

SINTESIS BAHAN NANO MEMBRAN

KIKI REZKI LESTARI

BUKU AJAR

SINTESIS BAHAN NANO MEMBRAN

KIKI REZKI LESTARI

LP UNAS

Sintesis Bahan Nano Membran

Oleh : Kiki Rezki Lestari

Hak Cipta© 2020 pada Penulis

Editor : Fitria Hidayanti

Penyunting : Fitri Rahma

Desain Cover : Erna Kusuma Wati

ISBN: 978-623-7273-05-9

Hak Cipta dilindungi Undang-undang.

Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronik maupun mekanis, termasuk memfotocopy, merekam atau dengan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin dari Penulis.

Penerbit : LP_UNAS

Jl.Sawo Manila, Pejaten Pasar Minggu, Jakarta Selatan

Telp. 021-78067000 (Hunting) ext.172

Faks. 021-7802718

Email : bee_bers@yahoo.com

ISBN 978-623-7273-05-9



KATA PENGANTAR

Dalam pembuatan buku ajar **Sintesis Bahan Nano Membran** ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada beberapa pihak yang telah banyak membantu. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. El Amry Bermawi Putra, MA selaku Rektor Universitas Nasional
2. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Nasional
3. LP Unas
4. Jajaran dosen dan karyawan di lingkungan Universitas Nasional

Demikianlah semoga buku ajar **Sintesis Bahan Nano Membran** ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa termasuk mahasiswa Program Studi Teknik Fisika Universitas Nasional. Tentunya dalam pembuatan buku ajar ini, tidak luput dari kesalahan. Untuk itu, kami mohon masukan dari para pembaca untuk perbaikan buku ajar ini.

Jakarta, Juni 2021

Penulis

Kiki Rezki Lestari

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	iv
BAB 1 SINTESIS BAHAN NANO MEMBRAN DENGAN METODE FISIK	1
1.1 Pengantar	1
1.2 Parameter dan Kondisi Pembuatan Membran Komposit nano	5
1.3 Metode Penyiapan Membran Nanokomposit.....	9
1.3.1 Pembalikan Fase.....	9
1.3.2 Pemisahan Fase Yang Diinduksi Non-pelarut.....	11
1.3.3 Pemisahan Fase Yang Diinduksi Secara Termal	12
1.3.4 Pemisahan Fase Yang Diinduksikan Penguapan	13
1.3.5 Pemisahan Fase Yang Diinduksiki Uap.....	14
1.3.6 Presipitasi Perendaman.....	15
1.3.7 Sintering	16
1.3.8 Deposisi Film Tipis	18
1.3.9 Modifikasi Permukaan Bahan Nano	21
1.3.10 Penggunaan Logam Alkoksida	22
1.3.11 Memperkenalkan Linker selama Persiapan Membran.....	23
1.3.12 Peregangan	23
1.3.13 Track-Etching	24
1.3.14 Template Leaching.....	25
1.3.15 Metode Sol-Gel.....	25
1.3.15 Coating	26

1.4 Metode Lain Untuk Modifikasi Membran Dengan Partikel Nano	27
1.4.1 Penggunaan Partikel Nano Sebagai Aditif Dalam Solusi Casting.....	28
1.4.2 Penggunaan Kopolimer Dengan Partikel Nano	28
1.5 Komposit Nano Grafen	30
1.5.1 Pencampuran Solusi	30
1.5.2 Pencampuran Leleh	31
1.5.3 Pengurangan Dan Polimerisasi In Situ	31
1.6 Metode Modifikasi membrane Polysulfone	32
1.6.1 Klasifikasi Metode	35
1.6.2 Karboksilasi Dan Sulfonasi.....	39
1.6.3 Metode Pencampuran	41
1.6.4 Penggabungan Partikel Nano	43
1.6.5 Pendekatan Pertama	44
1.6.3 Pendekatan Kedua.....	45
1.7 Persiapan Nanomembran Serat Hollow	47
KESIMPULAN	50
Daftar Pustaka	51
BAB 2 KARAKTERISASI STRUKTURAL BAHAN NANO - MEMBRAN POLIMER.....	61
2.1 Pengantar	61
2.2 Spektroskopi Getaran.....	62
2.3 Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier	64
2.3.1 Spektroskopi Raman.....	71

2.4 Komposisi Kimia.....	76
2.4.1 Spektroskopi GFotoelektron Sinar-X.....	76
2.4.2 Fluoresensi Sinar-X.....	79
2.5 Struktur Kristal.....	82
2.5.1 Difraksi Sinar-X.....	82
2.6 Karakterisasi Membran Komposit Nano.....	87
2.6.1 Karakterisasi Partikel Nano Alumina.....	87
2.7 Karakterisasi Membran Poliamida Terjebak Partikel Nano Aluminium Oksida hasil Sintesis.....	90
2.8 Metode Karakterisasi Lainnya.....	93
KESIMPULAN	97
Daftar Pustaka.....	99
BAB 3 SINTESIS TEKANAN TERINTEGRASI DARI MEMBRAN OSMOSIS BAHAN NANO UNTUK PEMBANGKITAN ENERGI	105
3.1 Pengantar.....	105
3.2 Tekanan Terlambat Osmosis.....	109
3.3 Polarisasi Konsentrasi.....	113
3.4 Model Deskripsi Proses.....	114
3.5 Membran untuk Tekanan Retarded Osmosis.....	115
3.6 Peran Nanomaterial Pada Membran Tfc/Tfn.....	117
3.7 Membran Tfc/Tfn Untuk Pembangkit Energi.....	120
3.7.1 Membran TFC Khas.....	120
3.7.2 Membran TFN Digabungkan Dengan Nanomaterials.....	123
3.7.3 Membran TFN Terbuat Dari Nanofiber.....	129

KESIMPULAN	133
Daftar Pustaka	135
BAB 4 SIFAT DAN APLIKASI : MEMBRAN KONDUKSI PROTON BERBASIS NANOMATERIAL- POLI (ETER ETER KETON (SPEEK)) TERSULFONASI	144
4.1 Membran Pertukaran Proton	144
4.2 Mekanisme Konduksi Proton.....	152
4.3 Pengukuran Konduktivitas Proton	156
4.4 Polisulfonated (Eter Eter Keton)	157
4.5 Membran Nanocomposite Berbasis SPEEK	162
4.5.1 Nanofiller Berbasis Karbon.....	163
4.5.2 Poli Tersulfonasi (Eter Eter Keton)	163
4.6 Membran Nanocomposite Berbasis Nanofiber.....	188
KESIMPULAN	194
Daftar Pustaka	197
Tentang Penulis.....	215

BAB I

SINTESIS BAHAN NANO MEMBRAN DENGAN METODE FISIK

1.1 Pengantar

Saat ini membran polimer yang tergabung dalam partikel nano banyak digunakan karena sifatnya yang menguntungkan, seperti kinerja antifouling yang baik, kompatibilitas, desain dan persiapan yang mudah, keragaman struktur, dan karakter yang menarik. Khususnya di bidang membran, partikel nano yang tergabung dalam polimer memegang peranan penting karena dapat memiliki permeabilitas dan kinerja penolakan yang baik. Persyaratan ideal saat merancang modul polimer partikel nano adalah memiliki ukuran partikel dan karakter permukaan yang dikontrol secara efektif; peningkatan permeasi, fleksibilitas, stabilitas; dan aktivitas spesifik pada fluks yang telah ditentukan sebelumnya. Modul telah berhasil dibuat karena kemajuan dalam ilmu polimer dan di bidang teknologi nano. Baru-baru ini, kemajuan ini

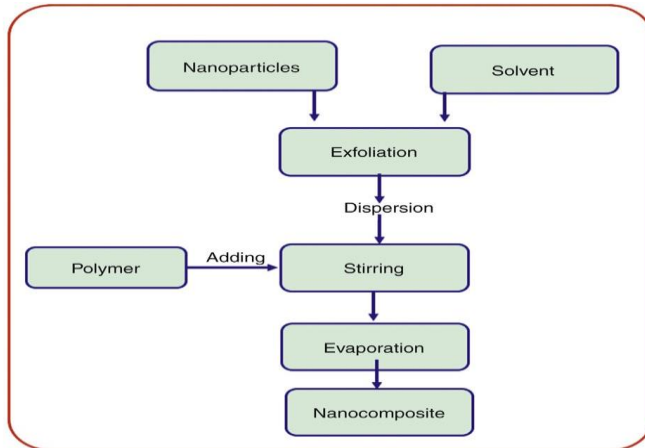
telah ditemukan dalam berbagai aplikasi untuk struktur berskala nano pada membran.

Metode umum untuk persiapan partikel nano yang tergabung dalam komposit nano polimer meliputi metode berbasis polimerisasi, yang dibahas pada bab sebelumnya. Namun demikian, beberapa kelemahan dalam teknik polimerisasi:

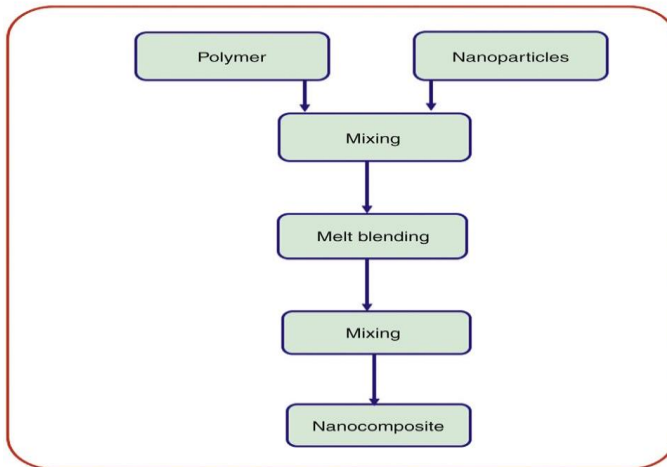
- Sangat sulit untuk menentukan berat molekul bahan terpolimerisasi yang dihasilkan karena sifat multikomponen dari media polimerisasi. Akan tetapi, penentuan berat molekul sangat penting karena mempengaruhi faktor-faktor seperti reproduktifitas.
- Bahan dengan struktur molekul yang diinginkan sulit dibuat untuk polimer khusus dengan berat molekul tertentu.
- Adanya residu yang disebabkan oleh monomer yang tidak bereaksi, inisiator, dan molekul surfaktan memerlukan prosedur eliminasi yang memakan waktu dan tidak efisien.

Untuk menghindari batasan tersebut dan menghasilkan partikel nano yang dikarakterisasi dengan baik dan tidak terkontaminasi, polimer yang dibentuk sebelumnya dapat digunakan. Umumnya, partikel nano yang dibuat dilarutkan bersama dengan polimer dalam pelarut organik yang sesuai, kemudian dilakukan beberapa proses mekanis atau termal untuk membentuk komposit nano (Lai et al. 2008). Gambar 1.1 menggambarkan perbedaan dalam langkah-langkah umum.

Contoh metode umum yang digunakan untuk menyiapkan partikel nano polimer komposit nano terdaftar di Gambar 1.2 . Partikel nano yang tergabung dalam komposit nano polimer biasanya dibuat dengan berbagai teknik, seperti presipitasi nano, teknologi fluida superkritis, penguapan pelarut, perpindahan pelarut, teknologi fluida superkritis, penggilingan basah elektrospray, difusi emulsifikasi / pelarut, pencampuran mekanis, pengecoran, dispersi leleh, sol-pemrosesan gel, polimerisasi in situ, perakitan sendiri (teknik lapisan-lapisan), dan penggaraman (Chen et al. 2002; Niwa et al. 1995; Sarkari et al. 2002; Schroeder et al. 1998).

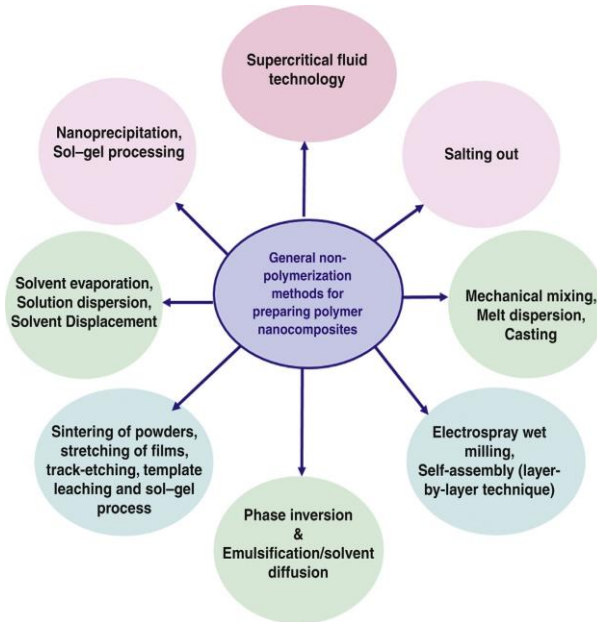


(a)



(b)

GAMBAR 1.1 Representasi skematis dari berbagai langkah pemrosesan komposit polimer / partikel nano: (a) pencampuran leleh; (b) polimerisasi in situ.



GAMBAR 1.2 Metode umum non-polimerisasi berbasis persiapan partikel nano polimerik.

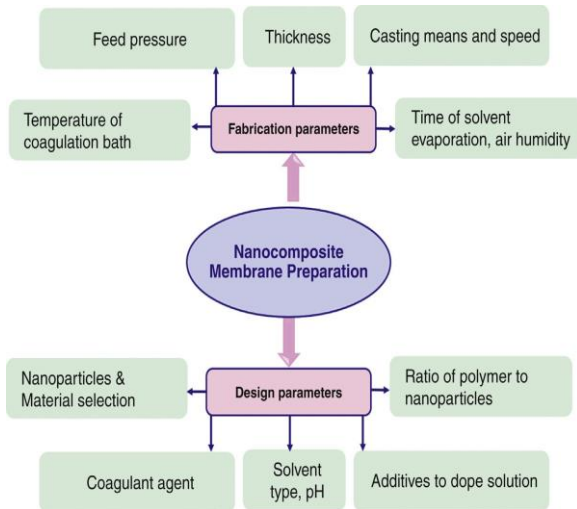
1.2 Parameter Dan Kondisi Pembuatan Membran Komposit Nano

Persiapan dan fabrikasi membran komposit nano dengan karakteristik dan kinerja pemisahan yang diinginkan memerlukan beberapa pertimbangan parameter dan kondisi yang terkait erat, yang memainkan peran penting dalam properti membran yang dirancang. Parameter ini

dapat dikategorikan menjadi parameter desain dan fabrikasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.3.

Parameter yang terkait dengan desain meliputi partikel nano dan pemilihan bahan, rasio polimer terhadap partikel nano, aditif terhadap larutan obat bius, jenis pelarut, dan jenis agen koagulan (Schmidt, Köse & Lutze 2013). Parameter yang terkait dengan fabrikasi antara lain suhu bak koagulasi, waktu penguapan pelarut, cara dan kecepatan pengecoran, kelembaban udara, dan ketebalan membran.

Untuk partikel nano dan bahan, kriteria yang perlu dipertimbangkan meliputi efisiensi antifouling, stabilitas oksidatif yang menonjol, stabilitas hidrolisis termal, stabilitas kimia, dan stabilitas mekanis (Shahmirzadi et al. 2015; Yu et al. 2010). Contoh polimer yang baik adalah polisulfon, selulosa asetat, dan polivinilidena fluorida, sedangkan polimer dari partikel nano adalah perak, seng oksida, dan titania (Wu et al. 2015).

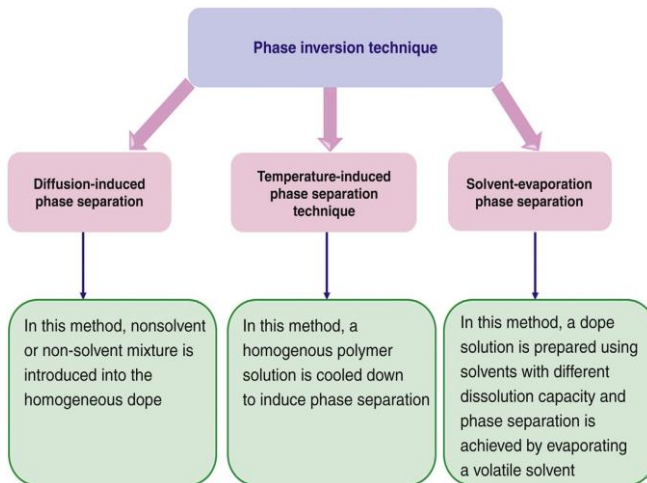


GAMBAR 1.3 Parameter utama terkait preparasi membran komposit nano.

Konsentrasi polimer memainkan peran utama dalam struktur membran. Peningkatan konsentrasi polimer menyebabkan pembentukan membran dengan porositas yang lebih sedikit dan pori-pori yang lebih sedikit, dan karenanya menurunkan fluks air dan meningkatkan penolakan garam (Sotto et al. 2011).

Aditif yang terdiri dari gugus fungsi juga digunakan untuk mengubah hidrofilitas, kekasaran permukaan, muatan permukaan, dan

ukuran pori membran (Low et al. 2015; Pereira et al. 2015; Zhu et al. 2015). Contohnya adalah agen pembentuk pori, seperti polivinilpirolidon dan polietilen glikol, ditambahkan ke larutan polimer untuk meningkatkan permeabilitas membran (Ghaemi et al. 2012; Sadrzadeh & Bhattacharjee 2013). Komposisi zat pengental juga penting



GAMBAR 1.4 Metode berbeda untuk membawa teknik inversi fasa untuk menginduksi pemisahan fasa.

Beberapa agen, seperti etanol isopropanol, 2-butanol, dan N-metil-2-pirolidon, dapat digunakan secara terpisah atau sebagai aditif pada air untuk menyesuaikan karakteristik membran (Boussu,

Vandecasteele & Van der Bruggen 2006 ; Khayet, Cojocarú & García-Payo 2010). Parameter fabrikasi mempengaruhi sifat membran. Peningkatan suhu wadah koagulasi menghasilkan laju inversi fase yang dipercepat dan akibatnya peningkatan fluks air (Amirilargani et al. 2010). Kecepatan pengecoran mempengaruhi morfologi membran, porositas, dan ukuran pori, dikaitkan dengan pergantian orientasi molekul yang disebabkan oleh kecepatan yang diinduksi (Ali et al. 2010). Ketebalan keseluruhan membran dan lapisan atas meningkat dengan meningkatkan celah pisu tuang (Ahmad et al. 2013).

1.3 Metode Penyiapan Membran Nanokomposit

Ada berbagai metode dan prosedur yang digunakan untuk menyiapkan membran dan membran polimer yang tergabung dalam nanopartikel.

1.3.1 Pembalikan Fase

Inversi fasa adalah proses pencampuran pembuatan membran, dimana larutan polimer

yang awalnya homogen diubah menjadi struktur padat dalam kondisi terkendali. Teknik inversi fasa dapat dilakukan dengan metode berbeda untuk menginduksi pemisahan fasa, seperti yang terlihat pada Gambar 1.4 . Ini adalah teknik dimana polimer diubah secara terkendali dari cair menjadi padat. Tiga langkah berikut dapat diikuti untuk menyiapkan membran :

1. Larutkan polimer organik dalam pelarut atau campuran pelarut yang sesuai, dengan adanya partikel nano dan aditif, pada suhu tertentu untuk mendapatkan larutan kental yang homogen (disebut obat bius).
2. Presipitasi larutan obat bius sebagai fase kontinu dengan mengubah komposisi dan / atau suhu sistem.
3. Buat celah kelarutan pada komposisi dan suhu tertentu, membentuk fase kaya polimer, membentuk struktur polimer; dan fase cair yang tidak kaya pelarut (tanpa polimer), menghasilkan pori-pori membran berisi cairan.

Untuk produksi membran polimer dengan film berpori, metode ini bergantung pada pemisahan

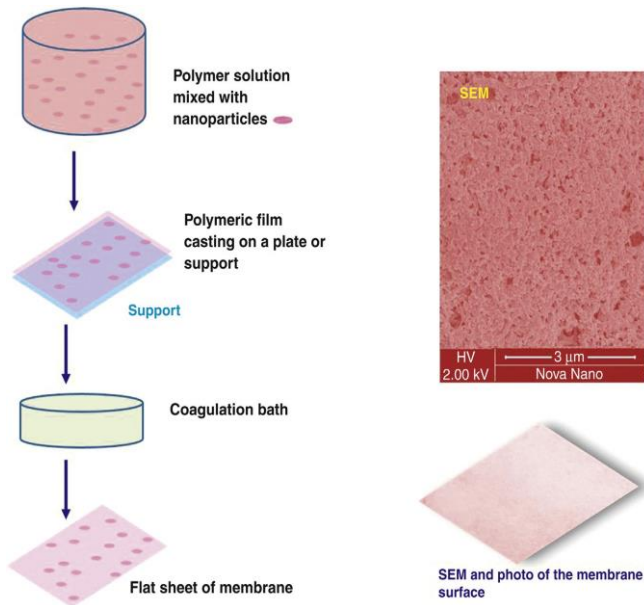
fase selama koagulasi di penangas air (Mhlanga et al. 2007). Proses fabrikasi diuraikan dalam Gambar 1.5. Larutan polimer biasanya dilemparkan pada pelat kaca menggunakan pisau tuang. Pelat kemudian dicelupkan ke dalam polimer nonsolvent. Setelah itu, film polimer, atau membran, terpisah dari pelat kaca. Membran dikeringkan sebelum digunakan.

Beberapa proses spesifik dilaporkan untuk persiapan membran dengan inversi fasa. Berikut adalah contohnya:

1.3.2 Pemisahan Fase Yang Diinduksi Non-Pelarut.

Ini adalah proses yang umum digunakan untuk pembuatan membran, terutama membran asimetris. Menurut prosedur ini, larutan polimer dilemparkan pada substrat yang tepat, kemudian direndam dalam bak koagulasi yang mengandung nonsolvent atau campuran nonsolvent (Lalia et al. 2013). Nonsolvent berdifusi ke dalam larutan polimer dan pelarut lolos dari larutan polimerik ke bak nonsolvent. Ini dianggap sebagai proses pencampuran, di mana sistem terdiri dari fase kaya polimer (menghasilkan pembentukan matriks

membran padat) dan fase ramping polimer (membuat pori-pori membran) (Brunetti et al. 2009).



GAMBAR 1.5 Proses inversi fasa untuk fabrikasi membran. SEM, memindai mikroskop elektron.

1.3.3 Pemisahan Fase Yang Diinduksi Secara Termal.

Ini digunakan saat pengikat polimer memiliki suhu leleh di bawah suhu

dekomposisinya. Dalam prosedur metode ini, campuran homogen kristal cair dan polimer leleh dibentuk. Solusinya didinginkan pada kecepatan terkontrol untuk menginduksi pemisahan fasa. Saat polimer mengeras, tetesan kristal cair mulai terbentuk. Tetesan-tetesan tersebut terus menerus ditumbuhkan sampai suhu transisi gelas dari polimer bersilangan. Ukuran tetesan sangat dipengaruhi oleh laju pendinginan polimer meleleh-larutan kristal cair. Laju pendinginan yang cepat cenderung menghasilkan tetesan kecil karena waktu yang tidak cukup untuk pembentukan partikel besar.

1.3.4 Pemisahan Fase Yang Diinduksi Penguapan

Proses tersebut membutuhkan kristal cair dan polimer untuk dilarutkan dalam pelarut yang sesuai yang kemudian dihilangkan dengan penguapan pada kecepatan yang sesuai untuk memulai pemisahan fasa. Tetesan mulai tumbuh saat polimer dan kristal cair keluar dari larutan dan berhenti saat pelarut benar-benar dihilangkan.

1.3.5 Pemisahan Fase Yang Diinduksi Uap.

Prosedur ini melibatkan pelarut yang tepat yang dipilih untuk mendapatkan larutan homogen, yang menghasilkan struktur seluler yang disebabkan oleh nukleasi sel yang terkait dengan terjadinya pemisahan fasa yang dipromosikan oleh induksi uap air dari atmosfer lembab. Ini berarti larutan polimer terkena atmosfer yang mengandung nonsolvent (biasanya air). Penyerapan nonsolvent menyebabkan demixing dan presipitasi. Contohnya adalah busa polieterimida yang diperkuat dengan nanoplatelet graphene (1-10% berat) melalui alat yang diinduksi uap air. pemisahan fase. Pertama, lembaran graphene didispersi dan disonikasi dalam pelarut yang sesuai seperti n-metil pyrrolidone. Kemudian, groundpolyetherimide dilarutkan dalam pelarut yang sama pada suhu 75°C dan diaduk pada 450 rpm selama 24 jam. Larutan dituangkan di atas kaca datar dan terkena udara dengan kelembaban terkontrol 75% pada suhu kamar selama 4 hari, yang mendorong pembusaan. Ini diikuti dengan mengaduk busa yang diperoleh dalam air panas pada suhu 90°C selama 7 hari, dan kemudian mengeringkan dalam vakum pada suhu 140°C

selama 7 hari tambahan untuk menghilangkan pelarut (Abbasi, Antunes & Velasco 2015 ; Najari et al. 2015).

1.3.6 Presipitasi Perendaman.

Larutan polimer direndam dalam bak koagulasi nonsolvent (air). Pencampuran dan pengendapan terjadi karena pertukaran pelarut (dari larutan polimer) dan nonsolvent (dari bak koagulasi), yang berarti pelarut dan nonsolvent harus dapat larut. Larutan polimer dipasang pada penyangga yang sesuai. Setelah itu direndam dalam bak koagulasi yang mengandung nonsolvent, dimana terjadi pertukaran pelarut dan nonsolvent dan membentuk membran. Dengan mempertimbangkan metode ini, polimer utama yang digunakan dalam pembentukan membran meliputi contoh-contoh berikut :

- **Selulosa asetat** –Keuntungan meliputi hidrofilitas, fleksibilitas dalam fabrikasi, dan biaya rendah; kerugian termasuk ketahanan termal rendah (<30°C), ketahanan kimia rendah, nilai pH 2 sampai 8, dan ketahanan yang buruk terhadap klorin.

- **Polietersulfon dan polisulfon** – Keuntungan termasuk panas tinggi ketahanan (hingga 75°C), toleransi nilai pH yang lebar (1-13), ketahanan klorin yang baik, fleksibilitas dalam fabrikasi membran (berbagai ukuran pori), dan karakteristik mekanis yang tinggi; kerugian termasuk batas tekanan operasi rendah, hidrofobisitas (Omidvar et al. 2014).
- **Polivinilidena fluorida** – Keuntungan termasuk kekuatan mekanik dan ketahanan kimia yang tinggi, dan stabilitas termal yang tinggi (hingga 75°C); kerugiannya termasuk hidrofobisitas.
- **Poliamida** – Keuntungannya mencakup toleransi pH yang luas, stabilitas termal yang tinggi, dan sifat mekanik yang tinggi; kerugian termasuk resistensi klorin yang buruk.

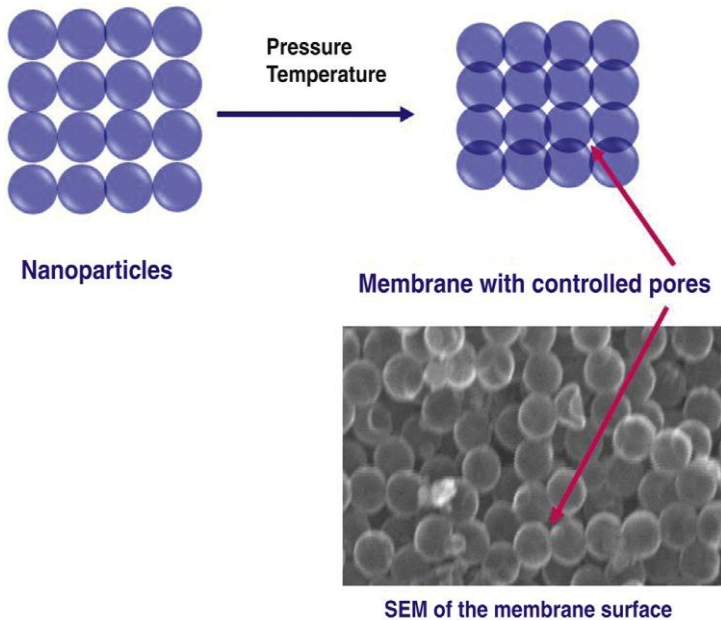
1.3.7 Sintering

Sintering adalah proses di mana bubuk partikel polimer dan partikel nano dikompresi

menjadi film (pelat) dan disinter tepat di bawah titik leleh polimer. Metode ini menghasilkan membran berpori yang mengandung partikel nano dengan struktur mikroporous dan distribusi ukuran pori tidak beraturan. Ukuran pori tipikal, yang berkisar antara 0,2 hingga 20 nm, ditentukan oleh ukuran partikel dari bubuk yang disinter. Sintering adalah teknik yang cocok untuk menyiapkan membran yang terdiri dari partikel nano dan polytetrafluoroethylene.

Metode ini juga cocok untuk fabrikasi membran keramik, dengan membentuk lapisan material melalui panas dan tekanan. Ini melibatkan pengepresan bubuk dengan ukuran skala nano tertentu dan kemudian sintering pada suhu tinggi yang lebih rendah dari titik leleh produk. Selama sintering, partikel bubuk atau partikel nano mengisolasi area porositas terbuka yang saling berhubungan. Area-area ini kemudian menjadi pori-pori tertutup, dikeluarkan dari lingkungan luar, dan pori-pori yang terinduksi kemudian dapat digunakan sebagai filter. Ukuran partikel dan distribusi partikel berperan dalam menentukan ukuran pori membran; Umumnya, semakin sempit distribusi ukuran partikel, semakin sempit

distribusi ukuran pori dalam membran yang diperoleh, seperti terlihat pada Gambar 1.6 .



GAMBAR 1.6 Proses sintering pada membran keramik. SEM, memindai mikroskop elektron.

1.3.8 Deposisi Film Tipis

Membran komposit nano film tipis adalah membran yang dicapai dengan pengendapan lapisan aktif dengan partikel nano di permukaan

polimer atau penyangga. Biasanya, lapisan aktif berpori diendapkan pada permukaan lembaran pendukung kain bukan tenunan. Lapisan atas memberikan properti yang diinginkan, seperti penolakan, laju filtrasi, dan kekuatan mekanik.

Contohnya adalah pengendapan partikel nano yang mengandung film poliamida pada permukaan polisulfon. Membran ini diteliti untuk digunakan untuk desalinasi, dan ditemukan bahwa ia menunjukkan penolakan garam (NaCl) yang tinggi (91%) dengan fluks permeat tinggi 36,15 L/m²h. Membran komposit nano film tipis telah menunjukkan harapan besar dalam desalinasi air dan air limbah pengobatan. Namun, jenis membran ini mengalami efek pemadatan di bawah tekanan tinggi (Ahmad & Ooi 2005; El-Aassar 2012; Savage et al. 2009).

Contoh lain adalah membran komposit nano film tipis yang dikembangkan dengan melapisi penyangga polivinilidena fluorida berpori yang dimodifikasi permukaan (PVDF) dengan larutan polivinil alkohol (PVA) yang diolah yang mengandung partikel nano titania (Rajaeian et al. 2015). Dalam membran ini, reaksi karboksilasi

endotermik dalam kondisi asam dilakukan pada permukaan titania menggunakan asam kloroasetat dilaporkan untuk meningkatkan adhesi antarmuka dari partikel nano dalam campuran PVA. Kinerja membran komposit nano terbaik dicapai dengan memasukkan 1% berat partikel nano titania karboksilasi dalam membran PVDF berlapis PVA. Karboksilasi partikel nano titania memainkan peran dalam mempromosikan dispersi partikel dalam larutan yang didoping PVA dengan aglomerasi partikel yang berkurang secara signifikan dan memfasilitasi reaksi ikatan silang antar muka yang kuat dengan gugus hidroksil dalam rantai PVA, memberikan integrasi antarmuka yang sangat baik antara partikel nano dan matriks polimer.

Namun demikian, beberapa masalah yang dihadapi selama pembuatan dan penggunaan membran film komposit nano tipis, yang terkait dengan aglomerasi partikel nano. Ini mengarah pada pembentukan cacat atau lubang pada struktur membran. Alasan utama yang dikaitkan dengan cacat ini adalah tingkat dispersi partikel nano yang rendah dalam larutan berair atau organik yang digunakan dalam proses tersebut. Partikel nano

yang tidak seragam membuatnya sangat mudah untuk menggumpal, yang menyebabkan dispersi tidak seragam dan dengan demikian menyebar ke permukaan atas. Akibatnya, bagian tertentu dari lapisan padat poliamida (PA) tidak mengandung bahan nano. Selain itu, kurangnya interaksi kimiawi antara bahan nano dan matriks kemungkinan besar akan menyebabkan bahan nano terlepas selama proses filtrasi, menyebabkan membran film yang disiapkan menjadi kurang efektif dan efisiensi penggunaan partikel nano selama produksi menjadi rendah. Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengatasi batasan ini (Sperling & Parak 2010).

1.3.9 Modifikasi Permukaan Bahan Nano

Modifikasi partikel nano digunakan untuk meningkatkan kualitas dispersi bahan nano dalam pelarut organik nonpolar. Partikel nano yang dimodifikasi mengandung gugus fungsi tertentu sehingga dapat menyebar secara homogen dalam larutan organik nonpolar untuk mengurangi luas aglomerasi partikel dan memiliki ikatan kimia dengan matriks. Karboksilasi partikel nano

membantu membuatnya siap untuk interaksi yang kuat dengan matriks. Contohnya adalah membran komposit nano film tipis yang dikembangkan dengan melapisi dukungan polivinilidena fluorida berpori yang dimodifikasi permukaan (PVDF) dengan larutan doping poli (vinil asetat) (PVA) yang mengandung partikel nano titania (Rajaeian et al. 2015).

