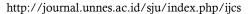


Indo. J. Chem. Sci. 6 (2) (2017)

Indonesian Journal of Chemical Science





Pengaruh Penambahan Abu Layang Termodifikasi terhadap Karakteristik Membran Elektrolit Berbahan Dasar Kitosan

Ari Vitri Wulandari , 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: Mei 2017

Disetujui: Juli 2017

Dipublikasikan: Agustus

2017

Keywords:

CTAB chitosan polymer electrolyte membrane fly ash silica

Abstrak

Penelitian mengenai sintesis membran sel bahan bakar berbahan kitosan dan abu layang batubara yang dimodifikasi dengan CTAB (*Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*) telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh lamanya waktu pengadukan dan penambahan silika termodifikasi CTAB dalam sintesis membran. Metode yang digunakan adalah inversi fasa dengan variasi waktu pengadukan selama 2, 4, dan 8 jam dan variasi jumlah silika yaitu 0; 0,5; 1; 2; dan 5% b/b kitosan. Hasil penelitian menunjukkan waktu pengadukan optimum adalah 4 jam. Membran dengan performa terbaik adalah membran 5% dengan kuat tarik 19,3 N/mm², *Modulus Young* 1092,5 N/m², konduktivitas proton 1,4634 x 10-4 S/cm, permeabilitas metanol 9,0893 x 10-8 cm²/s dan selektivitas 1,6100 x 104 S s/cm³. Hasil uji FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) menunjukkan bahwa hanya terjadi interaksi fisik antara kitosan dengan silika. Berdasarkan hasil analisis SEM (*Scanning Electron Microscope*) disimpulkan bahwa membran memiliki morfologi antarmuka cukup baik antara matriks kitosan dengan silika.

Abstract

Research about synthesis of fuel cell membrane made from and a coal fly ash modified with CTAB has been done. The purpose of this research is to know the influence of the length of time stirring and addition the amount of CTAB modified fly ash silica in membrane synthesis. The method used is the phase inversion with the variation of time under stirring for 2, 4, and 8 hours and the variation of silica is 0, 0.5, 1, 2, and 5% b/b chitosan. The research results showed that the optimum stirring time based on selectivity test are for 4 hours. Membrane showed the best performance on 5% with the tensile strength is 19.3 N/mm², *Modulus Young* is 1092.5 N/m², proton conductivity is 1.4634 x 10⁻⁴ S/cm, methanol permeability is 9.0893 x 10⁻⁸ cm²/s, and membrane selectivity is 1.6100 x 10⁴ S s/cm³. Based on FT-IR results showed that only the physical interactions occur between chitosan and silica. Based on the results of SEM analysis concluded that membrane has a good interface between the morphology of the chitosan matrixs with silica.

© 2017 Universitas Negeri Semarang

☐ Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229 E-mail: arindari23@gmail.com

p-ISSN 2252-6951 e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Fuel cell merupakan teknologi yang memanfaatkan proses elektrokimia yang menggabungkan hidrogen dan oksigen untuk menghasilkan suatu energi listrik. Berdasarkan jenis elektrolit yang digunakan, saat ini dikenal fuel cell jenis DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Fuel cell ini merupakan salah satu sumber energi yang dapat diperbaharui karena menggunakan metanol sebagai bahan bakar (Handayani; 2007). Kunci utama fuel cell ini adalah membran padat polielektrolit. Membran ini berperan sebagai pembawa ion dalam sel. Membran yang paling banyak digunakan adalah membran Nafion.

Kemampuan Nafion 112 untuk memisahkan reaktan dan penghantar proton sudah efisien dengan konduktivitas sekitar 1,2 x 10⁻² S/cm (Dhuhita dan Arti; 2010). Membran Nafion mempunyai beberapa kelemahan, yaitu temperatur kerja terbatas, hanya tahan hingga 80°C dan tidak ekonomis (Smitha, *et al.*; 2004). Permasalahan utama Nafion untuk DMFC yaitu adanya permeasi metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang sulit dihindari. Permeabilitas metanol Nafion 112 mencapai 6,21 x 10⁻⁶ (Dhuhita dan Arti; 2010). Untuk mengatasi kelemahan ini maka diperlukan suatu polimer yang dapat menggantikan peran Nafion.

