



**PENGARUH PENAMBAHAN ABU LAYANG
TERMODIFIKASI SURFAKTAN TERHADAP
KARAKTERISTIK MEMBRAN SEL BAHAN BAKAR
BERBAHAN KITOSAN**

Skripsi

disajikan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Program Studi Kimia

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

oleh

Ari Vitri Wulandari

4311411007

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2016

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, dan apabila di kemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan peraturan perundang-undangan.

Semarang, Juli 2016



Ari Vitri Wulandari

4311411007

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui Pembimbing untuk diajukan ke Sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.



Pembimbing I

Ella Kusumastuti, S.Si, M.Si

198212142009122004

Semarang, Juli 2016

Pembimbing II

Triastuti Sulistyanyingsih, S.Si, M.Si

197704112005012014

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

**Pengaruh Penambahan Abu Layang Termodifikasi Surfaktan
Terhadap Karakteristik Membran Sel Bahan Bakar Berbahan Kitosan**
disusun oleh

Ari Vitri Wulandari
4311411007

Telah dipertahankan di hadapan Sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA UNNES

pada

hari : Selasa

tanggal : 19 Juli 2016

Panitia:



Prof. Dr. Saenuri, SE., M.Si, Akt
NIP. 196412231988031001

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Ketua Penguji

Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si
NIP. 196912171997022001

Anggota Penguji/ Pembimbing I

Ella Kusumastuti, S.Si, M.Si
NIP. 198212142009122004

Anggota Penguji/Pembimbing II

Triastuti Sulistyaningsih, S.Si, M.Si
NIP. 197704112005012014

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

Motto:

“Sukses tidak diukur dari posisi yang dicapai seseorang dalam hidup, tapi dari kesulitan-kesulitan yang berhasil diatasi ketika berusaha meraih sukses”

(Booker T. Washington)

"Musuh yang paling berbahaya di atas dunia ini adalah penakut dan bimbang. Teman yang paling setia, hanyalah keberanian dan keyakinan yang teguh" **(Andrew Jackson)**

Persembahan:

1. Allah SWT yang Maha Pengasih dan Penyayang
2. Bapak dan Ibu tersayang
3. Kakakku Ari Endah Miyosi Putri tersayang
4. Sahabat-sahabatku tersayang
5. Teman-teman seperjuangan Kimia Angkatan 2011
6. Semua orang yang aku sayangi

PRAKATA

Alhamdulillah, puji dan syukur yang tiada terkira penulis persembahkan kepada Allah SWT, yang telah memberikan karunia, serta kekuatan luar biasa, sehingga penulis dapat melalui masa-masa berat, panjang dan melelahkan dalam proses pembuatan Skripsi yang berjudul *Pengaruh Penambahan Abu Layang Termodifikasi Surfaktan Terhadap Karakteristik Membran Sel Bahan Bakar Berbahan Kitosan*, sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Program Studi Kimia.

Dalam kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, baik dalam penelitian maupun penyusunan skripsi ini. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.
2. Ketua Jurusan Kimia.
3. Ella Kusumastuti, S.Si, M.Si dan Triastuti Sulistyaningsih, S.Si, M.Si selaku Dosen Pembimbing yang selalu dengan sabar menyediakan waktunya untuk bimbingan, memberikan arahan, dukungan, saran dan semangat.
4. Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si selaku Dosen Penguji yang telah memberikan masukan dan arahnya.
5. Ibu Martin, Mbak Dian, Mbak Yuan, Pak Wiji, Yu ti atas bantuan yang diberikan kepada penulis selama melaksanakan penelitian.
6. Sahabatku yang selalu memberi warna di sela penatnya menyusun skripsi.

7. Teman-teman seperjuanganku, Puji Lestari, Rika Desita, dan Yhuni Karlina atas saran, bantuan, semangat, dan doa yang diberikan kepada penulis selama penyusunan skripsi.
8. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian skripsi ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari dalam penyusunan skripsi ini banyak terdapat keterbatasan dalam kemampuan, pengalaman, dan pengetahuan sehingga dalam penyusunan skripsi ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, saran dan kritik yang bersifat membantu, dan membangun sangat penulis harapkan. Akhirnya besar harapan penulis semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat dan sumbangan bagi kemajuan dan perkembangan ilmu pengetahuan terutama bidang kimia.

Semarang, Juli 2016



UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Penulis

ABSTRAK

Wulandari, Ari Vitri. 2016. *Pengaruh Penambahan Abu Layang Termodifikasi Surfaktan Terhadap Karakteristik Membran Sel Bahan Bakar Berbahan Kitosan.* Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Dosen Pembimbing: Ella Kusumastuti S.Si, M.Si dan Triastuti Sulistyarningsih S.Si, M.Si.

Kata Kunci: Kitosan, silika abu layang, surfaktan CTAB

Penelitian mengenai sintesis membran sel bahan bakar berbahan kitosan sebagai matriks polimer dan abu layang batubara sebagai *filler* yang dimodifikasi dengan surfaktan CTAB telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh lamanya waktu pengadukan dan penambahan jumlah silika dalam sintesis membran yang menghasilkan sifat-sifat terbaik berdasarkan karakterisasi membran. Penelitian ini meliputi empat tahapan yaitu preparasi silika abu layang, modifikasi permukaan silika dengan CTAB, sintesis membran, dan karakterisasi membran. Metode yang digunakan adalah metode inversi fasa dengan variasi waktu pengadukan selama 2, 4, dan 8 jam dan variasi komposisi silika yaitu sebesar 0; 0,5; 1; 2; dan 5% b/b kitosan. Karakterisasi membran meliputi uji sifat mekanik, konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan selektivitas. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu pengadukan optimum berdasarkan uji selektivitas membran adalah selama 4 jam. Kuat tarik membran rata-rata meningkat seiring dengan penambahan komposisi silika. Konduktivitas proton dan permeabilitas metanol membran menurun seiring bertambahnya jumlah silika. Membran memperlihatkan performa terbaik pada membran 5% dengan kuat tarik sebesar 19,3 N/mm², *Modulus Young* 1092,5 N/m², konduktivitas proton sebesar 1,4634 x 10⁻⁴ S/cm, permeabilitas metanol sebesar 0,9089 x 10⁻⁸ cm²/s dan selektivitas membran sebesar 1,6100 x 10⁴ S s/cm³. Berdasarkan hasil uji FTIR, pada membran 5% tidak menunjukkan terjadinya perubahan *peak* yang signifikan di daerah bilangan gelombang 1000-1250 cm⁻¹. Hal ini menandakan bahwa hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan silika. Berdasarkan hasil analisis SEM disimpulkan bahwa membran memiliki morfologi antarmuka cukup baik antara matriks kitosan dengan silika.

ABSTRACT

Wulandari, Ari Vitri. 2016. *Effect of Fly Ash Addition Surfactant Against Characteristics Modified Membrane Fuel Cells Made from Chitosan.* Final Project, Chemistry Department, Chemistry Study Program, Mathematic and Science Faculty. Semarang State University. Advisor: Ella Kusumastuti S.Si, M.Si and Triastuti Sulistyaningsih, S.Si, M.Si.

Keywords: Chitosan, fly ash silica, CTAB surfactant

Research about synthesis of fuel cell membrane made from chitosan as a polymer matrix and a coal fly ash as filler modified with CTAB surfactant has been done. The purpose of this research is to know the influence of the length of time stirring and addition the amount of silica in membrane synthesis that produces the best properties based on the membrane characteritaton. This research includes four stages are fly ash silica preparation, the fly ash surface modification with CTAB surfactant, membrane synthesis, and membrane characteritaton. The method used is the phase inversion method with the variation of time under stirring for 2, 4, and 8 hours and the variation of the composition of silica are 0; 0.5; 1; 2; and 5% b/b chitosan. Membrane characteritaton include mechanic character, proton conductivity, methanol permeability, and membran selectivity. The research results showed that the optimum stirring time based on selectivity test are for 4 hours. The tensile strength of the membrane increases along with the addition of silica. The proton conductivity and methanol permeability membrane decreases along with the addition of silica. Membrane showed the best performance on 5% membrane with the tensile strength is 19.3 N/mm^2 , Modulus Young is 1092.5 N/m^2 , proton conductivity is $1.4634 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, methanol permeability is $0.9089 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, and membrane selectivity is $0.9830 \times 10^4 \text{ S s/cm}^3$. Based on FTIR results, 5% membrane showed no significant change occurred in the wave numbers $1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$. This indicates that only the physical interactions occur between chitosan and silica. Based on the results of SEM analysis concluded that membrane has quite a good interface between the morphology of the chitosan matrixs with silica.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN.....	ii
PERSETUJUAN PEMBIMBING	iii
PENGESAHAN	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN.....	v
PRAKATA.....	vi
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB	
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	6
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Manfaat Penelitian	7
2. TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 <i>Fuel Cell</i>	8
2.2 <i>Proton Exchange Membrane (PEM)</i>	10
2.3 Kitosan	12
2.4 Silika Abu Layang (<i>Fly Ash</i>)	13
2.5 Surfaktan Kationik CTAB	14
2.6 Karakterisasi	18
2.6.1 Analisis Komposisi dengan XRF	18
2.6.2 Uji Kuat Tarik	19

