

**KAJIAN TEORITIS QM/MM MD PENGARUH LARUTAN NaCl
PADA TRANSPOR PROTON NAFION
DALAM DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)**

**(QM/MM MD STUDY OF NaCl SOLUTION EFFECT TO NAFION PROTON
TRANSPORT IN DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC))**

Muhamad Ghadafi* dan I Gusti Made Sanjaya

*Department of Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences
State University of Surabaya,*

Jl. Ketintang, Surabaya, (60231), tlp 031-8298761

*Corresponding author e-mail: ghadafimuh@gmail.com

Abstrak. Telah dilakukan penentuan pengaruh penambahan larutan NaCl pada transpor proton nafion dalam Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) menggunakan metode QM/MM MD. Pengajian meliputi 4 model transpor proton, yaitu: 1. $H_3O^+-H_2O-H_2O$ (QA); 2. $H_3O^+-CH_3OH-H_2O$ (QB); 3. $H_3O^+-Nafion-H_2O$ (QC0); dan $H_3O^+-Nafion-H_2O+NaCl_{(aq)}$ (QC1). Hasilnya menunjukkan bahwa model QC1 berpengaruh terhadap mekanisme transpor proton dengan menurunkan suhu simulasi dibandingkan tiga model transpor proton lain, utamanya model QC0. Model QC1 mempunyai suhu simulasi <500 K sementara QC0 <550 K. Suhu yang tidak terlalu tinggi menjaga sistem dapat berkerja optimum (efisien). Pembentukan transpor proton pada model QC1 merupakan yang tercepat, yaitu melibatkan 2 tahapan proses. Transpor proton I yang melibatkan perpindahan proton dari H_3O^+ menuju nafion berlangsung selama 81 step (0,81 fs), dan transpor proton II yang melibatkan perpindahan proton dari nafion menuju H_2O berlangsung hanya 11 step (0,11 fs). Transpor proton I model QA memiliki ΔH terendah ($0,00653427 \times 10^4$ kJ/mol) sementara itu model QC1 nilai ΔH -nya tertinggi ($0,016318637 \times 10^4$ kJ/mol). Namun nilai ΔH yang tinggi pada model QC1 dapat teratasi dengan hadirnya gugus fungsi $-SO_3H$ dan anion Cl yang dapat menarik proton lebih cepat dibanding gugus fungsi penarik proton 3 model yang lain. Cepatnya transpor proton dan terjadinya 2 transpor proton sekaligus menyebabkan nilai konduktivitas proton molekul jembatan nafion pada model QC1 adalah yang tertinggi yaitu $5,215941 \times 10^7$ S/cm. Nilai konduktivitas proton tertinggi pada nafion tersebut membuktikan bahwa penambahan larutan NaCl dapat meningkatkan transpor proton dalam sistem transpor proton DMFC.

Kata kunci : QM/MM MD, DMFC, transpor proton, konduktivitas proton, nafion, mekanisme hopping

Abstract. Theoretical studies have been done to determine the effect of adding NaCl to nafion proton transport in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) using QM/ MM MD. Created 4 proton transport models including of: 1. $H_3O^+-H_2O-H_2O$ (QA); 2. $H_3O^+-CH_3OH-H_2O$ (QB); 3. $H_3O^+-Nafion-H_2O$ (QC0); and $H_3O^+-Nafion-H_2O+NaCl_{(aq)}$ (QC1). Based on the result of theoretical study that has been done, the model QC1 which nafion proton transport model with the addition of NaCl solution has some effect on the mechanisms of proton transport, such as able to lower the temperature of the simulation compared to other proton transport models especially for QC0 models. QC1 model has <500 K while <550 K simulation temperature. The simulation temperature is not too high, it is expected to maintain the system can work efficiently. Furthermore the formation of QC1 proton transport I is the fastest models for step 81 (0.81 fs), and QC1 is the only model that does proton transport II, it just for 11 step (0.11 fs). In proton transport I QA model has the lowest of ΔH ($0,00653427 \times 10^4$ kJ/mol) meanwhile QC1 model has highest value of ΔH ($0,016318637 \times 10^4$ kJ/mol). But the value of ΔH is high on QC1 models can be solved with the presence of $-SO_3H$ functional groups and the Cl anion can binding proton faster than the functional groups the other models. With the quick proton transport and the two of proton transport at the same time the value of proton conductivity through bridge molecules that is nafion model is the highest $5,215941 \times 10^7$ S/cm. The

highest proton conductivity value on nafion can prove that the addition of NaCl solution can improve proton transport in proton transport system of DMFC.

Key words : *QM/MM MD, DMFC, proton transport, proton conductivity, nafion, hopping mechanism*

PENDAHULUAN

Bahan bakar fosil telah menjadi sumber energi utama pada abad ini. Bahan bakar fosil seperti petroleum, gas alam dan batubara, meliputi hampir keseluruhan konsumsi energi pemintaannya masih meningkat. Faktanya, sektor transportasi masih mengandalkan minyak, lebih dari 90% energi yang digunakan pada sektor transportasi adalah minyak [1]. Pembakaran dari hidrokarbon yang terkandung dalam bahan bakar merupakan penyumbang utama untuk *greenhouse gas emissions* atau emisi gas rumah kaca, lebih jauh dapat menyebabkan *global warming* atau pemanasan global [2].

Penggunaan bahan bakar berbasis karbon menghasilkan gas buang berupa karbon dioksida. Karbon dioksida merupakan senyawa yang tidak dianggap sebagai polutan, tetapi karbon dioksida dapat menyebabkan pemanasan global [3]. Seiring dengan meningkatnya penggunaan bahan bakar berbasis karbon, maka jumlah karbon dioksida (CO₂) yang dihasilkan juga meningkat, hal tersebut dapat mengakibatkan pemanasan global semakin meningkat. Peningkatan suhu bumi akibat pemanasan global akan memberikan ancaman dan bahaya yang besar terhadap manusia [2]. Berdasarkan pernyataan tersebut dibutuhkan *renewable energy* atau energi terbarukan untuk mengurangi kuantitas penggunaan bahan bakar fosil.

Sel bakar atau *fuel cell* merupakan alternatif yang dapat digunakan untuk mengatasi peningkatan kebutuhan energi nasional [1]. Sel bakar bersifat ramah lingkungan karena tidak menghasilkan pencemaran, bahkan dapat digunakan untuk mengatasi masalah lingkungan dengan cara mendaur ulang cemaran menjadi sumber energi. Sel bakar beroperasi dengan efisiensi energi yang tinggi. Berdasarkan efisiensi energi tersebut dapat dikatakan Sel bakar disebut *zero emission engine* atau mesin beremisi nol [4].

Semua jenis sel bakar menghasilkan energi listrik dengan cara memproduksi dan mengendalikan arus elektron. Sel bakar yang sedang dikembangkan sekarang adalah *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC).

PEMFC merupakan salah satu penghasil energi ramah lingkungan yang sangat menjanjikan dan mulai dikembangkan menjadi sumber energi alternatif untuk *stationary, automobile* dan *portable power* [1]. Keuntungan utama PEMFC adalah efisiensi energi tinggi (bila dibandingkan dengan baterai) dan dapat bekerja dengan bahan bakar ramah lingkungan sehingga tidak menghasilkan polusi. Sel bakar jenis ini biasanya bekerja pada suhu relatif rendah (40-150⁰C), tetapi dapat memberikan energi yang lebih daripada tipe sel bakar yang lain [1]. Berdasarkan pernyataan-pernyataan tersebut menunjukkan PEMFC sangat menarik perhatian karena efisiensi energinya yang tinggi, beroperasi dengan baik pada suhu relatif rendah, menggunakan bahan bakar dari sumber yang dapat diperbaharui (*renewable*) dan prosesnya ramah lingkungan [1].

Harga dan performa sel bakar tidak dapat secara cepat menggantikan bahan bakar fosil secara keseluruhan dalam sektor transportasi [2]. Pengembangan sel bakar diharapkan mempunyai harga yang bersaing namun tidak mengurangi performa sel bakar. Bahan bakar yang digunakan pada sel bakar biasanya menggunakan hidrogen, bahan bakar jenis ini mempunyai kerapatan energi yang rendah, dan dibutuhkan wadah/bejana yang dapat menahan tekanan yang tinggi untuk menyimpan hidrogen [2]. Bahan bakar selain hidrogen salah satunya adalah metanol, sel bakar berbasis metanol disebut *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). Sistem DMFC bekerja dengan cara metanol dimasukkan kedalam sel bakar dan bahan elektrolit harus dipilih yang sesuai dengan metanol sehingga kerja DMFC efisien.

