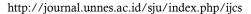


Indo. J. Chem. Sci. 6 (2) (2017)

Indonesian Journal of Chemical Science





Pengaruh Penambahan Silan terhadap Karakteristik Membran Elektrolit Kitosan-Abu Layang/CTAB

Diana Isnaeni [⊠], Ella Kusumastuti, dan Triastuti Sulistyaningsih

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima: Juni 2017

Disetujui: Juli 2017

Dipublikasikan: Agustus

2017

Keywords:

fly ash silane coupling agent chitosan electrolyte membrane

Abstrak

Membran elektrolit yang terdiri dari kitosan dan abu layang termodifikasi *cetyl trimetil ammonium bromide* (CTAB) dan silan telah berhasil dilakukan. Tujuan penelitian yaitu untuk mengetahui karakteristik membran terbaik berdasarkan sifat mekanik, konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan selektivitas membran. Penelitian yang dilakukan terdiri dari: preparasi abu layang, modifikasi permukaan abu layang menggunakan CTAB, pengkoplingan abu layang dengan GPTMS, sintesis dan karakterisasi membran. Hasil penelitian menunjukkan membran terbaik diperoleh pada penambahan silan 10% dengan kuat tarik 23,10 Mpa, persentase perpanjangan 3,17%, modulus young 6,72 Mpa, konduktivitas proton 8,00 x 10⁻⁴ S/cm, permeabilitas metanol 3,37 x 10⁻⁷ cm²/s, dan selektivitas membran 2,12 x 10³ S s/cm³. Analisis *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) membran terbaik menunjukkan hanya terjadi interaksi fisik dan analisis *Scanning Electron Microsco*py (SEM) membran menunjukkan distribusi partikel merata dan tidak terjadi aglomerasi.

Abstract

Electrolyte membrane was composed of chitosan and fly ash wich was modified using cetyl trimetil ammonium bromide (CTAB and silane had been done successfully. This research aims to determine the best membrane based on mechanical properties, proton conductivity, methanol permeability, and membrane selectivity. The steps consist of silica preparation from fly ash, modification of silica surface with CTAB, silica coupling process with GPTMS, synthesis of membranes, and membrane characterization. The result showed the best membrane produced by membrane with 10% silane addition with tensile strength 23.10 Mpa, elongation at break 3.17%, modulus young 6.72 Mpa, proton conductivity 8.00 x 10⁻⁴ S/cm, methanol permeability 3.37 x 10⁻⁷ cm²/s, and membrane selectivity 2.12 x 10³ S s/cm³. The Fourier Transform Infra Red (FT-IR) membrane analysis result showed that only occured physical interaction and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis showed the distribution of particle wa spread evently and there was not agglomeration.

© 2017 Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229 E-mail: isnaenidiana93@gmail.com p-ISSN 2252-6951 e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Energi yang digunakan oleh masyarakat saat ini berasal dari bahan bakar fosil, yaitu bahan bakar minyak, gas dan batu bara. Sisi negatif dari bahan bakar fosil antara lain merusak lingkungan, tidak terbaharukan dan tidak berkelanjutan (Direktur jenderal listrik dan pemanfaatan energi; 2006). Salah satu alternatif untuk mengatasi masalah tersebut adalah dengan mengembangkan sel bahan bakar (fuel cell).

Fuel cell terdiri dari anoda, katoda, dan membran elektrolit. Membran elektrolit merupakan salah satu komponen penting dalam *fuel cell* karena dapat mempengaruhi kinerja *fuel cell*. Saat ini membran yang banyak digunakan adalah membran elektrolit komersial Nafion. Kemampuan Nafion sebagai penghantar proton sudah cukup baik dengan konduktivitas proton 0,082 S/cm (Handayani & Dewi; 2007). Permasalahan utama dari Nafion pada pemakaian DMFC yaitu adanya permeabilitas metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang sulit dihindari. Permeabilitas metanol ini dapat menyebabkan hilangnya sebagian kecil bahan bakar yang digunakan dan menyebabkan laju reaksi di katoda menjadi lambat yang berarti menurunkan kinerja voltase sel secara keseluruhan (Im; 2010).

