



SKRIPSI

**PENGARUH VARIASI KOMPOSISI PVA/KITOSAN
TERHADAP PERILAKU MEMBRAN KOMPOSIT
PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA YANG TERIKAT
SILANG TRISODIUM SITRAT**

**GLADIS AROS SAFITRI
NRP. 1412 100 072**

**Dosen Pembimbing
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**



SCRIPT

**INFLUENCE OF PVA/CHITOSAN VARIATION
COMPOSITION ON BEHAVIOUR OF
PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE
MEMBRANE CROSSLINKED TRISODIUM
CITRATE**

**GLADIS AROS SAFITRI
NRP. 1412 100 072**

**Supervisor
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016**

LEMBAR PENGESAHAN

**PENGARUH VARIASI KOMPOSISI PVA/KITOSAN
TERHADAP PERILAKU MEMBRAN KOMPOSIT
PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA YANG TERIKAT
SILANG TRISODIUM SITRAT**

SKRIPSI

Oleh :

GLADIS AROS SAFITRI

NRP. 1412 100 072

Surabaya, 29 Januari 2016

Dosen Pembimbing

Drs. Eko Santoso, M.Si

NIP. 19640115 1989101 1 001

**Mengetahui
Ketua Jurusan Kimia,**



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.

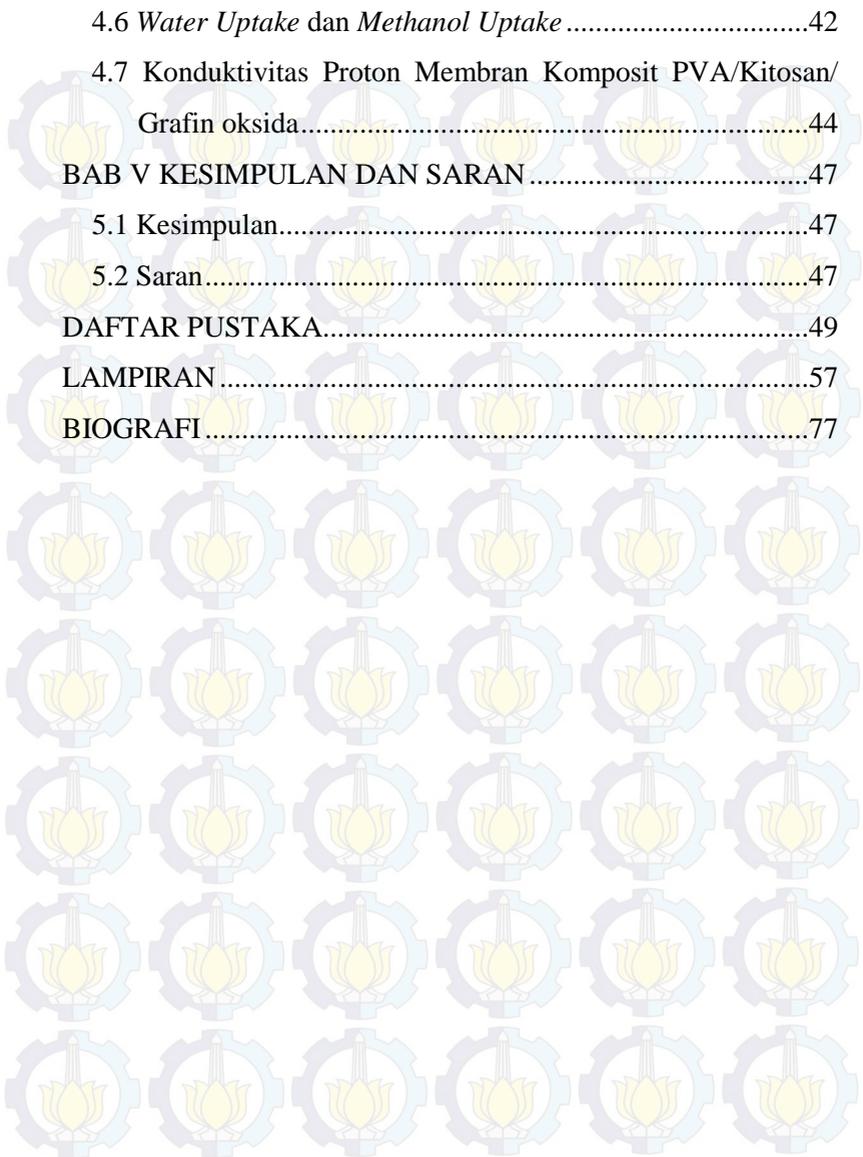
NIP. 19710616 199703 1 002

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	4
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI.....	5
2.1 Fuel Cell (Sel Bahan Bakar).....	5
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cells</i> (DMFC).....	7
2.3 Membran untuk DMFC.....	8
2.4 Poli(vinil alkohol).....	10
2.5 Kitosan.....	12

