu dibawah 100 °C. Alasan ini pula yang mendasari waktu pengepresan membran yang sangat singkat.

Ketebalan membran dihomogenkan dengan alat *hot rolling press* dengan kondisi suhu 150 °C yaitu suhu dimana tidak terjadi pengkerutan membran saat dilakukan *hot rolling press*.

### Analisis Spektrofotometri Fourier Transform Infrared (FTIR)

Pengambilan spektrum polistirena tersulfonasi dengan spektrometer inframerah dilakukan dengan teknik KBr pelet. Spektrum diperoleh dengan

menggunakan spektrometer FTIR merk Shimadzu tipe FTIR-4300 dan dipinda dengan resolusi 2 cm<sup>-1</sup>.

### Analisis Titrimetri Penentuan Kandungan -SO<sub>3</sub>H

Keberadaan gugus -SO<sub>3</sub>H dalam sampel membran ditentukan dengan metode titrasi. Sampel membran sekitar 0,02 gram dimasukkan ke dalam 50 mL larutan natrium hidroksida dan dikocok dengan pengaduk magnetik selama 1 malam. Kemudian campuran dititrasi dengan asam klorida untuk menentukan kelebihan -OH yang tidak bereaksi dengan -SO<sub>3</sub>H. Keberadaan -SO<sub>3</sub>H dalam sampel ditentukan dari perbandingan jumlah -OH yang bereaksi (sebanding dengan -SO<sub>3</sub>H yang bereaksi).

### Penentuan Konduktivitas Ionik

Pengukuran dilakukan dengan perangkat uji konduktivitas ionik berupa sebuah kotak yang mempunyai penghalang-penghalang berlubang berukuran 1,3 x 1,3 cm dan berjarak tertentu. Membran diletakkan di salah satu penghalang berlubang tersebut, sehingga membran menutupi lubang. Alat diisi dengan asam sulfat 1 M, kemudian diukur harga resistansi terhadap aliran asam sulfat. Kotak memiliki elektroda yang dihubungkan dengan *general radio 1650-B impedance bridge*.

Nilai konduktivitas diperoleh dengan menggunakan rumus sebagai berikut :

$$\sigma = \frac{l}{R.S} \dots\dots\dots (1)$$

dengan  $\sigma$  adalah konduktivitas,  $l$  adalah ketebalan membran yang diukur dengan mikrometer,  $R$  adalah besar tahanan dari pengukuran, dan  $S$  adalah luas penampang membran yang diukur.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Membran PEMFC berbasis sPS yang digunakan dalam penelitian ini dibuat dengan suhu dan tekanan pengepresan yang berbeda. Masing-masing membran tersebut kemudian dilakukan analisis dan pengukuran. Kondisi pembuatan membran serta beberapa hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 1.

### Analisis FTIR

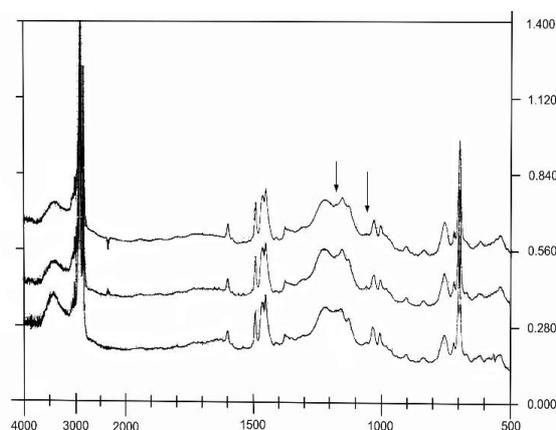
Spektrum inframerah dari membran yang dibuat dapat dilihat pada Gambar 1. Dari data spektrum inframerah dapat diketahui gugus-gugus fungsi yang terdapat pada membran. Adanya polistiren tersulfonasi dalam membran dibuktikan dengan serapan pada bilangan gelombang 1030 cm<sup>-1</sup> dan 1158 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus sulfonat (-SO<sub>3</sub>H) dalam membran. Bilangan gelombang 1030 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi regang -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

simetrik dan 1158 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi regang -S=O. Puncak yang muncul pada bilangan gelombang 700 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi regang C-H aromatik dan pada bilangan gelombang 1455 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi lentur CH dari CH<sub>2</sub> alifatik.

Serapan pada bilangan gelombang 2900 cm<sup>-1</sup> hingga 2850 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi regang C-H alifatik dan CH<sub>2</sub> pada ikatan -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> pada rantai hidrokarbon. Ikatan -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> berasal dari rantai panjang polietilen.