Berbagai penelitian telah dilakukan untuk menciptakan membran elektrolit pengganti Nafion. Salah satu biopolimer yang intensif diteliti sebagai pengganti Nafion adalah kitosan yang dimodifikasi dengan *filler* anorganik contohnya silika. Sumber silika yang melimpah dan murah dapat diperoleh dari abu layang (*fly ash*). Penggunaan *filler* anorganik dengan ukuran yang lebih kecil dapat meningkatkan performa dan kinerja membran untuk aplikasi sel bahan bakar (Wardani; 2015). Hal ini dibuktikan dengan penelitian Lestari (2015) yang melakukan modifikasi permukaan abu layang dengan CTAB untuk memperkecil ukuran silika. Membran terbaik diperoleh pada modifikasi abu layang dengan CTAB 4,10% dengan konduktivitas proton 5,71 x 10⁻⁵ S/cm, permeabilitas metanol 2,89 x 10⁻⁹ cm²/s, dan selektivitas membran 1,97 x 10⁴ S s/cm³. Meskipun selektivitas membran yang dihasilkan lebih besar dari Nafion, nilai konduktivitas membran sangat kecil karena mendekati syarat minimal membran elektrolit (1 x 10⁻⁵ S/cm). Pada penelitian ini akan dilakukan pengkoplingan abu layang dengan silan. Menurut Ismail, *et al.* (2002) kehadiran silan dapat meningkatkan adhesi antara matriks polimer dengan *filler* sehingga interaksi yang terjadi semakin kuat dan dapat meningkatkan sifat mekanik maupun sifat membran elektrolit.

Pada penelitian ini akan dilakukan proses pengkoplingan abu layang/CTAB dengan variasi silan yang digunakan yaitu sebesar 0, 5, 10, 15, 20, dan 30 (% b/b silika). Tujuan penelitian yaitu mengetahui karakteristik membran terbaik berdasarkan sifat mekanik (kuat tarik, persentase perpanjangan, dan *modulus young*), konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan selektivitas membran. Membran dengan selektivitas terbaik dan terendah akan dianalisis menggunakan FT-IR dan SEM.

Metode

Alat-alat yang digunakan meliputi alat oven, *stirrer*, *furnace*, cetakan akrilik, FT-IR *Shimadzu 8400 S*, alat uji kuat tarik *Strograph VG 10-E Toyoseiki*, SEM *PHENOM*, XRF (*X-Ray Flourescence*), *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) *Autolab PGSTAT128N*, seperangkat alat uji permeabilitas metanol, dan neraca analitik. Bahan yang digunakan yaitu abu layang PLTU Tanjung Jati Jepara, kitosan, surfaktan CTAB, HNO₃ CH₃COOH, CH₃OH, NH₃, HCl, H₂SO₄ dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*, kertas saring MN, indikator pH, aquademin, dimetilformamida (DMF), 3-glikidoksipropil-trimetoksi-silan (GPTMS) dengan *grade pro analyst* buatan *Sigma Aldrich*.

Preparasi silika abu layang dilakukan dengan metode pencucian menggunakan HNO_3 dengan perbandingan massa abu layang: HNO_3 (1:4), kemudian diaduk menggunakan *magnetic strrer* selama 3 jam pada suhu kamar. Setelah itu, larutan disaring dan residu dicuci kembali dengan HNO_3 ,. residu yang dihasilkan dicuci dengan aquades hingga pH netral. Setelah itu, residu dikeringkan dalam oven 200° C selama 6 jam.

Modifikasi permukaan abu layang dilakukan dengan melarutkan 1,7666 g abu layang dan 0,041 g surfaktan CTAB ke dalam 100 mL aquademin dan diaduk selama 30 menit pada temperatur ruang. Pada campuran tersebut, ditambahkan ammonia absolut sampai pH=9. Kemudian diaduk lagi selama 2 jam pada suhu 60°C. Setelah disaring dan residu dicuci dengan aquademin sampai pH netral, residu dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 650°C selama 3 jam.