2.6.3 Uji Konduktivitas Proton dengan EIS	21
2.6.4 Uji Permeabilitas Metanol	22
2.6.5 Selektivitas Membran	24
2.6.6 Analisis Morfologi dengan SEM	25
2.6.7 Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR	27
3. METODE PENELITIAN	30
3.1 Lokasi Penelitian	30
3.2 Sampel	30
3.3 Variabel Penelitian	31
3.3.1 Variabel Bebas	31
3.3.2 Variabel Terikat	31
3.3.3 Variabel Terkendali	31
3.4 Alat dan Bahan Penelitian	32
3.5 Prosedur Penelitian	33
3.5.1 Preparasi Silika Abu Layang	33
3.5.2 Modifikasi Permukaan Silika Abu Layang	33
3.5.3 Sintesis Membran	34
3.5.4 Karakterisasi Membran	35
3.5.4.1 Uji Kuat Tarik	35
3.5.4.2 Uji Konduktivitas Proton dengan EIS	36
3.5.4.3 Uji Permeabilitas Metanol	37
3.5.4.4 Selektivitas Membran	38
3.5.4.5 Analisis Morfologi dengan SEM	39
3.5.4.6 Analisis Gugus Fungsi Membran dengan FTIR	39
4. HASIL DAN PEMBAHASAN	40
4.1 Preparasi	40
4.1.1 Preparasi Silika Abu Layang	40
4.2 Modifikasi Permukaan Silika Abu Layang	43

4.3 Sintesis Membran	47
4.4 Karakterisasi Membran	49
4.4.1 Variasi Waktu Pengadukan	49
4.4.1.1 Analisis Konduktivitas Proton	49
4.4.1.2 Analisis Permeabilitas Metanol	50
4.4.1.3 Selektivitas Membran	52
4.4.2 Variasi Penambahan Komposisi Silika	53
4.4.2.1 Uji Kuat Tarik	53
4.4.2.2 Uji Konduktivitas Proton	56
4.4.2.3 Uji Permeabilitas Metanol	60
4.4.2.4 Selektivitas Membran	62
4.4.2.5 Analisis Morfologi dengan SEM	63
4.4.2.6 Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR	64
5. PENUTUP	67
5.1 Simpulan	67
5.2 Saran	68
DAFTAR PUSTAKA	69
LAMPIRAN	74



DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Klasifikasi <i>Fuel Cell</i>	9
2.2 Komposisi Kimia Abu Layang Batubara	14
2.3 Daftar Spektrum Infra merah	29
4.1 Data Hasil Analisis Kandungan Kimia Silika Abu Layang Menggunakan XRF Sebelum dan Sesudah Preparasi	41
4.2 Nilai Selektivitas Membran Kitosan-Silika 3%	53
4.3 Perbandingan Nilai Konduktivitas Proton Membran	59
4.4 Perbandingan Selektivitas Membran dengan Nafion	63
4.5 Serapan FTIR Membran	65



DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Skema Sistem <i>Fuel Cell</i>	8
2.2 Skema Sistem DMFC	10
2.3 Struktur Polielektrolit Penukar Kation dan Penukar Anion	11
2.4 Struktur Kimia Kitin dan Kitosan	13
2.5 Surfaktan CTAB ($C_{19}H_{42}NBr$)	16
2.6 Gambar Pembentukan Silikat	16
2.7 Skema Interaksi Antarmuka Organik-Anorganik	17
2.8 Reaksi Silika dengan CTAB	18
2.9 Skema Kuat Tarik	20
2.10 Dua Wadah Sel Difusi	24
2.11 Mikrograf SEM dari Monmorilonit	26
3.1 Bentuk Membran untuk Uji Kuat Tarik	35
3.2 Alat Uji Kuat Tarik	36
3.3 Alat Uji Konduktivitas Proton	37
3.4 Alat Uji Permeabilitas Metanol	38
4.1 Silika Abu Layang	42
4.2 Filtrat Hasil Preparasi	42
4.3 Hasil Modifikasi Silika Abu Layang Menggunakan CTAB	43
4.4 Morfologi Permukaan Silika Abu Layang	43
4.5 Interaksi Silika Abu Layang dengan CTAB	45
4.6 Hasil Sintesis Membran	47
4.7 Tahapan Sintesis	48
4.8 Grafik Hubungan Variasi Waktu Pengadukan terhadap Konduktivitas Proton Membran Kitosan-Silika 3%	49
4.9 Grafik Hubungan Variasi Waktu Pengadukan terhadap Permeabilitas Metanol Membran Kitosan-Silika 3%	51
4.10 Grafik Hubungan Variasi Waktu Pengadukan terhadap Selektivitas Membran Kitosan-Silika 3%	52

4.11 Grafik Hubungan Variasi Penambahan Silika Termodifikasi CTAB terhadap Kuat Tarik Membran	53
4.12 Grafik Hubungan Variasi Penambahan Silika Termodifikasi CTAB terhadap Perpanjangan Membran	54
4.13 Grafik Hubungan Variasi Penambahan Silika Termodifikasi CTAB terhadap <i>Modulus Young</i> Membran.	55
4.14 Grafik Hubungan Variasi Penambahan Silika Termodifikasi CTAB terhadap Konduktivitas Proton Membran	56
4.15 Transportasi Proton	58
4.16 Grafik Hubungan Variasi Penambahan Silika Termodifikasi CTAB terhadap Permeabilitas Metanol Membran.....	60
4.17 Ilustrasi Transport Proton dan Transport Massa dalam Membran	61
4.18 Grafik Hubungan Variasi Penambahan Silika Termodifikasi CTAB terhadap Selektivitas Membran	62
4.19 Morfologi Permukaan Membran	63
4.20 Spektra FTIR Membran Kitosan-Silika 0% dan 5%	64



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Dokumentasi Penelitian	74
2. Diagram Alir Penelitian	76
3. Perhitungan	80
4. Data Hasil Analisis Kandungan Kimia Abu Layang dengan XRF	92
5. Data Hasil Analisis Kuat Tarik Membran 0%	93
6. Data Hasil Analisis Kuat Tarik Membran 0,5%	94
7. Data Hasil Analisis Kuat Tarik Membran 1%	95
8. Data Hasil Analisis Kuat Tarik Membran 2%	96
9. Data Hasil Analisis Kuat Tarik Membran 5%	97
10. Data Hasil Analisis Gugus Fungsi Membran Kitosan-Silika 0% Menggunakan FTIR	98
11. Data Hasil Analisis Gugus Fungsi Membran Kitosan-Silika 5% Menggunakan FTIR	99

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Di seluruh dunia, bahan bakar fosil lebih banyak digunakan daripada bahan bakar lain. Masyarakat duniapun sangat tergantung dengan bahan bakar ini (Akhadi, 2009). Akan tetapi, permintaan dan penawaran energi bahan bakar ini tidak seimbang dengan meningkatnya laju pertumbuhan masyarakat dunia. Hal ini menyebabkan terjadinya krisis energi karena semakin menipisnya persediaan bahan bakar fosil dan berkurangnya suplai minyak mentah dunia (Im, 2011). Oleh karena itu, pengembangan berbagai macam sumber energi alternatif yang lebih ramah lingkungan untuk mengatasi masalah tersebut sangat diperlukan. Diantara sumber-sumber energi alternatif yang tidak menimbulkan pencemaran terhadap lingkungan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*).

Fuel cell ini merupakan sumber energi yang dapat diperbaharui karena menggunakan bahan metanol sebagai bahan bakar (Handayani, 2007). Komponen utama *fuel cell* terdiri dari anoda, katoda, dan membran elektrolit sebagai penghalang kedua elektoda tersebut. Pada anoda terjadi reaksi oksidasi yang akan melepaskan elektron dan ion. Elektron ini bergerak menuju katoda melalui sirkuit eksternal dan menghasilkan arus listrik, sedangkan ion yang dihasilkan dari anoda

bergerak menuju katoda melalui membran yang menjadi sekat antara kedua elektroda (Peighambardoust *et al.*, 2010).

Membran elektrolit memiliki peranan cukup penting untuk meningkatkan performa sel bahan bakar. Membran tersebut memfasilitasi adanya pergerakan proton dari anoda ke katoda. Minimnya pergerakan proton dari anoda menuju ke katoda melalui membran sangat mengganggu kinerja sel bahan bakar dalam menghasilkan energi. Syarat membran yang dapat digunakan adalah membran dengan konduktivitas proton yang tinggi pada suhu di atas 100°C, dapat menahan air pada suhu di atas 100°C, dan berasal dari bahan baku yang murah (Ariyanti, 2013). Pada umumnya, membran tidak dapat beroperasi pada suhu tinggi karena air dari membran akan menguap sehingga menyebabkan turunnya konduktivitas proton (Sone, 1996). Mengingat pentingnya peran membran dalam mempengaruhi kinerja sel bahan bakar, maka membran menjadi fokus penelitian kali ini.

Berbagai usaha telah dikembangkan untuk meningkatkan kinerja membran tersebut. Dari sekian banyak membran yang diteliti, membran Nafion memberikan kinerja yang maksimum. Membran Nafion adalah tipe nonporous, dan memiliki ketebalan 50-500 µm. Membran Nafion yang sering digunakan adalah Nafion 112 (Neburchilov *et al.*, 2007). Kemampuan Nafion 112 untuk memisahkan reaktan dan penghantar proton cukup efisien dengan konduktivitas sekitar $1,2 \times 10^{-2}$ S/cm (Dhuhita dan Arti, 2010). Namun demikian, membran Nafion mempunyai beberapa kelemahan, diantaranya adalah temperatur kerja

yang terbatas yaitu hanya tahan hingga 80°C dan tidak ekonomis (600-1200 USD/m²) (Smitha *et al.*, 2004).

Permasalahan utama dari Nafion untuk DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) yaitu proses *methanol crossover* yang sulit dihindari. *Methanol crossover* adalah proses difusi molekular metanol dari anoda menuju katoda melalui membran (Putro, 2013). *Methanol crossover* dari anoda ke katoda merupakan masalah utama karena hal ini sama saja membuang bahan bakar dan menyebabkan katoda tergenang yang berakibat laju reaksi di katoda menjadi lebih lambat sehingga menurunkan kinerja sel voltase secara keseluruhan (Dhuhita dan Arti, 2010). Untuk mengatasi kelemahan-kelemahan ini maka diperlukan suatu polimer lain yang dapat menggantikan peran Nafion.

