

# Kestabilan Termal dan Ketahanan Oksidatif Membran Poli(arilen eter keton) Tersulfonasi dengan Gugus Samping Karboksilat

ABDUL AZIZ,<sup>1</sup> DEANA WAHYUNINGRUM,<sup>2</sup> DAN I MADE ARCANA<sup>3\*</sup>

<sup>1, 2, 3</sup>Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesa 10 Bandung, Indonesia

\* alamat email korespondensi: [arcana@chem.itb.ac.id](mailto:arcana@chem.itb.ac.id)

## Informasi Artikel

## Abstrak/Abstract

Kata Kunci:  
membran elektrolit;  
membran SPAEK;  
sel bahan bakar.

Membran perfluorosulfonat ionomer (PFSI) dalam sel bahan bakar methanol (DMFC) memiliki dua kekurangan yang mencolok yaitu penurunan konduktivitas proton secara drastis pada temperatur di atas 80°C dan tingginya permeabilitas metanol. Salah satu objek penelitian yang dipercaya dapat menggantikan membran PFSI adalah poli (arilen eter keton) tersulfonasi (SPAEK). Dalam penelitian ini, seri SPAEK disintesis dengan membuat variasi kandungan gugus samping karboksilat dan gugus sulfonat dengan tujuan untuk mendapatkan membran yang terbaik. Seri SPAEK ini diberi simbol SPAEK-X/Y, misalnya SPAEK-75/50 dimana 75 menunjukkan persentase kandungan COOH sedangkan 50 menunjukkan persentase monomer yang mengandung gugus sulfonat. Membran dipreparasi dengan metode *casting solution* dimana sebanyak 0,5 g SPAEK-X/Y dilarutkan dalam 10 mL DMSO kemudian dituang ke dalam cawan petri dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama 48 jam. Dari 12 seri SPAEK-X/Y yang disintesis, hanya ada 6 seri yang dapat membentuk membran yaitu SPAEK-50/00, SPAEK-50/25, SPAEK-50/50, SPAEK-75/25, SPAEK-75/50 dan SPAEK-100/50. Sifat-sifat membran seperti kestabilan termal, kestabilan oksidatif, daya serap air, *swelling ratio*, kapasitas penukar ion (KPI) dan morfologi membran dianalisis menggunakan metode yang sesuai. Hasil penelitian menunjukkan keenam membran mempunyai kestabilan termal yang tinggi dengan degradasi awal terjadi pada temperatur sekitar 350°C. Kestabilan terhadap oksidasi larutan Fenton juga tinggi dimana membran SPAEK-50/50 paling stabil. Perbedaan sifat membran terlihat pada daya serap air dan *swelling ratio*. Membran SPAEK-100/50 mempunyai daya serap air dan *swelling ratio* tinggi tetapi mulai retak-retak pada temperatur 70°C, demikian pula SPAEK-75/50 tetapi mulai retak-retak pada temperatur 80°C. Daya serap air dan *swelling ratio* ideal setara dengan Nafion-117 diperlihatkan oleh SPAEK-50/50. Berdasarkan temuan ini, disimpulkan bahwa SPAEK-50/50 dapat diuji lebih lanjut untuk diaplikasikan sebagai membran elektrolit dalam sel bahan bakar metanol.

Keywords:  
*electrolyte  
membrane; SPAEK  
membrane; fuel cell.*

*Perfluorosulfonate ionomer (PFSI) membrane used in direct methanol fuel cell (DMFC) has two glaring drawbacks, i.e. drastic decreasing proton conductivity at the temperature above 80°C and high methanol permeability. One of the objects of reaserch that is believed to be able to replace the PFSI membrane is sulfonated poly(arylene ether ketone) (SPAEK). In this work, the series of SPAEK have been synthesized by varying the contents of the side chain of carboxylic acid and sulfonate group in order to obtain the best membrane. This SPAEK series were marked by SPAEK-X/Y, like SPAEK-75/50 where 75 denote the percentage of COOH content while 50 denote the percentage of monomer containing sulfonate group. This membranes were prepared by casting solution method where 0.5 g of SPAEK-X/Y dissolved in 10 mL DMSO then poured into a petri dish and dried in oven at the temperature of 80°C for 48 hours. Between the 12 series of synthesized SPAEK-X/Y, there are six series that can form stable membrane i.e. SPAEK-50/00, SPAEK-50/25, SPAEK-50/50, SPAEK-75/25, SPAEK-75/50 and SPAEK-100/50. The membrane properties such as thermal stability, oxidative stability, water uptake, swelling ratio, Ion Exchange Capacity (IEC) and membrane morfology were analyzed using suitable method. The results showed that the six membrane have high thermal stability with early degradation at the temperature about 350°C. The oxidative stability to the Fenton solution also high especially SPAEK-50/50 membrane. The difference in membrane properties can be seen in water uptake and swelling ratio where SPAEK-100/50 membrane have the highest water uptake and swelling ratio but it start to break down at temperature 70°C as well as SPAEK-75/50 membrane but it starts to crack at temperatur 80°C. The ideal water uptake and swelling ratio equivalen to Nafion-117 is shown by SPAEK-50/50 membrane. Based on these findings it can be concluded that SPAEK-50/50 membrane meet the requirements for further testing as electrolite membrane in DMFC.*

## PENDAHULUAN

Membran elektrolit polimer (PEM) yang berfungsi sebagai penghantar proton dalam sel bahan bakar merupakan komponen paling penting dan menentukan efisiensi kinerja sel, baik sel yang berbahan bakar hidrogen (PEMFC) maupun berbahan bakar metanol (DMFC). Pada saat ini, membran elektrolit polimer yang digunakan adalah polimer perfluorosulfonat ionomer (PFSI), diproduksi secara komersial dengan merek Nafion<sup>®</sup> oleh DuPont dan Aquivion<sup>®</sup> oleh Solvay Solexis [1]. Membran PFSI memiliki konduktivitas proton tinggi, sifat mekanik, sifat termal dan sifat kimia sangat bagus. Akan tetapi, membran ini memiliki kekurangan karena mengalami penurunan konduktivitas proton secara drastis pada temperatur di atas 80 °C atau kelembaban rendah [2], dan permeabilitas metanol tinggi [3]. Selain itu, membran ini mahal dan bahan bekas pakainya tidak ramah lingkungan. Untuk mengatasi masalah ini, sejumlah penelitian dilakukan baik melalui modifikasi PFSI maupun sintesis polimer baru untuk mengganti membran PFSI [4]

Salah satu material polimer baru yang dipercaya dapat menggantikan PFSI adalah polimer aromatik tersulfonasi, diantaranya adalah poli(arilen eter keton) tersulfonasi (SPAEK). Beberapa laporan penelitian menunjukkan membran SPAEK memiliki kestabilan kimia dan termal yang bagus, sifat mekanik baik dan konduktivitas proton tinggi serta beberapa diantaranya memiliki permeabilitas metanol lebih rendah dari pada Nafion [5] [6]. Konduktivitas proton membran berbasis polimer aromatik sangat dipengaruhi oleh derajat sulfonasi (DS), makin tinggi DS makin tinggi konduktivitas proton. Akan tetapi, DS membran SPAEK yang terlalu tinggi dapat menyebabkan penurunan kestabilan dimensional seperti *swelling* dan mengakibatkan permeabilitas metanol meningkat tajam [7] [8] [9] [10].