1.3.10 Penggunaan Logam Alkoksida

Logam alkoksida digunakan untuk mencapai dispersi partikel nano yang baik dalam pelarut nonpolar. Sebagai contoh, titanium tetra isopropoksida dilarutkan dalam pelarut organik untuk menggantikan partikel nano titania dalam pembuatan membran komposit nano film tipis (Kong, Song & Jang 2010). Perlu dicatat bahwa alkoksida logam dapat dihidrolisis untuk menghasilkan partikel nano anorganik yang lebih kecil (dan alkohol organik) selama kedua proses.

1.3.11 Memperkenalkan Linker selama Persiapan Membran

Memperkenalkan linker selama fabrikasi membran komposit nano film tipis dianggap sebagai metode yang menjanjikan untuk meningkatkan interaksi, dan karenanya mengurangi pencucian partikel nano. Contohnya adalah pengenalan larutan amina sekunder untuk bereaksi kembali dengan partikel nano dan matriks, pada dasarnya, berfungsi sebagai penghubung. Contoh lain adalah penggunaan pelarut organik menengah antara larutan untuk mengurangi kemungkinan pembentukan lubang jarum pada film.

1.3.12 Peregangan

Metode peregangan digunakan untuk menyiapkan nanofilm polimer homogen dari bahan polimer sebagian kristal dan partikel nano. Film diperoleh dengan ekstrusi dari bubuk polimer pada suhu mendekati titik lebur, ditambah dengan penarikan cepat. Kristal dalam polimer disejajarkan dengan arah gambar. Setelah anil dan pendinginan, tegangan mekanis diterapkan secara tegak lurus ke

arah gambar. Membran yang dibuat dengan cara diregangkan memiliki struktur berpori yang relatif seragam dengan distribusi ukuran pori dalam kisaran 0,2 hingga 20 mm dan porositas tinggi.

1.3.13 Track-Etching

Track-etching adalah proses di mana membran mikropori dengan pori-pori silinder yang seragam dan bulat sempurna disiapkan. Proses ini dilakukan dengan langkah-langkah berikut:

1. Film tipis homogen, dengan ketebalan 5 sampai 15 mm, terkena radiasi partikel berenergi tinggi secara tegak lurus.
2. Partikel, yang memiliki energi sekitar 1 MeV, merusak matriks polimer dan membuat jejak.
3. Film direndam dalam bak asam atau alkali, di mana bahan polimer diukir di sepanjang rel untuk membentuk pori-pori dengan distribusi ukuran yang sempit.
4. Ukuran pori berkisar antara 0,02 dan 10 m, dan porositas permukaan kurang dari 10%.

1.3.14 *Template Leaching*

Proses template leaching digunakan untuk mendapatkan membran berpori dengan melepaskan salah satu komponen dari film. Ini memungkinkan persiapan membran kaca berpori. Misalnya, peleburan tiga komponen yang homogen, seperti SiO_2 , B_2O_3 , dan Na_2O , didinginkan dari 1300 hingga 1500°C turun ke 500 hingga 800°C. Akibatnya, sistem dipisahkan menjadi fase 1, terdiri dari SiO_2 yang tidak larut dalam asam mineral, dan fase 2, yang lebih kaya di B_2O_3 ; ini kemudian dilepaskan oleh asam atau basa, menghasilkan struktur mikropori. Membran dengan berbagai macam diameter pori, terutama antara 0,01 dan 0,3 mm, diperoleh.

1.3.15 *Metode Sol - Gel*

Metode sol-gel dapat dilakukan dengan dua cara berbeda: rute suspensi koloid dan rute gel polimer. Prekursor yang digunakan untuk reaksi hidrolisis dan polimerisasi. Seringkali merupakan alkoksida, seperti aluminium trisec butoxide, dalam kasus suspensi koloid. Pada rute gel

polimer, prekursor yang dipilih memiliki laju hidrolisis yang rendah.

Suspensi koloid dimulai dari sol, yang dapat didefinisikan sebagai dispersi koloid partikel dalam cairan, dan diperoleh setelah hidrolisis. Setelah hidrolisis parsial alkoksida dengan penambahan air, reaksi kondensasi menghasilkan pembentukan polioksometalat. Viskositas larutan meningkat, menunjukkan bahwa polimerisasi sedang berlangsung. Sol biasanya dipeptisasi dengan penambahan asam anorganik untuk membentuk suspensi yang stabil. Viskositas larutan selanjutnya dapat ditingkatkan dengan penambahan polivinil alkohol. Gel terbentuk ketika konsentrasi partikel menjadi cukup tinggi. Setelah kering, membran disinter pada suhu tertentu untuk menstabilkan morfologi akhir. Membran keramik, seperti γ -aluminium oksida dan membran oksida zirkonium, dapat dibentuk dengan metode ini.

1.3.16 Coating

Coating adalah metode yang digunakan untuk menyiapkan membran komposit nano dengan lapisan atas yang padat. Melapisi lapisan

ultrathin pada penyangga berpori dapat dilakukan dengan (1) pelapisan celup, (2) polimerisasi antar muka, dan (3) polimerisasi plasma. Misalnya, lembaran datar atau substrat serat berlubang direndam dalam larutan pelapis yang mengandung polimer yang diinginkan, dicampur dengan partikel nano untuk durasi tertentu, dan kemudian dikeluarkan dari bak, yang menghasilkan pengendapan lapisan tipis larutan polimer yang menempel pada substrat. Proses ini dapat dilakukan dengan lapisan demi lapisan, di mana dua larutan pelapis disiapkan: satu polimer dan yang lainnya mengandung partikel nano.

1.4 Metode Lain Untuk Modifikasi Membran Dengan Partikel Nano

Ada beberapa metode lain dimana membran komposit nano dapat dibuat, antara lain penggunaan partikel nano sebagai aditif dalam larutan pengecoran, penggunaan kopolimer dengan partikel nano, dan proses pelapisan dengan film komposit nano pada permukaan penyangga membran.

1.4.1 Penggunaan Partikel Nano Sebagai Aditif Dalam Solusi Casting

Penambahan berbagai partikel nano, seperti perak, titania, seng oksida, dan alumina, ke dalam larutan obat bius polimer, dapat mengubah morfologi membran yang dihasilkan. Misalnya, penambahan partikel nano meningkatkan porositas dan memperbesar rata-rata ukuran pori membran. Modifikasi struktur membran akibatnya akan menghasilkan perubahan signifikan dalam kinerja membran termodifikasi partikel nano, seperti peningkatan fluks permeasi atau kekuatan mekanik yang lebih baik. Memperkenalkan partikel nano sebagai aditif dapat dilakukan selama pembuatan larutan polimer sebelum proses pengecoran, atau dapat dimasukkan selama proses pencampuran, atau seperti yang telah dibahas dalam bab ini.

1.4.2 Penggunaan Kopolimer Dengan Partikel Nano

Penggunaan partikel nano yang dicampur dengan kopolimer dalam larutan obat bius adalah cara lain untuk menyiapkan membran yang tergabung dengan partikel nano dengan hidrofobisitas yang lebih baik, stabilitas yang

ditingkatkan, dan kekuatan mekanik (Hanemann & Vinga-Szabó 2010; Li et al. 2009). Contohnya adalah penggunaan partikel nano untuk dicampur dengan kopolimer tetrafluoroethylene dan 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole, yang secara komersial dikenal sebagai HyflonAD, untuk membuat membran asimetris dan komposit yang menunjukkan hidrofobisitas tinggi dan sudut kontak air lebih tinggi dari 120 derajat. Membran nanopori hidrofobik asimetris dapat dibuat dengan inversi fase, menggunakan kopolimer polytetrafluoroethylene dan polyvinylidene fluoride (Feng et al. 2008). Membran ini telah dilaporkan menunjukkan sifat mekanik yang sangat baik, seperti regangan-regangan dan rasio ekstensi pada pemutusan kira-kira enam sampai delapan kali lebih tinggi daripada polivinilidena fluorida; dan hidrofobisitas yang baik, seperti sudut kontak ke air sekitar 87 derajat.

Membran berpori asimetris lembaran datar juga dapat dibuat dari kopolimer polivinilidena fluorida dan poli (heksafluoropropilen) (Eykens et al. 2016; Shi et al. 2016; Wang et al. 2016). Pencampuran polimer semacam itu dengan partikel nano seperti titania, silika, atau perak

dapat meningkatkan sifat antibiotik, antifouling, dan mekanisnya dibandingkan dengan membrannya yang rapi.

1.5 Komposit Nano Grafen

Komposit nano yang terdiri dari graphene dan polimer memiliki minat khusus karena sifat-sifatnya. Ada tiga rute utama untuk mempersiapkan dan memproses nanokomposit polimer-graphene.

1.5.1 Pencampuran Solusi

Pencampuran solusi dan pengecoran larutan, atau pemrosesan leleh, dapat menghasilkan komposit nano dari berbagai polimer dengan cara yang sangat terukur. Meskipun ini adalah pendekatan sederhana, namun belum dibuktikan untuk menghasilkan lembaran graphene lapis tunggal tanpa menggunakan stabilisator atau surfaktan yang dapat mempengaruhi komposit secara negatif, khususnya antarmuka.

1.5.2 Pencampuran Leleh

Pencampuran dan peracikan leleh menggunakan gaya geser tinggi dan peleburan suhu tinggi untuk memadukan bahan pengisi dan matriks.

1.5.3 Pengurangan dan Polimerisasi In Situ

Polimerisasi in situ menginterkalasi oksida graphene dengan polimer hidrofilik atau monomer polar, kemudian mempolimerisasi bahan selingan untuk mengisolasi lembaran lapisan tunggal. Ini dilakukan dengan menggunakan langkah-langkah berikut:

1. Bubarkan grafena oksida dalam N, N-dimetilformamida melalui pencampuran pusingan dan sonikasi ringan untuk membentuk suspensi koloid dari lembaran oksida grafena lapisan tunggal.
2. Larutkan polivinilidena fluorida ke dalam larutan oksida N, N-dimetilformamida-graphene.

3. Tuang campuran ke atas substrat Teflon untuk dikeringkan semalaman pada suhu 60°C di bawah tekanan atmosfer.
4. Setelah pelarut dikeluarkan seluruhnya dari matriks polimer, lembaran oksida graphene menjadi tidak dapat bergerak dalam matriks polimer kaku (Hea & Tjong 2013; Li et al. 2015).

Proses reduksi in situ kemudian dilakukan dengan menekan panas film polivinilidena fluorida-grafena oksida pada 200°C selama 2 jam, menghasilkan komposit nano dengan lapisan tunggal terisolasi oksida grafena tereduksi. Warna lapisan film berubah selama perlakuan panas dari coklat muda menjadi hitam, yang menunjukkan penghilangan fungsi oksigen dan pemulihan sebagian dari struktur grafit selama perlakuan termal.

1.6 Metode Modifikasi Membran Polysulfone

Polisulfon dianggap sebagai salah satu bahan membran yang paling banyak digunakan karena :

- Stabilitas termal, kimia, dan mekanis yang sangat tinggi (Nunes & Peinemann 2006)
- Sifat pembentuk film yang sangat baik (Pabby, Rizvi & Sastre 2009)
- Stabilitas hidrolitik
- Sterilisasi yang mudah dengan berbagai metode seperti β -sinar, γ -ray, e-beam, ethylene-oxide, dan steam
- Aplikasi dalam membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi
- Kegunaan dalam konsentrasi dan klarifikasi dalam industri jus buah
- Digunakan sebagai serat berongga hemodialisis yang memiliki permeabilitas tinggi untuk protein dengan berat molekul rendah

Karena sifat hidrofobiknya, bagaimanapun, membrane polisulfone rentan terhadap pengotoran melalui adsorpsi zat terlarut nonspesifik pada permukaan membran dan di dalam pori-porinya. Oleh karena itu, berbagai metode pretreatment dan pembersihan (seperti yang didiskusikan pada bab

sebelumnya) digunakan untuk meminimalkan pengotoran dan perpanjangan masa pakai membran yang berguna.

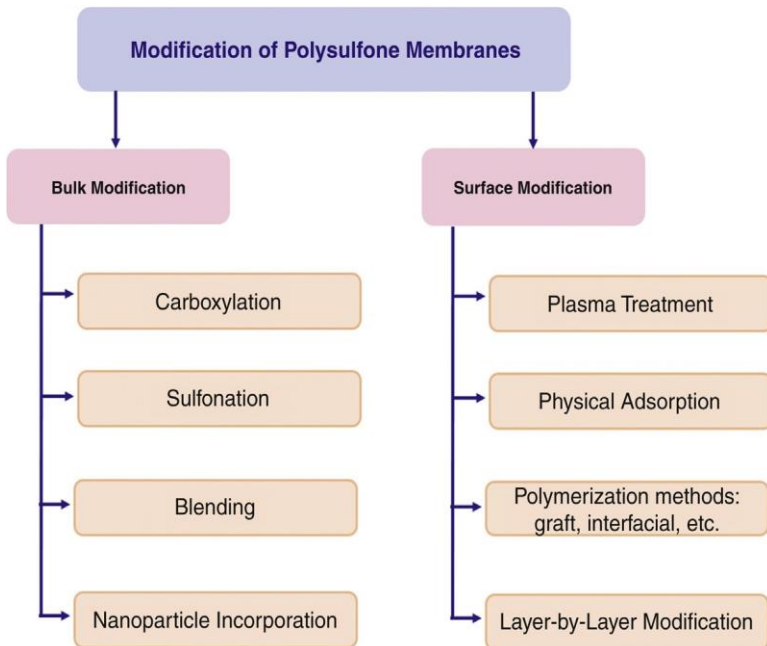
Metode pretreatment yang umum digunakan, seperti koagulasi, flokulasi, adsorpsi, dan ozonasi, efektif dalam mengurangi pengotoran dan meningkatkan kinerja membran dengan memperlakukan larutan umpan sebelum memasuki unit pemisah membran (Moon et al. 2009). Metode pretreatment biasanya dikaitkan dengan penggunaan bahan kimia yang mahal dan waktu pemrosesan yang lebih lama.

Perlu dicatat bahwa pengotoran membran disebabkan oleh interaksi antara foulant dan permukaan membran melalui interaksi seperti interaksi hidrofobik, ikatan hidrogen, dan interaksi van der Waals (Khulbe, Feng & Mastsuura 2010 ; Kochkodan 2012 ; Ma et al. 2000). Jadi, cara yang menjanjikan untuk mengurangi pengotoran adalah modifikasi permukaan, yang dilakukan untuk memodifikasi sifat permukaan, seperti hidrofilitas dan muatan, untuk meminimalkan adsorpsi yang tidak diinginkan dan interaksi adhesi antara foulant dan permukaan.

1.6.1 Klasifikasi Metode

Berbagai metode, tercantum dalam Gambar 1.7, tersedia untuk meningkatkan hidrofilitas permukaan dan untuk memberikan permukaan hidrofobik konvensional dengan karakteristik antifouling (Bryjak & Gancarz 2011 ; Hilal, Khayet & Wright 2012 ; Khulbe et al. 2010; Penn & Wang 1994). Untuk kesederhanaan, metode ini dapat diklasifikasikan menjadi metode permukaan dan metode massal. Permukaan dapat dimodifikasi dengan beberapa metode.

- **Perawatan plasma** dianggap sebagai metode yang efektif dimana gugus fungsi hidrofilik dimasukkan ke permukaan. Namun, hidrofilitas mungkin hilang seiring waktu karena reorientasi rantai polimer.
- **Adsorpsi fisik** bahan hidrofilik, seperti partikel nano pada permukaan membran, digunakan untuk memodifikasi permukaan membran. Namun, bahan yang teradsorpsi dapat lepas seiring waktu.

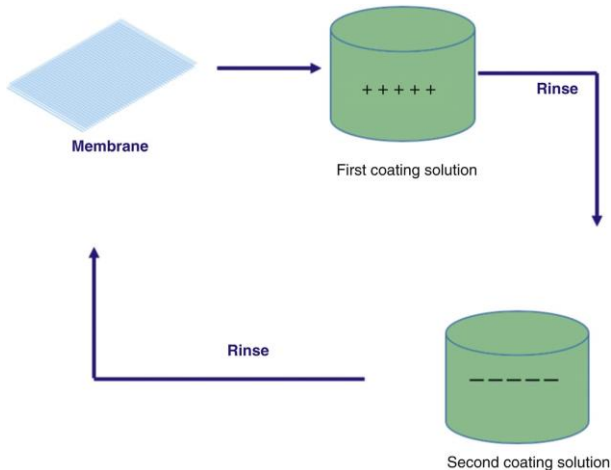


GAMBAR 1.7 Metode modifikasi membran polisulfon.

- **Metode Polimerisasi**, seperti grafting, interfacial, dan pembukaan cincin dengan adanya partikel nano dianggap metode yang menjanjikan untuk modifikasi permukaan. Metode ini dibahas di bab 2.
- **Teknik lapisan demi lapisan** adalah proses penumpukan selangkah demi selangkah yang termasuk dalam kategori pelapis

rakitan sendiri dan dapat dimanfaatkan untuk memodifikasi permukaan berbagai substrat yang dapat berupa membran, pelat, film tipis, dan sebagainya (Tylkowski et al. 2013). Ini digunakan sebagai modifikasi dari permukaan membran seperti polisulfon. Ini hanya terdiri dari membenamkan membran atau substrat secara bergantian ke dalam larutan polielektrolit encer (atau dispersi partikel nano) yang membawa muatan listrik yang berlawanan (Tamaddondar et al. 2014), Seperti yang Terlihat Di Gambar 1.8 . Akibatnya, struktur lapisan bermuatan positif dan negatif (bilayers) terakumulasi di permukaan membran atau substrat. Interaksi yang kuat antar lapisan, karena tarikan elektrostatis yang terjadi antara setiap lapisan selama pelapisan, memungkinkan terciptanya arsitektur yang dikemas dengan baik. Keuntungan utama dari teknik ini termasuk penggabungan spesies fungsional dengan mudah, pemrosesan dalam kondisi sekitar (misalnya, suhu kamar, tekanan atmosfer), dan dampak lingkungan yang rendah (air

sebagian besar digunakan sebagai pelarut dan konsentrasi larutan / dispersi biasanya di bawah berat 1%).



GAMBAR 1.8 Skema proses lapisan demi lapisan.

Teknik lapisan demi lapisan dapat diterapkan untuk

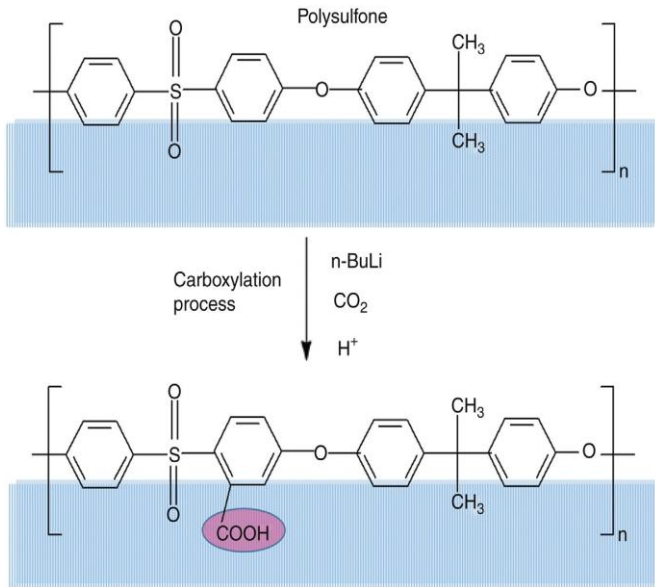
- Pemulihan air limbah dan pemrosesan makanan dan minuman
- Meningkatkan sifat penghalang film menuju pemisahan berbagai gas
- Merancang generasi baru membran pertukaran proton.

- Menyesuaikan fitur selektivitas dan retensi membran menuju pelarut organik
- Menurunkan persilangan metanol dan oksigen dalam membran
- Nafion Meningkatkan hidrofilitas dan mengurangi pengotoran selama filtrasi larutan protein
- Meningkatkan kinerja dalam osmosis maju Meningkatkan selektivitas dan fluks dalam nanofiltrasi

Kelas metode lain yang sesuai untuk modifikasi membran polisulfon disebut metode massal.

1.6.2 Karboksilasi Dan Sulfonasi

Digunakan untuk memodifikasi polimer atau membran dengan gugus fungsi hidrofilik yang dimasukkan ke rantai polimer atau berada di permukaan membran melalui reaksi kimia (Blanco, Nguyen, & Schaetzel 2001 ; Malaisamy, Mahendran & Mohan 2002 ; Van der Bruggen 2009)



GAMBAR 1.9 Proses karboksilasi membran polisulfon.

Mereka dapat dilakukan (1) sebelum sintesis membran atau (2) pada membran polisulfon yang telah dibentuk sebelumnya hanya dengan mencelupkannya ke dalam reagen aktif yang sesuai. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.9, karboksilasi dapat dicapai dengan proses litisasi, kemudian penggunaan dry ice untuk menambahkan gugus asam karboksilat (-COOH) ke tulang punggung aromatik polisulfon. Sulfonasi, seperti yang terlihat pada Gambar 1.10, dapat

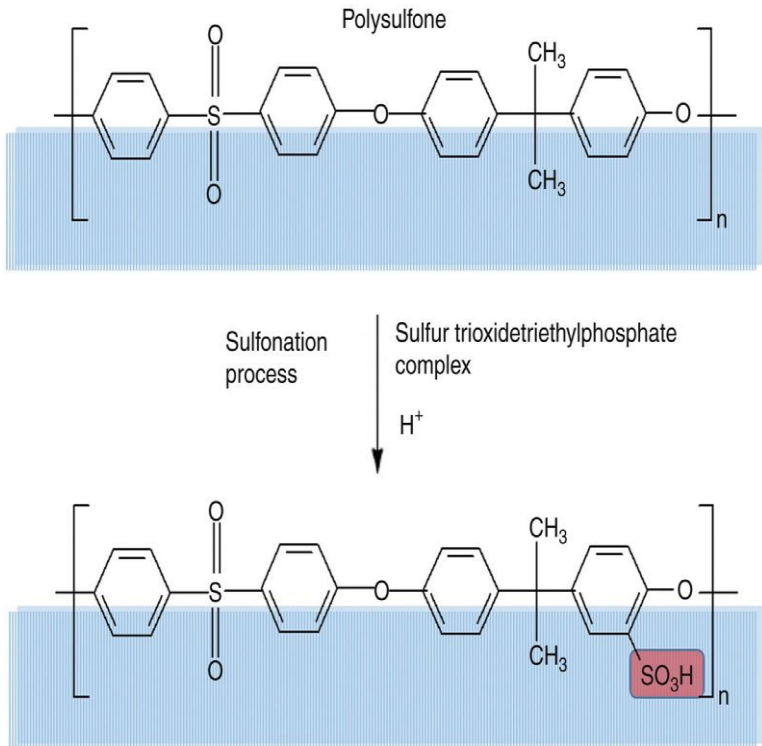
dicapai dengan menambahkan gugus sulfonik dalam bentuk asam bebas ($-\text{SO}_3\text{H}$), garam ($-\text{SO}_3\text{Na}^+$), atau ester ($-\text{SO}_3\text{R}$), menggunakan berbagai agen sulfonasi seperti asam sulfat, sulfur trioksida-triethyl fosfat kompleks, dan asam klorosulfonat (ClSO_3H). Setelah itu, struktur membran dapat dirancang dengan inversi fasa menggunakan karboksilasi dan / atau tersulfonasi polisulfon, atau campurannya dan partikel nano yang dibentuk sebelumnya, untuk mensintesis membran yang diperlukan dengan fungsionalitas yang diinginkan.

1.6.3 Metode Pencampuran

Digunakan untuk menyiapkan membran dengan mencampur secara fisik dua atau lebih polimer dengan partikel nano (Arthanareeswaran et al. 2007 ; Kim & Kim 2005). Misalnya, polisulfon dapat dicampur dengan berbagai polimer hidrofilik untuk membuat membran dengan sifat antifouling yang ditingkatkan.

Metode ini dibatasi oleh miscibility polimer karena membutuhkan dua polimer dengan perbedaan hidrofilitas yang signifikan untuk dilarutkan dalam pelarut yang sama. Misalnya,

polisulfon tersulfonasi dapat digunakan sebagai zat pengubah hidrofilik untuk bercampur dengan polisulfon untuk meningkatkan antifouling.



GAMBAR 1.10 Proses sulfonasi membran polisulfon.

sifat membran ultrafiltrasi. Rasio tersebut dapat dioptimalkan, karena memiliki pengaruh yang signifikan terhadap fluks air dan rejeksi garam.

Dalam satu studi yang dilaporkan, ditemukan bahwa pada peningkatan rasio pencampuran polisulfon tersulfonasi menjadi polisulfon dari 1: 9 menjadi 2: 1, fluks air meningkat dan penolakan garam menurun (Chen et al. 2002; Kim et al. 2003).

1.6.4 Penggabungan Partikel Nano

Penggunaan partikel nano dalam teknologi membran sangat diminati karena potensi yang ditampilkan oleh sistem campuran yang menggabungkan sifat bahan nano dan arsitektur dan fungsi spesifik dari polimer. Misalnya, partikel nano menarik karena menunjukkan sifat yang sangat bergantung pada ukuran, yang memungkinkan penggunaannya sebagai komponen sistem fungsional, seperti dalam aplikasi membran. Mereka juga banyak digunakan sebagai agen antimikroba, seperti partikel nano perak, atau dalam kasus partikel nano silika untuk berbagai keperluan.

Penggunaan partikel nano dalam modifikasi membran telah mendapat banyak perhatian dalam upaya untuk meningkatkan fluks dan mengurangi

fouling (Dong et al., 2015; Martín et al., 2015; Pal et al. 2015; Wu et al. 2010; Wu et al. 2015). Selain metode sebelumnya, dua pendekatan umum dapat digunakan untuk memasukkan partikel nano secara fisik ke dalam membran.

1.6.7 Pendekatan Pertama

Metode pertama adalah pengendapan partikel nano pada permukaan membran dengan mencelupkan membran ke dalam suspensi berair partikel nano. Contohnya adalah membran polisulfon yang diresapi dengan partikel nano perak. Sifat antibakteri dari partikel nano perak digunakan dalam memodifikasi membran ultrafiltrasi polisulfon untuk meningkatkan ketahanan biofouling selama pengolahan air.

Matriks membran yang diresapi dengan partikel nano perak menunjukkan sifat antimikroba terhadap berbagai bakteri, termasuk *Escherichia coli*, dan menunjukkan perlekatan sel yang berkurang dan pertumbuhan biofilm yang ditekan pada permukaan membran (Zodrow 2009). Hidrofilisitas dan permeabilitas membran polisulfon termodifikasi partikel nano perak dilaporkan lebih

baik dibandingkan dengan membran polisulfon rapi. Sudut kontak air menurun dari 76,8 menjadi 68,8 derajat, dan permeabilitas meningkat dari 408 L /m²/h /bar hingga 532,6 L/m²/h/bar, relatif terhadap membran yang tidak dimodifikasi. Namun, batasan dari pendekatan ini adalah masa pakai yang singkat karena penipisan partikel nano dari permukaan membran, mengakibatkan (1) hilangnya aktivitas antibakteri dan antivirus dari membran dan (2) partikel nano leaching dan karenanya memasuki permukaan lingkungan air dan mempengaruhi ekosistem biologis.

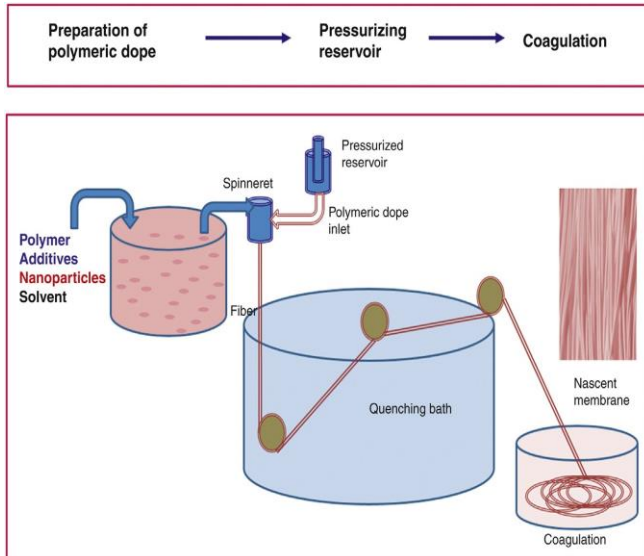
1.6.8 Pendekatan Kedua

Metode kedua adalah penjeratan partikel nano dalam matriks membran polimer dengan menambahkan partikel nano dalam larutan tuang dan membuat membran dengan inversi fasa. Contohnya adalah penggabungan partikel nano titania ke dalam membran polisulfon untuk modifikasi permukaan hidrofilik dan mitigasi pengotoran dalam aplikasi pengolahan air karena afinitasnya yang tinggi terhadap air. Hal ini dapat dicapai dengan menggunakan metode inversi fasa

dengan berbagai konsentrasi partikel nano titania dalam larutan pengecoran. Membran komposit nano titania-polisulfon yang dibuat dari larutan titania dengan berat 2% telah meningkatkan hidrofilisitas, permeabilitas, kekuatan mekanik, sifat antifouling, dan retensi albumin serum sapi (Yang et al. 2007). Membran komposit nano ini memiliki sudut kontak air 41,4 derajat dan fluks air awalnya adalah 488 L/m²h, dibandingkan dengan membran polisulfon yang memiliki sudut kontak air 84,7 derajat dan fluks air 289 L/m²h. Namun, batasan dari pendekatan ini adalah penurunan permeabilitas dan retensi.

Dalam studi lain yang membandingkan kinerja membran polisulfon titania, yang dibuat menggunakan dua pendekatan yang berbeda (yaitu, membran yang terperangkap titania dan yang disimpan titania), ditemukan bahwa membran yang disimpan titania memiliki ketahanan pengotoran yang lebih besar dibandingkan dengan membran yang terperangkap titania, karena kepadatan yang lebih besar dari partikel nano terletak di daerah permukaan membran. Tak satu pun dari studi sebelumnya mengevaluasi stabilitas jangka panjang

dari membran polisulfon titania sehubungan dengan potensi pencucian partikel nano (Bae & Tak 2005).



GAMBAR 1.11 Persiapan membran serat berongga melalui inversi fasa.

1.7 Persiapan Nanomembran Serat Hollow

Metode pembuatan membran serat-berongga berbeda dari pada membran lembaran datar. Biasanya, obat bius polimer kental pra-filter yang mengandung polimer, pelarut, partikel nano, dan aditif dipaksa di bawah tekanan melalui orifice

spinneret dengan struktur tube-in-orifice. Cairan bor, yang disebut koagulan internal, diumpankan melalui pipa dalam dari spinneret dan koagulasi internal terjadi segera setelah keluar dari ujung spinneret. Setelah beberapa saat di udara, serat yang baru lahir direndam dalam bak non-pelarut, yang disebut koagulan eksternal. Koagulasi eksternal terjadi dan serat gelas dikumpulkan oleh pemandu motor pengatur kecepatan ke dalam tangki penyimpanan (Gambar 1.11). Ini disebut proses pemintalan kering-basah. Namun, prosesnya disebut pemintalan basah jika serat yang dipintal keluar dari pemintal langsung dimasukkan ke dalam rendaman koagulan eksternal tanpa melalui celah udara.

Faktor yang mempengaruhi karakteristik, morfologi, dan sifat membran yang diperoleh dalam membran serat berongga pemintalan dapat ditempatkan dalam dua kategori:

1. Parameter pembentuk membran, yang meliputi komposisi obat bius polimer, yaitu konsentrasi polimer, pemilihan sistem pelarut dan nonsolvent, zat aditif dalam larutan obat bius dan konsentrasi mereka,

dan komposisi koagulan internal dan eksternal dan suhunya

2. Parameter pemintalan, yang meliputi laju ekstrusi larutan polimer, laju fluida bor, kecepatan pengambilan, dan panjang celah udara
3. Selain itu, perawatan pasca serat dengan beberapa pelarut organik dengan tegangan permukaan rendah juga harus dipertimbangkan setelah serat dipintal.

Selain itu, perawatan akhir serat dengan beberapa pelarut organik dengan tegangan permukaan rendah juga harus dipertimbangkan setelah serat dipintal.

KESIMPULAN

Penggabungan partikel nano ke dalam polimer untuk menyiapkan membran menarik perhatian peneliti dan industri. Membran yang dihasilkan tidak hanya memiliki sifat masing-masing komponen tetapi juga sifat baru yang dihasilkan dari interaksinya. Beberapa metode dapat digunakan untuk mendesain membran, termasuk inversi fasa, sintering, deposisi film tipis, peregangan, dan pelapisan. Namun, penting untuk mempertimbangkan parameter dan kondisi yang sesuai dari preparasi membran komposit nano.

Daftar Pustaka

Abbasi, H., Antunes, M., Velasco, J.I., 2015. *Graphene nanoplatelets - reinforced polyetherimide foams prepared by water vapor - induced phase separation*. Exp. Polym. Lett. 9 (5), 412–423. doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.40.

Ahmad, A.L., Abdulkarim, A.A., Ooi, B.S., Ismail, S., 2013. *Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement*. Chem. Eng. J. 223, 246–267.