Kitosan merupakan polimer alam yang berpotensi untuk membran sel bahan bakar pengganti Nafion. Kitosan mudah didapat, dan memiliki stabilitas termal yang tinggi, namun modifikasi pada bahan ini perlu dilakukan agar menghasilkan material yang bermuatan sehingga dapat digunakan sebagai membran polimer elektrolit. Kitosan memiliki gugus amino dan gugus hidroksil yang memungkinkan untuk dimodifikasi (Kenawy *et al.*, 2005). Menurut Smitha *et al.*, (2004), diketahui juga bahwa *methanol crossover* pada membran kitosan lebih rendah daripada Nafion. Meskipun membran kitosan tidak memberikan keuntungan melebihi Nafion, dilihat dari konduktivitas proton dan penurunan permeabilitas metanol membuat polimer ini cocok untuk diaplikasikan pada DMFC (Chakrabarty *et al.*, *n.d.*).

Berdasarkan sifat ini, kitosan dapat diaplikasikan pada DMFC. Akan tetapi kitosan memiliki beberapa kelemahan yaitu memiliki kestabilan mekanik, fisik, dan kimia yang rendah yang ditunjukkan dengan harga kuat tarik, persen perpanjangan, dan *Modulus Young* yang rendah (Liu *et al.*, 2005). Untuk mendapatkan membran kitosan dengan sifat mekanik yang cocok maka perlu dilakukan upaya modifikasi agar karakteristiknya menjadi lebih baik misalnya dengan peningkatan kestabilan membran (Jin *et al.*, 2004), memperkecil ukuran pori membran sehingga pemisahan molekul atau rejeksi makromolekul di suatu membran lebih efektif (Wang *et al.*, 2001). Upaya modifikasi adalah dengan penambahan *filler* anorganik yang bersifat hidrofobik seperti silika. Salah satu contoh senyawa yang memiliki sifat hidrofobik adalah abu layang (*fly ash*). Abu layang berpotensi sebagai sumber silika karena memiliki kandungan silika yang cukup tinggi, yaitu sebesar 44,94% (Syukur, 2015). Silika dapat menyerap air yang berfungsi sebagai media transport proton pada gugus amina dalam sel bahan bakar. Selain itu, silika dapat menutup pori pada membran sehingga perpindahan metanol melalui membran sangat kecil (Suka *et al.*, 2010). Melihat potensi kitosan dan silika, keduanya merupakan bahan yang dapat digunakan dalam pembuatan membran sel bahan bakar karena silika dapat meningkatkan konduktivitas proton, memiliki afinitas tinggi terhadap molekul air dan bersifat higroskopis sehingga dapat mengurangi proses difusi metanol ke katoda dari anoda (Im, 2011).

Penelitian membran sel bahan bakar berbahan dasar kitosan telah banyak dilakukan. Siniwi (2014) meneliti membran kitosan yang direaksikan dengan silika

dari TEOS. Pada penelitian ini, konduktivitas proton membran meningkat dari $0,206 \times 10^{-4}$ S/cm pada komposisi K/Si 0,5% menjadi $0,234 \times 10^{-4}$ S/cm pada komposisi K/Si 5%. Permeabilitas metanol membran mengalami penurunan dengan meningkatnya konsentrasi silika. Penurunan permeabilitas metanol membran ini yaitu dari $2,001 \times 10^{-6}$ cm²/s pada komposisi K-Si 0,5% menjadi $0,54 \times 10^{-6}$ cm²/s pada komposisi K-Si 3%.

Mardiningsih (2014) melakukan penelitian dengan mereaksikan kitosan dan silika dari abu sekam padi. Pada penelitian ini, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol meningkat dengan meningkatnya konsentrasi silika. Konduktivitas proton membran meningkat dari $5,35 \times 10^{-4}$ S/cm pada komposisi K/Si 0,5% menjadi $6,08 \times 10^{-4}$ S/cm pada komposisi K/Si 10%. Konduktivitas proton ini lebih rendah dibandingkan dengan konduktivitas proton Nafion yaitu $6,21 \times 10^{-6}$ S/cm (Dhuhita & Arti, 2010). Permeabilitas metanol pada penelitian ini meningkat dari $2,09 \times 10^{-7}$ cm²/s menjadi $2,51 \times 10^{-6}$ cm²/s. Permeabilitas metanol ini lebih besar dibandingkan nilai permeabilitas metanol Nafion yaitu $1,76 \times 10^{-6}$ cm²/s (Dhuhita & Arti, 2010).

Berdasarkan informasi tersebut, pada penelitian ini akan disintesis membran berbahan kitosan dengan menambahkan silika abu layang termodifikasi CTAB. Setelah disintesis, membran kitosan-silika akan dikarakterisasi meliputi uji kuat tarik membran, konduktivitas proton, permeabilitas metanol, analisis gugus fungsi dan morfologi membran.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang dijelaskan sebelumnya, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

- 1.2.1 Bagaimana pengaruh waktu pengadukan pada sintesis membran kitosan-silika ditinjau dari konduktivitas proton dan permeabilitas metanol?
- 1.2.2 Bagaimana pengaruh jumlah silika abu layang temodifikasi CTAB pada sintesis membran kitosan-silika ditinjau dari kuat tarik, konduktivitas proton, dan permeabilitas metanol?
- 1.2.3 Bagaimana karakteristik membran kitosan-silika terbaik berdasarkan analisis gugus fungsi dan morfologi?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

- 1.3.1 Mengetahui pengaruh waktu pengadukan pada sintesis membran kitosan-silika ditinjau dari konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.
- 1.3.2 Mengetahui pengaruh jumlah silika abu layang temodifikasi CTAB pada sintesis membran kitosan-silika ditinjau dari kuat tarik, konduktivitas proton, dan permeabilitas metanol.
- 1.3.3 Mengetahui karakteristik membran kitosan-silika terbaik berdasarkan analisis gugus fungsi dan morfologi.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu:

- 1.4.1 Meningkatkan nilai ekonomis limbah abu layang.
- 1.4.2 Mengembangkan pemanfaatan kitosan dan abu layang yang lebih luas.
- 1.4.3 Memberikan perkembangan pada bidang teknologi bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan.

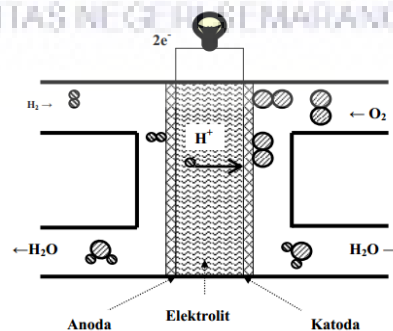


BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Fuel Cell

Fuel cell merupakan salah satu energi alternatif yang menghasilkan energi listrik, air dan panas dengan cara mengoksidasi bahan bakar secara elektrokimia dengan mengombinasikan gas hidrogen (H_2) dan oksigen (O_2) (Indahsari, 2013). *Fuel cell* ini terdiri dari elektrolit yang terletak antara dua elektroda tipis (katoda dan anoda). Elektrolit hanya menghantar ion, sedangkan elektron tidak dapat melewati elektrolit, sehingga elektrolit ini bukan penghantar listrik dan dapat menghindarkan terjadinya reaksi kimia. Pada katoda dialirkan oksigen, sedangkan bahan bakar masuk melewati anoda. Pengaliran ini dilakukan secara terpisah dan secara katalitik. Hal ini menyebabkan molekul-molekul dari gas yang dialirkan akan berubah menjadi ion (Im, 2011). Skema sistem *fuel cell* dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Skema Sistem *Fuel Cell* (Youvial, 2006)

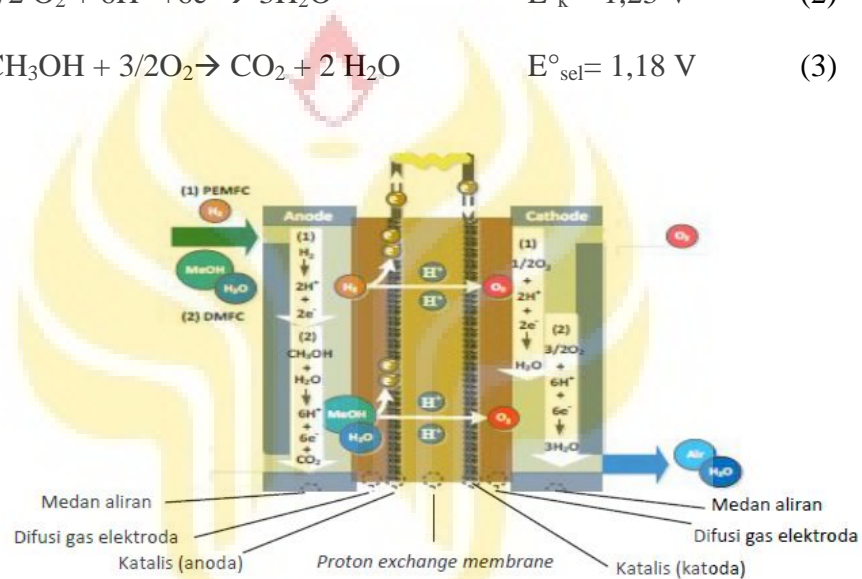
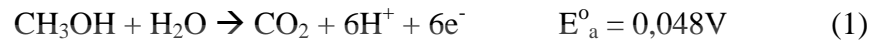
Fuel cell dapat diklasifikasikan berdasarkan sumber bahan bakar, kondisi operasi, dan elektrolit yang digunakan, seperti ditunjukkan pada Tabel 2.1 yaitu: (1) *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*; (2) *Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)*; (3) *Alkaline Fuel Cell (AFC)*; (4) *Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)*; (5) *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)*; dan (6) *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* (Ye *et al.*, 2012).

