

# Polisulfon tersulfonasi dan Pengembangannya sebagai membrane penukar proton

B. Piluharto<sup>1</sup>, T. Haryati<sup>1</sup>, C.L.Radiman<sup>2</sup>, Ciptati<sup>2</sup>, V. Suendo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember

Jl. Kalimantan III/25 Jember 69121

<sup>2</sup>Program Studi Kimia FMIPA Institut Teknologi Bandung

email: bampito.fmipa@unej.ac.id

## Abstrak

Polisulfon tersulfonasi (SPSF) adalah salah satu material yang digunakan sebagai membrane penukar proton (MPP) dalam aplikasi fuel cell. Membran SPSF dibuat melalui proses sulfonasi pada kerangka utama polisulfon (PSF). Kemudahan proses pembuatan, kestabilan termal dan biaya pembuatannya yang relative murah adalah kelebihan dari SPSF. Namun demikian, membrane SPSF memiliki kelemahan, yakni pada derajat sulfonasi yang tinggi akan menurunkan kekuatan mekaniknya. Dalam artikel ini, akan ditunjukkan beberapa modifikasi membrane SPSF sebagai membrane penukar proton untuk aplikasi fuel cell. Parameter-parameter seperti analisis gugus fungsi, daya serap air (DSA), kapasitas penukar proton (KPI) dan konduktivitas proton digunakan sebagai parameter karakterisasi membrane penukar proton. Modifikasi SPSF melalui grafting dan pembentukan komposit menghasilkan peningkatan hidrofilisitas, KPI dan konduktivitas proton.

*Kata kunci:* Membrane penukar proton, polysulfon tersulfonasi ,grafting , komposit, Konduktivitas proton

## Abstract

Sulfonated polysulfone (SPSF) is one of the materials that used as the proton exchange membrane in the fuel cell application. SPSF membrane was prepared by sulfonation process on the polysulfone backbone. Easy to synthesis, thermal stabilization and not expensive were advantages of SPSF. However, SPSF membranes have drawbacks include loss mechanical stability drastically when was sulfonated in high degree of sulfonation. In this paper, we study SPSF and its modified as proton exchange membrane. The parameters include functional group analysis, water uptake, ion-exchange capacity and proton conductivity. As the result, the modified of SPSF membranes via grafting technique and the composite membrane showed higher hydrophilicity, water uptake, ion-exchange capacity and proton conductivity than the pristine membrane.

*Key words:* Proton exchange membrane, Sulfonated polysulfone ,grafting , composite Proton conductivity

## **Pendahuluan**

Membran penukar proton (MPP) adalah salah satu komponen penting dalam teknologi fuel cell. Membran ini berperan sebagai penghantar proton dari anoda ke katoda. Selain itu membran ini berperan sebagai pemisah bahan bakar hydrogen atau methanol dengan oksigen. Selama ini, MPP yang sering dipakai untuk aplikasi fuel cell adalah Nafion, hal ini didasarkan pada keunggulan sifat-sifatnya beberapa lainnya antara lain konduktivitas proton yang tinggi, kestabilan termal dan mekanik yang tinggi. Namun demikian, Nafion juga memiliki kelemahan antara lain mengalami dehidrasi ketika digunakan pada suhu tinggi. Kelemahan lainnya adalah permeabilitas methanol yang tinggi ketika diaplikasikan pada fuel cell berbahan bakar methanol (direct methanol fuel cell, DMFC)<sup>1-3</sup>.

Pengembangan membrane alternative sebagai pengganti Nafion telah banyak dikaji. Beberapa berasal dari polimer alam dan lainnya polimer sintetik. Sulfonasi polisulfon (SPSF) adalah salah satu jenis polimer sintetik yang digunakan sebagai MPP. SPSF dibuat dengan reaksi sulfonasi pada polisulfon (PSF). Adanya gugus sulfonat pada PSF menjadikan polimer tersebut bermuatan atau menjadi suatu ionomer. Banyaknya muatan tergantung dari banyaknya gugus sulfonat yang masuk dalam kerangka PSF. Namun, semakin banyak gugus sulfonat yang masuk ke dalam SPSF, akan menurunkan secara drastis kekuatan mekaniknya, bahkan pada tingkat derajat sulfonasi tertentu menghasilkan suatu polimer yang larut air. Penurunan kekuatan mekanik yang drastis ini membuat SPSF menjadi terbatas tingkat sulfonasinya. Berdasarkan fakta ini, pengembangan SPSF sebagai MPP banyak diarahkan ke pembuatan blending atau komposit<sup>4,5</sup>.