Pengkoplingan abu layang dilakukan dengan melarutkan 1,7666 g abu layang dan silan pada berbagai konsentrasi (5, 10, 15, 20, dan 30% b/b silika) ke dalam 10 mL DMF, lalu diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 6 jam pada suhu kamar. Selanjutnya dimasukkan ke dalam gelas kimia dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Kemudian dipanaskan pada suhu 120°C selama 2 jam. Serbuk yang diperoleh direndam dalam larutan HCl 1 M kemudian dipanaskan pada suhu 80°C selama 24 jam.

Sintesis membran dilakukan dengan cara melarutkan abu layang sebanyak 0,0883 g ke dalam 50 mL asam asetat 2% dan diaduk selama 7 jam. Pada gelas kimia yang lain, 1 g kitosan dilarutkan dalam 50 mL larutan asam asetat 2% dan diaduk selama 4 jam. Kemudian kedua larutan dicampur dan diaduk selama 4 jam pada suhu ruang. Larutan dope kemudian dituang dalam cetakan akrilik dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Membran hasil sintesis dilakukan beberapa karakterisasi antara lain: uji sifat mekanik, konduktivitas proton, permeabilitas metanol, FT-IR, dan SEM.

Hasil dan Pembahasan

Preparasi abu layang dilakukan dengan metode leaching menggunakan HNO3. Perbandingan komposisi kimia abu layang sebelum dan sesudah proses leaching dari hasil XRF dapat dilihat pada Tabel

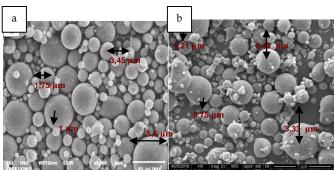
Tabel 1. Hasil analisis XRF kandungan kimia abu layang				
Senyawa	Kadar sebelum	Kadar sesudah		
	preparasi (%)	preparasi (%)		
SiO_2	44,94	56,606		
Al_2O_3	19,101	17,576		
Fe_2O_3	14,25	17,853		
CaO	6,64	2,723		
MgO	4,53	0,212		
Na_2O	4,14	0,049		
TiO ₂	1,11	0,841		
Sumber data	Syukur; 2015	Data primer		

g

Tabel 1. menunjukkan kadar SiO₂ mengalami peningkatan sebesar 11,67%. Hal ini menunjukkan bahwa asam nitrat mampu melarutkan logam-logam pengotor selain Si dalam abu layang. Reaksi antara abu layang dengan HNO3 ditunjukkan pada persamaan berikut.

Abu layang +
$$HNO_{3 \text{ (excess)}} \longrightarrow SiO_{2} \text{ (s)} + M \text{ (NO}_{3})_{n}$$

dimana M adalah logam selain Si yang terkandung dalam abu layang seperti Al, Mg, Fe, Na, K, Ca, Ti, Mn dan logam-logam lainnya (Kim, et al.; 2010). Serbuk abu layang kemudian dimodifikasi dengan CTAB. Hasil analisis morfologi serbuk abu layang sebelum dan sesudah penambahan CTAB dapat dilihat pada Gambar 1.



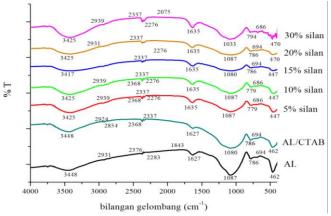
Gambar 1. Morfologi abu layang termodifikasi (a) CTAB 0%, dan (b) CTAB 4,1%

Proses modifikasi abu layang dengan CTAB berhasil dilakukan. Hal ini dibuktikan ukuran partikel abu layang yang semula (1 - 5,5 μm) menjadi lebih kecil dibandingkan dengan abu layang seudah modifikasi (0,75 – 3,33 μm). Hal ini sesuai dengan Kim, et al. (2010) yang menyatakan bahwa modifikasi CTAB pada permukaan silika dapat memperkecil ukuran silika yang semula 240,38 nm menjadi 107,89 nm. Selain itu aglomerasi anta partikel silika pada abu layang tempak berkurang setelah dimodifikasi dengan CTAB. Hal ini sesuai dengan Zou, et al. (2008) bahwa surfaktan dapat mengurangi aglomerasi antar partikel silika sehingga dapat mempermudah silika bergabung dengan matriks polimer.