Ahmad, A.L., Ooi, B.S., 2005. *Properties–performance of thin film composites membrane: study on tri-mesoyl chloride content and polymerization time*. J. Membr. Sci. 255, 67–77.

Ali, N.A., Halim, N., Jusoh, A., Endut, A., 2010. *The formation and characterisation of an asymmetric nanofiltration membrane for ammonia–nitrogen removal: effect of shear rate*. Bioresour. Technol. 101, 1459–1465.

Amirilargani, M., Saljoughi, E., Mohammadi, T., Moghbeli, M.R., 2010. *Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes*. Polym. Eng. Sci. 50, 885–893.

Arthanareeswaran, G., Mohan, D., Raajenthiren, M., 2007. *Preparation and performance of polysulfone-sulfonated poly (ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes, Part I*. Appl. Surf. Sci. 253 (21), 8705–8712.

Bae, T.H., Tak, T.M., 2005. *Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration*. J. Membr. Sci. 249 (1–2), 1–8.

Blanco, J.F., Nguyen, Q.T., Schaetzel, P., 2001. *Novel hydrophilic membrane materials sulfonated polyethersulfone*. *Cardo. J. Membr. Sci.* 186 (2), 267–279.

Boussu, K., Vandecasteele, C., Van der Bruggen, B., 2006. *Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes*. *Polymer* 47, 3464–3476.

Brunetti, A., Simone, S., Scura, F., Barbieri, G., Figoli, A., Drioli, E., 2009. *Hydrogen mixture separation with PEEK-WC asymmetric membranes*. *Sep. Purif. Technol.* 69, 195–204.

Bryjak, M., Gancarz, I., 2011. *Membrane Prepared via Plasma Modification in Membranes for Membrane Reactors*. Wiley, New York, 549–568.

Chen, X., Young, T.J., Sarkari, M., Williams, III, R.O., Johnston, K.P., 2002. *Preparation of cyclosporine A nanoparticle by evaporative precipitation into aqueous solution*. *Int. J. Pharm.* 242 (1–2), 3–14.

Dong, L.-x., Yang, H.-w., Liu, S.-t., Wang, X.-m., Xie, Y.F., 2015. *Fabrication and anti-biofouling properties of alumina and zeolite nanoparticle embedded ultrafiltration membranes*. *Desalination* 365, 70–78. doi: 10.1016/j.desal.2015.02.023.

El-Aassar, A., 2012. *Polyamide thin film composite membranes using interfacial polymerization: synthesis, characterisation and reverse osmosis performance for water desalination*. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 6 (6), 382–391.

Eykens, L., Hitsov, I., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L., Nopens, I., Van der Bruggen, B., 2016. *Influence of membrane thickness and process conditions on direct contact membrane distillation at different salinities*. J. Membr. Sci. 498, 353–364.

Feng, C., Khulbe, K.C., Matsuura, T., Gopal, R., Kaur, S., Ramakrishna, S., Khayet, M., 2008. *Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane*. J. Membr. Sci. 311 (1–2), 1–6.

Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Daraei, P., Badiéh, M.M.S., Falsafi, M., Vatanpour, V., 2012. *Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics*. Sep. Purif. Technol. 96, 214–228.

Hanemann, T., Vinga-Szabó, D., 2010. *Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications*. Materials 3, 3468–3517. doi: 10.3390/ma3063468.

Hea, L., Tjong, S.C., 2013. *A graphene oxide–polyvinylidene fluoride mixture as a precursor for fabricating thermally reduced graphene oxide–polyvinylidene fluoride composites*. RSC Adv. 3, 22981–22987.

Hilal, N., Khayet, M., Wright, C.J., 2012. *Membrane Modification: Technology and Applications*. Taylor & Francis, Oxford, U.K, xviii, 492.

Li, J.-F., Xu, Z.-L., Hu, Y., Yu, L.-Y., Liu, M., 2009. *Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane*. Appl. Surf. Sci. 255 (9), 4725–4732.

Khayet, M., Cojocar, C., García-Payo, M., 2010. *Experimental design and optimization of asymmetric flat sheet membranes prepared for direct contact membrane distillation*. J. Membr. Sci. 351, 234–245.

Khulbe, K.C., Feng, C., Matsuura, T., 2010. *The art of surface modification of synthetic polymeric membranes*. J. Appl. Polym. Sci. 115 (2), 855–895.

Kim, J.H., Kim, C.K., 2005. *Ultrafiltration membranes prepared from blends of polyethersulfone and poly (1 - vinylpyrrolidone - co - styrene) copolymers*. J. Membr. Sci. 262 (1-2), 60–68.

Kim, S.H., Kwak, S.-Y., Sohn, B.-H., Park, T.H., 2003. *Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem*. J. Membr. Sci. 211 (1), 157–165.

Kochkodan, V., 2012. *Reduction of Fouling by Polymer Surface Modification in Membrane Modification*. CRC Press, Boca Raton, FL, 41-76.

Kong, H., Song, J., Jang, J., 2010. *Photocatalytic antibacterial capabilities of TiO₂ – biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface-initiated photopolymerization*. Environ. Sci. Technol. 44, 5672.

Lai, Y.K., Lin, C.J., Wang, H., Huang, H.Y., Zhuang, H.F., 2008. *Superhydrophilic-superhydrophobic micropattern on TiO₂*

nanotube films by photocatalytic lithography. Electrochem. Commun. 10, 387–391.

Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., Hilal, N., 2013. *A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship.* Desalination 326, 77–95.

Li, Y.C., Tang, J., Huang, L., Wang, Y., Liu, J., Ge, X., Tjong, S.C., Li, R.K., Bellfiore, L.A., 2015. *Facile preparation, characterization and performance of noncovalently functionalized graphene/epoxy nanocomposites with poly (sodium 4-styrene sulfonate).* Composites A 68, 1–5.

Low, Z.-X., Wang, Z., Leong, S., Razmjou, A., Dumée, L.F., Zhang, X., Wang, H., 2015. *Enhancement of the antifouling properties and filtration performance of poly (ethersulfone) ultrafiltration membranes by incorporation of nanoporous titania nanoparticles.* Ind. Eng. Chem. Res. 54 (44), 11188–11198. doi: 10.1021/acs.iecr.5b03147.

Ma, H., Bowman, C.N., Davis, R.H., 2000. *Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification.* J. Membr. Sci. 173 (2), 191–200.

Malaisamy, R., Mahendran, R., Mohan, D., 2002. *Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes. II. Pore statistics, molecular weight cutoff and morphological studies.* J. Appl. Polym. Sci. 84 (2), 430–444.

Martín, A., Arsuaga, J.M., Roldán, N., de Abajo, J., Martínez, A., Sotto, A., 2015. *Enhanced ultrafiltration PES membranes*

doped with mesostructured functionalized silica particles. Desalination 357, 16–25. doi: 10.1016/j.desal.2014.10.046.

Mhlanga, S.D., Mamba, B.B., Krause, R.W., Malefetse, T.J., 2007. *Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes.* J. Chem. Technol. Biotechnol. 82, 382–388.

Moon, J., Kang, S.M., Lim, J.L., Kim, C.H., Park, H.D., 2009. *Evaluation of a low pressure membrane filtration for drinking water treatment, pretreatment by coagulation / sedimentation for the MF membrane.* Desalination 247 (1–3), 271–284.

Najari, S., Hosseini, S.S., Omidkhah, M.R., Tan, N.R., 2015. *Phenomenological modeling and analysis of gas transport in polyimide membranes for propylene/propane separation.* RSC Adv. 5, 47199–47215.

Niwa, T., Takeuchi, H., Hino, T., Nohara, M., Kawashima, Y., 1995. *Biodegradable submicron carriers for peptide drugs: preparation of dl-lactide/glycolide copolymer (PLGA) nanospheres with nafarelin acetate by a novel emulsion-phase separation method in an oil system.* Int. J. Pharm. 121 (1), 45–54.

Nunes, S.P., Peinemann, K.V., 2006. *Membrane Technology in the Chemical Industry.* Wiley-VCH, New York, 340.

Omidvar, M., Mousavi, S.M., Soltanieh, M., Safekordi, A.A., 2014. *Preparation and characterization of poly(ethersulfone) nanofiltration membranes for amoxicillin removal from contaminated water.* J. Environ. Health Sci. Eng. 12, 1–10.

Pabby, A.K., Rizvi, S.S., Sastre, A., 2009. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL.

Pal, A., Dey, T.K., Singhal, A., Bindal, R.C., Tewari, P.K., 2015. *Nano-ZnO impregnated inorganicpolymer hybrid thin-film nanocomposite nanofiltration membranes: an investigation of variation in structure, morphology and transport properties*. RSC Adv. 5 (43), 34134–34151. doi: 10.1039/C4RA14854A.

Penn, L.S., Wang, H., 1994. *Chemical modification of polymer surfaces. A review*. Polym. Adv. Technol. 5 (12), 809–817.

Pereira, V.R., Isloor, A.M., Al Ahmed, A., Ismail, A.F., 2015. *Preparation, characterization and the effect of PANI coated TiO₂ nanocomposites on the performance of polysulfone ultrafiltration membranes*. N. J. Chem. 39, 703–712.

Rajaeian, B., Heitz, A., Tade, M.O., Liu, S., 2015. *Improved separation and antifouling performance of PVA thin film nanocomposite membranes incorporated with carboxylated TiO₂ nanoparticles*. J. Membr. Sci. 485, 48–59.

Sadrzadeh, M., Bhattacharjee, S., 2013. *Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives*. J. Membr. Sci. 441, 31–44.

Sarkari, M., Brown, J., Chen, X., Swinnea, S., Williams, 3rd, R.O., Johnston, K.P., 2002. *Enhanced drug dissolution using evaporative precipitation into aqueous solution*. Int. J. Pharm. 243 (1–2), 17–31.

Savage, N., Diallo, M., Duncan, J., Street, A., Sustich, R., 2009. *Nanotechnology Application for Clean Water*. William Andrew, New York.

Schmidt, P., Köse, T., Lutze, P., 2013. *Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: membrane rejection maps and membrane selectivity maps for conceptual process design*. J. Membr. Sci. 429, 103–120.

Schroeder, U., Sommerfeld, P., Ulrich, S., Sabel, B.A., 1998. *Nanoparticle technology for delivery of drugs across the blood-brain barrier*. J. Pharm. Sci. 87 (11), 1305–1307.

Shahmirzadi, M.A.A., Hosseini, S.S., Ruan, G., Tan, N.R., 2015. *Tailoring PES nanofiltration membranes through systematic investigations of prominent design, fabrication and operational parameters*. RSC Adv 5, 49080–49097.

Shi, B., Li, Y., Zhang, H., Wu, W., Ding, R., Dang, J., Wang, J., 2016. *Tuning the performance of anion exchange membranes by embedding multifunctional nanotubes into a polymer matrix*. J. Membr. Sci. 498, 242–253.

Sotto, A., Boromand, A., Balta, S., Kim, J., Van der Bruggen, B., 2011. *Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles*. J. Mater. Chem. 21 (28), 10311–10320.

Sperling, R.A., Parak, W.J., 2010. *Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles*. RSC Philos. Trans. A. 368 (1915), doi: 10.1098/rsta.2009.0273.

Tamaddondar, M., Pahlavanzadeh, H., Saeid Hosseini, S., Ruan, G., Tan, N.R., 2014. *Selfassembled polyelectrolyte surfactant nanocomposite membranes for pervaporation separation of MeOH/MTBE*. J. Membr. Sci. 472, 91–101.

Tylkowski, B., Carosio, F., Castañeda, J., Alongi, J., García-Valls, R., Malucelli, G., Giamberini, M., 2013. *Permeation behavior of polysulfone membranes modified by fully organic layer-by-layer assemblies*. Ind. Eng. Chem. Res. 52 (46), 16406–16413.

Van der Bruggen, B., 2009. *Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review*. J. Appl. Polym. Sci. 114 (1), 630–642.

Wang, J., Libing Zheng, Zhenjun Wu, Yong Zhang, Xiaohui Zhang, 2016. *Fabrication of hydrophobic flat sheet and hollow fiber membranes from PVDF and PVDF-CTFE for membrane distillation*. J. Membr. Sci. 497, 183–193.

Wu, D., Martin, J., Du, J., Zhang, Y., Lawless, D., Feng, X., 2015. *Thin film composite membranes comprising of polyamide and polydopamine for dehydration of ethylene glycol by pervaporation*. J. Membr. Sci. 493, 622–635.

Wu, D., Yu, S., Lawless, D., Feng, X., 2015. *Thin film composite nanofiltration membranes fabricated from polymeric amine polyethylenimine imbedded with monomeric amine piperazine for enhanced salt separations*. React. Funct. Polym. 86, 168–183.

Wu, D.H., Wua, D., Liua, X., Yua, S., Liu, M., Gao, C., 2010. *Modification of aromatic polyamide thin-film composite reverse osmosis membranes by surface coating of thermo-responsive*

copolymers P(NIPAM-co-Am). I: Preparation and characterization. J. Membr. Sci. 352 (1-2), 76-85.

Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., Li, J., 2007. *The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane.* J. Membr. Sci. 288 (1-2), 231-238.

Yu, S., Liu, M., Ma, M., Qi, M., Lü, Z., Gao, C., 2010. *Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes.* J. Membr. Sci. 350, 83-91.

Zhu, J., Zhang, Y., Tian, M., Liu, J., 2015. *Fabrication of a mixed matrix membrane with in situ synthesized quaternized polyethylenimine nanoparticles for dye purification and reuse.* ACS Sustainable Chem. Eng. 3, 690-701.

Zodrow, K., 2009. *Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal.* Water Res. 43 (3), 715-723.

BAB 2

KARAKTERISASI STRUKTURAL BAHAN NANO - MEMBRAN POLIMER

2.1 Pengantar

Partikel nano yang menggabungkan membran polimerik banyak digunakan sebagai membran. Karakterisasi bahan semacam itu penting untuk meningkatkan sifat dan kemampuan fisiknya. Beberapa karakterisasi struktural dikembangkan untuk mengukur properti struktur nano individu (Veith et al. 2000; Veith et al. 2001), misalnya spektroskopi infra merah transformasi Fourier (FTIR), spektroskopi Raman, difraksi sinar-X (XRD), spektroskopi fotoelektron sinar-X, dan spektroskopi sinar-X dispersif energi. Contoh lain adalah hamburan sinar-X sudut kecil dan difraktometer sinar-X simultan yang dapat digunakan untuk karakterisasi kuantitatif struktur nano dan struktur kristal di beberapa komposit nano (Pyun & Matyjaszewski 2001). Karakterisasi dan fabrikasi struktur nano pada permukaan diselidiki karena kemampuannya untuk

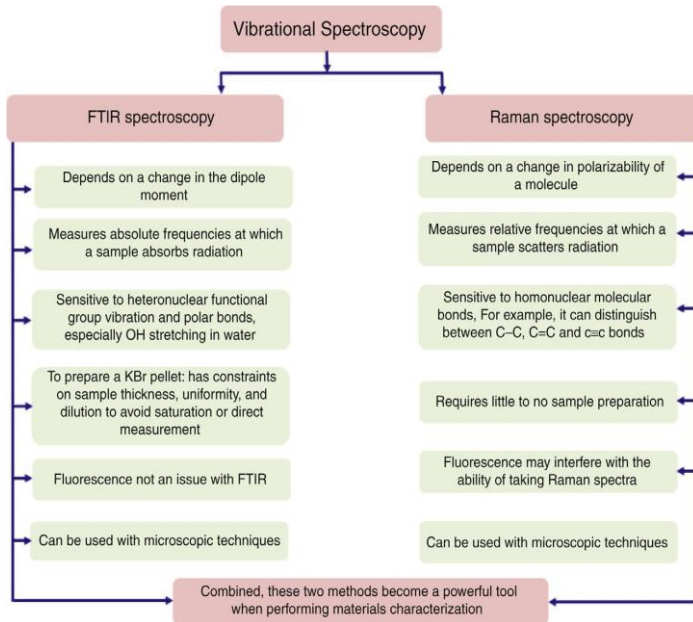
memetakan variasi secara spasial pada properti bahan dengan resolusi spasial nanometer (Greene et al. 2004).

Metode karakterisasi dapat diklasifikasikan menjadi karakterisasi struktural atau deskripsi analitik dan karakterisasi permukaan ormorfologi (gambaran). Oleh karena itu, kita dapat memiliki dua kategori teknik, yang meliputi teknik analitik dan pencitraan. Analisis melibatkan beberapa jenis spektroskopi, sedangkan pencitraan melibatkan beberapa jenis mikroskop. Bab ini membahas tentang karakterisasi struktural dan teknik analisis. Yang lainnya akan dibahas di bab berikutnya.

2.2 Spektroskopi Getaran

Dalam karakterisasi struktural membran polimer yang tergabung dalam bahan nano, penting untuk memastikan ikatan antara :

- Komponen polimer
- Komponen dari bahan nano
- Komponen bahan nano dan polimer



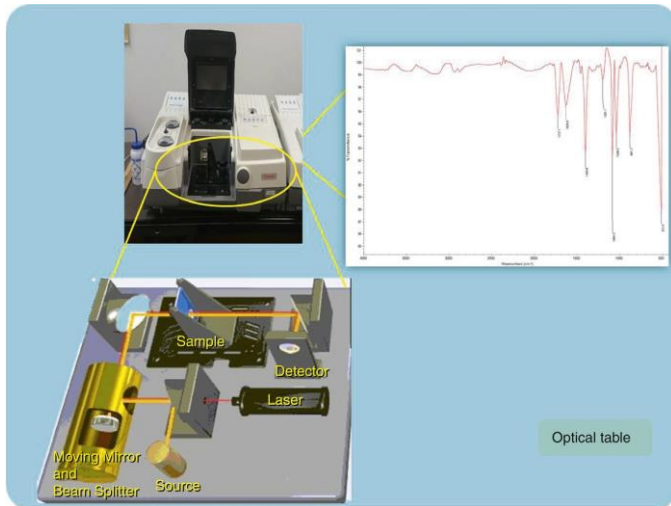
GAMBAR 2.1 Keterbatasan dan perbedaan spektroskopi infra merah transformasi Fourier (FTIR) dan spektroskopi Raman.

Untuk tujuan ini, teknik yang paling penting adalah spektroskopi FTIR dan Raman, yang penting untuk mengkarakterisasi komposit nano polimerik. Kedua teknik tersebut melibatkan getaran kelompok atom yang membentuk ikatan atau gugus fungsi. Gambar 2.1 menyajikan keterbatasan masing-masing teknik dan perbedaan di antara mereka.

2.3 Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier

Spektroskopi FTIR adalah teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi senyawa kimia berdasarkan bagaimana radiasi infra merah (IR) diserap oleh ikatan kimia senyawa. Ini adalah teknik spektroskopi molekuler yang beragam dan metode analisis kimia. Ini adalah bentuk spektroskopi getaran yang bergantung pada absorpsi, transmisi, atau reflektansi cahaya IR.

Dalam spektroskopi IR, molekul memiliki frekuensi unik di mana mereka berputar atau bergetar sesuai dengan tingkat energi diskrit. Secara umum, agar molekul dapat menunjukkan absorpsi IR, ia harus memiliki fitur khusus : momen dipol listrik molekul harus berubah selama getaran. Momen dipol μ didefinisikan sebagai nilai muatan dikalikan dengan jarak pemisahan antara muatan positif dan negatif.



GAMBAR 2.2 Komponen utama spektroskopi spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR): sumber, interferometer, interferogram, pemecah berkas, sampel, detektor, komputer, cermin bergerak.

Interaksi radiasi IR dengan bahan dapat dipahami dalam istilah perubahan dipol molekul yang terkait dengan getaran. Getaran dapat melibatkan perubahan panjang ikatan (peregangan) atau sudut ikatan (lentur). Beberapa ikatan dapat meregang dalam fase (peregangan simetris) atau keluar fase (peregangan asimetris). Getaran tekukan dapat berupa getaran tekukan di bidang (scissoring, goyang) atau di luar bidang

(wagging, twisting). Gambar 2.2 menggambarkan komponen utama dan langkah-langkah spektroskopi FTIR :

1. Sumber benda hitam yang bersinar memancarkan energi infra merah.
2. Sinar memasuki interferometer tempat pengkodean spektral terjadi.
3. Sinyal interferogram keluar dari interferometer. Satu-satunya bagian instrumen yang bergerak adalah cermin di interferometer.
4. Pemecah berkas mengambil berkas yang masuk dan membaginya menjadi dua berkas optik.
5. Sinar memasuki kompartemen sampel di mana ia ditransmisikan melalui atau dipantulkan dari permukaan sampel.
6. Sinar akhirnya melewati detektor untuk pengukuran akhir.
7. Sinyal yang diukur diubah menjadi digital dan dikirim ke komputer di mana transformasi Fourier terjadi.

Spektroskopi FTIR sering digunakan untuk pengujian polimer dan analisis komposit nano. Penerapan teknik ini menawarkan analisis kualitatif dan kuantitatif dari berbagai organik, seperti polimer, dan anorganik, seperti bahan nano, sampel. Syarat Spektroskopi inframerah transformasi Fourier berasal dari fakta bahwa transformasi Fourier, sebuah proses matematika, diperlukan untuk mengubah data mentah menjadi spektrum yang sebenarnya.

Dalam spektroskopi FTIR, bahan komposit nano pertama kali mengalami insiden cahaya IR. Bergantung pada jenis ikatan antar atom dan akhirnya pada jenis atom, frekuensi getaran atom adalah unik untuk setiap susunan. Prinsip dari teknik ini adalah menyinari atau menyinari berkas cahaya monokromatik yang mengandung berbagai frekuensi cahaya pada sampel, mengukur seberapa banyak cahaya yang diserap, dan mengulang untuk setiap panjang gelombang yang berbeda. Sinyal diubah secara matematis (Transformasi Fourier) menjadi spektrum klasik, di mana biasanya, serapan spektral sampel sedang dipindai.

Ketika cahaya IR berinteraksi dengan komposit nano polimer, kelompok atom cenderung menyerap radiasi IR dalam frekuensi tertentu dan dengan demikian panjang gelombang. Cahaya yang tidak terserap ditransmisikan ke detektor yang mendeteksi cahaya yang ditransmisikan. Data yang terkumpul disajikan dalam spektrum FTIR, yang merupakan plot intensitas (energi yang diserap atau persentase transmisi) versus frekuensi. Oleh karena itu, perbedaan dalam struktur kimia dan atom bahan menimbulkan karakteristik getaran tertentu dan menghasilkan spektrum FTIR yang unik untuk setiap komposit nano polimer.

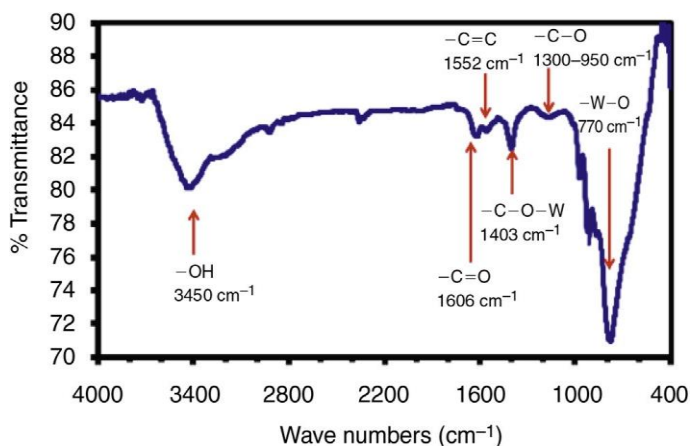
Analisis kualitatif dilakukan dengan menentukan keberadaan berbagai gugus fungsi dalam suatu struktur kimia dari frekuensi serapannya. Di sisi lain, analisis kuantitatif secara kritis dicapai oleh besarnya absorpsi yang disebabkan oleh unsur tertentu, yang memungkinkan pengurangan konsentrasinya dalam campuran. Analisis semacam itu memerlukan pengambilan sampel dalam jumlah yang sangat tepat dan menghubungkan besarnya penyerapan dengan konsentrasi.

Dengan kata lain, diperlukan proses kalibrasi yang tepat. Dalam kasus bahan nano, spektroskopi FTIR telah digunakan untuk menentukan tingkat penyerapan spesies asing dalam komposit nano polimer dengan ukuran dan struktur yang berbeda.

Menggunakan FTIR untuk mendapatkan spektrum absorpsi IR, pertama kita periksa multitabung nano karbon ber dinding (MWCNT) - tungsten oksida (WO_3) komposit, diukur pada suhu kamar menggunakan teknik pelet kalium bromida (KBr). Pelet dibuat dengan mencampurkan 1mg MWCNT teroksidasi bubuk dengan 300mg KBr dalam mortar pengaduk, dan kemudian menekan campuran yang dihasilkan berturut-turut di bawah tekanan konstan yang sesuai selama 3 menit. Spektrum sampel diukur antara 4000 dan 400 cm^{-1} .

Gambar 2.3 menggambarkan spektrum FTIR dari komposit. Puncak ikatan kovalen W-O bergeser dari 701 cm^{-1} hingga 770 cm^{-1} , yang menegaskan keberadaan yang dekat interaksi antara WO_3 dan MWCNT dan dengan demikian pembentukan ion-ikatan kimia antara WO_3 dan

MWCNT melalui oksigen anion karboksilat. Pita yang ditetapkan ke getaran peregangan C=O bergeser dari tahun 1670 hingga 1606 cm^{-1} .



GAMBAR 2.3 Spektrum spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) dari tabung nano karbon berlapis (MWCNT)-tungsten oksida (WO₃) komposit nano.

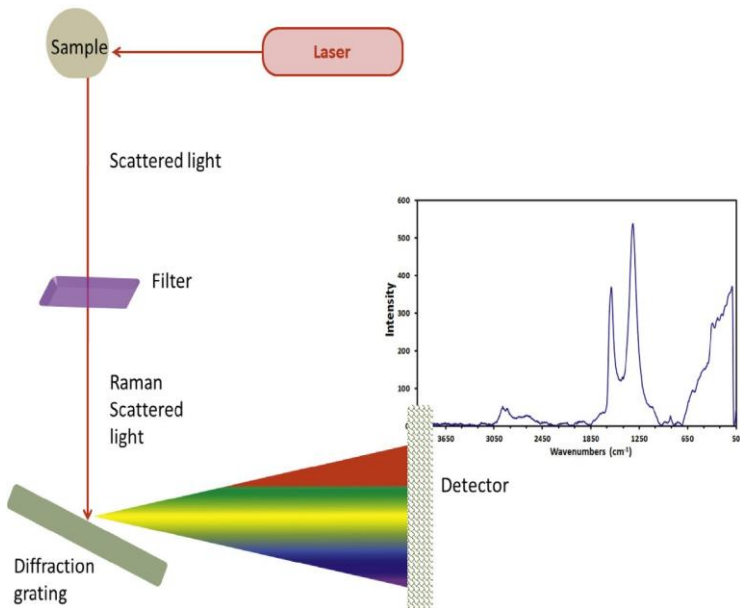
Selain itu, tampilan band di 1403 cm^{-1} dapat diberikan untuk peregangan simetris dari anion karboksilat, membuktikan pembentukan ikatan ester (-COO-W-). Ini menggambarkan asam karboksilat itu kelompok di permukaan MWCNTs dan kelompok hidroksil di WO₃ dapat berinteraksi

satu sama lain dan membentuk ikatan kimia. Adanya puncak, di spektrum IR dari komposit, di sekitar 3450, yang ditetapkan untuk getaran regangan bebas O-H dapat menunjukkan bahwa air yang teradsorpsi tidak menyelesaikan situs di permukaan MWCNT (Stobinski et al. 2010).

2.3.1 Spektroskopi Raman

Ketika radiasi melewati media transparan, spesies yang ada menyebarkan sebagian kecil dari berkas sinar ke segala arah. Raman menemukan bahwa panjang gelombang terlihat dari sebagian kecil radiasi yang tersebar (disebut radiasi sekunder atau Hamburan Raman) oleh molekul tertentu berbeda dari yang ada pada sinar datang. Pergeseran panjang gelombang bergantung pada struktur kimiawi molekul yang bertanggung jawab atas hamburan. Ketika radiasi melewati sampel transparan, spesies yang ada menyebarkan sebagian kecil dari sinar ke segala arah. Karena kemajuan dalam fotonik dan optoelektronik, dan berbagai aplikasi yang berkembang pesat, spektrometer Raman, mikroskop, dan alat analisis

terkait telah berevolusi (Li & Gereja 2014 ; Paudel, Rajjada & Rantanen 2015).



GAMBAR 2.4 Komponen utama spektroskopi Raman.

Spektroskopi Raman dianggap sebagai metode karakterisasi pelengkap untuk FTIR karena beberapa mode getaran bahan nano adalah FTIR-aktif, sedangkan yang lain dianggap aktif-Raman. Spektroskopi Raman menggunakan sumber laser dan cahaya yang tersebar seperti yang ditunjukkan pada Gambar Gambar 2.4 . Cahaya hamburan terdiri dari dua jenis: (1) hamburan Rayleigh, yang

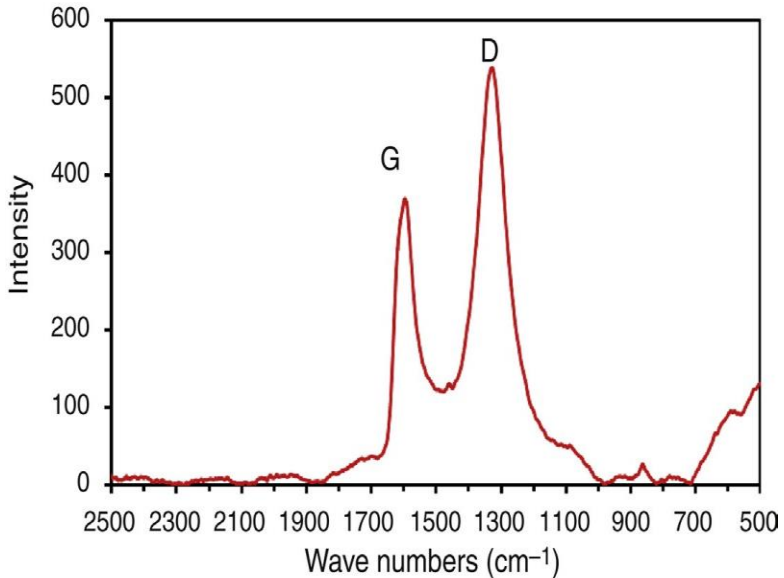
memiliki frekuensi yang sama dengan pancaran datang dan intensitas kuat; dan (2) hamburan Raman, yang tidak elastis dan menunjukkan intensitas yang lebih lemah pada frekuensi yang lebih tinggi dan lebih rendah daripada sinar datang.

Frekuensi getaran dan panjang gelombang kelompok atom ditentukan sebagai pergeseran dari frekuensi pancaran datang. Laser adalah sumber ideal untuk hamburan Raman karena cerah, semi-monokromatik, dan dapat menyediakan berbagai frekuensi. Spektrum resultan diperoleh di daerah ultraviolet-terlihat di mana eksitasi dan garis Raman muncul.

Spektroskopi Raman digunakan untuk karakterisasi bahan nano dengan menganalisis frekuensi mode mereka sebagai fungsi dari ukuran dan struktur. Selain itu, spektroskopi Raman dapat menyelidiki perubahan ukuran partikel nano. Secara umum, spektrum cenderung melebar dan bergeser ke frekuensi yang lebih rendah karena ukuran partikel menjadi skala nano.

Upaya dalam perangkat keras spektrometri telah diinvestasikan dalam mengatasi intervensi sinyal

Rayleigh elastis yang lebih kuat ke hamburan Raman (inelastis) yang lebih lemah sinyal. Upaya ini telah menghasilkan filter garis Rayleigh yang sangat efisien (Mahadevan-Jansen 2003).



GAMBAR 2.5 Spektrum Raman dari partikel nano graphene-perak.

Dan berbagai jenis instrumen dan teknik Raman telah dikembangkan, seperti spektroskopi Raman spontan, spektroskopi Raman resonansi, spektroskopi Raman yang ditingkatkan permukaannya, hamburan Raman anti-Stokes

koheren, spektroskopi Raman terstimulasi, dan spektroskopi Raman offset spasial (Bell 2007; Zhu et al. 2013). Spektroskopi Raman telah terbukti menjadi alat yang berguna di banyak bidang, termasuk membran, polimer, dan bahan nano. Teknik analisis Raman telah diimplementasikan dalam identifikasi kimia, karakterisasi permukaan, dan studi fouling.

Gambar 2.5 menunjukkan contoh spektroskopi Raman, yang merupakan pemeriksaan partikel nano graphene-silver. Spektrum Raman oksida graphene menampilkan puncak G yang menonjol pada 1580 hingga 1600 cm^{-1} dan puncak D kira-kira 1350 sampai 1380 cm^{-1} , sesuai dengan E_{2g} fonon dari C sp^2 atom. Di Raman spektrum, penting untuk mempertimbangkan rasio intensitas D/G (I_D/I_G). Peningkatan intensitas menunjukkan struktur grafis dari graphene. Ini tercapai dan dikendalikan dengan mengendalikan proses memasukkan partikel nano pada permukaan graphene dalam kondisi reduksi terkontrol.

2.4 Komposisi Kimia

2.4.1 Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X

Analisis kimia spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) dan spektroskopi elektron dapat digunakan untuk memperoleh informasi tentang komposisi unsur, rumus empiris, dan keadaan kimia dan elektronik unsur-unsur dalam suatu bahan.