Dalam artikel ini akan dipaparkan pembuatan MPP berbasis SPSF dan beberapa pengembangannya. Pengembangan membrane dibatasi pada modifikasi secara grafting dan pembuatan membrane komposit antara SPSF dengan polimer yang lain<sup>6,7</sup>. Karakterisasi membrane dilakukan dengan mengukur parameter sifat fisikokimia dan transport protonnya. Parameter sifat fisikokimia meliputi daya serap air dan kapasitas penukar ion (KPI), sedangkan sifat transport proton diperoleh melalui pengukuran konduktivitas protonnya.

## **Metode**

### **Bahan**

Polisulfon Udel (BM = 35.000 Da) diperoleh dari Union Carbide, Kloroform, asam klorosulfonat, N,N-Dimetil asetamida, asam sulfat, asam klorida dan Sodium hidroksida Merck.

### **Sulfonasi Polisulfon**

Sulfonasi dilakukan dengan metode sulfonasi homogen yang mengacu pada prosedur yang dilakukan oleh Nagarale dkk (2006). Dalam hal ini akan divariasikan konsentrasi bahan pensulfonasi yaitu asam klorosulfonat dengan rentang konsentrasi 6 % -10% (b/b). Produk akhir dari sulfonasi ini adalah padatan putih.

### **Pembuatan membrane SPSF**

Padatan SPSF hasil dari sulfonasi sebelumnya selanjutnya dibuat membrane dengan teknik inversi fasa diikuti penguapan. Detail prosedur pembuatan membrane mengacu pada B. Piluharto dkk (2011). Membran yang diperoleh selanjutnya ditandai dengan PSF, SPSF 6, SPSF 8, SPSF 9 dan SPSF 10 yang berturut-turut mewakili membrane dengan konsentrasi asam klorosulfonat 0%, 6%, 8%, 9%, 10%.

### **Pembuatan membrane secara UV-Foto Grafting**

Grafting pada membrane SPSF dilakukan dalam suatu fotoreaktor yang dilengkapi dengan lampu UV 250 watt. Dalam hal ini, membrane SPSF digrafting dengan asam akrilat dengan berbagai konsentrasi. Detail prosedur grafting membrane mengacu pada B. Piluharto dkk<sup>8</sup>.

### **Karakterisasi Membran**

Analisis Gugus fungsi dengan FTIR

Spektra FTIR dari membrane diperoleh dari pengukuran menggunakan FTIR Shimadzu Prestige 21 dengan rentang bilangan gelombang 4500-400 cm<sup>-1</sup>.

### **Daya serap air**

Membran dikeringkan pada oven pada 60 °C selama 18 jam, kemudian ditimbang . Selanjutnya, membrane direndam dalam air selama 18 jam dan sisa air pada permukaan membrane diusap dengan tissue sebelum ditimbang berat basahnya. Daya serap air dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$WU = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (6)$$

Dengan  $W_u$ ,  $W_w$  and  $W_d$  berturut-turut adalah daya serap air, massa membrane basah, massa membrane kering

### **Kapasitas penukar ion**

Membran dengan berat tertentu direndam dalam 50 mL NaOH 0,01 N selama 12 jam pada suhu ruang. Kemudian, diambil 10 mL larutan tersebut untuk dititrasi dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 N. Besar KPI dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut<sup>3</sup>.

$$KPI = \frac{B - P \times 0,01 \times 5}{M}$$

Dengan

KPI : Kapasitas Penukar Ion (meq/g)

B : jumlah H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang digunakan saat titrasi (ml) pada blanko

P : jumlah H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang digunakan untuk menetralkan SPSF yang dilarutkan dalam NaOH

0,01 : Normalitas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- 5 : faktor hubungan yang menunjukkan perbedaan antara jumlah NaOH yang diambil untuk dilarutkan pada polimer dan untuk digunakan titrasi.