Tabel 2.1 Klasifikasi *Fuel Cell* Berdasarkan Sumber Bahan Bakar, Kondisi Operasi, Dan Elektrolit Yang Digunakan (Ye *et al.*, 2012)

Tipe	Bahan bakar	Suhu operasi	Elektrolit
SOFC	H ₂ , CO	700-1000°C	Elektrolit oksida padat
MCFC	H ₂ , CO	630-650°C	Garam <i>molten</i> karbonat
AFC	H ₂	50-200°C	Larutan alkali
PAFC	H ₂	190-210°C	Larutan asam
PEMFC	H ₂	50-200°C	<i>Polymer electrolyte membrane</i>
DMFC	MeOH	50-110°C	<i>Polymer electrolyte membrane</i>

Fuel cell yang banyak digunakan dan menarik perhatian saat ini adalah *fuel cell* metanol langsung (DMFC). Selain dapat dioperasikan pada suhu rendah, salah satu bahan bakarnya yaitu metanol merupakan salah satu sumber energi yang dapat diperbaharui (Handayani, 2007). Dalam DMFC, larutan metanol dan air diumpungkan pada anoda dimana metanol dan air secara internal teroksidasi membentuk elektron dan proton (Vaghari *et al.*, 2013). Dalam DMFC, metanol secara langsung diberikan pada sel tanpa ada pengolahan bahan bakar. Metanol dapat dioperasikan dalam sistem sel bahan bakar pada temperatur kamar. Metanol pada anoda yang mengalami oksidasi menghasilkan ion hidrogen (H⁺) dan elektron (e⁻) seperti pada persamaan (1). Elektron yang terlepas mengalir melewati suatu lintasan listrik sepanjang anoda menuju katoda. Secara serempak ion

hidrogen mengalir menuju katoda melewati membran elektrolit. Pada katoda, elektron dan ion hidrogen akan bereaksi dengan oksigen membentuk air dan melepaskan panas (persamaan 2) (Othman *et al.*, 2010). Skema sistem DMFC dapat dilihat pada Gambar 2.2.

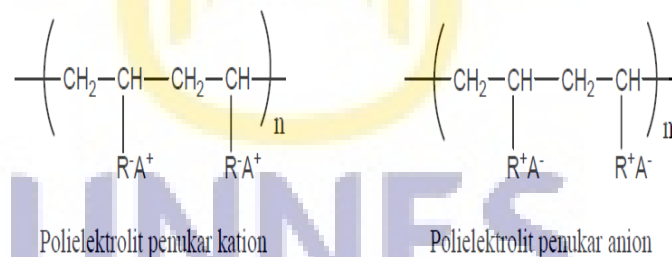


Gambar 2.2 Skema Sistem DMFC (Ye *et al.*, 2012)

2.2 Polymer Electrolyte Membrane (PEM)

Membran merupakan selaput, kulit, atau lembaran tipis yang merupakan pemisah (Moeliono, 2002). Menurut Pabby *et al.*, (2009), membran merupakan alat pemisah yang berupa penghalang bersifat selektif yang dapat memisahkan dua fase dari berbagai campuran. Campuran tersebut dapat bersifat homogen atau heterogen dan dapat berupa padatan, cairan atau gas. Membran yang terdiri dari dua material yang berbeda disebut komposit membran (Lopes *et al.*, 2006).

Membran padat polielektrolit merupakan komponen terpenting dalam sistem *fuel cell*. Membran polielektrolit berfungsi untuk memisahkan antara anoda dengan katoda, mencegah terjadinya kebocoran bahan bakar dan kebocoran listrik (elektron), dan menghantarkan proton dari anoda ke katoda. Membran polimer elektrolit memiliki gugus ionik yang terikat pada rantai polimer. Gugus ionik terikat ini berinteraksi kuat dengan ion-ion yang berbeda muatan/ion lawan. Polielektrolit yang bermuatan negatif disebut sebagai membran penukar kation karena membran tersebut mampu menukarkan ion lawan yang bermuatan negatif. Membran polielektrolit yang digunakan haruslah memiliki sifat *fuel barrier* yang baik, insulator listrik yang baik, dan suatu polielektrolit penghantar proton yang baik (Setyogroho, 2008). Struktur polielektrolit penukar kation dan struktur polielektrolit penukar anion ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur Polielektrolit Penukar Kation dan Penukar Anion (Setyogroho, 2008).

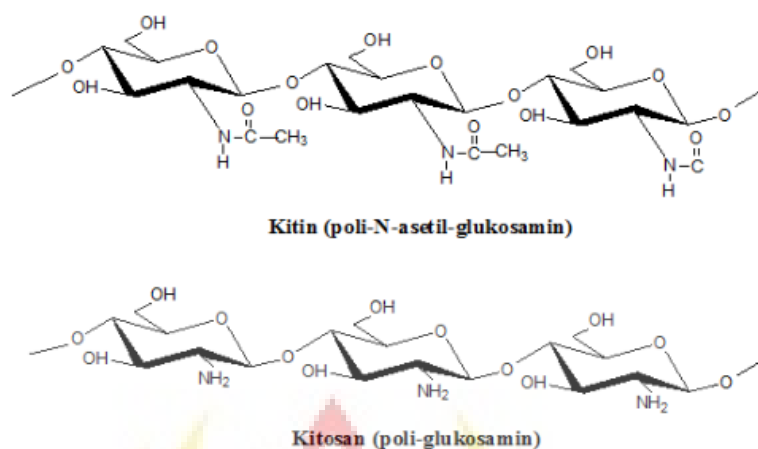
Membran dapat dibuat dari bahan organik maupun anorganik. Teknik pembuatan membran diantaranya adalah: *sintering*, *stretching*, *track-etching*, *template leaching*, *coating*, *phase inversion* (inversi fasa) (Handayani, 2009). Inversi fasa adalah suatu proses yang menggambarkan transformasi polimer dari fasa cair ke fasa padat dengan kondisi terkendali. Proses pemadatan (solidifikasi)

diawali dengan perubahan satu fasa cair menjadi dua fasa cair yang saling mencampur. Salah satu fasa cair tersebut adalah fasa yang kaya polimer. Fasa ini akan memadat selama proses inversi fasa sehingga membentuk matriks padat (membran) (Pinem & Angela, 2011).

Inversi fasa memiliki banyak kelebihan diantaranya adalah mudah untuk dilakukan, pembentukan pori dapat dikendalikan dan digunakan pada berbagai macam polimer (Shofa *et.al.*, 2006). Proses inversi fasa terjadi dengan penguapan pelarut, presipitasi dengan penguapan terkendali, presipitasi termal, presipitasi fasa uap dan immersi. Presipitasi dengan penguapan pelarut merupakan teknik yang paling sederhana karena polimer dilarutkan pada pelarut tertentu, dicetak dan dihasilkan membran yang homogen (Muliawati, 2012).

2.3 Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan kitin, senyawa penyusun rangka luar hewan berkaki banyak seperti kepiting, ketam, udang, dan serangga. Kitosan adalah kitin yang terdeasetilasi sebanyak mungkin (Purwatiningsih, 1992). Menurut Rabea *et al.*, 2003, kitosan adalah biopolimer alami yang diperoleh melalui proses deasetilasi kitin yang mengandung lebih dari 500 unit glukosamin. Kitosan berbentuk serbuk putih kekuningan, tidak berbau dan tidak berasa. Kitosan mudah larut dalam asam organik seperti asam asetat. Struktur kimia kitin dan kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur Kimia Kitin dan Kitosan

Sifat-sifat kitosan dihubungkan dengan adanya gugus-gugus fungsi amina, gugus hidroksi primer dan hidroksi sekunder. Adanya gugus-gugus ini menyebabkan kitosan mempunyai kereaktifan kimia yang tinggi dibandingkan kitin. Gugus-gugus fungsi tersebut menyebabkan kitosan dapat berinteraksi dengan zat-zat organik seperti protein. Kitosan tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCl dan HNO₃ dan tidak larut dalam H₂SO₄. Pelarut kitosan yang baik adalah asam asetat.

2.4 Silika Abu Layang (*Fly Ash*)

Abu layang merupakan salah satu jenis limbah yang dihasilkan dari pembakaran batubara dan bahan bakar lainnya pada temperatur tinggi melalui ketel yang berupa semburan asap (It Nawita *et al.*, 2012). Menurut Acosta (2009), abu layang merupakan limbah padat hasil dari proses pembakaran di dalam *furnace* pada PLTU yang kemudian terbawa keluar oleh sisa-sisa pembakaran serta ditangkap dengan menggunakan elektrostatis presipitator. Abu layang terdiri

dari bahan inorganik yang terdapat di dalam batubara yang telah mengalami fusi selama pembakarannya.