2.6 Grafit Oksida dan Grafin Oksida.....	12
2.7 Karakterisasi Membran	14
2.8 Fourier Tranform Infra Red (FTIR)	14
2.9 Uji Tarik	18
2.10 <i>Thermogravimetri Analysis</i> (TGA)	20
2.11 Spektroskopi Impedansi dan Konduktivitas Proton	21
2.12 <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	23
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	25
3.1 Alat dan Bahan	25
3.1.1 Alat	25
3.1.2 Bahan.....	25
3.2 Karakterisasi Grafit Oksida dengan Instrumen FTIR.....	25
3.3 Sintesis Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida	25
3.5 Karakterisasi Membran dengan TGA.....	26
3.6 Karakterisasi Membran dengan Uji Tarik	27
3.7 Uji <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	27
3.8 Pengukuran konduktivitas proton.....	27
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	29
4.1 FTIR Grafit dan Grafit Oksida	29
4.2 Sintesis Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida	31
4.3 Karakterisasi Membran dengan TGA.....	35
4.5 Karakterisasi Membran dengan Uji Tarik	38

4.6 <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i>	42
4.7 Konduktivitas Proton Membran Komposit PVA/Kitosan/ Grafen oksida.....	44
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	47
5.1 Kesimpulan.....	47
5.2 Saran.....	47
DAFTAR PUSTAKA	49
LAMPIRAN	57
BIOGRAFI	77



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Klasifikasi membran polimer DMFC.....	10
Tabel 2.2	Hasil <i>tensile strength</i> dan <i>break elongation</i> dari membran	19
Tabel 4.1	Persentase <i>weight loss</i> membran PVA/kitosan/grafin oksida.....	36
Tabel 4.2	<i>Break elongation</i> , <i>tensile strength</i> , dan modulus elastisitas dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida	39
Tabel 4.3	Persentase nilai <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i> membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida.....	43

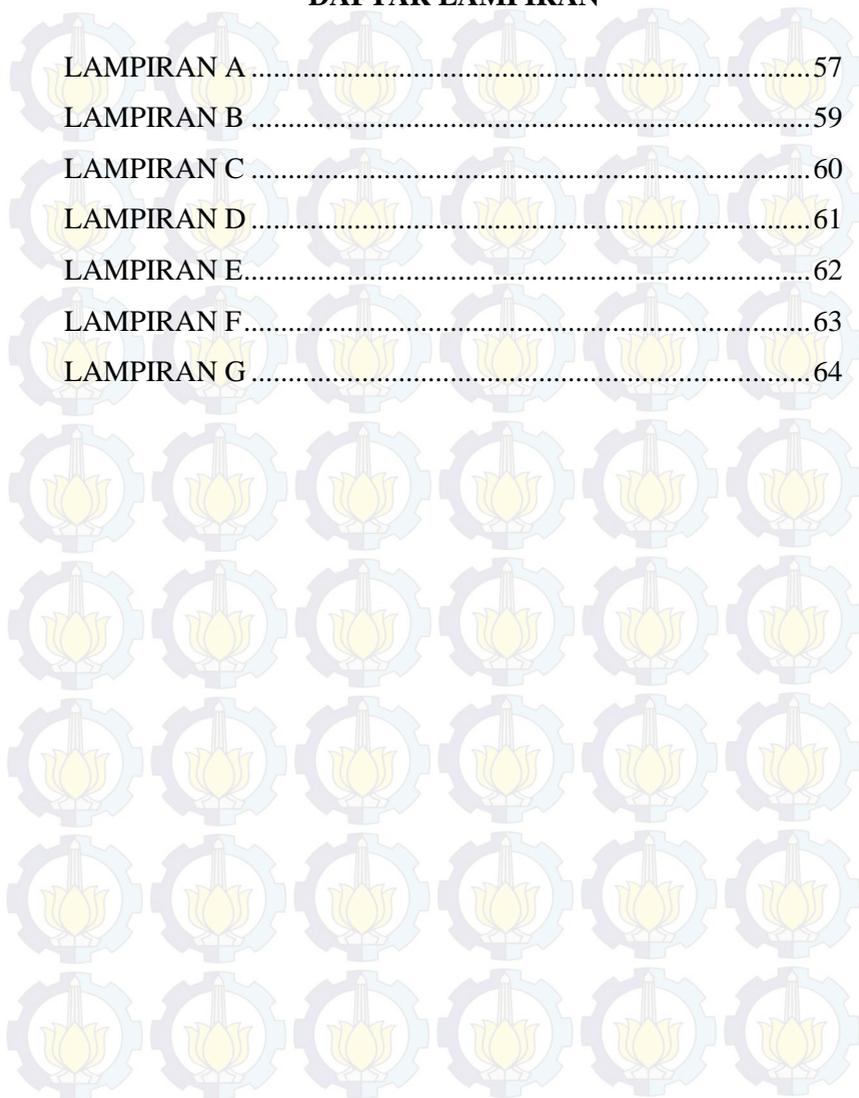
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema kerja sel bahan bakar	6
Gambar 2.2 Skema dasar DMFC	7
Gambar 2.3 Jejak XRF pada Nafion® 117.....	9
Gambar 2.4 Struktur PVA	11
Gambar 2.5 Struktur kitosan	12
Gambar 2.6 Skema sintesis Grafin Oksida.....	14
Gambar 2.7 Skema FTIR.....	17
Gambar 2.8 Spektra FTIR Grafit (a) dan Grafit Oksida (b)	18
Gambar 2.9 Kurva TGA untuk film PVA murni, film Kitosan (CS) murni, dan film campuran CS/PVA.....	21
Gambar 2.10 Plot Nyquist Sederhana	23
Gambar 3.1 Ilustrasi rangkaian sel konduktivitas <i>two probes</i>	28
Gambar 4.1 Spektra FTIR Grafit dan Grafit Oksida	30
Gambar 4.2 Ikat silang kitosan dengan trisodium sitrat	33
Gambar 4.3 Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e) setelah pengeringan selama 17 hari	34
Gambar 4.4 Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e) setelah pengikat silangan dengan trisodium sitrat...35	
Gambar 4.5 Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e) yang	

