

SKRIPSI

KARAKTERISASI DAN UJI KINERJA SPEEK, cSMM DAN NAFION UNTUK APLIKASI *DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)*



**Diajukan untuk memenuhi salah satu persyaratan tugas akhir
guna memperoleh gelar Sarjana Teknik**

Oleh :

1. Anindyati Duhita L2C006015
2. Dewi Kusuma Arti L2C006032

**JURUSAN TEKNIK KIMIA FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS DIPONEGORO
SEMARANG
2010**

Halaman Pengesahan

Skripsi

Nama / NIM : Anindyati Dhuhita / L2C006015
Nama/ NIM : Dewi Kusuma Arti/ L2C006032
Judul Penelitian : Karakterisasi dan Uji Kinerja SPEEK, cSMM dan Nafion Untuk
Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)
Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Tutuk Djoko Kusworo, M.Eng.

Semarang, Januari 2010

Telah menyetujui

Dosen Pembimbing

Dr. Ir. Tutuk Djoko Kusworo, M.Eng

NIP. 19730621 199702 1 001

KATA PENGANTAR

Dengan mengucapkan puji syukur kehadiran Tuhan YME atas karunia-Nya sehingga penyusun dapat menyelesaikan skripsi dengan judul "Karakterisasi dan Uji Kinerja SPEEK, csMM dan Nafion untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell*(DMFC)" ini dengan baik.

Skripsi dengan judul "Karakterisasi dan Uji Kinerja SPEEK,csMM dan Nafion untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell*(DMFC)" ini disusun untuk memenuhi salah satu persyaratan tugas akhir guna memperoleh gelar Sarjana Teknik.

. Dalam penyusunan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan pihak-pihak lain. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini kami ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Kedua orang tua kami yang telah memberi motivasi dan dukungan selama proses penyusunan proposal.
2. Bapak Dr. Ir. Tutuk Djoko Kusworo, M.Eng selaku dosen pembimbing skripsi.
3. Ibu Dr Eniya L.D. selaku dosen pembimbing skripsi.
4. Semua pihak yang telah membantu penelitian dan penyusunan skripsi ini.

Kami menyadari bahwa skripsi ini masih ada kekurangan. Oleh karena itu kritik dan saran yang membangun kami harapkan sehingga skripsi ini dapat bermanfaat bukan hanya semata untuk kami namun untuk pembaca pula.

Semarang, Januari 2010

Penyusun

ABSTRAK

Pada penelitian ini difokuskan pada karakterisasi membran untuk aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Membran yang digunakan untuk DMFC adalah dari jenis PEEK. Membran PEEK telah dimodifikasi dengan menggunakan proses sulfonasi dan charged surface modifying macromolecule (cSMM) menggunakan MDI, DEG dan HBS dalam pelarut NMP. Karakteristik membran yang diteliti yaitu morfologi membran, water uptake, sudut kontak, stabilitas thermal, permeabilitas metanol, konduktivitas proton, dan uji ke dalam DMFC. Aplikasi ke dalam DMFC dilakukan pada suhu ruangan untuk memperoleh kurva polarisasi yang menunjukkan voltase dan daya listrik pada setiap variabel. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa metode cSMM meningkatkan water uptake, stabilitas thermal, permeabilitas methanol dan konduktivitas proton. Dalam hal morfologi, modifikasi cSMM menunjukkan hasil yang memuaskan. Dalam hal uji DMFC, SPEEK tanpa modifikasi menunjukkan performa terbaik dalam stabilitas karena memiliki permeabilitas methanol yang rendah. Sebaliknya, SPEEK/cSMM (dengan modifikasi) menghasilkan voltase dan daya listrik tertinggi karena memiliki konduktivitas proton yang tinggi.

ABSTRACT

The objective of this study focuses on the characterization of membranes for direct methanol fuel cells (DMFC). The membrane for DMFC was poly(ether ether ketone) (PEEK) as polymer membrane. The PEEK membrane was modified with sulfonation and charged surface modifying macromolecule (cSMM) using MDI, DEG and HBS in NMP solvent. The characterized of membrane were done using Scanning Electron Microscopy (SEM), water uptake, contact angle, thermal stability, methanol permeability, proton conductivity and DMFC test. DMFC tests were performed at room temperature to obtain polarization curves that show voltages and power density of each variable. The results showed that the cSMM methode of the polymer increases water uptake, thermal stability, methanol permeability and proton conductivity. In terms of morphology, it was found that cSMM method can be applied for membrane modification for DMFC application.. In terms of the DMFC tests of the membranes, SPEEK without modification proved to have the best performance in stability because of its low methanol permeability. In contrast, the best performance was achieved by the SPEEK/cSMM (with modification) in highest voltage and power density because of its high proton conductivity.

DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Halaman Pengesahan	ii
Kata Pengantar	iii
Ringkasan	iv
Summary	v
Daftar Isi	vi
Daftar Gambar	vii
Daftar Tabel	viii
Bab I Pendahuluan	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Ruang Lingkup	3
Bab II Tinjauan Pustaka	
2.1 Konsep <i>Proton Exchange Membran</i>	4
2.2 Transportasi Proton pada PEM	5
2.3 Material Membran untuk DMFC	7
2.4 Material Polimer	21
2.5 Memodifikasi Permukaan Makromolekul	25
2.6 Kesimpulan	29
2.7 Memodifikasi Isi Permukaan Makromolekul	30
Bab III Metode Penelitian	
3.1 Pendahuluan	31
3.2 Alat dan Bahan yang Digunakan	33
3.3 Cara Kerja	33
3.4 Karakteristik Membran	36
3.5 Membran sebagai elektrolit DMFC	38
3.6 Pembuatan MEA	39
Bab IV Hasil dan Pembahasan	
4.1 Karakterisasi Membran SPEEK DS58, SPEEK+cSMM dan Nafion	42

4.2 Aplikasi Membran SPEEK DS 58, cSMM SPEEK dan Nafion dalam Direct Methanol Fuel Cell	48
Bab V Kesimpulan dan Saran	
5.1 Kesimpulan.....	63
5.2 Saran	63
Daftar Pustaka	
Lembar Konsultasi	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Transportasi proton melalui difusi larutan bebas.....	7
Gambar 2.2 Transportasi proton melalui mekanime Grotthus	7
Gambar 2.3 Struktur Nafion	8
Gambar 2.4 Struktur kimia poli (eter eter keton)	21
Gambar 2.5 Sulfonasi poli eter eter keton	22
Gambar 2.6 Perpindahan SMM ke permukaan membran	26
Gambar 2.7 Skema sintesis SMM	26
Gambar 3.1 Sulfonasi PEEK	34
Gambar 3.2 Skema alat dalam sintesis cSMM	34
Gambar 3.3 Skema reaksi sintesis cSMM dari MDI-DEG-HBS	35
Gambar 4.1. Hasil SEM pada perbesaran rendah (a) SPEEK; (b) SPEEK/cSMM; dan pada perbesaran tinggi (c) SPEEK; (d) SPEEK/cSMM.....	42
Gambar 4.2 Kurva Polarisasi SPEEK dengan loading katalis 1 mg ²	48
Gambar 4.3 Kurva Polarisasi SPEEK dengan loading katalis 5 mg/cm ²	49
Gambar 4.4 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK dengan loading katalis 1 mg/cm ²	50
Gambar 4.5 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK dengan loading katalis 5 mg/cm ²	50
Gambar 4.6 Kurva Polarisasi Membran SPEEK + cSMM dengan loading katalis 1 mg/cm ²	51
Gambar 4.7 Kurva Polarisasi Membran SPEEK + cSMM dengan loading katalis 5 mg/cm ²	52
Gambar 4.8 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK+cSMM dengan loading katalis 1 mg/cm ²	53
Gambar 4.9 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK+cSMM dengan loading katalis 5 mg/cm ²	53
Gambar 4.10 Kurva Polarisasi Nafion 112 dengan loading katalis 5 mg/cm ²	54
Gambar 4.11 Grafik Voltage vs Time Nafion 112 dengan loading katalis 1 mg/cm ²	55

Gambar 4.12 Grafik Voltage vs Time Nafion 112 dengan loading katalis 5 mg/cm ²	55
Gambar 4.13 Kurva Polarisasi Nafion 117 dengan loading katalis 1 mg/cm ²	56
Gambar 4.14 Kurva Polarisasi Nafion 117 dengan loading katalis 5 mg/cm ²	57
Gambar 4.15 Grafik Voltage vs Time Nafion 117 dengan loading katalis 1 mg/cm ²	58
Gambar 4.16 Grafik Voltage vs Time Nafion 117 dengan loading katalis 5 mg/cm ²	58
Gambar 4.17 Kurva Polarisasi Membran SPPEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 pada Konsentrasi Metanol 3% dan Loading Katalis 5 mg/cm ²	59
Gambar 4.18 Kurva Polarisasi Membran SPPEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 pada Konsentrasi Metanol 5% dan Loading Katalis 5 mg/cm ²	60
Gambar 4.19 Kurva Polarisasi Membran SPPEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 pada Konsentrasi Metanol 7% dan Loading Katalis 5 mg/cm ²	60

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Pengaruh modifikasi Nafion pada konduktivitas proton	11
Tabel 2.2 Polimer non terfluorinasi	16
Tabel 2.3 Sifat-sifat PEEK	22
Tabel 2.4 Pengaruh terhadap konduktivitas proton dalam modifikasi SPEEK.....	23
Tabel 4.1 Hasil Analisa Membran SPEEK DS58,SPEEK cSMM dan Nafion	44
Tabel 4.2 Hasil Analisa CA (Contact Angle) Membran SPEEK DS58 SPEEK cSMM dan Nafion	45
Tabel 4.3 Hasil Analisa Stabilitas Thermal Membran SPEEK DS58 SPEEK cSMM dan Nafion	45
Tabel 4.4 Hasil Analisa Permeabilitas Metanol Membran SPEEK DS58 SPEEK cSMM dan Nafion	46
Tabel 4.5 Hasil Analisa Konduktivitas Proton Membran SPEEK DS58 SPEEK+cSMM dan Nafion	47

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring dengan meningkatnya kebutuhan dunia akan sumber energi yang terbarukan, maka dibutuhkan sumber energi terbarukan yang sekaligus ramah lingkungan. Salah satu sumber energi menjanjikan yang dapat menjadi solusi untuk mengatasi krisis energi di masa depan adalah sel bahan bakar. Sel bahan bakar adalah sel elektrokimia yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik dari reaksi elektrokimia. Reaksi ini menghasilkan listrik, air dan panas dari reaksi bahan bakar dan oksigen tanpa adanya pembakaran sehingga sangat mengurangi adanya polusi dan timbulnya ledakan (Li dkk., 2003a).

Keuntungan utama dari sel bahan bakar adalah berpotensi untuk bekerja pada efisiensi tinggi (50-70%) dan tidak menimbulkan emisi rumah kaca. Kedua, sel bahan bakar dapat bekerja dengan baik dan tidak menimbulkan getaran saat beroperasi. Ketiga, sistem sel bahan bakar memiliki desain yang fleksibel. Terakhir, sel bahan bakar juga memiliki banyak pilihan umpan bahan bakar, dari etanol yang dapat diperbarui sampai biomassa hydrogen (Li dkk., 2003a). Sel bahan bakar dapat digunakan dalam berbagai aplikasi. Pada umumnya, ada beberapa tipe sel bahan bakar yang sedang dikembangkan untuk aplikasi yang berbeda, masing-masing menggunakan zat kimia, zat elektrolit dan suhu operasi yang berbeda. Salah satu tipe yang menjanjikan untuk aplikasi skala kecil dan transportasi adalah *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*.

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) adalah salah satu energi ramah lingkungan yang sangat menjanjikan dan sedang dikembangkan. PEMFC menjadi sumber energi alternatif untuk *stationary*, *automobile* dan *portable power*. Keuntungan utama dari PEMFC meliputi: prototipe yang terakhir dibuat memiliki efisiensi >64%, densitas energinya tinggi (bila dibandingkan dengan baterai) dan dapat bekerja dengan bahan bakar yang ramah lingkungan sehingga tidak menghasilkan polusi. Sel bahan bakar biasanya bekerja pada temperatur yang relatif rendah (30-150⁰C), tetapi dapat memberikan energi yang lebih daripada tipe sel bahan bakar yang lain (Einsla, 2005). Pada kenyataannya, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC) telah menarik banyak perhatian karena

efisiensinya yang tinggi, beroperasi dengan baik, menggunakan bahan bakar dari sumber yang dapat diperbaharui dan prosesnya ramah lingkungan.

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) adalah tipe dari PMFC yang menggunakan metanol sebagai bahan bakar. Metanol diumpankan pada anoda dan oksigen pada katoda, yang dipisahkan dengan polimer elektrolit membran. Metanol sebagai bahan bakar diumpankan pada anoda dan reaksi berlangsung dari oksidasi metanol menjadi karbon dioksida (CO_2), proton dan elektron. Elektron yang terbentuk akan berpindah keluar di mana energi listriknya dapat dimanfaatkan. Proton berpindah dari anoda ke katoda melalui polimer elektrolit membran dan berkombinasi dengan oksigen dan elektron untuk membentuk air.

Penggunaan metanol pada DMFC adalah topik yang sangat menarik saat ini. Meskipun masih banyak penghambat, DMFC tetap berkembang. Faktor yang sangat mempengaruhi adalah tingginya biaya dan densitas energi yang rendah. Biaya yang mahal dikarenakan katalisnya dan MEA membran yang harganya juga mahal. Rendahnya densitas energi disebabkan oleh minimnya energi kinetik dari elektro oksidasi metanol pada anoda. Oksidasi kinetik metanol menjadi karbon dioksida yang pelan karena pembentukan karbon monoksida sebagai hasil samping mengabsorpsi pada permukaan katalisnya, namun hal ini di luar ruang lingkup studi ini.

Kriteria utama untuk memilih *Proton Exchange Membrane* pada DMFC adalah konduktivitas protonnya tinggi namun permeabilitasnya rendah. Konduktivitas proton yang tinggi diharapkan dapat memindahkan proton secara maksimal dan memungkinkan perpindahannya dari anoda ke katoda supaya mempertinggi kinerjanya (Agoumba, 2004).

1.2 Perumusan Masalah

Usaha-usaha memodifikasi Nafion baru-baru ini sedang fokus dalam meminimalkan metanol *crossover* dalam DMFC. Salah satu perubahan untuk membuat membran Nafion adalah dengan menggunakan teknik perubahan permukaan. Strategi perubahan permukaan membran biasanya meliputi: (i) menambahkan pengubah yang *compatible*; (ii) penyerapan dari pengubah pada permukaan membran; (iii) merawat secara kimia atau fisika kimia permukaannya dengan hidrolisa atau gas plasma *treatment*; (iv) cangkok pengubah pada permukaan. Saat metode (ii) dan (iv) lebih dari satu tahap

dan penambahan tahapan-tahapannya dilakukan setelah membran utama terbentuk, di metode (i), perubahan permukaan dapat dicapai dengan menggunakan *single casting step* (Khayet dkk., 2002).

Meskipun modifikasi permukaan menggunakan teknik adsorpsi perubahan pada permukaan membran, kimia atau fisika kimia perawatan dari permukaan dengan hidrolisa atau perlakuan dengan plasma dan *grafting* pada permukaan umumnya menghasilkan beberapa peningkatan dengan menekan metanol, tidak mengharapkan hasil dan masih terjadi penambahan semua perubahan permukaan meliputi beberapa tahapan sebelum perubahan permukaan membran selesai. Meskipun teknik plasma dan permukaan fluorinasi tidak dapat dikontrol dengan mudah dan *scale-up* dari *set-up* penelitian untuk hasil yang maksimal pada reaktor bukanlah proses yang sederhana (Chan, 1994). Perlakuan dengan plasma juga membutuhkan sistem vakum, yang meningkatkan biaya dalam operasi. *Cross-linking* hanya dibutuhkan untuk menghasilkan pelarut permukaan ini digunakan dalam memodifikasi energi permukaan yang tidak biasa (Pham, 1995).

Penelitian ini fokus pada pengembangan SPEEK/cSMM menggabungkan elektrolit polimer membran untuk dua masalah yang tidak berhubungan, pengurangan metanol bersama dengan peningkatan konduktivitas proton untuk aplikasi DMFC. Modifikasi dari SPEEK bekerja sama dengan cSMMS untuk memberikan manfaat secara teknik dan ekonomi untuk mengatasi masalah ini.

1.3 Tujuan Penelitian

1. Untuk menyiapkan dan mengkarakterisasi SPEEK, cSMMs membran dan nafion
2. Untuk mengetahui kinerja SPEEK ,cSMMs membran dan nafion didalam aplikasi DMFC

1.4 Ruang Lingkup

1. Memformulasi dan mensintesa cSMMs polimer baru yang cocok untuk dicampur dengan SPEEK
2. Menyiapkan SPEEK pada berbagai macam derajat sulfonasi (DS)
3. Menyiapkan SPEEK atau campuran cSMMs
4. Menguji SPEEK atau campuran cSMMs membran pada konduktivitas proton dan permeabilitas metanol

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Konsep *Proton Exchange Membran*

Proton exchange membrane atau membran pertukaran proton adalah membran tipis atau penghalang bermuatan negatif yang bersifat permeabel terhadap kation atau proton. Karena tenaga *coulombic*-nya, anion tidak dapat melewati membran ini. Proton internal dapat bertukar tempat dengan proton lainnya yang berada di luar fasa kontak dengan membran. Membran pertukaran proton yang mengalami kontak dengan spesies ionik secara elektrostatis menarik ion positif dan menolak ion negatif. Muatan negatif yang ada pada membran mengabsorpsi ion positif (proton) tetapi menolak ion negatif (anion) yang dikenal dengan eksklusi Donnan. Anion di dalam larutan akan menarik proton kembali ke dalam larutan untuk menjaga agar muatan tetap netral. Hasilnya, proton terakumulasi di sekitar area membran-permukaan larutan sehingga meningkatkan potensial listrik dari proton tersebut yang dikenal dengan potensial Donnan. Pada membran pertukaran proton, potensial Donnan secara efektif menarik proton ke dalam membran sementara anion ke dalam larutan.

Dengan mengaplikasikan konsep yang serupa, Grubb pada tahun 1959 mengusulkan penggunaan *proton exchange membrane* (PEM) sebagai elektrolit polimer padat di dalam sel elektrokimia (Lee dkk., 2004). Fungsi PEM adalah sebagai pemisah antara katoda dan anoda.

Membran pertukaran proton yang baik yang akan digunakan dalam sel bahan bakar harus memiliki karakteristik sebagai berikut (Kerres, dkk., 1998):

- i. Memiliki konduktivitas proton yang tinggi
- ii. Pemisah untuk bahan bakar (hidrogen atau metanol) dan oksigen
- iii. Rendah tingkat pemindahan bahan bakarnya (metanol untuk DMFC)
- iv. Tinggi kekuatan mekaniknnya dan suhunya stabil
- v. Rendah atau sedang gelombang yang menyebabkan rendahnya stabilitas mekanik
- vi. Rendah elektro-osmotik terhadap aliran air
- vii. Resistensinya tinggi terhadap oksidasi, reduksi dan hidrolisis

Sangat penting pada membran pertukaran ion memiliki konduktivitas proton yang tinggi untuk menghindari kehilangan transfer proton dari anoda ke katoda (Mikhailenko dkk., 2001). Konduktivitas proton dari kebanyakan polielektrolit pada membran pertukaran proton didapatkan dari asam sulfat dengan *post*-polimerisasi sulfonasi dengan asam sulfur atau sintesis monomer sulfat (Robertson dkk., 2003).

Membran elektrolit adalah material pertukaran ion yang pada umumnya terdiri dari polimer di mana kelompok asam sulfat diperoleh melalui proses sulfonasi. Molekul asam diperoleh dari polimer yang tidak dapat keluar, sementara proton dari kelompok asam ini dapat bebas berpindah melalui membran. Kelompok sulfat yang diikat dapat menahan air yang relatif tinggi karena meningkatnya kapasitas *antifouling* dan menguntungkan membran hidrodinamik, yang juga merupakan mekanisme penting pada konduksi proton.

2.2 Transportasi Proton pada PEM

Untuk lebih mengerti mengenai transportasi proton secara mendetail, pengetahuan tentang absorpsi air melalui membran adalah sangat penting karena konduktivitas proton dari material polimer sangat tergantung pada kondisi air.

2.2.1 Tipe Air Terabsorpsi pada PEM

Gao dkk., (2003) dan Zhau dkk., (2004) melaporkan bahwa air terabsorpsi dalam membran dapat dikategorikan dalam dua kategori yang berbeda; air terikat dan air bebas. Air terikat adalah air yang terikat secara kuat pada kelompok kopolimer ion. Air ini menyatu dengan membran matriks yang tidak membeku maka tidak menunjukkan transisi suhu dengan DSC pada titik beku normal. Air ini pada prinsipnya menyebabkan turunnya T_g dari kopolimer (plastisasi).

Air bebas adalah air yang memiliki transisi termal yang sama dengan air yang dapat dibekukan pada titik beku normal; tidak terikat dengan baik pada rantai polimer. Ini diperlihatkan pada jarak membran antara kelompok asam sulfat. Kuantitas air terikat diperoleh dari pengurangan air bebas dari total massa air. Total massa air diperoleh melalui percobaan *water uptake* dimana sampel dihidrasi sampai level yang diharapkan dan setimbang pada level saat ditimbang dan kemudian dikeringkan (pada kondisi hampa 100^0 C) dan ditimbang lagi.

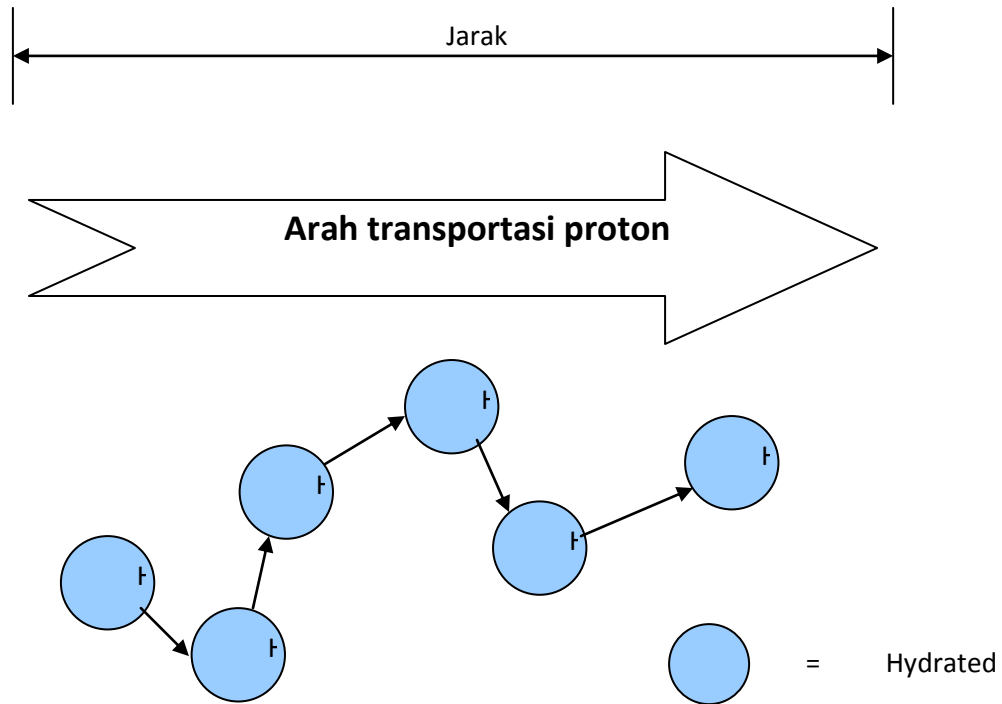
Jumlah dan sifat-sifat air yang ditunjukkan pada membran secara luas tergantung pada interaksi air dan kelompok ion sebaik sifat mekanik pada polimer.

2.2.2 Transportasi Proton pada Membran Pertukaran Proton

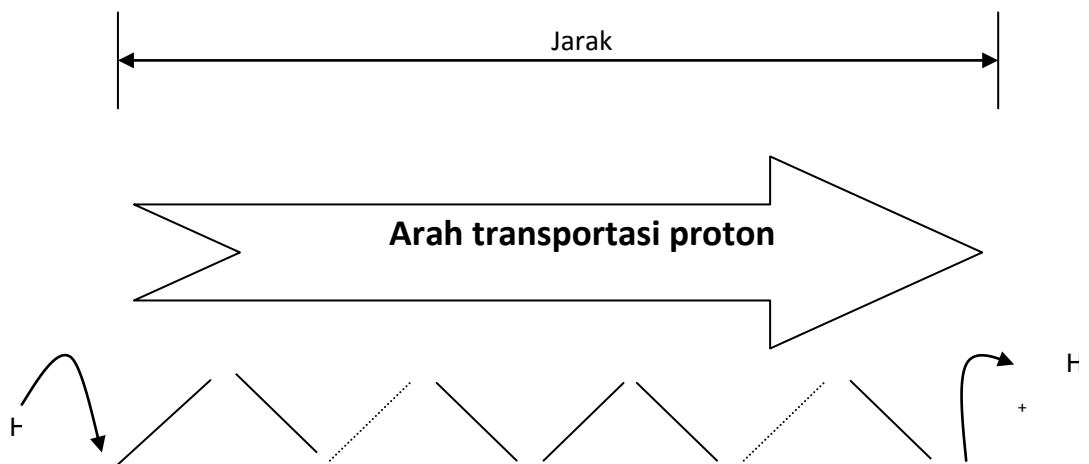
Proses perpindahan proton dalam air terjadi dalam dua proses yang berbeda. Proses pertama adalah proses difusi larutan bebas atau sering disebut mekanisme transportasi seperti tampak pada gambar 1(a), di mana proton dan air yang terhidrasi melakukan difusi melalui fasa cair. Mekanisme ini melibatkan air bebas di mana proton berpindah melalui jalan yang berhubungan.