Kitosan merupakan polimer alam yang berpotensi untuk membran elektrolit pengganti Nafion. Kitosan mempunyai gugus amina bebas yang dapat terprotonasi dan memiliki gugus hidroksi. Gugus amina dan gugus hidroksi ini memungkinkan dilakukannya modifikasi untuk menghasilkan sifat fisik dan kimia yang diinginkan. Untuk memperoleh membran kitosan dengan sifat mekanik yang cocok maka perlu dilakukan modifikasi. 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*).

Berdasarkan informasi tersebut, pada penelitian ini akan disintesis membran berbahan kitosan dengan menambahkan silika termodifikasi CTAB. Setelah disintesis, membran akan dikarakterisasi meliputi uji sifat mekanik, konduktivitas proton, permeabilitas metanol, selektivitas, analisis gugus fungsi dan morfologi membran. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh lamanya waktu pengadukan dan penambahan jumlah silika termodifikasi CTAB dalam sintesis membran yang menghasilkan sifat-sifat terbaik berdasarkan karakterisasi membran.

Metode

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu seperangkat alat uji XRF (X-Ray Fluorescence) BRUKER, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) Autolab PGSTAT128N, alat uji permeabilitas membran, alat uji kuat tarik tipe Strograph VG 10-E Merk Toyoseiki, SEM merk PHENOM, spektrofotometer FT-IR (Fourier Transform Infrared) Shimadzu 8400 S. Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kitosan, abu layang batubara, CTAB, H₂SO₄, NH₃, CH₃COOH, CH₃OH dengan grade pro analyst buatan Merch

Preparasi silika abu layang diawali dengan mengekstraksi 20 g abu layang lolos ayakan menggunakan metode refluks dengan 160 mL NaOH 2,5 M pada suhu 100°C selama 3 jam. Hasil refluks disaring dan filtrat ditetesi H₂SO₄ 5 N sambil diaduk sampai pH larutan 2. Larutan NH₃ 25% selanjutnya ditambahkan sampai pH 8. Larutan diaduk selama 3 jam dan didiamkan 24 jam. Silika gel disaring lalu residunya dikeringkan menggunakan oven selama 24 jam pada suhu 80°C. Partikel silika abu layang dikarakterisasi menggunakan XRF (Mardiningsih; 2014).

Modifikasi permukaan silika abu layang dilakukan dengan menambahkan 0,0858 g CTAB ke dalam 5 g silika abu layang hasil preparasi, keduanya direndam ke dalam 100 mL aquades. Larutan ini ditambahkan dengan NH₃ 25% sampai pH 9 dan diaduk selama 2 jam pada suhu 60°C. Ekstrak disaring menggunakan kertas saring whatman 20 dan residunya dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Padatan silika kering dikalsinasi pada suhu 650°C selama 3 jam menggunakan *furnace*. Padatan silika yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM.

Sintesis membran terdiri dari dua tahap yaitu tahap dengan menggunakan variasi waktu pengadukan dan variasi komposisi silika. Tahap pertama, silika terrmodifikasi CTAB dengan komposisi sebesar 3% b/b kitosan dilarutkan dalam 50 mL asam asetat 2% (v/v) sambil diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 7 jam. Pada tempat yang berbeda, sebanyak 1 g kitosan dilarutkan dalam 50 mL asam asetat 2% (v/v) selama 4 jam sambil diaduk menggunakan pengaduk magnetik (Siniwi; 2014). Larutan kitosan yang sudah terbentuk dituang ke dalam larutan silika dan diaduk selama 2 jam sehingga terbentuk larutan dope. Pencampuran kemudian diulangi dengan variasi waktu pengadukan selama 4 dan 8 jam. Larutan dope kemudian dituangkan ke dalam cetakan dan dikeringkan ke dalam oven selama 24 jam pada suhu 50°C. Setelah diperoleh waktu pengadukan optimum, sintesis membran tahap dua dilakukan dengan menggunakan variasi berat silika dengan komposisi 0; 0,5; 1; 2; dan 5% b/b kitosan.