Membran poli(arilen eter keton) tersulfonasi (SPAEK) dengan rantai samping karboksilat menarik perhatian karena memiliki dua gugus yang dapat menghasilkan proton yaitu karboksilat dan sulfonat. Peneliti tidak melaporkan beberapa data membran seperti *swelling ratio* dan ketahanan oksidasi. Akan tetapi berdasarkan data yang ada membran ini memiliki potensi untuk dijadikan membran elektrolit dalam sel FEMFC dan DMFC karena memiliki sifat mekanik, sifat termal, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol

yang setara dengan Nafion khususnya membran SPAEK100/40. Kekurangan dari membran ini adalah daya serap air yang sangat berlebihan terutama membran SPAEK100/40 dan SPAEK100/50 yang masing-masing mencapai 169% dan 506% dibanding Nafion yang hanya 38% pada temperatur 80°C. Selain itu, konduktivitas proton SPAEK100/50 menurun secara drastis di atas temperatur 60°C. Kekurangan membran berupa penyerapan air berlebih dan penurunan konduktivitas proton di atas 60°C ini ditengarai berkaitan dengan komposisi gugus hidrofil karboksilat dalam struktur kopolimer membran yang mencapai 100% [11].

Sehubungan dengan masalah tersebut di atas maka komposisi kandungan monomer gugus COOH perlu dikurangi dan diatur sedemikian rupa sehingga diperoleh kopolimer dengan kandungan komposisi gugus COOH dan gugus sulfonat optimal dan dapat memperbaiki sifat-sifat membran. Dalam penelitian ini, kandungan komposisi gugus karboksilat diatur dengan cara substitusi dengan monomer hidrofob yaitu 4,4-bis(4-hidroksifenil-propana) atau bisfenol A (BPA). Kandungan komposisi gugus sulfonat diatur melalui perbandingan monomer 4,4'-difluorobenzofenon tersulfonasi (DFBPS) dengan monomer 4,4'-difluorobenzofenon (DFBP).

## EKSPERIMEN

### Material

Bahan-bahan kimia yang digunakan meliputi asam 4,4-bis(4-hidroksifenil)-valerat (DPA) (Aldrich, USA >95%), 4,4'-difluorobenzofenon (DFBP) (TCI, Japan >99.0%), 4,4-bis(4-hidroksifenil)-propana (BPA) (TCI, Japan >99.0%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pa Aldrich, USA), NaOH (pa Merck), toluen (Tedia, USA >99.5%), DMSO (pa Merck), isopropil alkohol (IPA) (Tedia, USA >99.5%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck 98%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pa Merck), NaCl (pa Merck), FeSO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O (pa Merck) dan tetraetilortosilikat (TEOS) (pa Merck). Semua bahan kimia dipakai tanpa pemurnian.

### Instrumentasi

Beberapa instrument yang digunakan dalam penelitian ini mencakup FT-IR. SEM Jeol JSM6510 dilengkapi EDS, NMR Agilent 500 MHz, TG-DTA7300.

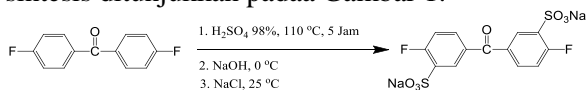
### Prosedur

Prosedur terkait dengan penelitian ini meliputi sintesis monomer difluorobenzofenon tersulfonasi, sintesis kopolimer SPAEK, karakterisasi senyawa hasil sintesis, preparasi membrane dan karakterisasi sifat-sifat membran.

### Sintesis senyawa

#### 1. Sintesis Monomer DFBPS

Prosedur sintesis monomer 4,4'-difluorobenzofenon tersulfonasi (DFBPS) dilakukan berdasarkan prosedur sulfonasi menggunakan asam sulfat berasap (oleum) [12] dengan modifikasi mengganti oleum dengan asam sulfat pekat. Prosedur sintesis dimulai dengan memasukkan 21,82 g (0,1 mol) 4,4'-difluorobenzofenon (DFBP) ke dalam labu reaksi berukuran 250 mL kemudian ditambahkan 125 mL asam sulfat pekat, diaduk dengan batang pengaduk magnetik dan direfluks pada temperatur 110 °C selama 5 jam. Setelah temperatur diturunkan hingga temperatur kamar, campuran reaksi dituang ke dalam air es dan dinetralisasi dengan menambahkan larutan NaOH 50% hingga pH naik menjadi 7-8. Selanjutnya ditambahkan larutan NaCl berlebih sambil diaduk dan endapan putih yang terbentuk disaring dengan kertas saring Whatman Nomor 42 menggunakan penyedot vakum. Filtrat yang diperoleh berupa serbuk putih dicuci beberapa kali dengan campuran air dan alkohol. Filtrat putih ini larut secara sempurna dalam alkohol tetapi tidak larut dalam air. Skema sintesis ditunjukkan pada Gambar 1.



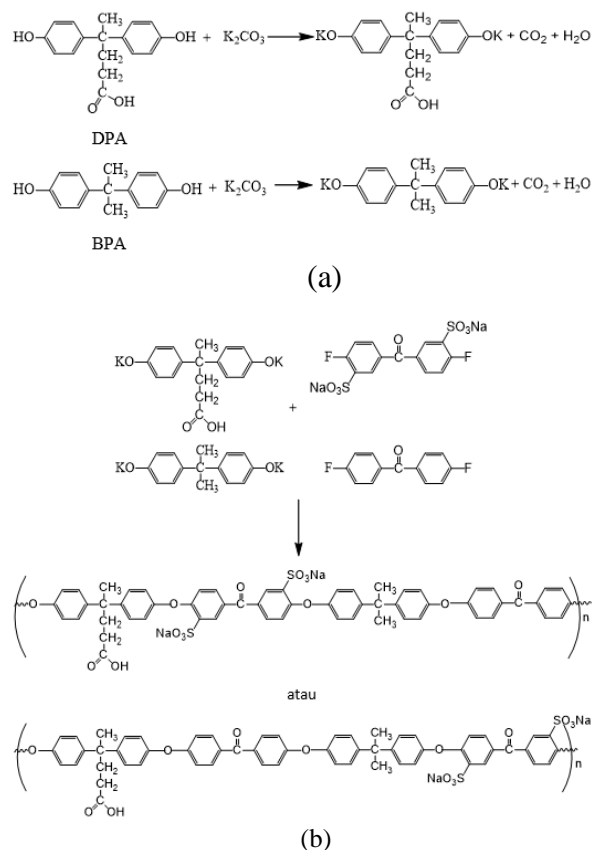
**Gambar 1** Skema sintesis monomer DFBPS

#### 2. Sintesis Kopolimer SPAEK-X/Y

Kopolimer poli(arilen eter keton tersulfonasi) dengan gugus samping -COOH dalam penelitian ini disintesis dari monomer 4,4-bis(4-hidroksifenil)-valerat (DPA), 4,4-bis(4-hidroksifenil)-propana (BPA), natrium 5,5'-karbonil bis(2,2-difluorobenzenasulfonat) (DFBPS) dan 4,4'-difluorobenzofenon (DFBP).