Proses yang kedua adalah loncatan proton di mana proton berpindah dengan urutan langkah yang melibatkan formasi dan pemutusan ikatan hidrogen pada molekul air. Proses ini dikenal dengan mekanisme Grotthuss (Gambar 1(b)). Loncatan proton dari H_3O^+ ke molekul H_2O yang berdekatan menyebabkan terlepasnya salah satu proton yang akan digunakan untuk membentuk ikatan hidrogen dengan proton yang berdekatan. Maka, proton akan meloncat dari satu molekul air ke molekul yang lainnya. Langkah loncatan proton ini akan mengakibatkan perpindahan proton melalui molekul air menjadi sangat efektif. Difusi proton melalui membran terhidrasi dapat melibatkan air bebas dan air terikat sekaligus. Bagaimana pun, difusi melalui air bebas akan berjalan lebih lambat dibandingkan melalui air terikat. Di sisi lain, loncatan proton pada mekanisme Grotthuss dapat berlangsung pada air bebas dan air terikat juga.

Secara keseluruhan, perpindahan air dan proton meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan air. Meningkatnya pergerakan proton akan menyebabkan meningkatnya konduktivitas, ini merupakan hal yang penting dalam operasi *direct methanol fuel cell* (DMFC) dimana tingginya perpindahan elektro osmotik pada air dalam membran akan memperbesar perpindahan metanol. Hal ini memotivasi kita untuk lebih mengerti mengenai pengikatan air pada membran sel bahan bakar.



Gambar 2.1 Transportasi proton melalui difusi larutan bebas



Gambar 2.2 Transportasi proton melalui Mekanisme Grotthus

2.3 Material Membran untuk DMFC

2.3.1 Membran Pertukaran Proton Komersial

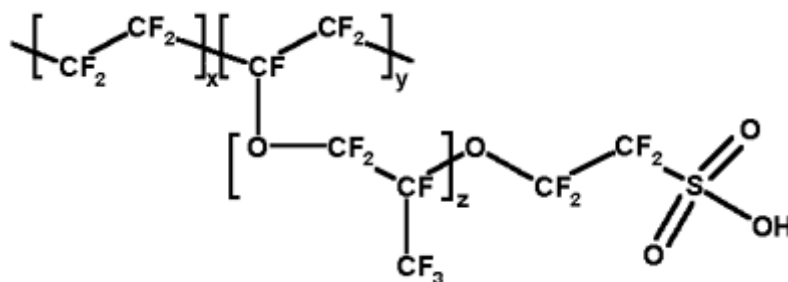
Pada operasi DMFC, PEM memiliki tiga peran utama, yaitu:

- i. Sebagai konduktor ion antara anoda dan katoda
- ii. Sebagai pemisah antara bahan bakar (metanol) dan oksidan (oksigen atau air)

- iii. Sebagai insulator antara katoda dan anoda sehingga elektron terkonduksi melalui sebuah sirkuit elektronik tetapi tidak melalui membran.

Sejumlah membran pertukaran proton telah diselidiki menggunakan DMFC. Dalam teknologi sel bahan bakar, diutamakan penggunaan membran *perflorosulfonic acid* (PFSA) sebagai elektrolit. Membran PFSA dibuat dari rantai karbon fluor dengan rantai perfluorosida yang mengandung kelompok sulfonat. Secara komersial, ionomer jenis ini yang tersedia di pasar yaitu membran Nafion (Du Pont), membran Dow (Dow Chemical Company, USA) dan Flemion (Asahi Glass Co, Japan).

Salah satu polimer yang paling terkenal adalah Nafion dari Dupont. Nafion adalah pilihan membran yang dapat digunakan untuk sel bahan bakar dan dapat dipakai sebagai suatu standar dalam industr. Nafion adalah hidrokarbon ter-perfluorinasi yang dideskripsikan sebagai ionomer dari Teflon [poly(tetrafluoroethylene)] non polar dengan kelompok asam sulfonat polar di akhir rantainya. Adanya zat polar dan non polar tersebut akan menyebabkan segregasi fasa dan perpindahan masa yang diinginkan. Mengenai nomenklatur, seri Nafion 11x adalah membran yang memiliki 1100 berat ekuivalen dan tebal x mils. Untuk mensintesis Nafion, tetrafluoroetilen direaksikan dengan SO_3 untuk membentuk sulfon siklik. Gambar 2.2 menunjukkan struktur kimia Nafion. Dapat dilihat bahwa Nafion terdiri dari polytetrafluoroetilen (PTFE) pada rantai utama yang menyebabkannya memiliki ketahanan kimia yang tinggi. Rantai cabangnya terdiri dari perfluorinated vinyl polieter yang ditangkap oleh rantai PTFE melalui suatu eter oksigen. Rantai cabang kehilangan gugus asam sulfonat, $-\text{SO}_3\text{H}$, yang memberi Nafion kemampuan pertukaran proton.



Gambar 2.3 Struktur Nafion

Nafion, memiliki konduktivitas proton yang tinggi (0.1 S/cm at 25°C , fully hydrated), stabilitas termal yang tinggi (280°), stabilitas oksidatif yang sangat baik dengan metode test akselerasi (kurang dari $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ konstanta tingkat degradasi pada 68°C dalam reagen

Fenton (3% hydrogen peroksida dengan 4 ppm besi), dan kekuatan mekanik yang baik (maksimum kekuatan tensile dari *wet* Nafion-112 adalah 19.1 MPa). Dapat diketahui bahwa untuk dapat mengoperasikan Nafion sebagai konduktor proton yang baik, terlebih dahulu harus dilakukan hidrasi. Hidrasi Nafion sangat dipengaruhi oleh suhu operasi, sebaik humidifikasi dari gas masuk. Untuk keperluan hidrasi ini, di antara banyak faktor, kondisi operasi yang optimum adalah 80°C dan *relative humidity* (RH) 100%.

Walaupun telah terbukti bahwa Nafion mempunyai konduktivitas proton yang tinggi dan stabilitas kimia yang baik, nafion masih memiliki beberapa kelemahan. Selain dari harganya yang mahal (sekitar \$700/m²) yang sangat mahal jika digunakan di industri, membran Nafion tidak memberikan performa yang baik pada DMFC karena permeabilitas metanolnya tinggi. Menurut hasil penelitian, hampir 40% umpan metanol terbuang selama operasi DMFC menggunakan Nafion karena metanol mampu melewati membran. Berbagai usaha dibuat untuk mengembangkan membran dengan permeabilitas metanol rendah dan konduktivitas proton yang tinggi. Untuk menurunkan permeabilitas metanol, para peneliti berusaha untuk memodifikasi Nafion melalui penambahan (pencampuran) material penahan metanol atau pengembangan alternatif polimer yang baru. Bagian selanjutnya akan menjelaskan mengenai beberapa modifikasi Nafion dan pengembangan polimer yang baru.

2.3.2 Modifikasi Nafion : Penambahan Material Anorganik

Beberapa usaha telah dilakukan untuk meningkatkan performa Nafion dan memastikan retensi air pada temperatur tinggi. Usaha awal dilakukan dengan menambahkan material anorganik pada membran Nafion. Penambahan material anorganik dipercaya dapat meningkatkan konduktivitas proton dan mengurangi permeabilitas metanol karena sifat bawaan membran yang diharapkan untuk meningkatkan konsentrasi *rigid backscattering* and *tortuous pathways* sehingga molekul yang masuk selama permeasi meningkat karena adanya partikel anorganik.

Modifikasi Nafion melalui penambahan silika biasanya dilakukan untuk meningkatkan performa membran pada aplikasi DMFC. Hal ini dikarenakan silika adalah oksida higroskopis dan kehadirannya di dalam membran komposit dapat meningkatkan retensi air pada temperatur tinggi sehingga memperluas jangkauan operasi Nafion (*humidity* rendah dan suhu operasi tinggi). Penelitian yang dilakukan Antoucci dkk menunjukkan bahwa dengan

penambahan silika pada Nafion, retensi air pada membran akan meningkat sehingga memungkinkan *fuel cell* beroperasi sampai 130⁰C.

Watanabe dkk., (1994) juga menjelaskan bahwa *water uptake* membran yang mengandung oksida lebih tinggi dibandingkan Nafion biasa. Membran Nafion-silika dibuat berdasarkan beberapa metode dengan campuran casting seperti bubuk silika, diphenilsilika (DPS), reaksi so-gel dengan tetraethylorthosilicate (TEOS) diikuti oleh casting larutan dari larutan Nafion, phosphotungstic acid (PWA)-dope komposit silica/ Nafion/ PWA dan oksida silika.

Membran komposit Nafion dibuat dengan menambahkan partikel nano anorganik seperti komponen pembawa metanol (sebagai contoh oksida silikon, oksida titanium atau campuran oksida silikon-titanium). Salah satu kelemahan dari cara ini yaitu turunnya konduktivitas karena penambahan nonkonduktif oksida.

Peningkatan konduktivitas Nafion secara signifikan pada peningkatan suhu diperoleh dengan penambahan ionomer ter-perfluorinasi dalam matriks Nafion dan dengan menambahkan *hetero poly-acid* seperti *phosphotungstic acid* dan *phosphomolybdenic acid* pada Nafion.

Tazi dan Savodogo (2001) juga menambahkan silicatungstic acid (SiWA) dan thiophene (TH) pada membran Nafion 117 dan terbukti dapat meningkatkan konduktivitas ionik dan mencapai densitas kekuatan yang tinggi. *Water uptake* pada Nafion ditambah dengan SiWA 60% dan dengan SA dan TH masing-masing 40% yang digabungkan dengan Nafion 117 27%. Malhotra dkk (1997) mencampurkan membran Nafion dengan larutan *phosphotungstic acid* (PTA) dalam asam asetat atau dalam larutan garam yang telah dicairkan di mana menghasilkan membran yang dapat beroperasi sampai 110-120⁰C. Tabel 2.1 menjelaskan pengaruh-pengaruh pada konduktivitas proton selama modifikasi membran Nafion.

Sebagai tambahan, Zirconium phosphate (ZrP) juga merupakan zat aditif yang menjanjikan pada membran Nafion karena penambahan ion H⁺ dari fosfat akan mengikat kristal air. ZrP memodifikasi kandungan air pada membran Nafion dan selanjutnya dibandingkan dengan membran yang tidak diberi *treatment* serupa dan ternyata mampu menurunkan permeabilitas metanolnya. Beberapa penelitian mengenai komposit Nafion yang lain dituliskan dalam tabel berikut ini.

Tabel 2.1 Pengaruh modifikasi Nafion pada konduktivitas proton

Kombinasi	Efek pada konduktivitas proton	Referensi
Nafion/ α -ZrP	Konduktivitas mirip dengan Nafion, meningkatkan MEA dan <i>crossover</i> bahan bakar.	Yang, dkk., 2001; Nunes, dkk., 2002
Nafion/silica	Konduktivitas mirip dengan Nafion, meningkatkan <i>crossover</i> bahan bakar	Mauritz, 1998
Nafion/HPA	Peningkatan konduktivitas proton.	Zaidi, dkk., 2000
Nafion/mordenite	Kenaikan konduktivitas yang tinggi hanya pada temperatur yang tinggi.	Kwak, dkk., 2003
Nafion/imidazole	Menghasilkan konduktivitas yang baik walaupun meracuni katalis Pt.	Kreuer, 1997 Glipta, dkk., 1997

Literatur di atas menunjukkan adanya beberapa zat anorganik yang dapat digabungkan dengan Nafion sehingga dapat meningkatkan sifat hidrofiliknya dan untuk mendapatkan konduktivitas proton yang lebih tinggi. Walaupun tujuan ini dapat dicapai, secara umum, permeabilitas metanol akan naik dengan meningkatnya water uptake. Maka, beberapa penelitian dilakukan pada Nafion untuk aplikasi DMFC dan salah satu metodenya yaitu dengan teknik modifikasi permukaan.

2.3.3 Modifikasi Permukaan

Ada beberapa cara untuk memodifikasi permukaan membran yang dapat dilakukan pada skala laboratorium. Hampir semua usaha modifikasi permukaan membran dilakukan untuk membuat permukaannya menjadi lebih hidrofobik atau hidrofilik. Beberapa cara

modifikasi permukaan membran yang umum dilakukan adalah: (i) penambahan modifier yang dapat disubstitusi ke dalam larutan casting; (ii) adsorpsi modifier pada permukaan membran; (iii) perlakuan kimia atau kimia-fisika pada permukaan melalui hidrolisis atau gas plasma; (iv) menambahkan modifier pada permukaan. Metode (ii) dan (iv) mengembangkan lebih dari satu langkah dan langkah tambahan dilakukan setelah membran utama berhasil dibuat, pada metode (i) modifikasi permukaan dicapai menggunakan satu langkah casting. Metode (ii) sampai (iv) akan dibicarakan lebih lanjut sebagai berikut sedangkan metode (i) akan dibicarakan pada sub bab berikutnya.

Dalam usaha membuat permukaan membran lebih hidofilik dilakukan dengan adsorpsi modifier, Brink dkk., (1993) mengadsorpsi dua polimer terlarut, metilselulosa dan polivinilmetileter untuk beberapa MF dan UF membran polikarbonat dan polisulfon. Mereka mengamati *solute* protein yang lebih rendah jumlahnya pada membran UF. Bagaimana pun, teknik pre-adsorpsi ini tidak dapat mengurangi adsorpsi protein pada membran MF dan UF dengan pori-pori membran yang lebih luas dari 30nm karena polimer teradsorpsi tidak dapat menghalangi pembukaan pori-pori.

Combe dkk., (1999) mempelajari efek dari modifikasi permukaan (modifikasi pori, sifat hidrofobik, muatan dan porositas) dari membran asetat selulosa pada adsorpsi *humic acid*. Modifikasi permukaan diperoleh dengan beberapa metode. Pendinginan logam dikonduksikan untuk memodifikasi porositas dan ukuran pori. Hidrolisis dan oksidasi dilakukan untuk memodifikasi sifat hidofilik-hidrofobik alami dan mengontakkan membran dengan larutan vinil asetat/*acrylic acid* kopolimer untuk memperoleh muatan permukaan. Mereka menemukan bahwa pendinginan logam memberikan efek besar pada permeabilitas membran sementara hidrolisis meningkatkan porositas membran, meningkatkan sifat hidofilik tetapi menurunkan muatan membran. Oksidasi memiliki sedikit efek pada porositas, tetapi secara signifikan meningkatkan sifat hidofilik dan muatan negatif membran.

Nystrom dan Jarvinen (1991) mempelajari iradiasi UV dari polisulfon membran UF pada larutan cair dengan spesi yang mampu meningkatkan sifat hidofilik, misalnya dextran. Mereka mengamati kenaikan flux air (PWP) sampai empat kali dan dibandingkan dengan membran yang tidak dimodifikasi. Bagaimanapun, setelah satu jam, pengurangan fluks untuk membran iradiasi UV sangat mirip dengan membran tanpa modifikasi.

Lindau dan Jonsson (1999) mempresentasikan contoh dari modifikasi membran yang gagal. Mereka berusaha untuk memodifikasi membran PVDF dengan menambahkan polimer selulosa ke permukaan membran dan mencampurkan kopolimer hidofilik dengan poliamida

(PA) pada larutan casting. Modifikasi permukaan membran PVDF tidak menghasilkan pengurangan *fouling*. Pada membran modifikasi poliamida, mereka mengamati pengurangan fluks, tetapi bagaimanapun ketika dicuci dengan air suling, mereka tidak dapat mengembalikannya ke fluks awal.

Wayhal dan Fisher (2002) menggunakan perlakuan plasma untuk memodifikasi permukaan membran PES. Modifikasi dicapai dengan perlakuan plasma argon diikuti penambahan *polyacrylic acid* pada fase uap. Mereka membiarkannya selama 120 detik, permukaan membran PES menjadi hidrofilik sempurna karena tetesan air yang digunakan pada pengukuran sudut kontak tiba-tiba menghilang.

Dari literatur di atas, ada beberapa teknik modifikasi permukaan yang digunakan dalam modifikasi permukaan polimer untuk beberapa tujuan yang berbeda.

2.3.3.1 Modifikasi Nafion: Modifikasi Permukaan

Diskusi mengenai modifikasi permukaan saat ini berkaitan dengan Nafion. Usaha modifikasi pada Nafion akhir-akhir ini difokuskan pada minimalisasi *crossover* metanol yang merupakan masalah serius dalam sistem DMFC. Salah satu modifikasi yang dilakukan pada membran Nafion adalah menggunakan teknik modifikasi permukaan termasuk deposisi plasma, metode Palladium *sputtering*, *polymer coating* dan metode *grafting*.

Yoon dkk., (2002) menggunakan Palladium (Pd) untuk memodifikasi membran Nafion dengan cara melapisi mereka dengan film Pd yang memiliki ketebalan berbeda-beda, menggunakan metode *sputtering*. Hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukkan bahwa 10 dan 30 nm film Pd cukup rapat dan tampak baik menempel pada membran. Bagaimanapun, beberapa patahan tampak pada permukaan 100 nm film Pd. Patahan ini diperkirakan disebabkan oleh perbedaan koefisien ekspansi antara membran Nafion dan film Pd yang terjadi saat membrane diimmersikan ke dalam air. Membran Nafion akan melebar lebih luas dibandingkan film Pd sehingga menimbulkan patahan pada film Pd. Maka, prosedur *sputtering* untuk membran dengan tebal lebih dari 100 nm harus diperbaiki. Dari percobaan ini diperoleh data bahwa konduktivitas proton dan *crossover* metanol hampir sama dengan modifikasi permukaan pada komposit membran nafion silikon oksida. Adanya film Pd tidak hanya mengurangi *crossover* metanol tetapi juga mengurangi konduktivitas membran.

Ma dkk., (2003) melaporkan bahwa penambahan perak (Ag) ke dalam Palladium (Pd) meningkatkan konduktivitas proton pada film Pd, dalam hal ini film Pd-Ag memiliki

konduktivitas proton yang lebih tinggi dibandingkan film Pd murni. Dengan menggunakan metode *sputtering* yang sama, campuran lapisan film Pt/Pd-Ag/Pt ditempelkan pada permukaan membran Nafion. Keberadaan Pt pada permukaan membran seolah sebagai jembatan untuk transfer proton dari campuran film Pd-Ag ke membran Nafion karena perbedaan mekanisme dalam perpindahan proton antara campuran Pd-Ag dan membran Nafion.

Pada membran Nafion, proton dihubungkan dengan air untuk mendifusi pada konsentrasi yang berbeda sementara hanya proton yang mampu berdifusi melewati campuran film Pd-Ag. Maka pada permukaan Nafion dan lapisan Pd=Ag, perubahan mekanisme proton terjadi dari air yang dihubungkan dengan proton ke proton murni dan adanya platinum mampu mengkatalis perpindahan ini antara dua bentuk proton yang berbeda. Meskipun hal ini bukan patahan-bebas film, tetapi hal ini membuktikan bahwa membrane modifikasi lebih efektif dalam mengurangi *crossover* metanol dan memberikan performa yang lebih baik daripada membran tanpa modifikasi bila test dilakukan pada DMFC *single cell*.

Choi dkk., (2001) mengkombinasikan modifikasi plasma pada permukaan membran dan teknik *sputtering* Pd dalam usaha mengurangi masalah *crossover* metanol. Tiga tipe membran termodifikasi, membran *plasma-etched*, membran *Pd-sputtered* dan kombinasi membran plasma *etched* dan *Pd-sputtering* yang dibuat dan permeabilitasnya diukur dalam suatu sel difusi bersama dengan membran Nafion yang tidak dimodifikasi. Sel terdiri dari dua bagian, satu bagian diisi dengan larutan metanol dan 1-butanol dalam air terionisasi dan bagian yang lain diisi dengan 1-butanol dalam air terionisasi. Semua membran termodifikasi efektif mengurangi permeabilitas metanol. Permeabilitas metanol pada membran *Pd-sputtered* lebih rendah dibandingkan pada membran *plasma-etched* sedangkan membran modifikasi yang merupakan gabungan antara keduanya menunjukkan permeabilitas proton yang paling rendah. Untuk konduktivitas proton, performa terbaik ditunjukkan oleh membran *Pd-sputtered*, diikuti membran plasma *etched*, kemudian modifikasi membran Nafion tanpa modifikasi dan yang terendah adalah kombinasi dari plasma *etched* dan *Pd-sputtering*. Observasi ini menunjukkan hasil yang berbeda dengan Yoon dkk yang mendapatkan hasil penelitian bahwa konduktivitas proton pada membran modifikasi semakin turun bila dibandingkan dengan membran tanpa modifikasi padahal mereka menggunakan teknik modifikasi yang sama.

Smith dkk., (2003) mensintesis lapisan tipis polipirrole di samping nano pori dari membran Nafion yang telah ada. Polimer tidak selalu dibuat dalam bentuk yang seragam dan

dua kelompok polipirrole yang berbeda pun mulai muncul. Hasilnya, membran tanpa modifikasi memiliki permeabilitas yang paling tinggi sementara membran dengan polipirrole memiliki permeabilitas yang paling rendah.

Modifikasi permukaan yang lainnya dengan metode layer yaitu tiga lapisan membran diuji menggunakan DMFC, di mana campuran Nafion-poli(vinilidene fluoride) (PVDF) diletakkan di antara dua lapisan Nafion. Struktur trilayer dipersiapkan dengan menyemprotkan 5% larutan Nafion pada kedua sisi film Nafion-PVDF. Konduktivitas proton dan permeabilitas metanol dikontrol dengan komposisi dan ketebalan lapisan Nafion-PVDF. Performa DMFC untuk sistem trilayer, Nafion-PVDF (55wt% PVDF) dengan ketebalan 10 μm dan lapisan luar Nafion dengan ketebalan 20 μm lebih baik dibandingkan Nafion 112 (ketebalan 54 μm), sementara *crossover* metanol dapat diturunkan sebesar 64% jika dibandingkan dengan Nafion 112, walaupun jika dibandingkan dengan Nafion 117 tidak ada pengurangan *crossover* metanol.

Shao dkk., (2002) melapiskan film *polivinil alcohol* (PVA) pada permukaan membran Nafion untuk memproduksi membran komposit Nafion/PVA dengan mengimersikan membran Nafion pada larutan casting PVA. Selanjutnya dilakukan *crosslinking* dan perlakuan sulfonasi pada membran komposit untuk meningkatkan kekuatan mekanik dan konduktivitas proton dari lapisan casting. Hasil terbaik yaitu membran modifikasi dengan rasio 50:50 yang menghasilkan permeabilitas metanol paling rendah.

Beberapa membran polimer terfluorinasi juga telah dikembangkan misalnya polimer aromatik terfluorinasi seperti Trifluorostyrene (TFS), Polytetrafluoroethylene (PTFE), Poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) (ETFE) dan poly(vinylidene fluoride) (PVDF). ETFE juga telah dikembangkan menggunakan modifikasi permukaan, terutama menggunakan metode *grafting*. Shen dkk (2005) menghubungkan membran ETFE dengan polystyrene sulfonic acid (PSSA) sebagai kelompok konduktor proton. Dengan mengubah derajat grafting dan ketebalan membran, Membran ETFE termodifikasi dapat menjadi alternatif yang menarik mengingat mahalnya membran Nafion dalam aplikasi DMFC.

Penelitian lainnya mengenai polimer terfluorinasi dilakukan oleh Nasef dkk (2005). Mereka mengisi pori-pori lapisan PVDF dengan PSSA menggunakan radiasi-grafting. Hasilnya adalah konduktivitas proton pada membran meningkat dengan meningkatnya persentase *grafting* dan menjadi berlebihan saat membrane Nafion 117 memiliki persentase grafting 46%. Permeabilitas metanol 40 dan 46% membran *pore filled* lebih rendah dibandingkan Nafion 117 dengan permeabilitas metanol 53 dan 71% *pore filled*. Hasil ini

mengindikasikan bahwa membran PVDF juga merupakan material yang potensial sebagai membran elektrolit pada DMFC, di samping TFS, PTFE dan EFTE.

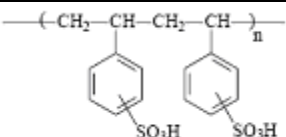
Meskipun modifikasi permukaan menggunakan teknik adsorpsi modifier pada permukaan membran, perlakuan lanjutan kimia atau kimia-fisik pada permukaan melalui hidrolisis atau perlakuan dengan gas plasma dan *grafting* atau *crosslinking modifier* pada permukaan pada umumnya menghasilkan beberapa perkembangan berupa penurunan permeabilitas metanol, hasil yang tidak diharapkan masih seringkali muncul. Semua modifikasi permukaan tadi membutuhkan beberapa langkah terlebih dahulu sebelum permukaan membran seluruhnya dapat dimodifikasi. Lebih jauh lagi, teknik plasma dan fluorinasi permukaan tidak dapat dikontrol dengan mudah dan upaya *scale up* dari skala laboratorium ke industri bukanlah proses yang sederhana.