Kriteria utama memilih *Proton Exchange Membrane* (PEM) pada DMFC adalah memiliki konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol rendah. Peningkatan konduktivitas proton diharapkan dapat meningkatkan transpor proton secara maksimal dan memungkinkan perpindahannya dari anoda ke katoda untuk meningkatkan kinerja DMFC. PEM dalam sel bakar mempunyai sejumlah kriteria lain diantaranya stabilitas kimia dan termal. Kestabilan termal

dan kimia yang tinggi dihasilkan dari polimer fluoro utamanya polimer fluorokarbon. Polimer fluorokarbon dapat meningkatkan stabilitas termal, hidrofobisitas, lipofobisitas, perbaikan daya tahan kimia dan mengurangi gaya intermolekuler. Dibandingkan dengan analog hidrokarbon lain keunggulan polimer fluorokarbon terletak pada penambahan fluorin [3]. Sifat atom fluorin: potensial ionisasi tinggi, polarisabilitas rendah dan elektronegativitas tinggi. Elektronegativitas yang tinggi menyebabkan ikatan C-F terpolarisasi dengan kuat menghasilkan karakter ionik yang tinggi, yang mengakibatkan kestabilan termal dari perfluorokarbon. Potensial ionisasi yang tinggi dikombinasikan dengan polarisabilitas yang rendah memperlemah interaksi intermolekuler, sehingga energi permukaannya lemah. Berdasarkan data tersebut, perfluorokarbon telah digunakan untuk membuat bahan yang permukaannya bersifat *noninteraktif* dan *nonwetable* dengan energi permukaan yang rendah. Sifat mengurangi transpor air merupakan material yang baik untuk membran PEM. Sedangkan penambahan gugus transpor proton pada PEM tersebut maka dapat menghasilkan PEM dengan konduktivitas proton yang lebih baik. [6]

Konduktivitas proton pada suatu material dihasilkan dari peranan gugus fungsi hidrofilik dan proton yang bersifat asam, contohnya sulfonat, fosfonat dan fosfat. Perbedaan hidrofilitas pada masing-masing gugus akan memisahkan daerah pada polimer. Pada fase yang terpisah tersebut akan membentuk saluran/terusan yang akan melewati proton melalui membran dengan adanya beberapa molekul air [6]. Ukuran saluran dan sifat mekanik dalam sistem akan ditentukan oleh tipe dan jumlah *crosslinker* yang digunakan.

PEM yang biasa digunakan adalah Nafion yaitu membran yang tersusun atas polimer fluorokarbon dan gugus sulfonat. Namun membran ini sulit digunakan pada DMFC, kesulitan terjadi karena membran tersebut dapat melewati metanol. Dibutuhkan modifikasi pada sistem di sekitar membran yang bertujuan untuk memperkecil permeabilitas agar metanol tidak melewati membran tersebut. Semakin besar permeabilitas maka semakin besar pula *crossover* yang terjadi pada DMFC.

Material PEM secara umum menentukan kerja PEMFC. Nafion merupakan ionomer paling populer dan bersifat komersial mempunyai konduktivitas proton yang baik tapi tidak dapat digunakan dengan adanya metanol atau suhu tinggi [2]. Berdasarkan pernyataan tersebut perlu dilakukan penelitian lebih lanjut, penelitian yang bertujuan untuk mengatasi kelemahan nafion dengan beberapa cara diantaranya modifikasi, pengembangan membran polimer fluoro dan pengembangan polimer non-fluoro atau campuran keduanya [7]. Dari berbagai penyelesaian menganggulangi kelemahan Nafion, maka pada penelitian ini dilakukan pemodelan modifikasi Nafion.

Modifikasi yang akan dilakukan salah satunya adalah dengan penambahan larutan NaCl pada sistem membran Nafion. Penambahan larutan tersebut yang merupakan larutan elektrolit pada bagian bahan bakar DMFC diharapkan dapat menurunkan kelemahan-kelemahan Nafion pada DMFC salah satunya yaitu lewatnya metanol. Menurut penelitian [8] secara eksperimental telah didapatkan pengaruh penambahan larutan NaCl yaitu penurunan permeabilitas Nafion sehingga dapat mengurangi lewatnya metanol, perlakuan selanjutnya tidak terjadi pengaruh penurunan permeabilitas Nafion ketika konsentrasi NaCl divariasikan menjadi lebih tinggi.

Penurunan permeabilitas nafion maka dapat mempengaruhi konduktivitas protonnya. Sehingga Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh penambahan larutan NaCl terhadap konduktivitas proton Nafion dengan suatu metode pemodelan kimia komputasi. Kimia komputasi berfungsi sebagai jembatan penghubung antara eksperimen dan teori. Pemodelan dilakukan secara teoritis, tetapi perhitungan dilakukan dengan komputer berdasarkan atas algoritma yang dituliskan dalam bahasa pemrograman. Penggunaan kimia komputasi dimungkinkan menghitung sifat molekul yang kompleks dengan hasil perhitungan yang berkorelasi secara signifikan dengan hasil eksperimen [9]. Harapannya dengan menggunakan kimia komputasi dapat menunjukkan perilaku senyawa-senyawa yang terlibat dalam suatu sistem lebih detail. Utamanya pada penelitian ini dilakukan pengamatan transpor proton yang berlangsung secara cepat bahkan dalam satuan waktu *femtosecond* (fs) ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

Transpor proton dalam PEM dapat melalui sedikitnya 2 mekanisme yaitu mekanisme *vehicular* dan *hopping* atau Groththuss [10]. Perhitungan transpor proton dilakukan menggunakan perhitungan *Quantum Mechanic/Molecular Mechanic-Molecular Dynamic* (QM/MM-MD).

Pemodelan secara komputasi yang bersifat *Molecular Dynamic* (MD)/ *Dinamika Molekuler* (DM) diharapkan dapat diamati lebih detail pengaruh penambahan larutan elektrolit NaCl pada transpor proton yang dapat mempengaruhi konduktivitas proton nafion, karena sebagian besar penelitian terdahulu tidak dapat menjelaskan lebih detail mekanisme transpor protonnya.

Berdasarkan kajian yang telah dipaparkan maka perlu dilakukan penelitian teoritis dengan kimia komputasi untuk mengetahui lebih detail transpor proton yang terjadi dalam sistem transpor proton DMFC yaitu berupa transpor proton antara nafion dan larutan elektrolit NaCl serta transport proton melalui larutan H₂O dan CH₃OH sebagai pembanding. Parameter transpor proton akan diwakili dengan nilai konduktivitas proton.

METODE PENELITIAN

Perangkat Keras dan Lunak

Laptop Dell Core i5 2.30 GHz 8 GigaByte (GB) Random Access Memory (RAM), Ubuntu 16.04 Long-Term-Support (LTS) *Operating System* (OS), *software* meliputi CP2K versi 2.6.2, Gedit versi 3.18.3, Visual Molecular Dynamics (VMD) versi 1.9.2, Avogadro versi 1.1.1, dan Xmgrace versi 5.1.25.

Prosedur penelitian

Pembuatan Model Awal dan Optimasi Geometri

Dilakukan pembangunan molekul tiga dimensi meliputi fragmen nafion, CH₃OH, NaCl, H₂O, dan H₃O⁺. Kemudian setelah melakukan pembangunan molekul, dilakukan optimasi, ditunggu sampai proses optimasi selesai. Kedua proses dilakukan dengan program Avogadro. Lalu dibangun sistem interaksi transpor proton yaitu QA, QB, QC0, dan QC1 (lihat Tabel 1). Setelah itu disimpan file dalam format .xyz yaitu dengan nama QA.xyz, QB.xyz, QC0.xyz, dan QC1.xyz.