Permukaan sampel diiradiasi dengan sinar-X berenergi rendah. Sinar-X ini menggairahkan elektron dari atom sampel dan jika energi ikatnya lebih rendah dari energi sinar-X, mereka akan dipancarkan dari atom induk sebagai fotoelektron. Fotoelektron di permukaan luar yang ekstrim – 10 sampai 100 angstrom – lolos dari permukaan sampel. Fotoelektron ini terdeteksi untuk menunjukkan analisis permukaan. Senjata 10-kiloelectron volt (keV) ditujukan pada target aluminium untuk menghasilkan sinar-X berenergi lebih rendah. Sinar-X ini, yang merupakan emisi aluminium K-alpha, memiliki energi 1486 eV. Karena sudut Bragg, target diarahkan ke kristal kuarsa, yang memonokromatisasikan sinar-X (mencegah sinar-X yang menyimpang selain 1486

eV) dan memfokuskannya ke suatu titik di permukaan sampel. Karena itu, Spektrum XPS diperoleh dengan menyinari permukaan padat dengan berkas sinar-X sekaligus mengukur energi kinetik dan elektron yang dipancarkan dari 1 hingga 10nm teratas bahan yang dianalisis. Spektrum fotoelektron dicatat dengan menghitung elektron yang terlontar pada rentang energi kinetik elektron. Puncak muncul dalam spektrum dari atom yang memancarkan elektron dengan energi karakteristik tertentu. Energi dan intensitas puncak fotoelektron memungkinkan identifikasi dan kuantifikasi semua elemen permukaan (kecuali hidrogen). Puncak muncul dalam spektrum dari atom yang memancarkan elektron dengan energi karakteristik tertentu. Energi dan intensitas puncak fotoelektron memungkinkan identifikasi dan kuantifikasi semua elemen permukaan (kecuali hidrogen). Puncak muncul dalam spektrum dari atom yang memancarkan elektron dengan energi karakteristik tertentu. Energi dan intensitas puncak fotoelektron memungkinkan identifikasi dan kuantifikasi semua elemen permukaan (kecuali hidrogen).

Pergeseran kimiawi dalam XPS terjadi akibat perubahan energi ikat elektron inti suatu unsur karena perubahan ikatan kimia unsur tersebut. Fenomena ini secara kualitatif mencirikan pengikatan komposit nano.

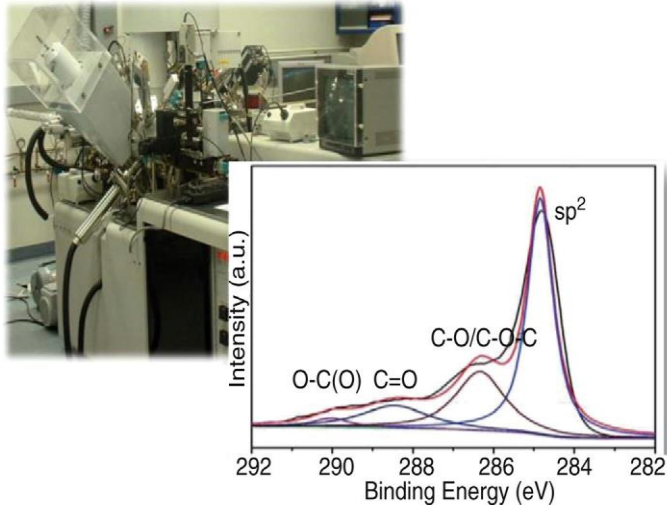
Contoh

Gambar 2.6 menggambarkan contoh XPS menggunakan partikel nano graphene-silver. Proses oksidasi dan reduksi graphene dapat dipantau oleh XPS, yang dapat digunakan untuk menganalisis jumlah ikatan C-C ke C-O dari graphene oxide dan senyawa graphene-silver. Selama reduksi kimiawi, struktur oksida graphene berubah, termasuk penghilangan oksigen dari lembaran oksida graphene dengan adanya peredam. Spektrum C1s XPS dengan jelas menunjukkan tingkat oksidasi yang cukup besar dengan empat komponen yang sesuai dengan atom karbon dalam gugus fungsi yang berbeda: cincin C yang tidak teroksidasi; ikatan C dalam C-O; karbonil C; dan karbon karboksilat, O-C=O (Shin et al. 2009; Stankovich et al. 2007). Fungsi oksigen dalam senyawa graphene-perak menurun dan

intensitas puncaknya, dibandingkan dengan graphene oksida, juga menurun seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.6 . Perubahan struktural sangat dipengaruhi oleh berbagai jenis reduksi (Zhou et al. 2014).

2.4.2 Fluoresensi Sinar-X

Fluoresensi sinar-X (XRF) adalah emisi sinar-X karakteristik, sekunder atau fluoresen dari sampel yang dieksitasi dengan membombardirnya dengan sinar-X berenergi tinggi atau sinar gamma. Sinar-X dinyatakan dalam energi (keV) atau panjang gelombangnya dalam nanometer (nm). XRF merupakan konsekuensi dari perubahan elektron pada kulit orbital atom saat terjadi insiden energi tinggi yang disebut utama X-ray, bertabrakan dengan atom dan mengganggu stabilitasnya. Sebuah elektron dikeluarkan dari tingkat energi rendah dan sebuah ruang tercipta. Akibatnya, elektron dari tingkat energi yang lebih tinggi jatuh untuk mengisi ruang ini. Perbedaan energi yang dihasilkan ketika elektron bergerak di antara level-level ini dianggap sebagai sinar-X sekunder, yang merupakan karakteristik atom.



GAMBAR 1.6 Spektrum C1s khas dari partikel nano graphene-perak.

Fenomena ini banyak digunakan untuk analisis unsur dan analisis kimia, seperti studi partikel nano logam. XRF adalah teknik yang terbukti untuk analisis bahan nano karena :

- Membutuhkan persiapan sampel yang minimal dan analisis cepat
- Memungkinkan pengukuran yang tidak merusak

- Tidak membutuhkan bahan kimia basah, maka tidak perlu reagen
- Dapat menganalisis padatan, cairan, bubuk, film, butiran, dan lain sebagainya
- Menawarkan analisis kualitatif dan semi-kuantitatif dapat digunakan untuk karakterisasi bahan nano dan hibrida

bahan dalam banyak cara, misalnya, XRF dapat digunakan untuk menghitung rasio Si/Al dan komposisi unsur partikel nano dalam membran komposit nano film kurus dari poliamida dan zeolit nano-NaX (40–150 nm), yang dilapisi melalui polimerisasi antarmuka monomer trimesoil klorida dan mphenylenediamine di atas dukungan ultrafiltrasi polietersulfon berpori (Fathizadeh et al. 2011). Dan XRF digunakan untuk menganalisis membran yang dimodifikasi partikel nano, seperti membran lembaran datar dan pelat elektroda polivinilidena fluorida, dimodifikasi oleh titania. Dalam sebuah studi oleh Chen dan Deng (2012), (90)% sampel flock menurut beratnya adalah TiO₂. Natrium klorida adalah elektrolitnya, dan unsur kalsium dan barium berasal dari pengotor di elektroda titanium.

2.5 Struktur Kristal

Struktur kristal dari bahan nano yang tergabung dalam membran atau karakterisasi membran itu penting. Dalam beberapa kasus, diperlukan untuk memiliki partikel nano aktif katalitik atau fotokatalitik, seperti titania, WO₃, seng oksida, dan perak, di permukaan membran untuk alasan seperti pembersihan sendiri sifat atau degradasi foulant yang terakumulasi di permukaan membran. Teknik yang paling banyak digunakan untuk karakterisasi tersebut adalah spektroskopi XRD.

2.5.1 Difraksi Sinar-X

Spektroskopi XRD digunakan untuk karakterisasi bahan dan bahan nano dengan struktur kristal dan ukuran butiran mikro. Ini dapat memberikan data analitik tentang ukuran kristal, terutama untuk bahan monokristalin dengan ukuran partikel dalam kisaran antara 1 dan 100 nm. Difraksi terjadi ketika gelombang bertemu dengan serangkaian objek dengan jarak teratur yang mampu menghamburkan gelombang dan memiliki ruang yang besarnya sama dengan

panjang gelombang gelombang datang. Perhatikan bahwa panjang gelombang sinar-X kira-kira 0,1 nm hampir sama dengan jarak atom zat padat. Dengan demikian, sinar-X dapat dihamburkan oleh padatan kristal. Sangat penting untuk mengidentifikasi sinar yang mengganggu secara konstruktif dari yang mengganggu secara destruktif karena selama percobaan sinar-X, beberapa sinar akan berinteraksi lebih banyak dengan bahan nano. Gambar 2.7 menunjukkan contoh pola XRD bismut oksida (Bi_2O_3) partikel nano. Spektrum XRD menunjukkan struktur kristal dari partikel nano dan berbagai puncak $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ukuran kristal (d) partikel nano bismut oksida dapat ditentukan dengan menerapkan persamaan Scherrer untuk garis perluasan puncak (Hsu & Wu 2005) seperti yang ditunjukkan pada persamaan berikut :

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

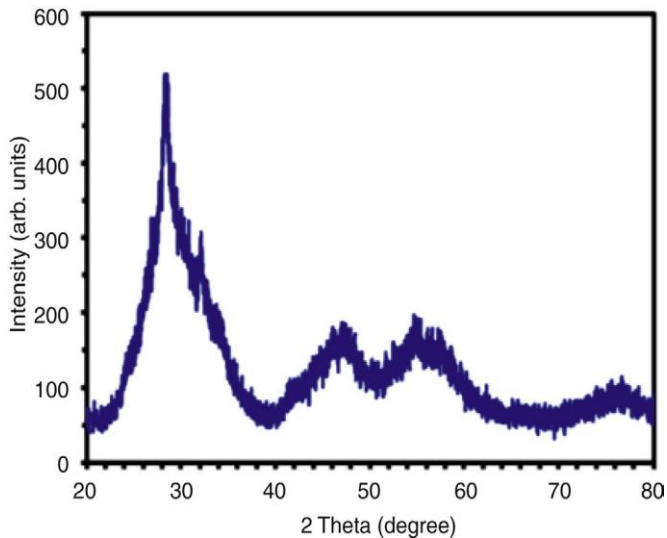
dimana

λ = panjang gelombang sinar-X

β = lebar penuh pada setengah maksimum (FWHM) dari puncak difraksi

θ = sudut difraksi

k = konstan



GAMBAR 2.7 Pola difraksi sinar-X (XRD) dari partikel nano bismut oksida.

Ukuran butir rata-rata Bi_2O_3 partikel nano dihitung menggunakan Persamaan. 1.1 pada sudut 28 derajat adalah 5nm. Gambar 7.8 menunjukkan pola XRD berbeda dari sebuah MWCNT (Gambar 1.8a) dan MWCNT- WO_3 gabungan (Gambar 1.8b)

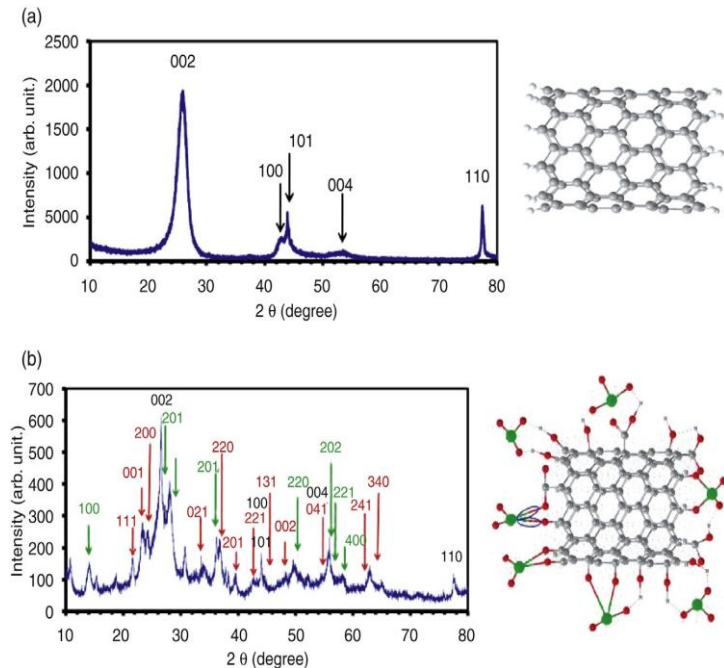
dan termasuk penggambaran formasi proses. MWCNT dan MWCNT-WO₃ yang teroksidasi senyawa disajikan dalam Gambar 1.8 b. Sudutnya adalah antara kejadian dan balok yang tersebar dan intensitas diplot dalam hitungan (a.u.) versus 2θ .

Dalam pola XRD MWCNT teroksidasi, satu puncak tajam dan intens pada $2\theta = 25,8$ derajat sesuai dengan bidang (002). Dibandingkan dengan pola XRD grafit normal, puncak ini menunjukkan pergeseran ke bawah: $2\theta = 25,8$ derajat untuk MWCNT; $2\theta = 26,5$ derajat untuk grafit. Pergeseran ke bawah dapat dikaitkan dengan peningkatan jarak sp^2 Lapisan ikatan C = C (Zhang et al. 2002).

Puncak difraksi lainnya (Gambar 2.8a) di 2θ sudut 42,7, 43,9, 53,5, dan 77,5 derajat dapat diindeks masing-masing ke bidang (100), (101), (004), dan (110) dari MWCNT (Saleh & Gupta 2011).

Untuk memverifikasi pembentukan WO₃, komposit yang telah disiapkan dianalisis dengan XRD setelah pengolahan perlakuan kimia. Analisis puncak difraksi mengungkapkan keberadaan JCPDS 85-2460 heksagonal (lihat baris berwarna

hijau di Gambar 2.8 b) dan ortorombik JCPDS 71-0131 (Gambar 2.8 b) WO_3 partikel nano.



GAMBAR 2.8 Pola difraksi sinar-X dari (a) MWCNT dan (b) MWCNT - WO_3 gabungan.

Ini dilakukan dengan menganalisis pola XRD yang sesuai (Xiong & Dia 2006). Puncak tersebut dikaitkan dengan WO_3 sangat mungkin diperluas oleh yang kecil ukuran partikel. Menggunakan rumus Scherrer untuk pelebaran

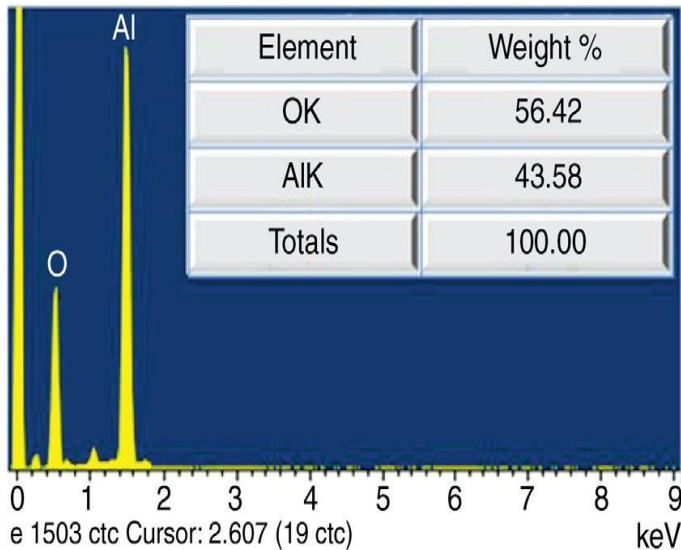
puncak, nilai 9 nm dihitung untuk ukuran rata-rata WO_3 partikel nano kristalit. Ditemukan bahwa puncak difraksi ditugaskan ke bidang (002) dari MWCNTs pada $2\theta = 25.8$ derajat dapat dibedakan dengan jelas pada kedua pola XRD, yang menunjukkan bahwa struktur grafit MWCNT tidak hancur setelah proses perlakuan panas. Puncak ini menjadi lebih tajam, bagaimanapun, dan alasannya bisa jadi kehadiran WO_3 puncak yang mungkin mengarah pada perisai puncak MWCNT pada 25,8 derajat.

2.6. Karakterisasi Membran Komposit Nano

2.6.1 Karakterisasi Partikel Nano Alumina

Partikel nano alumina dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, dan spektroskopi sinar-X energi-dispersif (EDX). Spektrum EDX disajikan dalam format Gambar 7.9 . Ini menunjukkan dua puncak yang mencerminkan keberadaan aluminium dan oksigen. Analisis kuantitatif disajikan pada inset Gambar 7.9 . Pola XRD (Gambar 1.10) menunjukkan profil yang lebih tajam sesuai dengan dua fase kristalisasi alumina, α -

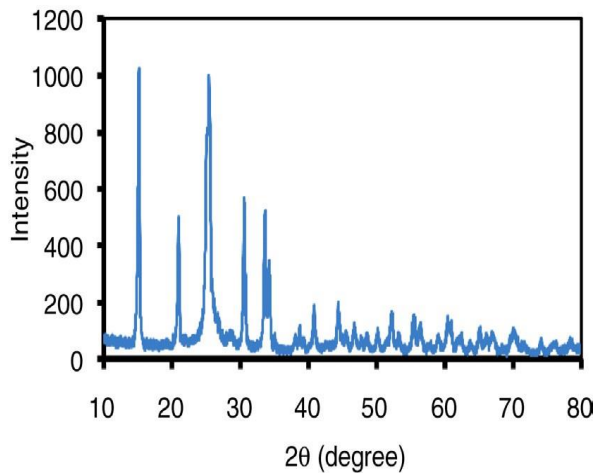
Al_2O_3 dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Panchula & Ying 1997 ; Shek et al. 1997).



GAMBAR 2.9 Spektrum sinar-X dispersif energi dari partikel nano aluminium oksida.

Spektrum FTIR pada 4000 hingga 400 cm^{-1} untuk aluminiumoksida yang disintesis (Al_2O_3) partikel nano ditampilkan di Gambar 1.11 . Pita serapan yang luas dan halus dengan struktur halus dalam kisaran bilangan gelombang dari perkiraan 500 sampai 1000 cm^{-1} mengungkapkan

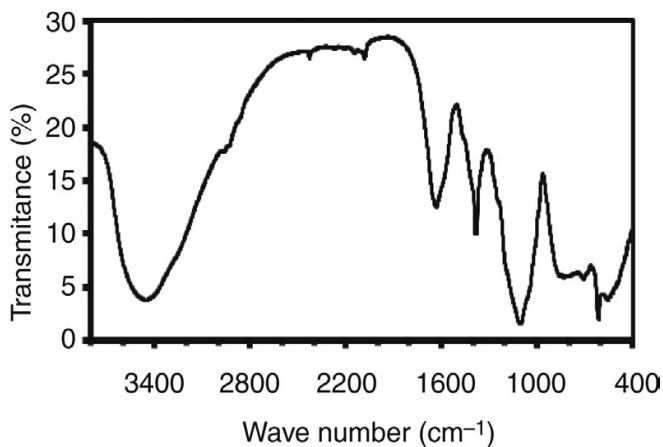
pembentukan Al_2O_3 partikel nano (Li et al. 2006 ; Varma, Mani, & Damodran 1994).



GAMBAR 2.10 Pola difraksi sinar-X dari partikel nano aluminium oksida.

Luas serapannya jelas pada 3500cm^{-1} adalah getaran regangan karakteristik hidrosilat (O-H), yang dihasilkan dari adsorpsi air pada permukaan sampel. Begitu pula dengan puncak pada sekitar 1600 hingga 1700 cm^{-1} dapat ditugaskan ke CO_2 teradsorpsi pada permukaan sampel. FTIR dan karakterisasi lainnya telah diselidiki beberapa studi (Aerts et al. 2000 ; Bottino, Capannelli & Comite 2000 ; Jadav & Singh 2009; Jones et al. 2001 ; Kwak,

Kim & Kim 2001 ; Lee et al. 2008; Lin et al. 2003 ; Saleh, Agarwal & Gupta 2011 ; Wang, Li & Shih 2011 ; Yan, Li & Xiang 2005 ; Yang, Cicek & Ilg 2006).



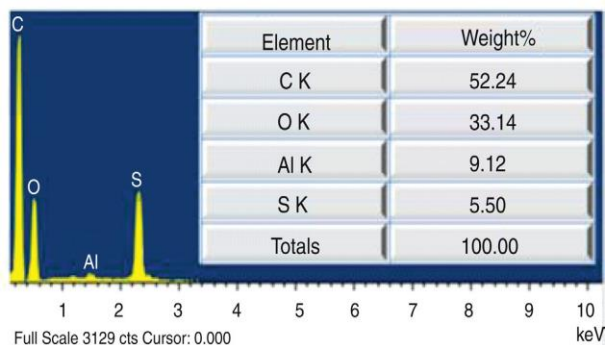
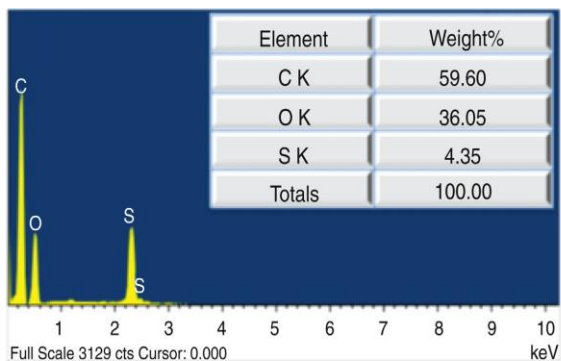
GAMBAR 2.11 Fourier mengubah spektrum infra merah dari partikel nano aluminium oksida.

2.7 Karakterisasi Membran Poliamida Terjebak Partikel Nano Aluminium Oksida Hasil Sintesis

Al_2O_3 poliamida yang terperangkap nanopartikel dicirikan oleh EDX dan FTIR. Untuk analisis komposisi kimia, EDX dari polisulfon dilakukan, seperti yang ditunjukkan pada Gambar

7.12 . Membandingkan EDX polisulfon dengan EDX membran komposit nano menegaskan keberadaan aluminium dalam membran. Morfologi polisulfon dan Al_2O_3 partikel nano yang terperangkap pada membran poliamida dapat dibandingkan. Selain itu, kehadiran Al_2O_3 partikel nano yang terperangkap di membran dikonfirmasi oleh analisis kuantitatif EDX. Gambar 1.12 menyajikan kuantitas-Analisis tive komponen membran nanokomposit. Ini menunjukkan dengan jelas keberadaan karbon dan oksigen dengan aluminium perak sebagai elemen komponen. Sisipan Gambar 7.12 adalah hasil numerik dari analisis kuantitatif EDX dari membran komposit nano.

Tabel 2.1 menggambarkan data IR dari polisulfon dan Al_2O_3 partikel nano terperangkap di membran poliamida. Data mengkonfirmasi keberadaan poli-lapisan amida dengan Al_2O_3 . Pita lebarnya berkisar antara 500 dan 1000 cm^{-1} adalah karakteristik getaran ulur Al-O, yang menegaskan keberadaannya Al_2O_3 partikel nano terperangkap di membran poliamida. Pita sekitar 1550 cm^{-1} adalah karakteristik peregangan CN.



GAMBAR 2.12 Analisis spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX) dari membran polisulfon dan poliamida yang tertanam dengan partikel nano alumina.

Band di sekitar 1610 cm^{-1} adalah karakteristik cincin aromatik poliamida. Band di sekitar 1650 cm^{-1} adalah karakteristik poliamida ulur $\text{C}=\text{O}$. Band di sekitar 1720 cm^{-1} adalah

karakteristik dari sisi asam peregangan C = O (Kwon & Leckie 2006; Mishra et al. 2006; Singh et al. 2006; Skrovanek et al. 1985; Wu et al. 1996 ; Zaccone, Miano & Shotyk 2007). Pita ini tidak muncul dalam spektrum IR polisulfon dan dapat dibedakan dengan jelas.

2.8 Metode Karakterisasi Lainnya

Ada beberapa metode dan teknik lain yang dapat digunakan untuk karakterisasi dan analisis elemen, partikel nano, dan komposisi pada membran yang tergabung dalam nanomaterial. Spektroskopi serapan atom (SSA), spektrometri kerusakan yang diinduksi laser (LIBS), spektroskopi massa plasma yang digabungkan secara induktif (ICP-MS), dan spektroskopi emisi atom plasma yang digabungkan secara induktif (ICP-AES) semuanya dapat digunakan untuk penentuan kuantitatif jumlah logam yang terlibat dalam membran. Teknik destruktif ini sangat andal untuk analisis kuantitatif logam.

Sebaliknya, spektrometri massa waktu terbang aerosol (ATOF-MS) digunakan untuk

menentukan massa atom atau molekul individu yang disajikan dalam sampel.

Tabel 1.1 Data Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier dari Polisulfon dan Membran Poliamida Tertanam dengan Partikel Nano Alumina

Spectra Peak Ditugaskan ke	Gelombang Polisulfon Angka (cm ⁻¹)	Al ₂ O ₃ Membran Poliamida Nomor Gelombang (cm ⁻¹)
Getaran peregangan Al-O	Tidak	Puncak lebar antara 500 dan 1000 cm ⁻¹
Peregangan simetris CC	≈ 1100 cm ⁻¹	≈ 1100 cm ⁻¹
C-SO ₂ -C peregangan simetris	≈ 1150 cm ⁻¹	≈ 1150 cm ⁻¹
Peregangan COC	≈ 1250 cm ⁻¹	≈ 1250 cm ⁻¹
S = O peregangan	≈ 1300 cm ⁻¹	≈ 1300 cm ⁻¹
CH ₃ -C-CH ₃ deformasi simetris	≈ 1380 cm ⁻¹	≈ 1380 cm ⁻¹
tion		
C = C cincin aromatik yang meregangkan cm ⁻¹	≈ 1410-1450 cm ⁻¹	≈ 1410-1450
peregangan CN	Tidak	≈ 1550 cm ⁻¹

Cincin aromatik poliamida	Tidak	$\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$
C = O peregangan poliamida	Tidak	$\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$
C = O peregangan sisi asam OH		Tidak \approx
1720 cm^{-1}		
peregangan	$\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$

Atom dari unsur yang berbeda memiliki massa yang berbeda, dan dengan demikian pengetahuan tentang massa molekul dapat diterjemahkan menjadi pengetahuan tentang spesies kimia yang terlibat. Dalam teknik ini, penganalisis massa waktu terbang mengukur massa dengan merekam waktu terbang ion.

Analisis aktivasi neutron (Neutron activation analysis / NAA) adalah proses nuklir yang digunakan untuk menentukan konsentrasi unsur-unsur dalam sejumlah besar bahan. NAA memungkinkan pengambilan sampel elemen secara terpisah karena mengabaikan bentuk kimiawi sampel dan hanya berfokus pada nukleusnya. Metode ini didasarkan pada aktivasi neutron dan oleh karena itu membutuhkan sumber neutron.

Emisi sinar-X yang diinduksi proton (PIXE) digunakan untuk memberikan analisis simultan

yang tidak merusak untuk sekitar 72 elemen dari natrium hingga uranium pada tabel periodik untuk sampel padat, cair, dan film tipis, seperti filter aerosol. Teknik PIXE menawarkan keuntungan analisis tanpa perlu destruksi yang memakan waktu, sehingga meminimalkan potensi kesalahan yang dihasilkan dari preparasi sampel.

Teknik lain yang digunakan untuk karakterisasi permukaan dan afirmorfologi adalah spektroskopi elektron auger (AES), yang merupakan teknik yang digunakan secara khusus dalam studi permukaan dan, lebih umum, di bidang ilmu material. Teknik lainnya adalah menggunakan pemindaian mikroskop elektron (SEM) dan mikroskop elektron transmisi (TEM), keduanya dapat digabungkan dengan EDX dan / atau spektrometri kehilangan energi elektron (EELS). Metode untuk karakterisasi membran polimer material nano akan dibahas pada Bab 8.

KESIMPULAN

Tujuan umum dari karakterisasi membran polimer bahan nano adalah untuk menetapkan korelasi antara struktur, komposisi kimia, dan morfologi bahan yang diperoleh dengan sifat-sifatnya. Lebih dari satu teknik dapat digunakan untuk mengekstraksi informasi yang diinginkan tentang bahan yang disiapkan. Bab ini membahas aspek-aspek penting untuk dipertimbangkan tentang metode karakterisasi struktural dan jenis informasi dan resolusi yang dicapai oleh masing-masing teknik. Karakterisasi struktural dapat dilakukan dengan berbagai teknik spektroskopi, sedangkan karakterisasi properti tergantung pada kebutuhan individu karena adanya diversifikasi. Salah satu tantangan untuk karakterisasi dan teknik pengukuran yang ada adalah bahwa ukuran (diameter dan panjang) agak kecil, membuat penerapan teknik yang sudah mapan menjadi sulit, begitu pula manipulasi mereka. Ini membuatnya perlu untuk menggunakan teknik khusus untuk mengidentifikasi dan menganalisis struktur nano individu.

Metode baru dan alat analitik dapat dikembangkan untuk mengukur properti struktur nano individu. Salah satu rekomendasinya adalah mengevaluasi hamburan sinar-X sudut kecil dan XRD untuk karakterisasi kuantitatif struktur nano dan struktur kristal di beberapa komposit nano. Karakterisasi dan fabrikasi struktur nano pada permukaan harus diselidiki untuk memetakan variasi sifat material secara spasial dengan resolusi spasial nanometer. Salah satu rekomendasinya adalah mengevaluasi hamburan sinar-X sudut kecil dan XRD untuk karakterisasi kuantitatif struktur nano dan struktur kristal di beberapa komposit nano. Karakterisasi dan fabrikasi struktur nano pada permukaan harus diselidiki untuk memetakan variasi sifat material secara spasial dengan resolusi spasial nanometer. Salah satu rekomendasinya adalah mengevaluasi hamburan sinar-X sudut kecil dan XRD untuk karakterisasi kuantitatif struktur nano dan struktur kristal di beberapa komposit nano.

Karakterisasi dan fabrikasi struktur nano pada permukaan harus diselidiki untuk memetakan variasi secara spasial dalam properti bahan dengan resolusi spasial nanometer.

Daftar Pustaka

Aerts, P., VanHoof, E., Leysen, R., Vankelecom, I.F.J., Jacobs, P.A., 2000. Polysulfone aerosol composite membranes, part 1. The influence of the addition of aerosol on the formation process and membrane morphology. *J. Membr. Sci.* 176, 63.

Bell, S.E.J., 2007. Quantitative analysis of solid dosage formulations by Raman spectroscopy. In: Šašić, S. (Ed.), *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., 2000. Preparation and characterization of novel porous PVDFe ZrO₂ composite membranes. *Desalination* 14, 35.

Chen, X., Deng, H., 2012. Removal of humic acids from water by hybrid titanium-based electrocoagulation with ultrafiltration membrane processes. *Desalination* 300, 51–57.

Fathizadeh, M., Aroujalian, A., Raisi, A., 2011. Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *J. Membr. Sci.* 375, 88–95.

Greene, M.E., Kinser, C.R., Kramer, D.E., Pingree, L.S., Hersam, M.C., 2004. Application of scanning probe microscopy to the characterization and fabrication of hybrid nanomaterials. *Microsc. Res. Tech.* 64 (5–6), 415–434.

Hsu, C.C., Wu, N.L., 2005. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO₂ composite. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172, 269–274.

Jadav, G.L., Singh, P.S., 2009. Synthesis of novel silica polyamide nanocomposite membrane with enhanced properties. *J. Membr. Sci.* 328, 257.

Jones, C.D., Fidalgo, M., Wiesner, M.R., Barron, A.R., 2001. Alumina ultrafiltration membranes derived from carboxylate-alumoxane nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 193, 175.

Kwak, S.Y., Kim, S.H., Kim, S.S., 2001. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle selfassembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2388.

Kwon, Y.-N., Leckie, J.O., 2006. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance. *J. Membr. Sci.* 282, 456–464.

Lee, H.S., Im, S.J., Kim, J.H., Kim, H.J., Kim, J.P., Min, B.R., 2008. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles. *Desalination* 219, 48.

Li, J., Pan, Y., Xiang, C., Ge, Q., Guo, J., 2006. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process. *Ceram. Int.* 32, 587.

Li, Y.-S., Church, J.S., 2014. Raman spectroscopy in the analysis of food and pharmaceutical nanomaterials. *J. Food Drug Anal.* 22, 29–48.

Lin, D.J., Chang, C.L., Huang, F.M., Cheng, L.P., 2003. Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/water/DMF/PVDF system. *Polymer* 44, 413.

Mahadevan-Jansen, A., 2003. Raman spectroscopy: from benchtop to bedside. In: Vo-Dinh, T. (Ed.), *Biomedical Photonics Handbook*. CRC Press, Boca Raton, pp. 759–786.

Mishra, A.K., Chattopadhyay, D.K., Sreedhar, B., Raju, K.V.S.N., 2006. FT-IR and XPS studies of polyurethane urea-imide coatings. *Prog. Org. Coat.* 55, 231.

Panchula, M.L., Ying, J.Y., 1997. Mechanical synthesis of nanocrystalline α -Al₂O₃ seeds for enhanced transformation kinetics. *Nanostruct. Mater.* 9 (1–8), 161.

Paudel, A., Raijada, D., Rantanen, J., 2015. Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Adv. Drug Delivery Rev.* 89, 3–20.

Pyun, J., Matyjaszewski, K., 2001. Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/“living” radical polymerization. *Chem. Mater.* 13 (10), 3436–3448.

Saleh, T.A., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2011. Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate. *Appl. Catal., B, Environ.* 106, 46–53.

Saleh, T.A., Gupta, V.K., 2011. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced

degradation of rhodamine B. *J. Coll. Interf. Sci.* 362 (2), 337–344.