Hasil dan Pembahasan

Hasil preparasi silika abu layang menggunakan pelarut NaOH menunjukkan perbedaan fisik yang mencolok. Silika abu layang sebelum dan setelah preparasi menunjukkan warna abu layang sebelum preparasi lebih gelap dibanding setelah preparasi yang berwarna putih karena kandungan Si yang semakin meningkat. Warna abu layang lebih gelap juga disebabkan karena kandungan Fe₂O₃ sebelum preparasi tinggi yaitu sebesar 14,25% dibandingkan setelah preparasi sebesar 0,468% (Tabel 1). Hasil preparasi abu layang menggunakan metode refluks menghasilkan produk utama yaitu SiO₂ sesuai dengan reaksi:

 $SiO_{2(s)}+2NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SiO_{3(aq)}+ H_2O_{(l)}$

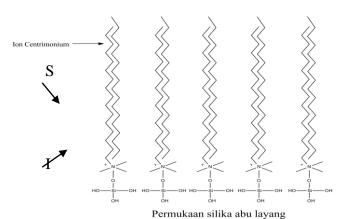
Tabel 1. Data XRF kandungan kimia abu layang batubara

Senyawa	Jumlah sebelum	Jumlah sesudah
	(%)	(%)
SiO_2	44,94	57,20
Fe_2O_3	14,25	0,47
Al_2O_3	19,10	3,60
CaO	6,64	0,52
K_2O	2,38	1,28
TiO ₂	1,11	0,08

Tabel 1 menyatakan bahwa abu layang sebelum preparasi memiliki kandungan silika yaitu sebesar 57,20%. Melalui metode preparasi ini, kandungan silika dapat meningkat sebanyak 12,26% dari sebelumnya 44,94%. Kandungan pengotor dalam abu layang dapat berkurang karena menggunakan pelarut NaOH. Fungsi NaOH adalah untuk mengektrak SiO₂ yang terdapat dalam abu layang. Hasil silika gel mulai membentuk endapan ketika pH natrium silikat (Na₂SiO₃) menurun menjadi <10 (Kalapathy, *et al.;* 2000). Partikel silika akan terbentuk sempurna melalui proses pengendapan pada kondisi pH asam 2. Untuk menurunkan pH Na₂SiO₃ maka ditambahkan katalis H₂SO₄ sesuai reaksi:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Modifikasi permukaan silika abu layang dilakukan dengan penambahan surfaktan CTAB. Penambahan CTAB bertujuan untuk memperkecil ukuran partikel silika. Ukuran partikel silika tanpa penambahan CTAB tidak berbeda jauh jika dibandingkan dengan ukuran silika dengan penambahan CTAB. Hal ini kemungkinan disebabkan karena jumlah CTAB yang ditambahkan pada silika abu layang sangat sedikit yaitu hanya sebesar 3% berat silika, sehingga perbedaan ukuran partikel silika tanpa penambahan CTAB dan dengan penambahan CTAB tidak berbeda jauh.kuran partikel silika tanpa penambahan CTAB yaitu 4,4546 μm untuk partikel terbesar dan 0,2273 μm untuk partikel terkecil, sedangkan ukuran partikel silika dengan penambahan CTAB yaitu 3,2222 μm untuk partikel terbesar dan 0,2222 μm untuk partikel terkecil. Reaksi silika abu layang dengan CTAB ditunjukkan oleh Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi silika abu layang dengan CTAB

Gambar 1 menunjukkan reaksi antara CTAB dengan silika abu layang. CTAB dalam larutan akan membentuk ion *cetrimonium* yang bermuatan positif dan ion bromida yang bermuatan negatif. Ion *cetrimonium* akan berinteraksi dengan silika yang bermuatan negatif. Jika CTAB yang ditambahkan melebihi konsentrasi kritis misel (1 mmol/L) maka ion *cetrimonium* akan terorientasi membentuk dua

lapisan (bilayer) pada permukaan silika melalui interaksi hidrofob dari rantai alkil sehingga membentuk rongga misel yang lebih kecil.