Variasi kopolimer dilakukan dengan cara mengatur persentase komposisi kandungan mol monomer DPA terhadap BPA dan monomer DFBPS terhadap DFBP sehingga menghasilkan seri kopolimer SPAEK-XX/YY. XX adalah persentase komposisi kandungan mol DPA atau persentase mol COOH dan YY adalah persentase komposisi kandungan mol DFBPS. Nilai derajat sulfonasi (DS) diperoleh jika persentase

kandungan komposisi DFBPS dikali dua. Sebagai contoh, SPAEK-50/25 berarti disintesis dari 50% mol monomer DPA dan 50% mol BPA serta 25% mol DFBPS dan 75% mol DFBP. Derajat sulfonasi SPAEK-50/25 adalah 25% x 2 atau 0,5.



**Gambar 2** Skema proses sintesis SPAEK; (a) reaksi netralisasi, (b) reaksi kondensasi

Prosedur sintesis kopolimer dikerjakan dalam dua tahap dengan mengacu kepada berbagai literatur [13] [14], dengan sedikit perubahan. Dengan mengambil contoh sintesis SPAEK-50/25 maka prosedurnya adalah sebagai berikut.

Tahap pertama adalah reaksi netralisasi; ke dalam labu alas bulat berleher tiga ukuran 250 mL dimasukkan 4,30 g DPA (0,015 mol), 3,43 g BPA (0,015 mol) dan 8,29 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,06 mol), pelarut DMSO 100 mL dan toluene 50 mL. Selanjutnya ke dalam labu reaksi yang sudah berisi campuran reaksi dan pelarut dialirkan gas nitrogen, diaduk dengan batang magnetik dan dipanaskan hingga mencapai temperatur 145°C selama kurang lebih 1 jam sehingga semua produk air keluar yang ditandai dengan dinding labu yang bersih, kering dan terang. Tujuan dari reaksi netralisasi ini adalah untuk menghasilkan monomer yang berujung OK sehingga memudahkan terjadinya reaksi dengan monomer berujung F membentuk ikatan eter aromatik dalam polimer.

Tahap kedua adalah reaksi kondensasi; ke dalam campuran reaksi tahap pertama ditambahkan campuran monomer 3,17 g DFBPS (0,0075 mol) dan 4,91 g DFBP (0,0225 mol) yang sudah terlebih dahulu dilarutkan dalam 25 mL DMSO. Reaksi kondensasi ini berlangsung selama 5 jam pada temperatur 170 °C dan dihentikan dengan cara menurunkan temperaturnya hingga 80°C. Produk reaksi dicuci dengan IPA 400 mL.

### Preparasi Membran SPAEK

Membran SPAEK dipreparasi dengan metode *casting solution*. Sebanyak 0,5 gram serbuk polimer SPAEK dilarutkan dalam 10 mL pelarut DMSO pada temperatur 80°C kemudian dituang ke dalam cawan petri dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama 48 jam. Membran diangkat dari cawan petri dengan cara direndam dalam air deion kemudian dicongkel menggunakan spatula. Membran yang sudah terbentuk ini selanjutnya direndam dalam larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M selama 24 jam. Setelah itu membran dicuci dengan air deion pada temperatur 60°C kemudian dikeringkan kembali dalam oven pada temperatur 80°C selama 24 jam.

### Karakterisasi senyawa

#### Analisis Kestabilan Termal

Analisis sifat termal dilakukan menggunakan *thermogravimetric-differensial thermal analysis* (TG-DTA) seri TG-DTA7300 yang berada di Laboratorium Penelitian Universitas Lampung. Sebelum digunakan, instrumen ini terlebih dahulu dikalibrasi dengan indium. Metode yang digunakan pada analisis ini mengacu pada metode standar JIS 7120 dan 7121. Kondisi operasi temperatur 30 – 600 °C dengan kecepatan 10 °C/menit dalam aliran gas N<sub>2</sub> 260 mL/menit [15]. Fokus pengamatan diarahkan pada transisi fasa, stabilitas termal dan sifat dekomposisi bahan.

#### Kapasitas Penukar Ion (KPI)

KPI didefinisikan sebagai milliekivalen gugus sulfonat per gram polimer kering. Nilai KPI membran diukur dengan metode titrasi asam basa dengan mengacu kepada prosedur dalam literatur (Mochizuki, 2016) [16]. Sebelum titrasi, membran kering terlebih dahulu direndam dalam larutan NaCl jenuh selama 24 jam untuk menggantikan semua H<sup>+</sup> dengan Na<sup>+</sup>. Ion H<sup>+</sup> yang dilepaskan ke dalam larutan oleh proses pertukaran ion dititrasi

dengan larutan standar 0,01 N NaOH menggunakan fenolftalein sebagai indikator. KPI dihitung menggunakan persamaan (III.8) berikut:

$$KPI = \frac{V \times N}{W_k} \quad (\text{Pers. 1})$$

dengan  $V$  adalah volume larutan (mL) NaOH yang digunakan dalam titrasi;  $N$  adalah normalitas larutan NaOH yang konstan (0.01 N);  $W_k$  adalah massa kering membran dalam satuan gram.

#### Daya Serap Air dan Swelling Rasio

Untuk mengetahui sifat membran berkaitan dengan interaksinya dengan air, dilakukan pengukuran daya serap air dan *swelling ratio*. Nilai *swelling ratio* menunjukkan derajat kestabilan dimensional membran, makin tinggi nilainya makin rendah kestabilan dimensionalnya. Sebelum perlakuan, membran dikeringkan dalam oven pada temperatur 80 °C selama 24 jam. Membran kering ini dipotong dengan ukuran panjang kali lebar 4 x 3 cm<sup>2</sup> ( $A_k$ , cm<sup>2</sup>) dan kemudian ditimbang beratnya ( $B_k$ , g). Sampel kering yang sudah ditimbang ini direndam dalam air pada 25, 40, 60 and 80 °C selama 24 jam. Setelah air permukaan pada membran basah dihilangkan dengan tisu, segera ditimbang lagi ( $B_b$ , g) dan diukur kembali ( $A_b$ , cm<sup>2</sup>). Daya serap air membran dihitung dengan menggunakan persamaan (III.4) berikut:

$$\text{Daya Serap Air (\%)} = \frac{B_b - B_k}{B_k} \times 100 \quad (\text{Pers. 2})$$

dengan  $B_k$  adalah berat kering membran setelah pegeringan dalam oven pada 80 °C selama 24 jam hingga diperoleh berat konstan, dan  $B_b$  adalah berat basah membran pada temperatur tertentu setelah penyimpanan dalam air deionisasi selama 24 jam hingga membran jenuh.

