

PERKEMBANGAN RISET MEA UNTUK PEMFC

M. Rosyid Ridlo

Pusat Penelitian Fisika LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong Tangerang Selatan
Email: Rosyid325@gmail.com

Abstrak

Piranti Fuel Cell (FC) yang mampu mengubah energi kimia menjadi energi listrik dikenal sebagai sistem sumber energi ramah lingkungan. Banyak jenis FC, salah satu yang potensial adalah Proton Exchange Membran Fuel Cell (PEMFC). Jenis ini memiliki tingkat emisi 0%, suhu operasi rendah, start up cepat dan efisiensi tinggi. Salah satu bagian penting dari piranti ini adalah Membran Electrode Assembly (MEA). Pembahasan paper ini difokuskan pada perkembangan riset baik struktur, material dan teknologi pembuatan MEA. Struktur MEA melibatkan penggunaan material Pt, platinum yang sangat mahal yang berpengaruh terhadap ongkos produksi FC. Pengurangan kadar Pt atau mencari bahan pengganti Pt merupakan tren riset MEA hingga kini. Teknologi pembuatan MEA pada dasarnya untuk meningkatkan perform FC dengan mempertimbangkan efisiensi dan durability FC

Kata kunci : Fuel Cell, MEA, Pt, Membran, Energi

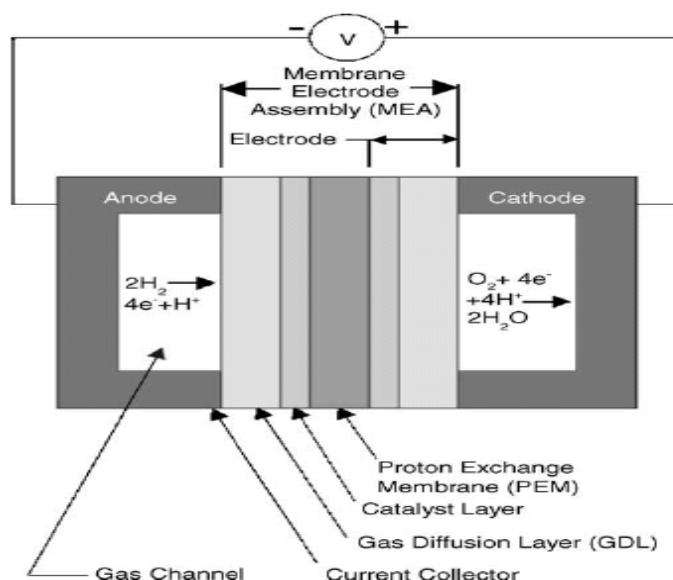
1. PENDAHULUAN

Piranti Fuel Cell (FC) bekerja dengan cara membutuhkan aliran gas hidrogen dan oksigen dan sebagai outputnya berupa energi listrik dengan zat buang berupa air [1]. Piranti ini adalah salah satu alat penghasil energi yang bersih lingkungan, karena tidak ada gas/zat beracun yang mencemari alam dalam proses kerjanya (tingkat emisi 0), beroperasi pada suhu rendah dengan efisiensi sistem mencapai 60%. Oleh sebab itu piranti ini sangat potensial untuk digunakan pada berbagai macam industri dari otomotif, ruang angkasa hingga power plant., Sebagai contoh dibidang otomotif Hyundai-KIA menghasilkan PEMFC dengan efisiensi energi mencapai 60%. Toyota mampu membuat piranti ini dengan daya 5kW/L hidrogen. Sementara Nissan :: 3,2 kW/kg dan Toyota MIRAI membuat mobil dengan daya maksimum 114 kW serta pemakaian sejauh 500 km [2]. Meskipun demikian hingga saat ini jumlah pemakainya masih lebih sedikit dibanding piranti penghasil energi konvensional. Keterbatasan ini tak lain disebabkan oleh faktor efisiensi, daya tahan pemakaian dan biaya produksi yang terbilang masih kurang ekonomis[3]. Salah satu alasannya adalah penyertaan penggunaan bahan platinum sebagai salah satu material untuk pembuatan sebagian komponen dalam piranti ini yang bisa dikatakan yang membuat biaya produksi belum ekonomis. Sebagai gambaran Pt di anoda kandungannya 0,3 mg/cm² dan di katoda 0,4 mg/cm². Padahal untuk sebuah kendaraan perlu 1g/kW atau 50 g/50 kw mobil atau 100 g utk bus dengan capaian saat ini 0,14 mg/kW. Agar kompetitif dg mesin berbahan bakar konvensional solar/bensin saat ini maka kandungan per mobil PEMFC kandungan Pt nya 6,25 gr utk ketahanan 5000 jam pemakaian [4]. Sementara bahan pengganti platinum hingga sekarang masih belum bisa menggantikan perannya. Demikian pula riset untuk mengurangi kandungan penggunaan platinum juga terus diupayakan. Dengan mengurangi kandungan Pt bahkan menghilangkannya akan membuat biaya produksi makin ekonomis.