Tahap awal sintesis membran adalah dengan melarutkan silika abu layang termodifikasi CTAB terlebih dahulu dalam pelarut asam asetat 2%. Apabila larutan silika tidak dilarutkan terlebih dahulu dalam pelarut, maka silika sulit larut dalam larutan polimer kitosan. Konsentrasi larutan kitosan yang digunakan adalah sebesar 1% (b/v) karena jika menggunakan konsentrasi yang lebih tinggi, akan diperoleh membran yang terlalu tebal. Pelarutan kitosan menggunakan larutan asam asetat 2% (v/v) karena pada penelitian yang dilakukan Mardiningsih (2014), kitosan dilarutkan dalam asam asetat 2% dan dengan waktu pengadukan selama 4 jam. Pelarutan kitosan, pengadukan silika dengan CTAB, dan pencampuran larutan kitosan dengan silika dilakukan pada suhu kamar yaitu 28°C. Kitosan masih dapat larut dan bercampur dengan silika pada suhu kamar. Untuk menguapkan pelarutnya, membran dikeringkan menggunakan oven pada suhu 50°C selama 24 jam. Data perbandingan hasil pengujian konduktivitas proton, permeabilitas metanol, dan selektivitas membran kitosan-silika 3% variasi waktu pengadukan dan variasi penambahan silika dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Tabel 2. Perbandingan konduktivitas proton, permeabilitas metanol, selektivitas membran kitosan-silika 3% variasi waktu pengadukan

	selektivitas membian kitosan-sinka 5% variasi waktu pengautkan		
Waktu	Konduktivitas proton	Permeabiltas metanol	Selektivitas
pengadukan (jam)	(S/cm)	(cm^2/s)	$(S s/cm^3)$
2	4,0072 x 10 ⁻⁴	5,0965 x 10 ⁻⁸	$0,7863 \times 10^4$
4	$3,0225 \times 10^{-4}$	1,8995 x 10 ⁻⁸	$1,5912 \times 10^4$
8	$1,7862 \times 10^{-4}$	$1,5480 \times 10^{-8}$	$1,1538 \times 10^4$

Tabel 3. Perbandingan konduktivitas proton, permeabilitas metanol, selektivitas membran kitosan-silika 3% variasi penambahan silika

	scientivitas membran nitosan sinna 570 variasi penambahan si			announan sinka
	Membran (%)	Konduktivitas proton	Permeabilitas metanol	Selektivitas
		(S/cm)	(cm^2/s)	$(S s/cm^3)$
	0	5,3179 x 10 ⁻⁴	5,4153 x 10 ⁻⁸	0,9820 x 10 ⁴
	0,5	5,3133 x 10 ⁻⁴	$5,4095 \times 10^{-8}$	$0,9822 \times 10^4$
	1	3,0036 x 10 ⁻⁴	$3,0555 \times 10^{-8}$	$0,9830 \times 10^4$
	2	1,8843 x 10 ⁻⁴	1,9006 x 10 ⁻⁸	$0,9914 \times 10^4$
	5	$1,4634 \times 10^{-4}$	$0,9089 \times 10^{-8}$	$1,6100 \times 10^4$

Berdasarkan Tabel 2 dan Tabel 3, lamanya waktu pengadukan menurunkan konduktivitas proton dan permeabilitas metanol. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu pengadukan, maka interaksi antara matriks kitosan-silika dengan udara semakin tinggi. Interaksi yang terjadi akan menyebabkan terbentuknya pori pada membran. Pori yang terbentuk akan mengganggu proses transport proton pada membran sehingga menyebabkan konduktivitas proton menurun. Penurunan konduktivitas proton juga disebabkan karena penambahan silika berlebih yang menyebabkan terjadinya asam lemah yakni asam silikat (H₂SiO₃) karena adanya reaksi antara silika (SiO₂) dengan air (H₂O). Asam silika dapat mengganggu proses ionisasi H⁺. Terganggunya proses ionisasi H⁺ dapat menurunkan nilai konduktivitas (Suka, *et al.*; 2010 dan Putro; 2013).