Abu layang adalah abu batubara yang berupa serbuk halus yang tidak terbakar, dengan distribusi ukuran 1-100 μm dan relatif homogen. Abu layang mempunyai warna yang lebih terang (keabu-abuan) bila dibandingkan abu dasar dan merupakan komponen terbesar abu batubara. Abu layang batubara terdiri dari butiran halus yang berbentuk bola dan berongga. Kerapatan abu layang berkisar antara 2100–3000 kg/m^3 dan luas area spesifiknya (diukur berdasarkan metode permeabilitas udara *blaine*) antara 170–1000 m^2/kg . Menurut Syukur (2015), komposisi kimia unsur-unsur utama abu layang seperti Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Komposisi Kimia Abu Layang Batubara

No	Komponen	% Berat
1.	SiO_2	44,94
2.	Al_2O_3	19,10
3.	Fe_2O_3	14,25
4.	CaO	6,64
5.	MgO	4,53
6.	Na_2O	4,14
7.	K_2O	2,23
8.	SO_3	1,33
9.	TiO_2	1,11

(Sumber: Syukur, 2015)

2.5 Surfaktan Kationik CTAB

Surfaktan atau disebut juga zat aktif permukaan merupakan senyawa aktif, bersifat menurunkan tegangan permukaan dan mempunyai struktur bipolar. Bagian kepala bersifat hidrofilik dan bagian ekor bersifat hidrofobik, sehingga

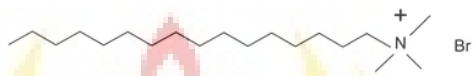
surfaktan cenderung berada pada antarmuka antara dua fase yang berbeda polaritas dan ikatan hidrogen seperti minyak dan air.

Surfaktan dibagi menjadi empat bagian penting dan digunakan secara meluas pada hampir semua sektor industri modern. Jenis-jenis surfaktan tersebut adalah surfaktan anionik, surfaktan kationik, surfaktan nonionik dan surfaktan amfoterik.

- a. Surfaktan anionik adalah senyawa yang bermuatan negatif dalam bagian aktif permukaan (*surface-active*) atau pusat hidrofobiknya (misalnya RCOO-Na , R adalah *fatty hydrophobe*). Contoh: garam alkana sulfonat.
- b. Surfaktan kationik adalah senyawa yang bermuatan positif pada bagian aktif permukaan (*surface-active*) atau gugus antar muka hidrofobiknya (*hydrofobic surface-active*). Contoh: *Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*.
- c. Surfaktan nonionik adalah surfaktan yang tidak bermuatan atau tidak terjadi ionisasi molekul. Contoh: ester gliserin asam lemak.
- d. Surfaktan amfoterik adalah surfaktan yang mengandung gugus anionik dan kationik, dimana muatannya bergantung kepada pH, pada pH tinggi dapat menunjukkan sifat anionik dan pada pH rendah dapat menunjukkan sifat kationik. Contoh: surfaktan yang mengandung asam amino.

Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) merupakan contoh dari surfaktan kationik dengan rumus kimia ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$) yang merupakan salah satu komponen dari antiseptik topikal yang disebut setrimida. Kation dari setrimonium adalah agen kimiawi yang sangat efektif untuk melawan bakteri dan fungi. CTAB

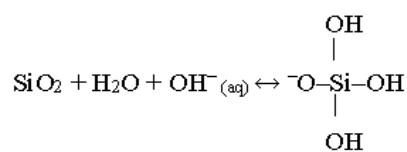
dalam larutan akan terionisasi menjadi CTA^+ dan Br^- . CTAB bersifat kationik jika terbentuk ion CTA^+ yang bersifat amphifilik. Ujung yang bersifat hidrofilik atau sering disebut sebagai “kepala” adalah gugus amonium. Ujung yang bersifat hidrofobik atau disebut sebagai “ekor”, rantai hidrokarbonnya tersusun atas gugus setil (Julinawati, 2013). Struktur surfaktan CTAB dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Surfaktan CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$)

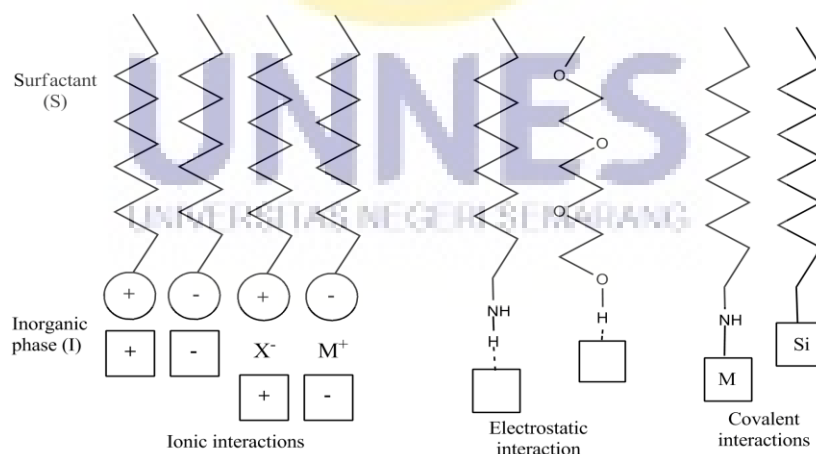
Surfaktan kationik CTAB dapat digunakan sebagai agen untuk modifikasi permukaan silika abu layang. Surfaktan CTAB dipilih karena kepala surfaktan yang bermuatan positif akan berikatan dengan silika yang bermuatan negatif karena silika yang tidak bermuatan akan berubah menjadi silikat yang bermuatan negatif ketika ditambahkan dengan suasana basa. Reaksi perubahan silika menjadi silikat ditunjukkan oleh Gambar 2.6 (De Silva *et al.*, 2007).

Pada penelitian yang dilakukan Singh *et al.*, (2011), silika TEOS yang dimodifikasi dengan CTAB mempunyai ukuran $\sim 55\text{nm}$ dimana ukuran partikel silika ini lebih kecil daripada ukuran partikel silika yang dimodifikasi dengan surfaktan TTAB (*Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide*) dan DTAB (*Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide*) yang berturut-turut mempunyai ukuran partikel sebesar $\sim 95\text{nm}$ dan $\sim 140\text{nm}$.



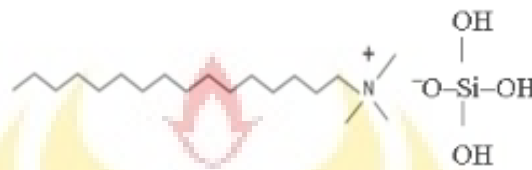
Gambar 2.6 Gambar Pembentukan Silikat (De Silva, *et al.*, 2007)

CTAB yang digunakan untuk memodifikasi permukaan partikel abu layang akan memperkuat interaksi silika yang terdapat pada abu layang dengan matriks membran kitosan melalui ikatan hidrogen (Wang, 2008). Selain ikatan hidrogen, silika yang dikombinasikan dengan CTAB, di dalam larutan gugus hidrofil CTAB akan berinteraksi melalui gaya elektrostatis dan akan terjadi proses penyusunan senyawa yang melibatkan reaksi spesiasi silikat dan pembentukan senyawa surfaktan/silikat. Ada tiga spesies bermuatan dalam larutan, yaitu spesies silika yang disimbolkan dengan simbol (I^- atau I^+), surfaktan kationik CTAB dengan simbol (S^+) dan *ion counter* halida (Br^-). Surfaktan berlawanan peran dalam membentuk interaksi yang kuat dengan silika (S^+--I^- atau S^---I^+), pada penambahan komposisi CTAB yang semakin banyak akan mempengaruhi ukuran silika menjadi *mesostructure*. Ketika produk reaksi terbentuk, *ion counter* (ion Br) dalam CTAB untuk menetralkan reaksi. Skema interaksi antarmuka organik-anorganik ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Skema Interaksi Antarmuka Organik-Anorganik (S= Surfaktan, I= Fasa Anorganik, M= Logam, dan X= Halida) (Schubert and Husig, 2000)

Filler abu layang termodifikasi mampu meningkatkan nilai prosentase penyerapan metanol hingga sebesar 23,27% dan menurunkan permeabilitas metanol hingga 0,51 cm²/s (Ariyanti, 2013). Reaksi silika dengan CTAB ditunjukkan oleh Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Reaksi Silika dengan CTAB

2.6 Karakterisasi Membran

2.6.1 Analisis Komposisi dengan XRF

Spektroskopi XRF adalah teknik analisis unsur yang membentuk suatu material dengan dasar interaksi sinar-X dengan material analit. Teknik ini banyak digunakan dalam analisis batuan karena membutuhkan jumlah sampel yang relatif kecil (sekitar 1 g). Teknik ini dapat digunakan untuk mengukur unsur-unsur yang terutama banyak terdapat dalam batuan atau mineral. Sampel yang digunakan biasanya berupa serbuk hasil penggilingan atau pengepressan menjadi bentuk film (Setiabudi, 2012).

Prinsip kerja XRF adalah adanya proses eksitasi sinar-X primer yang berasal dari tabung sinar-X atau sumber radioaktif mengenai cuplikan, sinar-X diabsorpsi atau dihamburkan oleh material. Proses dimana sinar-X diabsorpsi oleh atom dengan mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang

lebih dalam disebut efek fotolistrik. Selama proses ini, bila sinar-X primer memiliki cukup energi, elektron pindah dari kulit di dalam sehingga menimbulkan kekosongan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil. Apabila atom ini kembali pada keadaan yang stabil, elektron dari kulit luar pindah ke kulit yang lebih dalam dan proses ini menghasilkan energi sinar-X tertentu dan berbeda antara dua energi ikatan pada kulit tersebut. Emisi sinar-X dihasilkan dari proses yang disebut dengan *X-Ray Fluorescence* (XRF). Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Jenis spektrum X-Ray dari cuplikan yang diradiasi akan menggambarkan puncak pada intensitas yang berbeda (Syahfitri *et. al.*, 2013).