2. STRUKTUR MEA

Piranti PEMFC merupakan sel elektrokimia yang pada anoda terjadi reaksi oksidasi dan katoda terjadi reduksi. Proton akan dilepas pada oksidasi hidrogen dan mengalir ke katoda melalui membran. Karena membran tidak konduktif secara elektronik maka elektron yang lepas pada oksidasi hidrogen akan mengalir melalui kawat konduktor dan dengan itu energi listrik dihasilkan. Jantung dari PEMFC adalah MEA yang terdiri dari proton exchange membran (PEM) dan catalyst [5]. Untuk PEM digunakan bahan polimer semisal membran Nafion. Membran hanya dapat mengalirkan ion positif oleh karenanya parameter pentingnya adalah nilai konduktivitas ionik. Disamping itu membran juga berperan untuk mencegah

bercampurnya gas hidrogen dan oksigen. Pada kedua sisi membran direkatkan dua elektroda masing masing anoda dan katoda. Gas hidrogen akan bersentuhan dengan anoda dan terjadi oksidasi hidrogen (HOR) . Sedangkan katoda berinteraksi dengan gas oksigen untuk bisa terjadinya proses reduksi oksigen (ORR). Dalam kedua elektroda tersebut terdapat bahan katalis yang dapat memicu terjadinya kedua reaksi tersebut. Ada banyak bahan yang bisa dijadikan katalis. Namun hingga saat ini bahan platinum,Pt, masih dianggap bahan terbaik sebagai katalis.



Gambar 1. Struktur MEA dalam PEMFC

2.1. Bahan utnk MEA

Platinum digunakan sebagai katalis baik di anoda maupun katoda. Kurang lebih seluruh biaya produksi PEMFC sekitar 17% adalah dari harga Pt[6].. Proses HOR terjadi di anoda sedangkan ORR dikatoda

Anoda : $\text{H}^* \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ proses reaksi sangat cepat, penurunan tegangan juga sangat kecil, (orde 5 mV)

Katoda : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + * \rightleftharpoons \text{O}^*$
 $\text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^*$
 $\text{OH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$
 $\text{O}_2 + * \rightleftharpoons \text{O}_2^*$
 $\text{O}_2^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^*$
 $\text{HO}_2^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2^*$
 $\text{H}_2\text{O}_2^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + *$

ORR di katoda lebih lambat terjadi sehingga perlu lebih banya Pt di katoda

Beberapa karakteristik katalis PEMFC yang perlu diperhatikan adalah aktivitas, selektivitas, stabilitas dan ketahanan terhadap racun berasal dari impurity. Untuk Pt sendiri karakteristiknya sebagai berikut: 1) Aktivitas: Pt memiliki kemampuan untuk cepat menyerap molekul H atau O untuk di ionisasi kemudian dengan cepat melepaskannya. Seperti ditunjukkan oleh Balandin plot (gambar 3 HOR dan gambar 4 ORR) serta gambar 5 menunjukkan Pt merupakan logam yang paling tinggi aktivitasnya baik terhadap reaktan

hidrogen atau oksigen), 2) Selektivitas : Pt dapat memecah ikatan O₂ sehingga tidak timbul produk yang tidak diinginkan. Dengan Pt, proses reaksi di katoda tidak menghasilkan H₂O₂. Gambar 6 menunjukkan nilai n=4 untuk Pt, yang berarti tidak ada produk H₂O₂, 3) Stability : tahan terhadap bahan kimia lain dalam fuel cell yaitu yang reaktif radikal, oksidan yang kuat, pH rendah dan tegangan yang fluktuatif dg cepat. Dari diagram Pourbaix (gambar 8), Pt stabil pada tegangan tinggi dan pH rendah, 4) Ketahanan terhadap poisoning dari impuritas baik dari supply gas maupun dari dalam FC. Pt tidak tahan thd Sulfur dan CO. Untuk mengurangi efek poisoning ini Pt dipadukan dengan logam lain.