Perlakuan dengan plasma juga mensyaratkan adanya sistem vakum yang akan meningkatkan biaya operasi. *Cross linking* hanya dapat digunakan untuk memproduksi permukaan solven yang resisten; dalam bidang energi, teknik ini tidak biasa digunakan. Pelapisan kimia dan *rafting* juga mengharuskan kondisi spesifik yang membatasi penggunaannya. (Pham, 1995)

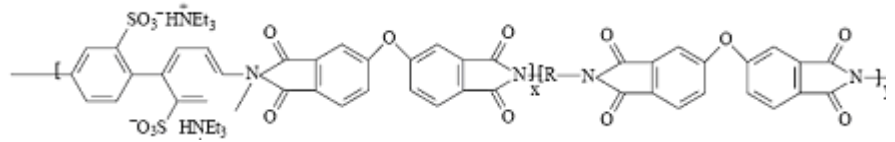
2.3.4 Pengembangan Material Alternatif PEM

Untuk mengatasi masalah yang dihadapi membran terfluorinasi, beberapa peneliti menggunakan material yang lebih murah daripada Nafion dan akibatnya kurangnya ketahanan material dan sifat-sifat mekanis harus diterima mengingat biaya merupakan faktor yang sangat penting dalam industri. Penggunaan polimer hidrokarbon, meskipun sebelumnya terhalang oleh rendahnya stabilitas termal dan stabilitas kimia, menarik para peneliti di seluruh dunia. Table 2.2 berisi tentang beberapa polimer non-terfluorinasi yang saat ini sedang dipelajari untuk digunakan sebagai membran pertukaran proton.

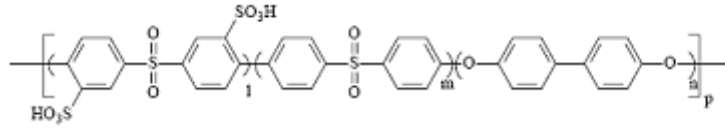
Tabel 2.2 Polimer non-terfluoronasi (Ameduri and Souzy, 2005)

Polimer	Struktur
Sulfonated polystyrenes	 <p>The diagram shows a polymer chain segment: $-(CH_2-CH-CH_2-CH)_n-$. The two CH units are part of styrene rings. Each ring has a sulfonic acid group (SO_3H) attached to it.</p>

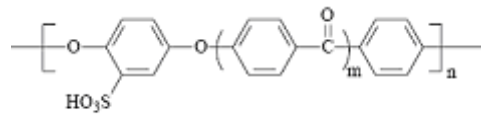
Sulfonated polyimides



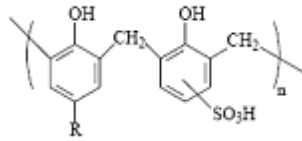
Sulfonated poly(aryl ether sulfones)



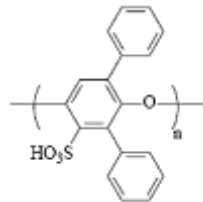
Sulfonated poly(aryl ether ketones),
SPEEK



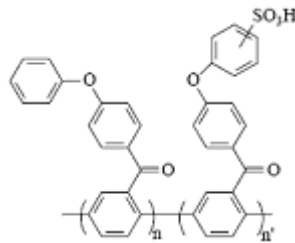
Sulfonated phenol formol resins



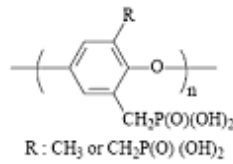
Sulfonated poly(phenylene oxide)



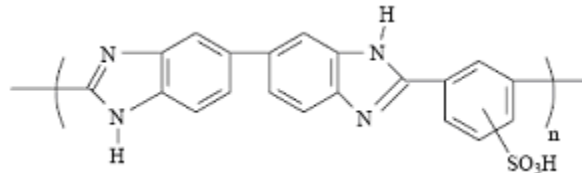
Sulfonated poly(p-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)



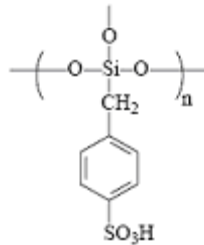
Phosphonic
poly
(phenylene
oxide)



Sulfonated
poly(benzimidazole
)



Sulfonated
silicates



Polimer hidrokarbon mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan membran perfluorinasi yaitu harganya lebih murah, tersedia untuk komersial dan strukturnya memungkinkan untuk meningkatkan water uptake. Pada suhu yang lebih tinggi, hidrokarbon aromatik dihubungkan langsung dengan rantai utama polimer hidrokarbon atau polimer dimodifikasi dengan kelompok *bulky* sehingga dapat digunakan untuk konduksi proton. Cincin aromatik memungkinkan untuk elektrofil sebaik penggantian nukleofilik.

Saat ini, membran polimide tersulfonasi diuji sebagai membran pada DMFC. Woo dkk., (2003) mensintesis polimida tersulfonasi dengan mereaksikan diamin tersulfonasi sebagai komonomer. Polimida dipilih karena memiliki stabilitas termal dan kekuatan mekanik yang tinggi. Walau demikian, dapat dilihat bahwa senyawa ini memiliki batas paling rendah dalam konduktivitas proton (0.041 S/cm) yang sekitar setengah dari Nafion 117. Untuk beberapa membran, tingkat sulfonasinya tinggi (63mol %), tetapi *water uptakenya* rendah (16wt%). Sebagai tambahan, perlu diperhatikan mengenai stabilitas dari polimida tersulfonasi.

Polystyrene sulfonic acid (PSSA) dapat disintesis menggunakan proses sulfonasi. Caretta dkk., (2002) menyebutkan bahwa membran dibuat dari polistirena tersulfonasi

memperlihatkan konduktivitas proton yang sama dengan membran Nafion dan permeabilitas PSSA lebih kecil, kurang lebih dua kali lebih kecil dari membran Nafion.

Yang dan Manthiram (2003) mempelajari sulfonasi membran poli eter eter keton untuk digunakan dalam DMFC. Dilaporkan bahwa membran dengan derajat sulfonasi 50% memperlihatkan performa yang baik saat diuji dengan DMFC bila dibandingkan dengan Nafion 115 pada suhu 65⁰C, di mana *crossover* metanol dua kali lebih rendah dibandingkan membran Nafion. Sulfonated poly (ether keton) (SPEK), Sulfonated poly(ether ketone) (SPEK), sulfonated poly(ether ketone ketone) (SPEKK) dan sulfonated poly(ether ether ketone ketone) (SPEEKK) berasal dari satu kelompok yang sama dengan SPEEK, maka karakteristiknya pun hampir sama.

Sulfonasi poly(ether ether ketone) (SPEEK) mirip dengan teknik sulfonasi pada PSSA menggunakan agen sulfonasi misalnya asam sulfur dengan konsentrasi tinggi. Derajat sulfonasi SPEEK dapat dikontrol dengan beberapa variasi waktu dan suhu reaksi. Penelitian Lee dkk (2004) menunjukkan bahwa konduktivitas proton pada membran SPEEK tergantung pada derajat sulfonasi dimana konduktivitas proton akan naik seiring dengan derajat sulfonasi. Peningkatan derajat sulfonasi akan meningkatkan sifat hidrofiliknya dan menyerap semakin banyak air, sehingga memberikan kesempatan pada air untuk menjadi media perpindahan proton. Pengukuran pembentukan metanol diindikasikan dengan meningkatnya kecepatannya dengan naiknya derajat sulfonasi tetapi lebih rendah dibandingkan dengan membran Nafion. Hal ini dikarenakan perbedaan mikrostruktur di dalamnya.

Libby dkk., (2003) menunjukkan bahwa poly vinil alcohol (PVA) dapat dengan mudah dibentuk menjadi membran dan permeabilitasnya dapat ditingkatkan dengan pemanasan. PVA juga merupakan penghalang yang baik bagi metanol dan permeabilitas metanol akan turun dengan meningkatnya konsentrasi metanol (hal ini berkebalikan dengan Nafion). Maka, pada metanol dengan konsentrasi tinggi, PVA menjadi penghalang metanol yang lebih baik dibandingkan Nafion. PVA juga memiliki konduktivitas yang tinggi sekitar 10-2 cm/s. Namun, literatur mengenai penggunaan PVA pada DMFC memang agak sulit untuk ditemukan.

Kim dkk., (2004) mengamati bahwa membran *sulfonated poly (arylene ether sulfone)* mempunyai selektivitas yang tinggi (contoh: konduktivitas proton dan permeabilitas metanol) dibandingkan Nafion karena memiliki permeabilitas metanol yang lebih rendah dan konduktivitas proton yang relative tinggi (0.07 - 0.1 S/cm) untuk polimer dengan 40% sulfonasi. Polimer ini menjadi rapuh dalam keadaan kering dan sulit untuk ditangani.

Dua tipe kelompok polyphosphazene (PPh) yaitu PPh tersulfonasi dan terphosponasi telah dikembangkan untuk aplikasi DMFC. Ahou dkk., (2003) melaporkan bahwa *crossover* metanol pada membran tersulfonasi sekitar delapan kali lebih rendah dibandingkan Nafion 117 pada suhu ruang walaupun sama saat suhunya dinaikkan 120°C . Permeabilitas dari PPh terphosponasi sekitar 40 kali lebih rendah dibandingkan Nafion 117 pada suhu ruang dan menjadi 9 kali lebih rendah pada suhu 120°C . Hal ini merupakan perkembangan yang signifikan untuk mengetahui sifat-sifat Nafion 117. Meskipun konduktivitas kedua membran PPh tersebut lebih rendah dibandingkan membran Nafion 117, membran ini masih diuji untuk aplikasi DMFC karena selektivitas kedua membran tersebut (pada suhu $< 85^{\circ}\text{C}$) dan PPh terphosponasi (pada suhu $22\text{-}125^{\circ}\text{C}$) lebih tinggi dibandingkan Nafion 117.

Polybenzimidazole (PBI) adalah suatu termoplastik tanpa bentuk dengan suhu transisi gelas yang tinggi (T_g) yaitu sekitar $425\text{-}436^{\circ}\text{C}$ dan menunjukkan kestabilan termal, kimia dan mekanis yang sangat baik. Lebih jauh lagi, PBI menunjukkan konduktivitas proton yang baik bahkan dalam humiditi yang rendah. PBI telah ditambahkan beberapa asam untuk meningkatkan konduktivitasnya seperti asam sulfur dan asam fosfat. Kedua asam ini menjadi donor dan aseptor pada perpindahan proton dan mengikuti perpindahan proton ke rantai non ionik. PBI juga menunjukkan permeabilitas metanol yang rendah.

Penggunaan asam phosphor yang ditambahkan pada membran polibenzimidazole untuk penggunaannya pada DMFC dan membran pertukaran proton sel bahan bakar hidrogen/udara. Membran didesain untuk beroperasi pada suhu tinggi (150°C). Penurunan permeabilitas metanol dengan konduktivitas ionik yang tinggi diamati pada sebuah sel yang beroperasi pada suhu 150°C . Kelemahan utama dari membran ini adalah proton yang bersama dengan asam tidak secara kimiawi membentuk ikatan dengan polimer. Kontak dengan umpan metanol cair akan melepaskan asam dari membran sehingga mengurangi konduktivitas protonnya. Maka, hanya uap metanol yang dapat diumpankan pada membran ini.

Membran aromatik polisulfon (PSf) cukup menarik untuk aplikasi sel bahan bakar karena stabilitas termalnya yang baik dan sifat-sifat mekanisnya. Namun penelitian mengenai performa membran ini pada aplikasi DMFC masih sangat terbatas. Fu dan Manthiram (2005) melaporkan bahwa pengukuran konduktivitas proton pada PSf tersulfonasi meningkat dengan meningkatnya suhu dari $65\text{-}80^{\circ}\text{C}$, yang mirip dengan Nafion. Namun harga konduktivitas protonnya lebih rendah. *Crossover* metanol hanya $1/3$ dari yang ditemukan pada Nafion 115, jika dibandingkan pada ketebalan yang sama. Walaupun membran SPf memiliki konduktivitas

proton yang lebih rendah, biaya produksi yang lebih murah dan *crossover* metanol menjanjikannya menjadi membran alternatif untuk DMFC.

Sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) (SPPEK) ditemukan sebagai salah satu jenis membran pertukaran proton yang baru untuk DMFC karena performanya yang baik dalam hal ketahanan kimia dan oksidatif, kekuatan mekanis dan stabilitas termal. Tian dkk., (2005) melaporkan bahwa SPPEK dibuat dari polimerisasi dari monomer yang belum tersulfonasi yang memiliki performa yang lebih baik daripada yang sudah mengalami sulfonasi. Sayangnya, polimerisasi sulit mengontrol derajat dan lokasi sulfonasi.

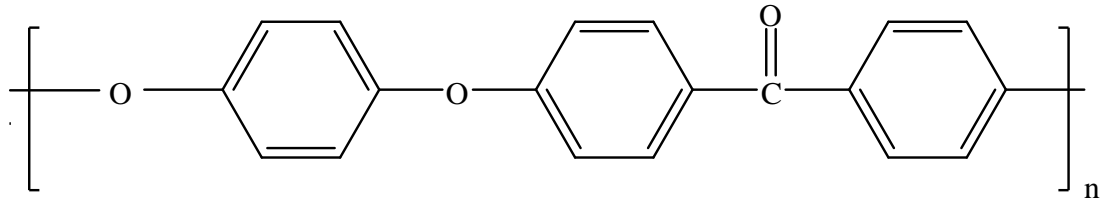
Dari diskusi mengenai alternatif material sebagai membran pertukaran proton, berbagai upaya dilakukan untuk mengembangkan membran alternatif yang lebih ekonomis, memiliki suhu operasi yang tinggi, konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah. Beberapa polimer yang menjanjikan yaitu polimer aromatik seperti PEEK, PES, PBI dan PAEK yang sebelumnya telah dibicarakan. Polimer aromatik memiliki ketahanan kimia yang baik, stabilitas termal yang tinggi, sifat mekanis yang baik dan harga yang lebih rendah. Di antara membran-membran aromatik di atas, PEEK merupakan senyawa utama yang dipelajari para peneliti dan akan dibahas lebih lanjut di sini.

2.4 Material Polimer

2.4.1 Poli Eter Eter Keton

Polyether Ether Keton (PEEK) adalah salah satu 'generasi baru' dalam dunia termoplastik yang diperkenalkan dan dikembangkan oleh ICI pada tahun 1977 dan pertama kali dipasarkan pada tahun 1978. Material ini adalah salah satu dari kelompok poliaril eter keton, yang merupakan kelompok yang sebagian berupa polimer kristal yang dapat digunakan pada suhu tinggi.

PEEK memiliki dua monomer berulang dari dua eter dan kelompok keton (Gambar 3). PEEK merupakan polimer dengan performa yang tinggi yang memiliki gugus aromatik, rantai utama yang tidak terfluoronasi yang disubstitusi gugus phenil dan dipisahkan oleh ether (-O-) dan karbonil (-CO-). PEEK adalah salah satu material termoplastik tingkat tinggi yang tahan panas. Material ini dapat digunakan hingga mencapai suhu 315⁰C.



Gambar 2.4 Struktur kimia poli (eter eter keton)

Material ini memiliki ketahanan yang baik terhadap zat kimia, kekuatan yang tinggi dan ketahanan yang baik terhadap proses pembakaran bila zat ini digunakan sebagai membran polimer. Bagaimanapun, tingginya harga material ini menyebabkan aplikasinya terbatas padahal sesungguhnya sangat dibutuhkan. Sifat-sifat dasar dari PEEK dirangkum dalam Tabel 2.3.

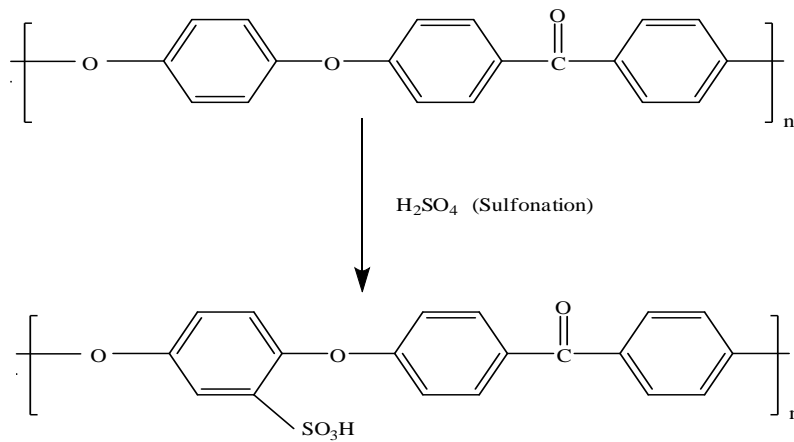
Tabel 2.3 Sifat-sifat PEEK

Sifat-sifat	
Rumus struktur	
Berat molekul (g/mol)	39,200
Densitas (g/cm ³)	1.30
Suhu transisi gelas, °C	143
Titik leleh	343
Kelarutan	Terlarut dalam (H ₂ SO ₄ , CH ₃ SO ₃ H) tetapi tidak dalam (NMP, DMAC, DMF)

2.4.2 Sulfonasi Poli Eter Eter Keton

PEEK adalah polimer hidrofobik dengan gugus aromatik, rantai utama yang tidak terfluoronasi yang disubstitusi gugus phenil dan dipisahkan oleh eter (-O-) dan karbonil (-

CO-). Untuk memperoleh konduktivitas ionik, kelompok asam sulfonat (-SO₃H) disubstitusikan ke dalam struktur PEEK melalui reaksi sulfonasi.



Gambar 2.5 Sulfonasi polieter eter keton

Derajat sulfonasi (DS) didefinisikan sebagai angka perbandingan dari unit struktural yang mengandung kelompok asam sulfonat terhadap total unit struktural. Derajat sulfonasi PEEK yang diharapkan dapat dicapai dengan mengontrol waktu reaksi dan suhu. Waktu reaksi yang panjang dan temperatur reaksi yang lebih tinggi akan menghasilkan DS dari PEEK yang lebih tinggi pula.

2.4.3 Modifikasi SPEEK

Ada beberapa metode yang digunakan untuk meningkatkan kerja SPEEK; membuat membran komposit dengan material anorganik, mencampur membran dengan polimer yang lain dan modifikasi permukaan seperti perlakuan plasma dan reaksi bertahap, pelapisan permukaan atau mengkombinasikan metode-metode tersebut.

Konduktivitas proton pada membran SPEEK dapat ditingkatkan dengan menggunakan konduktor proton cepat di dalam matriks polimer seperti yang dipelajari Silva, dkk., (2005).

Tabel 2.4 Pengaruh terhadap konduktivitas proton dalam modifikasi SPEEK

Kombinasi	Pengaruh terhadap konduktivitas proton	Referensi
SPEEK/ α -ZrP	Tidak ada peningkatan pada SPEEK	Nunes, dkk., 2002 Ruffmann, dkk., 2003
SPEEK/ZrO ₂	Pada orde lebih dari 1, ada penurunan besar pada permeabilitas metanol dan konduktivitas	Nunes, dkk., 2002 Ruffmann, dkk., 2003
SPEEK/silica	Penurunan permeabilitas H ₂ O tanpa penurunan yang signifikan pada konduktivitas	Nunes, dkk., 2002
SPEEK/ α -ZrP / ZrO ₂	Penurunan permeabilitas yang tinggi pada metanol tanpa mengorbankan konduktivitas yang besar	Nunes, dkk., 2002
SPEEK/BPO ₄	Konduktivitas yang sesuai jika dibandingkan dengan komposit Nafion pada 100–140 °C	Mikhailenko, dkk., 2001

Ren dkk., (2004) memperkenalkan teknik layer dimana mereka mengimersikan membran SPEEK pada larutan casting nafion sebagai hasil membran layer Nafion-SPEEK-Nafion telah didiamkan. Konduktivitas proton pada membran yang telah dimodifikasi lebih besar dari SPEEK aslinya tapi sayang permeabilitas metanolnya juga meningkat. Ini menunjukkan bahwa Nafion, jika permeabilitas metanolnya tinggi, meskipun berada pada layer atas dan bawah dari SPEEK termodifikasi memiliki beberapa pengaruh dalam meningkatkan permeabilitas metanol.

Zhong dkk., (2006) telah menyiapkan sebuah seri dari SPEEK dengan *photochemical crosslinking*. SPEEK pertama dilarutkan dengan benzophenon dan triethylamine photo-initiator, selanjutnya membran di-*crosslink*-kan dengan disinari ultraviolet (UV). Mereka melaporkan bahwa mekanik dan stabilitas termalnya lebih baik untuk membran termodifikasi. Selanjutnya *water uptake* dikurangi yang kemudian mengurangi permeabilitas metanolnya dengan hanya mengesampingkan konduktivitas proton. Kemudian Chen dkk., (2007) melaporkan dalam pemakaian teknik *crosslink* ganda dimana mereka pertama *crosslink* film PEEK dengan dosis lebih dari 33 MGy, selanjutnya disulfonasi dalam larutan klorosulfonat. Mereka mengklaim bahwa SPEEK termodifikasi setelah mendapat perlakuan pamas lebih lanjut, *water uptake* dan permeabilitas metanol dikurangi dengan reduksi *slight* dalam konduktivitas proton.

Chang dkk., (2003) mempelajari penempelan silikat layer seperti Laponite dan Montmorillonite (MMT) menjadi SPEEK. Silikat layer berfungsi untuk mengurangi guncangan. Di samping memperlihatkan stabilitas termal yang baik, composit clay/ SPEEK juga mengurangi permeabilitas metanol tanpa pengurangan yang serius pada konduktivitas proton.

Campuran polimer dianggap paling efektif untuk memodifikasi polimer hidrokarbon seperti SPEEK. Jung dan Park (2007) telah sukses dalam mencampur SPEEK dengan poly(vinylidene fluoride) (PVdF). Campuran membran menunjukkan kemampuan yang bagus untuk mencapai lebih sedikit dari 10 wt % PVdF tetapi campuran mengandung 20 wt% yang diperlihatkan dengan tingginya konduktivitas proton pada temperatur kamar. Bagaimanapun juga disini tidak ada laporan tentang permeabilitas metanolnya.

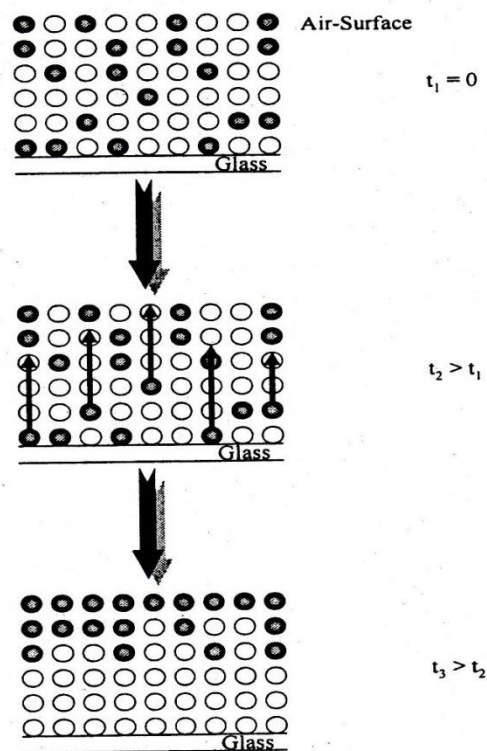
Meskipun ada beberapa metode variasi SPEEK, belum penelitian pendekatan modifikasi makromolekul (SMM). Langkah selanjutnya melihat pada modifikasi permukaan dengan jalan yang mudah, yaitu dengan menambahkan permukaan makromolekul modifikasi dimana permukaan membran dapat dimodifikasi dengan satu langkah.

2.5. Memodifikasi Permukaan Makromolekul

Penambahan modifier yang dapat ditukarkan pada larutan casting adalah pilihan yang tepat yang dapat memodifikasi permukaan membran dengan satu langkah. Metode ini memiliki beberapa karakteristik meliputi :a) modifikasi teratas pada permukaan tanpa merusaknya; b) *property bulk* pada polimer biasanya disimpan utuh; c) permukaan aktif aditif

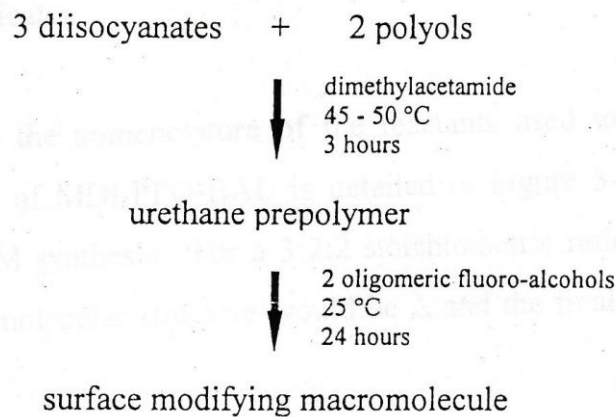
dicampur dengan larutan casting. Teknik ini telah sukses digunakan oleh Kasemura dkk., (1993), Hester dan Meyes (2001) seperti juga Kana dkk., (2006).

Sejak awal tahun 90an sejumlah kelompok penelitian telah mengembangkan pembuatan dan aplikasi dari polimer aditif yang mampu memodifikasi permukaan, dinamakan “*Surface Modifying Macromolecules*” atau SMMs. SMMs adalah *tailor-mode* yang dapat ditukar dengan polimer dasar, yang pada kasus ini, PES. SMMs memiliki energi permukaan yang lebih rendah dari PES. Fitur kunci dari SMMs adalah : SMMs dicampur dengan larutan casting mengandung polimer PES dasar dan pelarut (aditif yang lain boleh juga ditambahkan); casting membran di udara menggunakan larutan casting; selama casting, SMMs memilih berpindah ke permukaan membran untuk meminimalkan energi total bebas pada sistem. Perpindahan permukaan membran termodifikasi kedua-duanya baik hidrofobik maupun hidrofilik tergantung dari tipe sifat hidrofilik dan hidrofobik dari penambahan SMMs. Maka permukaan membran dapat termodifikasi dengan step casting tunggal. Gambar 2.5 menceritakan perpindahan dari SMM ke permukaan membran dengan waktu. Lingkaran yang hitam menunjukkan molekul SMM, sementara lingkaran putih menunjukkan polimer dasar pelarut.