Penurunan permeabilitas metanol membran disebabkan karena semakin lama waktu pengadukan, maka membran yang dihasilkan semakin homogen. Interaksi yang terjadi antara matriks kitosan dengan silika termodifikasi CTAB juga semakin intensif, sehingga ikatan hidrogen yang terbentuk semakin banyak. Ikatan hidrogen ini tidak bisa dilalui oleh molekul metanol yang berukuran besar, sehingga permeabilitas metanolnya menurun. Membran yang dihasilkan masih dapat digunakan untuk operasi sel bahan bakar karena memiliki konduktivitas proton > 1 x 105 S/cm (Suka, *et al.*; 2010) dan permeabilitas metanol kurang dari 5,6 x 10⁻⁶ cm²/s (Neburchilov, *et al.*; 2007). Berdasarkan Tabel 3 membran dengan permorfa terbaik adalah membran 5% karena memiliki selektivitas tertinggi. Data hasil pengujian kekuatan tarik membran kitosan-silika variasi penambahan silika dapat dilihat pada Tabel 4.

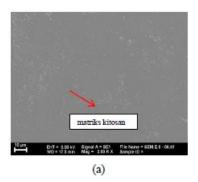
Berdasarkan Tabel 4 kekuatan tarik membran mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya jumlah silika termodifikasi CTAB. Hal ini disebabkan karena semakin banyak jumlah silika termodifikasi CTAB yang ditambahkan, kemungkinan terjadinya interaksi antara matriks kitosan dengan silika abu layang semakin besar. Silika yang berfungsi sebagai *filler* anorganik akan mengisi membran kitosan sehingga membran menjadi semakin rapat dan kuat. Akan tetapi, pada saat silika termodifikasi CTAB yang ditambahkan berlebihan akan menyebabkan kuat tarik membran menurun. Penurunan ini

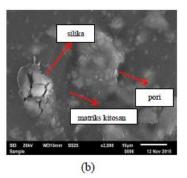
terjadi karena adanya jumlah berlebih dari silika termodifikasi CTAB yang tidak berinteraksi dengan matriks kitosan.

7D 1 1 4 D 1 1'	1		1 1 '1'1
Tabel 4. Perbandingan	kijat farik membran	variasi no	enambahan silika
1 about 10 1 croamaningan	nout turns memoran	ranan p	ciiaiiicaiiaii ciiiia

Membran (%)	Tegangan (N/mm²)	Regangan (%)	Modulus Young
0	36,2	3,28	2153,2
0,5	38,9	2,32	1773,9
1	76,7	3,50	2334,1
2	49,5	4,57	1144,2
5	19,3	2,17	1092,5

Dengan menganalisis morfologi sampel, maka dapat dijelaskan antara morfologi dengan sifat kimia, fisik dan mekanik serta struktur dari material. Morfologi membran kitosan-silika 0% dan 5% dapat dilihat pada Gambar 2.

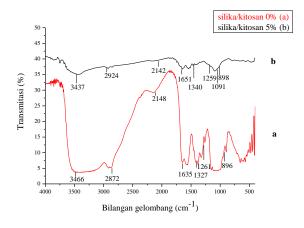




Gambar 2. Morfologi permukaan membran kitosan-silika: membran 0% (a) dan membran 5% (b)

Gambar 2 (a) menunjukkan bahwa membran kitosan-silika 0% morfologi permukaannya halus, bercak dan porinya sangat sedikit. Hal ini dikarenakan pada membran 0% yang disintesis hanya membran kitosan tanpa penambahan silika. Membran 5% (Gambar 2 (b)), morfologi permukaannya tidak halus, porinya banyak dan banyak partikel silika yang bergerombol. Pada Gambar 2 (b) juga terlihat bahwa terjadi interaksi antara matriks kitosan dengan silika termodifikasi CTAB. Hal ini berarti membran hasil sintesis memiliki morfologi antarmuka cukup baik antara matriks kitosan, silika dan surfaktan CTAB.