Serbuk abu layang yang sudah dimodifikasi dengan CTAB akan dikopling dengan silan. Hal ini bertujuan untuk meningkatkan adhesi antara matriks polimer dengan filler sehingga interaksi yang terjadi semakin kuat dan dapat meningkatkan sifat mekanik maupun sifat membran elekrolit. Interaksi abu layang dengan silan dapat dilihat pada Gambar 2.

Gambar 2. Interaksi antara silika abu layang dengan GPTMS

Pada tahap awal silan mengalami hidrolisis membentuk gugus silanol (Si-OH). Kemudian mengalami kondensasi yaitu gugus silanol dari beberapa molekul silan akan membentuk jaringan polisilan melalui ikatan oksan (Si-O-Si). Proses selanjutnya yaitu penempelan senyawa silan pada substrat silika abu layang. Pada proses ini gugus hidroksil (-OH) dari polisilan akan berikatan dengan gugus silanol (Si-OH) dari substrat silika abu layang melalui ikatan hidrogen dan melepaskan molekul air, sehingga akan terbentuk jaringan polisiloksan antara substrat silika abu layang dengan senyawa silan. Tahap akhir dari proses pengkoplingan silan ke permukaan silika abu layang yaitu penambahan larutan HCl dalam campuran pada suhu 80°C. Menurut Wang, *et al.* (2010) pada tahap ini terjadi deformasi (pembukaan cincin) gugus epoksi dari senyawa silan menghasilkan dua buah gugus hidroksil (-OH) yang memiliki potensi untuk bereaksi dengan matriks biopolimer kitosan.



Gambar 3. Spektra FT-IR abu layang terkopling silan

Berdasarkan Gambar 3, abu layang sebelum dikopling silan menunjukkan adanya vibrasi ulur gugus –OH pada bilangan gelombang 3448 cm⁻¹ menjadi lemah setelah adanya silan, hal ini dapat diasumsikan bahwa gugus -OH pada permukaan abu layang mengalami kondensasi membentuk gugus Si-OH. Abu layang setelah dimodifikasi dengan CTAB muncul serapan baru pada spektra 2854 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur –CH₂ yang berasal dari ion centrimonium pada CTAB. Akan tetapi, setelah dimodifikasi dengan silan terjadi pergeseran menjadi 2939 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *bending* dan *stretching* dari –CH₂ yang berasal dari gugus organik silan (Wang, *et al.*; 2010). Pada penambahan silan 5%, 10% dan 20% serapan bilangan gelombang 1080 cm⁻¹ mengalami pergeseran ke bilangan gelombang yang lebih besar (1087 cm⁻¹), hal ini mengindikasikan bahwa ikatan siloksan yang terbentuk antara abu layang dengan silan semakin banyak. Pergeseran bilangan gelombang juga dialami pada penambahan silan 5%, 10% dan 30%, bilangan gelombang 694 cm⁻¹ menjadi 686 cm⁻¹ dan pada abu layang termodifikasi silan 5%, 10% dan 15% terjadi pergeseran pada bilangan gelombang 462 cm⁻¹ menjadi 447 cm⁻¹. Kedua serapan tersebut mengalami pergeseran setelah adanya modifikasi silan karena mengindikasikan terbentuknya jaringan polisiloksan antara abu layang dengan silan (Park, *et al.*; 2009).

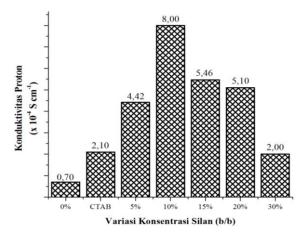
Pengaruh penambahan silan terhadap sifat mekanik membran yang meliputi: kuat tarik, persentase perpanjangan, dan *modulus young* dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Pengaruh penambahan membran

1 W V 1 2 V 1 011 011 P 011 011 0 11 0 11 0 11 0			
Membran	Kuat tarik	Persentase	Modulus
	(MPa)	Perpanjangan (%)	Young (MPa)
Kitosan-Abu Layang (K-AL)	10,30	5,05	2,04
K-AL/CTAB-Silan 0%	9,10	1,92	4,74
K-AL/CTAB-Silan 5%	14,00	1,95	5,18
K-AL/CTAB-Silan 10%	23,10	3,17	6,72
K-AL/CTAB-Silan 15%	12,70	2,68	4,74
K-AL/CTAB-Silan 20%	12,40	4,00	3,10
K-AL/CTAB-Silan 30%	11,70	2,02	5,32