terikat silang trisodium sitrat setelah pengeringan selama 24 jam	35
Gambar 4.6 Kurva TGA membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan perbandingan persen massa (% wt) vs suhu (°C).....	38
Gambar 4.7 Pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap <i>break elongation</i> membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e)	40
Gambar 4.8 Pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap <i>tensile strength</i> membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e)	41
Gambar 4.9 Pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap modulus elastisitas membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e).....	41
Gambar 4.10 Grafik <i>methanol uptake</i> dan <i>water uptake</i> membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e).....	42
Gambar 4.11 Kurva perbandingan konduktivitas proton pada membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida (tipe 1, tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5) dengan variasi waktu hidrasi.....	45

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A	57
LAMPIRAN B	59
LAMPIRAN C	60
LAMPIRAN D	61
LAMPIRAN E	62
LAMPIRAN F	63
LAMPIRAN G	64

The background of the page features a repeating pattern of light blue gears and yellow lotus flowers. The gears are arranged in a grid, and the lotus flowers are positioned within the gears. The pattern is consistent across the entire page.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT atas curahan rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul **“Pengaruh Variasi Komposisi PVA/Kitosan Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida Yang Terikat Silang Trisodium Sitrat Terhadap Konduktivitas Proton”**. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan Skripsi ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Drs. Eko Santoso, M.Si selaku dosen pembimbing atas semua bimbingan, arahan, dan nasihat yang berharga dalam penyusunan Skripsi ini.
2. Lukman Atmaja Ph.D selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas arahan kerja dan masukan-masukannya.
3. Prof. Didik Prasetyoko, S.Si, M.Sc. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS atas fasilitas yang telah diberikan.
4. Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan, MSi selaku Ketua Laboratorium Instrumentasi dan Analitik atas izin, arahan, dan masukannya.
5. Adi Setyo Purnomo, S.Si, M.Sc, Ph.D., selaku dosen wali yang telah membimbing saya selama masa perkuliahan berlangsung.
6. Mama, Papa, Mas Effan, Mbak Lucky, Eyang Hardini, Tante Via, dan segenap keluarga atas dukungan yang tiada henti.
7. Reno, Annisa, Apik, Ida, dan Ima atas asupan semangat yang terus kalian berikan.
8. Retty, Mia, Cindy, First, Husnul, Vicha, Arfy, Gina, Dewi, Fita yang telah menemani saya melewati suka duka masa perkuliahan.

9. Teman-teman C-30 (SPECTRA) terutama yang tergabung dalam Laboratorium Kimia Material dan Energi.
10. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa dalam Skripsi ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan. Semoga Skripsi ini dapat memberi manfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan.

Surabaya, 29 Januari 2016

Penulis

**PENGARUH VARIASI KOMPOSISI PVA/KITOSAN
TERHADAP PERILAKU MEMBRAN KOMPOSIT
PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA YANG TERIKAT
SILANG TRISODIUM SITRAT**

Nama : Gladis Aros Safitri
NRP : 1412 100 072
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Drs. Eko Santoso, M.Si

ABSTRAK

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida yang terikat silang trisodium sitrat untuk diaplikasikan pada *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) telah berhasil disintesis. Membran dibuat dengan melakukan variasi komposisi massa PVA/kitosan (1:5; 2:4; 3:3; 4:2; dan 5:1) serta penambahan grafिन oksida sebanyak 1,5% untuk menghasilkan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1, tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5. Membran komposit tersebut kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui sifat mekanik, sifat fisika dan kimia, serta kinerjanya menggunakan uji TGA, uji tarik, uji *water uptake* dan *methanol uptake*, serta pengukuran konduktivitas proton. Pada uji TGA diketahui bahwa membran tipe 1 memiliki kestabilan termal paling baik dengan persen massa yang hilang sebesar 23,29%. Membran tipe 2 memiliki kekuatan mekanik yang paling tinggi dengan nilai modulus elastisitasnya sebesar 2583,1 MPa. *Water uptake* dan *methanol uptake* cenderung meningkat seiring semakin besarnya komposisi PVA dalam membran komposit. Sedangkan konduktivitas proton paling tinggi dimiliki oleh membran tipe 2 dengan waktu hidrasi 90 menit yaitu sebesar $21,29 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Kata kunci: DMFC; grafिन oksida; kitosan; membran komposit; PVA; trisodium sitrat; waktu hidrasi.