Rasio pembengkakan (*swelling ratio*) membran dihitung menggunakan persamaan (III.5) berikut:

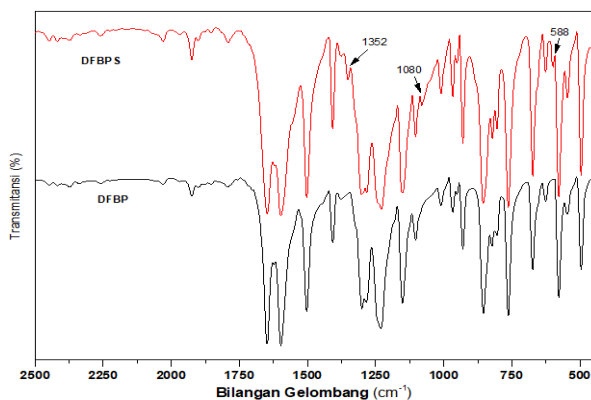
$$\text{Rasio Swelling (\%)} = \frac{A_b - A_k}{A_k} \times 100 \quad (\text{Pers. 3})$$

dengan  $A_k$  dan  $A_b$ , masing-masing adalah luas (cm<sup>2</sup>) sampel kering dan basah membran.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis Monomer DFBS

Untuk memastikan terbentuknya senyawa target, terutama keterikatan gugus sulfonat maka dilakukan analisis gugus fungsi berdasarkan bilangan gelombang dari puncak-puncak serapan dalam spektrum FT-IR. Gambar 3 menampilkan perbandingan antara spektrum FT-IR difluorobenzofenon (DFBP) dengan difluorobenzofenon tersulfonasi (DFBPS). Pada kedua spektrum tersebut diperlihatkan puncak-puncak serapan yang sama dari gugus-gugus penting pada kedua senyawa seperti pada bilangan gelombang  $1649\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi regang C=O dari gugus difenil karbonil (Ar-CO-Ar). Gugus aromatik dikomfirmasi oleh pita serapan  $1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $1502\text{ cm}^{-1}$  dan  $1302\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi regang C=C dalam sistem aromatik, sedangkan pita serapan pada  $1408\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi regang C-F.

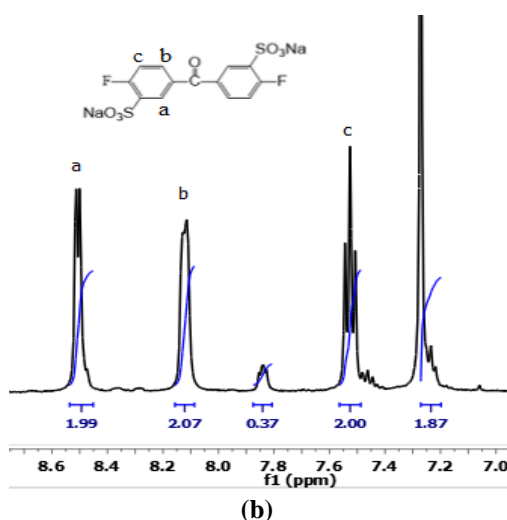
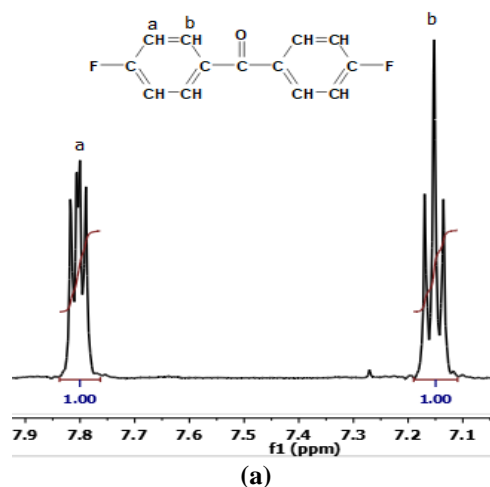


**Gambar 3** Perbandingan Spektrum FT-IR Difluorobenzofenon (DFBP) dan Natrium difluorobenzofenon tersulfonasi (DFBPS)

Perbedaan puncak serapan spektrum FT-IR antara DFBP dengan DFBPS diperlihatkan oleh adanya pita serapan baru yang muncul pada bilangan gelombang  $1352\text{ cm}^{-1}$  dan  $1080$  yang masing-masing merupakan vibrasi regang asimetris dan simetris ikatan O=S=O dan karakteristik untuk gugus sulfonat dari arilsulfonat. Adapun pita serapan pada panjang gelombang  $588\text{ cm}^{-1}$  mengkonfirmasi vibrasi C-S. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi sulfonasi terhadap difluorobenzofenon telah sukses dilakukan sesuai target sehingga produk reaksi ini dapat digunakan sebagai monomer pembawa gugus sulfonat dalam sintesis kopolimer poli (arilen eter keton tersulfonasi).

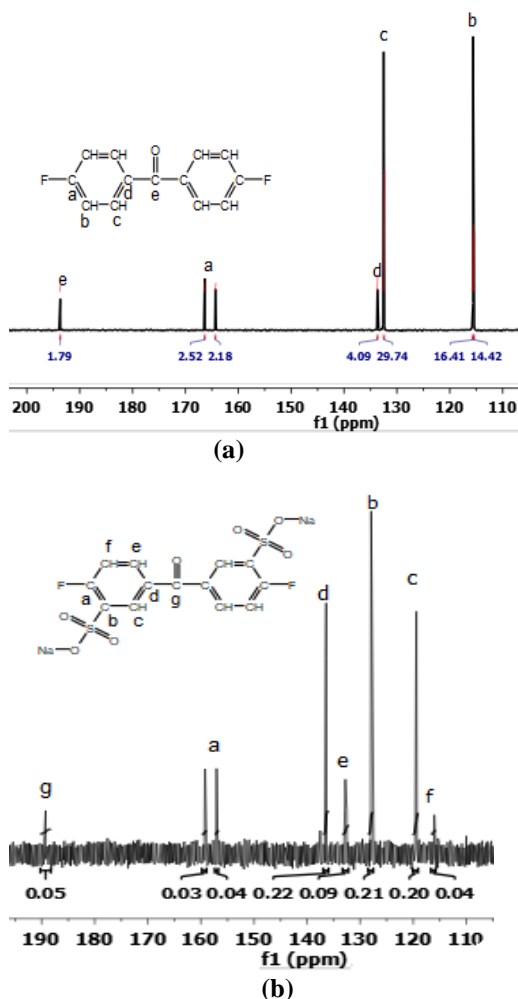
Senyawa yang dihasilkan dari proses sulfonasi monomer 4,4'-bis(difluorobenzofenon) juga dikarakterisasi dengan menggunakan metode spektroskopi NMR. Spektra  $^1\text{H-NMR}$  dari senyawa DFBP dan DFBPS diperlihatkan pada

gambar 4, sedangkan spektra  $^{13}\text{C-NMR}$  ditunjukkan pada gambar 5.