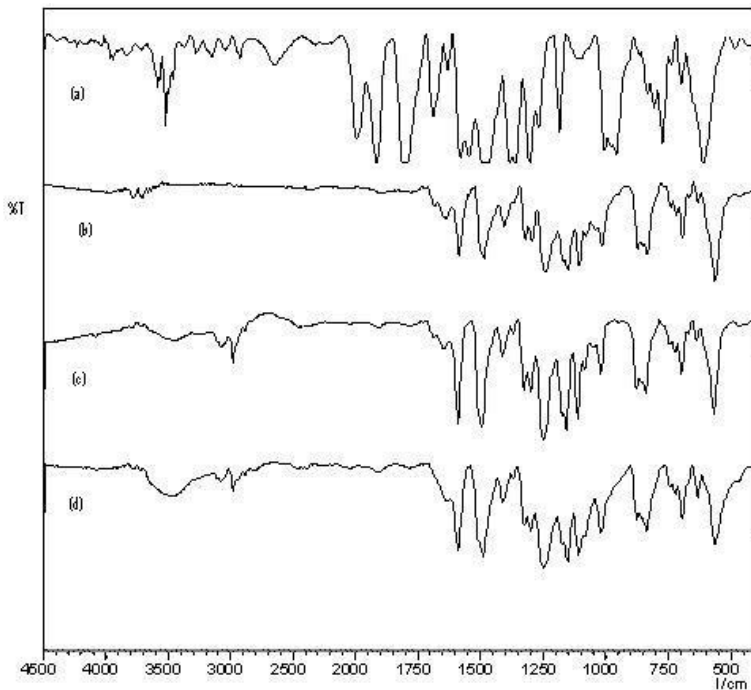
### Pengukuran Konduktivitas proton

Sebelum pengukuran, membrane direndam dalam air selama semalam untuk memperoleh membrane dalam keadaan ter-swollen. Selanjutnya air pada permukaan membrane dihilangkan dengan mengusap dengan tissue. Selanjutnya membrane diukur konduktivitasnya dengan frequency response analyzer kHz – 2 MHz dan 100 mV *amplitude applied signal*.

### Hasil dan diskusi

#### Analisis gugus fungsi membrane SPSF

Masuknya gugus sulfonat ke dalam rantai PSF akan menghasilkan suatu gugus bermuatan. Adanya gugus ini mengubah sifat polimer dari polimer netral menjadi ionomer, dengan gugus sulfonat sebagai pembawa muatan. Hasil spectra infra merah yang ditunjukkan pada gambar 1, membuktikan bahwa gugus sulfonat terikat dalam kerangka PSF. Perubahan puncak di sekitar 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  berkaitan dengan adanya-OH stretching dari gugus sulfonat. Tampak bahwa semakin tinggi konsentrasi bahan pensulfonasi menghasilkan peningkatan pelebaran puncak di sekitar 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Pelebaran puncak ini menunjukkan bahwa gugus sulfonat yang masuk dalam kerangka PSF semakin meningkat.<sup>6</sup>



Gambar 1. Spektra FTIR dari (a) PSF; (b) SPSF 6; (c) SPSF 8; (d) SPSF 10

Selain tinjauan analisis gugus fungsi, analisis sifat fisikokimia juga mendukung indikasi yang diperoleh menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi bahan pensulfonasi akan meningkatkan hidrofilitas, daya serap air dan kapasitas penukaran ionnya (table 1).

**Table 1** Sifat fisikokimia dan konduktivitas proton membran-membran SPSF.<sup>6</sup>

Membrane	$\theta$	DSA	KPI	$\sigma (\times 10^{-4})$
PSF	75	40.52	-	0.53
SF 6	50	69.64	1.52	1.60
SPSF 8	30	157.31	2.11	7.69
SPSF 9	21	193.64	1.94	3.43
Nafion 117*		36	0.97	90