Tabel 1. Model Transpor Proton

Model	Keterangan
-------	------------

QA	H ₃ O ⁺ – H ₂ O – H ₂ O
QB	H ₃ O ⁺ – CH ₃ OH – H ₂ O
QC0	H ₃ O ⁺ – Nafion – H ₂ O
QC1	H ₃ O ⁺ – Nafion – H ₂ O + NaCl

Pembuatan *input file* CP2K

Dibuat *input file* dengan menggunakan Gedit dan disimpan dengan format .inp yaitu meliputi QA.inp, QB.inp, QC0.inp, dan QC1.inp. Dalam *input file* diatur beberapa parameter untuk QM/MM MD diantaranya: METHOD QMMM, CELL BOX (tempat simulasi) berukuran 15.0Åx15.0Åx15.0Å, MM_INDEX tiap atom. Dalam *section FORCEFIELD* QMMM digunakan LENNARD-JONES (LJ) POTENTIAL dengan nilai EPSILON dan SIGMA dari tabel *Optimized Potentials for Liquid Simulations-All Atom* (OPLS-AA) *forcefield*, nilai SIGMA (ε) dan EPSILON (σ) tersebut diperoleh dari persamaan 1 dan 2 [11]:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \dots \dots \dots (2)$$

dengan:

ε_{ij} = nilai epsilon antara atom i dan j (kcal.mol)

ε_{ii} = nilai epsilon antar atom i (kcal.mol)

ε_{jj} = nilai epsilon antar atom j (kcal.mol)

σ_{ij} = nilai sigma antara atom i dan j (Å)

σ_{ii} = nilai sigma antar atom i (Å)

σ_{jj} = nilai sigma antar atom j (Å)

setelah dilakukan perhitungan maka diperoleh data interaksi *nonbonded* antar atom pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai ε_{ij} dan σ_{ij} untuk Interaksi Atom *Nonbonded* dengan Potensial LJ

Interaksi <i>nonbonded</i>	ε _{ij} (kcal.mol)	σ _{ij} (Å)
H H	0,0	0,0
O H	0,0	0,1480
O O	0,8786	0,2960
C O	0,4431	0,3310
C H	0,0	0,175
C C	0,2761	0,3500
C F	0,2999	0,3225
C S	0,5374	0,3525
S S	1,046	0,3550
S O	0,8625	0,3255
S H	0,0	0,523
F F	0,2217	0,2950
F H	0,0	0,2950
F O	0,4413	0,2955

F S	0,4873	0,3250
Na F	1,221	0,2423
Na Na	6,724	0,1897
Na S	2,652	0,2723
Na O	2,4306	0,2428
Na H	0,0	0,0948
Na Cl	1.8203	0,3157
Cl Cl	0,4928	0,4417
Cl H	0,0	0,2208
Cl O	0,658	0,3689
Cl F	0,3305	0,3683
C Na	0,3689	0,3157
C Cl	0,3689	0,3959
S Cl	0,7180	0,3983

Sedangkan FORCEFIELD dalam section *Molecular Mechanics* (MM) diatur SPLINE dengan R0_NB 0,1 Å, RCUT_NB 9,0 Å, dan EMAX_SPLINE 10,0. Pada section DFT untuk semua model CHARGE dan MULTIPLICITY bernilai 1. Pada subsection *Density Functional Theory* (DFT) yaitu section *Quick Step* (QS) digunakan METHOD *Parameterization Method 6* (PM6) dan section POISSON digunakan PERIODIC NONE dan POISSON_SOLVER Martyna-Tuckermann (MT). Sedangkan pada section *Self Consistent Field* (SCF) digunakan subsection *Orbital Transition* (OT) dengan pilihan MINIMIZER *Coarse Gradient* (CG). Untuk subsection *eXchange and Correlation functional* (XC) digunakan *Van Der Waals Potential* (VDW_POTENTIAL). Dalam simulasi QM/MM MD digunakan NVT *ensemble* dengan TIMESTEP 0,1 fs, STEP berjumlah 1000 dan TEMPERATURE 313 K dengan TYPE *Canonical Sampling through Velocity Rescaling* (CSVR). Perhitungan file output dihitung tiap 1 STEP.

Running QM/MM MD dalam CP2K

Disatukan file.xyz, file.inp, dftd3.dat dalam satu direktori, kemudian dilakukan running QM/MM MD dengan CP2K di terminal dengan cara "cp2k -i file.inp -o file.out". Kemudian setelah melakukan simulasi didapatkan file-1.xyz, file.ener, dan file.out.

Visualisasi

Hasil output berupa file-1.xyz (QA-1.xyz, QB-1.xyz, dan QC0-1.xyz,) divisualisasikan dalam VMD serta diatur beberapa *representation* diantaranya: CPK, *Dynamics Bond*, Van der Waals (VDW), *Hydrogen Bond* (H-Bond) dan *Bonds*.

Pengumpulan Data

Dikumpulkan data pengukuran jarak antar atom O dan H serta *snapshot* simulasi dari VMD dan data energi potensial, waktu simulasi, *timestep*, serta suhu dari hasil *running* CP2K.

Pembuatan Analisa Grafik Suhu dan Perubahan Entalpi (ΔH)

Dilakukan pembuatan grafik jarak O-H terhadap step (*timestep*) dan jarak O-H terhadap energi potensial serta suhu terhadap step menggunakan program Xmgrace. Hasil data selisih energi potensial awal dan akhir dihasilkan angka ΔH .

Penghitungan Konduktivitas Proton

Dilakukan penghitungan konduktivitas proton (σ) dengan persamaan [12]:

$$\sigma = \frac{e^2}{6tVkT} \left(\sum_i z_i^2 \langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \rangle \right) + \left(2 \sum_{j \neq i} z_i z_j \langle \|R_i(t) - R_j(0)\| \|R_j(t) - R_i(0)\| \rangle \right)$$

Karena muatan $z_j = 0$, maka persamaannya menjadi:

$$\sigma = \frac{e^2}{6tVkT} \left(\sum_i z_i^2 \langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \rangle \right) \dots\dots(3)$$

Keterangan:

$$\sigma = S.cm^{-1}, 1 \text{ Siemens } (S) = 1 \text{ kg}^{-1}.m^{-2}.s^3.A^2$$

$$e = 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ As}$$

t = total waktu terjadinya transpor proton (s)

V = wadah/ tempat simulasi (m^3)

$$k = 1,3806504 \times 10^{-23} \text{ kg}.m^2.s^{-2}.K^{-1}$$

T = Suhu simulasi (K)

z_i = muatan molekul/ atom

$R_i(t)$ = Posisi akhir proton (m)

$R_i(0)$ = Posisi awal proton (m)

Tabel 3. Singkatan Penting

Simbol	Keterangan
σ (S/cm)	Konduktivitas Proton
σ (Å)	Nilai sigma LJ
Model_1-Angka	Model_(Transpor Proton I)-Step
Model_2-Angka	Model_(Transpor Proton II)-Step

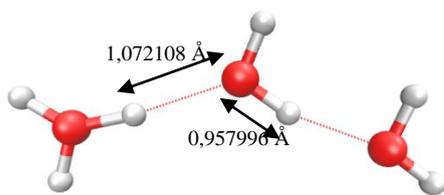
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini pemodelan dititikberatkan pada interaksi molekul-molekul yang ada didalam dan disekitar membran. Semua pemodelan yang ada dilakukan menggunakan komputer (laptop), karena keterbatasan kemampuan komputer maka perlu dilakukan fragmentasi untuk

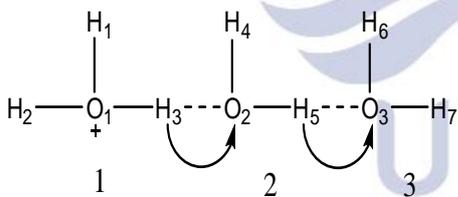
menyederhanakan struktur molekul-molekul, sehingga komputer dapat melakukan perhitungan tanpa mengalami *dump* yaitu kondisi ketika kemampuan spesifikasi perangkat keras komputer sudah mencapai batas.

Syarat fragmentasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah tidak menghilangkan gugus fungsi yang terlibat dengan mekanisme transpor proton, beberapa gugus fungsi penting diantaranya $-SO_3H$, dan $-OH$. Gugus fungsi $-OH$ merupakan gugus utama dalam mekanisme transpor proton pada PEMFC karena gugus fungsi tersebut adalah gugus fungsi yang akan membawa proton (H^+) melewati membran.