**INFLUENCE OF PVA/CHITOSAN VARIATION
COMPOSITION ON BEHAVIOUR
PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE
MEMBRANE CROSSLINKED TRI SODIUM CITRATE**

Name : Gladis Aros Safitri
NRP : 1412 100 072
Department : Chemistry ITS
Advisor Lecture : Drs. Eko Santoso, M.Si

ABSTRACT

PVA/chitosan/graphene oxide composite membranes crosslinked with trisodium citrate for Direct Methanol Fuel Cell application have been synthesized. Membranes were prepared by varied the mass composition of PVA/chitosan (1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1) and added 1,5% of trisodium citrate to produced PVA/chitosan/graphene oxide composite membranes type 1, type 2, type 3, type 4, and type 5, respectively. The mechanical properties, physical-chemical properties, and membrane performance were investigated using various characterization methods like TGA characterization, tensile strength test, water uptake, methanol uptake, and proton conductivity measurements. Composite membrane type 1 showed the best thermal stability compared to others which has a lowest weight loss (23,29%). The best mechanical strength of composite membranes belongs to membrane type 2 which has the highest modulus of elasticity (2583,1 MPa). Water uptake and methanol uptake of composite membranes tend to increase along with the PVA addition. While the highest proton conductivity ($21,29 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) occurred in membrane type 2 with 90 minutes hydration times.

Keywords: chitosan; composite membrane; DMFC; graphene oxide; hydration times; PVA; trisodium citrate.

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan energi alternatif yang bersih menjadi prioritas utama di dunia saat ini. Sel bahan bakar (*fuel cell*) merupakan contoh dari perkembangan tersebut. *Fuel cell* sendiri telah banyak dipuji sebagai energi yang ramah lingkungan dan efisien untuk menggantikan bahan bakar fosil yang masih menjadi energi utama di kehidupan manusia. *Fuel cell* diharapkan mampu menjadi sumber energi alternatif untuk alat transportasi dan aplikasi bergerak lainnya. Hal itu disebabkan karena *fuel cell* menunjukkan efisiensi konversi yang cukup tinggi (~80%) akibat tidak adanya pembatasan dalam siklus Carnot (Pandey, dkk., 2014).

DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) adalah salah satu dari jenis *fuel cell*. Dari segi aplikasi, DMFC sering digunakan sebagai sumber energi dari serentetan aplikasi bergerak. Contohnya adalah DMFC dengan penggunaan Nafion yang merupakan membran polimer penghantar proton dari asam perfluorosulfonat. Nafion dalam DMFC berfungsi sebagai elektrolit dan juga berperan sebagai pemisah yang bersifat fisika untuk mencegah metanol menyebrang (*cross-over*) dari anoda ke katoda. Nafion memiliki beberapa keunggulan seperti konduktivitas proton yang tinggi serta ketahanannya yang baik terhadap pengaruh mekanik, kimia, maupun termal. Dupont's Nafion-117 memiliki konduktivitas proton yang tinggi yaitu sebesar 0,01-0,08 S.cm⁻¹. Disisi lain, Nafion memiliki kelemahan seperti adanya *cross-over* metanol, harganya yang mahal, dan aplikasinya yang terbatas pada sistem elektrokimia (Pandey, dkk., 2014).

Oleh karena itu, diperlukan alternatif lain untuk menggantikan Nafion, salah satunya adalah penggunaan elektrolit polimer padat dengan permeabilitas metanol rendah pada DMFC. Saat ini, peneliti semakin gencar melakukan penelitian mengenai elektrolit polimer padat dan pengembangan material membran alternatif yang lebih murah dan memenuhi persyaratan untuk digunakan dalam DMFC. Salah satu contoh material membran alternatif yang

dapat digunakan mengingat pentingnya material yang berharga murah adalah poli(vinil alkohol) (PVA). Hal tersebut karena adanya pertimbangan harga yang murah dan pengaruh material yang baik terhadap lingkungan. Selain itu, PVA dikenal mampu menyempurnakan konduktivitas proton dan *cross-over* dari metanol (Kakati, dkk., 2015).

Konduktivitas proton dari elektrolit polimer padat umumnya dapat ditingkatkan dengan melakukan pencegahan kristalisasi dari rantai polimer agar terjadi peningkatan mobilitas rantai polimer dan peningkatan konsentrasi pembawa di dalam elektrolit polimer tersebut (Kim, dkk., 2008). Yang dan Wang (2015) menjelaskan didalam penelitiannya bahwa PVA dapat dimodifikasi dengan berbagai macam metode seperti metode sol gel, metode radiasi UV, ataupun dicampur dengan berbagai macam hidrogel seperti kitosan dan *sodium alginate* guna meningkatkan konduktivitas proton dan performa pada aplikasi membran elektrolit polimer padat. Kitosan merupakan material yang memiliki toksisitas rendah dan paling banyak ditemukan di alam (Vaghari, dkk., 2013). Kitosan telah banyak diteliti sebagai material membran untuk fitrasi ultra, osmosis terbalik, pervaporasi, dan juga sel bahan bakar (Xiong, dkk., 2008).