Shek, C.H., Lai, J.K.L., Gu, T.S., Lin, G.M., 1997. Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al₂O₃ powders. *Nanostruct. Mater.* 8 (5), 605.

Shin, H.J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.M., Park, H.K., Jung, I.S., Jin, M.H., Jeong, H.K., Kim, J.M., Choi, J.Y., Lee, Y.H., 2009. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv. Funct. Mater.* 19, 1987.

Singh, P.S., Joshi, S.V., Trivedi, J.J., Devmurari, C.V., Prakash Rao, A., Ghosh, P.K., 2006. Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions. *J. Membr. Sci.* 278, 19.

Skrovanek, D.J., Howe, S.E., Painter, P.C., Coleman, M.M., 1985. Hydrogen bonding in polymers infrared temperature studies of an amorphous polyamide. *Macromolecules* 18, 1676.

Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45, 1558.

Stobinski, L., Lesiak, B., Kover, L., Toth, J., Biniak, S., Trykowski, G., Judek, J., 2010. Multiwall carbon nanotubes

purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *J. Alloys Compd.* 501, 77.

Varma, H.K., Mani, T.V., Damodran, A.D., 1994. Characteristics of alumina powders prepared by spray-drying of boehmite sol. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (6), 1597.

Veith, M., Mathur, S., Shen, H., Lecerf, N., Hüfner, S., Jilavi, M.H., 2001. Single-step preparation of oxide-oxide nanocomposites: chemical vapor synthesis of $\text{LnAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ln= Pr, Nd) thin films. *Chem. Mater.* 13 (11), 4041–4052.

Veith, M., Veith, M., Mathur, S., Lecerf, N., Bartz, K., Heintz, M., Huch, V., 2000. Synthesis of a $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic-ceramic composite by single-source precursor CVD. *Chem. Mater.* 12 (2), 271–274.

Wang, X., Li, X., Shih, K., 2011. In situ embedment and growth of anhydrous and hydrated aluminum oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes. *J. Membr. Sci.* 368, 134.

Wu, S., Zheng, G., Lian, H., Xing, J., Shen, L., 1996. Chlorination and oxidation of aromatic polyamides. I. Synthesis and characterization of some aromatic polyamides. *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 415–420.

Xiong, L., He, T., 2006. Synthesis and characterization of ultrafine tungsten and tungsten oxide nanoparticles by a reverse microemulsion-mediated method. *Chem. Mater.* 18, 2211.

Yan, L., Li, Y.S., Xiang, C.B., 2005. Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultra-filtration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research. *Polymer* 46, 7701.

Yang, W.B., Cicek, N., Ilg, J., 2006. State-of-the-art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in North America. *J. Membr. Sci.* 270, 201.

Zaccone, C., Miano, T.M., Shotyk, W., 2007. Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. *Org. Geochem.* 38, 151.

Zhang, H.B., Lin, G.D., Zhou, Z.H., Dong, X., Chen, T., 2002. Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system. *Carbon* 40, 2429.

Zhou, Y., Cheng, X., Du, D., Yang, J., Zhao, N., Ma, S., Zhong, T., Lin, Y., 2014. Graphene-silver nanohybrids for ultrasensitive surface enhanced Raman spectroscopy: size dependence of silver nanoparticles. *J. Mater. Chem., C* 2, 6850–6858. doi: 10.1039/C4TC00658E.

Zhu, X., Xu, T., Lin, Q., Duan, Y., 2013. Technical development of Raman spectroscopy: from instrumental to advanced combined technologies. *Appl. Spectrosc. Rev.* 49, 64–82.

BAB 3

SINTESIS TEKANAN TERINTEGRASI DARI MEMBRAN OSMOSIS BAHAN NANO UNTUK PEMBANGKITAN ENERGI

3.1 Pengantar

Meskipun *Reverse Osmosis* (RO) air laut telah banyak digunakan untuk menghasilkan air minum di banyak negara, hal itu membutuhkan input energi yang tinggi. Selain itu, pembuangan air garam dari pabrik desalinasi dapat menyebabkan efek berbahaya bagi lingkungan. Untuk mengatasi situasi ini, integrasi *Pressure Retarded Osmosis* (PRO) dan RO air laut dapat memberikan pendekatan hijau dengan menghasilkan energi dan air bersih dengan biaya lebih rendah dengan pengurangan emisi CO₂. Sejumlah besar energi terbarukan dapat berpotensi dihasilkan ketika air dengan salinitas berbeda dicampur bersama. Diperkirakan potensi produksi energi global PRO berada di urutan 2000TWh/tahun, sedangkan perkiraan produksi energi global dari semua sumber terbarukan

mendekati 10.000TWh/tahun (Achilli et al., 2009; Achilli dan Childress, 2010; Cheng dkk., 2017; Han et al., 2014; Helper dkk., 2014; Spiegler dan El-Sayed, 2001).

Ada metode penting lainnya untuk memanen energi dari perbedaan salinitas, seperti elektrodialisis terbalik, kapasitor lapis ganda listrik, dan pseudokapasitor Faradaic. Selain itu, di alam beberapa organisme dapat mengubah energi salinitas menjadi bioelektrik. Misalnya, belut listrik memiliki kemampuan untuk menghasilkan kejutan listrik yang cukup besar dengan saluran ion yang sangat selektif dan pompa pada membran selnya. Demikian pula, elektrodialisis terbalik adalah teknologi berkelanjutan tanpa polusi yang dapat mengubah energi bebas yang dihasilkan dengan mencampurkan dua larutan berair menjadi tenaga listrik secara langsung tanpa peralatan lain. Ekstraksi energi kapasitif adalah metode baru berdasarkan teknologi kapasitor lapisan ganda elektrokimia. Sebuah pseudocapacitor didasarkan pada penyimpanan muatan yang dibawa oleh proses transfer muatan Faradaic dari elektroda kapasitor. Ini memiliki kepadatan energi yang lebih tinggi dan struktur yang lebih sederhana

dibandingkan dengan kapasitor lapis ganda listrik. Di antara teknologi yang disebutkan di atas, sistem berbasis membran adalah teknologi yang paling cocok untuk aplikasi skala besar (Jia et al., 2014; Yip dan Elimelekh, 2014).

Energi gradien tekanan osmotik yang dilepaskan dari percampuran aliran air dengan salinitas yang berbeda merupakan sumber energi alternatif terbarukan. Menggunakan membran semipermeabel yang mengontrol proses pencampuran, energi gradien tekanan osmotik dapat dikonversi dalam bentuk daya listrik melalui PRO tanpa menyebabkan dampak lingkungan yang tidak diinginkan. Teknik ini menggunakan membran semipermeabel untuk memisahkan larutan atau pelarut yang kurang pekat (misalnya, air tawar) dari larutan yang lebih pekat dan bertekanan (misalnya, air laut), memungkinkan pelarut mengalir ke sisi larutan pekat; daya kemudian diperoleh dengan menurunkan tekanan sebagian dari air laut yang diencerkan melalui hidroturbin.

Kurangnya membran yang efektif dengan struktur dan kinerja yang diinginkan, bagaimanapun, menghambat pengembangan lebih lanjut dari teknologi PRO. Terutama, membran polimer lembaran datar dan serat berongga baru dengan struktur yang diinginkan, ketahanan mekanis, dan karakteristik permeasi telah dikembangkan untuk aplikasi PRO. Untuk meningkatkan efisiensi sistem pemanenan energi ini, kinerja membran harus dioptimalkan. Membran semipermeabel harus memiliki fluks transpor air yang baik, sifat mekanik yang baik, dan selektivitas ion yang diinginkan. Karena air laut dan air sungai alami telah digunakan untuk memanen energi, membran juga harus tahan terhadap pengotoran (Cheng dkk., 2017; Han et al., 2013, 2014; Han dan Chung, 2014; Jia et al., 2014; Klaysom et al., 2013; Straub et al., 2014; Thorsen dan Holt, 2009).

Dengan perbaikan membran, teknik ini akan menghasilkan energi entropik yang dihasilkan dengan cara yang jauh lebih efisien. Daya salinitas air adalah sumber daya yang sepenuhnya ramah lingkungan. Dengan peningkatan efisiensi, daya salinitas air dapat menjadi sumber energi yang

menjanjikan (Cheng dkk., 2017; Han et al., 2014; Jia et al., 2014).

Dengan kemajuan terbaru dalam ilmu material, perspektif baru telah dipertimbangkan untuk generasi baru sintesis membran yang akan digunakan dalam proses dan aplikasi PRO. Fokus utama dari bab ini adalah pada ilmu material dan rekayasa membran dari sintesis dan perancangan membran PRO yang digabungkan dengan material nano untuk pembangkit energi.

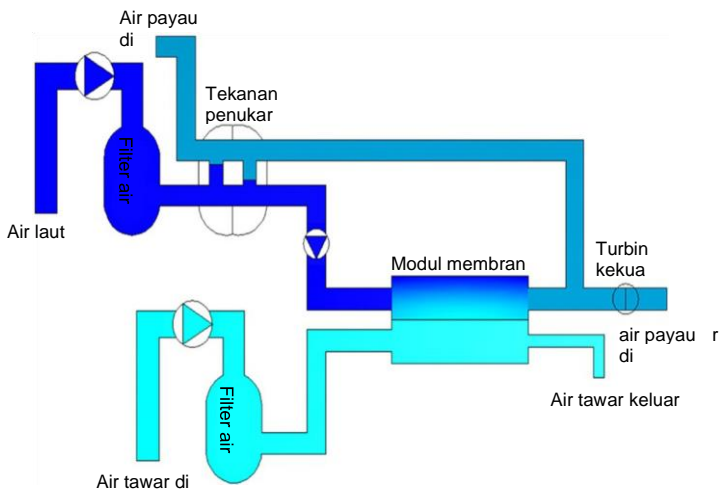
3.2 Tekanan Terlambat Osmosis

PRO adalah teknologi menjanjikan yang dapat memanen energi osmotik terbaru dari gradien salinitas. Perbedaan tekanan osmosis antara air sungai dan air laut adalah sekitar 23atm dalam kondisi biasa. Memanfaatkan perangkat tertentu, energi salinitas skala besar dapat dikonversi menjadi energi mekanik atau listrik secara langsung. PRO adalah proses yang dapat mengekstraksi energi gradien salinitas dengan menggunakan membran semipermeabel yang memungkinkan pengangkutan air dari larutan konsentrasi rendah, seperti sungai, payau, dan air

limbah, ke larutan draw konsentrasi tinggi, seperti air laut dan air garam. air. Perpindahan air dari larutan berkonsentrasi rendah ke larutan berkonsentrasi tinggi dapat meningkatkan energi statis dari sisi konsentrasi tinggi, yang dapat dimanfaatkan untuk menggerakkan turbin.

Proses osmosis terbelakang tekanan untuk pembangkit energi. Secara teoritis, energi maksimum yang dapat diekstraksi selama pencampuran ireversibel dari aliran encer dengan larutan salin adalah substansial, mulai dari 0,75 hingga 14,1kWh/m³ tergantung pada aliran konsentrasi rendah (Achilli dan Childress, 2010; Cheng dkk., 2017; Elimelekh dan Phillip, 2011; Helper dkk., 2014; Jia et al., 2014; Lee et al., 1981; Sarp et al., 2016; Valladares Linares dkk., 2014; Zhang dkk., 2016). Gambar 3.1 menunjukkan proses PRO yang khas. Air tawar dan air laut yang disaring dipompa ke modul membran semipermeabel. Dalam modul, air tawar melewati membran semipermeabel ke dalam air laut bertekanan. Kemudian larutan pencampur dibagi menjadi dua aliran; satu ditekan oleh turbin tenaga air untuk menghasilkan tenaga dan yang lainnya melewati penukar tekanan untuk memberi tekanan

pada air laut yang masuk. Efisiensi energi dari penukar tekanan dan membran sangat penting untuk biaya energi dari energi terbarukan ini. Pembangkit listrik PRO menghasilkan sekitar 1MW dari setiap meter kubik per detik air tawar yang melewati membran ketika membran hemat energi dan penukar tekanan digunakan dalam sistem (Jia et al., 2014; Valladares Linares dkk., 2014).



GAMBAR 3.1 Menunjukkan Proses PRO Yang Khas.

Tata letak proses yang disederhanakan untuk pembangkit listrik osmotik tipikal. Energi yang diekstraksi oleh PRO selalu dibatasi oleh sifat-sifat membran. Hambatan utama yang mencegah meluasnya penggunaan PRO adalah kurangnya membran yang efektif, yang merupakan inti dari sistem tenaga osmotik. Membran PRO yang diinginkan harus memiliki fluks air yang sangat tinggi dan kekuatan mekanik yang cukup untuk menahan tekanan operasi dan memberikan output daya yang berkelanjutan. Mereka juga harus memiliki fluks garam balik yang rendah untuk mempertahankan gaya penggerak osmotik yang efektif melintasi membran, dan kecenderungan pengotoran yang rendah untuk mempertahankan operasi PRO menggunakan aliran umpan yang berbeda. Efisiensi PRO dipengaruhi oleh sifat permeabel membran. Penting untuk dicatat bahwa membran tidak sepenuhnya permeabel terhadap zat terlarut. Energi akan hilang oleh migrasi ireversibel garam ke air tawar, kerugian yang dapat dinyatakan sebagai pengurangan tekanan osmotik efektif. Selain itu, membran tidak mampu memungkinkan aliran yang memadai. Lapisan pendukung membran yang besar menyebabkan

polarisasi konsentrasi yang parah, yang secara signifikan mengurangi fluks dan kerapatan daya (Bui dan McCutcheon, 2014; Huang dkk., 2016; Jia et al., 2014; Yip dkk., 2010; Yip dan Elimelekh, 2012).

3.3 Polarisasi Konsentrasi

Polarisasi konsentrasi merupakan parameter penting yang mempengaruhi efisiensi PRO. Ini adalah akumulasi atau penipisan zat terlarut di dekat permukaan membran. Sebagai hasil dari air yang melintasi membran, zat terlarut terkonsentrasi pada sisi umpan dari permukaan membran dan diencerkan pada sisi permeat dari permukaan membran. Dalam aplikasi PRO, lapisan padat membran menghadap ke larutan penarikan, dan lapisan penopang berpori menghadap ke larutan umpan (Achilli et al., 2009; Helper dkk., 2014; Hoover dkk., 2013; Kim et al., 2015b).

Sangat penting untuk memilih membran untuk PRO yang tipis dan tidak memiliki lapisan pendukung kain untuk memungkinkan fluks air yang lebih tinggi. Dalam konteks ini, membran FO, karena lapisan pendukungnya yang lebih tipis,

secara signifikan kurang rentan terhadap polarisasi konsentrasi dan dengan demikian lebih sering digunakan dalam studi PRO (Helper dkk., 2014; McCutcheon dan Elimelech, 2004, 2006).

3.4 Model Deskripsi Proses

Untuk memfasilitasi proses kerja PRO, membran harus dikonfigurasi dalam modul, seperti yang terlihat pada proses RO, baik dalam bentuk spiral, serat berongga, atau bentuk lainnya, seperti konfigurasi pelat dan rangka. Modul PRO penting terdiri dari aliran dua fase air di sepanjang kedua permukaan membran yang berlawanan, menciptakan aliran silang. Hal ini berbeda dengan RO, dimana terdapat crossflow seluruh modul pada sisi membran air asin saja. Bagian dari membran dalam operasi PRO digambarkan (Elimelech dan Phillip, 2011; McCutcheon dan Elimelech, 2007; Thorsen dan Holt, 2009).

3.5 Membran Untuk Tekanan Retarded Osmosis

Membran merupakan inti dari proses pencampuran terkontrol, sehingga sifat membran dan desain modul dan tumpukan diharapkan memiliki pengaruh yang kuat terhadap kinerja (Yip dkk., 2011; Yip dan Elimelekh, 2014). Parameter dasar yang mencirikan membran adalah permeabilitas air (A), permeabilitas garam (B) dan parameter struktural membran (S) (Dia dkk., 2016; Thorsen dan Holt, 2009). Sebagian besar membran penolak garam (seperti RO) modern terdiri dari film padat yang sangat tipis (100nm) di atas struktur berpori, yang menawarkan dukungan mekanis. Struktur asimetris ini, terutama pendukung berpori, menghasilkan resistensi tambahan terhadap perpindahan massa, yang disebut polarisasi konsentrasi internal (ICP).

ICP disebabkan oleh dua mekanisme: yang pertama adalah penolakan dan akumulasi garam berikutnya yang ada dalam aliran encer;

mekanisme kedua adalah difusi garam difusi melalui membran didorong oleh gradien konsentrasi dari sisi pekat ke sisi encer. Terjadinya ICP menghasilkan pengurangan kekuatan pendorong yang tersedia untuk osmosis dan dapat dianggap sebagai sumber inefisiensi buatan dalam konversi energi PRO karena konstruksi membran RO modern. Pengembangan membran PRO spesifik sekarang menjadi kebutuhan untuk mengatasi keterbatasan proses. Karakteristik membran terbaik untuk PRO harus sebagai berikut (Chou dkk., 2012, 2013; Fu et al., 2014; Ramon dkk., 2011; Sun dan Chung, 2013; Wan dkk., 2017):

- (a) Kepadatan tinggi dari lapisan aktif untuk penolakan zat terlarut tinggi; membran tipis dengan porositas minimum dari lapisan pendukung untuk ICP rendah dan, oleh karena itu, fluks air yang lebih tinggi.
- (b) Hidrofobitas untuk meningkatkan fluks dan mengurangi pengotoran membran.
- (c) Kekuatan mekanik tinggi untuk mempertahankan tekanan hidrolis.

3.6 Peran Nanomaterial Pada Membran Tfc/Tfn

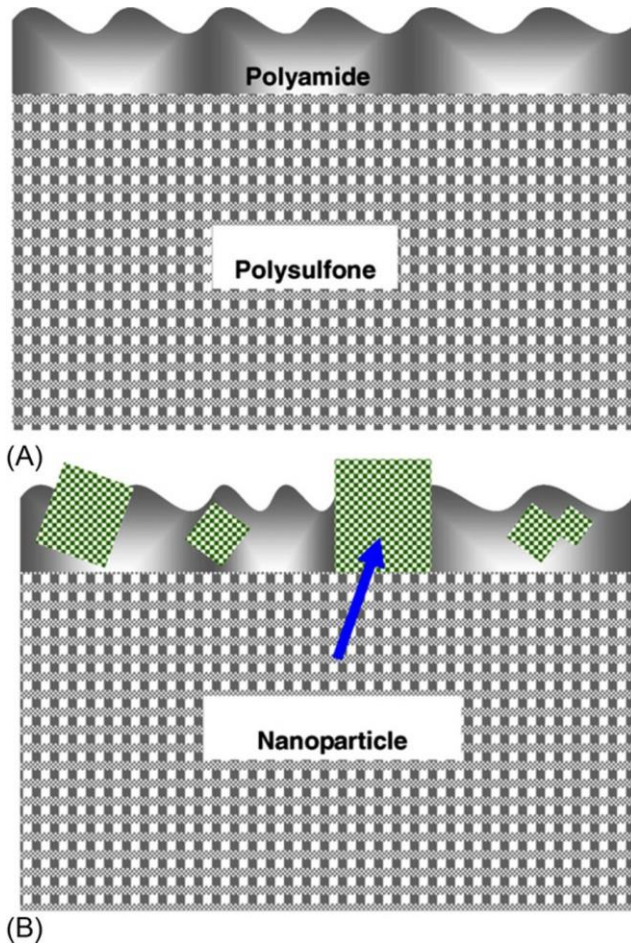
Perkembangan PRO telah terhambat selama bertahun-tahun oleh kurangnya membran yang mampu memungkinkan aliran yang memadai. Kinerja membran komersial yang ada (membran asimetris selulosa triasetat (CTA)) umumnya dibatasi oleh permeabilitas air yang relatif rendah dan tingkat penolakan garam (Ma et al., 2012). Sangat penting untuk mengatur pH umpan dan larutan penarikan dalam kisaran 4-6 dan suhu operasi tidak boleh di atas 35 ° C untuk melestarikan membran (Niksefat et al., 2014). Sejumlah strategi fabrikasi telah dikembangkan untuk meningkatkan permeabilitas membran rata-rata sambil mempertahankan penolakan garam tinggi.

Sampai saat ini, meskipun beberapa membran asimetris menunjukkan kinerja tinggi, membran komposit film tipis (TFC) telah mendominasi pasar RO komersial karena biaya fabrikasi yang lebih rendah dan stabilitas yang lebih tinggi, terlepas dari kualitas dan komposisi umpan. Dumeet et al., 2013). Pengarahan NANO Observatorium, yang berlangsung pada Juni 2011,

berfokus pada isu tematik membran nanoenhanced (NEM) untuk pengolahan air yang lebih baik. Perbedaan antara NEM dan membran berstruktur nano (NSM) dicatat sebagai berikut: "Ada perbedaan yang jelas antara NEM di mana membran difungsikan dengan nanopartikel atau nanotube diskrit dan NSM di mana istilah 'nano' hanya mengacu pada struktur internal (pori-pori) dari membran." Gambar 3.2 menggambarkan struktur NEM (juga dikenal sebagai membran TFN) dan membran TFC yang khas.

Selama dekade terakhir, nanoteknologi telah berubah dengan cepat dari tujuan akademis menjadi kenyataan komersial; sudah konsep nanoteknologi telah menyebabkan membran pengolahan air baru yang telah melampaui tingkat kinerja canggih dan telah memungkinkan fungsionalitas baru, seperti permeabilitas tinggi, reaktivitas katalitik, dan resistensi pengotoran (Buonomenna, 2013). Berbagai nanomaterial, seperti zeolit, perak, titanium dioksida (TiO_2), silikon dioksida (SiO_2), dan nanotube karbon berdinding banyak (MWCNT) telah diselidiki karena fungsinya yang unik (misalnya, hidrofilitas, fungsionalitas antimikroba, dan sifat

mekanik). Informasi lebih lanjut tentang pengembangan dan kinerja membran TFC dan TFN diberikan di bagian selanjutnya.



GAMBAR 3.2 Ilustrasi konseptual dari (A) TFC dan (B) struktur membran TFN.

3.7 Membran Tfc/Tfn Untuk Pembangkit Energi

3.7.1 Membran TFC Khas

Sebelum membran PRO khusus, membran RO digunakan untuk evaluasi PRO. Membran dapat menahan tekanan hidraulik tinggi 91,2bar tetapi menunjukkan rapat daya puncak yang relatif rendah $<1,74W/m^2$ (Han et al., 2014; Loeb, 1976). Masalah utama dengan menggunakan membran tersebut adalah ICP. Membran RO memiliki "kulit" penolak garam yang sangat tipis di satu sisi membran. Sisa membran adalah matriks berpori halus yang berfungsi sebagai penopang kulit. Garam akan terakumulasi dalam substrat berpori membran, menyebabkan ICP dan mengurangi permeabilitas air (Gerstandt et al., 2008; Lee et al., 1981).

Sejak awal 2010, membran TFC lembaran datar, sebagian besar terdiri dari dua lapisan (lapisan aktif PA dan lapisan pendukung yang sangat berpori), telah dikembangkan secara aktif karena keunggulannya pada kinerja PRO. Dibandingkan dengan membran CTA, membran TFC memiliki tingkat retensi garam yang relatif

lebih tinggi karena lapisan selektif PA film tipisnya, sementara juga memiliki fenomena ICP yang lebih rendah, yang mengarah pada fluks air yang lebih tinggi karena porositas yang lebih tinggi pada lapisan pendukung (Kim et al., 2015a). Membran TFC meningkatkan kinerja PRO dengan mencapai kepadatan daya yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran CTA. Yip dkk. (2011) membran TFC yang disiapkan dengan lapisan aktif poliamida yang terbentuk di atas substrat mikropori polisulfon (PSf) untuk pembangkit listrik berkelanjutan dari gradien salinitas.

Lapisan pendukung PSf yang sangat berpori meminimalkan ICP dan memungkinkan sifat transpor lapisan aktif untuk disesuaikan guna meningkatkan kinerja PRO. Air laut sintetik digunakan sebagai draw solution dan air sungai digunakan sebagai feed solution. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ketika membran TFC diberi perlakuan awal dengan larutan NaOCl diikuti dengan larutan NaOH, rapat daya puncak maksimum $10\text{W}/\text{m}^2$ dapat dicapai ketika air sungai dan air laut digunakan sebagai larutan umpan dan larutan penarik. Paparan lapisan aktif PA terhadap klorin (oleh NaOCl) mengubah

struktur dan morfologinya, menghasilkan peningkatan permeabilitas air dan penurunan selektivitas membran. Chou dkk. (2012) di sisi lain meneliti potensi membran serat berongga untuk pembangkit listrik.

Para peneliti membuat membran PRO dengan interfacial polymerizing phenylenediamine (MPD) dan trimesoyl chloride (TMC) pada permukaan penyangga serat berongga polietersulfon (PES). Kepadatan daya $10,6\text{W}/\text{m}^2$ diperoleh menggunakan membran ini ketika diuji menggunakan air garam air limbah (40mM NaCl) sebagai larutan umpan dan air garam laut ($1,0\text{M NaCl}$) sebagai larutan penarikan. Ingol dkk. (2014) memodifikasi permukaan membran TFC menggunakan polidopamin (PDA).

Membran TFC berlapis PDA dilaporkan menghasilkan kerapatan daya $3,9\text{W}/\text{m}^2$ saat diuji pada 8bar. Percobaan ini dilakukan dengan menggunakan larutan NaCl $0,6\text{M}$ sebagai larutan draw dan air deionisasi sebagai larutan umpan.

3.7.2 Membran TFN Digabungkan Dengan Nanomaterials

Membran TFN adalah jenis baru dari membran komposit yang dibuat melalui proses polimerisasi antarmuka. Untuk membran TFN, bahan nano digabungkan dalam lapisan padat poliamida atau di dalam lapisan pendukung membran dengan tujuan meningkatkan karakteristik pemisahan membran. Dalam beberapa tahun terakhir, pembuatan membran TFN khusus untuk proses PRO telah secara aktif dilakukan di seluruh dunia. Keuntungan besar dari membran semacam itu adalah bahwa lapisan selektif poliamida dan dukungan berporinya dapat dioptimalkan secara independen untuk mencapai kinerja pemisahan yang diinginkan (Jeong dkk., 2007).

Lapisan poliamida yang mengandung zeolit berhasil dibuat dengan Ma dkk. (2012) pada permukaan substrat PSf dan digunakan dalam proses PRO. Dengan penambahan zeolit 0,1w/v% saja, membran TFN yang dihasilkan menunjukkan fluks air sebesar 30,7L/m²/jam ketika diuji

menggunakan larutan NaCl 10mM sebagai larutan umpan dan NaCl 1M sebagai larutan penarik. Sebagai perbandingan, membran TFC tanpa penggabungan zeolit hanya menunjukkan fluks air sebesar 21,5L/m²/jam pada kondisi pengujian yang sama. Peningkatan yang signifikan dalam fluks air dari membran TFN juga menunjukkan kepadatan daya yang lebih tinggi yang dapat dihasilkan.

Dalam karya lain dari Ma dkk. (2013), pengaruh konsentrasi larutan imbang (0,5, 1, dan 2M NaCl) pada kinerja membran TFN yang digabungkan dengan zeolit untuk proses PRO diselidiki. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi larutan imbang yang lebih besar menyebabkan peningkatan fluks air karena perbedaan tekanan osmotik yang lebih besar. Ketika diuji menggunakan larutan NaCl 2M sebagai larutan penarik dan air DI sebagai larutan umpan, membran TFN yang dihasilkan menunjukkan fluks air sekitar 2,5 kali lebih tinggi daripada membran TFC kontrol, yaitu 86L/m²/jam.

Membran TFN yang digabungkan dengan zeolit juga disiapkan dan dipelajari dalam karya Salehi dkk. (2018) untuk aplikasi PRO. Pengaruh zeolit berstruktur nano (klinoptilolit) terhadap karakteristik substrat PES dan membran TFN dipelajari. Temuan menunjukkan bahwa membran TFN yang terbuat dari substrat nanokomposit yang dioptimalkan (0,4wt%) dapat meningkatkan sekitar 50% fluks membran kontrol (tanpa zeolit) ketika diuji dalam mode PRO (10mM NaCl sebagai larutan umpan dan 2M NaCl sebagai draw larutan), menghasilkan fluks air sebesar 33.1L/m²/jam.

Amin dkk. (2013) membuat membran TFN yang digabungkan dengan tabung nano karbon berdinding ganda yang difungsikan amina (F-MWCNTs) untuk proses PRO yang menggunakan larutan umpan yang mengandung 10mM NaCl dan menarik larutan yang mengandung 2M NaCl. Dengan adanya F-MWCNTs, membran TFN yang dihasilkan menunjukkan fluks air yang jauh lebih tinggi (95L/m²/jam) dibandingkan dengan membran TFC kontrol (37L/m²/jam). Ini mengungkapkan peran positif nanomaterial dalam meningkatkan karakteristik membran TFN untuk pembangkit listrik.

Niksefat dkk. (2014) mengembangkan jenis baru membran TFN dengan memasukkan SiO₂ ke dalam lapisan aktif poliamida. Kinerja membran yang dihasilkan diukur menggunakan larutan NaCl 10mM sebagai larutan umpan dan larutan NaCl 2M sebagai larutan penarikan dalam mode PRO. Fluks air membran TFN meningkat dari 15,5 menjadi 36,5L/m²/jam karena konsentrasi SiO₂ meningkat dari 0 menjadi 0,1% (b/v). Sementara itu, membran TFC kontrol hanya menunjukkan sekitar 15L/m²/jam dalam kondisi pengujian yang sama.

Emadzadeh dkk. (2014) memodifikasi substrat PSf membran TFN dengan memasukkan jumlah nanopartikel TiO₂ yang berbeda ke dalam matriks substrat. Jumlah TiO₂ bervariasi dari 0 sampai 1wt% dan pengaruhnya pada membran TFN dipelajari dalam mode PRO menggunakan larutan NaCl 10mM dan NaCl 2M sebagai larutan umpan dan larutan penarikan. Membran dengan kinerja terbaik, digabungkan dengan 0,5% TiO₂, dilaporkan memiliki fluks air 56,27L/m²/jam, sekitar 87% lebih tinggi dibandingkan dengan membran TFC kontrol.

Ghanbari dkk. (2015a,b) memodifikasi membran TFN menggunakan TiO₂/halloysite nanotube (HNT) untuk aplikasi FO dan PRO. Dalam mode PRO, yang menggunakan 10mM NaCl sebagai larutan umpan dan 2M NaCl sebagai larutan tarik, fluks air membran TFN yang digabungkan dengan 0,05w/v% TiO₂/HNTs tercatat sebesar 40,8L/m²/jam, yang jauh lebih tinggi dari membran TFC kontrol (24L/m²/h).Ghanbari dkk. (2015a)juga menyiapkan membran TFN yang hanya berisi HNT dan menyelidiki kinerjanya dalam mode PRO. Namun, fluks air pada membran TFN (33.6L/m²/h) lebih rendah dibandingkan dengan membran TFN yang digabungkan dengan TiO₂/HNTs.

Dalam karya lain, Emadzadeh dkk. (2016) menyiapkan TiO₂ nanoporous anatase berbentuk spindel sebelum menggunakannya sebagai nanofiller untuk membuat membran TFN. Serupa dengan pekerjaan lain yang relevan, fluks air yang lebih tinggi dicapai oleh membran TFN (34,4L/m²/jam) dibandingkan dengan membran TFC kontrol (22,1L/m²/jam). Kinerja PRO ditentukan pada kondisi yang sama, yang

menggunakan 10mM NaCl sebagai larutan umpan dan 0,5M NaCl sebagai larutan penarikan.

Menggunakan nanomaterial sebagai pengisi, Putra dkk. (2016) menyiapkan jenis baru membran TFN di mana substrat digabungkan dengan CNT. CNT pertama kali difungsikan dengan metode oksidasi sebelum ditambahkan ke dalam larutan polimer untuk membentuk lapisan pendukung campuran CNT. Metode polimerisasi antarmuka diterapkan untuk membentuk lapisan aktif poliamida untuk mengembangkan membran TFN. Gambar 3.3 menggambarkan struktur substrat yang digabungkan dengan dan tanpa CNT. Seperti dapat dilihat, keberadaan CNT membantu meningkatkan laju transportasi air. Sehubungan dengan densitas daya puncak, membran TFN yang disiapkan masing-masing dapat mencapai 1,0W/m² pada 6bar menggunakan larutan NaCl 0,5M dan air deionisasi sebagai larutan penarikan dan umpan.

Zhao dkk. (2017) titik kuantum karbon amobil ke lapisan PDA dari membran PRO untuk meningkatkan tidak hanya kemampuan daya tetapi juga ketahanan antifouling. Operasi PRO pada 15bar mengkonfirmasi bahwa membran karbon

kuantum yang dimodifikasi menunjukkan kepadatan daya yang jauh lebih tinggi (11,0 vs 8,8W/m²) dan pemulihan air setelah pencucian balik (94% vs 89%) daripada membran yang tidak dimodifikasi.

Shokrgozar Eslah dkk. (2018) menyiapkan membran TFN graphene oxide (GO) untuk desalinasi air. Dalam karya ini, GO dengan konsentrasi yang berbeda ditanamkan ke dalam lapisan poliamida dan dampaknya terhadap kinerja membran dipelajari. Fluks air dari membran TFC kontrol meningkat secara signifikan dari 18,3 menjadi 34,7L/m²/jam setelah penambahan 0,1wt% GO ke dalam lapisan poliamida.