Tabel 2 memperlihatkan bahwa dengan adanya penambahan silan kuat tarik membran meningkat, namun pada penamabahan silan > 10% kuat tarik membran menunjukkan penurunan. Kuat tarik membran paling tinngi diperoleh pada membran dengan penambahan silan 10% yaitu 23,10 MPa. Hail ini menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan silan 10% interaksi yang terjadi melalui ikatan hydrogen antara matriks kitosan dengan silika meningkat dan struktur membran menjadi kompak sehingga kuat tarik yang dihasilkan juga meningkat (Salarizadesh, *et al.*; 2016). Namun demikian, membran dengan penambahan silan > 10% mengalami penurunan kuat tarik. Hal ini dikarenakan jumlah silan yang ditambahkan tidak dapat berinteraksi baik dengan matriks kitosan sehingga interaksi antarmuka yang terjadi lemah dan pada penambahn silan > 10% telah terjadi aglomerasi abu layang dalam matriks sehingga kuat tarik mengalami penurunan, hal ini dibuktika dengan analisis SEM membran pada Gambar 8. Persentase perpanjangan membran menunjukkan data yang bersifat anomaly, kemungkinan disebabkan oleh factor distribusi yang terjadi antar materi pada permukaan membran berbeda-beda sehingga berpengaruh terhadap kekuatan ikat silang pada masing-masing membran (Lestari; 2015).

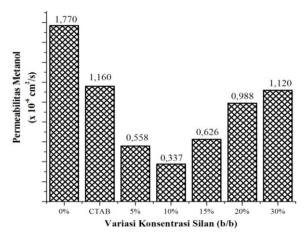
Modulus young menunjukkan peningkatan dengan penambahan silan,pada penambahan silan > 10% modulus young menunjukkan penurunan, dan naik lagi pada penambahan silan 30%. Berdasarkan sifat mekanik yang telah dijelaskan, maka membran dengan sifat mekanik terbaik diperoleh membran dengan penambahan silan 10%. Hal ini sesuai dengan Lin, et al. (2010) yang menyatakan bahwa modulus young meningkat setelah adanya ikat silang dengan silan, hal ini mengindikasikan bahwa ikat silang yang terjadi sangat efisien untuk meningkatkan sifat mekanik.



Gambar 4. Pengaruh penambahan silan terhadap konduktivitas proton membran kitosan-abu layang/CTAB

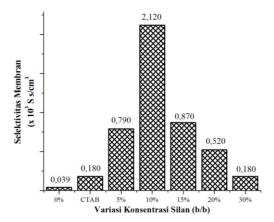
Gambar 4 menunjukkan konduktivitas proton meningkat dengan adanya silan akan tetapi pada penambahan silan > 10% terjadi penurunan. Konduktivitas proton tertinggi diperoleh membran dengan penambahan silan 10% yaitu $8,003 \times 10^{-4}$ S/cm . Hal ini dikarenakan jumlah silan yang ditambahkan cukup untuk mengikat kuat amina pada kitosan dan membentuk jaringan polisiloksan dengan abu layang. Ikatan hidrogen yang kuat akan terbentuk antara gugus amina pada kitosan dan epoksi pada silan sehingga dapat menjamin terjadinya konduksi proton yang tinggi.

Hal ini sesuai dengan pernyataan Lin, *et al.* (2010) bahwa ikatan polisiloksan yang terbentuk antara silika abu layang dan silan dapat berikatan dengan air untuk memfasilitasi terjadinya mekanisme *proton hopping*. Pada penambahan silan dengan konsentrasi > 10%, ikatan hidrogen yang terbentuk antara silan dan kitosan serta jaringan polisiloksan menjadi jenuh sehingga tidak dapat memfasilitasi *proton hopping* dengan optimal dan dihasilkan konduktivitas proton yang lebih rendah.