**Gambar 4** Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  (a) 4,4'-bis(difluorobenzofenone) (DFBP) dan (b) 5,5'-karbonil bis (2,2'-difluorobenzena-disodiumdisulfonate) (DFBPS)

Pada spektra  $^1\text{H-NMR}$  DFBP (Gambar IV.3 (a)),  $\delta$  7,15 (4H, =C-H) dan 7,80 (4H, =C-H), sedangkan pada spektra  $^1\text{H-NMR}$  DFBPS (Gambar IV.3(b))  $\delta$  7,53 (2H, =C-H), 8,12 (2H, =C-H) dan 8,50 (2H, =C-H). Kalau bisa perlu dianalisis pak Aziz



**Gambar 5** Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR: (a) 4,4'-bis (difluorobenzofenone) (DFBP) dan (b) sodium 5,5'-karbonil bis (2,2'-difluorobenzenasulfonate) (DFBPS)

Reaksi sulfonasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat terhadap senyawa aromatik merupakan reaksi substitusi elektrofilik trimolekuler ( $\text{S}_{\text{E}3}$ ) melalui keadaan transisi  $\pi$ -kompleks antara cincin benzena pada molekul aromatik, sulfur trioksida dan asam sulfat [17]. Keadaan transisi  $\pi$ -kompleks ini menempatkan gugus sulfonat di posisi orto pada kedua cincin benzena difluorobenzofenon disebabkan oleh tingginya kerapatan elektron pada posisi tersebut. Dalam reaksi sulfonasi terhadap senyawa aromatik setiap cincin benzena hanya dapat mengikat satu gugus sulfonat [18].

### Sintesis Kopolimer SPAEK

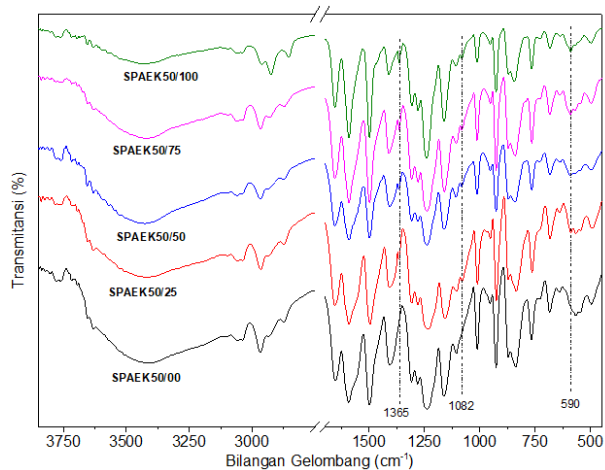
Konstruksi kopolimer dari empat monomer yang dipaparkan dalam prosedur sintesis SPAEK menghasilkan struktur polimer yang terdiri dari rantai utama eter aromatik dan keton aromatik. Rantai eter aromatik mengikat gugus samping COOH, sedangkan rantai keton mengikat secara langsung gugus sulfonat.

Gugus sulfonat diidentifikasi dalam spektrum FT-IR serbuk kopolimer SPAEK dengan mengambil perbandingan puncak-puncak serapan dalam spektrum kopolimer yang tidak mengandung gugus sulfonat seperti spektrum FT-IR SPAEK-50/00 (Gambar 6). Gugus sulfonat dalam resin SPAEK ditunjukkan oleh pita-pita serapan pada  $1365\text{ cm}^{-1}$ ,  $1082\text{ cm}^{-1}$  dan  $590\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan pada  $1365\text{ cm}^{-1}$  dan  $1082\text{ cm}^{-1}$  masing-masing berkaitan dengan vibrasi regang asimetri dan simetri O=S=O, sedangkan puncak serapan pada bilangan gelombang  $590\text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan vibrasi regang C-S [11].

Pita lebar pada  $3427\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi regang O-H dari gugus karboksilat COOH. Pita serapan pada  $3037$  dan  $2966\text{ cm}^{-1}$  masing-masing menunjukkan vibrasi regang C-H dari gugus  $\text{CH}_2$  dan  $\text{CH}_3$ . Pita serapan di sekitar  $1406\text{ cm}^{-1}$  mengkonfirmasi vibrasi bending C-O-H dari gugus samping asam karboksilat [14].

Gugus-gugus fungsi yang sama pada kedua jenis serbuk kopolimer yaitu karbonil C=O dari Ar-CO-Ar ditunjukkan pada pita vibrasi  $1654\text{ cm}^{-1}$  dan gugus aromatik diperlihatkan oleh vibrasi C=C pada  $1591\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi ikatan C-O-C dalam gugus eter aromatik (Ar-O-Ar) ditunjukkan oleh pita duplet pada  $1307\text{ cm}^{-1}$  dan  $1275\text{ cm}^{-1}$  mengkonfirmasi terbentuknya ikatan baru sebagai hasil dari reaksi kondensasi monomer berujung OK dan monomer berujung F melalui mekanisme substitusi nukleofilik [11]. Kenyataan ini diperkuat dengan data spektroskopi lainnya yaitu tidak munculnya puncak serapan vibrasi C-F pada bilangan gelombang  $1408\text{ cm}^{-1}$  dalam spektrum FT-IR SPAEK yang mengkonfirmasi bahwa ikatan C-F telah hilang dan diganti dengan ikatan baru C-O-C. Pita serapan pada  $1159\text{ cm}^{-1}$  dan  $923\text{ cm}^{-1}$  masing-masing menunjukkan vibrasi

cincin aromatik dalam Ar-O-Ar dan dalam Ar-CO-Ar [19].

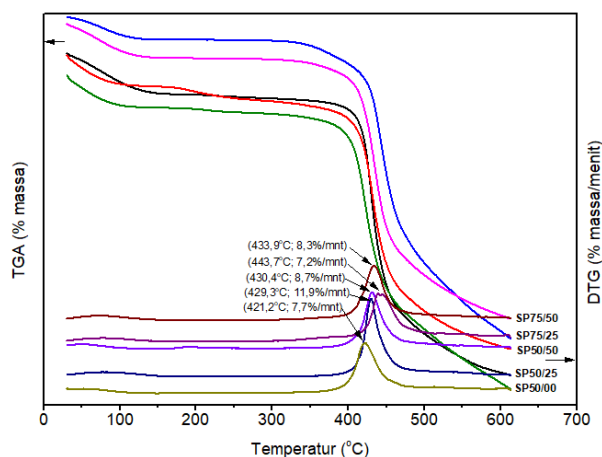


**Gambar 6** Perbandingan Spektrum FT-IR Kopolimer SPAEK dengan komposisi kandungan DFBPS bervariasi pada komposisi kandungan DPA konstan 50%

### Karakterisasi Membran SPAEK

#### Kestabila Termal

Kestabilan termal membran elektrolit polimer SPAEK dipelajari dengan metode analisis termogravimetri (TGA). Termogram membran SPAEK sebagaimana ditunjukkan pada gambar 7 memperlihatkan beberapa tahap penurunan massa dengan pola yang mirip satu sama lain.