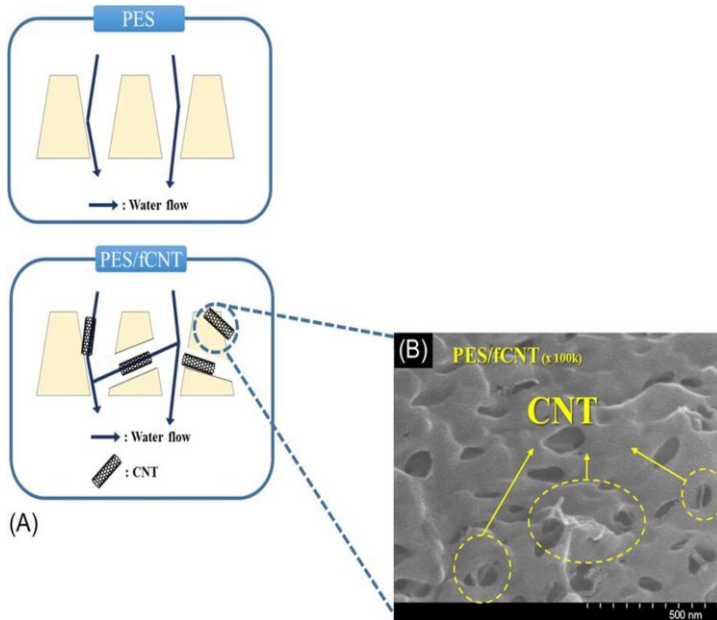
3.7.3 Membran TFN Terbuat Dari Nanofiber

Aplikasi membran dunia nyata, terutama yang melibatkan air alami dan air limbah, akan membutuhkan membran untuk menahan tekanan yang signifikan. Oleh karena itu, perubahan struktural pada lapisan pendukung, yang diperlukan dalam meminimalkan ICP, tidak boleh membahayakan kemampuan kritisnya untuk menahan tekanan mekanis dan selanjutnya

menyediakan permukaan yang sesuai untuk polimerisasi antarmuka lapisan aktif yang kuat dan selektif (Hoover dkk., 2013).

Tian dkk. (2015) membuat membran TFN PRO baru yang terdiri dari struktur berjenjang dari dukungan serat nano polieterimida yang diperkuat oleh CNT yang difungsikan dan lapisan kulit atas selektif poliamida ultra tipis. Hasilnya menunjukkan bahwa membran yang dioptimalkan dapat menahan tekanan transmembran hingga 24bar dan menghasilkan kerapatan daya puncak setinggi 17,3W/m² pada 16,9bar menggunakan 1,0M NaCl sebagai larutan penarik dan air DI sebagai larutan umpan.

Membran PRO yang mengandung SiO₂ nanofiber komposit film tipis (TNC) disiapkan oleh:Lagu dkk. (2013)dengan tujuan meningkatkan densitas daya membran. Nanofiber poliakrilonitril yang digabungkan dengan SiO₂ disiapkan diikuti oleh pembentukan lapisan selektif poliamida melalui teknik polimerisasi antarmuka.



GAMBAR 3.3 (A) Ilustrasi struktur membran yang digabungkan dengan dan tanpa CNT; dan (B) citra SEM dari permukaan membran yang mengandung CNT.

Membran TNC yang dihasilkan selanjutnya diproses lebih lanjut sebelum digunakan untuk proses PRO. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran TNC PRO mampu mencapai kerapatan daya $15,2\text{W}/\text{m}^2$ menggunakan air payau sintesis (80mM NaCl) sebagai feed solution dan seawater brine ($1,06\text{M NaCl}$) sebagai draw solution. Kedua

larutan ini masing-masing memiliki tekanan osmotik 3,92 dan 51,8bar.

Saat ini, hanya sejumlah penelitian yang meneliti potensi nanofiber sebagai lapisan pendukung untuk membran TFN untuk aplikasi PRO. Namun, karakteristik unik dari membran nanofiber, seperti porositas besar dan fluks air yang lebih besar dibandingkan dengan membran asimetris khas yang dibuat dari metode inversi fase, akan menciptakan lebih banyak peluang untuk meningkatkan kinerja membran TFN yang ada untuk pembangkit listrik.

Kesimpulan

PRO adalah salah satu sumber energi laut terbaru yang paling menjanjikan, dan membran adalah inti dari proses ini. Untuk meningkatkan kinerja proses PRO, berbagai membran komposit yang digabungkan dengan bahan nano telah dikembangkan oleh para ilmuwan membran. Bab ini menunjukkan bahwa kinerja membran PRO dapat ditingkatkan dengan memasukkan bahan nano baik ke dalam lapisan pendukung membran atau lapisan selektif atas poliamidanya.

Banyak penelitian telah berhasil menunjukkan peningkatan kinerja membran TFN yang digabungkan dengan bahan nano untuk operasi PRO, dibandingkan dengan membran TFC kontrol, dalam hal fluks air dan kerapatan daya. Tergantung pada kondisi pengujian (misalnya, tekanan operasi dan sifat larutan penarikan dan umpan), kerapatan daya yang dapat dihasilkan oleh membran TFN yang digabungkan dengan bahan nano yang ada berada dalam kisaran 1,0–24.3W/m².

Untuk lebih meningkatkan kinerja membran TFN untuk aplikasi PRO, penelitian lebih lanjut

diperlukan untuk mengoptimalkan karakteristik intrinsik membran dengan mengembangkan metode baru untuk memasukkan nanomaterial ke dalam morfologi membran tanpa mempengaruhi integritas struktural.

Daftar Pustaka

Achilli, A., Childress, A.E., 2010. Pressure retarded osmosis: from the vision of Sidney Loeb to the first prototype installation – review. *Desalination* 261, 205–211.

Achilli, A., Cath, T.Y., Childress, A.E., 2009. Power generation with pressure retarded osmosis: an experimental and theoretical investigation. *J. Membr. Sci.* 343, 42–52.

Amini, M., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., 2013. Synthesis of novel thin film nanocomposite (TFN) forward osmosis membranes using functionalized multi-walled carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.* 435, 233–241.

Bui, N.N., McCutcheon, J.R., 2014. Nanofiber supported thin-film composite membrane for pressure-retarded osmosis. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4129–4136.

Buonomenna, M.G., 2013. Nano-enhanced reverse osmosis membranes. *Desalination* 314, 73–88.

Cheng, Z.L., Li, X., Feng, Y., Wan, C.F., Chung, T.S., 2017. Tuning water content in polymer dopes to boost the performance of outer-selective thin-film composite (TFC) hollow fiber membranes for osmotic power generation. *J. Membr. Sci.* 524, 97–107.

Chou, S., Wang, R., Shi, L., She, Q., Tang, C., Fane, A.G., 2012. Thin-film composite hollow fiber membranes for pressure retarded osmosis (PRO) process with high power density. *J. Membr. Sci.* 389, 25–33.

Chou, S., Wang, R., Fane, A.G., 2013. Robust and high performance hollow fiber membranes for energy harvesting

from salinity gradients by pressure retarded osmosis. *J. Membr. Sci.* 448, 44–54.

Dumee, L., Lee, J., Sears, K., Tardy, B., Duke, M., Gray, S., 2013. Fabrication of thin film composite poly(amide)-carbon-nanotube supported membranes for enhanced performance in osmotically driven desalination systems. *J. Membr. Sci.* 427, 422–430.

Elimelech, M., Phillip, W.A., 2011. The future of seawater and the environment: energy, technology, and the environment. *Science* 333, 712–717.

Emadzadeh, D., Lau, W.J., Matsuura, T., Rahbari-Sisakht, M., Ismail, A.F., 2014. A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination. *Chem. Eng. J.* 237, 70–80.

Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Lau, W.J., Rahbari-Sisakht, M., Matsuura, T., Ismail, A.F., Kruczek, B., 2016. Solvothermal synthesis of nanoporous TiO₂: the impact on thinfilm composite membranes for engineered osmosis application. *Nanotechnology* 27, 1–11.

Fu, F.J., Sun, S.P., Zhang, S., Chung, T.S., 2014. Pressure retarded osmosis dual-layer hollow fiber membranes developed by co-casting method and ammonium persulfate (APS) treatment. *J. Membr. Sci.* 469, 488–498.

Gerstandt, K., Peinemann, K.V., Skilhagen, S.E., Thorsen, T., Holt, T., 2008. Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant. *Desalination* 224, 64–70.

Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Lai, S.O., Matsuura, T., Ismail, A.F., 2015a. Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination. *Desalination* 358, 33–41.

Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Matsuura, T., Davoody, M., Ismail, A.F., 2015b. Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application. *Desalination* 371, 104–114.

Han, G., Chung, T.S., 2014. Robust and high performance pressure retarded osmosis hollow fiber membranes for osmotic power generation. *AICHE J.* 60, 1107–1119.

Han, G., Zhang, S., Li, X., Chung, T.S., 2013. High performance thin film composite pressure retarded osmosis (PRO) membranes for renewable salinity-gradient energy generation. *J. Membr. Sci.* 440, 108–121.

Han, G., Zhang, S., Li, X., Chung, T.S., 2014. Progress in pressure retarded osmosis (PRO) membranes for osmotic power generation. *Prog. Polym. Sci.* 51, 1–27.

Han, G., Cheng, Z.L., Chung, T.S., 2017. Thin-film composite (TFC) hollow fiber membrane with double-polyamide active layers for internal concentration polarization and fouling mitigation in osmotic processes. *J. Membr. Sci.* 523, 497–504.

Helfer, F., Lemckert, C., Anissimov, Y.G., 2014. Osmotic power with pressure retarded osmosis: theory, performance and trends—a review. *J. Membr. Sci.* 453, 337–358.

Hoover, L.A., Schiffman, J.D., Elimelech, M., 2013. Nanofibers in thin-film composite membrane support layers: enabling expanded application of forward and pressure retarded osmosis. *Desalination* 308, 73–81.

Huang, L., Arena, J.T., Meyering, M.T., Hamlin, T.J., McCutcheon, J.R., 2016. Tailored multi-zoned nylon 6,6 supported thin film composite membranes for pressure retarded osmosis. *Desalination* 399, 96–104.

Ingole, P.G., Kim, K.H., Park, C.H., Choi, W.K., Lee, H.K., 2014. Preparation, modification and characterization of polymeric hollow fiber membranes for pressure-retarded osmosis. *RSC Adv.* 4 (93), 51430–51439.

Jeong, B.H., Hoek, E.M.V., Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., Hurwitz, G., Ghosh, A.K., Jawor, A., 2007. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 294, 1–7.

Jia, Z., Wang, B., Song, S., Fan, Y., 2014. Blue energy: current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 31, 91–100.

Kim, Y.C., Elimelech, M., 2013. Potential of osmotic power generation by pressure retarded osmosis using seawater as feed solution: analysis and experiments. *J. Membr. Sci.* 429, 330–337.

Kim, J., Jeong, K., Park, M.J., Shon, H.K., Kim, J.H., 2015a. Recent advances in osmotic energy generation via pressure-retarded osmosis (PRO): a review. *Energies* 8, 11821–11845.

Kim, J., Kim, B., Inhyuk Kim, D., Hong, S., 2015b. Evaluation of apparent membrane performance parameters in pressure retarded osmosis processes under varying draw pressures and with draw solutions containing organics. *J. Membr. Sci.* 493, 636–644.

Klaysom, C., Cath, T.Y., Depuydt, T., Vankelecom, I.F.J., 2013. Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply. *Chem. Soc. Rev.* 42, 6959–6989.

Lee, K.L., Baker, R.W., Lonsdale, H.K., 1981. Membranes for power generation by pressureretarded osmosis. *J. Membr. Sci.* 8, 141–171.

Loeb, S., 1976. Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis. *J. Membr. Sci.* 1, 49–63.

Ma, N., Wei, J., Liao, R., Tang, C.Y., 2012. Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: towards enhanced performance for forward osmosis. *J. Membr. Sci.* 405–406, 149–157.

Ma, N., Wei, J., Qi, S., Zhao, Y., Gao, Y., Tang, C.Y., 2013. Nanocomposite substrates for controlling internal concentration polarization in forward osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 441, 54–62.

McCutcheon, J.R., Elimelech, M., 2004. Forward (direct) osmosis desalination using polymeric membranes. Abstracts of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 22–26, 2004.

McCutcheon, J.R., Elimelech, M., 2006. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. *J. Membr. Sci.* 284, 237–247.

McCutcheon, J.R., Elimelech, M., 2007. Modeling water flux in forward osmosis: implications for improved membrane design. *AICHE J.* 53, 1736–1744.

Niksefat, N., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., 2014. The effect of SiO₂ nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application. *Desalination* 343, 140–146.

Ramon, G.Z., Feinberg, B.J., Hoek, E.M.V., 2011. Membrane-based production of salinity gradient power. *Energy Environ. Sci.* 4, 4423–4434.

Salehi, T.M., Peyravi, M., Jahanshahi, M., Lau, W.-J., Rad, A.S., 2018. Impacts of zeolite nanoparticles on substrate properties of thin film nanocomposite membranes for engineered osmosis. *J. Nanopart. Res.* 20, 113.

Sandler, S.I., 1999. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, third ed. John Wiley & Sons, New York.

Sarp, S., Li, Z., Saththasivam, J., 2016. Pressure retarded osmosis (PRO): past experiences, current developments, and future prospects. *Desalination* 389, 2–14.

She, Q., Wei, J., Ma, N., Sim, V., Fane, A.G., Wang, R., Tang, C.Y., 2016. Fabrication and characterization of fabric-reinforced pressure retarded osmosis membranes for osmotic power harvesting. *J. Membr. Sci.* 504, 75–88.

Shokrgozar Eslah, S., Shokrollahzadeh, S., Moini Jazani, O., Samimi, A., 2018. Forward osmosis water desalination: fabrication of graphene oxide-polyamide/polysulfone thinfilm nanocomposite membrane with high water flux and low reverse salt diffusion. *Sep. Sci. Technol.* 53, 573–583.

Son, M., Park, H., Liu, L., Choi, H., Kim, J.H., Choi, H., 2016. Thin-film nanocomposite membrane with CNT positioning in support layer for energy harvesting from saline water. *Chem. Eng. J.* 284, 68–77.

Song, X., Liu, Z., Sun, D.D., 2013. Energy recovery from concentrated seawater brine by thinfilm nanofiber composite pressure retarded osmosis membranes with high power density. *Energy Environ. Sci.* 6, 1199–1210.

Spiegler, K.S., El-Sayed, Y.M., 2001. The energetics of desalination processes. *Desalination* 134, 109–128.

Straub, A.P., Lin, S., Elimelech, M., 2014. Module-scale analysis of pressure retarded osmosis: performance limitations and implications for full-scale operation. *Environ. Sci. Technol.* 48, 12435–12444.

Sun, S.P., Chung, T.S., 2013. Outer-selective pressure-retarded osmosis hollow fiber membranes from vacuum-assisted interfacial polymerization for osmotic power generation. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13167–13174.

Thorsen, T., Holt, T., 2009. The potential for power production from salinity gradients by pressure retarded osmosis. *J. Membr. Sci.* 335, 103–110.

Tian, M., Wang, R., Goh, K., Liao, Y., Fane, A.G., 2015. Synthesis and characterization of high-performance novel thin film nanocomposite PRO membranes with tiered nanofiber support reinforced by functionalized carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.* 486, 151–160.

Valladares Linares, R., Li, Z., Sarp, S., Bucs, S.S., Amy, G., Vrouwenvelder, J.S., 2014. Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse. *Water Res.* 66, 122–139.

Van't Hoff, J., 1888. The function of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Series 5. Vol. 26* (159).

Wan, C.F., Li, B., Yang, T., Chung, T.S., 2017. Design and fabrication of inner-selective thinfilm composite (TFC) hollow fiber modules for pressure retarded osmosis (PRO). *Sep. Purif. Technol.* 172, 32–42.

Yip, N.Y., Elimelech, M., 2012. Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5230–5239.

Yip, N.Y., Elimelech, M., 2014. Comparison of energy efficiency and power density in pressure retarded osmosis and reverse electrodialysis. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11002–11012.

Yip, N.Y., Tiraferri, A., Phillip, W.A., Schiffman, J.D., Elimelech, M., 2010. High performance thin-film composite

forward osmosis membrane. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3812–3818.

Yip, N.Y., Tiraferri, A., Phillip, W.A., Schiffman, J.D., Hoover, L.A., Kim, Y.C., Elimelech, M., 2011. Thin-film composite pressure retarded osmosis membranes for sustainable power generation from salinity gradients. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4360–4369.

Zhang, L., She, Q., Wang, R., Wongchitphimon, S., Chen, Y., Fane, A.G., 2016. Unique roles of aminosilane in developing anti-fouling thin film composite (TFC) membranes for pressure retarded osmosis (PRO). *Desalination* 389, 119–128.

Zhao, D.L., Das, S., Chung, T.S., 2017. Carbon quantum dots grafted antifouling membranes for osmotic power generation via pressure-retarded osmosis process. *Environ. Sci. Technol.* 51, 14016–14023.

BAB 4

SIFAT DAN APLIKASI : MEMBRAN KONDUKSI PROTON BERBASIS NANOMATERIAL-POLI(ETER ETER KETON (SPEEK) TERSULFONASI

4.1 Membran Pertukaran Proton

Membran Penukar Proton (PEM) adalah membran semipermeabel polimer yang dapat menghantarkan atau mentransfer kation (proton), pada saat yang sama menjaga reaktan tetap terpisah. Konduksi proton berlangsung di sepanjang tulang punggung polimer karena adanya gugus terkarboksilasi atau tersulfonasi dengan ion lawan kationik. Mobilitas ion biasanya meningkat dengan meningkatnya penyerapan air. Biasanya permselektivitas menurun dengan pembengkakan air, sehingga kompromi harus ditemukan antara konduktivitas dan selektivitas, dan stabilitas mekanik dan kimia, untuk penggunaan jangka panjang dengan adanya spesies pengoksidasi.

Sifat utama yang diperlukan untuk membran penukar ion ini untuk proses elektrokimia adalah hambatan listrik yang sesuai (yang dapat dikontrol dengan memvariasikan kapasitas pertukaran ion), kadar air dan ketebalan, dan pada saat yang sama permselektivitas tinggi untuk anion dan molekul tak terionisasi. Membran ini biasanya digunakan dalam elektrolisis kloro-alkali, pengolahan limbah, daur ulang, konversi energi, dan perangkat penyimpanan seperti sel bahan bakar dan baterai aliran redoks (Xu, 2005; Hideo dkk., 1991; Vyas et al., 2001; Kariduraganavar et al., 2006; Inzelt dkk., 2000; Kim et al., 2003). Karena masalah lingkungan dan pencarian untuk pembangkit energi bersih yang efisien dan hemat biaya, sel bahan bakar membran elektrolit polimer (PEMFCs) menerima banyak perhatian. PEMFC adalah sistem konversi energi yang menjanjikan, cocok untuk banyak aplikasi industri, mulai dari beberapa miliwatt untuk portabel hingga beberapa kilowatt untuk aplikasi stasioner dan otomotif.

Bahan bakar seperti hidrogen, metanol, dan etanol dapat digunakan dan bahan bakar ini dapat diproduksi dari sumber terbarukan. Teknologi ini

menawarkan efisiensi bahan bakar yang tinggi dan emisi mendekati nol, yang membuatnya menguntungkan dengan meningkatnya masalah lingkungan. Saat ini, Nafion, membran berbasis ionomer asam perfluorosulfonat, adalah bahan PEM yang mendominasi untuk teknologi ini. Namun, ia memiliki beberapa kelemahan, seperti crossover bahan bakar yang tinggi dan kekeringan pada suhu yang lebih tinggi serta mahal. Ini adalah faktor pembatas utama untuk komersialisasi PEMFC (Xu, 2005; Hideo dkk., 1991; Vyas et al., 2001; Kariduraganavar et al., 2006; Inzelt dkk., 2000; Kim et al., 2003).

Dalam mencari alternatif yang lebih murah dan lebih baik, beberapa polimer telah digunakan untuk membuat PEM dan telah diuji untuk sel bahan bakar. Di antara mereka, polimer hidrokarbon berbasis poli (arylene ether) adalah yang paling menjanjikan karena stabilitas kimia, termal, dan mekaniknya yang baik dan, pada saat yang sama, biayanya jauh lebih murah daripada Nafion. Beberapa turunan tersulfonasi dari keluarga ini seperti poli(eter eter keton) (PEEK), poli(sulfon) (PSU), poli(arilen eter sulfon) (PAES), dan (poli(fenilen sulfida) (PPS) telah dicoba.

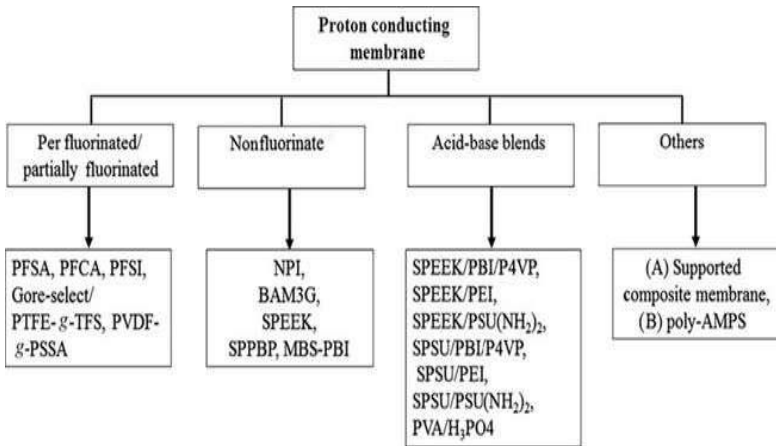
Kopolimer dari poli(arilen eter sulfon) tersulfonasi dan/atau poli(arilen eter keton) tersulfonasi diperoleh dengan kopolimerisasi langsung bisfenol, monomer halida aromatik teraktivasi tersulfonasi (Feng dkk., 2002; Kim et al., 2003a). Kopolimer poli(arilen eter sulfon) tersulfonasi dan bisfenol (seperti 4,40-bisfenol A, 4,40-bisfenol AF, 4,40-bisfenol, dan hidrokuinon) juga disintesis dan menunjukkan hasil yang menjanjikan untuk sel bahan bakar PEM suhu tinggi (Feng dkk., 2002; Kim et al., 2003a,b; Rikukawa dan Sanui, 2000; Bauer et al., 2000; Soczka-Guth dkk., 1999). Secara umum, PEM dapat diklasifikasikan menjadi tiga kelompok besar, berdasarkan bahan yang digunakan selama sintesis polimer. Mereka adalah (i) terperfluorinasi dan sebagian terperfluorinasi, (ii) hidrokarbon nonfluorinasi (termasuk struktur alifatik atau aromatik), dan (iii) kompleks asam basa seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.

Secara alami, polimer berbasis fluorokarbon memiliki stabilitas termal dan kelembaman kimia yang baik karena sifat ikatan C-F yang kuat. Karena ikatan C-F yang kuat ini, polimer perfluorinasi dan polimer perfluorinasi sebagian memiliki polarisasi yang rendah juga. Pada saat

yang sama, proses persiapan yang rumit dan membosankan meningkatkan biaya produksi. Monomer dengan bagian yang sesuai dipolimerisasi untuk mendapatkan polimer yang diinginkan dan kemudian diubah menjadi format yang dapat ditukar ion yang sesuai dengan perlakuan kimia pascapolimerisasi. Membran penukar ion berbasis fluorokarbon pertama disiapkan dan dikomersialkan oleh DuPont sebagai produk Nafion. Perusahaan Jepang Asahi Glass dan Asahi Chemical mengkomersialkan polimer serupa tetapi dengan nama produk yang berbeda, yaitu Flemion dan AciplexS. Namun, Yoshitake dkk., 2005; Miyake dkk., 2004; Penner dan Martin, 1985; Rikukawa dan Sanui, 2000).

Di sisi lain, polimer berbasis hidrokarbon alifatik atau aromatik dengan cincin aromatik yang sesuai atau gugus gantung besar di tulang punggung cocok untuk membran penghantar proton. Polimer ini jauh lebih murah dibandingkan dengan fluoropolimer, mereka tersedia secara komersial, dan mereka memiliki kesesuaian struktural untuk memperkenalkan kelompok kutub yang diperlukan (Rikukawa dan Sanui, 2000; Kariduraganavar et al., 2006; Bose et al., 2011; Grot,

1973). Di kelas ini, membran berbasis polimer poli-aromatik ditemukan memiliki stabilitas termal, kimia, dan mekanik yang lebih baik daripada polimer alifatik. Cincin aromatik dalam tulang punggung polimer cocok untuk substitusi elektrofilik dan nukleofilik.



GAMBAR 4.1 Klasifikasi Dasar Bahan Membran

Para peneliti memperoleh polimer tersulfonasi dengan mempolimerisasi monomer yang difungsikan dan juga dengan proses pascasulfonasi (Gil et al., 2004). Polimer nonfluorinated lainnya adalah campuran asam-basa, di mana polimer dengan fungsi asam

dimasukkan ke dalam polimer lain dengan komponen dasar untuk memfasilitasi konduksi proton dan stabilitas yang lebih baik (Smitha dkk., 2005; Xu, 2005).

Untuk kinerja PEMFC dan komersialisasi yang lebih baik, para peneliti mencari membran penghantar proton yang lebih baik, yang memiliki konduktivitas proton yang tinggi, stabilitas termal yang tinggi, dan stabilitas mekanik dan kimia yang baik, serta biaya fabrikasi yang rendah. Dalam hal ini, SPEEK telah dipelajari secara ekstensif karena stabilitas termal, kimia, dan mekaniknya yang baik (Inzelt dkk., 2000; Rikukawa dan Sanui, 2000; Peighambardoust et al., 2010). Semua sifat positif dan biaya fabrikasi yang rendah ini menjadikan SPEEK sebagai alternatif yang menjanjikan untuk Nafion yang mahal. Namun, SPEEK memiliki masalah dengan konduktivitas protonnya. Diamati bahwa konduktivitas proton yang lebih tinggi biasanya membutuhkan tingkat sulfonasi (DS) yang lebih tinggi, yang menyebabkan membran membengkak berlebihan dan bahkan larut pada suhu yang lebih tinggi (Higashihara dkk., 2009).

Untuk mengatasi kekurangan ini, peneliti telah mencoba berbagai teknik, seperti pemasangan blok hidrofobik (Choi dkk., 2005), ikatan silang (Mikhailenko dkk., 2006), dan pencampuran dengan polimer lain seperti PEI, PES, dan PBI (Deluca dan Elabd, 2006). Dalam beberapa tahun terakhir, pengisi berstrukturanano yang berbeda, seperti poli(fenilmetil silsesquioxane), poli(fenilmetil silsesquioxane) tersulfonasi, nanotube karbon, dll. (Nam et al., 2008; Peighambardoust et al., 2010; Gao dkk., 2009; Liu dkk., 2006; Thomassin dkk., 2007) juga telah dicoba. Pengisi berstrukturanano telah menerima banyak perhatian karena sifat karakteristiknya yang unggul. Bahan-bahan ini dapat memiliki dispersi yang lebih baik dalam matriks polimer dan dapat difungsikan. Oleh karena itu, nanofiller ini dapat berkontribusi positif untuk meningkatkan kinerja membran. Membran nanokomposit berbasis SPEEK yang digabungkan dengan nanofiller disiapkan dan diuji untuk PEMFC yang berbeda dan menunjukkan peningkatan yang menjanjikan (Quartarone et al., 2017). Dalam bab ini, beberapa studi penelitian penting tentang membran nanokomposit berbasis SPEEK dibahas, dengan

mempertimbangkan komposisi nanofiller-SPEEK, fungsionalisasi nanofiller, dan sifat keseluruhan dan kinerja membran.

4.2 Mekanisme Konduksi Proton

Untuk membran, konduksi proton adalah sifat karakteristik dasar yang diperlukan untuk PEMFC. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi pergerakan proton melalui membran polimer. Diantaranya, kandungan air di dalam mikrostruktur polimer secara langsung mempengaruhi transpor proton melalui membran. Biasanya, tiga jenis komponen air ditemukan dalam membran yang mengontrol fenomena ini: air bebas, air terikat beku, dan air terikat tidak beku. Dua mekanisme yang umum digunakan untuk menggambarkan fenomena transpor proton dalam membran. Yang pertama adalah proton hopping, atau mekanisme Grotthus. Ini juga disebut mekanisme difusi, dan dalam hal ini, proton melompat dari satu situs ionik terhidrolisis ($\text{SO}_3\text{H}_3\text{O}^+$) ke yang lain melintasi membran (Deluca dan Elabd, 2006; Hideo dkk., 1991; Rikukawa dan Sanui, 2000; Grot, 1973).

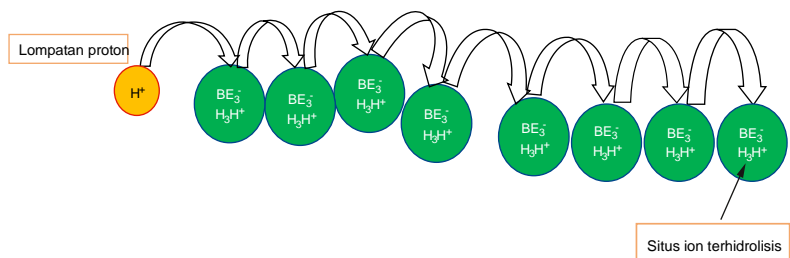
Dalam sel bahan bakar hidrogen, proton yang dihasilkan di anoda akibat oksidasi hidrogen menempel pada molekul air dan membentuk ion hidronium sementara. Ini mempromosikan proton lain dari ion hidronium yang sama untuk melompat ke molekul air berikutnya. Gugus ionik dari polimer biasanya membengkak karena penyerapan air dan membentuk mekanisme perkolasi untuk pergerakan proton. Mekanisme hopping sederhana ini ditunjukkan secara skematis di Gambar 4.2 (Deluca dan Elabd, 2006).

Mekanisme kedua digambarkan sebagai mekanisme kendaraan. Dalam hal ini, perbedaan potensial elektrokimia menciptakan lingkungan untuk proton terhidrasi (H_3O^+) untuk berdifusi melalui jalur berair dalam rantai polimer dari membran penukar proton. Karena gaya hambat elektroosmotik, proton yang terikat air bergerak dan membawa molekul air bersamanya (Hideo dkk., 1991; Deluca dan Elabd, 2006; Weber et al., 1971; Hogarth et al., 2005). Fenomena ini secara skematis disajikan dalam Gambar 4.3.

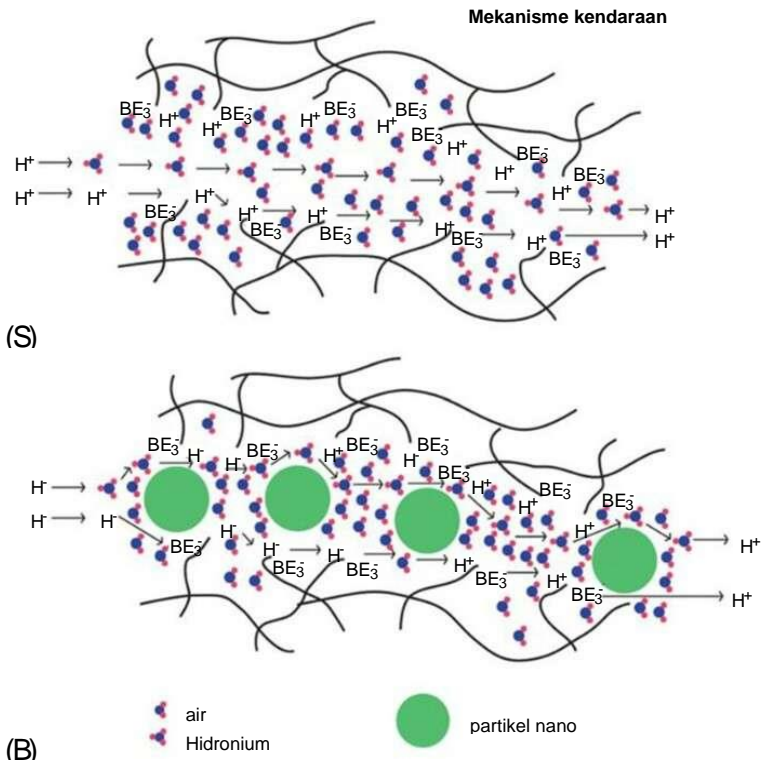
Pergerakan air melalui membran dijelaskan oleh dua mekanisme transpor yang berbeda: (i)

hambatan elektroosmotik dan (ii) difusi oleh gradien konsentrasi. Dalam kasus membran Nafion, permukaan lubang hidrofobik yang ada di tulang punggung Teflonnya menolak molekul air dan memfasilitasi perpindahan air (Miyake dkk., 2004; Penner dan Martin, 1985; Rikukawa dan Sanui, 2000; Hogarth et al., 2005). Prevalensi kedua mekanisme transpor air ini tergantung pada tingkat hidrasi membran. Di sisi lain, transpor proton dalam nanokomposit dan membran hibrida adalah proses yang jauh lebih kompleks daripada di membran murni. Dalam membran komposit atau nanokomposit dengan pengisi anorganik, peran yang tepat dari pengisi anorganik dalam menstabilkan sifat transpor proton dari membran masih dalam penyelidikan. Peran utama diasumsikan untuk meningkatkan stabilitas struktur mikro polimer pada suhu yang lebih tinggi. Juga telah diamati bahwa fraksi konduktivitas proton, keadaan air curah dalam mikrostruktur polimer, dan pengurangan atau peningkatan konsentrasi proton massal sebagai akibat dari aditif anorganik mempengaruhi konduktivitas proton secara keseluruhan (Xu, 2005;

Philippe dan Joop, 2008). Direproduksi dari Deluca dan Elabd, 2006.