Gambar 2.6 Perpindahan SMM ke permukaan membran (Fang, 1997)

Hampir selama satu dekade, penelitian ini mengembangkan aplikasi yang bermacam-macam menggunakan banyak SMMs yang mengandung cabang fluorokarbon. SMMs telah disintesis dengan 2 tahapan metode larutan terpolimerisasi. Tahapan inti mengembangkan reaksi dari sebuah diisosianat dengan polioliol pada umumnya pelarut untuk membentuk larutan uretan prepolimer. Reaksi ini kemudian dihilangkan dengan menambahkan fluoroalkohol oligomerik menghasilkan polimer yang membentuk SMMs. Gambar 2.6 menggambarkan skema sintesis SMM.



Gambar 2.7 Skema sintesis SMM

Khayet dkk., (2003) mempresentasikan kesimpulan dari penelitian SMM tahun 2004. Sampai sekarang diisosianat utama yang digunakan untuk persiapan SMM yaitu diisosianat methylene bis-p-phenyl (MDI) digunakan oleh Pham (1995), Ho dkk., (2000), Mandeep (2001), Mosqueda Jimenez (2003); dan diisosianat hexamethelyne (HDI) oleh Tang dkk., (1996). Poliol digunakan polipropilen diol (PPO) oleh Pam (1995), Ho dkk., (2000), Mandeep (2001), Mosqueda-Jimenez (2003) dan Tang dkk., (1996). Pada penambahan untuk PPO, polioliol yang lain yang juga digunakan meliputi polytetramethylene oxide (PTMO) oleh Tang dkk., (1996), polycaprolactone diol (PCL) oleh Ho dkk., (2000), diethylene glycol (DEG) dan hydroxyl diphenyl sulfone (DPS) oleh Mandeep (2001) dan Mosqueda-Jimenez (2003). Pelarut yang biasa digunakan adalah N, N-dimethylacetamide (DMAC). Oligometri yang digunakan adalah fraksi dari hasil komersial Zonyl (BA-L) dan Zonyl (FSO-100).

Kemampuan untuk menghasilkan kembali dari prosedur pembuatan SMM telah dievaluasi oleh Pham (1995). Pham mensintesis 8 tipe perbedaan dari SMMs disiapkan dengan memvariasikan mol rasio reaktan, Konsentrasi reaktan prepolimer dan distilasi fraksi

BA-L. pham mengkonduksikan analisis elemen dan mengukur berat rata-rata molekul dan pendistribusiannya. Pham menyimpulkan formulasi yang paling baik mereproduksi dimana menggunakan perbandingan stokiometri 3:2:2. Laporan berat molekul rata-rata SMM biasanya ditentukan oleh ukuran dari turunan tahap pertama prepolimer, tidak mengandung fluorin reaktan *end-capping*.

Isi fluorin tertinggi SMM diperoleh 21% ini disintesis oleh Ho dkk., (2001). Ada masa penurunan isi fluorin dengan meningkatkan berat molekul yang memungkinkan karena reaksi dari kelompok hidroksil tidak bereaksi dari polioliol dengan *end-capped diisocyanate prepolymer* sepanjang prosedur *capping fluoroalcohol*. [Khayet dkk., 2003].

DSC memonitoring perubahan entalpi film SMM digunakan untuk karakterisasi termal SMM. Tang dkk., (1996) melaporkan bahwa Tg sangat tergantung pada penggunaan polioliol. Mereka melaporkan bahwa SMM mengandung segmen PPO menunjukkan nilai Tg tertinggi dari kandungan PTMO. Pham (1995) menunjukkan bahwa mol rasio reaktan, konsentrasi reaktan dan tipe dari fluoroalkohol tidak menunjukkan korelasi dengan variasi dari Tg.

Ketika SMMs dicampur dengan PES untuk membuat membran, beberapa karakter membran dapat dilihat. Sudut kontak film PES-SMM telah meningkat tajam pada perkembangan dan permukaan sudut kontak (Pham dkk., 1999). Bagaimanapun juga tidak ada perbedaan perkembangan sudut kontak yang diobservasi pada membran PES-SMM tanpa waktu evaporasi [Mosqueda-Jimenez,2004]. Waktu utama evaporasi membran untuk gelas telah memberi efek yang besar dalam perpindahan SMM. Suk dkk., (2002a) menunjukkan bahwa peningkatan sudut kontak jika waktu evaporasi pelarut meningkat dan paling sedikit 3 menit yang kemungkinan menyebabkan peningkatan signifikan dalam kontak membran. Bagaimanapun juga sudut kontak membran tidak meningkat signifikan dengan meningkatnya ukuran dalam isi fluorin pada permukaan membran.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) digunakan untuk menghitung kimia dan kelompok elemen komposisi pada permukaan membran, isi fluorin lebih tinggi telah diobservasi untuk membandingkan modifikasi SMM-PES membran dengan bagian yang tidak dimodifikasi. Tang dkk., (1996), Ho dkk., (2000) dan Pham dkk., (1999) melaporkan ~55%, ~40% dan ~20% masing-masing isi permukaan fluorin, yang diindikasikan dari perpindahan SMM ke permukaan membran. Kekuatan tensil dan percobaan selanjutnya menunjukkan bahwa modifikasi membran SMM memiliki kekuatan mekanik lebih kuat dari membran tidak dimodifikasi (Suk dkk., 2002b).

2.5.1 Aplikasi SMMs

Membran mengandung SMMs telah digunakan dalam ultrafiltrasi, prevaporasi dan aplikasi biomedical. Hamza dkk., (1997) mempelajari pemisahan dari emulsi minyak dan air dengan SMMs-PES membran termodifikasi dan menemukan bahwa modifikasi membran PES memiliki 25% fluks lebih tinggi. Mereka juga menemukan resisten layer gel minyak SMM termodifikasi membran PES menurun dengan meningkatnya isi SMM pada larutan casting. Bagaimanapun juga ketika umpan adalah air murni, membran mengandung SMM menunjukkan fluks permeasi lebih rendah. Mereka juga menyebutkan tingginya derajat kemunduran sudut kontak dipastikan bahwa karakter hidrofobik masih ada. Hamza dkk., (1997) memastikan rata-rata permeasi pada SMM membran termodifikasi lebih rendah untuk meningkatkan sifat hidrofobik.

Fang dkk., (1994) mempelajari dampak dari waktu evaporasi pelarut kloroform atau air pada PES tidak termodifikasi dan SMM5-termodifikasi membran PES. Mereka menemukan bahwa membran PES, disiapkan dengan waktu evaporasi lebih sedikit dari 7 menit dengan air pilihan dan lebih panjang bila dibandingkan dengan menggunakan kloroform terpilih. Ini menunjukkan bahwa dengan penambahan SMM naik hingga 1 wt % ke dalam larutan casting, kloroform dalam permeat dapat meningkat hingga 50% dan kloroform akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi SMM sampai pada batas optimalnya.

Membran SMM termodifikasi telah diuji untuk darah dengan kemampuan yang bagus untuk menanggapi penyerapan fibrinogen dan mediasi bio degradasi oleh enzim Iyosomal diluncurkan dari sel inflammatory (Tang dkk., 1997 dan Ho dkk., 2000).Ho dkk., (2000) menemukan bahwa perpindahan SMM dan konsentrasi pada permukaan dalam bentuk dipersi *microdomains spherical* dalam puncak 12 μ m dari membran dan dibuat permukaan membran heterogen.Tang dkk., (1997) memutuskan untuk meningkatkan biostabilitas poliuretan menjadi enzim Iyosomal dengan kerjasama SMMs menjadi membran PES.

Hipotesa dari penelitian Mosqueda-Jimenez (2003) menunjukkan bahwa jika penambahan SMM membantu memproduksi permukaan Teflon-like kemudian non-stick permukaan seharusnya menghasilkan penurunan fouling. Mosqueda-Jimenez mengobservasi perpindahan SMM yang menurunkan ukuran celah dan mengecilkan MWCO, menurunkan deposit NOM pada permukaan membran dan menurunkan reduksi fluks. Bagaimanapun juga penelitian ini tidak mengobservasi sedikit perubahan dalam sudut kontak tanpa waktu prior evaporasi untuk gelas dan permeat fluks, dalam beberapa kasus, permeat fluks biasanya lebih

kecil. Kemudian, disimpulkan bahwa efek modifikasi permukaan pada penampilan membran adalah positif. Berdasarkan kesimpulan di atas, jelas terlihat bahwa perpindahan SMMs hidrofobik ke permukaan membran PES ada dalam bermacam-macam aplikasi.

2.6. Kesimpulan

Banyak penelitian telah memutuskan dalam memodifikasi Nafion yang telah siap memasukkannya dengan senyawa anorganik dan melalui modifikasi permukaan. Seperti pembentuknya, hasilnya pasti cocok untuk meningkatkan konduktivitas proton dengan meningkatkan permeabilitas metanolnya juga. Untuk selanjutnya, beberapa ilmu melaporkan ketika meningkatkan konduktivitas proton dapat dengan menekan metanol tetapi meliputi 2 atau lebih tahapan. Selanjutnya, material alternatif telah dikembangkan.

PEEK salah satu substituen yang sangat berpotensi untuk Nafion sebagai membran polimer elektrolit polimer dalam DMFC karena termalnya baik, kimia dan mekaniknya kuat, dan mudah penurunan dan regulasi konduktivitas proton ketika disulfonasi. Bagaimanapun juga, konduktivitas protonnya tidak superior tetapi menariknya prosesnya dengan permeabilitas metanol rendah.

Karakteristik membran mempengaruhi konduktivitas proton dan permeabilitas metanolnya seperti IEC, DS, *water uptake*, sifat hidrofilik dan hidrofobik, ukuran distribusi pori dan ketebalan membran.

2.7 Memodifikasi Isi Permukaan Makromolekul

Pada studi tertentu, bermacam-macam perbedaan modifikasi dengan metode SEM telah dipakai. Formulasi baru pengisian SMM, cSMM, yang telah diantisipasi untuk meningkatkan sifat hidrofobik-hidrofilik pada polimer dasar (sulfonasi PEEK) yang juga baik untuk meningkatkan isi kelompok sulfonat. Ini menunjukkan baik bahwa pada kenaikan properti keduanya penting agar performa PEM dalam SPEEK lebih baik seperti proton konduktivitas tergantung pada *water uptake* dan isi gugus sulfonat dalam rantai polimer.

Pada penelitian ini, charged surface modifying macromolecules (cSMM) adalah sintesis yang menggunakan struktur blok co-polimer dan diperkenalkan menjadi *polyurethane*. cSMM mempunyai struktur *amphipathic* yang terdiri dari rantai *polyurethane* diakhiri dengan 2 rantai polimer sedikit polar (hydroxyl benzene sulfonated segments).

Berikutnya penelitian ini focus pada:

- i. Peningkatan konduktifitas proton dengan memodifikasi permukaan membran SPEEK dengan menggabungkan isi dari SMMs.
- ii. Mempelajari pengaruh isi konsentrasi SMMs dalam hubungannya dengan DS pada karakteristik membran dan hasilnya.

Membran-membrannya adalah:

- 1) Nafion
- 2) SPEEK DS58
- 3) SPEEK DS58 + cSMM (MDI-DEG-HBS)

BAB III

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dibagi dalam tiga langkah. Langkah pertama yaitu sintesis SPEEK sehingga diperoleh membran polimer yang diinginkan. Langkah berikutnya yaitu mempersiapkan modifikasi membran dengan metode *charged Modifying Macromolecule*. Langkah ketiga adalah karakterisasi membran yang terdiri dari *water uptake* dan morfologi membran. Langkah terakhir yaitu aplikasi ke dalam DMFC untuk mengetahui performa membran sebelum dan sesudah modifikasi.

3.1 Pendahuluan

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) adalah sel bahan bakar yang sangat menarik dan efisien untuk digunakan dalam alat-alat yang bergerak misalnya alat elektronik yang kecil. Penggunaan DMFC tidak terlalu rumit bahkan dapat dikatakan sederhana. DMFC dapat beroperasi pada suhu dan tekanan rendah dengan efisiensi energy yang tinggi namun tetap rendah emisi. Kekuatan DMFC ada pada membrane pertukaran proton yang memisahkan anoda dan katoda. Membran pertukaran proton konvensional yang digunakan dalam Nafion yaitu Nafion, ionomer asam *perfluorosulfonic* yang memiliki kestabilan kimia dan fisika yang tinggi dan menunjukkan konduktivitas proton yang tinggi. Namun ada tiga kelemahan dari penggunaan Nafion, yaitu tingginya biaya, konduktivitas yang akan turun bila sel dioperasikan pada suhu di atas 80⁰C dan masih tingginya *crossover* metanol sehingga membatasi penggunaannya. *Crossover* metanol dari anoda ke katoda merupakan masalah yang utama karena hal ini sama saja membuang bahan bakar dan menyebabkan kurangnya performa pada katoda karena konsumsi oksigen dapat meracuni katalis.

Beberapa usaha telah dilakukan dengan metode yang berbeda-beda untuk mengembangkan alternatif membran yang lebih ekonomis, memiliki suhu operasi yang tinggi, konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah. Beberapa polimer yang menjanjikan yaitu termoplastik aromatis misalnya poly(ether ether ketone), PEEK; poly(ether sulfone), PES; polybenzimidazole, PBI; dan poly(aryl ether ketone), PAEK. Polimer aromatik memiliki ketahanan kimia yang sangat baik, stabilitas termal yang tinggi, sifat mekanik yang baik dan harganya murah. Senyawa-senyawa ini harus disulfonasi terlebih

dahulu supaya dapat digunakan sebagai membran pertukaran proton. Sulfonasi dikenal sebagai proses untuk meningkatkan hidrofilitas dan konduktivitas proton dengan menangkap kelompok sulfonat pada rantai polimer. Kelompok sulfonat ini akan memberi kekuatan antifouling dan suasana hidrodinamis pada membran yang merupakan mekanisme yang sangat penting dalam perpindahan proton.

Di antara beberapa membran aromatik, PEEK merupakan senyawa yang secara khusus banyak diteliti baik dalam hal *crosslinking*, membran komposit dengan material anorganik, pencampuran membran dengan polimer yang lain dan modifikasi permukaan misalnya perlakuan plasma dan reaksi *grafting*, pelapisan permukaan atau kombinasi beberapa metode yang telah disebutkan. Namun, belum ada penelitian mengenai membran pertukaran proton yang dimodifikasi dengan *surface modifying macromolecule* (SMM).

SMM adalah metode sederhana yang menggunakan konsep segregasi permukaan pada polimer. SMM yang ditambahkan pada polimer basa akan menuju permukaan dan mengubah sifat kimia permukaan. Perpindahan dari segmen SMM hidrofob atau hidrofil sesuai dengan prinsip termodinamika yaitu kecenderungan meminimalkan energi *interfacial*. Oleh karenanya, saat membran yang dicampur dengan polimer SMM dibuat, polimer dengan energi permukaan paling rendah akan berpindah dan terkonsentrasi pada permukaan. Ada dua SMM yang akan disiapkan yaitu hidrofob dan hidrofil SMM.

Dalam beberapa penelitian, metode modifikasi dengan SMM yang berbeda telah digunakan. Sebuah formulasi baru dari pengisian SMM yang mencegah meningkatnya hidrofilitas dari polimer basa (SPEEK) dengan meningkatkan kandungan kelompok sulfonat sedang dikembangkan. Diketahui bahwa kedua sifat ini sangat penting untuk mendapatkan performa membran pertukaran proton yang lebih baik, seperti halnya dalam SPEEK dimana konduktivitas protonnya tergantung pada *water uptake* dan kandungan kelompok sulfonat dalam rantai polimernya. Diharapkan konduktivitas proton akan meningkat dengan adanya interaksi kelompok sulfonat dalam cSMM dengan SPEEK. Maka, tujuan dari bab ini yaitu (a) mendesain cSMM untuk campuran dan modifikasi membran SPEEK, (b) mempersiapkan dan mengkaraktirasi membran, (c) mempelajari stabilitas termal dan mekanis membran dan (d) mengevaluasi performa membran pada DMFC.

3.2 Alat dan Bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian

Deskripsi Bahan
Deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d ₆ 99.96 atom % D)
N,N-Dimethylacetamide (DMAc, anhydrous 99.8%)
1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, anhydrous 99.5%)
4,4'-Methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI, 98%)
Poly(ether ether ketone) (PEEK), Victrex, powder form (< 80 mm)
Methanol, 99.9%
Sulfuric acid, 95-99%
Nafion 112
Di(ethylene glycol) Reagent-Plus (DEG, 99%)
4-Hydroxybenzenesulfonic acid, sodium salt dehydrate (HBS),

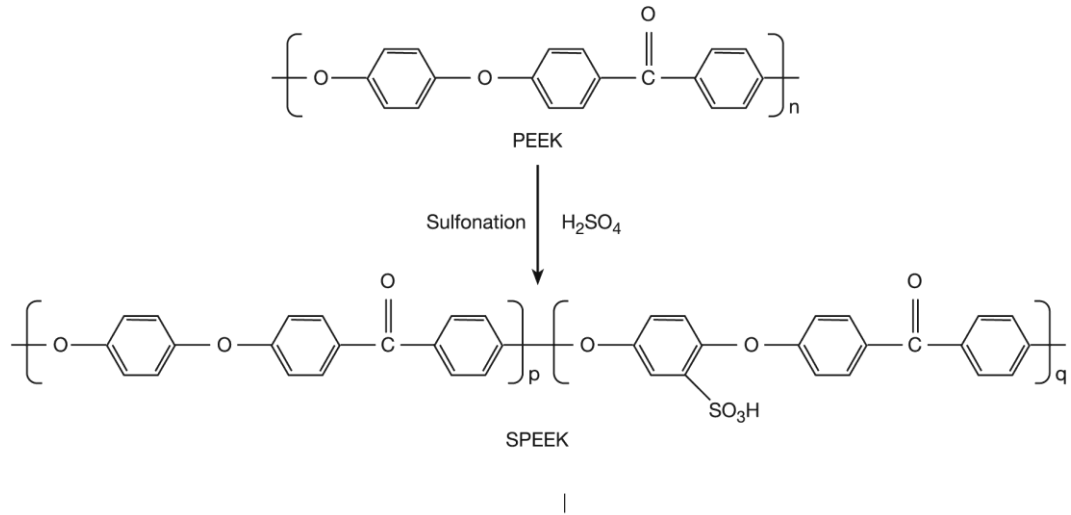
3.3 Cara Kerja

3.3.1 Sintesis SPEEK

1. Lima gram PEEK dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 100⁰C selama 24 jam.
2. PEEK tersebut dilarutkan 95 ml asam sulfat (H₂SO₄) pekat (95-98%) pada suhu kamar selama kurang lebih 1 jam.
3. Suhu larutan polimer dinaikkan hingga 55⁰C dan biarkan 3 jam untuk memperoleh derajat sulfonasi yang diinginkan.
4. Untuk mengakhiri reaksi, larutan polimer tadi dituang ke dalam air es deionisasi dengan pengadukan kontinu selama satu malam untuk memisahkan asam residu.
5. Larutan dengan air terionisasi dicuci hingga dicapai pH netral.

6. Kemudian larutan dikeringkan dengan oven udara tersirkulasi pada suhu 60°C selama semalam.

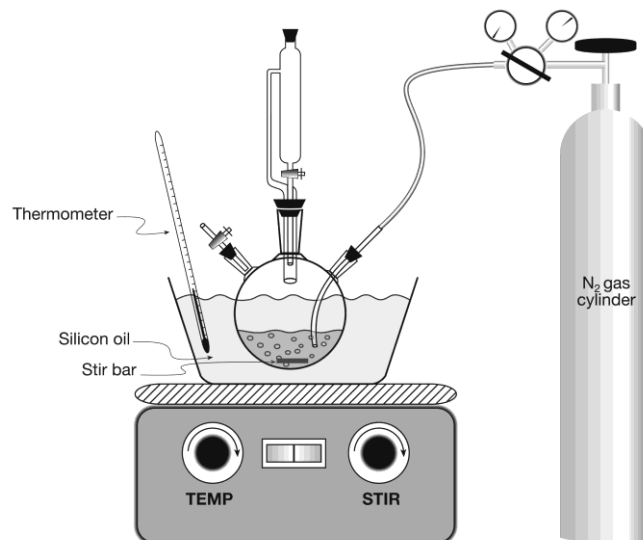
Pembentukan SPEEK dari PEEK ditunjukkan pada gambar 3.1. Pada dasarnya SPEEK adalah kopolimer yang terdiri dari struktur unit PEEK tersulfonasi dan struktur unit PEEK murni.



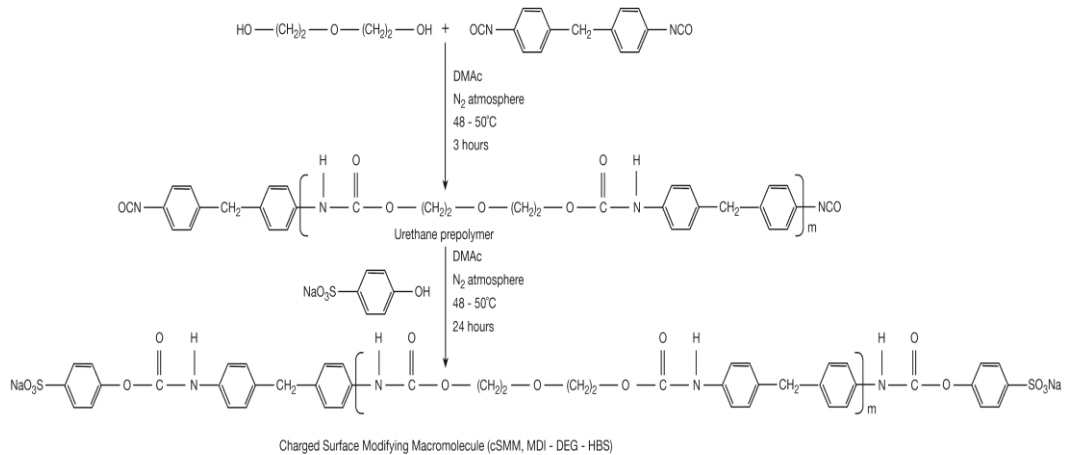
Gambar 3.1 Sulfonasi PEEK

3.3.2 Sintesis cSMM

Sintesis cSMM (charged Modifying Macromolekule dilakukan dalam dua tahap. Tahap pertama yaitu mereaksikan antara MDI dan DEG dalam pelarut DMAc. Campuran ini membentuk larutan prepolimer *urethane*. Reaksi diakhiri dengan penambahan HBS sehingga akhirnya terbentuk cSMM. Alat yang digunakan adalah sebagai berikut.



Gambar 3.2 Skema alat dalam sintesis cSMM



Gambar 3.3 Skema reaksi sintesis cSMM dari MDI-DEG-HBS

Langkah kerjanya adalah sebagai berikut:

1. 0,03 mol (7,5 gram) larutan MDI dan 50 ml DMAC dicampur dalam 1 liter labu pyrex.
2. 0,02 mol (2,122 gram) larutan DEG dan 100 ml DMAC ditambahkan tetes demi tetes dengan pengadukan.
3. Suhu dikontrol pada 48-50⁰C.
4. Masing-masing reaksi tadi dilakukan dalam waktu kurang lebih selama 3 jam.
5. 0,02 mol (4,644 gram) HBS dilarutkan dalam 50 ml DMAC yang ditambahkan secara perlahan-lahan.
6. Larutan terus diaduk selama 24 jam pada suhu 48-50⁰C dan akan menghasilkan charged surface modifying macromolecule (cSMM).
7. Larutan cSMM dimasukkan ke dalam beaker glass 4 liter tetes demi tetes dengan air distilasi disertai pengadukan yang cepat untuk mengendapkan cSMM. Saat terpisah dari larutan dan air, cSMM tampak sedikit elastic namun memungkinkan untuk dipotong menjadi bagian yang lebih kecil.
8. Bagian-bagian itu dicelupkan dalam air distilasi selama 24 jam di bawah pengadukan untuk memisahkan sisa pelarut.
9. cSMM ditempatkan dalam aluminium foil dan dikeringkan dalam oven sirkulasi udara pada suhu 50⁰C selama 5 hari, hingga kira-kira didapatkan berat konstan 10 gram.
10. cSMM disimpan dalam botol kaca yang dibungkus dengan aluminium foil dan ditempatkan dalam desikator.

3.3.3 Persiapan Membran

1. Sepuluh gram SPEEK dilarutkan dalam 90 gram NMP untuk membuat larutan SPEEK 10% berat.
2. Larutan campuran disiapkan dengan menambahkan 0,4 gram cSMM, 9,6 gram pelarut NMP.
3. Kedua larutan tersebut diaduk selama 24 jam, sebelumnya telah dipusingkan dalam plate kaca menggunakan mesin pemusing pneumatic hingga mencapai ketebalan 1×10^{-4} m.
4. Membran dikeringkan pada suhu 120°C selama 24 jam dalam oven vakum.
5. Setelah didinginkan hingga mencapai suhu kamar, membran dikeluarkan dari kaca menggunakan air terionisasi.
6. Terakhir, membran diubah menjadi bentuk H^+ dengan merendamnya 1 M asam sulfat selama 24 jam pada suhu kamar dan dikeringkan terlebih dahulu dengan kertas penyerap sebelum dikeringkan dengan udara.