Keberadaan benzimidazol diharapkan dapat dilihat pada bilangan gelombang 1410 cm<sup>-1</sup> yang berasal dari vibrasi regang C-N dan serapan pada bilangan gelombang 1620 cm<sup>-1</sup> yang berasal dari vibrasi tekuk N-H. Puncak-puncak ini tidak dapat terlihat dengan jelas. Hal ini disebabkan konsentrasi aditif ini yang sangat kecil, yaitu 0,1 % b/b.

Dari profil spektrum FTIR seperti terlihat pada Gambar 1, tidak dapat dilihat secara signifikan perbedaan yang berarti dari kondisi pembuatan membran yang berbeda. Hal ini dapat difahami, karena spektrum FTIR dari komponen penyusun membran saling tumpang tindih satu dengan yang lain. Kondisi ini menyebabkan kesulitan di dalam menganalisis spektrum FTIR dalam hal menganalisis perubahan masing-masing komponen.



Gambar 1. Spektrum inframerah dari beberapa membran yang dibuat pada suhu 130 °C (paling bawah), 140 °C (tengah), dan 160 °C (paling atas).

Fakta di atas dapat menjadi bukti tentang adanya gugus -SO<sub>3</sub>H di dalam di dalam membran. Keberadaan gugus -SO<sub>3</sub>H menjadi sangat penting karena (i) gugus -SO<sub>3</sub>H memegang peranan penting di dalam konduktivitas ionik membran serta (ii) kemungkinan degradasi termal sPS pada saat pembuatan membran [9,10].

### Analisis Titrimetri Penentuan Kandungan Gugus -SO<sub>3</sub>H

Hasil analisis secara titrasi ditunjukkan pada Tabel 1. Dari tabel tersebut dapat dilihat

pengaruh suhu pembuatan dan tekanan terhadap kandungan gugus  $-SO_3H$ . Pada pembuatan dengan perbedaan suhu kandungan gugus  $-SO_3H$  menurun dengan tingginya suhu pembuatan membran. Namun demikian, dengan melihat hasil seperti tersebut pada sampel S-02, S-06, dan S-09, penurunan kandungan gugus  $-SO_3H$  tidak linier. Pada suhu yang tinggi ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ) penurunan kandungan gugus  $-SO_3H$  semakin menyolok.

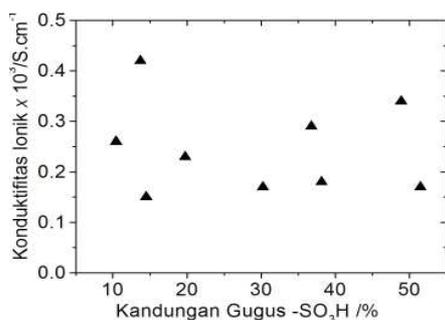
Disamping faktor suhu pembuatan membran, terdapat faktor lain yang menentukan kandungan  $-SO_3H$  dalam membran yang dibuat. Faktor tersebut adalah tekanan yang diaplikasikan pada saat pembuatan membran. Pada tekanan yang tinggi (sampel S-03) nilai kandungan gugus  $-SO_3H$  berkurang apabila dibandingkan dengan sampel S-02.

Namun demikian, faktor suhu dan tekanan apabila diaplikasikan secara bersamaan tidak memberikan pengaruh yang berlipat. Hal ini dapat dilihat pada sampel S-06, S-03, dan S-02. Pada sampel S-02 dan S-03 diperlakukan perbedaan tekanan pada pembuatan sampel yang menghasilkan turunnya kandungan gugus  $-SO_3H$ . Berbasis kondisi pembuatan sampel S-03 namun dilakukan peningkatan suhu pengepresan, diharapkan kandungan gugus  $-SO_3H$  pada sampel S-06 akan turun. Analisis kandungan gugus tersebut pada sampel S-06 menunjukkan kenaikan.

Perlakuan membran dengan *hot rolling press* pada suhu  $150\text{ }^\circ\text{C}$  dapat mempengaruhi kandungan gugus  $-SO_3H$ . Namun demikian, semua membran diperlakukan sama pada saat perlakuan *hot rolling press*, sehingga pengaruh perlakuan ini terhadap kandungan akhir gugus  $-SO_3H$  dapat dianggap tidak ada.