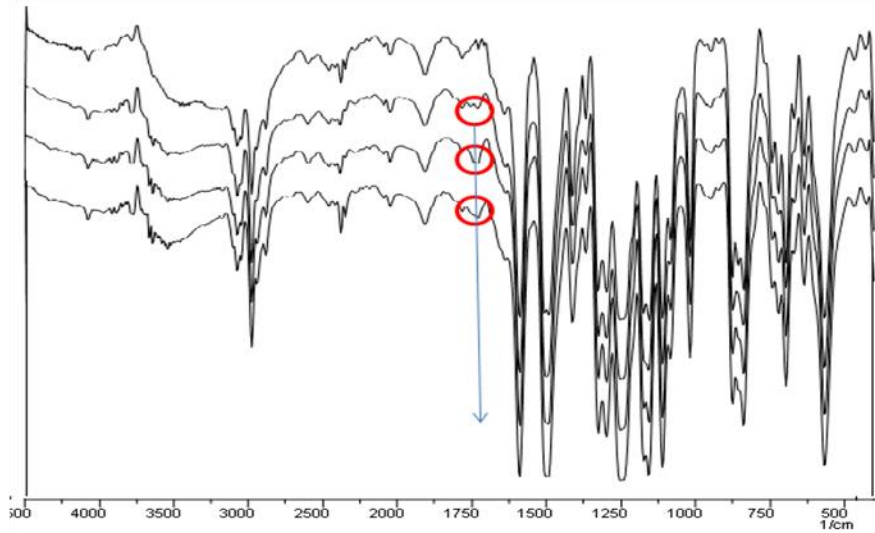
Keterangan:  $\theta$  adalah sudut kontak (derajat, °), DSA adalah daya serap air (%), KPI adalah kapasitas penukar ion (mek/L),  $\sigma$  adalah konduktivitas proton (S/cm)

Kenaikan nilai hidrofilitas tampak dari nilai sudut kontak dan daya serap airnya. Peningkatan konsentrasi asam klorosulfonat menurunkan nilai sudut kontak, namun meningkatkan nilai daya serap airnya. Hal ini menunjukkan bahwa gugus sulfonat yang masuk pada kerangka polisulfon juga meningkat. Meningkatnya gugus sulfonat pada kerangka PSF menghasilkan suatu polimer dengan gugus bermuatan yang semakin meningkat, akibatnya kepolarannya juga meningkat.

Meningkatnya gugus bermuatan pada kerangka PSF juga dapat diamati dari nilai kapasitas penukar ion (KPI). Peningkatan konsentrasi asam klorosulfonat sampai konsentrasi 8% menghasilkan nilai KPI yang paling tinggi, namun pada konsentrasi asam klorosulfonat 9% menghasilkan KPI yang lebih rendah. Idealnya, peningkatan konsentrasi asam klorosulfonat akan meningkatkan gugus bermuatan pada membran, namun sulfonasi menggunakan asam klorosulfonat dapat mengakibatkan terjadi ikatan silang antara rantainya, hal ini akan mengurangi nilai KPI. Fenomena ini didukung oleh hasil pengukuran konduktivitas protonnya, dimana konsentrasi asam klorosulfonat 8% menghasilkan nilai yang optimum.

### Modifikasi membran SPSF

Hasil pengukuran sifat fisikokimia, analisis gugus fungsi dan konduktivitas proton membran SPSF termodifikasi ditunjukkan pada table II di bawah ini. Modifikasi membran SPSF terbagi 2 (dua) jenis, modifikasi dengan teknik UV-fotografiting dan melalui pembuatan komposit. Sebelum secara detail dijelaskan hubungan setiap parameter fisikokimia, ditunjukkan analisis gugus fungsi untuk membuktikan hasil proses UV-fotografiting (Gambar 2).



Gambar 2. Spektra Inframerah membran SPSF termodifikasi sebagai fungsi waktu grafting (menit); (a) 0; (b) 5; (c)15; (d)25

Berdasarkan spectra inframerah tampak bahwa ada perbedaan puncak yang signifikan antara membran SPSF yang tanpa dan termodifikasi. Puncak disekitar  $1750\text{ cm}^{-1}$  muncul pada semua membran termodifikasi (b-d), namun tidak muncul pada membran SPSF induknya. Puncak ini berkaitan dengan serapan gugus karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) yang diakibatkan terbentuknya fotopolimerisasi asam akrilat pada kerangka PSF.

### Sifat fisikokimia dan konduktivitas proton membran SPSF termodifikasi

Pembuktian membran SPSF termodifikasi secara struktur, selanjutnya dikarakterisasi sifat fisikokimia dan konduktivitas protonnya. Tabel 2 dibawah menunjukkan hasil karakterisasi tersebut.

Tabel 2. Sifat fisikokimia membran SPSF termodifikasi

Membran	DSA (%)	KPI(mek/g)	$\lambda$	$\sigma(\text{S/cm}) \times 10^{-4}$
SPSF	180.32	2.12	47	6.62
SPSF G-5m	131.06	3.08	24	24.14
SPSF G-10m	95.61	3.56	15	79.94
SPSF G-15m	52.67	2.98	10	28.28

Keterangan: G-5m, G-10m, G-15m, G-20m menunjukkan variasi waktu grafting 5, 10, 15 dan 20 menit berturut-turut.