GAMBAR 4.2 Skema sederhana dari mekanisme hopping.



GAMBAR 4.3 Representasi skema mekanisme transfer proton kendaraan: (A) membran nanokomposit murni dan (B) (Hogarth et al., 2005).

4.3 Pengukuran Konduktivitas Proton

Spektroskopi impedansi elektrokimia digunakan untuk mengukur konduktivitas proton PEM pada rentang frekuensi yang sesuai

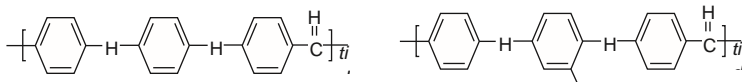
menggunakan potensiostat dan sel konduktivitas yang sesuai. Sampel membran biasanya diseimbangkan dalam air deionisasi, diseka, dan diapit di antara elektroda. Pengukuran dapat dilakukan pada suhu dan kelembapan yang berbeda.

Sifat lain dari membran, seperti penyerapan air, kapasitas pertukaran ion (IEC), stabilitas mekanik (perpanjangan, kekuatan tarik, dan ketangguhan), stabilitas termal, permeabilitas metanol, dan morfologi permukaan, sama pentingnya dan dipelajari sebelum pengujian.

4.4 Polisulfonated (Eter Eter Keton)

Poli(arylene ether ketone)s (PAEKs) membentuk keluarga besar polimer yang berbeda tergantung pada rasio yang bervariasi dari kelompok arylene ether dan arylene ketone. Di antara berbagai struktur PAEK, yang paling umum adalah poli(eter eter keton) (PEEK) dan bentuk tersulfonasinya, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Mengintip banyak digunakan dalam berbagai aplikasi teknik kelas atas karena stabilitas kimia, mekanik, dan termalnya yang sangat baik

(Roziere dan Deborah, 2003; Hickner dkk., 2004; Shibuya dan Porter, 1992; Grodzinski, 2007). Dalam beberapa dekade terakhir, SPEEK telah dipelajari secara ekstensif untuk PEMFC, sebagai alternatif yang mungkin untuk Nafion.



GAMBAR 4.4 Struktur kimia MENGINTIP murni dan MENGINTIP tersulfonasi.

SPEEK dapat diperoleh melalui dua prosedur yang berbeda: (i) pascasulfonasi PEEK, dan (ii) kopolimerisasi langsung segmen tersulfonasi dan nonsulfonasi. Postsulfonasi PEEK dilakukan oleh reaksi substitusi aromatik elektrofilik dan substitusi terjadi pada posisi "orto" antara segmen eter, di mana cincin fenil memiliki kerapatan elektron tertinggi (Hickner dkk., 2004).

Prosedur sulfonasi sistematis pertama PEEK dilaporkan oleh Jin dkk. (1985). Peneliti menggunakan agen sulfonasi yang berbeda, seperti asam klorosulfonat, asam sulfat berasap, dan asam sulfat pekat. Dalam proses pascasulfonasi, diamati bahwa asam sulfat pekat memberikan kontrol yang

lebih baik terhadap proses dengan reaksi samping yang dapat diabaikan. Dua agen sulfonasi lainnya jauh lebih kuat tetapi kurang mengontrol proses sulfonasi dan juga disertai dengan reaksi samping (Roziere dan Deborah, 2003; Bishop dkk., 1985). Shibuya dan Porter (1992, 1994) melaporkan bahwa pascasulfonasi PEEK, menggunakan asam sulfat pekat dalam jumlah berlebih, mengikuti kinetika reaksi orde pertama dengan konsentrasi unit pengulangan rantai PEEK dan berbanding terbalik dengan konsentrasi unit PEEK tersulfonasi.

Efek terakhir ini dikaitkan dengan reaksi desulfonasi yang bersaing yang terjadi untuk asam arilsulfonat dalam media asam (Cerfontain, 1968; Grodzinski, 2007). Mereka juga mengamati bahwa dalam hal ini derajat sulfonasi (DS) tergantung pada konsentrasi asam sulfat, suhu, dan waktu reaksi. Namun, Huang dkk. (2001) melaporkan bahwa sulfonasi PEEK mengikuti kinetika orde pertama dan hanya bergantung pada konsentrasi unit berulang PEEK.

Sekali lagi, proses pascasulfonasi kadang-kadang dikategorikan ke dalam (i) proses sulfonasi heterogen dan (ii) homogen (Do dan Kim, 2008).

Dalam kasus pertama, pembubaran dan sulfonasi PEEK terjadi secara bersamaan. Dalam proses kedua, PEEK pertama dilarutkan dalam pelarut yang sesuai (misalnya, asam metilsulfonat) dan selanjutnya disulfonasi dengan penambahan asam sulfat. SPEEK yang diperoleh dari kedua proses ini menunjukkan sifat karakteristik yang serupa.

Diamati bahwa kemampuan proses SPEEK terkait langsung dengan DS-nya. Pada DS yang lebih tinggi, seperti 70% atau lebih, SPEEK larut dalam air, dan jika DS rendah, seperti di bawah 40%, maka tidak larut dalam pelarut standar. Proses pascasulfonasi mengalami beberapa kelemahan utama, seperti kontrol yang kurang terhadap DS, yang menurunkan tulang punggung PEEK, dan juga disertai dengan reaksi samping yang tidak diinginkan (Xing dkk., 2004; Wilhelm et al., 2002).

Di sisi lain, kopolimerisasi segmen tersulfonasi dan nonsulfonasi memberikan kontrol yang lebih besar atas panjang rantai dan DS, dan tidak ada reaksi ikatan silang (Shibuya dan Porter, 1992; Hickner dkk., 2004; Gil et al., 2004; Wang dkk., 1998). Membran yang dibuat menggunakan

polimer ini menunjukkan sifat yang lebih baik dibandingkan dengan membran yang dibuat dengan SPEEK pascasulfonasi (Wang dkk., 1998; Gil et al., 2004; Lakshmi dkk., 2005).

Morfologi mikrostruktur SPEEK dipelajari oleh Kreuer (2001) menggunakan model jaringan berdasarkan sistem saluran hidrofilik kubik dalam matriks hidrofobik. Dia mengamati bahwa daerah hidrofilik/hidrofobik dekat, dan struktur hidrasi yang sangat bercabang terdiri dari saluran kecil dengan banyak jalan buntu. Hal ini menyebabkan pembengkakan yang tidak menguntungkan dan penurunan koefisien transpor air dan proton.

Namun, ini membantu mengurangi aliran air hidrodinamik, yaitu hambatan elektroosmotik dan perembesan air, yang merupakan faktor positif untuk aplikasi DMFC. Oleh karena itu, ketika nanofiller dimasukkan ke dalam matriks SPEEK, mereka mempengaruhi struktur mikro ini dan akhirnya pembengkakan, transportasi proton, dan crossover bahan bakar.

4.5 Membran Nanocomposite Berbasis SPEEK

Dengan perbaikan nanoteknologi, banyak nanomaterial telah disintesis, dikarakterisasi, dan diuji secara ekstensif untuk aplikasi yang berbeda. Nanokomposit adalah salah satu hasil pengembangan ini dan memiliki cakrawala aplikasi yang lebih luas. Seperti di banyak sektor lain, PEM yang dilengkapi nanofiller telah disiapkan dan diuji. Dalam sebagian besar kasus ini, membran nanokomposit menunjukkan kinerja yang lebih baik daripada yang murni (Quartarone et al., 2017; Gao dkk., 2009; Liu dkk., 2006; Thomassin dkk., 2007; Barroso-Bujans et al., 2008). Membran nanokomposit berbasis SPEEK telah disiapkan menggunakan nanofiller yang berbeda, seperti karbon nanotube (CNT), nanoclays, graphene, dan bahkan serat SPEEK berstrukturnano. Pengisi ini menunjukkan dispersi yang lebih baik dalam matriks, serta meningkatkan konduktivitas proton dan stabilitas mekanik. Sekali lagi, dalam kasus DMFC, pengisi ini membantu dalam pengurangan persilangan metanol (Peighambardoust et al., 2010; Sivasubramanian et al., 2017; Gao dkk., 2009).

4.5.1 Nanofiller Berbasis Karbon

CNT memiliki sifat mekanik yang sangat baik, kepadatan rendah, dan rasio aspek yang tinggi. Beberapa peneliti telah menggunakan CNT (Liu dkk., 2006; Thomassin dkk., 2007; Wang dkk., 2008) dan CNT yang difungsikan (Kannan dkk., 2008) untuk mempersiapkan membran nanokomposit dengan Nafion. Mereka mengamati peningkatan sifat mekanik dan konduktivitas proton, dan pengurangan crossover metanol. CNT juga digunakan dengan SPEEK untuk menyiapkan membran nanokomposit dengan kinerja yang lebih baik (Barroso-Bujans et al., 2008; Sivasubramanian et al., 2017). Sivasubramanian dkk. (2017) menyiapkan membran nanokomposit berbasis SPEEK dengan karbon nanotube berdinding tunggal (SWCNTs) dan fly ash Kelas F (FA). Dalam teknik pascasulfonasi, mereka menyiapkan SPEEK dengan DS 65% dan membuat nanokomposit

4.5.2 Poli Tersulfonasi (*Eter Eter Keton*)

Membran menggunakan metode pencampuran dan pengecoran larutan

konvensional. Jumlah komposisi dan sifat membran disajikan dalam Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Jumlah Komposisi dan Sifat Membran dari SPEEK dan Membran Nanokomposit (Sivasubramanian et al., 2017)

Polimer Kode	KomposisiSebuah(g)			Ketebalan (μm)	IEC (meq/g)	air Serapan (%)	Pembengkakan Rasio (%)	Daya tarik (MPa)
	BERBICARA	CNT	Terbang Abu					
BERBICARA	1.00	0	0	36	1.86	23.1	7.8	54.6
SP-CNTFA-2	0,96	0,02	0,02	32	1.80	23.8	7.2	58.1
SP-CNTFA-4	0,92	0,04	0,04	33	1.73	24.4	6.9	63.3
SP-CNTFA-6	0,88	0,06	0,06	32	1.68	25.8	6.6	68.0
SP-CNTFA-8	0,84	0,08	0,08	30	1.59	27.3	6.0	74.4

Sebuah Konsentrasi SPEEK, SWCNT, dan fly ash dalam 20mL DMAC.

Jelas bahwa dengan penggabungan CNT dan fly ash ke dalam membran, penyerapan air, pembengkakan, dan sifat mekanik telah sedikit meningkat, meskipun penurunan linier dalam IEC

dapat diamati. Pengurangan nilai IEC ini dikaitkan dengan kandungan SPEEK yang relatif lebih rendah dalam sampel ini, karena nilai IEC suatu polimer secara langsung berkaitan dengan jumlah gugus asam sulfonat dalam tulang punggungnya. Nanokomposit menunjukkan penyerapan air yang lebih tinggi dan tren ini diamati meningkat dengan meningkatnya kandungan CNT dan FA.

Namun, rasio pembengkakan turun perlahan; perilaku ini dikaitkan dengan stabilitas dimensi yang baik dari membran nanokomposit. Pada saat yang sama, nanokomposit menunjukkan stabilitas mekanik yang lebih baik. Konduktivitas proton membran nanokomposit diamati lebih tinggi daripada membran SPEEK murni (Gambar 4.5). Konduktivitas proton membran tidak hanya tergantung pada jumlah gugus asam sulfonat pada tulang punggung polimer, tetapi juga pada komponen air dalam mikrostruktur polimer dan penyaluran yang baik. Kariduraganavar et al., 2006; Feng dkk., 2002; Inzelt dkk., 2000; Kreuer, 2001; Paradesi dkk., 2014; Muthumeenal et al., 2016).

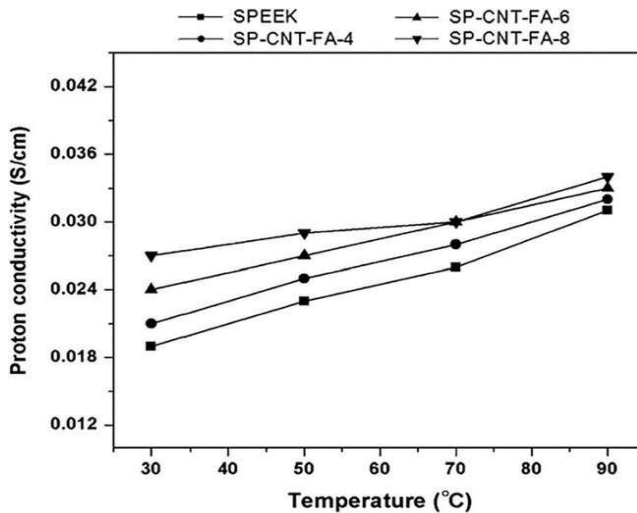
Para peneliti tidak menyebutkan dengan jelas mengapa mereka memilih SP-CNT-FA-6

(Tabel 4.1) untuk pengujian sel bahan bakar, meskipun, sesuai temuan, sampel nanokomposit SP-CNT-FA-8 menunjukkan konduktivitas proton tertinggi, serapan air terbaik, dan sifat mekanik.

Perakitan elektroda membran (MEA) dibuat menggunakan katalis Pt/C komersial pada membran nanokomposit SP-CNT-FA-6 dan diuji dalam sistem sel bahan bakar hidrogenoksigen pada 60°C di bawah kelembaban relatif 100%. MEA membran SPEEK murni juga disiapkan dan diuji untuk perbandingan. Seperti yang diharapkan, MEA berbasis nanokomposit SP-CNT-FA-6 memberikan kinerja yang lebih baik dan menghasilkan rapat daya puncak 672mW/cm² pada rapat arus beban 1625mA/cm². Sel dengan membran SPEEK murni menghasilkan 510mW/cm² pada rapat arus beban 1500mA/cm². Penggabungan CNT dan fly ash meningkatkan penyerapan air secara keseluruhan, retensi air, dan sifat mekanik, yang memfasilitasi konduktivitas proton dan kinerja sel yang lebih baik.

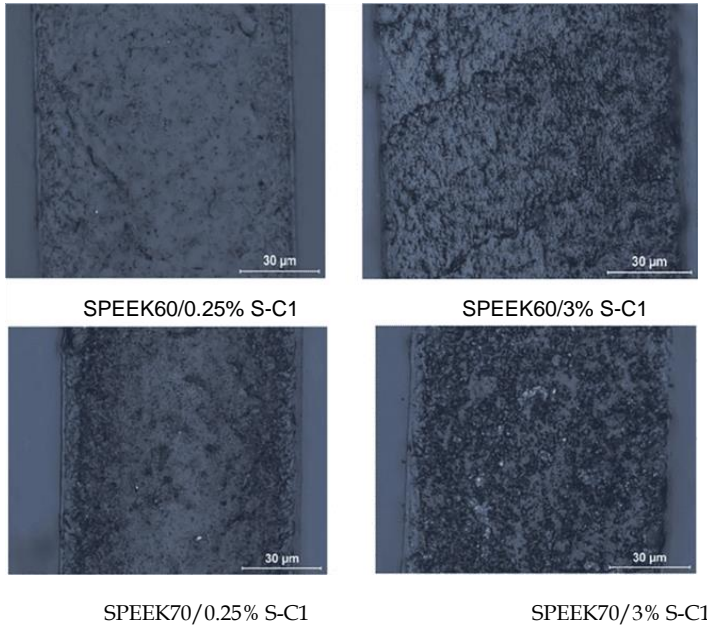
Dalam karya lain, Dog˘an dkk. (2013) menyiapkan komposit karbon hitam SPEEK dan menguji kinerja membran. Mereka

menggunakan dua karbon hitam yang berbeda [C-1 (Regal 400R) C-2 (Mogul L)] dan difungsikan dengan asam sulfonat yang mengandung garam diazonium. PEEK disulfonasi menggunakan teknik pascasulfonasi dan SPEEK dengan DS 60% dan 70% digunakan untuk percobaan ini. Empat persentase berat yang berbeda (0,25, 0,5, 1, dan 3wt%) dari karbon hitam yang difungsikan dicampur dengan SPEEK yang dilarutkan dalam membran DMAc dan nanokomposit yang diperoleh dengan metode pengecoran larutan.



GAMBAR 4.5 Konduktivitas proton SPEEK dan nanokomposit pada suhu yang berbeda (Sivasubramanian et al., 2017).

Pada konsentrasi karbon hitam yang lebih tinggi, aglomerat terbentuk (ditunjukkan pada Gambar 4.6), yang menyebabkan kinerja membran lebih rendah.



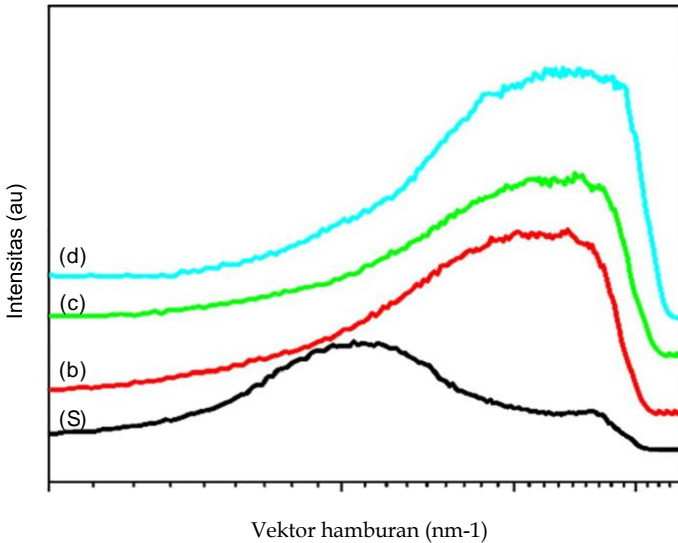
GAMBAR 4.6 Mikrograf optik membran komposit karbon hitam tersulfonasi SPEEK dengan jumlah partikel karbon hitam tersulfonasi (S-C1) yang berbeda (Dog˘an et al., 2013).

Mereka menyimpulkan bahwa SPEEK dengan DS 60% dan kandungan karbon hitam S-C1 0,25% menunjukkan sifat yang lebih baik dalam hal IEC, penyerapan air, dan stabilitas termal.

Membran ini juga memberikan konduktivitas proton tertinggi sebesar 157mS/cm, bahkan lebih tinggi dari Nafion 117 (133mS/cm) pada suhu 80°C dan RH 100% (Dog˘an et al., 2013). Jiang dkk. (2013) memfungsikan graphene oxide (GO) dengan organosilan tersulfonasi dan menggunakannya sebagai pengisi untuk membuat membran nanokomposit.

Mereka memperoleh PEEK tersulfonasi dengan teknik pascasulfonasi konvensional, menggunakan asam sulfat pekat. Nanofiller GO (SSi-GO) yang tersebar secara homogen dan difungsikan ditambahkan ke larutan SPEEK dalam DMF dan akhirnya dicetak pada pelat kaca. Mereka memperoleh membran dengan ketebalan rata-rata 60 m dalam proses pengecoran terkontrol. Di sini, kluster ionik memainkan peran penting dalam hal penyerapan air dan permeabilitas metanol, yang pada akhirnya mempengaruhi kinerja sel bahan bakar. Gugus ionik ini terbentuk karena keseimbangan antara energi elektrostatis (interaksi ion-dipol yang dihasilkan) dan energi bebas elastis (dihasilkan ketika deformasi terjadi pada rantai polimer) (Choi dkk., 2011; Mauritz dan Moore, 2004).

Keseimbangan ini berubah dari domain ke domain karena perbedaan struktur lokal polimer. Dilaporkan bahwa posisi puncak hamburan sinar-X sudut kecil (SAXS) berhubungan langsung dengan intercluster.



GAMBAR 4.7 Pola SAXS dari (a) Nafion 112, (b) SPEEK polos, (c) SPEEK/GO (5wt%), dan (d) SPEEK/SSiGO (5wt%) (Jiang dkk., 2013).

Gambar 4.7 membandingkan SAXS dari membran murni dan membran nanokomposit. Ukuran rata-rata cluster ionik ditemukan menjadi 1,75, 1,96, dan 3,03nm, masing-masing, untuk

sampel nanokomposit, SPEEK murni, dan membran Nafion. Pengurangan ukuran kluster ionik ini dikaitkan dengan interaksi antarmuka yang lebih baik dari kerangka kerja GO yang difungsikan dengan tulang punggung hidrofobik SPEEK.

Membran nanokomposit SPEEK/SSi-GO menunjukkan IEC, penyerapan air, dan konduktivitas proton yang lebih baik dibandingkan dengan membran murni, dan juga diamati bahwa tren ini meningkat dengan meningkatnya kandungan SSi-GO. Namun, permeabilitas metanol meningkat dengan kandungan SSi-GO yang lebih tinggi. Mereka menyiapkan MEA menggunakan semua membran dan mengujinya dalam pengaturan DMFC. Membran nanokomposit terintegrasi GO yang difungsikan menunjukkan arus dan kepadatan daya yang lebih baik dibandingkan dengan sampel membran murni; membran nanokomposit yang mengandung 5wt% SSi-GO menunjukkan kepadatan daya tertinggi 72,2mW/cm² di antara semua sampel membran yang disiapkan. Diamati bahwa konten SSi-GO yang lebih tinggi berdampak negatif pada kinerja elektrokimia DMFC. Hal ini disebabkan oleh

pembengkakan yang lebih tinggi dan rasio permeabilitas metanol. Prado dkk., 2004). Membran nanokomposit SPEEK murni GO yang dimodifikasi menunjukkan kinerja yang sedikit lebih baik daripada SPEEK murni, tetapi kinerja elektrokimianya masih jauh lebih rendah daripada membran Nafion 112 dan Nafion 115, terutama pada kerapatan arus yang lebih tinggi. Cukup jelas dari hasil bahwa GO yang difungsikan memiliki daya rekat yang lebih baik dengan matriks SPEEK dan pada saat yang sama jumlah pengisi juga penting.

Beydaghi dkk. (2015) menyiapkan nanopartikel graphene oxide (SGO) dan ferrous oxide (Fe_3O_4) tersulfonasi secara terpisah, diikuti dengan persiapan larutan homogen SGO dan Fe_3O_4 dalam air deionisasi. Solusi ini kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf baja tahan karat berlapis Teflon untuk perawatan hidrotermal. Mereka juga menyiapkan SPEEK dengan pascasulfonasi konvensional PEEK menggunakan asam sulfat pekat dan memperoleh DS 70%. Tiga jenis membran yang berbeda disiapkan: SPEEK murni sebagai MS, SPEEK/PVA (rasio 60:40) sebagai MSP, dan SPEEK/PVA/SGO/ Fe_3O_4

sebagai MSPSF_x. Untuk membran nanokomposit MSPSF_x, mereka menggunakan tiga nanofiller SGO/Fe₃O₄ yang berbeda (x 3, 5, dan 7)% berat. Nanosheet SGO/ Fe₃O₄ tersebar secara homogen di dalam matriks polimer, yang dikaitkan dengan pembentukan ikatan hidrogen antara pengisi dan matriks polimer.

Tabel 4.2 Perbandingan Kapasitas Pertukaran Ion (IEC), Air Serapan, Pembengkakan Membran, dan Konduktivitas Proton dari Sediaan

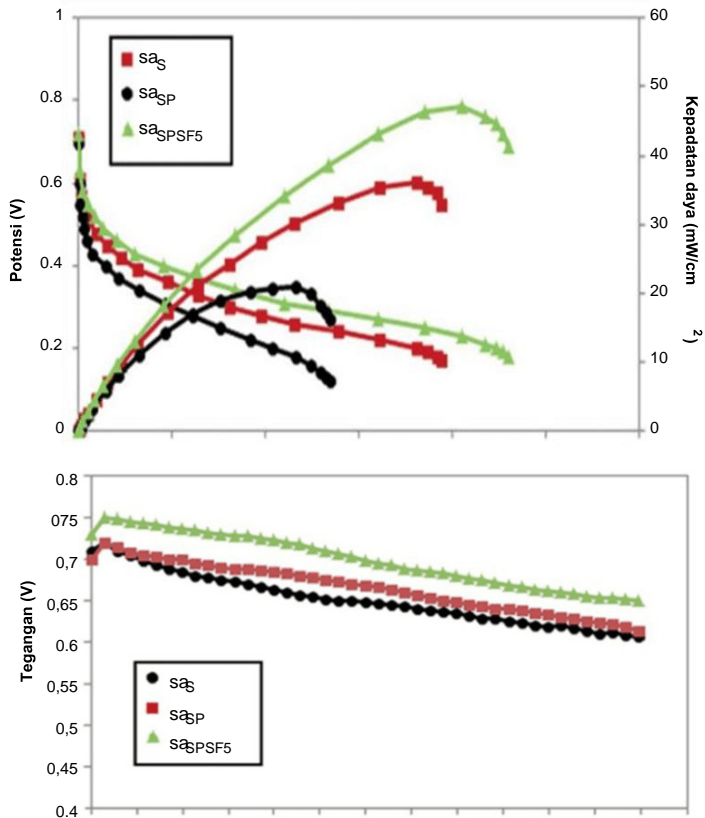
Membran pada 30°C (Beydaghi dkk., 2015)

Selaput	IEC (meq/g)	Air serapan (%)	Pembengkakan (%)	Proton Daya konduksi (S/cm)	Tarik Kekuatan (MPa)
NONA	1.6	38	14.9	0,042	18.72
MSP	0,91	52.1	21.1	0,007	33.41
sayaSPSF3	1.11	54.6	19.8	0,068	-
sayaSPSF5	1.32	58.3	18.1	0,084	51.76
sayaSPSF7	1.43	56.9	17.7	0,076	-

Tabel 4.2. Komposit menunjukkan sifat yang lebih baik daripada membran murni. Peningkatan konduktivitas proton dikaitkan dengan penyerapan air yang lebih tinggi dan juga karena kelompok asam sulfonat bonus nanosheet SGO, yang dapat membuat saluran tambahan dengan matriks polimer untuk transpor proton.

Untuk mengevaluasi kinerja membran dalam pengaturan DMFC, MEA disiapkan menggunakan membran MS, MSP, dan MSPSF5. Di antara membran ini, membran nanokomposit MSPSF5 menunjukkan kekuatan dan kerapatan arus yang lebih baik masing-masing $47,17 \text{ mW/cm}^2$ dan $230,3 \text{ mA/cm}^2$ daripada MS dan MSP (Gambar 4.8). Kinerja yang lebih baik ini terkait dengan penyerapan air dan konduktivitas proton yang lebih baik dari membran MSPSF5. Pada dasarnya, ini dimungkinkan karena dispersi nanofiller yang lebih baik dalam matriks polimer. Pada saat yang sama, juga disimpulkan bahwa jumlah nanofiller sangat penting. Mereka mempelajari stabilitas jangka panjang dari ketiga membran ini pada tegangan rangkaian terbuka (OCV) (Gambar 4.8B); Tingkat pengurangan OCV sebesar 0,85, 0,71, dan

0,65mV/jam diamati, masing-masing, untuk membran MS, MSP, dan MSPSF5.



Gambar 4.8 (A) Potensi kerapatan arus (I-V) dan kurva kerapatan daya membran dalam perakitan DMFC pada 30°C, dan (B) perilaku OCV dari DMFC yang dirakit dengan membran pada 30°C (Beydaghi dkk., 2015).

Dalam hal ini, stabilitas mekanik yang lebih baik dari membran nanokomposit MSPSF5 dikaitkan dengan peluruhan tegangan yang lebih rendah dibandingkan dengan membran MS dan MSP. Secara keseluruhan, semua membran menunjukkan stabilitas yang baik dalam operasi DMFC dalam batas waktu dan kondisi percobaan.

Jelas bahwa nanofiller berbasis karbon dapat disisipkan ke dalam struktur mikro SPEEK dan meningkatkan kinerja membran secara keseluruhan. Namun, modifikasi yang sesuai dari nanofiller ini dan jumlah penambahan sangat penting untuk mencapai dispersi dan integrasi yang lebih baik dalam matriks polimer. Sinergi ini memberikan orientasi gugus ionik yang lebih baik, penyerapan air, dan retensi air, dan akhirnya penyaluran yang lebih baik untuk pergerakan proton. Pada saat yang sama, itu menginduksi stabilitas mekanik dan termal yang baik untuk menghindari pembentukan retak atau degradasi selama fabrikasi MEA dan operasi sel bahan bakar.

Nanoclay sebagai nanofiller

Beberapa bahan tanah liat berstruktur nano juga digunakan dengan SPEEK untuk meningkatkan sifat membran. Jafar dkk. (2009) menyiapkan PEEK tersulfonasi dengan proses pascasulfonasi konvensional menggunakan asam sulfat pekat. Dengan kondisi reaksi mereka, mereka memperoleh SPEEK dengan DS 47,83%. Kemudian mereka menyiapkan tiga membran yang berbeda: (i) SPEEK dengan nanoclay Cloisite15A 1wt%, yang disebut SP/Cl; (ii) SPEEK dengan 1wt% Cloisite15A nanoclay dimodifikasi dengan 1wt% dari 2,4,6-triaminopyrimidine (TAP), yang disebut SP/Cl/TAP; dan (iii) SPEEK dengan hanya 1wt% dari TAP, yang disebut SP/TAP. Mereka menggunakan TAP sebagai compatibilizer untuk meningkatkan kompatibilitas antara pengisi SPEEK dan Cloisite 15A. Membran dibuat dengan metode pengecoran larutan sederhana pada pelat kaca menggunakan pisau cor dari larutan homogen komponen tersebut. Dalam analisis XRD mereka mengamati puncak difraksi yang lebih luas (d001) untuk membran SP/Cl/TAP dibandingkan dengan membran dengan Cloisite 15A murni. Hal ini dikaitkan dengan pengelupasan parsial tanah liat

selama pengobatan TAP dan persiapan membran. Untuk perbandingan kinerja, membran SPEEK murni dan Nafion komersial juga dipelajari. Membran nanokomposit berbasis nanoclay yang diolah TAP, SP / Cl / TAP, menunjukkan konduktivitas proton yang lebih baik di antara membran berbasis SPEEK, meskipun jauh lebih rendah daripada Nafion. Sampel khusus ini memberikan permeabilitas metanol terendah, yang secara signifikan lebih baik daripada Nafion (Tabel 4.3). Sekali lagi, sampel SP/Cl/TAP, yang memiliki Cl termodifikasi TAP, memberikan dispersi yang lebih baik dalam matriks polimer. Itu juga mencapai kekuatan mekanik yang lebih baik dibandingkan dengan sampel nanokomposit dengan Cloisite15A yang tidak diobati. Sebuah TS dari 32,3MPa diperoleh untuk sampel SP/Cl/TAP dibandingkan dengan TS dari 24,0MPa untuk sampel membran SP/Cl.

Secara keseluruhan, disimpulkan bahwa perlakuan TAP nanoclay dapat memberikan dispersi dan kinerja membran yang lebih baik. Dalam kasus ini, Jafar dkk. (2011) melakukan penelitian lain pada membran nanokomposit SPEEK/Cloisite 15A/TAP. Mereka menggunakan

SPEEK dengan DS 63% (SP63) dan empat jumlah berbeda (0,10, 0,25, 0,50, dan 0,75g) Cloisite15A untuk menyiapkan serangkaian membran nanokomposit dan mengkaraktisasinya secara menyeluruh untuk memilih komposisi terbaik. Diamati bahwa sampel SP63/2.5Cl (0,25g Cloisite15A dalam 10g SPEEK), memberikan sifat fisik yang lebih baik daripada yang lain. Hasil karakterisasi fisik membran ini disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.3 Kinerja PEM SPEEK-Nanocomposite Membran
(Jaafar dkk., 2009)

Selaput	Konduktivitas Proton ($\times 10^{23}$ S/cm)	Permeabilitas Metanol ($\times 10^{27}$ cm ² /s)
BERBICARA	1.91	3.06
SP/Cl	1.23	3.41
SP/Cl/TAP	3.87	1.29
SP/TAP	1.97	2.65
Nafion	12.00	15.72

Tabel 4.4 Sifat Fisik Membran SPEEK Dengan Berbagai Berat Cloisite15A (Jaafar dkk., 2011)

Sampel	air serapan (%)	Proton Daya konduksi (mS/cm)	metanol Permeabilitas × 108 (cm ² /s)	Selektivitas×10 ²⁴ (Ss/cm ³)
SP63/1.0Cl	39.71.69	4.221.911045	3.406.56101010	1.243.231021
SP63/2.5Cl	54.80.07	7.843.6110	8.975.1310	8.749.79103
SP63/5.0Cl	53.90.40	4.175.021044	8.076.5110109	5.176.57103
SP63/7.5Cl	47.60.06	2.011.0710	4.881.5110	4.123.5110

Mereka mengamati bahwa peningkatan pemuatan nanoclay secara signifikan mengurangi permeabilitas metanol tetapi memiliki efek negatif pada konduktivitas proton dan penyerapan air. Setelah membandingkan semua hasil karakterisasi, komposisi nanokomposit SP63/2.5Cl dipilih untuk penelitian lebih lanjut. Jumlah kritis nanoclay ini cocok untuk interkalasi dalam matriks SP63, menciptakan lingkungan yang cocok untuk transportasi ionik dan meningkatkan penyerapan air dan permeabilitas metanol, meskipun

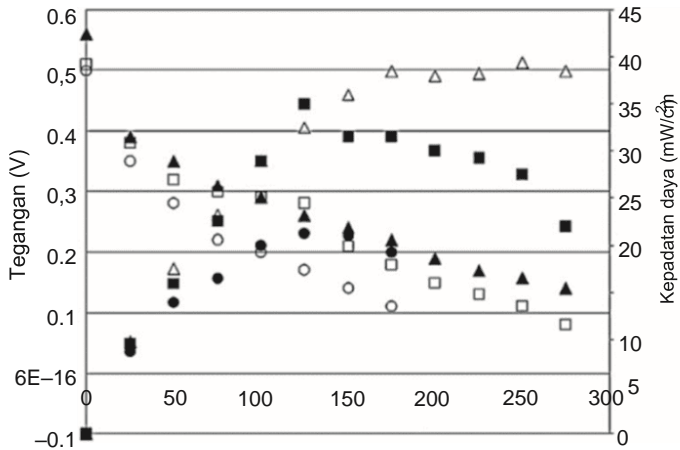
konduktivitas proton diamati lebih rendah daripada dua sampel berikutnya. Mereka memperlakukan nanoclay dengan jumlah TAP yang berbeda dan mempelajari sifat karakteristiknya (Jaafar dkk., 2011). Perawatan TAP mengarah pada pengelupasan sebagian nanoclay, yang meningkatkan luas permukaan efektif Cloisite 15A dan juga memfasilitasi distribusi yang lebih baik dalam struktur mikro SPEEK. Juga, ini memfasilitasi perlekatan molekul air yang lebih tinggi dan pada akhirnya meningkatkan konduktivitas proton dari membran nanokomposit. Sampel SP63/2.5Cl/5.0TAP menunjukkan konduktivitas proton tertinggi sebesar 16,3104 mS/cm, bahkan lebih baik dari Nafion 112. Tren ini mendukung hasil yang diperoleh pada penelitian mereka sebelumnya (Jaafar dkk., 2009).