Pemodelan Sistem Tranpor Proton



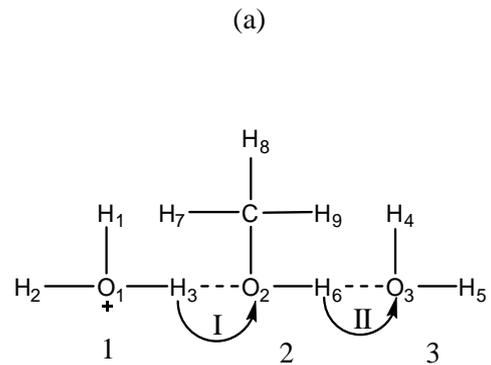
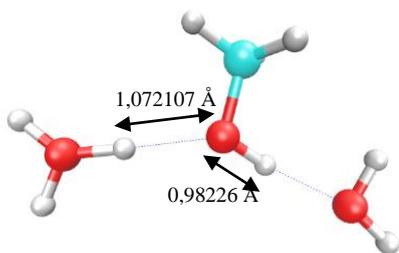
(a)



$O_1-H_3 = 1.072108 \text{ \AA}; O_2-H_5 = 0.957996 \text{ \AA}$

(b)

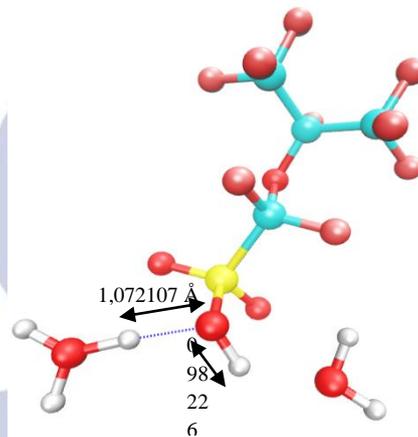
Gambar 1. Model awal (a) QA 3 dimensi, (b) QA 2 dimensi



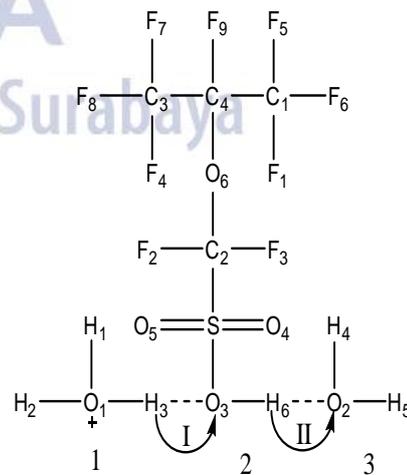
$O_1-H_3 = 1.072107 \text{ \AA}; O_3-H_6 = 0.98226 \text{ \AA}$

(b)

Gambar 2. Model awal (a) QB 3 dimensi, (b) QB 2 dimensi



(a)

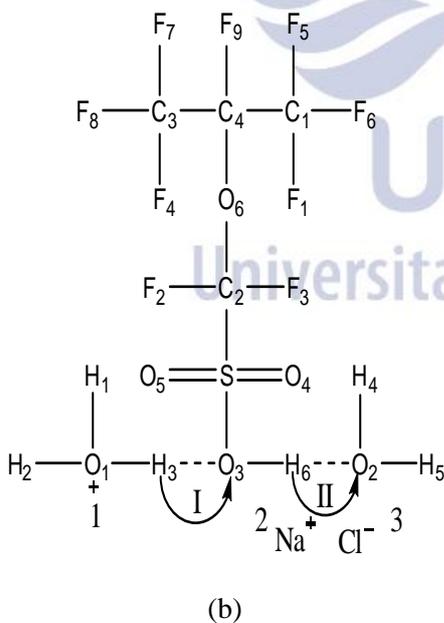
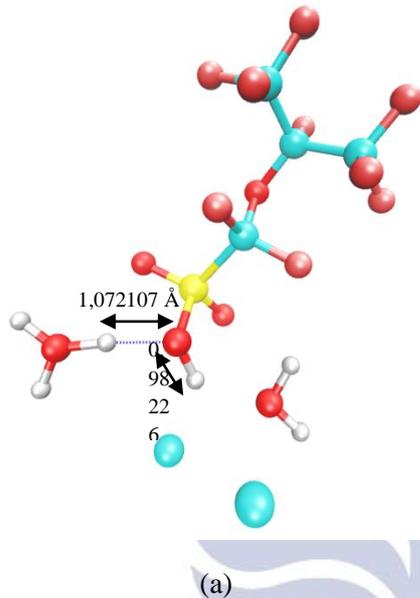


$O_1-H_3 = 1.072107 \text{ \AA}; O_3-H_6 = 0.98226 \text{ \AA}$

(b)

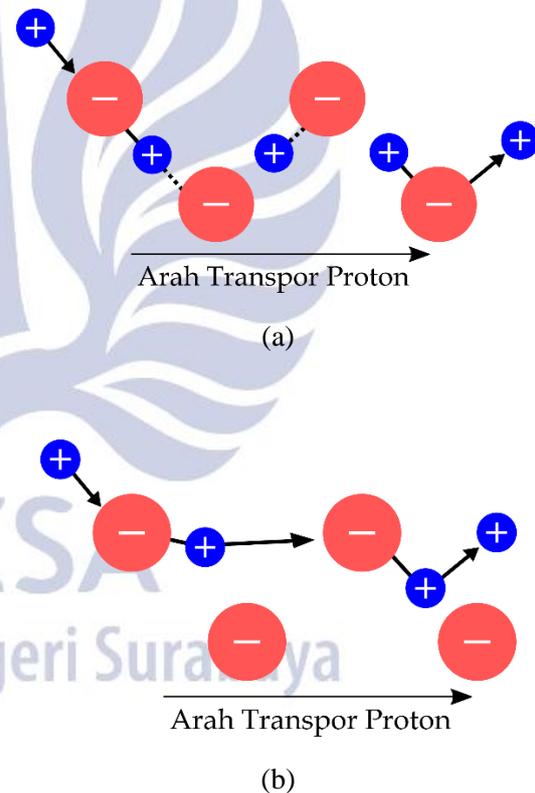
Gambar 3. Model awal (a) QC0 3 dimensi, (b) QC0 2 dimensi

Model diwakili oleh QA, QB, QC0, dan QC1, model awal divisualisasikan pada Gambar 1-4.



Gambar 4. Model awal (a) QC1 3 dimensi, (b) QC1 2 dimensi

Pemodelan awal molekul-molekul sangat krusial untuk menghasilkan transpor proton. Molekul-molekul tersebut diposisikan dengan mekanisme transpor proton yang akan terjadi dengan melalui mekanisme *vehicular* atau mekanisme *hopping* (mekanisme grotthuss). Perbedaan dari kedua mekanisme tersebut adalah alur perpindahan protonnya, berdasarkan gambar 5 mekanisme transport proton *vehicular* identik dengan proton yang berpindah secara acak dari satu molekul ke molekul lain tanpa membentuk ataupun memutus ikatan hidrogen, sedangkan mekanisme *hopping* identik dengan perpindahan proton yang teratur yakni dari molekul satu ke molekul tetangganya dengan diikuti pembentukan atau pemutusan ikatan hidrogen.



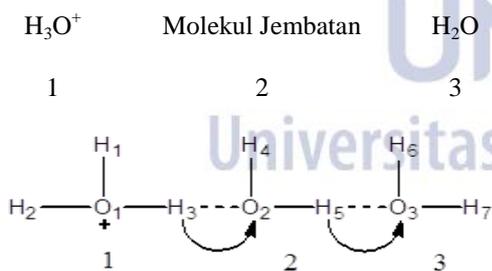
Gambar 5. Mekanisme transpor proton (a) *hopping* dan (b) *vehicular*

Namun dalam transpor proton yang terjadi pada penelitian hanya melalui mekanisme *hopping* karena proton berpindah hanya dari molekul awal ke molekul tetangganya.

Pemodelan sistem transpor proton dalam DMFC dilakukan berdasarkan

kemungkinan transpor proton yang terjadi baik transpor proton yang tidak ataupun melibatkan membran (nafion). Sebelum berinteraksi dengan nafion, transpor proton dalam DMFC terlebih dahulu terjadi melalui H₂O dan CH₃OH sehingga kedua transpor proton ini tidak melibatkan nafion. Kedua transpor proton tersebut diwakili dengan model QA dan QB. Sementara transpor proton yang melibatkan nafion diwakili oleh model QC0 dan QC1. Dua model pertama menggunakan masing-masing H₂O dan CH₃OH dan dua model berikutnya menggunakan nafion sebagai jalan/ penghubung terjadinya transpor proton. Sehingga penulis mendefinisikan H₂O, CH₃OH, dan nafion berturut-turut dalam model QA, QB, dan QC0; QC1 dapat disebut sebagai molekul jembatan, artinya ketiga molekul tersebut merupakan molekul penghubung antara H₃O⁺ dan H₂O dan sekaligus berfungsi sebagai tempat pengikatan dan pelepasan proton dalam mekanisme transpor proton.