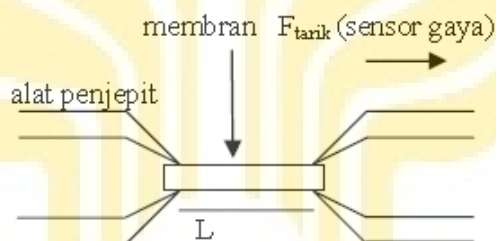
2.6.2 Uji Kuat Tarik

Uji kuat tarik mengacu pada ketahanan terhadap tarikan yang merupakan salah satu parameter untuk mengetahui sifat mekanik dari suatu bahan polimer saat polimer tersebut putus, sedangkan pengukuran kuat tarik untuk mengetahui besarnya gaya yang dicapai untuk memperoleh tarikan maksimum pada setiap satuan luas area film untuk merenggang atau memanjang. Akibat dari kekuatan tarik tersebut, maka terjadi perubahan/pertambahan panjang yang merupakan representasi kuantitatif kemampuan membran untuk merenggang. Kasus ini dapat didefinisikan sebagai fraksi perubahan panjang bahan sebagai efek dari deformasi

Membran dijepit dan dihubungkan dengan sensor gaya yang terhubung dengan komputer. Gaya tarik memiliki arah dari bawah ke atas, lapisan membran dijepit oleh sistem penjepit pada kedua sisi lebar dengan arah berlawanan. Dari

perlakuan dan ulangan yang diuji dihasilkan data rata-rata kuat tarik (Fanani *et al.*, 2014). Uji kuat tarik bertujuan untuk mengetahui kekuatan membran terhadap gaya yang berasal dari luar yang dapat merusak membran.

Perlakuan kuat tarik menginformasikan adanya kekuatan tarik dan perpanjangan membran. Kuat tarik biasanya didukung oleh sifat keelastisitasan bahan. Benda yang kembali ke bentuk semula tanpa ada perubahan bentuk dikatakan benda elastik sempurna. Benda yang tidak kembali ke bentuk semula dikatakan benda yang bersifat plastik. Skema kuat tarik seperti pada Gambar 2.9 (Mahrani, 2008)



Gambar 2.10 Skema Kuat Tarik (Mahrani, 2008)

Kuat tarik didefinisikan sebagai gaya F (N) dibagi dengan luas penampang benda uji A (mm^2). Pada umumnya tegangan tarik ada sepanjang materi (Giancoli, 1991). Nilai kekuatan tarik dapat diperoleh dari persamaan (4).

$$\sigma = F/A \quad (4)$$

dimana: σ = kekuatan tarik (MPa)

F = gaya pada saat putus (N)

A = luas penampang awal membran (mm^2)

2.6.3 Uji Konduktivitas Proton dengan EIS

Konduktivitas proton merupakan kemampuan suatu membran dalam menghantarkan proton. Membran semakin baik digunakan untuk sistem bahan bakar jika konduktivitas protonnya semakin besar (Putro, 2013). Konduktivitas proton ditentukan melalui dua mekanisme yaitu "lompatan proton" (*Grotthus*) dan migrasi proton terhidrasi (*Vehicle*). Mekanisme *Grotthus* transfer proton terjadi melalui ikatan hidrogen, sedangkan pada mekanisme *Vehicle* transfer proton terjadi dengan bantuan air $[H + (H_2O)_n]$ (Li, 2009).

Konduktivitas proton ditentukan menggunakan alat *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Prinsip dari pengukuran EIS adalah dengan mengaplikasikan stimulus elektrik (potensial atau arus listrik) pada sistem dan mengukur responsnya (kuat arus, potensial atau sinyal lainnya). Serangkaian proses mikroskopik terjadi dalam sel ketika diberi stimulus dan secara kumulatif menghasilkan respons listrik yang diamati pada spektra (Barsoukov, 2005). Stimulus elektrik yang digunakan dalam spektroskopi impedansi (SI) dibagi menjadi tiga jenis. Yang paling umum digunakan dalam SI adalah dengan mengaplikasikan stimulus pada frekuensi tunggal dan mengukur pergeseran fasa dan amplitudonya. Hal ini dapat dicapai dengan mengolah respons menggunakan sirkuit analog atau transformasi Fourier cepat. Kelebihan dari metode ini adalah ketersediaan instrumen dan kemudahan dalam pengoperasian (Barsoukov, 2005).

Sifat intrinsik yang berhubungan dengan konduktivitas sel elektrokimia dapat dipelajari dengan EIS. Sifat intrinsik ini dibagi menjadi dua kategori yaitu

(1) sifat yang berhubungan dengan bahan itu sendiri seperti konduktivitas, konstanta dielektrik, mobilitas muatan, konsentrasi equilibrium spesi muatan, dan laju pembentukan-rekombinasi fasa ruah dan (2) sifat yang berhubungan dengan antarmuka elektroda-bahan seperti konstanta laju reaksi adsorpsi, kapasitansi antarmuka, dan koefisien difusi (Barsoukov, 2005).

Nilai konduktivitas proton dapat dihitung melalui persamaan (5):

$$\sigma = \frac{L}{A.S} \quad (5)$$

Keterangan:

- σ = Konduktivitas proton (S/cm)
- L = Ketebalan membran (cm)
- A = Resistensi membran (Ω)
- S = Luas membran (cm²) (Peighambardoust, 2010)

2.6.4 Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas suatu membran merupakan ukuran kecepatan dari suatu spesi atau konstituen menembus membran. Permeabilitas atau fluks yang mengalir melalui membran didefinisikan dengan jumlah volume permeat yang melewati membran per satuan luas permukaan per satuan waktu. Harga fluks menunjukkan kecepatan alir permeat saat melewati membran. Harga fluks ini sangat tergantung pada jumlah dan ukuran pori-pori membran (Muliawati, 2012). Permeabilitas metanol ditentukan secara kuantitatif untuk mengamati adanya *methanol crossover*. *Methanol crossover* ialah proses difusi molekular metanol dari anoda

menuju katoda melalui membran. Hal ini tidak diharapkan karena dapat menurunkan kuat arus listrik yang dihasilkan pada sistem DMFC.

Pengukuran permeabilitas metanol menggunakan prinsip difusi sel. Sel terdiri dari dua penampung yang terbuat dari gelas seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.10. Larutan disirkulasi dengan cara pengadukan magnetik. Perpindahan metanol dari sel A ke sel B dapat diketahui dengan adanya peningkatan konsentrasi pada sel B. Peningkatan konsentrasi diukur dengan menggunakan piknometer (Dewi, 2009). Membran yang melewatkan sedikit metanol, menunjukkan bahwa membran mempunyai nilai permeabilitas metanol yang rendah sehingga baik untuk aplikasi membran DMFC, hal ini ditunjukkan dengan kecilnya konsentrasi metanol pada sel B.

Permeabilitas metanol ditentukan secara kuantitatif untuk mengamati adanya *methanol crossover*. *Methanol crossover* ialah proses difusi molekular metanol dari anoda menuju katoda melalui membran. Hal ini tidak diharapkan karena dapat menurunkan kuat arus listrik yang dihasilkan pada sistem DMFC. Membran yang baik untuk aplikasi DMFC harus memiliki nilai *methanol uptake* yang tinggi tetapi nilai permeabilitas metanolnya rendah (Putro, 2013). Syarat permeabilitas metanol PEM untuk aplikasi *fuel cell* adalah kurang dari $5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ pada suhu 25°C (Neburchilov *et al.*, 2007).



Gambar 2.10 Dua Wadah Sel Difusi (Im, 2011)

Nilai permeabilitas metanol membran (P) dihitung dengan menggunakan persamaan (Li *et al.*, 2006):

$$P = \frac{1}{A} \frac{C_B}{C_A} \frac{L}{t} V_B \quad (6)$$

Keterangan:

A = Luas membran efektif (cm^2)

C_A = Konsentrasi metanol dalam kompartemen A (M)

C_B = Konsentrasi metanol dalam kompartemen B (M)

L = Ketebalan membran (cm)

V_B = Volume larutan metanol dalam kompartemen B (cm^3)

T = Waktu permeasi (s)

2.6.5 Selektivitas Membran

Selektivitas merupakan parameter yang didefinisikan sebagai rasio aliran permeasi dua komponen. Uji selektivitas digunakan untuk mengetahui efisiensi pemisahan dari suatu membran. Dalam aplikasi DMFC sendiri digunakan untuk

menentukan nilai selektivitas PEM terhadap proton dan metanol. Nilai selektivitas ditentukan berdasarkan persamaan (7).

$$\beta = \frac{\sigma}{P} \quad (7)$$

Keterangan:

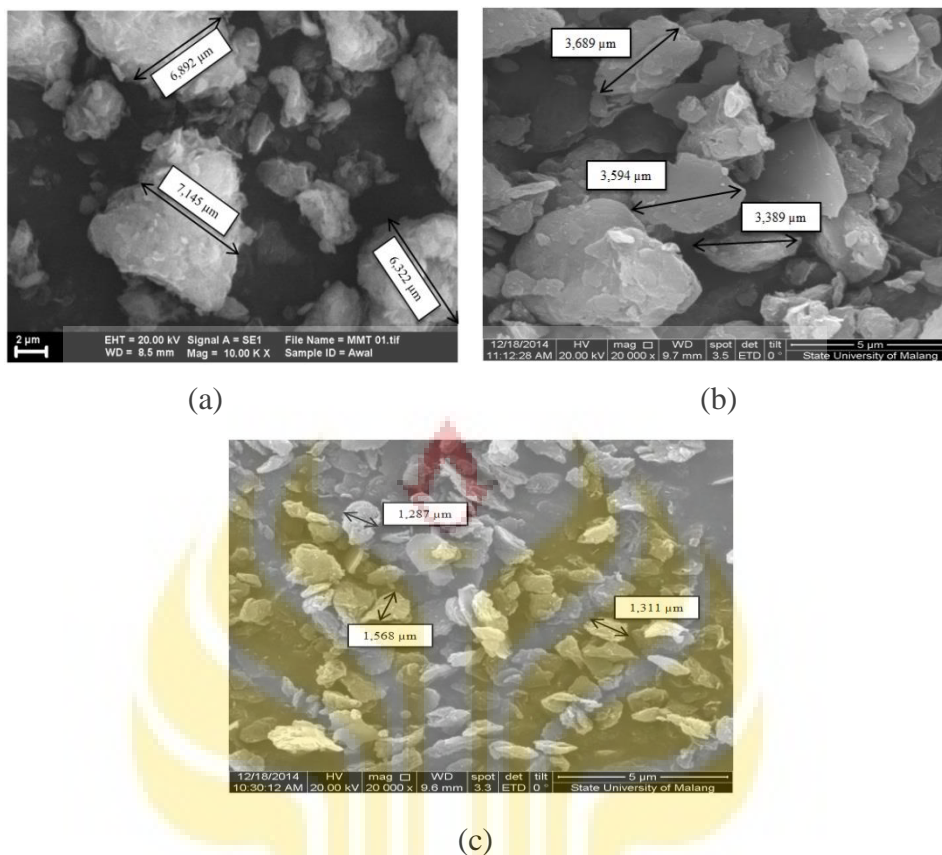
β = Selektivitas membran (Ss/cm³)