Prinsip sabatier sebagai dasar teori untuk meningkatkan activity dari Pt, a) paduan dengan logam lain, b) lapisan Pt di atas atau dibawah permukaan logam lain, c) pendekatan Core-Shell, d) Alloying and dealloying Pt : struktur kisi tetap sama seperti saat ada paduan. Paduan biner berbasis Pt, Pt₃X (X logam transisi) akan meningkatkan activity. Beberapa masalah yang timbul diantaranya stabilitas kurang, logam transisinya mudah lepas terutama di pH rendah dan memunculkan hasil samping zat peroksida. Seperti dilaporkan Chen et al katalis paduan berbasis Pt-Ni nilai aktivitasnya meningkat 36 kali lipat. Demikian juga Toyota menggunakan katalis paduan Pt-Co untuk menggerakkan kendaraan MIRAI nya.

Berapa penelitian melaporkan pendekatan dengan Core-shell yang juga mengurangi stability. Seperti laporan Kuuttiyel et al, yang mengembangkan katalis core shell PtM yang distabilkan dengan nitrid (PtNiN) meningkatkan aktivitas 4 kali lipat dibanding katalis berbasis Pt/C. Sedangkan efek samping proses dealloying dapat mengurangi kekuatan ikat terhadap oksigen

Beberapa riset terbaru untuk memperbaiki kinerja Pt semacam doped graphene, macrocyclic transition metal, dst juga intensif dilakukan. Upaya mengganti peran Pt sebagai katalis dilaporkan oleh Serov et al, material Fe-N-C menunjukkan data uji durability yang tinggi dengan 94% nilai aktivitas setelah dilakukan 10000 cycles pemakaian, pada arus 120 mA/cm² dan tegangan 0,8 v.

Bahan untuk lapisan Katalis tidak hanya Pt saja, tapi ada yang dinamakan supporting material /bahan penyokong misalnya karbon. Fungsi karbon disini untuk memperluas bagian permukaan Pt yang aktif bertemu dengan gas hidrogen/oksigen dan juga sebagai penghantaran listrik yang tinggi[7]. Karbon bersifat inert sehingga mampu melindungi Pt dari zat-zat yang meracuninya. Dibandingkan katalis yang hanya terdiri dari Pt saja maka katalis Pt/C lebih efektif digunakan dalam Fuel Cell. Namun untuk pemakaian suhu tinggi karbon tidak tahan korosi sehingga perlu dicari bahan penyokong yang lain. Bahan pengganti karbon yang telah dikembangkan diantaranya nanostruktur karbon, graphene, oksida, karbid, nitrid dll dan diantaranya menghasilkan kemajuan yang cukup berarti.

Pt yang disokong material nanotube karbon (CNTs), nano fiber karbon, mesoporous karbon dan doped karbon menghasilkan data perbaikan unjuk kerja baik aktivitas dan durabilitas. Namun kendalanya ongkos produksi dengan bahan penyokong tersebut masih tinggi.

2.2. Proton exchange membran (PEM)

Membran yang umum digunakan saat ini berbasis perfluorosulfonic acid semacam nafion, aquafion dsb.. Membran ini memiliki keterbatasan diantaranya perlu lingkungan air (lembab) agar konduktivitas proton tinggi [8]. Oleh sebab itu membran ini hanya bekerja di bawah 100 C. Keberadaan air membuat manajemen air di PEMFC complicated. Disamping itu juga dibutuhkan gas hidrogen dengan kemurnian tinggi utk mencegah penurunan perform Pt.. Riset tentang membran terutama untuk menjawab tantangan : peningkatan konduktivitas dan sifat mekanik untuk suhu tinggi dan kelembaban rendah. Banyak topik penelitian mengarah ke pembuatan membran berbasis nafion dan aquafion yang termodifikasi. Mengapa perlu PEMFC yang beroperasi pada suhu tinggi, sekitar 150 C? Sebabnya adalah manajemen air

lebih simple, Pt bisa dikurangi, tak perlu hidrogen dg tingkat kemurnian tinggi dan juga ,distribusi panas lebih merata. Dalam hal ini phosphoric acid(PA) dengan doped polybenzimidazole (PBI) sangat potensial digunakan pada temperatur tinggi sehingga material ini intensif diteliti. Material ini memiliki konduktivitas 0,1 S/cm suhu 150 C. Sebagai prbandingan 0,2 S/cm utk nafion pada suhu 94 C. Konduktivitas nya bisa ditingkatkan dengan menambah doping PA.