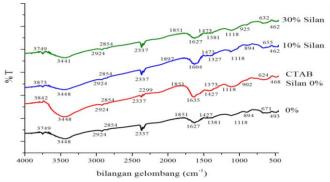
Gambar 5. Pengaruh penambahan silan terhadap permeabilitas metanol membran kitosan-abu layang/CTAB

Gambar 5 menjelaskan bahwa permeabilitas metanol menurun dengan adanya penambahan silan akan tetapi pada penambahan silan >10% terjadi peningkatan. Hal ini disebabkan karena kekuatan antarmuka yang kuat menyebabkan ruang kosong (void) yang terdapat pada permukaan membran berkurang . Hal ini sesuai dengan Wang, et al. (2010) menyatakan bahwa penurunan nilai permeabilitas ini dapat dihubungkan dengan interaksi antar muka yang terjadi antara matriks kitosan dan abu layang lebih baik. Fase transisi antara abu layang yang dimodifikasi silan dengan kitosan menghasilkan rantai organik pada permukaan silika yang baik untuk mengurangi rongga non-selektif dan ikatan hidrogen antara abu layang dengan kitosan menjadi semakin dekat. Dengan demikian banyak molekul metanol yang berdifusi melewati pori abu layang daripada melewati permukaan antarmuka kitosan-abu layang sehingga baik untuk mengurangi permeabilitas metanol. Namun pada penambahan konsentrasi silan > 10% permeabilitas metanol terjadi peningkatan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena terbentuknya pori agregat pada membran. Pori agregat ini dapat menyebabkan permeabilitas metanol meningkat karena transfer massa (metanol) dapat terjadi melalui pori agregat (Handayani; 2009). Nilai permeabilitas metanol terendah diperoleh pada membran Kitosan-AL/CTAB-Silan 10% sebesar 3,37 x 10⁻⁷ cm²/s.



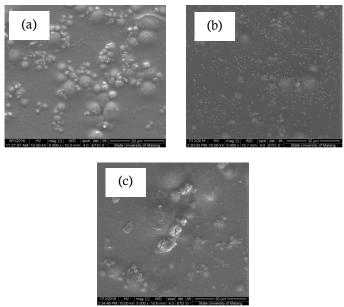
Gambar 6. Pengaruh penambahan silan terhadap selektivitas membran kitosan-abu layang/CTAB

Gambar 6 menunjukkan bahwa membran Kitosan-Abu Layang/CTAB dengan penambahan silan 10% (2,12 x 10³ S s/cm³) memiliki selektivitas paing tinggi diantara membran yang lain.



Gambar 7. Spektra FT-IR membran

Pada Gambar 7 menunjukkan karakteristik pita khas untuk kitosan, yaitu *stretching* –OH, *bending* – NH₂, *stretching* C-O dan –CH₂ yang masing-masing muncul pada bilangan gelombang 3448, 1627, 1118 dan 2924 cm⁻¹ Pada membran K-AL menunjukkan pita khas abu layang yang muncul pada bilangan gelombang 671 dan 493 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan Si-O dan Al-O. Hasil FT-IR semua membran menunjukkan tidak adanya serapan baru yang muncul, hal ini membuktikan bahwa kitosan dan abu layang yang dikopling dengan silan hanya berikatan secara fisik.



Gambar 8. Morfologi membran kitosan-abu layang dengan penambahan silan (a) 0%; (b) 10%; (c) 30%

Gambar 8(a) menunjukkan bahwa terdapat aglomerasi partikel abu layang pada membran, hal ini mengindikasikan interaksi yang terjadi antara abu layang dengan kitosan kurang baik. Pada Gambar 8(b) dispersi abu layang pada matriks kitosan merata, dan tidak terdapat aglomerasi. Hal ini menunjukkan bahwa pada penambahan silan 10% interaksi antara abu layang dengan kitosan meningkat dan menghasilkan struktur membran yang kompak dan rapat. Sedangkan morfologi membran pada penambahan 30% silan (lihat Gambar 8(c) terlihat adanya aglomerasi pada permukaan membran, hal ini dikarenakan jumlah silan yang ditambahan terlalu banyak sehingga kitosan dan silika tidak dapat berinteraksi dengan baik.