Proses pengikatan proton terjadi dari arah H₃O⁺ menuju molekul jembatan. Sedangkan proses pelepasan proton terjadi dari arah molekul jembatan menuju H₂O. Untuk memudahkan perhitungan konduktivitas proton maka semua akan dihitung menggunakan prinsip pengikatan dan pelepasan proton oleh molekul jembatan. Molekul jembatan, H₃O⁺, dan H₂O berturut-turut diposisikan ditengah, kiri, dan kanan terhadap arah pembaca dan diberi simbol angka 2, 1, dan 3.

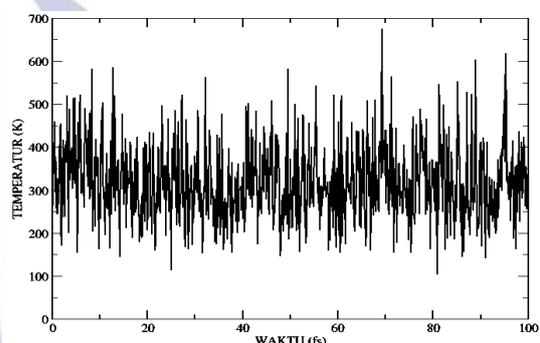


Gambar 6. Mekanisme transpor proton dalam penelitian

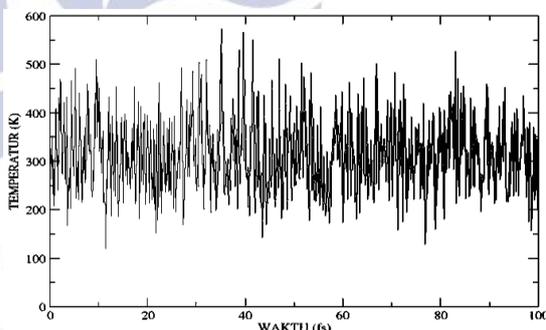
Sehingga diharapkan dari visualisasi pada gambar 6 dapat terjadi transpor proton dari molekul 1 menuju 2 serta molekul 2 menuju 3.

Suhu Simulasi

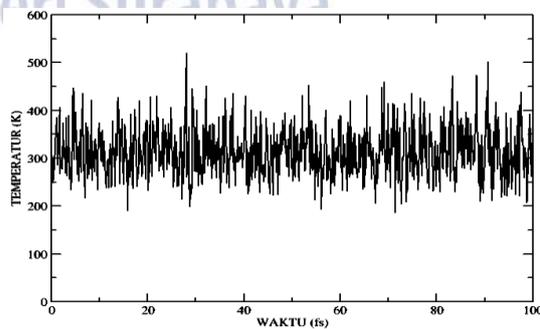
DMFC merupakan sel bakar yang dapat bekerja pada suhu 40-110⁰C (313-383K) dengan kondisi sistem tertutup. Namun sistem tersebut tidak terlalu bagus untuk efisiensi DMFC karena gas O₂ yang dibutuhkan dalam reaksi pembentukan H₂O di akhir reaksi tidak dapat terjadi. Maka digunakan sistem terbuka dimana O₂ dapat masuk dan pembentukan H₂O dapat terjadi. Kelemahan sistem terbuka yaitu kemungkinan terjadi penguapan pada metanol yang mempunyai titik didih 64,5⁰C (337,5 K). Dengan kondisi tersebut maka perlu dilakukan modifikasi DMFC untuk menjaga kestabilan suhu agar dapat bekerja optimum pada suhu dibawah 63,5⁰C.



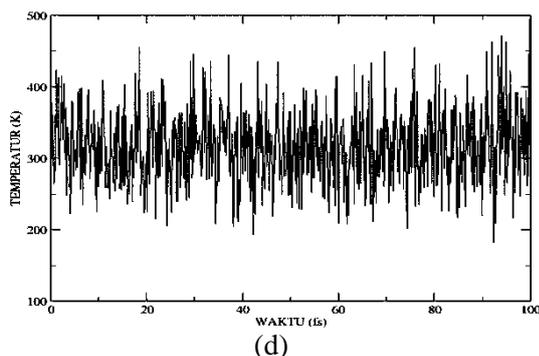
(a)



(b)



(c)



Gambar 7. Suhu simulasi selama 1000 step (100 fs) (a) QA, (b) QB, (c) QC0, dan (d) QC1

Dari penjelasan tersebut penulis memutuskan menggunakan suhu kerja 40°C (313 K) yaitu suhu kerja minimum dari DMFC untuk melihat transpor proton dalam kondisi tersebut, sekaligus meminimalisasi kuantitas pengamatan transpor proton yang terjadi. Simulasi transpor proton dalam DMFC digunakan *canonical ensemble* yaitu NVT *ensemble* karena *ensemble* ini menjaga volume simulasi (wadah) dan suhu konstan (stabil), sehingga memudahkan pengamatan transpor proton. Meskipun simulasi transpor proton telah diatur menggunakan suhu konstan, namun tetap terjadi fluktuasi data simulasi suhu yang ditunjukkan pada gambar 7. Hal tersebut wajar karena pengamatan yang dilakukan dalam satuan waktu fs. Pengamatan seperti ini yang tidak akan dilihat dalam percobaan secara eksperimental.

Setelah dilakukan simulasi selama 1000 step pada semua model transpor proton dihasilkan data dalam tabel 4.

Tabel 4. Rentang Suhu Simulasi

Model	Suhu Simulasi (K)
QA	< 700
QB	< 600
QC0	< 550
QC1	< 500

Suhu kerja QB < QA, hasil tersebut terjadi karena titik didih metanol lebih rendah dari air. Sedangkan suhu kerja QC0 < QB karena QC0 memiliki fragmen nafion yang bersifat isolator. Sifat isolator terjadi karena elektron-elektron yang terdapat pada atom terluarnya yaitu atom F yang memiliki jari-jari atom kecil terikat kuat oleh inti. Pengikatan elektron yang kuat tersebut menyebabkan elektron tidak bebas bergerak untuk berinteraksi dengan elektron-elektron dengan

atom lain dan menyebabkan mobilitas elektron rendah. Rendahnya mobilitas elektron maka energi listrik yang dihasilkan rendah, dengan begitu energi panas yang dihasilkan juga rendah dan keberadaan nafion dianggap dapat menurunkan suhu mekanisme reaksi yang melibatkannya.

Selain itu atom F mempunyai sifat polarisabilitas yang rendah, dengan sifat tersebut maka kemampuan atom F untuk mengimbas atom dari molekul lain sangat kecil sehingga gaya intermolekul yang dimikinya juga kecil. Kecilnya gaya intermolekul maka dapat menurunkan suhu sistem karena semakin lemah gaya intermolekular maka semakin kecil pula energi yang dihasilkan tiap interaksi utamanya energi kinetik yang berhubungan dengan dinamika molekuler (pergerakan). Dengan hubungan energi dan suhu yang sebanding pada persamaan energi kinetik maka semakin kecil energi maka suhu juga semakin kecil.

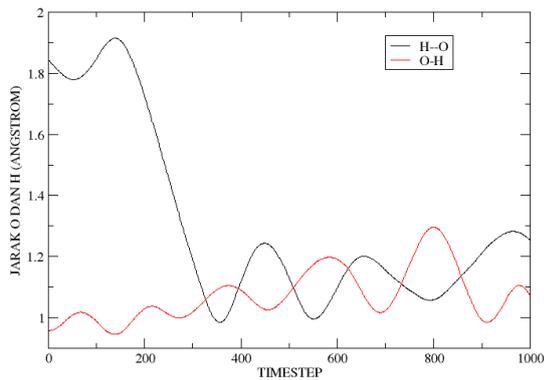
Suhu kerja QC1 < QC0 karena pada model QC1 terdapat ion Na⁺ dan Cl⁻. Kedua ion tersebut merupakan hasil reaksi disosiasi dari NaCl. Penurunan suhu berkaitan dengan sifat koligatif larutan yaitu mengenai pengaruh zat terlarut pada penurunan suhu larutan. Ketika ditambahkan zat terlarut maka suhu sistem tersebut akan turun dari sistem awalnya.