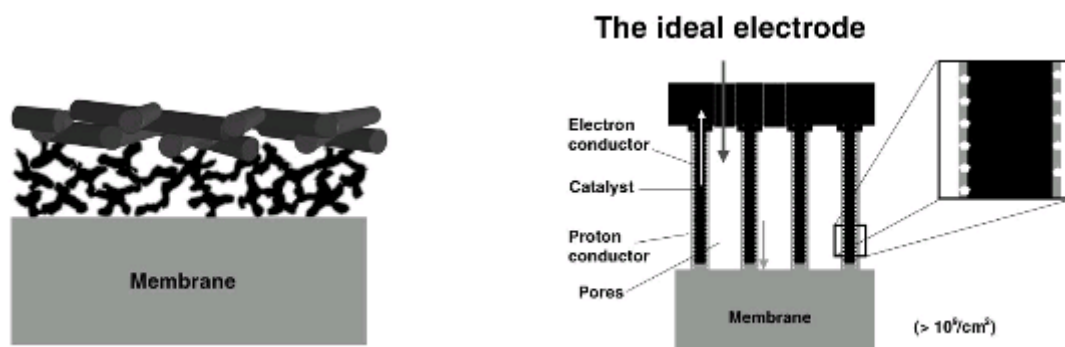
Akan tetapi makin banyak PA kekuatan mekaniknya justru makin lemah.. Berbagai upaya lain untuk mengoptimalkan kinerja PBI diantaranya sintesis PBI untuk membentuk komposit membran, organic-inorganik membran, optimasi struktur moleku PBI I, dan juga sintesis membran dengan teknik solgel. Sebagai contoh dengan sol gel : mikrostruktur bisa dimodifikasi dan PA doping hingga 60 % menghasilkan peningkatan konduktivitas dari 0,09 menjadi 0,16 S/cm pd suhu 160 C. Yang et all, meneliti dengan membuat berat molekul tinggi PBI dapat meningkat kekuatan mekanik hingga 7,3 Mpa pada suhu 100 C dengan konduktivitas mencapai 0,14 pada 160 C. Banyak studi dan eksperimen yang memodifikasi Nafion/ perfluorsulfonic acid (struktur rantai panjang) dan aquafion (rantai pendek) agar bisa beroperasi pada suhu tinggi. Caranya adlah nafion atau aquafion dicampur dengan PTFE atau PVDF membentuk membran komposit dengan maksud agar ketahanan mekanik (durability) menjadi lebih tinggi dengan konduktivitas jg lebih baik

3. TEKNOLOGI PEMBUATAN MEA

MEA terdiri dari lapisan katalis yang direkatkan pada dua sisi membran. Unjuk kerja MEA tidak hanya tergantung material penyusunnya tapi juga tergantung bagaimana metoda pembuatan MEA[9]. Lapisan katalis adlah komponen yang krusial dan kompleks dalam pembuatan PEMFC. Karena di sini tempat proses elektrokimia terjadi yang melibatkan proton,elektron , molekul air dan energi panas. Secara morfologi pun di lapisan ini tempat bertemunya platinum,karbon, ionomer dan pori2 sebagai jendela masuk gas. Maka banyak sekali penelitian yang membahas hubungan antara mikro struktur, sifat transport dan unjuk kerja katalis secara keseluruhan.

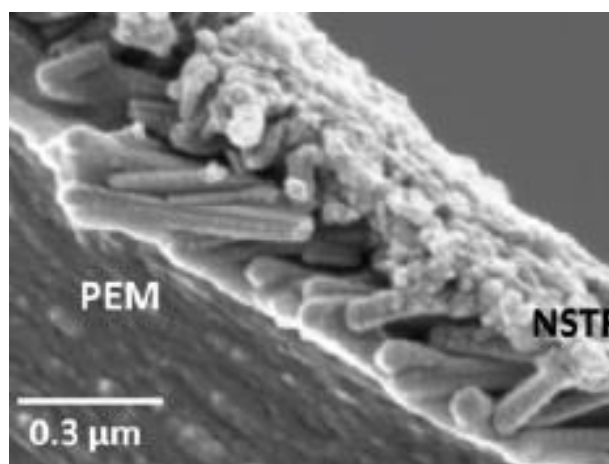
Pada awalnya sistem katalis dibuat dengan cara hot press yaitu merekatkan campuran serbuk platinum dengan PTFE pada kedua sisi membran.Cara ini membutuhkan loading Pt yang banyak hingga 4 mg/cm² sehingga cara ini berbiaya mahal. Kemudian berkembang dengan penambahan material penyokong yaitu serbuk karbon dan juga nafion. Metoda ini terutama ditujukan untuk memperluas daerah yang aktif terlibat dalam proses elektrokimia serta dapat mengurangi kandungan Pt hingga menjadi 0,4 mg/cm²