## Kandungan $-SO_3H$ dan Konduktivitas Ionik

Mekanisme penghantaran ion  $H^+$  melibatkan gugus  $-SO_3H$  dan molekul air. Dengan demikian kandungan gugus  $-SO_3H$  sangat berpengaruh pada konduktivitas ionik membran. Untuk lebih memperjelas kaitan ini secara lebih jelas, maka dibuat grafik antara kandungan gugus  $-SO_3H$  dari membran yang dibuat dengan nilai konduktivitas



Gambar 2. Korelasi antara kandungan gugus  $-SO_3H$  dengan sifat konduktivitas ionik membran *PEMFC* berbasis sPS.

ioniknya. Gambar 2 adalah grafik yang menunjukkan kaitan antara kandungan gugus  $-SO_3H$  dengan konduktivitas ionik.

Gambar 2 memberikan informasi bahwa membran yang dibuat dengan cara *hotpres* ini tidak menunjukkan korelasi linier antara kandungan gugus  $-SO_3H$  dengan nilai konduktivitas ioniknya. Data ini juga menunjukkan bahwa penambahan kandungan gugus  $-SO_3H$  tidak dapat meningkatkan konduktivitas ioniknya. Penambahan gugus  $-SO_3H$  tidak memberikan kontribusi yang berarti pada nilai konduktivitas ionik. Fakta ini seakan-akan menunjukkan sesuatu yang berbeda dengan data penelitian yang ada sebelumnya [11]. Oleh karena itu, dapat diprediksi terdapat hal lain yang mempengaruhi hal diatas.

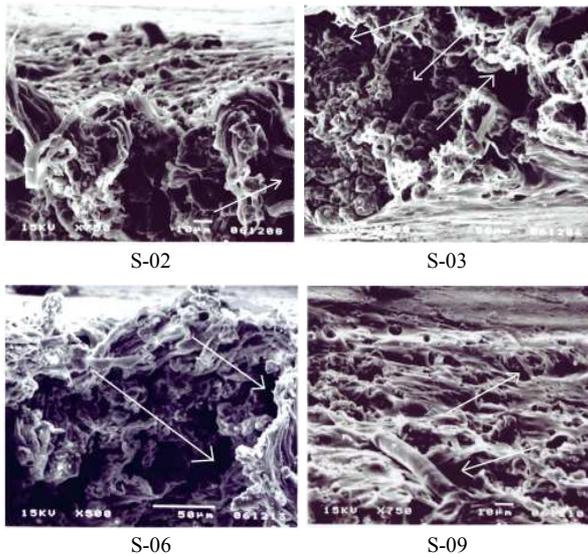
Dengan melihat mekanisme transpor ion didalam membran *PEMFC*, maka dapat diprediksi bahwa faktor yang menyebabkan tidak liniernya hubungan antara dua faktor diatas adalah kemampuan membran. Kemampuan membran dapat diamati dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)*.

## Scanning Electron Microscope (SEM)

Pada pengamatan dengan menggunakan instrumen *SEM*, dilakukan dengan sampel pemotongan melintang. Hal ini dimaksudkan untuk melihat porositas dari masing-masing membran yang dibuat dengan kondisi yang berbeda. Sampel yang dipilih adalah sampel S-02, S-03, S-06 dan S-09 yang merepresentasikan perbedaan kondisi pembuatan membran. Hasil dari pengamatan dengan alat *SEM* dapat dilihat pada Gambar 3.

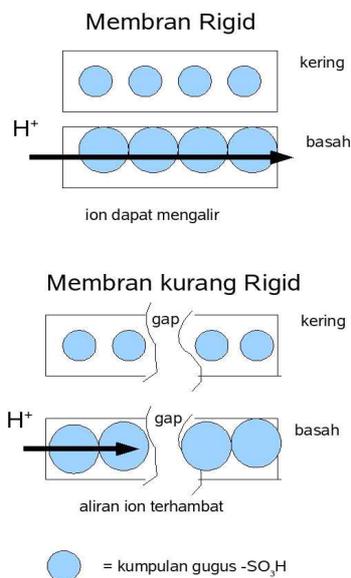
Citra *SEM* pada Gambar 3 adalah potongan penampang lintang dengan menampakkan bagian permukaan. Pada sampel S-02, S-03, dan S-06 menunjukkan adanya *gap* yang besar atau rigiditasnya sangat kecil. Pada *image* tersebut dapat dilihat bagian-bagian yang terpisah dengan ukuran jarak yang cukup besar. Secara kasar ukuran tersebut berkisar lebih dari 10 mikron atau  $100.000\text{ \AA}$ . Suatu jarak yang sangat jauh untuk ukuran atom atau molekul. Kondisi ini akan mengganggu alur aliran (*pathway*) dari proton. Aliran proton, termasuk di dalamnya alur aliran akan mempengaruhi nilai konduktivitas yang dihasilkan [12].