Transpor Proton

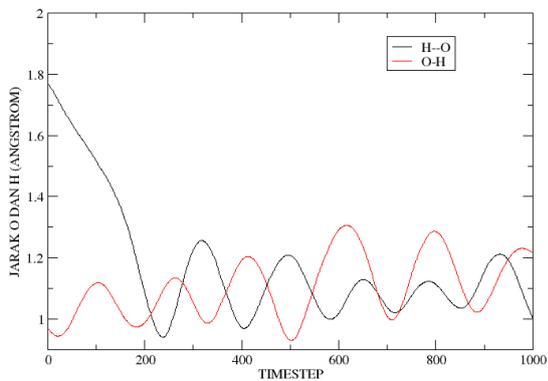
Mekanisme transpor proton terjadi melalui perpindahan proton dari molekul 1 menuju molekul 2 (transpor proton I) dan molekul 2 menuju molekul 3 (transpor proton II), dengan molekul 2 berperan sebagai molekul jembatan transpor proton. Untuk memudahkan pengamatan transpor proton maka transpor proton I diwakili dengan pengikatan proton oleh molekul 2 (diberi simbol H--O/H-O) dan transpor proton II diwakili dengan pelepasan proton oleh molekul 2 (diberi simbol O-H). Peristiwa pengikatan dan pelepasan proton tersebut dapat diamati dalam grafik pada Gambar 8 yaitu grafik data jarak H--O dan O-H selama simulasi 1000 step.

Syarat terjadinya transpor proton pada penelitian ini yaitu proton harus lepas (memutuskan ikatan) dari molekul awalnya menuju molekul yang lain (membentuk ikatan). Jika syarat tersebut tidak terpenuhi maka dianggap tidak terjadi transpor proton.

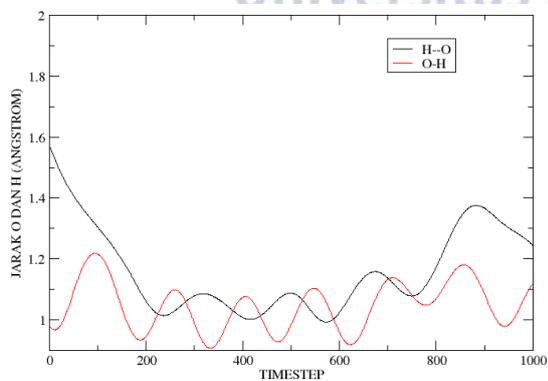
Pada empat grafik pada gambar 8 dapat diketahui dengan mudah ada atau tidaknya transpor proton pada keempat model. Telah dijelaskan sebelumnya bahwa transpor proton pada penelitian ini dibagi menjadi 2 bagian yaitu transpor proton I dan II. Transpor proton I terjadi jika garis hitam yang melambangkan jarak H--O grafiknya turun. Penurunan grafik tersebut mewakili jarak H dan O pada H--O semakin dekat, sehingga seiring dengan berjalannya waktu maka akan terjadi pengikatan proton oleh atom O sehingga model melakukan transpor proton I.



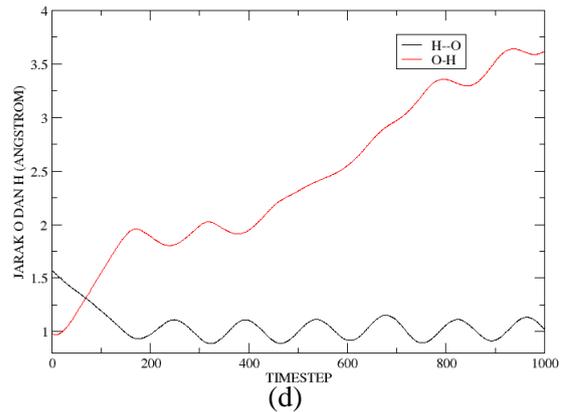
(a)



(b)



(c)



Gambar 8. Jarak atom O dan H selama 1000 step (a) QA, (b) QB, (c) QC0, dan (d) QC1

Semua grafik menunjukkan penurunan grafik pada garis hitam sehingga semua model terjadi transpor proton I. Sedangkan transpor proton II terjadi jika garis merah yang melambangkan jarak O-H grafiknya naik. Kenaikan grafik tersebut mewakili jarak O dan H pada O-H semakin jauh, sehingga seiring dengan berjalannya waktu maka akan terjadi pelepasan proton oleh atom O sehingga model melakukan transpor proton II. Semua grafik menunjukkan tidak ada kenaikan grafik pada garis merah kecuali model QC1 sehingga hanya model QC1 yang terjadi transpor proton II.

Hasil analisa grafik gambar 5 maka dapat dibuat Tabel 5 yang mewakili terjadi atau tidaknya transpor proton pada tiap model.

Tabel 5. Transpor Proton Tiap Model

Model	Transpor Proton	
	I	II
QA	+	-
QB	+	-
QC0	+	-
QC1	+	+

Catatan:

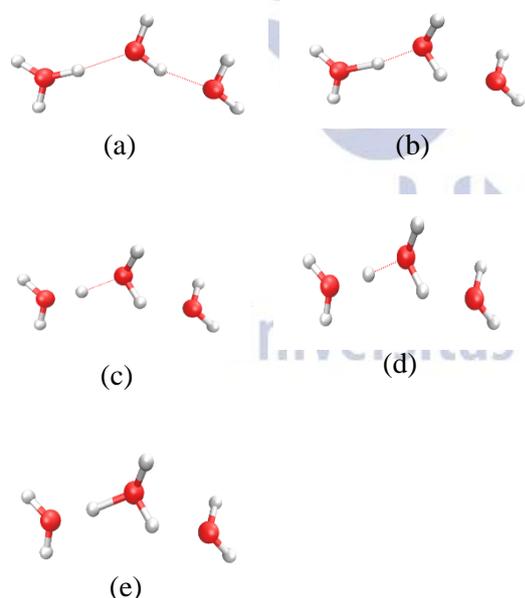
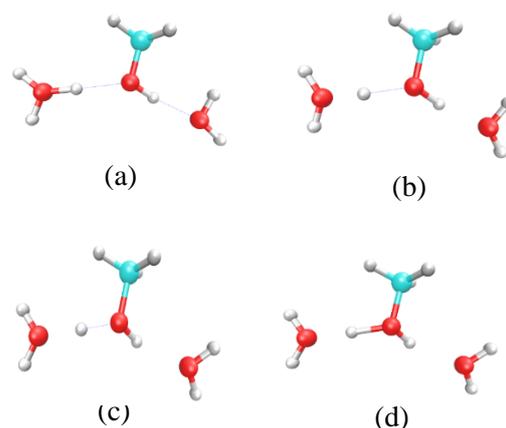
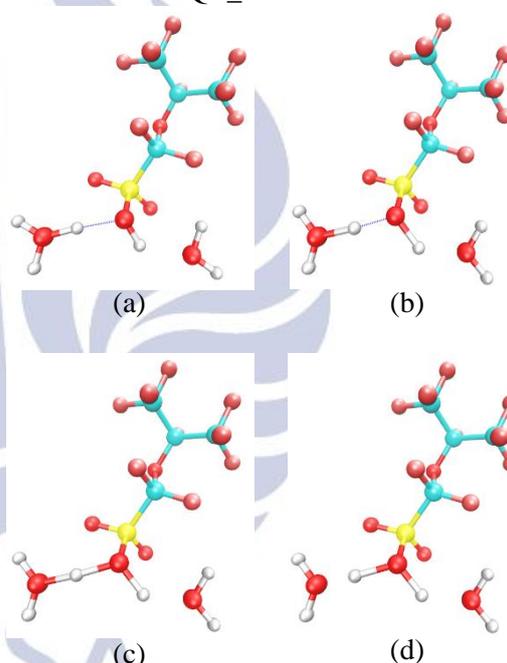
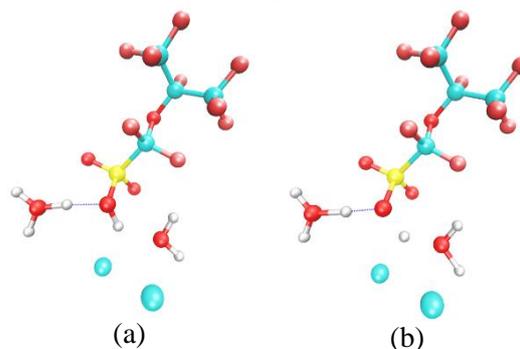
Simbol “+” = ada transpor proton