σ = Konduktivitas proton (S/cm)

P = Permeabilitas metanol (cm²/s) (Wang *et al.*, 2010)

2.6.6 Analisis Morfologi dengan SEM

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan mikroskop yang menggunakan berkas elektron sebagai sumber pencahayaannya, mempunyai daya pisah yang tinggi sehingga dapat difokuskan ke titik yang sangat kecil. Dengan alat ini dapat dilakukan analisa struktur dan morfologi. SEM memiliki perbesaran bervariasi mulai dari 500 kali sampai dengan 10.000 kali perbesaran. Elektron ditembakkan ke lintasan yang memiliki kevakuman tinggi. Molekul gas (dalam hal ini gas nitrogen) akan menangkap elektron sehingga elektron yang terhambur akan mengenai benda uji. Dengan menganalisis morfologi dan struktur mikro sampel, maka dapat dijelaskan antara morfologi dengan sifat kimia, fisik dan mekanik serta struktur dari material.



Gambar 2.11 Mikrograf SEM dari Monmorilonit (a) Tanpa Penambahan CTAB (b) Penambahan 3,64 g CTAB (c) Penambahan 7,28 g CTAB (Wardani, 2015)

Beberapa peneliti telah menganalisis morfologi permukaan dari membran yang dihasilkan menggunakan SEM. Wardani (2015) menganalisis morfologi permukaan monmorilonit yang ditambahkan dengan CTAB yang ditunjukkan dengan Gambar 2.11. Monmorilonit yang ditambahkan dengan CTAB tersebut akan digunakan sebagai *filler* membran komposit kitosan. Gambar 2.12 (a) menunjukkan mikrograf SEM dari monmorilonit tanpa penambahan CTAB. Gambar 2.12 (b) dan Gambar 2.12 (c) menunjukkan ukuran partikel monmorilonit yang ditambahkan dengan CTAB sebanyak 3,64 g dan 7,28 g. Hasil SEM tersebut

menunjukkan bahwa penambahan surfaktan kationik (CTAB) dapat memperkecil ukuran partikel dari monmorilonit dan ukuran partikel menurun seiring dengan semakin bertambahnya massa CTAB.

2.6.7 Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

Fourier Transform Infra Red merupakan kepanjangan dari FTIR, metode yang digunakan adalah spektroskopi infra merah. Spektrofotometer infra merah adalah instrumen yang digunakan untuk mengukur serapan radiasi infra merah pada berbagai panjang gelombang. Spektrofotometer infra merah mempunyai suatu sistem optik yang serupa dengan spektrofotometer sinar laser (Hendayana *et al.*, 1994). Fungsi utama dari IR adalah mengenal struktur molekul khususnya gugus fungsional, dalam kimia anorganik dapat menjelaskan tentang fenomena adsorpsinya dengan logam membentuk senyawa kompleks logam. Aplikasi IR makin luas, terutama dengan diperkenalkan teknik baru yaitu: *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Perbedaan IR *disperse* dan FTIR terletak pada digunakannya interferometer yaitu cermin, cermin bergerak dan penjatah sinar (Hendayana *et al.*, 1994).

Menurut Handayani (2009), prinsip dasar dari spektroskopi infra merah adalah vibrasi ikatan yang mempunyai frekuensi yang spesifik. Setiap ikatan kimia mempunyai frekuensi vibrasi yang khas sehingga dapat dibedakan dengan analisa puncak serapan infra merah. Data yang didapatkan merupakan suatu spektrogram dengan beberapa vibrasi ulur yang digambarkan dengan puncak serapan pada bilangan gelombang tertentu. Daerah radiasi dari spektroskopi infra

merah biasanya berkisar pada bilangan gelombang 12800-10 cm^{-1} . Umumnya daerah radiasi infra merah terbagi dalam daerah infra merah dekat (12800-4000 cm^{-1}), daerah infra merah tengah (4000-200 cm^{-1}), daerah infra merah jauh (200-10 cm^{-1}). Daerah yang paling banyak digunakan untuk berbagai keperluan adalah 4000-690 cm^{-1} , daerah ini biasa disebut sebagai daerah infra merah tengah (Khopkar, 2008).

Analisis FTIR memiliki 3 fungsi, yaitu mengidentifikasi material yang belum diketahui, menentukan kualitas atau konsistensi dari sampel, dan menentukan intensitas suatu komponen dalam sebuah campuran. Ukuran puncak (*peak*) data FTIR menggambarkan jumlah atau intensitas dan frekuensi. Intensitas menunjukkan tingkatan jumlah senyawa sedangkan frekuensi menunjukkan jenis senyawa yang terdapat dalam sebuah sampel (Alfaruqi, 2008).

Analisis FTIR dilakukan dengan mencampur 1 mg membran dan 100 mg KBr. Campuran kemudian dihaluskan dengan mortar dan dimasukkan dalam tempat pellet dan ditekan hingga membentuk lapisan yang transparan. Selanjutnya pellet dimasukkan ke tempat sampel serta dialirkan sinar infra merah dan akan terekam dalam frekuensi dan intensitasnya pada daerah spektra 400-4000 cm^{-1} (Wafiroh dan Abdulloh 2012).

Dalam spektroskopi infra merah, radiasi IR berjalan melewati sampel. Beberapa radiasi IR diserap oleh sampel dan yang lain dilewatkan (*transmitted*). Hasil spektrum yang ditampilkan merupakan molekul yang diserap dan yang ditransmisikan, menimbulkan puncak seperti sidik jari yang dihasilkan dari

sampel (Thermo, 2001). Spektra yang mungkin muncul pada membran kitosan-silika disajikan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Daftar Spektrum Inframerah

Jenis serapan	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Sumber
Si-OH	830-910	B m,b
Si-O-Si	1000-1110	Lambert <i>et al.</i> (1998)
Si-O-C	1050-1110	Lambert <i>et al.</i> (1998)
C-O-C	1070-1150	Lambert <i>et al.</i> (1998)
C-O	1015-1200	Lambert <i>et al.</i> (1998)
N-H ₂	1580-1650	Lambert <i>et al.</i> (1998)
C=O	1640-1680	Lambert <i>et al.</i> (1998)
Si-H	2110-2160	Lambert <i>et al.</i> (1998)
C-H	2850-2980	Lambert <i>et al.</i> (1998)
N-H	3280-3460	Lambert <i>et al.</i> (1998)
OH	3400-3500	Sudiarta <i>et al.</i> (2013)



BAB 5

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat diambil simpulan sebagai berikut:

1. Pengaruh waktu pengadukan pada sintesis membran kitosan-silika adalah semakin lama waktu pengadukan maka menurunkan konduktivitas proton dan permeabilitas metanol. Waktu pengadukan optimum yaitu selama 4 jam.
2. Pengaruh penambahan komposisi silika dalam sintesis membran kitosan-silika adalah semakin banyak jumlah silika termodifikasi CTAB yang ditambahkan maka kuat tarik rata-rata semakin meningkat, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol semakin menurun.
3. Membran kitosan-silika dengan perporfa terbaik adalah membran 5% dengan kuat tarik sebesar $19,3 \text{ N/mm}^2$, *Modulus Young* sebesar $1092,5 \text{ N/m}^2$, konduktivitas proton sebesar $1,4634 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, permeabilitas metanol sebesar $0,9089 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, dan selektivitas membran sebesar $1,6100 \times 10^4 \text{ S/cm}^3$. Berdasarkan hasil uji dengan FTIR, tidak terjadi perubahan *peak* yang signifikan di daerah bilangan gelombang sekitar $1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini menandakan bahwa hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan silika. Sedangkan ditinjau dari morfologi, membran menunjukkan interaksi antarmuka cukup baik antara matriks kitosan dengan silika abu layang.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui metode modifikasi ukuran partikel silika menggunakan surfaktan kationik yang lebih presisi.
2. Perlu dilakukan pengujian lebih lanjut untuk memastikan membran dapat diaplikasikan sebagai *polymer electrolyte membrane* seperti uji beda potensial membran, uji termal, dan uji kestabilan mekanik.