Pada struktur kitosan tidak terdapat ion hidrogen yang dapat bergerak, sehingga kitosan dalam keadaan kering memiliki konduktivitas elektrik yang rendah. Oleh karena itu, dilakukan plastisasi untuk menambah jumlah muatan yang tidak beraturan sehingga dapat meningkatkan konduktivitas dari elektrolit polimer padat (Xiong, dkk., 2008). Disisi lain, kitosan memiliki kekurangan yaitu bersifat hidrofilik dan seringkali mengalami pembengkakan saat digunakan. Daya serap air yang tinggi tersebut akan mengakibatkan membran semakin rapuh dan membuat membran kurang tahan lama saat digunakan pada sel bahan bakar. Penurunan sifat mekanik pada keadaan basah tersebut dapat dikurangi dengan melakukan pencampuran, penambahan penguat organik, dan penambahan ikat silang. Ikat silang merupakan metode paling efektif untuk meningkatkan sifat membran seperti

daya tahan dan umur membran. Pengikat silang yang umumnya digunakan adalah trisodium sitrat, asam sulfat, dan tripolifosfat pentasodium (Czubenko dan Pieróg, 2010).

Grafin oksida (GO) merupakan suatu bahan yang sangat atraktif penggunaannya dikarenakan sifat mekanik dan termalnya yang sangat baik. Lembaran GO dapat dianggap sebagai material ampifilik dengan daerah hidrofilik yang mengandung hidroksil, karboksil, dan epoksi serta daerah hidrofobik yang tersusun atas grafit sp^2 . Adanya gugus epoksi tersebut yang mengakibatkan konduktivitas proton meningkatkan dikarenakan epoksi bertindak sebagai tempat berlangsungnya transfer proton. GO telah menunjukkan kemampuan kapasitansi yang sangat baik dan waktu pakai yang sangat panjang sebagai superkapasitor (Chien, dkk., 2013). GO dapat disintesis menggunakan metode Hummer (Hummers dan Offeman, 1958). Metode Hummer terkenal dengan keuntungannya yang sangat banyak, yaitu dapat menghasilkan grafin dengan kuantitas tinggi, sederhana, mudah digunakan, dan murah (Hanifah, dkk., 2015).

Enggita (2015) didalam penelitiannya telah membuat membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan perbandingan volume PVA/kitosan (5:1) dan variasi massa grafin oksida yang ditambahkan (0%; 0,5%, 1%; 1,5%, dan 2%). Massa grafit oksida yang diketahui memiliki konduktivitas proton paling baik adalah 1,5%. Pada penelitian ini, dibuat membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan adanya variasi komposisi PVA/kitosan dan penambahan 1,5% grafin oksida. Variasi komposisi yang digunakan didalam pembuatan membran komposit penelitian ini didasari pada perbandingan volume PVA/kitosan yaitu 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, dan 5:1. Setelah itu, untuk menentukan komposisi PVA/kitosan yang baik pada sifat mekanik dari membran dilakukan karakterisasi uji tarik. Untuk mengetahui sifat fisika & sifat kimia dari membran maka dilakukan karakterisasi uji TGA, uji *Water Uptake* (WU), dan uji *Methanol Uptake* (MU). Sedangkan untuk mengetahui kinerja dari membran maka

dilakukan uji konduktivitas proton menggunakan EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

1.2 Permasalahan

Permasalahan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan dengan perlakuan penambahan grafin oksida pada membran komposit PVA/kitosan yang diikat silang dengan trisodium sitrat terhadap kestabilan termal, kekuatan mekanik, *water uptake* dan *methanol uptake*, serta konduktivitas proton dari membran dengan variasi waktu hidrasi.

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan dengan perlakuan penambahan grafin oksida pada membran komposit PVA/kitosan yang diikat silang dengan trisodium sitrat terhadap kestabilan termal, kekuatan mekanik, *water uptake* dan *methanol uptake*, serta konduktivitas proton dari membran dengan variasi waktu hidrasi.

1.4 Batasan Masalah

Dalam pembuatan membran komposit PVA/kitosan/ grafin oksida dengan pengikat silang trisodium sitrat dan variasi komposisi PVA/kitosan dibatasi perilaku membran meliputi kestabilan termal, kekuatan mekanik, *water uptake* dan *methanol uptake*, serta konduktivitas proton pada suhu ruang dengan variasi waktu hidrasi.

1.5 Manfaat

Terlaksananya penelitian ini diharapkan dapat membantu mengembangkan aplikasi dari membran polimer berupa membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida. Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tersebut diharapkan memiliki kekuatan mekanik dan ketahanan termal yang baik serta memiliki nilai konduktivitas proton yang tinggi sehingga dapat diaplikasikan pada DMFC.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Fuel Cell (Sel Bahan Bakar)