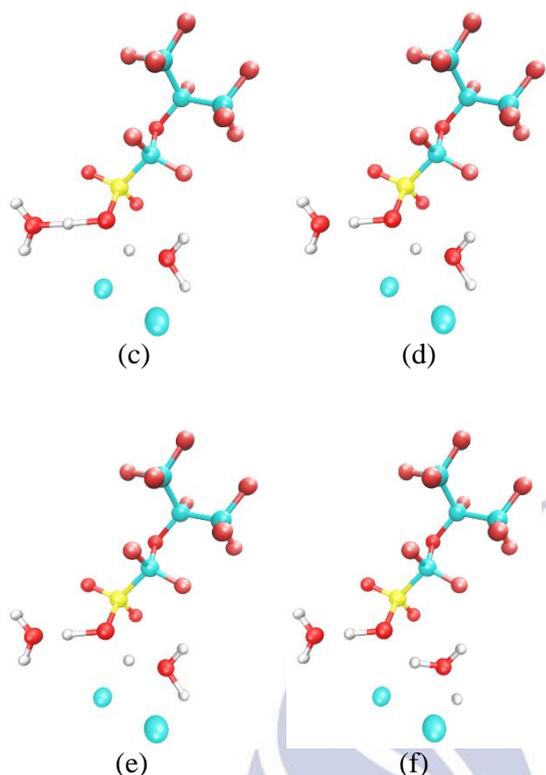
Simbol “-” = tidak ada transpor proton

Tabel 6. Perpindahan Proton Terhadap Atom O

Model Tranpor Proton	Step	H--O (Å)	O-H (Å)
QA_1	0	1,845027	
	249	1,461003	
	250	1,45509	-
	277	1,304092	
QB_1	278	1,299277	
	0	1,769068	-
	88	1,547123	
	164	1,302792	
QC0_1	165	1,29819	
	0	1,57119	
	102	1,301222	-
	103	1,29898	
QC1_1	110	1,285079	
	0	1,57119r	
	75	1,29323	-
	79	1,277233	
QC1_2	81	1,269219	1,404617
	92	-	1,489331

Data pendukung terjadinya tranpor proton adalah jarak ikatan antara atom O dan H yang diberikan dalam Tabel 6 dan visualisasinya berupa *snapshot* terdapat pada Gambar 9-12.

**Gambar 9.** *Snapshot* mekanisme tranpor proton (a) QA_1-0, (b) QA_1-249, (c) QA_1-250, (d) QA_1-277, dan (e) QA_1-278**Gambar 10.** *Snapshot* mekanisme tranpor proton (a) QB_1-0, (b) QB_1-88, (c) QB_1-164, dan (d) QB_1-165**Gambar 11.** *Snapshot* mekanisme tranpor proton (a) QC0_1-0, (b) QC0_1-102, (c) QC0_1-103, dan (d) QC0_1-110



Gambar 12. Snapshot mekanisme transpor proton (a) QC1_1-0, (b) QC1_1-75, (c) QC1_1-79, (d) QC1_1-81, (e) QC1_2-81, dan (f) QC1_2-92

Transpor proton I QA melewati 5 step penting yang terjadi yaitu pada step 0 merupakan model awal dengan adanya ikatan hidrogen diberi simbol garis putus-putus merah/ biru (---/---). Kemudian proton yang semula terikat dengan molekul 1 mulai mendekati molekul 2 sehingga ikatan hidrogen antara proton dan atom O dari molekul 2 (H--O) memendek sedangkan ikatan H dengan O dari molekul 1 (O-H) memanjang. Peristiwa tersebut dapat diamati sampai step 249, dan pada step 250 terjadi pemutusan ikatan antara proton dan molekul 1 sedangkan ikatan hidrogen antara proton dan molekul 2 tetap ada. Pembentukan ikatan hidrogen terjadi sampai step 277, pada step 278 terbentuklah ikatan antara proton dan molekul 2. Kedua data pemendekan dan pemanjangan ikatan tersebut dapat dilihat pada grafik QA_1.

Transpor proton I yang terjadi pada model QB melewati 4 step penting yaitu step 0, 88, 164, dan 165. Sama halnya dengan model QA pada step 0 merupakan model awal dengan adanya ikatan hidrogen antara proton dengan atom O dari molekul 2. Step 88 ikatan

O-H putus, pada step 164 dan 165 berturut-turut ikatan hidrogen hilang dan terbentuk ikatan H-O.

Transpor proton I yang terjadi pada QC0_1 dan QC1_1 keduanya melewati 4 step penting yaitu untuk model pertama pada step 0, 102, 103, dan 110, model kedua step 0, 75, 79, dan 81. Kedua model tersebut menunjukkan perilaku transpor yang berbeda dari transpor proton I model lain. Perbedaannya terletak pada pembentukan jembatan ikatan (O-H-O) yang terjadi pada step 103 pada model QC0_1 serta step 79 pada QC1_1. Jika dibandingkan dengan model QA_1 dan QB_1 maka peristiwa pembentukan H-O-H pada ketiga model karena jarak H-O yang lebih dekat dibandingkan dengan dua model awal.

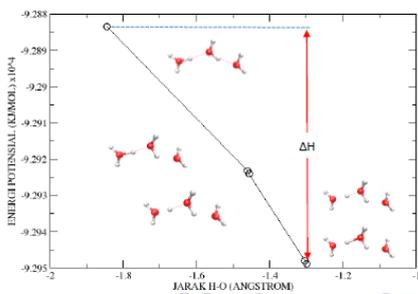
Transpor proton II yang terjadi hanya pada model QC1 berlangsung lebih cepat dibandingkan transpor proton I semua model, dengan step model awal sampai akhir hanya berjumlah 2 step. Kecepatan transpor proton II terjadi karena terdapat modifikasi model yang berupa tambahan ion Na^+ dan Cl^- . Peran yang paling besar adalah anion Cl^- , anion tersebut dapat menarik proton karena mempunyai elektronegativitas yang tinggi.

Perubahan Entalpi (ΔH)

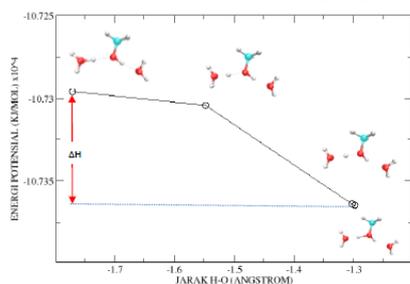
Penentuan perubahan Entalpi (ΔH) pada penelitian ini dimaksudkan untuk mengetahui mudah atau tidaknya untuk terjadinya transpor proton pada berbagai model yang telah dibuat pada penelitian ini. Nilai ΔH diperoleh dari grafik reaksi perpindahan proton (arah reaksi) terhadap energi potensial. Untuk memperoleh nilai ΔH yang perlu dilakukan juga adalah menentukan model transpor proton dalam keadaan produk, intermediet, transisi, atau reaktan. Namun yang dapat diamati adalah model dalam keadaan reaktan, produk beserta step penting dalam transpor proton saja. Dan data yang diperlukan dalam pembuatan grafik reaksi transpor proton diberikan dalam Tabel 7.

Tabel 7. Perpindahan Proton Beserta Energi Potensialnya

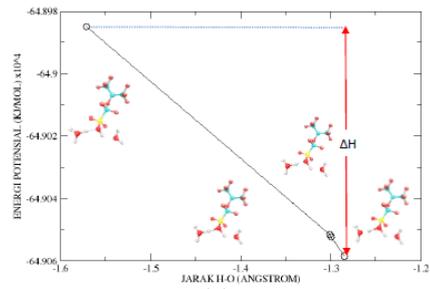
Model	H--O (Å)	O-H (Å)	Energi Potensial (kj/mol) x10 ⁴
QA_1	1,845027		-9,288347489
	1,461003		-9,2923231
	1,45509	-	-9,292407102
	1,304092		-9,294802248
	1,299277		-9,294881759
QB_1	1,769068		-10,72960321
	1,547123		-10,73043311
	1,302792		-10,73638694
	1,29819		-10,73644775
QC0_1	1,57119		-64,89849327
	1,301222		-64,90514886
	1,29898		-64,9052416
QC1_1	1,285079		-64,90585097
	1,57119		-67,41371738
	1,29323		-67,42791872
	1,277233		-67,42931135
QC1_2	1,269219		-67,43003602
	-	1,404617	-67,43003602
		1,489331	-67,43424813