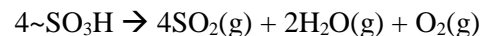


**Gambar 7** Analisis Termogravimetri (TGA) dan Defferensial Termogravimetri (DTG) membran SPAEK

Pada tahap awal pemanasan membran SPAEK hingga temperatur 150 °C, terjadi penurunan massa berkisar dari 4,41% sampai 6,16% yang disebabkan oleh penguapan kelembaban atau molekul air yang terserap oleh

gugus hidrofil membran polimer. Selanjutnya, penurunan massa pada temperatur antara 150 °C sampai 350 °C disebabkan oleh penguapan residu pelarut DMSO yang terperangkap dalam struktur membran polimer. Pelarut DMSO sebagian besar sudah menguap pada saat pengeringan membran dengan metode *casting solution* pada temperatur 80°C, tetapi sebagian kecil pelarut masih ada yang tersisa di dalam struktur membran. Selain mengalami penguapan, sebagian DMSO juga mengalami reaksi kimia pada temperatur di atas 140°C dan dimungkinkan menghasilkan tiga jenis produk, yaitu dimetil sulfon, dimetil sulfida dan metil sulfonat. Produk-produk ini dapat dioksidasi lebih lanjut pada temperatur di atas 300°C dan menghasilkan CO<sub>2</sub> dan SO<sub>2</sub> [20].

Penurunan berat membran yang terjadi pada rentang temperatur 350-470 °C menunjukkan degradasi yang berkaitan dengan degradasi gugus samping -COOH dan gugus sulfonat atau desulfonasi serta sebagian rantai utama polimer. Hasil penelitian menjelaskan melalui studi dengan menggunakan metode kombinasi TGA dan MS bahwa dekomposisi sulfonat dari SPAEK menghasilkan gas SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O dan O<sub>2</sub> [20], sebagai berikut:



Dekomposisi gugus sulfonat tidak semuanya terjadi pada temperatur yang sama, kemungkinan disebabkan oleh distribusi gugus asam sulfonat yang bervariasi dalam membran. Ikatan silang dapat meningkatkan kestabilan gugus asam sulfonat di dalam membran SPAEK dengan membuat posisinya lebih berdekatan dan meningkatkan interaksi elektrostatis serta ikatan hidrogen [5] [10] [21].

Penurunan massa membran yang terjadi pada temperatur di atas 470 °C berkaitan dengan degradasi rantai utama polimer melalui reaksi pirolisis oksidatif menghasilkan gas H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub>. Dekomposisi polimer terjadi melalui mekanisme radikal bebas yang dipicu secara termal. Degradasi rantai utama polimer berawal pada cincin aromatik yang tersulfonasi; setelah pemutusan gugus asam sulfonat, terjadi pemutusan rantai secara radikal bebas dari polimer dengan acak [22].

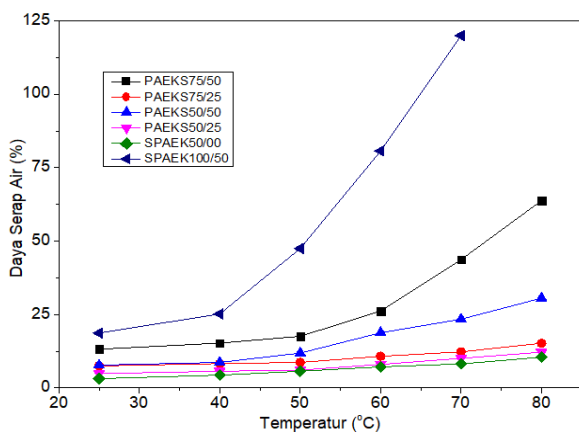
Laju degradasi termal membran polimer dapat dilihat dari kurva differensial termogravimetri (DTG) sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 7. Laju penguapan molekul air pada awal pemanasan hingga temperatur 150°C terlihat lebih tinggi dari pada laju penguapan residu pelarut DMSO yang terjadi setelahnya hingga temperatur 350°C. Laju

maksimum degradasi termal membran polimer terjadi pada kisaran temperatur 421,2°C sampai 433,9°C, mengindikasikan terjadinya degradasi secara serempak gugus samping karboksilat -COOH, gugus sulfonat -SO<sub>3</sub>H dan sedikit rantai utama polimer.

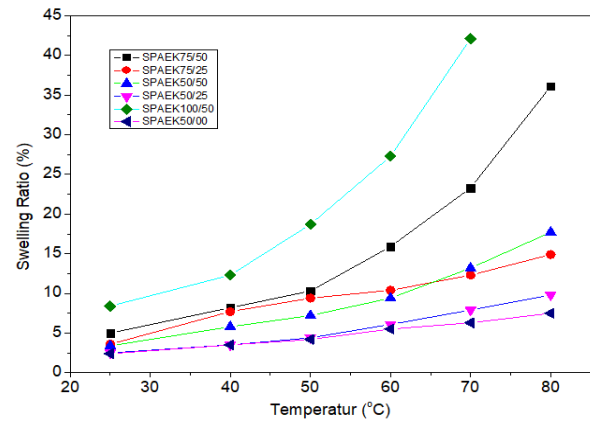
### Daya Serap Air dan Swelling Ratio

Daya serap air (*water uptake*) dan *swelling ratio* adalah dua parameter membran polimer yang berkaitan dengan interaksi antara air dengan membran. Air memiliki peranan penting mentranspor proton di dalam membran penukar proton dan oleh karenanya mempengaruhi konduktivitas proton membran. Membran penukar proton yang baik harus mampu menyerap air secukupnya. Penyerapan air secara berlebihan tidak baik bagi membran karena dapat menyebabkan kerusakan sifat-sifat membran sehingga membatasi penggunaan membran dalam sel bahan bakar.

Daya serap air dan *swelling ratio* membran diukur bersamaan pada saat kering dan setelah membran direndam dalam air pada temperatur tertentu selama 24 jam. Serapan air ditentukan berdasarkan berat basah membran, sedangkan *swelling ratio* ditentukan berdasarkan perubahan luas membran dari membran kering menjadi membran basah. Gambar 8 memperlihatkan daya serap air membran SPAEK pada temperatur yang berbeda. Daya serap air membran SPAEK dengan gugus samping -COOH meningkat dengan meningkatnya temperatur, komposisi kandungan asam karboksilat dan sulfonat.



**Gambar 8** Perbandingan Daya Serap Air membran SPAEK pada berbagai temperatur



**Gambar 9** Perbandingan *Swelling Ratio* membran SPAEK pada berbagai temperatur

Pada membran yang mempunyai komposisi kandungan gugus -COOH tinggi, daya serap air lebih dominan dipengaruhi oleh komposisi kandungan karboksilat. Membran SPAEK-100/50 mempunyai serapan air dan swelling ratio paling tinggi dan meningkat tajam pada temperatur 60°C tetapi mulai mengalami kerusakan fisik berupa keretakan (*cracking*) pada temperatur 70°C sehingga tidak dapat dilakukan pengukuran pada temperatur 80°C. Membran SPAEK-75/50 juga mempunyai daya serap air dan swelling ratio yang cukup tinggi tetapi mengalami kerusakan fisik pada temperatur 80°C. Membran SPAEK-50/50 memperlihatkan daya serap air sebesar 30,6% pada temperatur 80°C, setara dengan daya serap air Nafion 117 sebesar 28% [11].