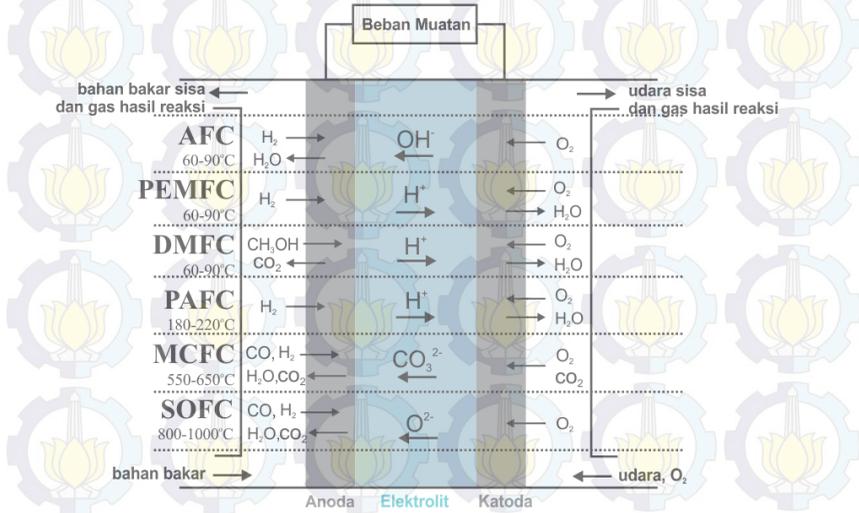
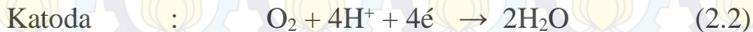
Fuel cell atau sel bahan bakar adalah suatu alat yang digunakan untuk menghasilkan energi listrik, air, dan panas dengan cara mengoksidasi bahan bakar secara elektrokimia (Smith, dkk., 2001). *Fuel cell* pertama kali dirakit pada tahun 1839 oleh Sir William Robert Grove, seorang ahli hukum dan fisika amatir, melalui pembalikan elektrolisa air dengan elektroda berupa platina. Istilah *fuel cell* sendiri baru muncul pada tahun 1889 oleh Ludwig Mond dan Charles Langer. Mereka membuat *fuel cell* menggunakan udara dan gas buang industri batubara (Suhada, 2001).

Fuel cell pada umumnya memiliki komponen-komponen yang sama dengan baterai, yaitu terdiri dari dua elektroda dan dipisahkan oleh elektrolit. Meski begitu, *fuel cell* sangatlah berbeda dengan baterai, *fuel cell* bukan merupakan alat untuk menyimpan energi melainkan alat yang menghasilkan energi listrik melalui reaksi elektrokimia. Energi listrik tersebut akan terproduksi terus menerus selama aliran bakar tetap ada. *Fuel cell* merupakan teknologi yang memiliki efisiensi tinggi dan tanpa emisi (emisi yang dihasilkan hanya berupa energi dan air). Hal itu yang mendorong penggunaan *fuel cell* sebagai sumber energi alternatif baru yang ramah lingkungan (Hoogers, 2003).

Prinsip kerja dari *fuel cell* adalah mengubah reaksi kimia menjadi energi listrik dan panas. *Fuel cell* tidak mengikuti siklus Carnot, sehingga cukup sederhana dan lebih efisien dibandingkan dengan pembakaran bahan bakar pada mesin. *Fuel cell* dapat diaplikasikan dalam berbagai peralatan diantaranya, kendaraan, pembangkit listrik, dan lain-lain (Zaidi dkk., 2009). *Fuel cell* terbagi menjadi beberapa kategori berdasarkan kombinasi tipe bahan bakar dan oksidan, tipe elektrolit, suhu operasi, dan lain-lain (William, 2000). Berikut ini merupakan enam jenis *fuel cell*

berdasarkan tipe elektrolit yang sering digunakan, diantaranya adalah *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells* (PEMFC), *Direct Methanol Fuel Cells* (DMFC), *Alkaline Fuel Cells* (AFC), *Phosphoric Acid Fuel Cells* (PAFC), *Molten Carbonate Fuel Cells* (MCFC), dan *Solid Oxide Fuel Cells* (SOFC) (Zaidi dkk, 2009).

Fuel cell terdiri dari dua elektroda yaitu anoda dan katoda. Anoda berfungsi sebagai tempat masuknya bahan bakar, sedangkan katoda berfungsi sebagai pemasup oksigen. Selain kedua elektroda tersebut, pada *fuel cell* terdapat elektrolit yang berfungsi sebagai penggerak ion-ion yang akan mengalir dari anoda ke katoda seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.1 (Zaidi dkk., 2009). Energi listrik yang dihasilkan dalam *fuel cell* berasal dari reaksi elektrokimia antara gas (misalnya hidrogen), metanol, ataupun etanol dengan oksigen, reaksi elektrokimia tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut:

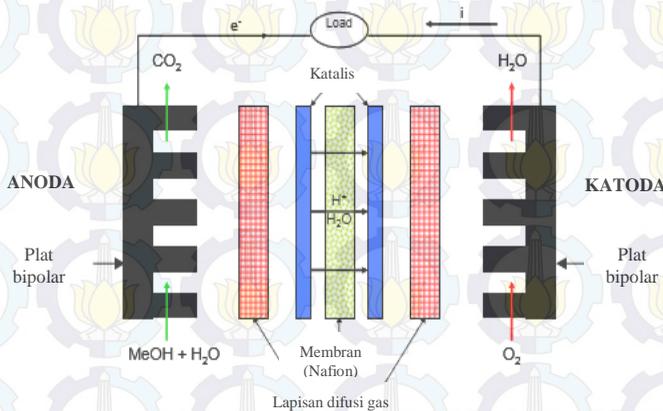


Gambar 2.1 Skema kerja sel bahan bakar (Zaidi dkk., 2009)

Ion-ion hidrogen mengalir dari anoda ke katoda dengan perantara membran elektrolit yang menghasilkan energi listrik dan hasil samping berupa air (Kim, dkk., 2008).