Membran nanokomposit berisi nanoclay yang dimodifikasi TAP menunjukkan penurunan permeabilitas metanol dibandingkan dengan SPEEK murni dan Nafion 112, yang dikaitkan dengan penambahan yang lebih baik dari nanoclay yang dimodifikasi TAP dalam matriks SPEEK dan menanamkan sifat penghalang terhadap metanol.

Mereka juga mempelajari jumlah kandungan air dari sampel membran murni dan nanokomposit terpilih. Ditemukan bahwa membran nanokomposit SP63/2.5Cl/5.0TAP memiliki kadar air bebas terendah dan sebagian besar terdapat di domain kluster ionik dan saluran kluster ionik. Ini adalah alasan utama untuk konduktivitas proton yang lebih baik dan pengurangan permeabilitas metanol. Sekali lagi, sampel ini menunjukkan stabilitas mekanik yang lebih baik, sebagian besar karena dispersi nanoclay yang lebih baik dalam matriks SPEEK (Jaafar dkk., 2011; Roelofs et al., 2011). Membran nanokomposit ini dipilih untuk pengujian sel bahan bakar. Sebagai perbandingan, MEA membran SP63 dan Nafion 112 murni juga disiapkan.

Membran nanokomposit SP63/2.5Cl/5.0TAP menunjukkan rapat arus dan daya yang lebih baik dibandingkan dengan SPEEK murni dan Nafion 112. Kurva polarisasi ditunjukkan pada Gambar 4.9. Sel bahan bakar berbasis membran nanokomposit menunjukkan tegangan rangkaian terbuka (OCV) tertinggi sebesar 0,56V, sedangkan membran SP63 dan

Nafion 112 menunjukkan OCV masing-masing sebesar 0,51 dan 0,50V. Peningkatan kinerja dikaitkan dengan pengurangan metanol crossover dan konduktivitas proton yang lebih baik dan stabilitas mekanik. Dengan demikian, penggabungan sejumlah nanopartikel dan fungsionalisasi yang sesuai dapat meningkatkan sifat keseluruhan membran, yang mengarah pada kinerja sel yang lebih baik. Rajasekharan dkk. (2013) menyiapkan membran nanokomposit berbasis SPEEK menggunakan empat jumlah berbeda (2, 4, 6, dan 8wt%) nanoclay montmorillonit (MMT). Membran nanokomposit menunjukkan morfologi permukaan membran yang homogen dan penyerapan air yang lebih baik tetapi IEC lebih rendah dibandingkan dengan membran SPEEK murni. Konduktivitas proton diamati meningkat dengan meningkatnya jumlah nanoclay dan ini dikaitkan dengan penyerapan air yang lebih tinggi dari membran nanokomposit. Membran nanokomposit juga menunjukkan sifat kimia, mekanik,

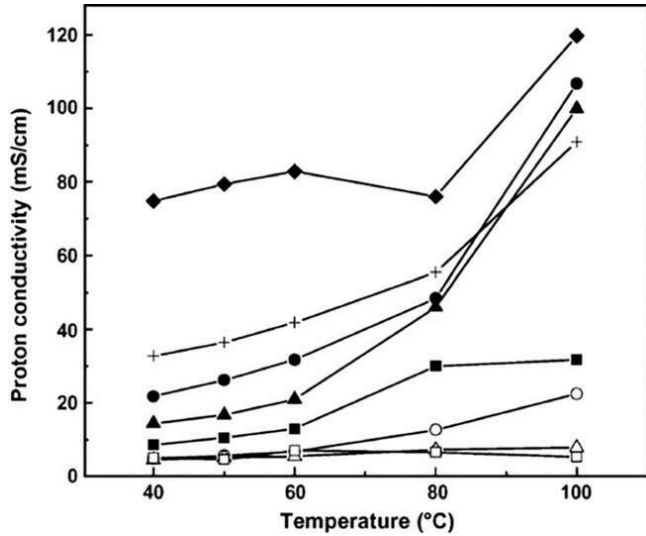


Gambar 4.9 Kurva polarisasi membran SP63, SP63/2.5Cl/5.0TAP, dan Nafion 112 (Jaafar dkk., 2011).

dan stabilitas termal. MEA disiapkan menggunakan semua sampel nanokomposit. Mereka menggunakan katalis Pt komersial pada Carbon Vulcan XC-72 dan diuji dalam set-up PEMFC (sel bahan bakar hidrogen). Untuk tujuan perbandingan, MEA berbasis membran SPEEK dan Nafion murni juga disiapkan. Sel bahan bakar dengan membran nanokomposit isi 6wt% MMT menunjukkan respon elektrokatalitik yang lebih baik daripada sampel nanokomposit lainnya dan bahkan lebih baik daripada SPEEK dan Nafion murni.

Dalam studi lain, Gosalawit dkk. (2008) membuat membran nanokomposit menggunakan nanoclay montmorillonit tersulfonasi (SMMT) dan SPEEK (DS 60,6%). Tiga muatan berbeda (1, 3, dan 5% berat) SMMT dicampur dengan jumlah SPEEK yang diperlukan dalam DMF selama 4 hari diikuti dengan sonikasi 1 jam. Sebagai perbandingan, membran nanokomposit dengan MMT yang tidak dimodifikasi dan membran dengan SPEEK murni juga disiapkan. Mereka mengamati bahwa permeabilitas metanol dari membran nanokomposit menurun dengan konten pemuatan SMMT yang lebih tinggi, yang merupakan tren serupa yang diamati oleh para peneliti lain (Jaafar dkk., 2009, 2011). Mereka menguji pengaruh konsentrasi metanol pada permeabilitas metanol dan mengamati perilaku yang unik: permeabilitas metanol bahkan menurun dengan meningkatnya konsentrasi metanol (Gosalawit dkk., 2008; Gaowen dan Zhentao, 2005). Semua sampel nanokomposit menunjukkan konduktivitas proton yang sedikit lebih rendah daripada Nafion dan bahkan lebih rendah dari membran SPEEK murni. Namun, membran nanokomposit SMMTincorporated menunjukkan konduktivitas proton yang lebih

tinggi dibandingkan dengan membran nanokomposit dengan MMT yang tidak dimodifikasi (Gambar 4.10). Di



Gambar 4. 10 Konduktivitas proton Nafion 117 (◆), SPEEK (+), dan membran nanokomposit SPEEK yang mengandung MMT (simbol kosong) dan SMMT (simbol terisi) untuk 1wt% (○), 3wt% (△), dan 5wt% (□) (Gosalawit dkk., 2008).

100 °C, konduktivitas proton dari sampel SMMT-nanokomposit 5wt% turun di bawah konduktivitas proton membran dengan 1 dan 3wt% SMMT. Pengurangan konduktivitas proton ini dikaitkan

dengan agregasi nanoclays yang lebih tinggi dalam sampel 5wt% SMMT-nanocomposite dan gugus fungsi asam sulfonat tereduksi (Gaowen dan Zhentao, 2005).

Ketika MEA disiapkan dan diuji dalam pengaturan DMFC, membran nanokomposit menunjukkan kinerja yang lebih baik dibandingkan dengan Nafion dan SPEEK murni. Namun, kinerjanya menurun dengan meningkatnya muatan SMMT. Sampel nanokomposit menunjukkan potensi rangkaian terbuka (OCP) yang lebih tinggi, (SPEEK^{1/4}451.8mV, Nafion^{1/4}444.1mV, sampel 1wt%^{1/4}476,5mV, sampel 3wt%^{1/4}461.4mV, dan sampel 5%wt^{1/4}464.7mV), terutama karena crossover metanol yang lebih rendah dan mekanik yang lebih baik stabilitas. Berliku-likunya lapisan SMMT dan interaksi selanjutnya dari pengisi dan tulang punggung polimer telah berkontribusi pada pengurangan permeabilitas metanol dan selektivitas yang lebih baik.

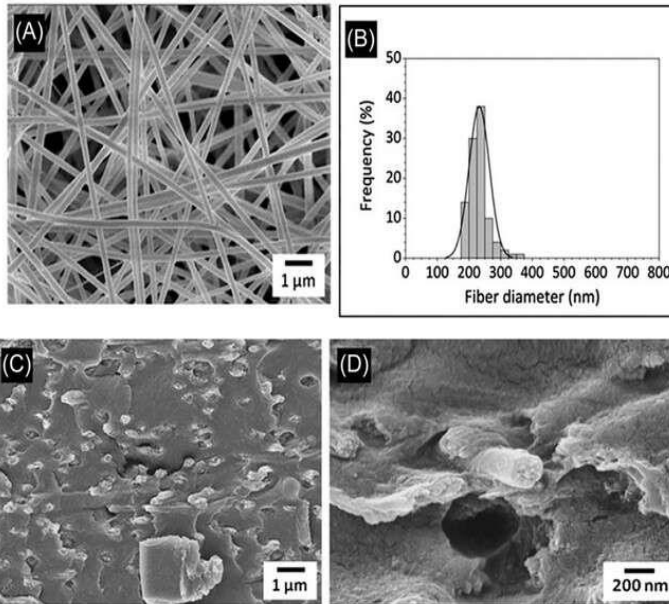
4.6 Membran Nanocomposite Berbasis Nanofiber

Beberapa peneliti menyiapkan serat nano SPEEK dan menggunakannya untuk membuat membran nanokomposit. Lee dkk. (2013) campuran SPEEK dan silika sol dalam rasio 60:40, diikuti oleh electrospinning nanofibers pada kolektor serat. Tikar dengan serat nano dikeringkan di udara selama 12 jam untuk menyelesaikan hidrolisis dan kondensasi sol silika menjadi silikon dioksida (SiO_2) dalam matriks SPEEK. SPEEK nanofiber dengan SiO_2 dan diameter serat rata-rata 232nm diperoleh (Gambar 4.11A dan B). Mat nanofiber yang diperoleh sangat berpori dengan diameter serat rata-rata 232nm (Gambar 4.11A dan B). Tikar nanofiber ini diresapi dengan larutan Nafion 5% berat untuk mengisi kekosongan. Setelah pengeringan, membran nanokomposit bebas retak diperoleh (Gambar 4.11C dan D).

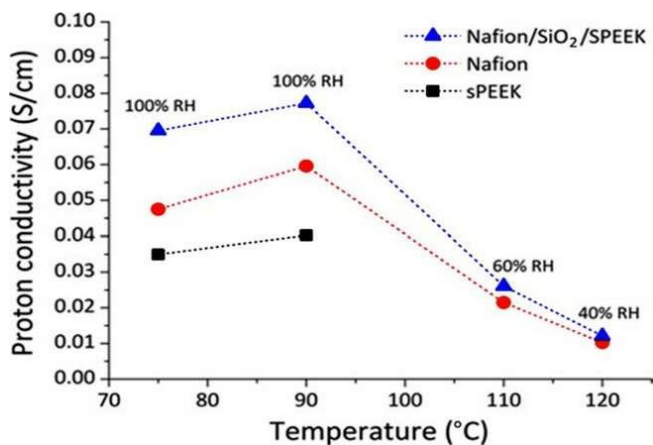
Membran nanokomposit ini menunjukkan penyerapan air dan konduktivitas proton yang lebih baik dibandingkan dengan membran Nafion dan SPEEK murni. Konduktivitas proton tertinggi 0,077S/cm diamati untuk membran komposit pada 90°C. Konduktivitas proton dari nanokomposit dan

sampel Nafion berkurang tajam pada suhu yang lebih tinggi, tetapi konduktivitas proton dari membran nanokomposit tetap lebih tinggi daripada Nafion dalam kondisi dan rentang eksperimental (Gambar 4.12). Membran ini diuji dalam sel bahan bakar hidrogen set-up dengan suhu yang berbeda. Membran nanokomposit menunjukkan rapat arus dan daya yang lebih baik di semua rentang suhu.

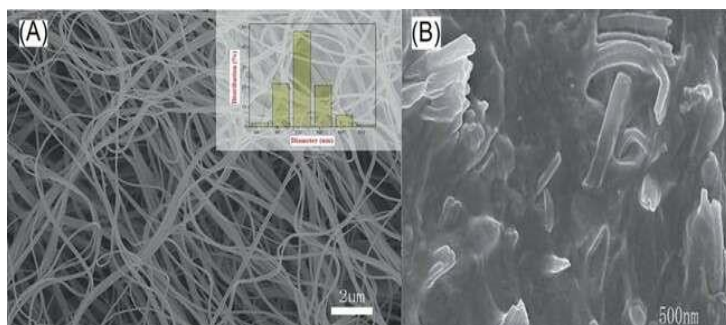
Dalam karya serupa lainnya, Xu dkk. (2015) menyiapkan SPEEK menggunakan teknik pascasulfonasi konvensional dengan mengolah PEEK dengan asam sulfat pekat. Mereka menyiapkan tikar nanofiber SPEEK (Gambar 10.13A) menggunakan proses peniupan larutan dengan die multiorifice. Tikar ini dikompresi dan diresapi ke dalam larutan Nafion untuk pengisian pori. Empat jumlah berbeda (5, 10, 15, dan 20% berat) nanofiber SPEEK digunakan untuk membuat membran nanokomposit. Setelah impregnasi dan pengeringan diperoleh struktur bagian dalam yang homogen tanpa retak dan nanofiber tertutup dengan baik dengan Nafion (Gambar 4.13B).



Gambar 4.11.n SEM (tampilan permukaan) electrospun (A) SiO₂/SPEEK (40/60 w/w) nanofiber mat, (B) diameter fiber, dan membran komposit nanofiber electrospun SiO₂/SPEEK (40/60 w/w) yang diresapi Nafion : (C) perbesaran lebih rendah, dan (D) perbesaran lebih tinggi (Lee et al., 2013).



Gambar 4.12 Konduktivitas proton membran nanofiber komposit SiO₂/SPEEK yang diresapi Nafion, membran Nafion murni, dan SPEEK (Lee et al., 2013).



Gambar 4.13 SEM dari (A) SPEEK nanofibers dan peta distribusi diameter yang sesuai, (B) penampang nanokomposit (Xu dkk., 2015).

Penyerapan air ketergantungan suhu menunjukkan peningkatan bertahap dengan meningkatnya kandungan nanofiber SPEEK dalam membran nanokomposit, tetapi tetap lebih rendah daripada membran SPEEK murni. Biasanya proton yang terhubung dengan air ($H+(H_2O)_x$) melewati membran karena gaya hambat elektroosmotik dan transfer proton berlangsung dengan gerakan ini (Lee et al., 2013). Oleh karena itu, telah diamati bahwa penyerapan dan retensi air dapat mempengaruhi konduktivitas proton membran sampai batas tertentu.

Dalam hal ini, mereka mengamati penyerapan air tertinggi 22,5% pada suhu kamar untuk membran nanokomposit dengan 20% serat nano SPEEK, sedangkan Lee dkk. (2013) melaporkan serapan air 26,4% pada suhu kamar untuk membran nanokomposit nanofiber yang digabungkan dengan SiO_2 / SPEEK. Penyerapan air yang lebih tinggi ini dikaitkan dengan adanya komponen silika yang tersebar dengan baik di dalam serat nano SPEEK, yang menarik lebih banyak air di dalam membran nanokomposit yang diresapi Nafion. Sekali lagi, membran nanokomposit ini menunjukkan konduktivitas

proton yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran nanokomposit berbasis SPEEK nanofiber-Nafion murni. Xu dkk. (2015) juga mempelajari suhu dan kelembaban relatif ketergantungan konduktivitas proton dari membran nanokomposit berbasis nanofiberNafion murni SPEEK. Membran nanokomposit dengan 10wt% nanofibers SPEEK memberikan nilai konduktivitas proton yang lebih tinggi dibandingkan membran nanokomposit lainnya.

KESIMPULAN

SPEEK telah diselidiki secara ekstensif untuk aplikasi sel bahan bakar sebagai salah satu alternatif yang paling menjanjikan untuk Nafion. Kelemahan utama SPEEK adalah stabilitas mekanik dan kimia yang buruk pada keadaan tersulfonasi yang lebih tinggi dan juga pengurangan kadar air pada suhu yang lebih tinggi. Untuk menciptakan keseimbangan, SPEEK telah dicampur dengan banyak bahan lain dan juga dengan pengisi berstrukturnano yang berbeda. Dalam bab ini, kami membahas beberapa membran nanokomposit penting berbasis SPEEK. Diamati bahwa nanofiller dapat berintegrasi dalam mikrostruktur polimer dan secara signifikan meningkatkan pengelolaan air dan stabilitas mekanik. Pengelolaan air adalah salah satu faktor terpenting yang mempengaruhi konduktivitas proton dan crossover bahan bakar dan akhirnya mempengaruhi kinerja keseluruhan membran selama operasi sel bahan bakar. Dalam beberapa tahun terakhir, penambahan nanopartikel ke dalam matriks SPEEK untuk membuat membran nanokomposit telah menjadi pendekatan umum

untuk meningkatkan sifat fisikokimia dan stabilitas mekanik. Ukuran dan jumlah nanopartikel serta modifikasi permukaan menentukan pengaruh komponen penguat terhadap kinerja membran, seperti crossover bahan bakar, konduktivitas proton, dan kekuatan mekanik. Oleh karena itu, jenis dan jumlah nanofiller yang tepat dengan sifat permukaan yang sesuai dapat menghasilkan membran nanokomposit berbasis SPEEK yang berkinerja lebih baik. Ukuran dan jumlah nanopartikel serta modifikasi permukaan menentukan pengaruh komponen penguat terhadap kinerja membran, seperti crossover bahan bakar, konduktivitas proton, dan kekuatan mekanik. Oleh karena itu, jenis dan jumlah nanofiller yang tepat dengan sifat permukaan yang sesuai dapat menghasilkan membran nanokomposit berbasis SPEEK yang berkinerja lebih baik. Ukuran dan jumlah nanopartikel serta modifikasi permukaan menentukan pengaruh komponen penguat terhadap kinerja membran, seperti crossover bahan bakar, konduktivitas proton, dan kekuatan mekanik. Oleh karena itu, jenis dan jumlah nanofiller yang tepat dengan sifat permukaan yang sesuai dapat menghasilkan

membran nanokomposit berbasis SPEEK yang berkinerja lebih baik.

Daftar Pustaka

Barroso-Bujans, F., Verdejo, R., Arroyo, M., Lopez-Gonzalez, M.M., Riande, E., Lopez Manchado, M.A., 2008. The development of proton conducting polymer membranes for fuel cells using sulfonated carbon nanofibres. *Macromol. Rapid Commun.* 29, 234–238.

Bauer, B., Jones, D.J., Rozie`re, J., Tchicaya, L., Alberti, G., Casciola, M., Massinelli, L., Peraio, A., Besse, S., Ramunni, E., 2000. Electrochemical characterisation of sulfonated poly(ether ketone) membranes. *J. New. Mater. Elect. Syst.* 3, 93–98.

Beydaghi, H., Javanbakht, M., Bagheri, A., Salarizadeh, P., Zahmatkesh, G.H.G., Kashefi, S., Kowsari, E., 2015. Novel nanocomposite membranes based on blended sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinyl alcohol) containing sulfonated graphene oxide/ Fe₃O₄ nanosheets for DMFC applications. *RSC Adv.* 5, 74054–74064.

Bishop, M.T., Karasz, F.E., Russo, P.S., Langkey, K.H., 1985. Solubility and properties of a poly(aryl ether ketone) in strong acids. *Macromolecules* 18, 86–93.

Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T.X.H., Kim, N.H., Lau, K., Lee, J.H., 2011. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges. *Prog. Polym. Sci.* 36, 813–843.

Cerfontain, H., 1968. *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation*. Wiley, New York.

Choi, P.N., Jalani, H., Datta, R., 2005. Thermodynamics and proton transport in Nafion-I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. *J. Electrochem. Soc.* 152, E84–E89.

Choi, B.G., Hong, J., Park, Y.C., Jung, D.H., Hong, W.H., Hammond, P.T., 2011. Innovative polymer

nanocomposite electrolytes: nanoscale manipulation of ion channels by functionalized graphenes. *ACS Nano* 5, 5167–5174.

Deluca, N.W., Elabd, Y.A., 2006. Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44, 2201–2205.

Do, K.N.T., Kim, D., 2008. Comparison of homogeneously and heterogeneously sulfonated poly (ether ether ketone) membranes in preparation, properties and cell performance. *J. Power Sources* 185, 63–69.

Dog̃an, H., Yildiz, E., Kaya, M., Inan, T.Y., 2013. Sulfonated carbon black-based composite membranes for fuel cell applications. *Bull. Mater. Sci.* 36, 563–573.

Feng, W., Micheal, H., Yu, K.S., Thomas, Z.A., James, M.E., 2002. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random

(statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 197, 231-242.

Gao, Q., Wang, Y., Xu, L., Guoqiang, W.E.I., Wang, Z., 2009. Proton-exchange sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK)/SiO_x-S composite membranes in direct methanol fuel cells. *Chin. J. Chem. Eng.* 17, 207-213.

Gaowen, Z., Zhentao, Z., 2005. Organic/inorganic composite membranes for application in DMFC. *J. Membr. Sci.* 261, 107-113.

Gil, M., Ji, X., Li, X., Na, H., Hampsey, J.E., Lu, Y., 2004. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* 234, 75-81.

Gosalawit, R., Chirachanchai, S., Shishatskiy, S., Nunes, S.P., 2008. Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly(ether ether ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane

for direct methanol fuel cells (DMFCs). *J. Membr. Sci.* 323, 337–346.

Grodzinski, J.J., 2007. Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies. *Polym. Adv. Technol.* 18, 785–799.

Grot, W. G., 1973. Laminates of support material and fluorinated polymer containing pendant side chains containing sulfonyl groups. US Patent 3,770,567.

Hickner, M.A., Ghassemi, H., Kim, Y.S., Einsla, B.R., McGrath, J.E., 2004. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev.* 104, 4587–4612.

Hideo, K., Tsuzura, K., Shimizu, H., 1991. Ion exchange membranes. In: Dorfner, K. (Ed.), *Ion Exchangers*. Walter de Gruyter, Berlin.

Higashihara, T., Matsumoto, K., Ueda, M., 2009. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as

proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer* 50, 5341–5357.

Hogarth, W.H.J., Diniz da Costa, J.C., Lu, G.Q., 2005. Solid acid membranes for high temperature (140°C) proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 142, 223–237.

Huang, R.Y.M., Shao, P., Burns, C.M., Feng, X., 2001. Sulfonation of poly(etherether ketone) (PEEK): kinetic study and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 2651–2660.

Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W., Vorotyntsev, M.A., 2000. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochim. Acta* 45, 2403–2421.

Jaafar, J., Ismail, F.A., Matsuura, T., 2009. Preparation and barrier properties of SPEEK/Cloisite 15A®/TAP nanocomposite

membrane for DMFC application. *J. Membr. Sci.* 345, 119–127.

Jaafar, J., Ismail, F.A., Matsuura, T., Nagai, K., 2011. Performance of SPEEK based polymer– nanoclay inorganic membrane for DMFC. *J. Membr. Sci.* 382, 202–211.

Jiang, Z., Zhao, X., Manthiram, A., 2013. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 5875–5884.

Jin, X., Bishop, M.T., Ellis, T.S., Karasz, F.E., 1985. A sulphonated poly(aryl etherketone). *Br. Polym. J.* 17, 4–10.

Kannan, R., Kakade, B.A., Pillai, V.K., 2008. Polymer electrolyte fuel cells using nafionbased composite membranes with functionalized carbon

nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47, 2653–2656.

Kariduraganavar, M.Y., Nagarale, R.K., Kittur, A.A., Kulkarni, S.S., 2006. Ion-exchange membranes: preparative methods for electro dialysis and fuel cell applications. *Desalination* 197, 225–246.

Kim, Y.S., Dong, L., Hickner, A.M., Glass, E.T., Webb, V., McGrath, E.J., 2003. State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (Nafion) and its effect on physical and electrochemical properties. *Macromolecules* 36, 6281–6285.

Kim, Y.S., Wang, F., Hickner, M., Zawodzinski, T.A., McGrath, J.E., 2003a. Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite

membranes for higher temperature fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* 212, 263–282.

Kim, Y.S., Wang, F., Hickner, M., McCartney, S., Hong, Y.T., Harrison, W.T., Zawodzinski, A., McGrath, J.E., 2003b. Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly(arylene ether) copolymers. *J. Polym. Sci. Part A* 41, 2264–2276.

Kreuer, K.D., 2001. On the development of proton conducting membranes for hydrogen and methanol fuel cell. *J. Membr. Sci.* 185, 29–39.

Lakshmi, R.T.S.M., Meier-Haack, J., Schlenstedt, K., Vogel, C., Choudhary, V., Varma, I.K., 2005. Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: synthesis, characterization and membrane properties. *J. Membr. Sci.* 261, 27–35.

Lee, C., Jo, M.S., Choi, J., Baek, K.Y., Truong, B.Y., Kyratzis, L.I., Shul, G.Y., 2013. SiO₂/ sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) composite nanofiber mat supported proton exchange

membranes for fuel cells. *J. Mater. Sci.* 48, 3665–3671.

Liu, Y.H., Yi, B., Shao, Z.G., Xing, D., Zhang, H., 2006. Carbon nanotubes reinforced nafion composite membrane for fuel cell applications. *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A356–A-359.

Mauritz, K.A., Moore, R.B., 2004. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104, 4535–4586.

Mikhailenko, S.D., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Kaliaguine, S., 2006. Properties of PEMs based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone). *J. Membr. Sci.* 285, 306–316.

Miyake, N., Wakizoe, M., Honda, E., Ohta, T., 2004. Proceedings of the Fourth International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, October 3–8. Abs# W-1880.

Muthumeenal, A., Neelakandan, S., Kanagaraj, P., Nagendran, A., 2016. Synthesis and properties of novel proton exchange membranes based on sulfonated polyethersulfone and N-phthaloyl chitosan blends for DMFC applications. *Renew. Energy* 86, 922–929.

Nam, S.E., Kim, S.O., Kang, Y.K., Lee, J.W., Lee, K.H., 2008. Preparation of Nafion/ sulfonated poly(phenylsilsesquioxane) nanocomposite as high temperature proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 322, 466–474.

Paradesi, D., Samanta, D., Mandal, A.B., Jaisankar, S.N., 2014. A novel fuel cell membrane with high efficiency. *RSC Adv.* 4, 26193–26200.

Peighambardoust, S.J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M., 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 9349–9384.

Penner, R.M., Martin, C.R., 1985. Ion transporting composite membranes. I. Nafion impregnated Gore-Tex. *J. Electrochem. Soc.* 132, 514–515.

Philippe, K., Joop, S., 2008. *Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies*. Springer, Berlin.

Prado, L.A.S.D.A., Wittich, H., Schulte, K., Goerigk, G., Garamus, M.V., Willumeit, R., Vetter, S., Ruffmann, B., Nunes, S.P., 2004. Anomalous small-angle X-ray scattering characterization of composites based on sulfonated poly(ether ether ketone), zirconium phosphates, and zirconium oxide. *Polym. Phys.* 42, 567–575.

Quartarone, E., Angioni, S., Mustarelli, P., 2017. Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: a critical review. *Materials* 10, 687–703.

Rajasekharan, A.K., Kumar, J.K., Manoharan, S., Naagaraj, V., Srinivasan, G., Ramachandiran, T., 2013. Synthesis and characterization of sulphonated poly (ether ether ketone)-mont morillonite clay composites for polymer electrolyte membranes. RREC 4, 87-95.

Rikukawa, M., Sanui, K., 2000. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. Prog. Polym. Sci. 25, 1463-1502.

Roelofs, K.S., Hirth, T., Schiestel, T., 2011. Dihydrogen imidazole modified silica sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells. Mater. Sci. Eng. B 176, 727-735.

Roziere, J., Deborah, J.J., 2003. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. Annu. Rev. Mater. Res. 33, 503-555.

Shibuya, N., Porter, R.S., 1992. Kinetics of PEEK sulfonation in concentrated sulfuric acid. *Macromolecules* 25, 6495–6499.

Shibuya, N., Porter, R.S., 1994. A reconsideration of the kinetics of aromatic sulfonation by sulfuric acid. *Macromolecules* 27, 6267–6271.

Sivasubramanian, G., Hariharasubramanian, Deivanayagam, K.P., Ramaswamy, J., 2017. High-performance SPEEK/SWCNT/fly ash polymer electrolyte nanocomposite membranes for fuel cell applications. *Polym. J.* 49, 703–709.

Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A., 2005. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review. *J. Membr. Sci.* 259, 10–26.

Soczka-Guth, T., J. Baurmeister, G. Frank., R. Knauf., 1999. Method for Producing a Membrane Used to Operate Fuel Cells and Electrolyzers. WO 99/29763.

Thomassin, J.M., Kollar, J., Caldarella, G., Germain, A., Jerome, R., Detrembleur, C., 2007. Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* 303, 252–257.

Vyas, E.V., Shah, B.G., Trivedi, G.S., Ray, E., Adhikari, S.K., Rangarajan, R., 2001. Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *J. Membr. Sci.* 187, 39–46.

Wang, F., Chen, T., Xu, J., 1998. Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s. *Macromol. Chem. Phys.* 199, 1421–1426.

Wang, L., Xing, D.M., Zhang, H.M., Yu, H.M., Liu, Y.H., Yi, B.L., 2008. MWCNTs reinforced Nafion® membrane prepared by a novel solution-cast method for PEMFC. *J. Power Sources* 176, 270–275.

Weber, A.Z., Breslau, J.B.R., Miller, I.F., 1971. A hydrodynamic model for electroosmosis. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 10, 554–565.

Wilhelm, F.G., P€unt, I.G.M., van der Vegt, N.F., Strathmann, H., Wessling, M., 2002. Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone). *J. Membr. Sci.* 199, 167–176.

Xing, P., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Kaliaguineet, S., 2004. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 229, 95–106.

Xu, T., 2005. Ion exchange membranes: state of their development and perspective. *J. Membr. Sci.* 263, 1–29.

Xu, X., Li, L., Wang, H., Li, X., Zhuang, X., 2015. Solution blown sulfonated poly(ether ether ketone)

nanofiber-Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. RSC Adv. 5, 4934-4940.

Yoshitake, M., Kunisa, Y., Endoh, E., Yanagisawa, E., 2005. Solid polymer type fuel cell and production method thereof. US Patent 6,933,071.

Doyle, M., Wang, L., Yang, Z., Choi, S.K., 2003. Polymer electrolytes based on ionomeric copolymers of ethylene with fluorosulfonate functionalized monomers. J. Electrochem. Soc. 150, D185-D193.

Jang, W., Choi, S., Lee, S., Shul, Y., Han, H., 2007. Characterization and stability of polyimide-phosphotungstic acid composite electrolyte membranes for fuel cell. Polym. Degrad. Stab. 92, 1289-1296.

Nandan, D., Mohan, H., Tyer, R.M., 1992. Methanol and water uptake, densities, equivalent volumes

and thicknesses of several uni- and divalent ionic perfluorosulphonate exchange membranes (Nafion117) and their methanol-water fractionation behaviour at 298 K. *J. Membr. Sci.* 71, 69-80.

TENTANG PENULIS

Kiki Rezki Lestari, S.T.,M.Sc.
Lulus S-1 pada program studi
Teknik Fisika Universitas Nasional
di tahun 2013. Melalui pendanaan
National Research Foundation of
Korea (NRF), berhasil
mendapatkan beasiswa untuk
Research Assistantship of Basic
Science Research Program untuk
menempuh jenjang Magister di
Hankuk University of Foreign
Studies, Korea Selatan pada
program studi Fisika di tahun
2014. Saat ini menjabat sebagai
Ketua Program Studi Teknik
Fisika, Universitas Nasioanal.
Pernah bekerja sebagai Research
Assistant di Center of Sustainable
Energy and Resources
Management pada tahun 2016.



ISBN 978-623-7376-67-5



9 786237 376675