DAFTAR PUSTAKA

- Alfaruqi, M. H. 2008. *Pengaruh Konsentrasi Hidrogen*. Skripsi. Jakarta: Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Ariyanti, D. 2013. *Peran Filler Abu Layang terhadap Konduktivitas dan Permeabilitas Metanol Membran Berbasis Kitosan untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar*. Tesis. Surabaya: Program Pascasarjana Institut Teknologi Sepuluh November.
- Barsoukov, E. McDonald, JR, Eds. 2005. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Chakrabarty, T., M. Kumar. dan V.K Shahi. 2010. *Chitosan Based Membranes for Separation, Pervaporation and Fuel Cell Applications: Recent Developments*. *Biopolymers*, 201-206.
- Dewi, E.L. 2009. Sintesis dan Karakteristik Nanokomposit Membran ABS Tersulfonasi sebagai Material Polielektroli. *Jurnal Nanosains dan Teknologi*, 2(1): 27-28.
- Dhuhita, A., & D.K. Arti. 2010. *Karakterisasi dan Uji Kinerja SPEEK, cSMM dan Nafion untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Skripsi. Semarang: Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro: 46.
- Giancoli, Douglas C. 1991. *Fisika Jilid 1 Edisi Kelima*. Jakarta: Erlangga
- Handayani, E. 2009. *Sintesa Membran Nanokomposit Berbasis Nanopartikel Biosilika dari Sekam Padi dan Kitosan sebagai Matriks Biopolimer*. Tesis. Bogor: Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor: 1-21.
- Handayani, S., E.L. Dewi, W.W. Purwanto, & R.W. Soemantojo. 2007. Pengaruh Aditif Terhadap Karakteristik Membran Elektrolit Polieter-Eter Keton Tersulfonasi Untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar Metanol Langsung. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 6(1): 564.
- Hendayana, S., A. Kadarohman, A.A. Sumarna, dan A. Supriatna. 1994. *Kimia Analitik Instrumen (Edisi Kesatu)*. Semarang: IKIP Semarang Press.

- Im, M. 2011. *Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/Clay untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. Tesis. Semarang: Program Pascasarjana Universitas Diponegoro: 5-27.
- Indahsari, R.N. 2013. *Sintesis Dan Karakterisasi Membran Hidrida Berbasis Polosulfon Tersulfonasi (SPSF)/ Lempung Bentonit*. Skripsi. Jember: Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.
- Itanawita, S.A., T.A. Hanifah, Merlinda, & A. Sanjaya. 2012. Pemurnian Zeolit Dari Abu Layang (Fly Ash) Dengan HCl Dan Uji Absorptivitas Untuk Remediasi Logam Cu Dan Cr Dari Limbah Cair Elektroplating. *Indonesian Journal of Chemistry*.
- Jin, J., M. Song., & D.J. Hourston. 2004. Novel Chitosan Based Film Cross Linking by Genepin With Improved Physical Properties. *Biomacromol.*
- Julinawati. 2013. *Pengolahan dan Karakteristik Bentonit Alam Aceh sebagai Pengisi Nanokomposit Polipropilena-Montmorilonit*. Skripsi. Medan: Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sumatera Utara.
- Kenawy, E.R., F.I.A. Hay, A. El-Magd, & Y. Mahmoud. 2005. Biologically Active Polymers: Modification and Anti-Microbial Activity of Chitosan Derivatives. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*.
- Kim, S.J., Seo, S.G., dan Jung, S.C. 2010. Preparation of High Purity Nano Silica Particles from Blast-Furnace Slag. *Korean J. Chem. Eng.*, 27(6): 1901-1905.
- Lambert, J.F, H.F Shurvell, D.A Cooks dan R. Graham. 1998. *Organic Structural Spectroscopy*, 1st edition. Prentice-Hall: 1998.
- Li, C., G. Sun, S. Ren, J. Liu, Q. Wang, Z. Wu, H. Sun, dan W. Jin. 2006. Casting Nafion–Sulfonated Organosilica Nano-Composite Membranes Used in Direct Methanol Fuel Cells. China: *Chinese Academy of Sciences*: 52-55.
- Liu, Y-L., Yu-Huei, S., dan Juin-Yih, L., 2004, In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes using γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent, *J. Polym.*, 45, 6831-6837.
- Lopes, A., Howes R.E dan Shepherd C, 2006, *Composite Membrane*: 3.

- Mahatmanti, F.W., & S. Wahyuni. 2013. Pembuatan dan Karakterisasi Membran Hibrida Kitosan-Silika-PEG. *Jurnal Sains dan Teknologi*, 11(2): 143-154.
- Mahrani, E. 2008. *Kajian Sifat Reologi berbagai Jenis Membran Telur*. Skripsi. Bogor: Jurusan Fisika Fakultas MIPA Institut Pertanian Bogor.
- Mardiningsih, E. 2014. *Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Silika Abu Sekam Padi sebagai Polymer Electrolyte Membrane (PEM)*. Skripsi. Semarang: Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Semarang.
- Moeliono, A.M. 2002. *Kamus Besar Bahasa Indonesia*. Jakarta: Balai Pustaka: 730.
- Muliawati, E. C. 2012. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Nanofiltrasi untuk Pengolahan Air*. Tesis. Semarang: Magister Teknik Kimia Universitas Diponegoro: 24.
- Neburchilov V., Martin, J., Wang, H. dan Zhang, J. 2007. A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Source*, 169: 222-223.
- Othman, M.H.D., A.F. Ismail, & A. Mustafa. 2010. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application, *Malaysian Polymer Journal*, 5(2): 1-36.
- Pabby, A.K., S. S. H. Rizvi and A. M. Sastre, 2009, Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, CRC Press Taylor & Francis Group, New York.
- Peighambardoust S.J., Rowshanzamir S., dan Amjadi M., 2010. "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 9349–9384.
- Pinem, J. A. & R. Angela. 2011. Sintesis Dan Karakterisasi Membran Hibrid PMMA/TEOT: Pengaruh Konsentrasi Polimer. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*. Riau: Fakultas Teknik Universitas Riau.
- Putro, A.S. 2013. *Membran Komposit Kitosan Zeolit untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell*. Skripsi. Bogor: Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor: 19-20.

- Rafiee, E., S. Shahebrahimi, M. Feyzi, dan M. Shaterzadeh. 2013. Optimization of Synthesis and Characterization of Nanosilica Produced from Rice Husk (A Common Waste Material). *International Nano Letters*.
- Schubert, U. & H. Nicola. 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH. D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany).
- Setiani, W., T. Sudiarti, dan L. Rahmidar. 2013. Preparasi dan Karakterisasi Edible Film Dari Poliblend Pati Sukun-Kitosan. *Jurnal Kimia*. 3(2): 100-109.
- Setyogroho, A.P.J. 2008. *Sintesis Karboksimetil Kitosan untuk Aplikasi Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. Skripsi. Bandung : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Bandung.
- Shofa, A.M.Y., L. Soliha, & R.T. Fauzia. 2006. *Modifikasi Membran Selulosa Asetat sebagai Membran Ultrafiltrasi: Studi Pengaruh Komposisi terhadap Kinerja Membran*. PKMP.
- Singh, L. P., S. K. Bhattacharyya, G. Mishra, dan S. Ahalawat. 2011. Functional Role of Cationic Surfactant to Control the Nano Size of Silica Powder. *Appl Nanosci*. 1:117–122.
- Siniwi, W. T. 2014. *Sintesis dan Karakterisasi Proton Exchange Membrane Kitosan-Nanosilika*. Skripsi. Semarang: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
- Smitha B., S. Sridhar dan A.A. Khan. 2004. Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly (acrylic acid) As Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Macromolecules*.
- Stuart, B. 2003. *Infrared Spectroscopy: Fundamental and application*, Wiley, Chichester, UK.
- Sugita, P. 2009. *Kitosan Sumber Biomaterial Masa Depan*. Bogor: IPB Press.
- Suka, I.G., W. Simanjuntak, & E.L. Dewi. 2010. Pembuatan Membran Polimer Elektrolit Berbasis Polistiren Akronitril (SAN) untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell. *Jurnal Natur Indonesia*, 13(1): 4.
- Syahfitri, W.Y.N., S. Kurniawati, N. Adventini, dan D.D. Lestiani. 2013. Evaluasi Penerapan Energi Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) Untuk Analisis Coal Fly Ash. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir*. Bandung: PTNBR BATAN.

- Syukur, M. 2015. *Sintesis dan Karakterisasi Foamy Geopolymer Berbahan Dasar Abu Layang Batubara*. Skripsi. Semarang: Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Semarang.
- Thermo, N. 2001. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. USA.
- Tripathi, B. P. & V. K. Shahi. 2011. Organic-Inorganic Nanocomposite Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application., *Progress in Polymer Science*, 36: 945-979.
- Tripathi, B. P., M. Kumar, V. K. Shahi. 2009. Highly Stable Proton Conduction Nanocomposite Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Prepared by Pore Modification: An Extremely Low Methanol Permeable PEM, *Journal of Membrane Science*, 327: 145-154.
- Vaghari, H., H. J. Malmiri, A. Berenjian, & A. Anarjan. 2013. *Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cell*. *Sustainable Chemical Processes*, 1(16):7.
- Wafiroh, S. dan Abdulloh. 2012. Pemanfaatan Selulosa Diasetat dari Biofiber Limbah Pohon Pisang dan Kitosan dari Cangkang Udang sebagai Bahan Baku Membran Mikrofiltrasi untuk Pemurnian Nira Tebu. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa*. Surabaya: Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga: 39.
- Wang, Y. Jiang, Z., Yang, D., Zheng, X., dan Li, J. 2008. "Zeolite beta-filled chitosan membrane with low methanol permeability for direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 183: 454-463.
- Ye, Y. S., J. Rick, & B. J. Hwang. 2012. Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, *Polymers*, 4: 913-963.
- Youvial, M. 2006. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell dan Pembahasan Umpan Hidrogen*. Tangerang: Balai Besar Teknologi Energi-BPPT, PUSPIPTEK.
- Zulfikar, M.A., D. Wahyunigrum, & N.T. Berghuis. 2009. *Pengaruh Kitosan terhadap Sifat Membran Komposit Kitosan-Silika untuk Sel Bahan Bakar*. *Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII*. Bandung: Institut Teknologi Bandung: 2-7.