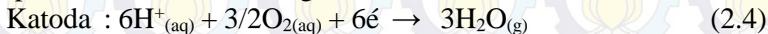
2.2 Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

Pada dasarnya, DMFC merupakan sel bahan bakar menggunakan membran penukar proton dengan metanol dalam air sebagai bahan bakarnya. Pada kedua elektroda katalisnya, masing-masing terjadi oksidasi metanol (anoda) dan reduksi oksigen (katoda). Selain itu terdapat membran yang memisahkan antar kedua elektroda disamping mengalirkan proton dari anoda menuju katoda dan memblokir senyawa lain untuk berdifusi. Kombinasi antara elektroda dan membran disebut dengan *Membrane Electrode Assembly (MEA)*. Masing-masing elektroda yang digunakan pada sel bahan bakar tersusun atas lapisan difusi gas dan lapisan katalitis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skema dasar DMFC (Hacquard, 2005)

Prinsip kerja dari DMFC adalah metanol dan air masuk ke dalam anoda dengan kecepatan konstan. Lalu tumbukan dengan katalis mengakibatkan metanol mengalami reaksi konversi menjadi proton (H^+), elektron dan gas CO_2 . Elektron yang dihasilkan dilewatkan melalui sirkuit sehingga listrik dapat terukur. Sedangkan proton bergerak melalui membran dari anoda ke katoda yang kemudian bereaksi dengan oksigen menghasilkan uap air. Reaksi yang terjadi pada anoda juga menghasilkan elektron yang akan melewati sirkuit luar menuju katoda. Pada saat di katoda, proton akan bereaksi dengan oksigen disempurnakan dengan pembentukan molekul air. Reaksi yang terjadi pada DMFC dapat disederhanakan sebagai berikut:



(Im, 2011)

2.3 Membran untuk DMFC

Membran merupakan komponen utama yang terdapat pada DMFC. Syarat umum yang harus dipenuhi membran elektrolit polimer agar dapat digunakan pada DMFC adalah:

- dapat beroperasi pada suhu tinggi
- *cross-over* metanol rendah ($<10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atau memiliki koefisien difusi metanol yang rendah dalam membran ($<5.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pada $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)
- konduktivitas ionik yang tinggi ($>80 \text{ mS cm}^{-1}$)
- memiliki ketahanan mekanik dan ketahanan kimia yang tinggi khususnya pada $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (terhadap peningkatan kadar GO)
- *cross-over* ruthenium rendah (dalam kasus katalis anoda mengandung Ru)
- rendah biaya ($<\$10 \text{ kW}^{-1}$ dibandingkan dengan PMFC).

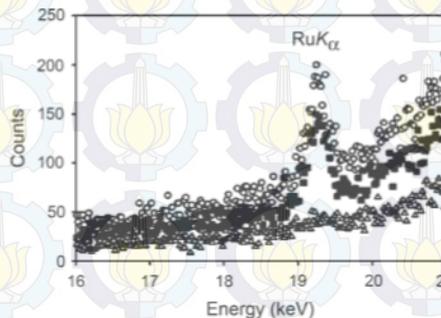
Membran yang umum digunakan pada DMFC adalah Nafion[®], akan tetapi Nafion kurang memenuhi syarat yang disebutkan

sebelumnya. Nafion diketahui memiliki kekurangan sebagai berikut:

- biaya tinggi ($\$600\text{-}1200\text{ m}^{-2}$)
- biaya tinggi untuk setiap unit power (300 € kW^{-1} dengan daya unit power 240 mW/cm^2)
- *cross-over* metanol dan ruthenium yang tinggi (dalam kasus katalis anoda mengandung Ru).

Meskipun demikian, Nafion saat ini masih menjadi salah satu membran utama yang digunakan dalam aplikasi DMFC (Neburchilov, dkk., 2007). Baru-baru ini ditemukan *cross-over* Ru memiliki pengaruh yang sangat besar pada performa DMFC yang menggunakan Ru pada anodanya. Piela (2004) juga mengonfirmasi adanya Ru pada Nafion[®] 117 setelah digunakan pada DMFC, seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.3. Setelah terjadi *cross-over*, ruthenium kembali tersimpan pada katoda sehingga menurunkan performa dari DMFC.

Analisis pasar mengungkap bahwa terdapat 4 tipe utama membran yang dapat digunakan pada DMFC komersil. Keempat tipe tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.1. Perbaikan struktur dan fungsi membran seringkali dilakukan dengan cara penambahan komponen anorganik-organik atau asam-basa untuk menghasilkan membran komposit (tipe 3 dan 4). *Water uptake* dari membran secara khas menentukan konduktivitas proton dan penyerapan metanol (Neburchilov, dkk., 2007).