Hal yang sangat berbeda dapat diamati dari membran S-09, dimana penampang lintangnya menunjukkan rigiditas yang lebih besar. Hanya terdapat sedikit *gap* apabila dibandingkan dengan ke 3 membran lainnya, meskipun ukuran *gap* pada penampang lintangnya hampir sama dengan ke 3 jenis membran lainnya. *Gap* ini tidak hanya akan menyebabkan jarak antar gugus  $-SO_3H$  semakin jauh. Hal ini akan mempengaruhi konduktivitas karena jarak antar gugus  $-SO_3H$  dapat mempengaruhi konduktivitas membran [13].



Gambar 3. Citra SEM dari penampang lintang berbagai jenis membran. Tanda panah menunjukkan gap yang terdapat di dalam membran.

Pengaruh pada konduktivitas ionik dapat dijelaskan dengan ilustrasi pada Gambar 4. Dengan adanya gap-gap tersebut akan menyebabkan pergerakan proton cukup besar (dalam skala puluhan mikron). Dengan demikian nilai konduktivitas ionik yang terbaca menjadi kurang meskipun kandungan gugus  $-SO_3H$  nya lebih tinggi. Hal ini berarti morfologi dari membran memberikan kontribusi pada nilai konduktivitas membran PEMFC [14].



Gambar 4. Ilustrasi pengaruh pori atau gap yang terdapat

## KESIMPULAN

Hasil pengamatan dari pengujian membran PEMFC yang dibuat dapat ditarik suatu kesimpulan bahwa suhu dan tekanan pada saat pembuatan membran

PEMFC berbasis sPS sangat berpengaruh pada kandungan gugus  $-SO_3H$ . Kondisi tersebut juga mempengaruhi rigiditas atau kemampatan membran yang dihasilkan. Dari kedua faktor ini, rigiditas (atau morfologi) mempunyai pengaruh yang lebih besar, dari pada kandungan gugus  $-SO_3H$ , pada sifat konduktivitas ionik membran PEMFC berbasis sPS ini.

## Ucapan Terimakasih

Penelitian ini dilakukan dengan pendanaan dari Program Kompetitif LIPI tahun anggaran 2007.

## DAFTARACUAN

- [1]. HOOGERS, G., *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press LLC, Florida, 2003
- [2]. MIKKOLA, M, Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuelcell Stack, *Thesis*, Department of Engineering Physics and Mathematics, Helsinki University of Technology, Espoo (2001)
- [3]. MOSDALE, R., GEBEL, G, PINERI, M., *J. Membr. Sci.*, **118** (1996) 269-277
- [4]. HENDRANA, S., KARTINI, R., RAHAYU, I. dan SUDIRMAN, *J. Sains Materi Indonesia*, **8** (2007) 139-143
- [5]. PUJIASTUTI, S, HENDRANA, S., INDRIYATI, *Prosiding Simposium Nasional Polimer V*, Bandung (2006) 235-239
- [6]. WEBER, A.Z., NEWMAN, J., *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2003) A1008
- [7]. WEBER, A.Z., NEWMAN, J., *Chem. Rev.*, **104**, (2004) 4679-4726
- [8]. KREUER, K-D, PADDISON, S.J., SPHOR, E., SCHUSTER, M., *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4637-4678.
- [9]. MULYANA, E.C., *Thesis*, S-1 Universitas Padjadjaran, Pembuatan dan Karakterisasi Membran Sel Bahan Bakar Berbasis Polistirena Tersulfonasi (2005)
- [10]. MARTINS, C. R., RUGGERY, G, DE PAOLI, M-A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003) 797 - 802
- [11]. CARRETTA, N., TRICOLI, V., PICCHIONI, F., *J. Membr. Sci.*, **166** (2000) 189-197
- [12]. BOYER, C., GAMBURZEV, S., VELEV, O., SRINIVASAN, S., APPLEBY, A.J., *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 3703-3709
- [13]. EIKERLING, M., KORNYSHEV, A.A., KUZNETSOV, A.M., ULSTRUP, J., WALBRAN, S., *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 3646-3662
- [14]. WON, J., PARK, H.H., KIM, Y.J., CHOI, S.W., HA, H.Y., OH, I-H, KIM, H.S., KANG, Y.S., IHN, K.J., *Macromolecules*, **36** (2003) 3228-3234