### Kapasitas Penukar Ion

Kapasitas penukar ion (KPI) biasanya didefinisikan sebagai jumlah ekivalen mol SO<sub>3</sub> per gram membran polimer, yang memiliki peranan penting dalam penyerapan air (*water uptake*) dan konduktivitas proton. Sebelum melakukan pengukuran nilai KPI, membran terlebih dahulu ditimbang dengan teliti untuk mengetahui berat kering kemudian sampel membran tersebut direndam dalam larutan NaCl jenuh selama 24 jam. Larutan ini kemudian dititrasi dengan larutan NaOH 0,01 N. Nilai KPI yang diukur dengan metode titrasi balik dalam [(mmol -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> + mmol -COO<sup>-</sup>)g<sup>-1</sup>] diperlihatkan dalam Tabel 1.

**Tabel 1** Kapasitas penukar ion (KPI) membran SPAEK



Nomor	Membran	Berat membran (g)	Volume NaOH 0,01 N (mL)	KPI (mek/g)
1	SPAEEK 50/25	0,0831	0,9	0,1083
2	SPAEEK 50/50	0,1096	1,7	0,1551
3	SPAEEK 75/25	0,1410	1,6	0,1135
4	SPAEEK 75/50	0,0961	1,6	0,1665
5	SPAEEK100/50	0,1325	2,5	0,1887

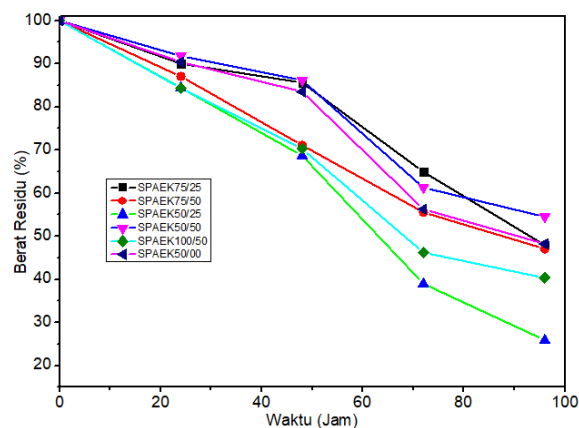
Berdasarkan data pada Tabel 1, nilai KPI membran meningkat tidak hanya dipengaruhi oleh komposisi kandungan sulfonat tetapi juga oleh komposisi kandungan karboksilat. Sebagai contoh SPAEEK 50/50 dengan SPAEEK 75/50 yang memiliki komposisi kandungan sulfonat sama sebesar 50%, dengan peningkatan komposisi kandungan karboksilat 25% KPI meningkat dari 0,1551 menjadi 0,1665 atau sebesar 7,4%, sedangkan SPAEEK75/50 ke SPAEEK100/50 meningkat dari 0,1665 menjadi 0,1887 atau sebesar 13,3%.

### Analisis Kestabilan Oksidatif

Ketahanan oksidatif merupakan sifat yang sangat penting untuk pemakaian membran dalam jangka waktu yang lama. Kestabilan oksidatif membran ditentukan dengan uji Fenton's. Reagen Fenton's dibuat dengan melarutkan 4 ppm  $\text{FeSO}_4$  dalam larutan air  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 wt%). Sebelum dilakukan uji Fenton's membran kering ditimbang terlebih dahulu dan dicatat beratnya. Uji kestabilan oksidatif dilakukan dengan merendam membran di dalam reagen Fenton's pada temperatur 80 °C selama 24 jam kemudian dikeringkan kembali dan ditimbang beratnya secara periodik. Kestabilan oksidatif berbanding lurus dengan berat residu yang tersisa.

**Tabel 2** Persentase berat residu membran yang tersisa setelah dioksidasi dalam larutan Fenton pada temperatur 80 °C selama waktu tertentu

No	Membran	% Berat Residu yang tersisa setelah			
		24 Jam	48 Jam	72 Jam	96 Jam
1	SPAEEK75/25	90,04	85,61	64,94	47,93
2	SPAEEK75/50	87,07	71,11	55,56	47,07
3	SPAEEK50/25	84,43	68,67	39,00	25,89
4	SPAEEK50/50	91,81	86,16	61,3	54,52
5	SPAEEK100/50	84,32	70,28	46,21	40,36
6	SPAEEK50/00	90,42	83,53	56,28	48,24

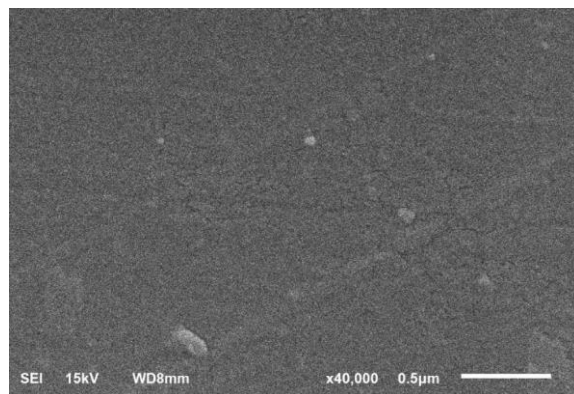


**Gambar 10** Profil penurunan massa membran setelah dioksidasi dalam larutan Fenton pada temperatur 80 °C selama waktu tertentu

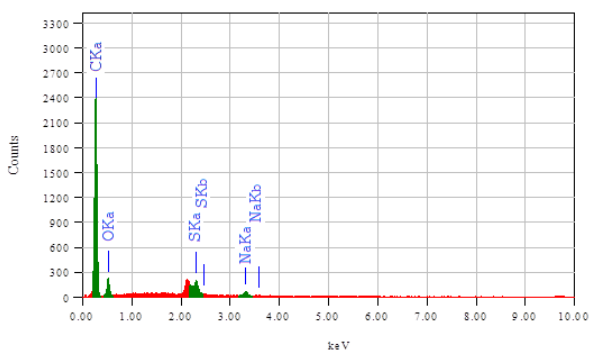
Kalau bisa perlu dianalisis pak Aziz hasil kestabilan oksidatifnya, krn data dan kurvanya sudah bagus, namun analisisnya belum ada.

### Analisis SEM dan EDS Membran

Gambar 11 memperlihatkan morfologi permukaan membrane SPAEEK-50/50 dengan pembesaran 40.000x.