3.4 Karakteristik Membran

3.4.1 Sudut Kontak Membran

Sudut kontak, CA, pada permukaan membran diukur menggunakan VCA Optima Surface Analysis System. Sampel membran dengan luas kurang lebih 5 cm X 1.5 cm disiapkan dengan memotong bagian-bagian pada lokasi yang acak dengan lembaran membran. Contoh tersebut diletakkan pada piring kaca dan direkatkan dengan selotip. Kemudian, tetesan air destilasi ($2\mu\text{L}$) diletakkan pada permukaan sampel menggunakan alat micro syringe. CA diukur detik ke 30 setelah tetesan air diletakkan. CAs diukur pada 10 titik yang berbeda pada setiap sampel membrane dan dihitung rata-ratanya.

3.4.2 Water Uptake Membran

Water uptake, yang digunakan untuk menentukan isi air dalam membrane pada saat basah, adalah satu dari pengukuran dasar untuk elektrolit DMFC. Membran dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 48 jam, ditimbang, direndam dalam air

terionisasi selama satu malam pada temperatur suhu ruang, dilapisi dengan kertas penyerap untuk memisahkan beberapa moisture permukaan dan ditimbang kembali. Selanjutnya, % water uptake dihitung dari persamaan berikut:

$$\text{Water uptake \%} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

Dimana W_{wet} dan W_{dry} adalah berat dari membrane dalam keadaan basah dan kering. Pengukuran yang akurat adalah dengan hasil kurang lebih 3%.

3.4.3 Morfologi Membran

Morfologi dari campuran membrane diteliti dengan menggunakan Scanning Elektron Microscopy (SEM). Spesimen untuk SEM disiapkan dengan membekukan sampel membran kering dalam nitrogen cair hingga 10 menit dan memotong untuk menghasilkan a cross-section. Cross-sectional baru divakumkan dengan menggunakan thin Layer lapisan tipis emas dengan ion sputtering sebelum melihatnya dengan mikroskop potensial 10 kV.

3.4.4 Stabilitas Thermal Membran

Temperatur transisi kaca (T_g) telah diuji dengan differential scanning calorimeter (DSC) yang dilengkapi dengan alat universal analisis 2000 program. Indium digunakan untuk mengkalibrasi suhu. Kurang lebih 10 mg polimer dikerutkan pada pan aluminium. Polimer telah dikuatkan pada $T_g + 50^\circ\text{C}$ selama 10 menit dibawah atmosfer nitrogen dan kemudian dipadamkan dan discan pada tingkat panas $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Harga T_g telah diperoleh dari nilai tengah koresponding transisi kapasitas panas. Kehilangan massa sampel diukur dengan thermogravimetri analisis menggunakan thermogravimetri analiser. 10 mg sampel kering yang akan dioven dipanaskan dibawah suhu ruang hingga 800°C pada udara $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.5 Membran sebagai elektrolit DMFC

3.5.1 Permeabilitas Metanol Membran

Diagram difusi sel, dimana mendeskripsikan secara detail digunakan untuk mengukur permeabilitas metanol pada membran. Peralatannya terdiri dari benda-benda plastik (A dan B), dipisahkan dengan uji membran dengan area efektif $25447 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Alat A ($V = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$) diisi dengan 1M metanol dan alat B diisi dengan air destilasi. Molekul metanol mendifusi sepanjang gradien konsentrasi melalui membran menuju ke ruang yang berlawanan dari sel difusi. *Magnetic stirrer* digunakan pada masing-masing *reservoir* untuk menjamin kehomogenan sepanjang percobaan difusi. Untuk mengukur permeabilitas metanol pada masing-masing membran, $500 \mu\text{L}$ cairan sampel ditambahkan setiap 30 menit dari bagian yang dapat menyerap menggunakan *syringe* dan kemudian sampel-sampel dianalisa dengan *digital differential refractometer*. Prior untuk menguji, semua membran dihidrasi dalam *de-ionized* air selama kurang lebih 24 jam. Difusi metanol disebabkan gradien konsentrasi yang melewati membran. Maka, dari perubahan konsentrasi metanol dalam difusi reservoir, koefisien difusi diperoleh dari persamaan berikut ini:

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} C_A(t - t_0) \quad (3.4)$$

dimana

- A effective area of membrane (m^2)
- L thickness of membrane (m)
- V_B volume of diffusion reservoir (m^3)
- C_A methanol concentration in feed (mol L^{-1})
- C_B methanol concentration in diffusion reservoir (mol L^{-1})
- D methanol diffusivity ($\text{m}^2 \text{ sec}^{-1}$)
- K partition coefficient
- t_0 time lag (sec)

Waktu tinggal berhubungan secara eksplisit dengan difusifitas ($t_0 = L^2/6D$). Permeabilitas metanol (τ) didefinisikan sebagai hasil difusitas metanol (D) dan koefisien partisi (K); $\tau = DK$. Konsentrasi methanol pada difusi reservoir (C_B) pada t telah dihitung dari interpolasi linier C_B dengan slope (m) dari grafik dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{C_B}{t - t_0} = m$$

Dimana persamaan diatas dapat kembali dituliskan untuk menghitung permeabilitas metanol dapat dituliskan berikut:

$$\tau = m \frac{V_B}{A} \frac{L}{C_A}$$

3.5.2 Konduktivitas Proton Membran

Konduktivitas proton pada membran dapat diukur dengan *AC impedance* teknik menggunakan Solartron *impedance-gain analyzer*. Pengukuran detail konduktivitas diberikan pada laporan awal. Impedansi spektra didapat dari jarak frekuensi hingga 10 MHz – 10 Hz dengan 50-500 mV voltase osilasi. Sampel membran diseimbangkan pada air deionisasi selama 24 jam pada suhu ruang untuk diuji. Kemudian, permukaan air dipindah, dan membran yang bergelombang ditempatkan diantara 2 *stainless steel* elektrolit dengan cepat pada sel konduktivitas. Air yang dikandung membrane diasumsikan agar hasil konstan sepanjang periode pendek pada waktu yang dibutuhkan untuk pengukuran. Semua pengukuran impedansi ditampilkan pada suhu ruang dan 100% relative humidity (RH). Membran resisten (Ω) diperoleh dari intercept kurva impedansi dengan real-axis pada frekuensi tinggi. kemudian, proton konduktivitas membran, σ ($S m^{-1}$), dihitung berdasarkan persamaan berikut ini:

$$\sigma = L / \Omega S \quad (3.7)$$

dimana L dan S ketebalan dan luas membran.

3.6 Pembuatan MEA

3.6.1 Proses Coating Elektrode

Prosedur operasi coating dengan doctor blade:

- Dengan menggunakan sarung tangan, katalis diambil dari botol utama dan tempatkan pada botol sampel (botol lain) secukupnya.
- Menguji katalis untuk katalis yang diragukan aktifitasnya. Sedikit katalis letakkan diatas tissue, disemprot dengan gas H_2 , jika terbakar berarti katalis masih baik.

- c. Membuat pola ke 1 pada kertas tebal seukuran dengan pola /luasan yang akan diterapkan pada carbon paper. Meletakkan pola diatas carbon paper tetapi tanpa ditekan keras karena akan merusak struktur mikronya lalu memotong carbon paper mengikuti pola tersebut.
- d. Menimbang berat carbon paper.
- e. Menimbang katalis dengan loading tertentu
- f. Menimbang berat nafion solution berdasarkan pada kandungan karbon pada katalis lalu mencampurkan dengan pelarut tambahan seperti tersebut diatas secukupnya. Mengaduk dengan gelombang ultrasonic.
- g. Larutan tadi diteteskan perlahan pada katalis hingga terbentuk campuran katalis dan solven. Solven usahakan dapat menutup dengan cepat seluruh permukaan katalis jika tidak maka katalis akan terbakar.
- h. Campuran katalis solven diaduk dengan gelombang ultrasonic selama 10 menit / hingga katalis terdispersi dengan baik (membentuk tinta katalis)
- i. Menyiapkan carbon paper pada doctor blade
- j. Larutan katalis diteteskan merata pada karbon paper .
- k. Meratakan dengan blade lalu dikeringkan dalam oven suhu 90° C selama 5 menit / kering. Setelah kering dikeluarkan dan ditimbang.
- l. Mengulangi langkah j-k hingga diperoleh loading yang diinginkan / hingga larutan habis.
- m. Setelah larutan habis dikeringkan pada suhu 120 C selama 3 jam agar benar-benar kering bebas dari air. Setelah kering dikeluarkan dan ditimbang.
- n. Elektrode disimpan dalam aluminium foil lalu diletakkan dalam kantong plastik kedap udara agar meminimkan kontak dengan udara.

3.6.2 Hot Press

Hot press dilakukan pada suhu 120 C tekanan 80 kgf/cm² selama 1 menit.

Prosedur hot press:

- a. Dengan menggunakan sarung tangan, membran yang telah di treatment dipersiapkan dengan luasan sesuai.
- b. Menimbang berat membran dan memberi tanda yang menunjukkan anoda/katoda.
- c. Menguji elektroda dengan memotong sedikit bagian lalu meletakkan di atas tissue dan disemprot dengan gas H², jika terbakar maka elektroda baik.

- d. Menyusun MEA dengan susunan elektroda-membran- elektroda di atas plat.
- e. Suhu hotpress harus tercapai terlebih dahulu.
- f. Menjepitkan MEA dengan plat untuk meminimalkan kontaminasi terhadap MEA.
- g. Plat berisi MEA diletakkan pada alat hotpress lalu tekan dengan tekanan tertentu.
- h. Setelah waktu tertentu, didinginkan dan MEA dibiarkan tetap ditekan dengan tekanan tersebut.
- i. Setelah dingin MEA dikeluarkan lalu ditimbang dan dibungkus dengan aluminium foil.

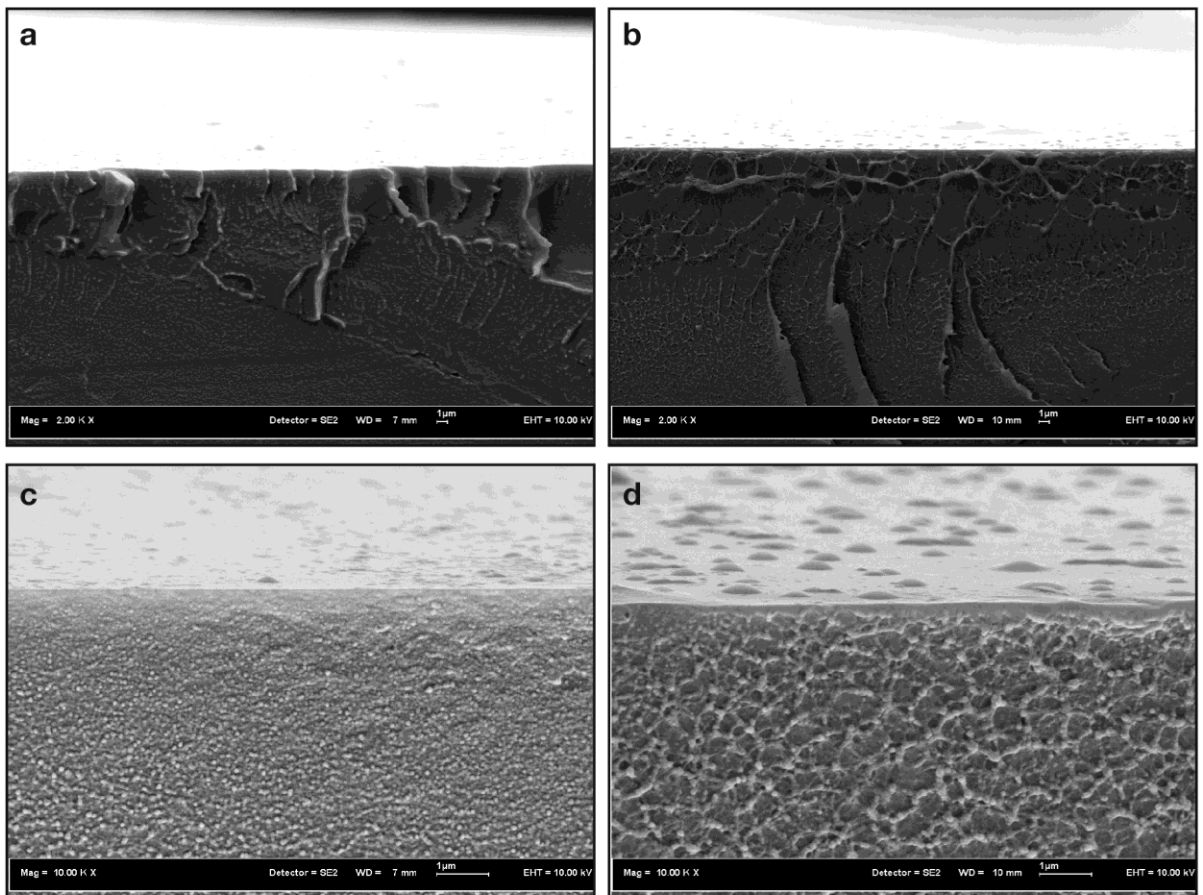
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Membran SPEEK DS58, SPEEK+cSMM dan Nafion

4.1.1 Karakterisasi Morfologi Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Untuk mengetahui struktur morfologi dari ketiga membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion dilakukan analisis *Field Emission Scanning Electron Microscopy* (FESEM). Hasil analisa FESEM dapat dilihat pada Gambar 4.1 (a-d). Dari Gambar 4.1 (a-d) dapat dilihat bahwa kedua jenis membran tersebut yaitu SPEEK DS 58 dan SPEEK+cSMM adalah membran simetris. Hal ini tampak bahwa bila diamati pada struktur kedua membran tersebut memiliki densitas atau kerapatan molekul yang homogen. Gambar 4.1 berikut ini menunjukkan hasil analisa FESEM membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion.



Gambar 4.1. Hasil SEM pada perbesaran rendah (a) SPEEK; (b) SPEEK/cSMM; dan pada perbesaran tinggi (c) SPEEK; (d) SPEEK/cSMM

Membran yang dihasilkan dari SPEEK dan cSMM (MDI-DEG-HBS) dengan solven NMP adalah transparan, hal ini mengindikasikan bahwa campuran yang terbentuk adalah homogen (Kapantaidakis dkk, 1996). cSMM dan SPEEK, mengingat struktur kimianya yang mirip yaitu pada gugus sulfonik, dapat bercampur secara termodinamik. Maka, cSMM terdispersi secara homogen ke dalam SPEEK. Homogenitas dispersi cSMM pada SPEEK ini diteliti dengan SEM. Selain itu, campuran membran yang telah mengalami casting menjadi tampak lebih kuning dibandingkan SPEEK yang masih original.

Gambar 4.1 a dan b menunjukkan hasil SEM dengan perbesaran rendah untuk SPEEK dan SPEEK/cSMM. Kedua membran tersebut terlihat mirip dalam hal kerapatan. Sedangkan Gambar 4.1 c dan d menunjukkan hasil SEM untuk membran yang sama namun menggunakan perbesaran tinggi. Dari gambar tersebut dapat dilihat adanya perbedaan struktur agregat nodular dimana terjadi kenaikan ukuran *spherical* dari SPEEK dan SPEEK yang telah dimodifikasi dengan cSMM. Kenaikkan ukuran agregat ini karena penambahan cSMM menyebabkan penambahan volume yang berasal kandungan air dalam membran yang meningkat.

4.1.2. Karakterisasi Water Uptake Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Water uptake atau sering disebut daya serap membran terhadap air dihitung dengan menimbang berat membran setelah direndam dalam larutan aquadest dan setelah dikeringkan dalam oven. Kandungan air di dalam membran merupakan salah satu bagian yang cukup penting karena berhubungan dengan kemampuan konduktivitasnya.

Water uptake untuk membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion dapat dilihat pada Tabel 4.1. Pada Tabel 4.1 dapat dilihat bahwa kenaikan nilai *water uptake* meningkat secara signifikan dari SPEEK menjadi membran campuran SPEEK/cSMM. Pada SPEEK, ion sulfonat pada domain ion cluster terhidrasi oleh molekul air terabsorpsi (Kreuer, 2001). Selanjutnya terjadi peningkatan *water uptake*, maka terjadi pula peningkatan densitas ion sulfonat dalam cluster. Kelebihan ion sulfonat ini berasal dari penambahan cSMM. Hasil analisa karakterisasi *water uptake* pada membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion ditunjukkan pada Tabel 4.1 berikut ini.

Tabel 4.1 Hasil Analisa Membran SPEEK DS58,SPEEK cSMM dan Nafion

Membran	Water uptake
Nafion 112	20
SPEEK DS58	32
SPEEK DS58+ cSMM	38

Dari Tabel 4.1 dapat juga diketahui bahwa persentase *water uptake* akan semakin besar dengan adanya modifikasi derajat sulfonasi dan modifikasi membran dengan metode cSMM, hal ini dapat terjadi karena polimer PEEK sendiri merupakan polimer yang higroskopis sehingga memiliki hidrofilisitas yang tinggi.

Semakin tinggi *water uptake* maka kandungan air terabsorpsi dalam membran akan semakin besar. Hal ini akan mempengaruhi kinerja membran dalam aplikasi ke DMFC. Secara teori, semakin tinggi *water uptake* maka konduktivitas proton akan semakin tinggi karena semakin banyak molekul air dalam membran yang dapat menjadi media transfer proton (Kreuer, 2001). Namun di sisi lain, semakin tinggi *water uptake* juga akan meningkatkan permeabilitas methanol sehingga menurunkan stabilitas membran dan menyebabkan DMFC lebih mudah mengalami drop.

4.1.3 Karakterisasi Contact Angle Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Pengukuran CA (Contact Angle) atau yang sering disebut dengan sudut kontak dapat digunakan untuk mengevaluasi hidrofilisitas/hidrofobisitas pada permukaan membran. Sudut kontak dari membran SPEEK, SPEEK/cSMM dan Nafion dapat dilihat pada Tabel 4.2. SPEEK memiliki sudut kontak yang secara signifikan lebih besar dibandingkan membran campuran SPEEK/cSMM. Hal ini dapat disebabkan karena saat casting membran sisi atas permukaan mengalami kontak dengan udara, sedangkan sisi bawahnya mengalami kontak dengan kaca casting. Selain itu, adanya campuran dengan cSMM menyebabkan migrasi cSMM ke permukaan membran, melapisi permukaan membran dengan gugus asam sulfat bergerak secara vertikal ke permukaan sementara bagian urethane prepolymer dari cSMM terlempar ke SPEEK (Norddin, 2006).

Tabel 4.2 Hasil Analisa CA (Contact Angle) Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Membran	CA (Contact Angle)
Nafion 112	80
SPEEK DS58	84.24
SPEEK DS58+ cSMM	67.23

Dari Tabel 4.2 menunjukkan adanya hubungan antara sudut kontak dengan water uptake. Pada tabel 4.2 dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya water uptake maka sudut kontak pun akan semakin kecil. Dalam hasil analisa ini diperoleh bahwa membran yang paling baik dari segi sudut kontak yaitu membran SPEEK DS58+cSMM, yaitu membran yang telah mengalami modifikasi permukaan dimana memiliki water uptake yang paling besar yaitu 38 dan sudut kontak yang paling kecil yaitu 67,23.

4.1.4 Karakteristik Stabilitas Thermal Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Stabilitas thermal membran diukur dengan instrumen DSC yang menghasilkan suhu transisi glass (Tg) yang menunjukkan pada suhu berapa membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion dapat beroperasi secara optimum. Hasil analisa stabilitas thermal membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion ditunjukkan pada Tabel 4.3 berikut ini.

Tabel 4.3 Hasil Analisa Stabilitas Thermal Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Membran	Tg (°C)
Nafion 112	143.24
SPEEK DS58	151.25
SPEEK DS58+ cSMM	209.17

Dari Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa suhu transisi glass (Tg) dari membran SPEEK DS58, SPEEK/cSMM dan nafion rata-rata adalah 140-200 °C. Nilai Tg yang semakin

besar akan memberikan membran lebih stabil beroperasi pada suhu yang lebih tinggi (Eniya, 2008). Membran Nafion-112 hanya mempunyai Tg sekitar 143.24 °C. Oleh sebab itu membran tersebut dapat beroperasi secara optimum dibawah 113.24 °C. Membran SPEEK DS58 yang mempunyai suhu transisi glass sekitar 151.24 °C akan memberikan kestabilan membran beroperasi sekitar 121.24 °C dan membran SPEEK + cSMM yang mempunyai suhu transisi glass 209.17° C akan memberikan kestabilan membran beroperasi sekitar 179.17°C.

Kenaikan Tg yang menyebabkan membran akan beroperasi optimum pada suhu yang lebih tinggi dipengaruhi oleh penambahan cSMM yang akan menurunkan kekakuan pada membran SPEEK sehingga meningkatkan suhu operasinya (Norddin, 2006).

4.1.5 Karakteristik Permeabilitas Metanol Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Permeabilitas metanol adalah kemampuan yang dimiliki suatu membran untuk menahan metanol agar tidak lolos ke anoda. Data hasil pengukuran permeabilitas metanol pada membran membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion dapat dilihat pada Tabel 4.4 berikut ini.

Tabel 4.4 Hasil Analisa Permeabilitas Metanol Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Membran	Permeabilitas metanol (τ , cm ² sec-1)
Nafion 112	6,21 x 10 ⁻⁶
SPEEK DS58	4.15 x 10 ⁻⁷
SPEEK DS58+ cSMM	5.17 x 10 ⁻⁷

Dari Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa permeabilitas metanol dari membran SPEEK/cSMM lebih tinggi dibandingkan membran SPEEK. Kenaikan permeabilitas metanol ini sesuai dengan karakteristik sebelumnya yaitu water uptake yang juga meningkat akibat penambahan cSMM. Bagaimanapun, permeabilitas metanol dan water uptake ditentukan berdasarkan pengaruh porositas, ukuran domain hidrofilik/hidrofobik dan tortuositas (Norddin, 2006).

Dalam analisa permeabilitas membran terhadap larutan metanol. Membran Nafion memiliki permeabilitas metanol sebesar $6,21 \times 10^{-6}$ sedangkan membran SPEEK dan membran SPEEK+cSMM memiliki permeabilitas metanol sebesar 4.15×10^{-7} dan 5.17×10^{-7} . dari data ini dapat dilihat bahwa angka permeabilitas metanol kedua membran polimer tersebut (SPEEK DS58 dan SPEEK DS58+cSMM) tidak jauh berbeda, namun kesimpulan yang dapat diambil yaitu angka permeabilitas metanol membran tersebut 1 orde lebih kecil dibandingkan dengan nafion yang artinya seharusnya kedua membran ini dapat memberikan performa yang lebih baik dibandingkan dengan performa nafion pada DMFC (Eniya, 2008).

4.1.6. Karakteristik Konduktivitas Proton Membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan Nafion

Karakteristik lain yang penting dari membran untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas proton pada membran. Konduktivitas proton pada suatu membran dapat didefinisikan sebagai kemampuan suatu proton untuk dapat bergerak dari katoda menuju ke anoda. Pengukuran konduktivitas proton pada membran menggunakan alat yang dinamakan Impedance Analyzer. Data hasil pengukuran konduktivitas proton membran SPEEK DS58, SPEEK cSMM dan nafion dapat dilihat pada Tabel 4.5 berikut ini.

Tabel 4.5 Hasil Analisa Konduktivitas Proton Membran SPEEK DS58, SPEEK+cSMM dan Nafion

Membran	Konduktivitas proton $\sigma \text{ S cm}^{-1}$
Nafion 112	$1,2 \times 10^{-2}$
SPEEK DS58	$1,01 \times 10^{-2}$
SPEEK DS58+ cSMM	$2,67 \times 10^{-2}$

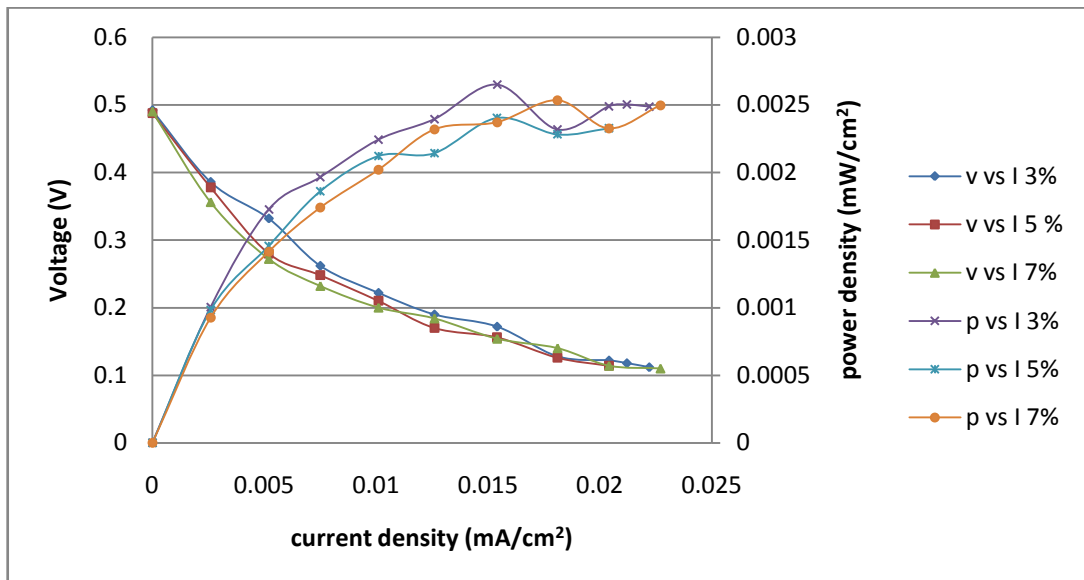
Konduktivitas proton tertinggi adalah Nafion berdasarkan pada Tabel 4.5. Pada nilai hubungan konduktivitas ionik dan daya serap air, diharapkan dengan adanya penambahan partikel penyerap air akan meningkatkan konduktivitas protonnya (Chen, 2009). Nilai konduktivitas membran 1 (SPEEK) dan membran 2 (SPEEK +cSMM) adalah $1,01 \times 10^{-2}$

dan $2,67 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ menunjukkan angka yang tinggi untuk jenis hidrokarbon polimer, dimana Nafion diketahui pada kondisi yang sama adalah $1,2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$.