Tujuan karakterisasi FT-IR membran adalah untuk mengetahui interaksi yang terjadi di dalam membran. Menurut Putro (2013), terbentuknya gugus fungsi baru pada spektrum menandakan terjadinya interaksi secara kimia, sedangkan gabungan gugus fungsi antara komponen-komponen penyusun komposit menandakan pencampuran secara fisik. Spektra FT-IR Membran kitosan-silika 0% dan 5% dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektra FT-IR membran kitosan-silika 0% dan 5%

Gambar 3 menunjukkan spektra FT-IR dari membran yang menghasilkan pola yang berbeda. Karakteristik spektrum FT-IR pada membran ditandai dengan adanya gugus -C-N pada membran kitosansilika 0% dan 5% berturut-turut muncul pada bilangan gelombang 1327 dan 1340 cm⁻¹. Ikatan -C-H muncul pada bilangan gelombang 2872 dan 2924 cm⁻¹. Gugus -C-O yang merupakan karakteristik polisakarida muncul pada bilangan gelombang 1261 dan 1259 cm⁻¹. Serapan gugus hidroksi (-OH) muncul pada bilangan gelombang 3466 dan 3437 cm⁻¹. Serapan pada bilangan gelombang 1000-1100 cm⁻¹ menandakan adanya gugus -C-O-C (Mahatmanti, *et al.*; 2014). Serapan gugus siloksan (Si-O-Si) muncul pada bilangan gelombang 1091 cm⁻¹ (membran 5%). Serapan gugus silanol (Si-OH) yang merupakan karakteristik dari silika muncul pada bilangan gelombang 896 dan 898 cm⁻¹. Si-OH menunjukkan ikatan hidrogen gugus silanol dari jaringan silika abu layang termodifikasi CTAB dengan gugus amida ataupun gugus oksi dalam kitosan. Berdasarkan perbandingan *peak* membran 0% dan 5%, tidak terjadi perubahan *peak* yang cukup signifikan di daerah bilangan gelombang 1000-1250 cm⁻¹. Hal ini menandakan bahwa tidak terjadi interaksi kimia antara kitosan dengan silika, melainkan hanya terjadi interaksi fisik.

Simpulan

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. Pengaruh penambahan silika dalam sintesis membran kitosan-silika adalah semakin banyak jumlah silika abu layang termodifikasi CTAB yang ditambahkan maka konduktivitas proton dan permeabilitas metanol semakin menurun. Membran terbaik adalah membran kitosan-silika 5% dengan *Modulus Young* sebesar 1092,5 N/m², konduktivitas proton sebesar 1,4634 x 10⁻⁴ S/cm, permeabilitas metanol sebesar 9,0893 x 10⁻⁷ cm²/s, selektivitas membran sebesar 1,6100 x 10² S s/cm³. Berdasarkan hasil uji dengan FT-IR, tidak terjadi perubahan *peak* yang signifikan di daerah bilangan gelombang sekitar 1000-1250 cm⁻¹. Hal ini menandakan bahwa tidak terjadi interaksi kimia antara kitosan dengan silika, melainkan hanya terjadi interaksi fisik. Sedangkan ditinjau dari morfologi membran menunjukkan interaksi antarmuka cukup baik antara matriks kitosan dengan silika abu layang.

Daftar Pustaka

- 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 Semarang
- 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): 563-570
- 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.*
- 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
- 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: 221-238
- 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
- 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*, 37(6): 2239
- Siniwi, W.T. 2014. Sintesis dan Karakterisasi *Proton Exchange Membrane* Kitosan-Nanosilika. *Skripsi*. Semarang: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang
- 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): 3-6
- 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