**Gambar 11** Citra SEM Membran SPAEEK-50/50



Gambar 12 Spektrum EDS membran SPAEK-50/50

Tabel 3 Komposisi unsur-unsur kimia dalam membrane SPAEK-50/50

Elemen	(keV)	Mass %	Error %	Atom %	K
C K	0,27 7	81,79	0,07	86,67	86,649 3
O K	0,52 5	15,51	0,47	12,34	9,1079
S K	2,30 7	1,59	0,12	0,63	2,5305
Na K	3,31 2	1,12	0,23	0,36	1,7123
Total		100		100	

Fitting Coefficient : 0,2811  
ZAF Method Standardless

Karena belum dianalisis hasil SEM dan EDS-nya, kelihatannya tidak perlu ditampilkan, bisa saja ditampilkan pada paper berikutnya.

## SIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan keenam membran mempunyai kestabilan termal yang tinggi. Kestabilan terhadap oksidasi larutan Fenton juga tinggi dimana membran SPAEK-50/50 paling stabil. Perbedaan sifat membran terlihat pada daya serap air dan *swelling ratio*. Membran SPAEK-100/50 mempunyai daya serap air dan *swelling ratio* tinggi tetapi mulai retak-retak pada temperatur 70°C, demikian pula SPAEK-75/50 tetapi mulai retak-retak pada temperatur 80°C. Daya serap air dan *swelling ratio* ideal setara dengan Nafion-117 diperlihatkan oleh

SPAEK-50/50. Berdasarkan temuan ini, disimpulkan bahwa SPAEK-50/50 dapat diuji lebih lanjut untuk diaplikasikan sebagai membran elektrolit dalam sel bahan bakar metanol.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada: (1) Kemenristek Dikti atas bantuan Hibah PDD tahun 2018 dan beasiswa S3 pada tahun 2015-2019; (2) Laboratorium FT-IR Kimia Analitik ITB; (3) Laboratorium SEM FMIPA ITB; (4) Laboratorium NMR FMIPA ITB dan (5) Laboratorium TG-DTA Universitas Lampung.

## REFERENSI

- [1] M. M. Gasik, "Materials challenges in Fuel Cell and Hydrogen Technology," *Materia*, vol. 1, pp. 45-51, 2005.
- [2] Y. Gao, G. P. Robertson, M. Guiver, S. Mikhailenko, X. Li dan S. Kaliaguine, "Synthesis of poly(arylene ether ether ketone ketone) copolymers containing pendant sulfonic acid groups bonded to naphthalene as proton exchange membrane materials," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 6748-6754, 2004.
- [3] J. Park, S. Y. Han dan D. Kim, "Synthesis and properties of cross-linked poly (arylene ether ketone) electrolyte membranes containing hygroscopic proton conductors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 8160-8171, 2015.
- [4] H. Zhang dan P. Shen, "Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells," *Chem Rev*, vol. 112, pp. 2780-2832, 2012.
- [5] C. Zhao, H. Lin dan H. Na, "Novel cross-linked sulfonated poly (arylene ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2176-2182, 2010.
- [6] J. Kim dan D. Kim, "Pendant-sulfonated poly(arylene ether ketone) (PAEK) membranes cross-linked with a proton conducting reagent for fuel cells," *J. Membrane Science*, vol. 406, pp. 176-184, 2012.

- [7] Y. Zhang, X. Fei, G. Zhang, H. Li, K. Shao, J. Zhu, C. Zhao, Z. Liu, M. Han dan H. Na, "Preparation and properties of epoxy-based cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membrane for direct methanol fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 6409-6417, 2010.
- [8] H. T. Li, Z. M. Cui, C. J. Zhao, J. Wu, T. Z. Fu, Y. Zhang, K. Shao, H. Q. Zhang, H. Na dan W. Xing, "Synthesis and property of a novel sulfonated poly(ether ether ketone) with high selectivity for direct methanol fuel cell applications," *J. Membr. Sci.* 343, 164-170., vol. 343, pp. 164-170, 2009.
- [9] S. Zhou dan D. Kim, "Cross-linked aryl-sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 63, pp. 238-244, 2012.
- [10] M. D. T. Nguyen dan D. Kim, "Cross-linked poly(arylene ether ketone) proton exchange membranes sulfonated on polymer backbone, pendant, and cross-linked sites for enhanced proton conductivity," *Solid State Ionics*, vol. 270, pp. 66-72, 2015.
- [11] Y. Zhang, Z. Cui, C. Zhao, K. Shao, H. Li, T. Fu, H. Na dan X. Xing, "Synthesis and characterization of novel sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers with pendant carboxylic acid groups for proton exchange membranes, *J. Power Sources*," *J. Power Source*, vol. 191, p. 253-258, 2009.
- [12] Y. Liang, C. Gong, Z. Qia, H. Li, Z. Wu, Z. Zhang, S. Zhanga dan Y. Li, "Intermolecular ionic cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes containing diazafluorene for direct methanol fuel cell applications," *Journal of Power Source*, vol. 284, pp. 86-94, 2015.
- [13] K. Kang, B. Kwon, s. W. Choi, J. Lee dan D. Kim, "Properties and morphology study of proton exchange membranes fabricated from the pendant sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers composed of hydrophobic and hydrophilic multi-blocks for fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 16443-16456, 2015.
- [14] S. Awasthi, V. Kiran dan B. Gaur, "Influence of hydrophobic block length and ionic liquid on the performance of multiblock poly(arylene ether) proton exchange membrane," *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 11710-11723, vol. 42, pp. 11710-11723, 2017.
- [15] S. T. Gonggo, "Sintesis dan Karakterisasi Membran Polimer Elektrolit dari Bahan Polistiren Untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar," *Disertasi Institut Teknologi Bandung*, p. 64, 2011.
- [16] T. Mochizuki, M. Uchida dan K. Miyatake, "Simple, Effective Molecular Strategy for the Design of Fuel Cell Membranes: Combination of Perfluoroalkyl and Sulfonated Phenylene Groups," *ACS Energy Lett.*, vol. 1, pp. 348-352, 2016.
- [17] H. Shi, "Sulfonation mechanism of benzene with SO<sub>3</sub> in sulfuric acid or oleum or aprotic solvent: Obeying the transition state theory via a trimolecular electrophilic substitution clarified by density functional theory calculation," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1112, pp. 111-122, 2017.
- [18] F. Kučera dan J. Jančář, "Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 5, pp. 783-792, 1998.
- [19] J. Liang, J. Ge, K. Wu, Q. Zhang, J. Wang dan Z. Ye, "Sulfonated polyaryletherketone with pendant benzimidazole groups for proton exchange membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 597, p. 117626, 2020.
- [20] P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgrecci dan M. L. D. Vona, "Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, pp. 361-365, 2011.
- [21] W. H. Lee, K. H. Lee, D. W. Shin, D. S. Hwang, N. R. Kang, D. H. Cho, J. H. Kim dan Y. M. Lee, "Dually cross-linked polymer electrolyte

membranes for direct methanol fuel cells,”  
*Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 211-  
222, 2015.

- [22] Y. Luo, R. Huo, X. Jin dan F. E. Karasz,  
“Thermal degradation of sulfonated  
poly(aryl ether ether ketone),” *J. Anal. Appl.  
Pyrol.* , vol. 34, pp. 229-242, 1995.