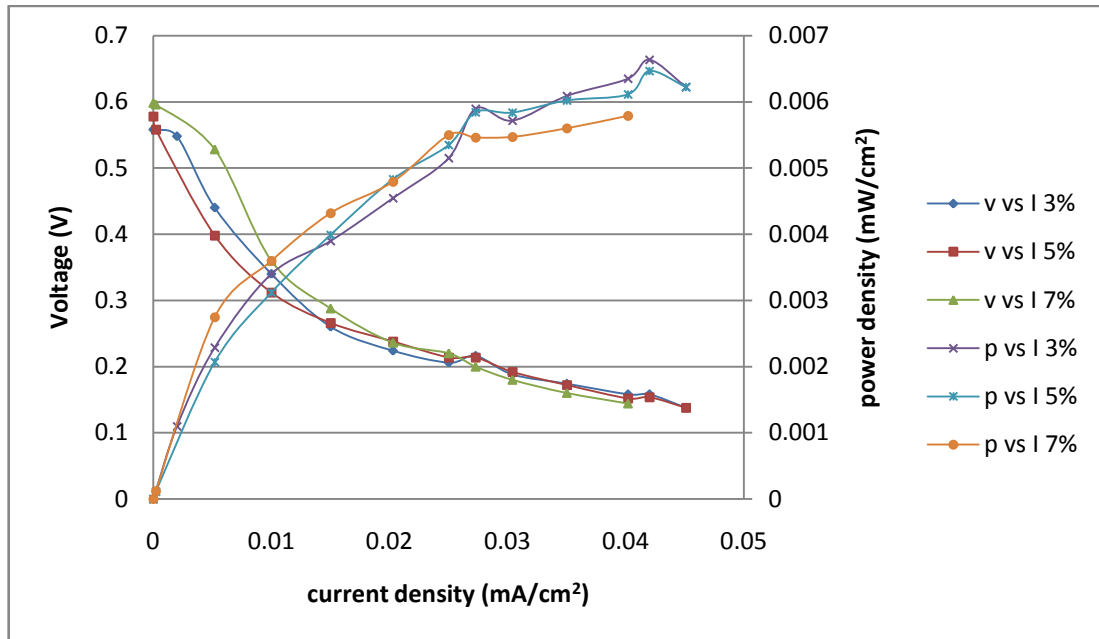
4.2 Aplikasi Membran SPEEK DS 58, cSMM SPEEK dan Nafion dalam Direct Methanol Fuel Cell

4.2.1 Pengaruh Konsentrasi Metanol dan Loading Katalis pada Kurva Polarisasi Membran SPEEK DS 58

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi metanol pada kurva polarisasi yang dihasilkan oleh DMFC dengan menggunakan membran SPEEK yang meliputi arus, voltase dan daya listrik, dapat dilihat pada Gambar 4.2 untuk loading katalis 1 mg/cm^2 dan Gambar 4.3 untuk loading katalis 5 mg/cm^2 . Sedangkan untuk pengaruh loading katalis dapat dilihat pada Gambar 4.2 dan 4.3.



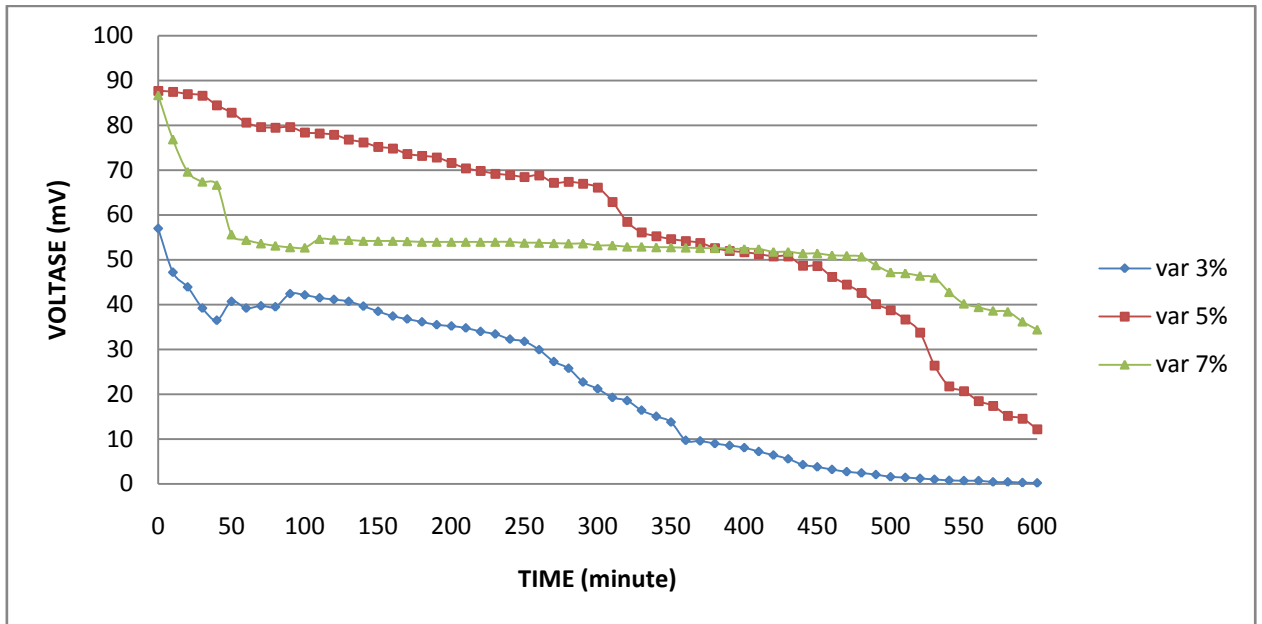
Gambar 4.2 Kurva Polarisasi SPEEK dengan loading katalis 1 mg/cm^2



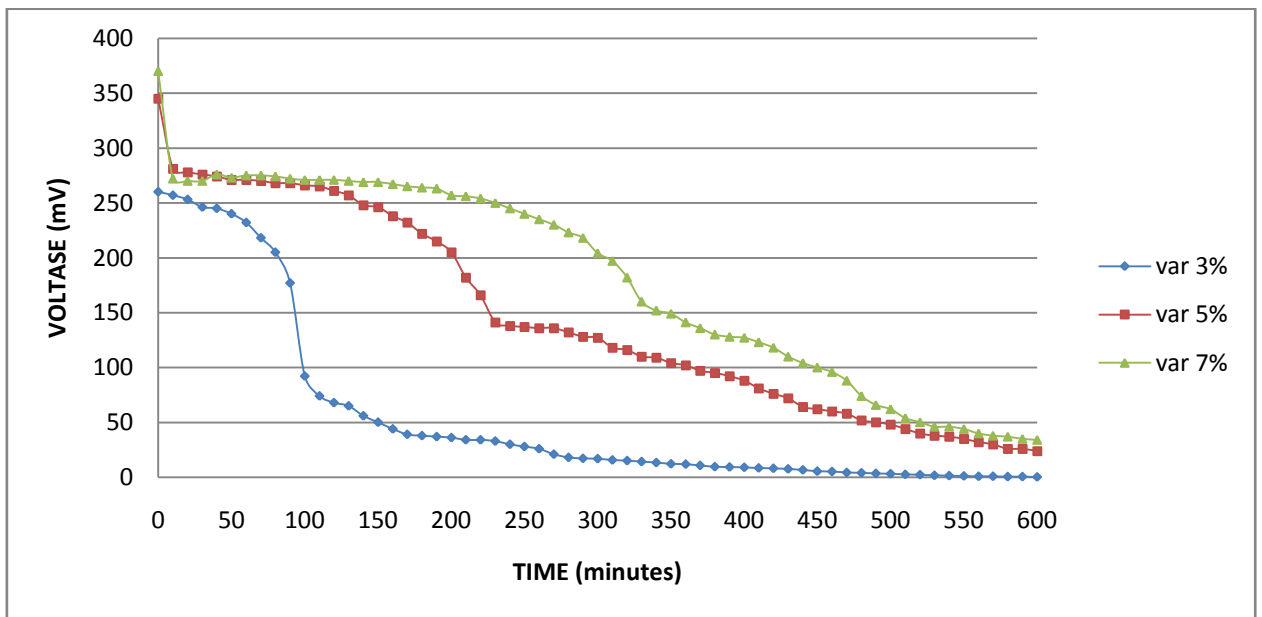
Gambar 4.3 Kurva Polarisasi SPEEK dengan loading katalis 5 mg/cm²

Dari kurva polarisasi SPEEK di atas tampak perbedaan hasil polarisasi antara MEA yang dibuat dengan loading 1 mg/cm² dan loading 5 mg/cm². Dari segi ketahanan tampak bahwa MEA dengan loading 5 mg/cm² mampu bertahan dengan beban mencapai 0.0451 mA/cm² (pada konsentrasi methanol 3% dan 5%) sedangkan MEA dengan loading 1 mg/cm² beban tertinggi dicapai pada 0.0227 mA/cm². Demikian pula dalam hal power density, dimana terlihat power density yang dihasilkan MEA dengan loading 1 mg/cm² jauh lebih rendah yaitu 0.002649 mW/cm² (pada konsentrasi methanol 3%), sedangkan MEA dengan loading 5 mg/cm² menghasilkan power density 0.0058968 mW/cm² (pada konsentrasi methanol 3%). Hal ini disebabkan semakin besar loading katalis maka proses transfer proton akan semakin besar sehingga dihasilkan daya listrik yang lebih besar pula. Secara umum dapat dilihat bahwa methanol dengan konsentrasi 3% menghasilkan daya yang paling memuaskan. Hasil ini sesuai dengan penelitian (Xie dkk., 2004), bahwa konsentrasi metanol yang paling efektif untuk diaplikasikan pada fuel cell adalah 3-5%. Konsentrasi metanol yang terlalu tinggi akan menyebabkan operasi menjadi tidak stabil karena metanol crossover akan meningkat.

Untuk mengetahui kestabilan membran terhadap waktu dalam aplikasinya untuk DMFC, maka dilakukan pengamatan selama 10 jam dengan memberi beban berupa fan pada membran. Hasil dari pengamatan ini ditunjukkan pada Gambar 4.4 untuk loading katalis 1 mg/cm² dan Gambar 4.5 untuk loading katalis 5 mg/cm².



Gambar 4.4 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK dengan loading katalis 1 mg/cm²



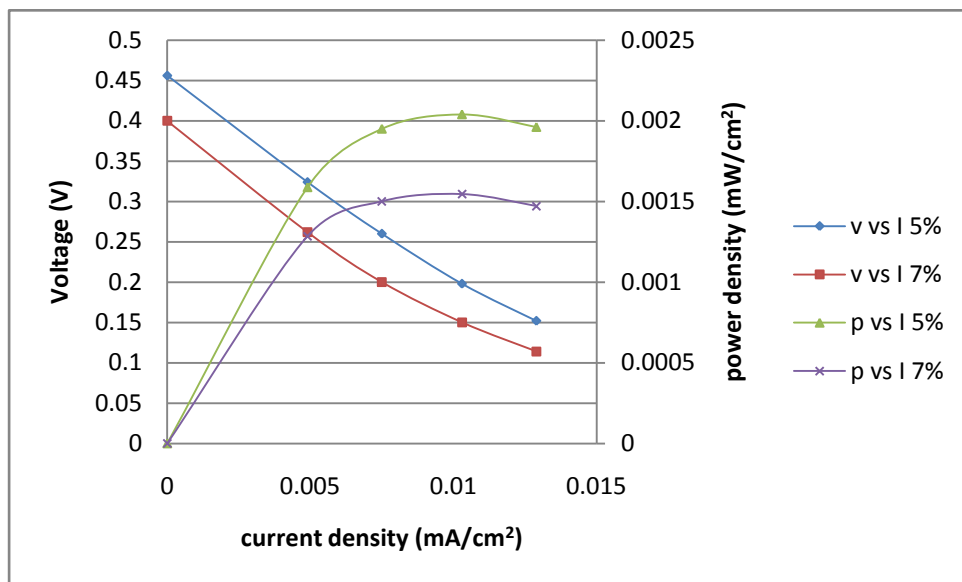
Gambar 4.5 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK dengan loading katalis 5 mg/cm²

Grafik di atas menunjukkan voltase yang dicapai membran beserta ketahanannya bila diberi beban berupa fan dan dilakukan pengamatan selama 10 jam. Untuk membran SPEEK dengan loading 1 mg/cm² tampak konsentrasi metanol paling efektif yaitu pada konsentrasi 5%, sesuai dengan kurva polarisasi di atas dimana konsentrasi metanol 5% menghasilkan daya listrik yang terbesar. Sedangkan untuk MEA dengan loading katalis 5 mg/cm², dari Gambar 4.5 tampak bahwa justru variabel konsentrasi metanol 7 % yang menghasilkan voltase tertinggi dan ketahanan yang lebih besar. Hal ini dapat dijelaskan

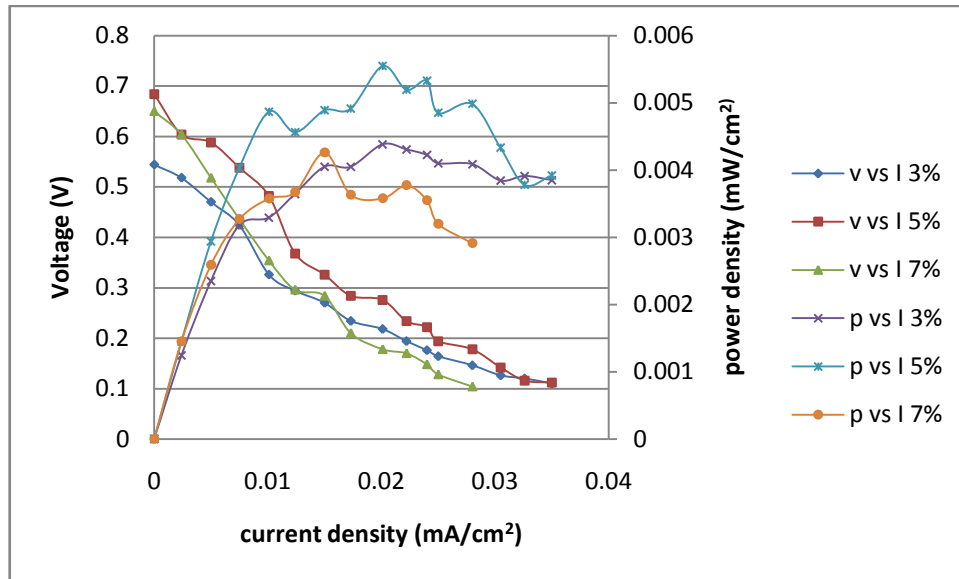
bahwa akibat proses oksidasi metanol di anode, maka metanol yang mengalami crossover ke katode juga mengalami penurunan konsentrasi. Dengan kata lain, metanol crossover akan semakin meningkat dengan adanya muatan bila dibandingkan tanpa muatan (Qi, 2002). Untuk muatan fan yang tetap, membran SPEEK akan lebih stabil dengan menggunakan konsentrasi metanol 7%, lain halnya bila muatan terus ditambahkan maka crossover metanol akan semakin besar sehingga mengakibatkan voltase dan power density menjadi drop seiring dengan faktor time.

4.2.2 Pengaruh Konsentrasi Metanol dan Loading Katalis pada Kurva Polarisasi Membran SPEEK DS 58+ cSMM

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi metanol pada kurva polarisasi yang dihasilkan oleh DMFC dengan menggunakan membran SPEEK+cSMM yang meliputi arus, voltase dan daya listrik, dapat dilihat pada Gambar 4.6 untuk membran SPEEK +cSMM dengan loading 1 mg/cm² dan Gambar 4.7 untuk membran dengan loading katalis 5 mg/cm². Sedangkan untuk pengaruh loading katalis dapat dilihat pada Gambar 4.6 dan Gambar 4.7.



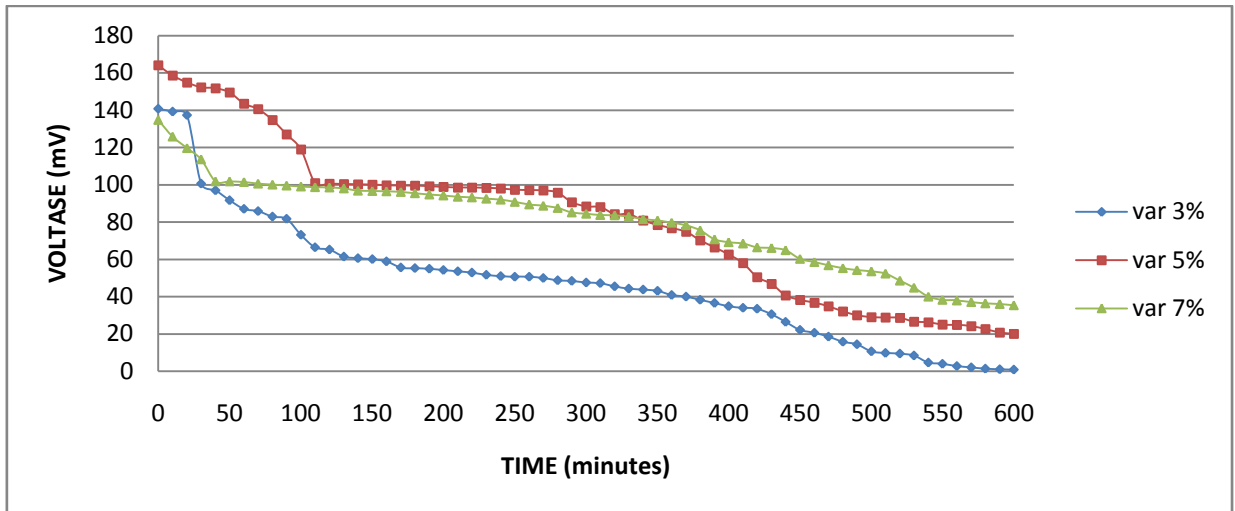
Gambar 4.6 Kurva Polarisasi Membran SPEEK + cSMM dengan loading katalis 1 mg/cm²



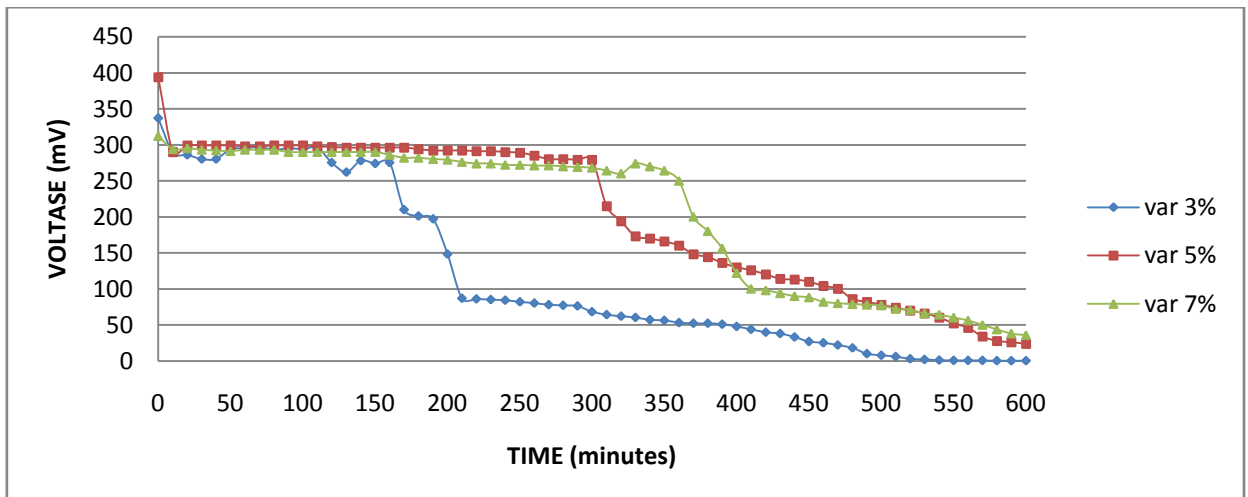
Gambar 4.7 Kurva Polarisasi Membran SPEEK + cSMM dengan loading katalis 5 mg/cm²

Gambar 4.6 dan Gambar 4.7 menunjukkan hasil yang sama dimana power density dan voltase terbaik adalah pada DMFC dengan menggunakan metanol 5% baik pada MEA dengan loading 1 mg/cm² maupun loading 5 mg/cm². Pada loading katalis 1 mg/cm² diperoleh power density maksimum pada 0.002039 mW/cm² dan ketahanan terhadap beban hingga 0.0129 mA/cm², sedangkan untuk loading katalis 5 mg/cm², power density maksimum sebesar 0.0055476 mW/cm² dan mampu mengangkat beban hingga 0.035 mA/cm². Dapat dilihat bahwa power density dan ketahanan lebih tinggi pada loading katalis 5 mg/cm². Seperti dituliskan di atas, hal ini disebabkan semakin tinggi loading maka semakin besar pula transfer proton karena reaksi oksidasi methanol yang berjalan lebih sempurna sehingga menghasilkan elektron yang lebih banyak dan mampu menghasilkan daya yang lebih besar (Kim, 2007).

Untuk membuktikan adanya crossover metanol pada membran SPEEK+cSMM ini, maka dilakukan pengamatan selama 10 jam dengan memberi beban fan kepada DMFC. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.8 dan 4.9.



Gambar 4.8 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK+cSMM dengan loading katalis 1 mg/cm^2

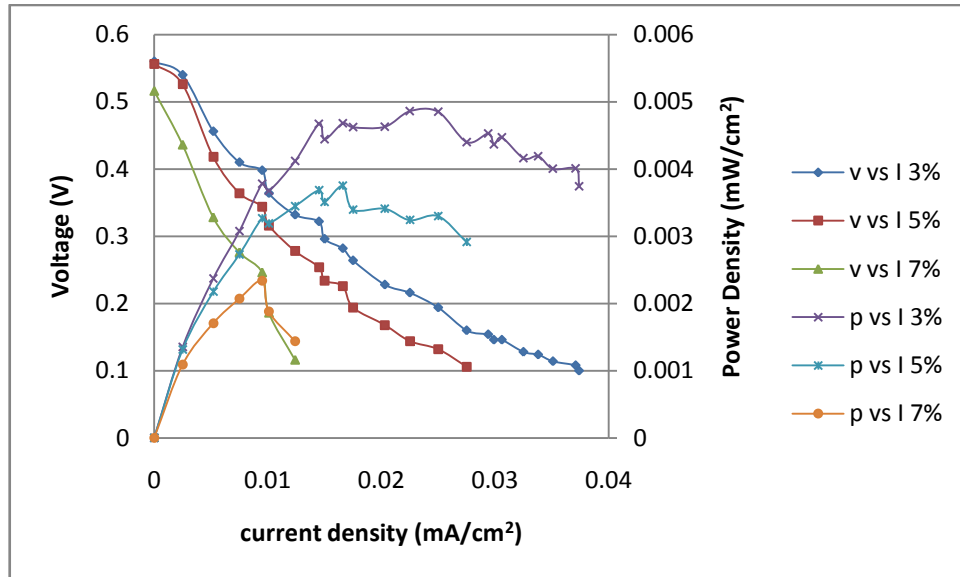


Gambar 4.9 Grafik Voltage vs Time Membran SPEEK+cSMM dengan loading katalis 5 mg/cm^2

Sesuai dengan hasil dari uji polarisasi, pengamatan selama 10 jam juga menunjukkan bahwa konsentrasi optimum untuk aplikasi DMFC baik pada loading katalis 1 mg/cm^2 maupun 5 mg/cm^2 adalah 5%. Pada membran ini, methanol dengan konsentrasi 7% lebih mudah mengalami crossover sehingga lebih mudah drop voltasenya. Hal ini disebabkan semakin tingginya konsentrasi maka kelarutan metanol dalam air akan semakin besar sehingga semakin mudah mengalami crossover ke arah katode (Yang, 2008).

4.2.3 Pengaruh Konsentrasi Metanol dan Loading Katalis pada Kurva Polarisasi Membran Nafion 112

Sebagai membran pembanding, digunakan membran nafion 112. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi metanol pada kurva polarisasi yang dihasilkan oleh DMFC dengan menggunakan membran Nafion 112 yang meliputi arus, voltase dan daya listrik, dapat dilihat pada Gambar 4.10 untuk loading katalis 5 mg/cm^2 .