Selanjutnya teknik perekatan katalis ke membran berkembang dengan berbagai metoda bermunculan mulai dari screen printing, inkjet printing, elektro spraying, deposisi dengan laser,elektro spinning, ultrasonik spraying dan juga piezo elektring printing. Kelemahan berbagai metoda ini terutama adalah terjadinya aglomerasi Pt dan ini mengakibatkan daerah permukaan yang aktif dalam proses elektrokimia berkurang. Untuk mengatasi ini kemudian dikembangkan metoda dengan membuat lapisan katalis yang dapat diatur (ordered catalyst layers). Secara skematik konsepnya seperti gambar 2[10].



Gambar 2. Struktur katalis konvensional dan ordered catalyst layers

Di sini arah gerak elektron/proton yang sebelumnya (kiri) tidak teratur dibuat menjadi tegak lurus membran dan elektroda. Dengan demikian jarak yang ditempuh menjadi lebih pendek atau kapasitas arus listrik menjadi lebih besar. Gambar 3[11] adalah katalis NSTF dengan permukaan dilapisi Pt. Pembuatan katalis ini menggunakan teknik sputtering. Sebagai hasil katalis ini memiliki unjuk kerja dan daya tahan yang lebih baik dari katalis standar



Gambar 3. Hasil SEM lapisan NSTF

4. KESIMPULAN

Sebagai bahan katalis peran Pt diusahakan untuk diminimalisir baik dengan mengurangi kandungan Pt atau bahkan mengganti dengan katalis non Pt. Begitu pula dengan material penyokong, telah dikembangkan bahan pengganti karbon diantaranya nanostruktur karbon, graphene, oksida, karbid, nitrid dan lain-lain. Pt yang disokong material nanotube karbon (CNTs), nano fiber karbon, mesoporous karbon dan doped karbon menghasilkan data perbaikan unjuk kerja baik aktivitas dan durabilitas. Untuk membran yang dipakai di PEMFC pengembangan difokuskan pada membran komposit dengan rantai pendek yang memiliki sifat mekanik tinggi. Sehingga membran dapat digunakan pada suhu tinggi, dengan lingkungan kelembaban rendah serta berdurasi pemakaian yang tinggi. Sedangkan metoda pembuatan MEA mengarah pada penyertaan ordered catalyst layers sebagai solusi untuk pemakaian suhu tinggi.

5. DAFTAR PUSTAKA

1. Li, J.Q.; Fang, C.; Xu, L.F. Current status and trends of the research and development for fuel cell vehicles. *J. Automot. Saf. Energy* 2014, 5, 17–29.
2. Sung, W.; Song, Y.; Yu, K.; Lim, T. Recent Advances in the Development of Hyundai_Kia's Fuel Cell Electric Vehicles. *SAE Int. J. Engines* 2010, 3, 768–772.

3. Wang, C.; Wang, S.B.; Zhang, J.B.; Li, J.Q.; Wang, J.L.; Ouyang, M.G. The Durability Research on the Proton Exchange Membrane Fuel Cell for Automobile Application. *Prog. Chem.* 2015, 27, 424–435.
4. Cheng Wang et al, Recent Progress on the Key Materials and Components for Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Vehicle Applications, *Energies* 2016, 9, 603; doi:10.3390/en9080603
5. Litster et al, PEM fuel cell electrodes, *J of power sources*, 2003
6. Oliver T. Holton et al, *The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Platinum Metals Rev.*, 2013, 57, (4), 259–271
7. Huang, K.; Sasaki, K.; Adzic, R.R.; Xing, Y. Increasing Pt oxygen reduction reaction activity and durability with a carbon-doped TiO₂ nanocoating catalyst support. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 16824–16832.
8. Li, G.; Xie, J.; Cai, H.; Qiao, J. New highly proton-conducting membrane based on sulfonated poly (arylene ether sulfone)s containing fluorophenyl pendant groups, for low-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 2014, 39, 2639–2648.
9. Ticianelli, E.A. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells electrochemical science and technology. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 2209–2214
10. Middleman et al, Improved PEMFC by contoled self assembly, *Fuel Cell buletin*, 2002
11. Sinha, P.K.; Gu, W.; Kongkanand, A.; Thompson, E. Performance of nano structured thin film (NSTF) electrodes under partially-humidified conditions fuel cells and energy conversion. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, B831–B840