Simpulan

Membran terbaik diperoleh membran dengan penambahan silan 10% dengan kuat tarik 23,10 Mpa, persentase perpanjangan 3,17%, modulus young 6,72 Mpa, konduktivitas proton 8,00 x 10^{-4} S/cm, permeabilitas metanol 3,37 x 10^{-7} cm²/s, dan selektivitas membran 2,12 x 10^3 S s/cm³. Analisis Fourier Transform Infra Red (FT-IR) membran terbaik menunjukkan hanya terjadi interaksi fisik dan analisis Scanning Electron Microscopy (SEM) membran menunjukkan distribusi partikel merata dan tidak terjadi aglomerasi.

Daftar Pustaka

- Direktur Jenderal Listrik dan Pemanfaatan Energi. 2006. Kebijakan Pemerintah dalam Kebijakan Bioenergi. Seminar dan Pameran Salman Nature Expo II. Bandung
- Handayani, E. 2009. Sintesis Membran Nanokomposit Berbasis Nanopartikel Biosilika dari Sekam Padi dan Kitosan sebagai Matriks Biopolimer. *Tesis*. Bogor: Institut Pertanian Bogor
- Handayani, S. & E.L. Dewi. 2007. Pengaruh Suhu Operasi terhadap Karakteristik Membran Elektrolit Polieter Eter Keton Tersulfonasi. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, Hal: 43-47
- Im, M. 2011. Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Membran PEEK Silika/*Clay* untuk Aplikasi *Direct Metanol Fuel Cell (DMFC)*. *Tesis*. Semarang: Program Pascasarjana Universitas Diponegoro
- Ismail, H., S. Suhelmy & M.R. Edyham. 2002. Effect of Silane Coupling Agent on Curing Characteristics and Mechanical Properties of Bamboo Fiber Filled Natural Rubber Composite. *Europen Polymer Journal*, 38(1): 39-47
- Kim, S.J., S.G. Seo, & S.C. Jung. 2010. Preparation of High Purity Nano Silica Particles from Blast-Furnace Slag. *Korean Journal Chemistry Engineering*, 27(6), 1901-1905
- Lestari, P. 2015. Modifikasi Permukaan Abu Layang dan Aplikasinya dalam Sintesis *Polymer Electrolyte Membrane* Kitosan-Abu Layang. *Skripsi*. Semarang: Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang
- Lin, H., Z. Chengji, M. Wenjia, K. Shao, L. Hongtao, Z. Yang & N. Hui, Novel Hybrid Polymer Electrolyte Membrans Prepared by a Silane-Cross-Linking Technique for Direct Metanol Fuel Cells. *Journal Power Sources*, 195: 762-768
- Olad, A. 2011. Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. *Intech Open Science* ISBN, 9: 978-953
- Park, S.J., B.J. Kim, D. Seo, K.Y. Rhee, & Y.Y. Lyu. 2009. Effect of a Silane Treatment on the Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposite. *Journal Material Science and Engineering*, 526(1): 74-78
- Salarizadeh, P., M. Javanbakht, S. Pourmahdian, A. Bagheri, H. Beydaghi, & M. Enhesari. 2016. Surface Modification of FeTiO5 Nanoparticles by Silane Coupling Agent: Synthesis and Application in Proton Exchange Composite Membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472(1): 135-144
- Singh, L.P., S.K. Bhattacharyya, G. Mishra, & S. Ahalawat. 2011. Functional Role of Cationic Surfactant to Control the Nano Size of Silica Powder. *Appl Nanosci.*, 1(1):117–122
- Wang, Y., Z. Jiang, H. Li & D. Yang. 2010. Chitosan Membrans Filled by GPTMS-Modified Zeolite Beta Particles with Low Metanol Permeability for DMFC. *Chemical Engineering and Processing*, 49(1):278-285
- Wardani, R.K. 2015. Pengaruh Penambahan Surfaktan Kationik pada Filler terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit Kitosan/Montmorilonit Termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC. *Tesis*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh November
- Zou, H., S. Wu & J. Shen. 2008. Polymer/Silica Nanocomposite: Preparation, Characterization, Properties, and Aplication. *Journal of Chemistry*, 108(1): 3893-3957