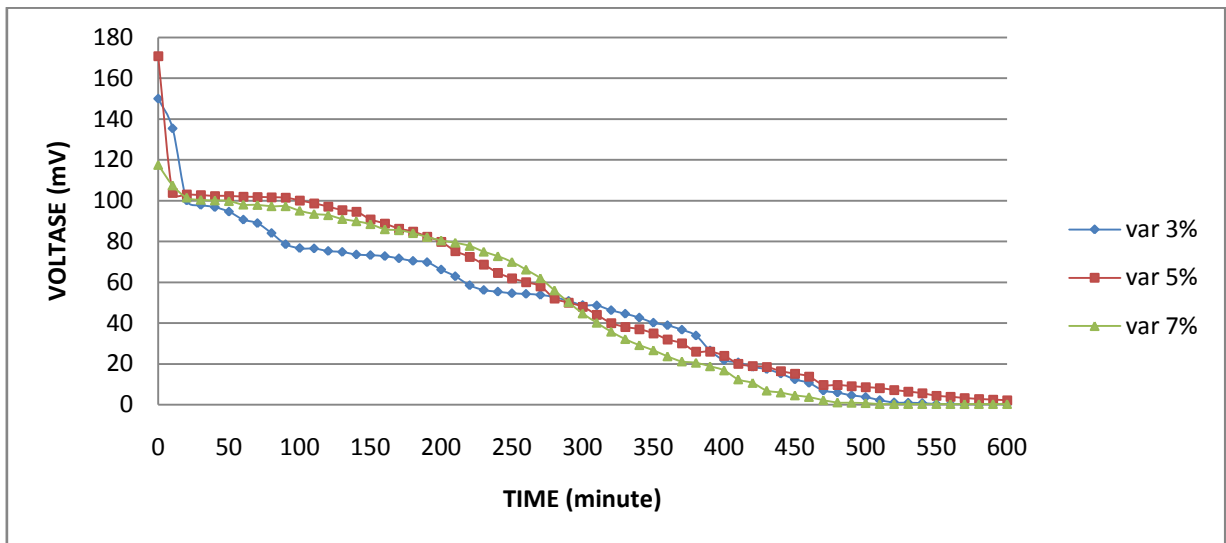
Gambar 4.10 Kurva Polarisasi Nafion 112 dengan loading katalis 5 mg/cm^2

Pada membran nafion 112, untuk MEA dengan loading 1 mg/cm^2 tidak dapat dibuat dalam kurva polarisasi karena tidak mampu mengangkat beban yang diberikan oleh mesin uji polarisasi.

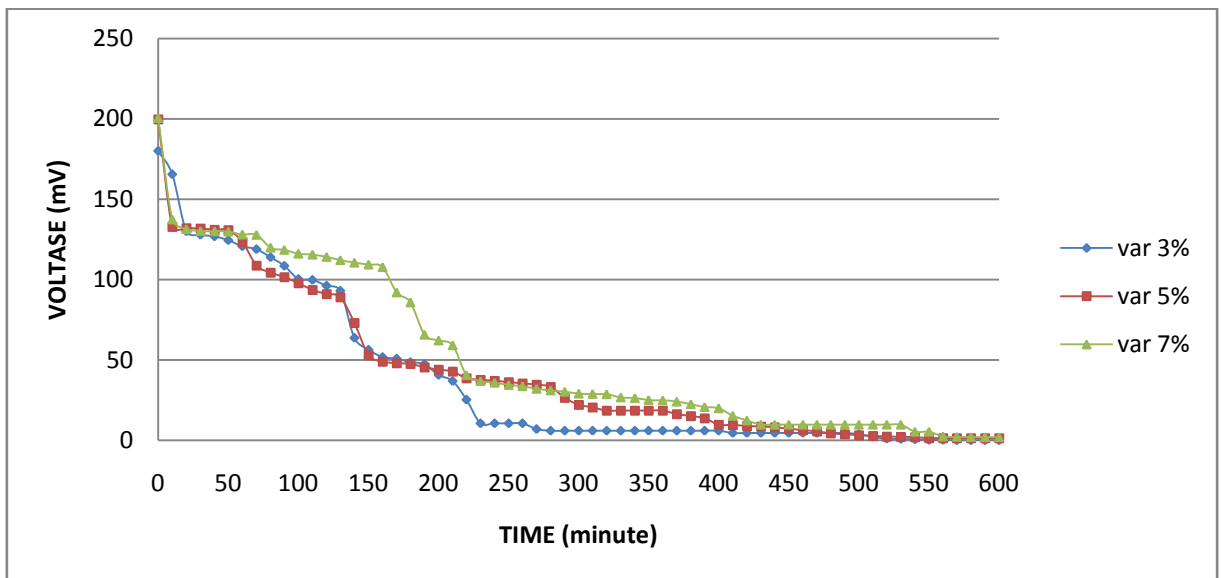
Dari kurva polarisasi nafion di atas, dapat dilihat bahwa untuk membran nafion 112 dengan loading 5 mg/cm^2 semakin tinggi konsentrasi metanol yang digunakan pada DMFC, maka ketahanannya akan semakin berkurang. Metanol dengan konsentrasi 3% dapat bertahan hingga beban 0.0374 mA/cm^2 , sedangkan metanol 5% mampu bertahan hingga beban 0.0275 mA/cm^2 dan metanol 7% hanya mampu bertahan hingga beban 0.0124 mA/cm^2 . Sejalan dengan ketahanan yang semakin menurun, meningkatnya pemakaian konsentrasi metanol dalam aplikasi DMFC juga menyebabkan menurunnya puncak power density yang merupakan parameter daya maksimum yang dapat dihasilkan oleh DMFC. Pada penggunaan konsentrasi metanol 7% hanya dihasilkan power density terbesar 0.002337 mW/cm^2 . Hal ini dapat terjadi karena adanya crossover metanol terjadi lebih banyak pada konsentrasi metanol yang lebih tinggi dari kondisi optimum membran tersebut. Semakin tinggi konsentrasi metanol, maka kelarutan metanol dalam air pun semakin tinggi. Meningkatnya kelarutan metanol inilah yang menyebabkan crossover

metanol dari anode ke katode pun semakin besar, sehingga berimbas pada turunnya efisiensi dalam hal ini ketahanan setelah diberi beban dan semakin rendahnya power density (Yang, 2008).

Untuk membuktikan adanya crossover metanol dilakukan percobaan dengan memberi beban berupa fan dan dilakukan pengamatan selama 10 jam. Hasilnya ditunjukkan oleh Gambar 4.11 untuk nafion dengan loading katalis 1 mg/cm^2 dan Gambar 4.12 untuk nafion dengan loading katalis 5 mg/cm^2 .



Gambar 4.11 Grafik Voltage vs Time Nafion 112 dengan loading katalis 1 mg/cm^2



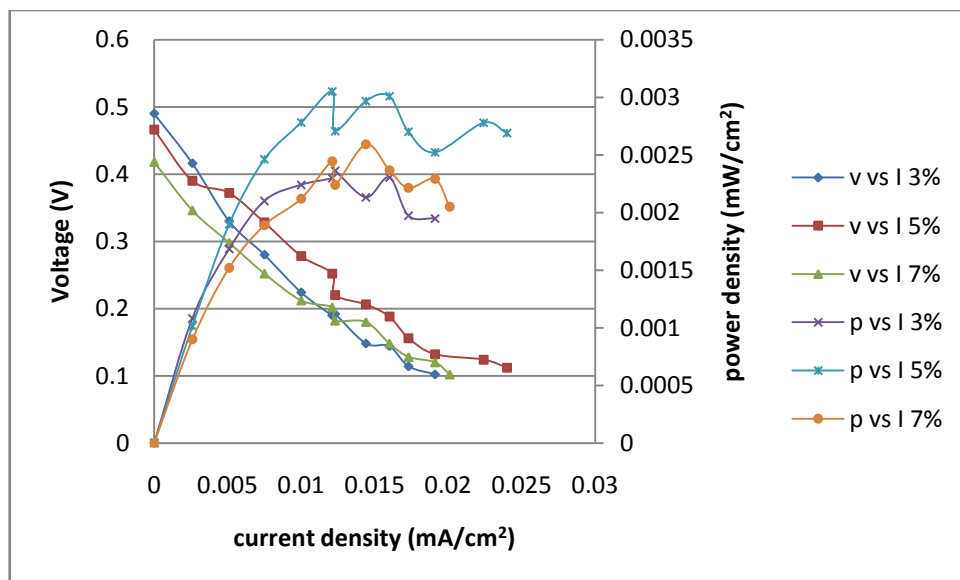
Gambar 4.12 Grafik Voltage vs Time Nafion 112 dengan loading katalis 5 mg/cm^2

Dari Gambar 4.11 dan Gambar 4.12 di atas, dapat dilihat bahwa membran Nafion 112 justru bekerja optimum pada variabel konsentrasi metanol 5% bila diberi beban yang sama secara terus menerus.

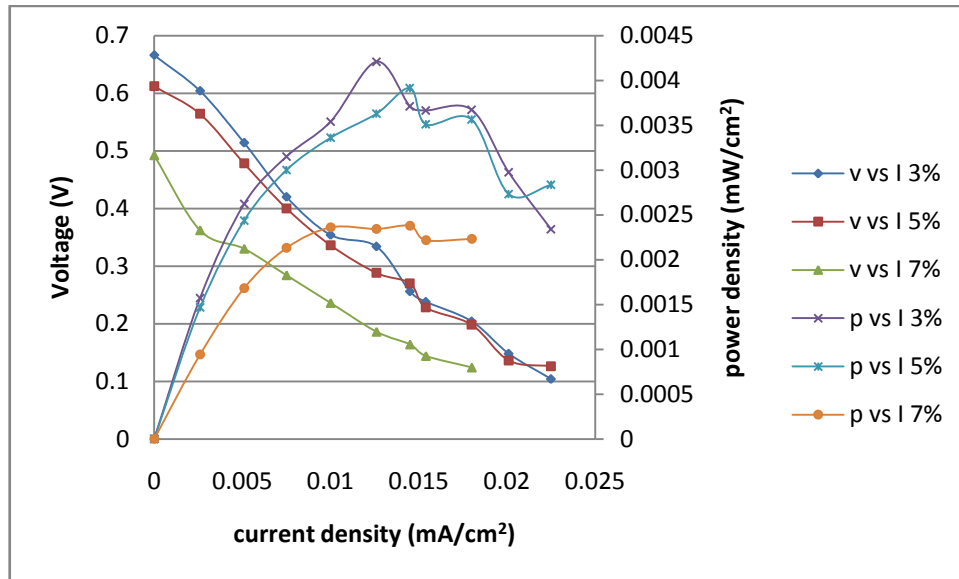
Bila dibandingkan dengan membran nafion 112, membran SPEEK dan SPEEK+cSMM memang telah berhasil menunjukkan performa yang lebih baik dalam aplikasinya ke DMFC. Hal ini ditunjukkan dengan power density yang lebih besar serta kestabilan voltase saat pengamatan selama 10 jam dimana membrane SPEEK dan SPEEK+cSMM memberikan kestabilan yang jauh lebih baik dibandingkan nafion 112 yang lebih mudah mengalami penurunan voltase secara tiba-tiba (Norddin, 2006).

4.2.4 Pengaruh Konsentrasi Metanol dan Loading Katalis pada Kurva Polarisasi Membran Nafion 117

Selain nafion 112, membran nafion 117 juga digunakan sebagai membran pembanding. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi metanol pada kurva polarisasi yang dihasilkan oleh DMFC dengan menggunakan membran Nafion 117 yang meliputi arus, voltase dan daya listrik, dapat dilihat pada Gambar 4.13 untuk loading katalis 1 mg/cm² dan Gambar 4.14 untuk loading katalis 5 mg/cm². Sedangkan untuk pengaruh loading katalis dapat dilihat pada Gambar 4.13 dan 4.14.



Gambar 4.13 Kurva Polarisasi Nafion 117 dengan loading katalis 1 mg/cm²

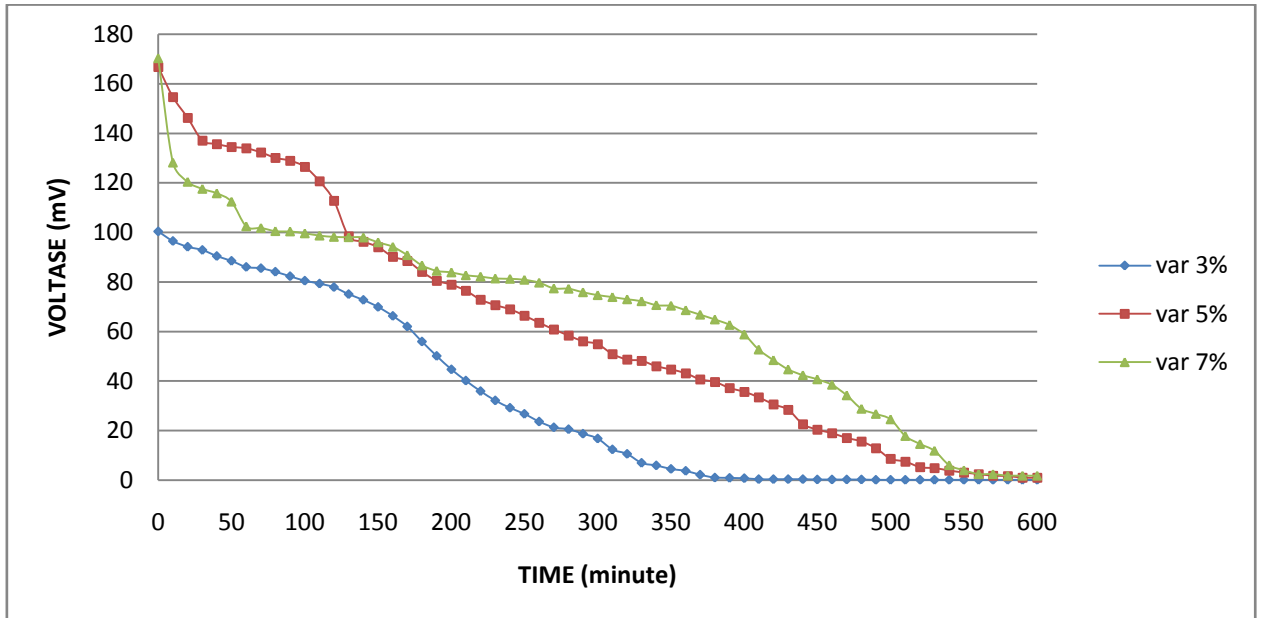


Gambar 4.14 Kurva Polarisasi Nafion 117 dengan loading katalis 5 mg/cm²

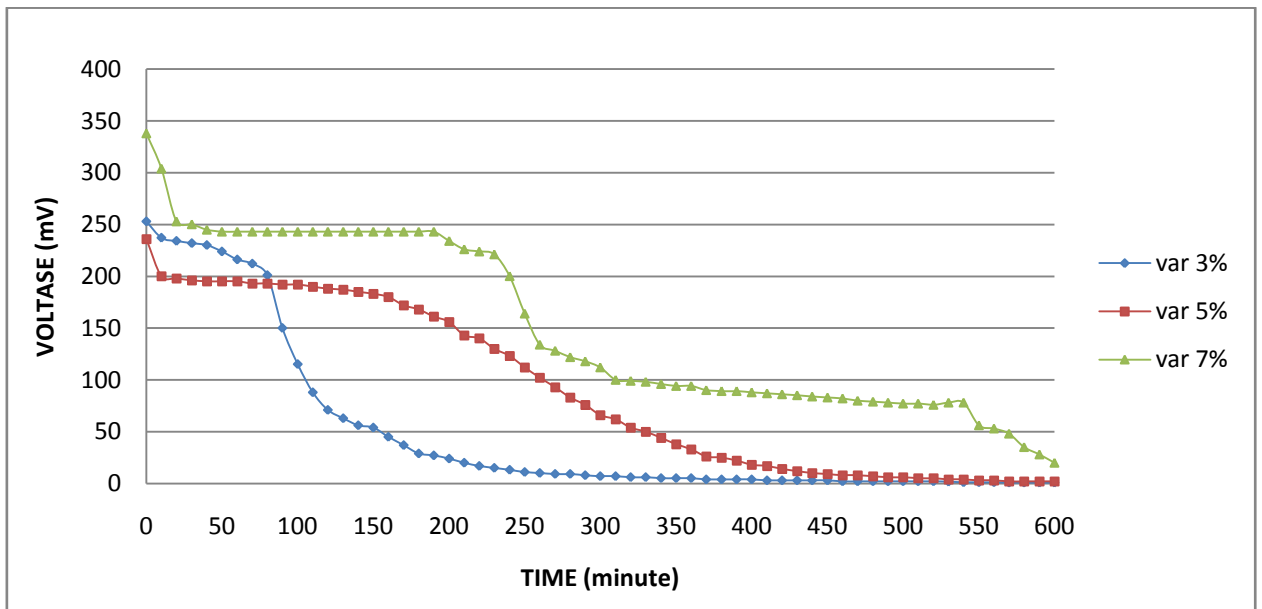
Pada membran nafion 117 dengan loading 1 mg/cm², diperoleh power density maksimum pada pemakaian konsentrasi metanol 5%. Sedangkan pada membran nafion 117 dengan loading 5 mg/cm², power density maksimum justru dihasilkan bila digunakan konsentrasi metanol terkecil yaitu 3%. Hal ini menunjukkan adanya perbedaan kemampuan polarisasi bila menggunakan loading yang berbeda. Penggunaan loading katalis yang semakin tinggi akan menyebabkan reaksi berlangsung lebih cepat dan terarah sehingga penggunaan metanol dalam konsentrasi yang kecil pun mampu menghasilkan power density yang maksimum dibandingkan dengan variabel konsentrasi metanol yang lainnya (Qi, 2002). Besarnya power density yang dihasilkan pun lebih besar pada MEA dengan loading katalis 5 mg/cm², yaitu 0.004208 mW/cm², MEA dengan loading katalis 1 mg/cm² hanya menghasilkan power density maksimum sebesar 0.003049 mW/cm². Namun fenomena yang sama yang dapat diamati yaitu kemampuan menghasilkan power density yang menurun pada pemakaian konsentrasi metanol 7%. Hal ini dapat terjadi karena adanya crossover metanol terjadi lebih banyak pada konsentrasi metanol yang lebih tinggi dari kondisi optimum membran tersebut. Semakin tinggi konsentrasi metanol, maka kelarutan metanol dalam air pun semakin tinggi. Meningkatnya kelarutan metanol inilah yang menyebabkan crossover metanol dari anode ke katode pun semakin besar, sehingga berimbas pada turunnya efisiensi dalam hal ini ketahanan setelah diberi beban dan semakin rendahnya power density (Fuel Cell Technology Handbook, 2003).

Untuk mengetahui stabilitas membran dilakukan percobaan dengan memberi beban berupa fan dan dilakukan pengamatan selama 10 jam. Hasilnya ditunjukkan oleh Gambar

4.15 untuk nafion dengan loading katalis 1 mg/cm² dan Gambar 4.16 untuk nafion dengan loading katalis 5 mg/cm².



Gambar 4.15 Grafik Voltage vs Time Nafion 117 dengan loading katalis 1 mg/cm²



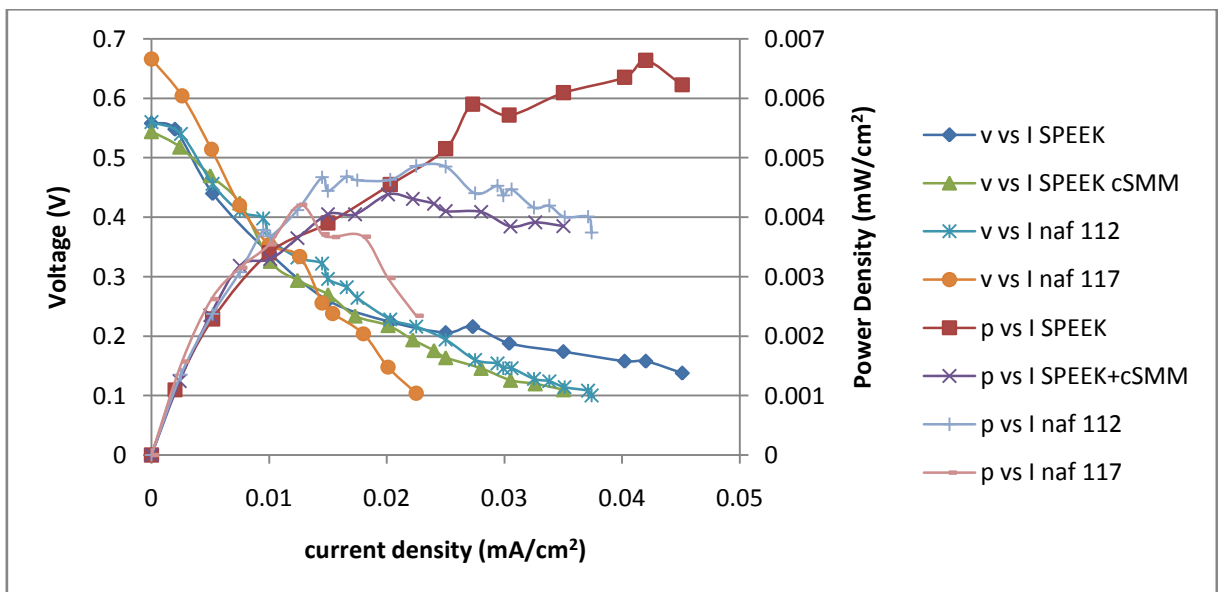
Gambar 4.16 Grafik Voltage vs Time Nafion 117 dengan loading katalis 5 mg/cm²

Grafik di atas menunjukkan voltase yang dicapai membran beserta ketahanannya bila diberi beban berupa fan dan dilakukan pengamatan selama 10 jam. Untuk membran Nafion 117 dengan loading 1 mg/cm², konsentrasi metanol paling efektif yaitu pada

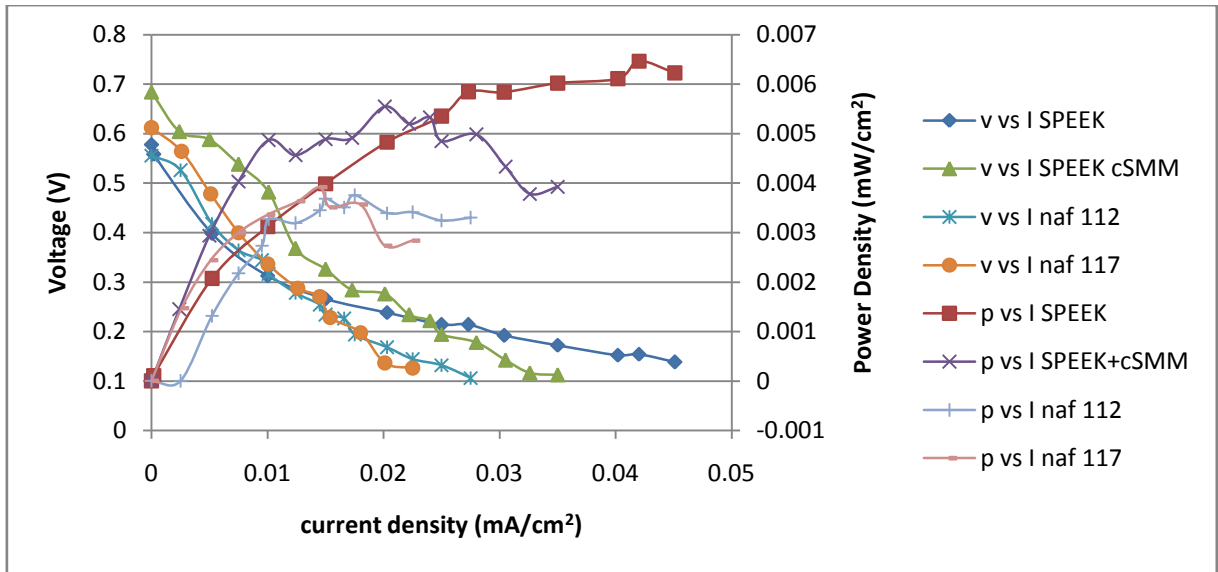
konsentrasi 5%, sesuai dengan kurva polarisasi di atas dimana konsentrasi metanol 5% menghasilkan daya listrik yang terbesar. Sedangkan untuk MEA dengan loading katalis 5 mg/cm², dari Gambar 4.16 tampak bahwa justru variabel konsentrasi metanol 7% yang menghasilkan voltase tertinggi dan ketahanan yang lebih besar. Hal ini dapat dijelaskan bahwa akibat proses oksidasi metanol di anode, maka metanol yang mengalami crossover ke katode juga mengalami penurunan konsentrasi. Dengan kata lain, metanol crossover akan semakin meningkat dengan adanya muatan bila dibandingkan tanpa muatan (Qi, 2002). Untuk muatan fan yang tetap, membran Nafion 117 akan lebih stabil dengan menggunakan konsentrasi metanol 7%, lain halnya bila muatan terus ditambahkan maka crossover metanol akan semakin besar sehingga mengakibatkan voltase dan power density menjadi drop pada waktu tertentu.