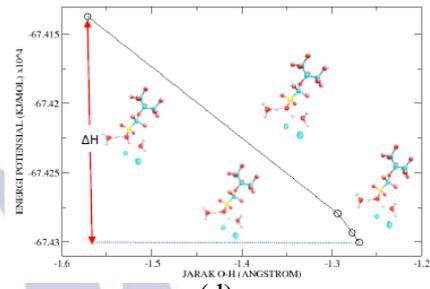
(a)



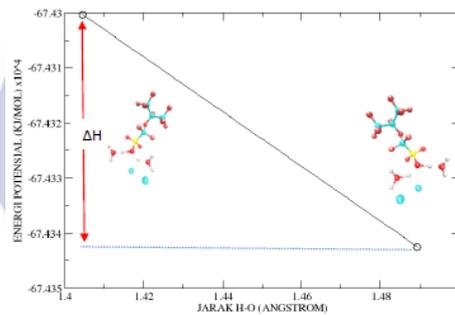
(b)



(c)



(d)



(e)

Gambar 13. Penentuan ΔH reaksi pada (a) QA_1, (b) QB_1, (c) QC0_1, (d) QC1_1, dan (e) QC1_2

Untuk menghitung nilai ΔH maka dibuat grafik terlebih dahulu seperti Gambar 13. Dari grafik didapatkan nilai ΔH tiap transpor proton yang terjadi pada semua model, dapat dilihat pada Tabel 8.

Tabel 8. Nilai ΔH Transpor Proton

Perlakuan	ΔH (kj/mol) x10 ⁴	
	_1	_2
QA	0,00653427	-
QB	0,00684454	-
QC0	0,009545588	-
QC1	0,016318637	0,00421211

Data ΔH menunjukkan mudah atau tidaknya pembentukan produk (transpor proton). Pada tabel 8 menunjukkan bahwa nilai ΔH dari model QA sampai QC1 mengalami kenaikan, artinya QA merupakan model yang paling mudah melakukan transpor proton dan QC1 adalah model yang paling

sulit melakukan transpor proton. Namun data Tabel 9 mematahkan pernyataan tersebut. Kecepatan terjadinya transpor proton justru paling cepat pada model QC1 dan yang paling lambat adalah model QA. Hal tersebut terjadi karena peranan gugus fungsi pada molekul jembatan tiap model.

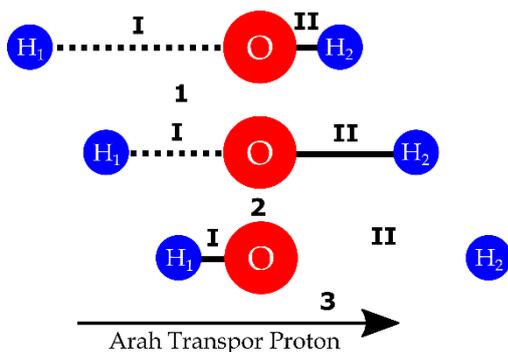
Tabel 9. Waktu Transpor Proton

Model	Lama Waktu	
	Transpor Proton (s) x 10 ⁻¹⁴	
	I	II
QA	2,78	-
QB	1,65	-
QC0	1,1	-
QC1	0,81	0,11

Model QA diwakili oleh gugus fungsi O-H dari H₂O sebagai penarik/ pengikat proton, model QB diwakili oleh gugus fungsi O-H dari CH₃OH, serta QC0 dan QC1 diwakili oleh gugus fungsi SO₃H. Hal tersebut terjadi karena nafion cenderung lebih berkarakter ionik daripada dua molekul yang lain. Karakter ionik terjadi karena perbedaan keelektronegativan yang tinggi antara gugus fungsi dengan molekul yang mengikat gugus fungsi tersebut.

Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton suatu molekul merupakan kemampuan molekul tersebut untuk melewatkan proton. Lewatnya proton tersebut yang menimbulkan adanya istilah transpor proton. Sehingga konduktivitas proton adalah salah satu parameter untuk mengetahui transpor proton. Konduktivitas proton dihitung menggunakan persamaan 3. Konduktivitas proton pada model QA sampai QC1 dimodelkan seperti pada gambar 14. Sehingga konduktivitas proton yang dihitung merupakan konduktivitas proton molekul jembatan yaitu konduktivitas proton nafion serta H₂O dan CH₃OH sebagai pembanding.



Gambar 14. Mekanisme pengikatan dan

pemutusan proton dari atom O

Tabel 10 menunjukkan konduktivitas proton pada 4 model. Pada transpor proton I konduktivitas proton terbesar yaitu pada model QB, sementara yang terendah adalah model QC0. Sementara untuk konduktivitas proton total model QC1 mempunyai nilai yang terbesar.

Tabel 10. Konduktivitas Proton

Model	σ (S/cm) x 10 ⁷		
	I	II	Total
QA	3,14270		3,14270
QB	3,941791		3,941791
QC0	2,182918		2,182918
QC1	3,302220	1,913721	5,215941

PENUTUP

Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, model QC1 yaitu model transpor proton nafion dengan penambahan larutan NaCl mempunyai beberapa pengaruh terhadap mekanisme transpor proton, diantaranya dapat menurunkan suhu simulasi dibandingkan tiga model transpor proton lain utamanya model QC0. Model QC1 mempunyai suhu simulasi <500 K sementara QC0 <550 K. Suhu yang tidak terlalu tinggi diharapkan dapat menjaga sistem dapat berkerja optimum (efisien). Selain itu pembentukan transpor proton pada model QC1 merupakan yang tercepat dengan pembentukan transpor proton selama 81 step (0,81 fs) untuk transpor proton I, dan QC1 adalah satu-satunya model yang melakukan transpor II hanya selama 11 step (0,11 fs).

Model QA memiliki ΔH terendah sementara itu model QC1 nilai ΔH -nya tertinggi. Namun nilai ΔH yang tinggi pada model QC1 dapat teratasi dengan hadirnya gugus -SO₃H dan anion Cl⁻ yang dapat menarik proton lebih cepat dibanding gugus penarik proton 3 model yang lain. Dengan cepatnya transpor proton, terjadinya 2 transpor proton sekaligus maka nilai konduktivitas proton molekul jembatan berupa nafion pada model QC1 adalah yang tertinggi yaitu 5,215941x10⁷ S/cm. Nilai konduktivitas proton tertinggi pada nafion tersebut dapat membuktikan bahwa penambahan larutan NaCl dapat meningkatkan transpor proton dalam sistem transpor proton DMFC.

Saran

Perlu dilakukan simulasi dengan jumlah fragmen nafion yang lebih banyak sehingga hasil simulasi dapat mendekati hasil percobaan di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

1. E.I.A.. 2012. *Annual Energy Review 2011*. Washington DC: D.o. Energy.
2. Brunello, G. 2013. *Computational of Materials in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Georgia: Georgia Institute of Technology.
3. Cook, B.. 2001. *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*. Avenue Vancouver: BC.
4. Hoogers, G.. 2003. *Fuel Cell Technology Handbook*. Washington DC: CRC Press.
5. Chambers, R. D. 1973. *Fluorine in Organic Chemistry, In Interscience in Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
6. Barbir, F. 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier Academic Press.
7. Othman, M. D., Ismail, A. F., & Mustafa, A. 2010. *Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell*. Malaysian Polymer Journal, 5(2), 1-36.
8. Dewi, E. L., & Rochmadi. 2007. Modifikasi Nafion dan Pengaruhnya terhadap Difusi CH₃OH Sebagai Elektrolit Padat Direct Methanol Fuel Cell. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 8(3), 198-204.
9. Pranowo, H. D. 2001. *Kimia Komputasi*. Yogyakarta: Pusat Kimia Komputasi Indonesia-Austria Jurusan Kimia FMIPA-UGM.
10. Tse, Y. S., & et, al. 2013. *Molecular Dynamics Simulation of Proton Transport in 3M and Nafion Perfluorosulfonic Acid Membranes*. *Journal of Physical Chemistry*(117), 8079-8091.
11. Marchand, Gabriel. 2012. *Advanced Computer Simulations of Nafion/ Water System*. Dissertation. Universitat Duisburg-Essen.
12. Zhou, X., Chen, Z., Delgado, F., & Brenner, D. 2007. *Atomistic Simulation of Conduction and Diffusion Processes in Nafion Polymer Electrolyte and Experimental Validation*. *Journal of the Electrochemical Society*, 82-87.