Berdasarkan tabel tersebut, meningkatnya waktu grafting akan menurunkan daya serap airnya. Kecenderungan ini dapat dijelaskan dari proses terjadinya grafting yang disertai terjadinya pemanasan. Adanya pemanasan akan memicu terbentuknya ikatan silang pada membran SPSF. Akibatnya, daya serap airnya menjadi turun. Kecenderungan ini

mempunyai pola yang sama pada parameter kapasitas hidrasi ( $\lambda$ ). Namun demikian, pola yang berbeda terjadi pada nilai KPI dan konduktivitas protonnya, meningkatnya waktu grafting menghasilkan nilai KPI dan konduktivitas proton optimum pada waktu grafting 10 menit, peningkatan waktu grafting berikutnya justru menurunkan nilai pada kedua parameter tersebut. Hal ini dapat dijelaskan bahwa waktu grafting akan berpengaruh pada masuknya gugus akrilat pada kerangka SPSF, dimana pada waktu grafting 10 menit gugus akrilat masuk secara optimum. Menurunnya nilai KPI dan konduktivitas proton pada waktu grafting diatas 10 menit disebabkan pembentukan ikat silang pada kerangka SPSF.

## Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan kajian pada membran SPSF dan modifikasinya, dapat diperoleh beberapa poin kesimpulan sebagai berikut:

1. Membran SPSF berhasil dibuat melalui sulfonasi homogen menggunakan asam klorosulfonat sebagai bahan pensulfonasi.
2. Konsentrasi bahan pensulfonasi (asam klorosulfonat) menghasilkan membran SPSF dengan nilai KPI dan konduktivitas proton yang optimum.
3. Modifikasi membran SPSF melalui teknik UV-fotografting berhasil mencangkokkan gugus akrilat pada kerangka SPSF.
4. Meningkatnya waktu grafting cenderung menurunkan nilai daya serap air (DSA) dan kapasitas hidrasi pada membran SPSF termodifikasi.
5. Nilai optimum dari parameter Kapasitas penukar ion (KPI) dan konduktivitas proton untuk membran SPSF termodifikasi diperoleh pada perlakuan waktu grafting 10 menit.

## Daftar pustaka

1. Viswanathan, B. and Helen, M. (2007) : Is Nafion®, the only Choice?, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, **6** (2007) 50-66
2. Fu YZ, Manthiram A, (2006) *Synthesis And Characterization Of Sulfonated Polysulfon Membranes For Direct Methanol Fuel Cells*, *J. Power sources*, 157, 222-225
3. Smitha, B, Sridhar, S, Khan, A.A, (2003), *Synthesis And Characterization Proton Conducting Polymer Membrane For Fuel Cell*, *J. Membr. Sci.*, 259, 63-76
4. Nagarale, RK, Gohil, GS, Shahi, VK, Rangarajan, R (2005) : Preparation and Electrochemical Characterization of Sulfonated Polysulfone Cation-Exchange Membranes: Effects of the Solvents on the Degree of Sulfonation, *J Appl Polym Sci.*, **96**:2344–2351

5. Benavente, J., Zhang, X., Garcia-Valls R., (2005), *Modification of Polysulfone Membranes with Polyethylene Glycol and Lignosulfate: Electrical Characterization By Impedance Spectroscopy Measurements*, J. of colloid and interface science, **285**, 273-280
6. **B. Piluharto**, C.L. Radiman, Ciptati, V. Suendo (2011): Strong correlation between membrane effective fixed charge and proton conductivity in the sulfonated polysulfone cation-exchange membranes, *Ionics*, **17**, 3, 229–238
7. Heru S, Malini Balakrishnan b, Mathias Ulbricht, 2007, *Via surface functionalization by photograft copolymerization to low-fouling polyethersulfone-based ultrafiltration membranes*, *J. of Memb. Sc.* 288,157–167
8. B. Piluharto, C.L. Radiman, Ciptati, V. Suendo, *Modifying proton exchange membrane based-on sulfonated polysulfone (SPSF) via UV-photografting technique*, International Conference on fuel cell and hydrogen technology (ICFCHT), October 2009