4.2.5 Perbandingan Kinerja Membran

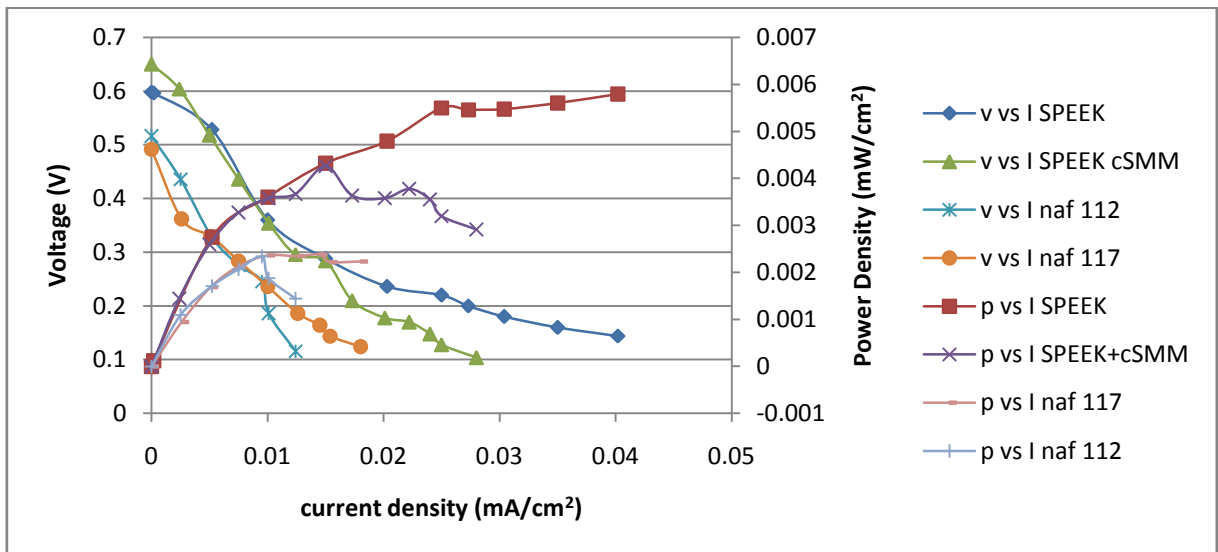
Untuk dapat membandingkan kinerja membran secara akurat, maka pengamatan perlu dilakukan pada kondisi yang sama. Hal ini meliputi konsentrasi metanol dan loading katalis yang digunakan. Data hasil perbandingan kinerja membran disajikan pada Gambar 4.17 untuk penggunaan konsentrasi metanol 3%, Gambar 4.18 untuk penggunaan konsentrasi metanol 5% dan Gambar 4.19 untuk penggunaan konsentrasi metanol 7%. Dalam hal loading katalis digunakan loading katalis 5 mg/cm² karena loading ini dianggap paling efektif dibandingkan loading katalis 1 mg/cm².



Gambar 4.17 Kurva Polarisasi Membran SPPEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 pada Konsentrasi Metanol 3% dan Loading Katalis 5 mg/cm²



Gambar 4.18 Kurva Polarisasi Membran SPEEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 pada Konsentrasi Metanol 5% dan Loading Katalis 5 mg/cm²



Gambar 4.19 Kurva Polarisasi Membran SPEEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 pada Konsentrasi Metanol 7% dan Loading Katalis 5 mg/cm²

Berdasarkan grafik di atas, secara umum dapat dilihat bahwa membran yang paling baik di antara SPEEK, SPEEK+cSMM, Nafion 112 dan Nafion 117 yaitu membran SPEEK. Hal ini ditunjukkan dari power density maksimum yang dihasilkan di mana untuk semua konsentrasi metanol, membran SPEEK selalu menghasilkan power density yang terbesar. Selain itu dalam hal stabilitas, membran SPEEK paling stabil di antara membran

yang lain di mana saat membran lain sudah drop saat diberi beban, membran SPEEK tetap bertahan hingga pemberian beban yang cukup tinggi.

Akan tetapi apabila dilihat dari voltase maksimum yang dicapai, membran SPEEK+cSMM memberikan hasil yang terbaik. SPEEK+cSMM memberikan voltase maksimum terutama pada penggunaan konsentrasi metanol 5% dan 7%. Namun stabilitasnya lebih mudah drop dan masih di bawah SPEEK.

Keunggulan membran SPEEK didukung oleh karakterisasinya yang selanjutnya terbukti dengan kinerjanya. Hal ini dapat dilihat dari permeabilitas metanol pada membran SPEEK yaitu sebesar 4.15×10^{-7} , lebih kecil dari permeabilitas metanol SPEEK + cSMM 5.17×10^{-7} , data ini menunjukkan bahwa membran SPEEK mampu memberikan kinerja yang lebih baik jika digunakan dengan larutan metanol. Bila dibandingkan dengan SPEEK+cSMM, permeabilitas metanol SPEEK yang lebih rendah memiliki kecenderungan untuk menyerap lebih banyak air dibandingkan metanol sehingga metanol yang mengalami crossover pun menjadi lebih sedikit. (Chen, 2009).

Dari segi konduktivitas proton, membran SPEEK+cSMM menunjukkan karakterisasi yang lebih baik. Konduktivitas proton SPEEK+cSMM sebesar 2.67×10^{-2} lebih besar dari konduktivitas proton SPEEK sebesar 1.01×10^{-2} . Hal ini menunjukkan bahwa kemampuan transfer proton pada SPEEK+cSMM lebih baik dibandingkan dengan SPEEK. Hal ini juga ditunjang karakteristik water uptake SPEEK/cSMM yang semakin besar sehingga konduktivitas proton juga semakin besar (Chen, 2009). Pada saat aplikasi ke dalam DMFC, SPEEK+cSMM menunjukkan voltase yang lebih tinggi yang artinya mampu mentransfer proton lebih banyak, namun kelebihan ini dibatasi oleh permeabilitas metanol yang masih tinggi bahkan lebih tinggi dari SPEEK tanpa modifikasi sehingga SPEEK+cSMM kestabilannya masih kurang.

Kenaikan permeabilitas metanol dan kenaikan konduktivitas akibat penambahan cSMM ke dalam membran SPEEK dapat dijelaskan sebagai berikut. Membran dengan muatan ionik terdiri dari *ionic cluster domain* yang dikelilingi oleh *domain non-ionik* dari matriks polimer. Masing-masing *ionic cluster domain* yang terisolasi ini dihubungkan oleh semacam channel *ionic cluster*. Perpindahan atau transfer proton, perpindahan molekul air dan dan molekul metanol terjadi melalui *ionic cluster domain* dan channel *ionic cluster* dan kecepatan perpindahannya dikendalikan oleh channel *ionic cluster*. Dinding channel *ionic cluster* dilapisi oleh ion-ion dan pada pusat channel terdapat ruangan yang bebas dari pengaruh ion-ion tersebut (Kim, 2003).

Molekul air terabsorpsi kebanyakan berada di *ionic cluster domain* dan channel *ionic cluster*. Pada umumnya, di dalam channel *ionic cluster*, molekul air berada dalam dua bentuk yang berbeda. Pertama, air terhidrasi yang terikat kuat pada ion-ion. Sedangkan yang lain berada dalam bentuk air bebas yang berada dalam ruangan di pusat channel yang terbebas dari pengaruh ion-ion. Transfer proton melalui channel *ionic cluster* terjadi dengan dua mekanisme yang berbeda. Pertama, yaitu di dekat dinding channel yang dekat dengan air terhidrasi yang terikat di dalamnya. Proton berpindah dengan mekanisme Grotthuss, loncat dari satu ion ke ion yang lain secara kontinu. Mekanisme yang kedua yaitu melalui air bebas dengan mekanisme *vehicle*, dimana proton dibawa oleh molekul air melalui ruangan dalam pusat channel yang menghubungkan *ionic cluster domain* (Kim, 2006).

Pada proses penambahan cSMM ke dalam SPEEK, konsentrasi muatan ion meningkat. Peningkatan konsentrasi muatan ion ini disebabkan karena adanya penambahan gugus sulfonik yang terdapat pada cSMM. Karena transportasi proton paling utama adalah dengan mekanisme Grotthuss, permeabilitas proton akan meningkat dengan penambahan cSMM.

Di sisi lain, molekul air dan methanol dipindahkan melalui air bebas pada ruangan di dalam channel *ionic cluster*. Seharusnya pada saat penambahan cSMM terjadi penyempitan channel akan menurunkan permeabilitas metanol. Namun, pada penelitian ini justru terjadi hal sebaliknya. Permeabilitas metanol naik setelah penambahan cSMM karena penambahan cSMM meningkatkan water uptake (Norddin, 2006). Peningkatan water uptake menyebabkan kenaikan air bebas yang merupakan media transfer metanol pada channel penghubung membran. Kenaikan permeabilitas inilah yang menyebabkan terjadinya crossover metanol sangat besar dan DMFC menjadi lebih mudah mengalami drop dan kurang stabil.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut,

1. Modifikasi permukaan dengan cSMM menambahkan gugus sulfonik bermuatan kedalam membran SPEEK.
2. Perpindahan permukaan dari cSMM berlangsung pada saat pencampuran cSMM ke dalam SPEEK.
3. Penambahan cSMM ke dalam SPEEK meningkatkan Tg dan water uptake.
4. Penambahan cSMM ke dalam SPEEK meningkatkan permeabilitas metanol.
5. Penambahan cSMM ke dalam SPEEK meningkatkan konduktivitas proton.
6. SPEEK memberikan kinerja yang paling baik dalam hal stabilitas, sedangkan SPEEK/cSMM memberikan kinerja yang paling baik dalam hal voltase yang dihasilkan.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian, penambahan cSMM belum mampu memberikan hasil yang maksimal untuk aplikasi SPEEK ke dalam DMFC, sehingga perlu dicari alternatif modifikasi permukaan yang lain atau jenis sel bahan bakar yang lain yang dapat memberikan hasil optimal bila menggunakan modifikasi cSMM.

DAFTAR PUSTAKA

- Agoumba, D. (2004). *Reduction of Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Ph.D. Thesis, University of Alabama.
- Alberti, G., Casciola, M., Massinelli, L. and Baeur, B. (2001). Polymeric Proton Conducting Membranes for Medium Temperature Fuel Cells (110-160°C). *Journal of Membrane Science*. 185: 73-81.
- Alyousef, Y. M. (2004). *Management of Micro-Scale Two-Phase Transport through Surface Structure and Wettability Control*. Ph.D. Thesis, Carnegie Mellon University.
- Apanel, G. and Johnson, E. (November 2004). *Direct Methanol Fuel Cells – Ready to Go Commercial?* Fuel Cell Bulletin. 12-17.
- Arico, A. S., Baglio, V., Creti, P., Di 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.
- Arico, S., Baglio, V., Blasi, A.D., Creti, P., Antonucci, P.L. and Antonucci, V. (2003a). Influence of the Acid-Base Characteristics of Inorganic Fillers on the High Temperature Performance of Composite Membranes in Direct Methanol Fuel Cells. *Solid State Ionics*. 161: 251-265.
- Bae, B. and Kim, D. (2003). Sulfonated Polystyrene Grafted Polypropylene Composite Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 220: 75-87.
- Bouchet, R. and Siebert, E. (1999). Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. *Solid State Ionics*. 118: 287-299.
- Brink, L.E.S., Elbers S.J.G., Robbertesen T., and Both P. (1993). The anti-fouling action of polymers preadsorbed on ultrafiltration and microfiltration membranes. *Journal Membrane Science*, 76: 281-291.
- C. Xie, J. Bostaph, J. Pavio, Development of a 2 W Direct Methanol Fuel Cell Power Source, *J. Power Source* 136 (2004) 55.
- Carollo, A., Quartarone, E., Tomasi, C., Mustarelli, P., Belotti, P., Magistris, A., Maestroni, F., Parachini, M., Garlaschelli, L., and Righetii, A. (2006). Developments of New

- Proton Conducting Membranes based on Different Polybenzimidazole Structures for Fuel Cells Applications. *Journal of Power Sources*. Need volume #: 1-6.
- Carretta, N., Tricoli, V. and Picchioni, F. (2000). Ionomeric Membranes Based on Partially Sulfonated Poly(styrene): Synthesis, Proton Conduction and Methanol Permeation. *Journal of Membrane Science*. 166:189-197.
- Chan, C. M. (1994). Polymer surface modification and characterization. Hanser Publishers, New York, NY.
- Chang, J., Park, J. H., Park, G., Kim, C., and Park, O. O. (2003). Proton Conducting Composite Membranes Derived from Sulfonated Hydrocarbon and Inorganic Materials. *Journal of Power Sources*. 124: 18-25.
- Chen, J., Asano, M., Yamaki, T. and Yoshida, M. (2005a). Preparation and Characterization of Chemically Stable Polymer Electrolyte Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Four Monomers into ETFE Films. *Journal of Membrane Science*. 269: 194-204.
- Chen, J., Asano, M., Yamaki, T. and Yoshida, M. (2005b). Preparation of Sulfonated Crosslinked PTFE-Graft-Poly(Alkyl Vinyl Ether) Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Radiation processing. *Journal of Membrane Science*. 256: 38-45.
- Choi, W. C., Kim, J. D., and Woo, S. I. (2001). Modification of Proton Conducting Membrane for Reducing Methanol Crossover in a Direct-Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Science*. 96: 411-414.
- Choi, W.C., Kim, J.D. and Woo, S.I. (2001). Modification of Proton Conducting Membrane for Reducing Methanol Crossover in a Direct-Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources*. 96: 411-414.
- Combe C., Molisa E., Lucas P., Riley R., and Clark M.M. (1999). The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. *Journal Membrane Science*. 154: 73-87.
- E.L. Dewi, Sintesis dan Karakteristik Nanokomposit Membran ABS Tersulfonasi sebagai Material Polielektrolit, *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi* vol 2 (2009) No.1.
- Einsla, B. R. (2005). *High Temperature Polymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Fang Y., Pham V. A., Matsuura T., Santerre J.P., and Narbaitz R.M. (1994). Effect of surface modifying macromolecules and solvent evaporation time on the performance

- on the polyethersulfone membrane for the separation of chloroform/water mixture by pervaporation. *Journal Applied Polymer Science*, 54 (12): 1937-1943.
- Gao, Y., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Jian, X., Mikhailenko, S.D. and Kaliaguine, S. (2005). Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Poly(Phthalazinone Ether Ketone)s/Aminated Polymer Blends. *Solid State Ionics*. 176: 409-415.
- Gao, Y., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Jian, X., Mikhailenko, S.D., Wang, K. and Kaliaguine, S. (2003). Sulfonation of Poly(Phthalazinones) with Fuming Sulfuric Acid Mixtures for Proton Exchange Membrane Materials. *Journal of Membrane Science*. 227: 39-50.
- Hatanaka, T., Hasegawa, N., Kamiya, A., Kawasumi, M., Morimoto, Y., and Kawahara, K. (2002). Cell Performances of Direct Methanol Fuel Cells with Grafted Membranes. *Journal of Fuel First*. 81: 2173-2176.
- Hester J.F., and Mayes A.M. (2002). Design and performance of foul-resistance poly(vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation. *Journal Membrane Science*. 202: 119-135.
- Ho JYC., Matsuura T., and Santerre JP. (2000). The effect of fluorinated surface modifying macromolecules on the surface morphology of polyethersulfone membranes. *Journal Biomater Science Education*. 11(10): 1085-1104.
- Hobson, L. J., nakano, Y., Ozu, H., and Hayase, S. (2002). Targeting Improved DMFC Performance. *Journal of Power Sources*. 104: 79-84.
- Holmberg, B. A. (2005). *Polymer-Zeolite Nanocomposite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Ph.D. Thesis, University of California, Riverside.
- Hsu, W.Y. and Gierke, T.D. (1983). Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membrane. *Journal of Membrane Science*. 13:307-326.
- J. Chen, D. Lie, H. Khosikawa, M. Zhai, M. Asano, H. Oku, Y. Maekawa, Modification of ultrathin polyetheretherketone film for application in direct methanol fuel cells, *J. Membr. Sci* 344 (2009) 266.
- Jorissen, L., Gogel, V., Kerres, J., and Garche, J. (2002). New membranes Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 105: 267-273.
- Jung, D.H., Cho, S.Y., Peck, D.H., Shin, D.R. and Kim, J.S. (2002). Performance Evaluation of a Nafion/Silicon Oxide Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources*. 106: 173-177.

- Jung, D.H., Cho, S.Y., Peck, D.H., Shin, D.R. and Kim, J.S. (2003). Preparation and Performance of a Nafion/Montmorillonite Nanocomposite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources*. 118:205-211.
- Jung, D.H., Lee, C.H., Kim, C.S. and Shin, D.R. (1998). Performance of a Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of Power Sources*. 71: 169-173.
- Kasemura T., Oshibe Y., Uozumi H., Kawa S., Yamada Y., Ohmura H, Yamamoto T. (1993). Surface modification of epoxy resin with fluorine-containing methacrylic ester copolymers. *Journal Applied Polymer Science*. 47: 2207-2216.
- Khayet, M., Matsuura, T., and Mengual, J. I. (2005). Porous Hydrophobic/ Hydrophilic Composite Membranes: Estimation of the Hydrophobic-Layer Thickness. *Journal of Membrane Science*. 266: 68-79.
- Kreuer, K.D. (2001). On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 185: 29-39.
- Li, L., Xu, L. and Wang, Y. (2003a). Novel Proton Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Material Letters*. 57: 1406-1410.
- Li, L., Zhang, J. and Wang, Y. (2003b). Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Membrane Science*. 226: 159-167.
- Li, X., Roberts, P. L., and Holmes, S. M. (2006). Evaluation of Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*. 154: 115-123.
- Libby, B., Smyrl, W.H. and Cussler, E.L. (2003). Polymer-Zeolite Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cells. *AIChE Journal*. 49(4): 991-1001.
- Lindau J. and Jonsson A.S. (1999). Absorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes. *Journal Membrane Science*. 160: 65-76.
- M. N. A. Mohd Norddin, D. Rana, T. Matsuura, A. F. Ismail, A. Mustafa T.D. Kusworo and A. Tabe-Mohammadi, Characterization and performance of proton exchange membranes for direct methanol fuel cell: Blending of sulfonated poly(ether ether ketone) with charged surface modifying macromolecule, *J. of Membrane Science*, (2006).
- Ma, Z.Q., Cheng, P. and Zhao, T.S. (2003). A Palladium-Alloy Deposited Nafion Membrane for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 215: 327-336.
- Mahmud H., Minnery J., Fang Y., Pham V.A., Narbaitz R.M., Santerre J.P., and Matsuura T. (2001). Evaluation of membrane containing surface modifying macromolecules:

- determination of the chloroform separation from aqueous mixtures via pervaporation. *Journal Applied Polymer Science*. 79: 183-189.
- Mandeep. (2001) Characterization and plasma protein binding studies of surface modified polyethersulfone. M.A. Sc. Thesis, University of Toronto, Toronto, ON.
- Manea, C. and Mulder, M. (2002). Characterization of Polymer Blends of Polyethersulfone/Sulfonated Polysulfone and Polyethersulfone/Sulfonated Polyetheretherketone for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Membrane Science*. 206: 443-453.
- Manea, C. and Mulder, M. (2002). New Polymeric Electrolyte Membranes based on Proton Donor-Proton Acceptor Properties for Direct Methanol Fuel Cells. *Desalination*. 147: 179-182.
- Manea, C. and Mulder, M. (2002a). Characterization of Polymer Blends of Polyethersulfone/Sulfonated Polysulfone and Polyethersulfone/Sulfonated Polyetheretherketone for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Membrane Science*. 206: 443-453.
- Mikhailenko, S.D., Zaidi, S.M.J. and Kaliaguine, S. (1998). Electrical Conductivity of Boron Orthophosphate in Presence of Water. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans*. 94(11): 1613-1618.
- Mosqueda-Jimenez D.B. (2003). Impact of manufacturing conditions of polyethersulfone membrane on final characteristics and fouling reduction. PhD thesis, University of Ottawa.
- Mosqueda-Jimenez D.B., Narbaitz R.M., and Matsuura T. (2004a) Membrane fouling test: apparatus evaluation. *Journal Environment Engineering*. 130: 90-99.
- Mosqueda-Jimenez D.B., Narbaitz R.M., and Matsuura T. (2004b) Impact of the membrane surface modification on the treatment of surface water. *Journal Environment Engineering*. 130: 1450-1459.
- Nasef, M.M., Zubir, N.A., Ismail, A.F., Dahlan, K.Z.M., Saidi, H. and Khayet, M. (2005). Preparation of Radiochemically Pore-Filled Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources*.
- Nystrom M. and Jarvinen P. (1991). Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing reagents. *Journal Membrane Science*. 60: 275-296.

- Othman, M. H. D. (2006). *The Development and Characterization of Composite Polymer/Inorganic Material Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Application*. Master Thesis, Universiti Teknologi Malaysia.
- Pham V.A. (1995). Surface modifying macromolecules for enhancement of polyethersulfone pervaporation membrane performance. M.A.Sc. Thesis, University of Ottawa.
- Pivovar, B.S., Wang, Y. and Cussler, E.L. (1999). Pervaporation Membranes in Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 154: 155-162.
- Rana, D., Matsuura, T., Narbaitz, R. M., and Feng, C. (2005). Development and Characterization of Novel Hydrophilic Surface Modifying Macromolecule for Polymeric Membranes. *Journal of Membrane Science*. 249: 103-112.
- Ren, S., Li, C., Zhao, X., Wu, Z., Wang, S., Sun, G., Xin, Q., and Yang, X. (2005). Surface Modification of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes using Nafion Solution for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Membrane Science*. 247: 59-63.
- Robertson, G.P., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Xing, P., Guiver, M.D. and Kaliaguine, S. (2003). Casting Solvent Interactions with Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) during Proton Exchange Membrane Fabrication. *Journal of Membrane Science*. 219: 113-121.
- Savadogo, O. (2004). Emerging Membranes for Electrochemical Systems: Part II. High Temperature Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) Applications. *Journal of Power Sources*. 127: 135-161.
- Scott, K., Taama, W. M. , and Argyropoulos. (2000). Performance of Direct Methanol Fuel Cell with Radiation-Grafted Polymer Membranes. *Journal of Membrane Science*. 171: 119-130.
- Shao, P. (2003). *Pervaporation Dehydration Membranes Based on Chemically Modified Poly(Ether Ether Ketone)*. PhD Thesis, University of Waterloo.
- Shao, Z.G., Wang, X. and Hsing, I.M. (2002). Composite Nafion/Polyvinyl Alcohol Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Membrane Science*. 210: 147-153.
- Silva, V. S., Mendes, A., Madeira, L. M., and Nunes, S. P. (2006). Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells: properties Critical Study Concerning Methanol Crossover and Proton Conductivity. *Journal of Membrane Science*. 276: 126-134.

- Silva, V. S., Ruffmann, B., Vetter, S., Mendes, A., Madeira, L. M., and Nunes, S. P. (2005). Characterization and Application of Composite Membranes in DMFC. *Catalysis Today*. 104: 205-212.
- Silva, V. S., Schirmer, J., Reissner, R., Ruffmann, B., Silva, H., Mendes, A., Madeira, L. M., and Nunes, S. P. (2005). Proton Electrolyte Membrane Properties and Direct Methanol Fuel Cell Performance – I. Characterization of Hybrid Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)/ Zirconium Oxide Membranes. *Journal of Power Sources*. 140: 34-40.
- Silva, V. S., Schirmer, J., Reissner, R., Ruffmann, B., Silva, H., Mendes, A., Madeira, L. M., and Nunes, S. P. (2005). Proton Electrolyte Membrane Properties and Direct Methanol Fuel Cell Performance – II. Fuel Cell Performance and Membrane Properties Effects. *Journal of Power Sources*. 140: 41-49.
- Silva, V. S., Weisshaar, S., Reissner, R., Ruffmann, B., Vetter, S., Mendes, A., Madeira, L. M., and Nunes, S. (2005). Performance and Efficiency of a DMFC using Non-Fluorinated Composite Membranes Operating at Low/medium Temperatures. *Journal of Power Sources*. 145: 485-494.
- Smit, E.A., Ocampo, A.L., Espinosa-Medina, M.A. and Sebastian, P.J. (2003). A Modified Nafion Membrane with in situ Polymerized Polypyrrole for the Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources*. 124: 59-64.
- Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2006). Chitosan-Poly (Vinyl Pyrrolidone) Blends as Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Power Sources*.
- Suk D. E., Pleizier G., Deslandes Y., and Matsuura T. (2002b). Effect of surface modifying macromolecules (SMM) on the properties of polyethersulfone membranes. *Desalination*. 149: 303-307.
- T. Yang, Q. Xu, Y. Wang, B. Lu, P. Zhang, Primary study on double-layer membranes for direct methanol fuel cell, *Journal of hydrogen energy* 33 (2008) 6766 – 6771.
- Taft, K.M. and Kurano, M.R. (2003). *Composite Electrolyte for Fuel Cells*. (U.S. Patent 6, 630, 265).
- Tang Y.W., Santere J.P., Labow R.S., and Taylor D.G. (1996). Synthesis of surface modifying macromolecules for use in segmented polyurethanes. *Journal Applied Polymer Science*. 62: 1133-1145.

- Tang Y.W., Santere J.P., Labow R.S., and Taylor D.G. (1997). Application of macromolecular additives to reduce the hydrolytic degradation of polyurethane by lysosomal enzymes. *Biomaterials*. 18: 37-45.
- Tricolli, V. (1998). Proton and Methanol Transport in Poly(Perfluorosulfonate) Membranes Containing Cs⁺ and H⁺ Cations. *Journal of Electrochemical Society*. 145: 3798-3810.
- Wavhal D.S. and Fisher E. R. (2002). Hydrophilic modification of polyethersulfone membrane by low temperature plasma-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*. 209: 255-269.
- Woo, Y., Oh, S.Y., Kang, Y.S. and Jung, B. (2003). Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyimide Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Membrane Science*. 220: 31-45.
- Wycisk, R., Chisholm, J., Lee, J., Lin, J., and Pintauro, P. N. (2005). Direct Methanol Fuel Cell Membranes from Nafion-Polybenzimidazole Blends. *Journal of Power Sources*.
- Xing, P, Robertson, G.P., Guiver, M.D., Mikhailenko, S.D., Wang, K. and Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) for Proton Exchange Membranes. *Journal of Membrane Science*. 229: 95-106.
- Z. Qi, A. Kaufman, Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs, *J. Power Source* 110 (2002) 177–185.
- Zhu, J., Sattler, R. R., Garsuch, A., Yopez, O., and Pickup, P. G. (2006). Optimization of Polypyrrole/ Nafion Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochimica Acta*. 51: 4052-4060.