Gambar 2.3 Jejak XRF pada Nafion[®] 117 (Piela, dkk., 2004)

Tabel 2.1 Klasifikasi membran polimer DMFC

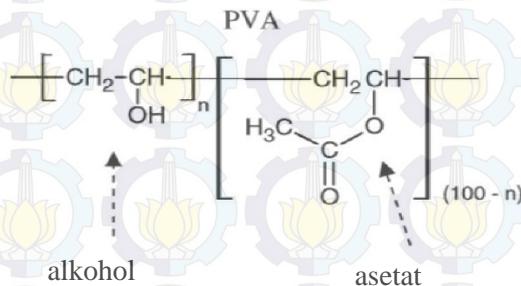
Tipe	Membran
1	Membran Nafion®
2	Membran terfluoronasi Non-Nafion®
3	Membran komposit terfluoronasi Komposit organik-anorganik Komposit asam-basa
4	Membran komposit non-terfluoronasi Komposit organik-anorganik Komposit asam-basa

2.4 Poli(vinil alkohol)

Poli(vinil alkohol) atau PVA merupakan suatu polimer yang paling banyak diminati karena PVA adalah polimer semi-kristalin hidrofilik yang berharga murah (Liao, dkk., 2015). Polimer tersebut juga memiliki kemampuan membentuk film yang sangat baik, stabilitas kimia yang bagus, hidrofilitas yang tinggi, dan kemampuan area-area ikat silangnya untuk menciptakan membran yang stabil dengan sifat mekanik yang baik dan memiliki permeabilitas yang selektif terhadap air. Disamping itu, PVA yang telah digunakan termasuk dalam kategori dapat terbiodegradasi, tidak berbahaya, dan ramah lingkungan (Kakati, dkk., 2015). Apabila PVA dioptimasi dalam membran komposit maka dapat dihasilkan alternatif membran penghantar proton yang potensial untuk digunakan pada aplikasi DMFC.

PVA sendiri memiliki struktur kimia yang relatif sederhana dengan tambahan senyawa hidrosilnya. Monomernya, vinil

alkohol, tidak dapat ditemukan di alam dalam bentuk yang stabil dikarenakan tautomernya yang berupa asetaldehid (Hassan dan Peppas, 2000). Meski begitu, PVA dapat diproduksi melalui polimerisasi vinil asetat membentuk poli(vinil asetat) atau (PVAc), yang lalu dilanjutkan dengan hidrolisis PVAc menjadi PVA. Hidrolisis yang tidak mencapai akhir dapat menghasilkan polimer dengan beberapa macam tingkat hidrolisis yang bergantung pada panjangnya reaksi. Struktur kimia dari PVA dapat dilihat pada Gambar 2.4.



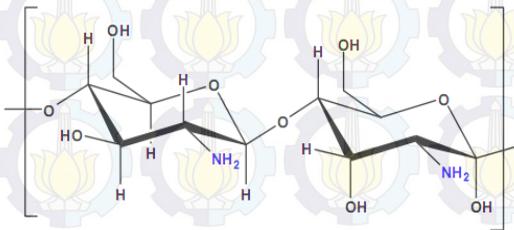
Gambar 2.4 Struktur PVA (Costa-Junior, dkk., 2009)

Pada intinya, PVA merupakan kopolimer dari PVA dan PVAc. PVA komersil tersedia dengan kadar tingkat hidrolisis yang tinggi (diatas 98,5%). Tingkatan hidrolisis atau kadar asetat dalam polimer memiliki efek menyeluruh pada sifat kimia, kelarutan, kristabilitas dari PVA. Tingkat hidrolisis dan polimerisasi juga memengaruhi kelarutan PVA dalam air. PVA dengan tingkat hidrolisis tinggi diketahui memiliki kelarutan yang rendah dalam air. Dikarenakan PVA dihasilkan melalui reaksi polimerisasi radikal bebas dan hidrolisis berulang, maka mengakibatkan pula terdapatnya distribusi berat molekul yang cukup luas. Indeks polidispersitas yang umum untuk PVA komersil adalah 2 sampai 2,5. Distribusi berat molekul merupakan karakteristik penting pada PVA dikarenakan kemampuannya memengaruhi berbagai sifat

seperti kristabilitas, adesi, kekuatan mekanik, dan difusivitas (Hassan dan Peppas, 2000).

2.5 Kitosan

Kitosan atau β -1,4(D-glukosamin) merupakan polimer turunan dari kitin. Struktur molekul dari kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.5. Kitin atau β -1,4(N-asetil-D-Glukos-2-amin) adalah polimer alam jenis polisakarida yang banyak ditemukan pada dinding sel jamur dan terdapat pula pada eksoskeleton berbagai macam hewan arthropoda seperti udang, kepiting, rajungan, serangga, dan sebagainya. Kitosan dapat diperoleh melalui deasetilasi terhadap kitin. Besar molekul kitin yang dapat terdeasetilasi menjadi kitosan digambarkan sebagai Derajat Deasetilasi (DD) (Fahriansyah, 2008).



Gambar 2.5 Struktur kitosan (Kaban, 2009)

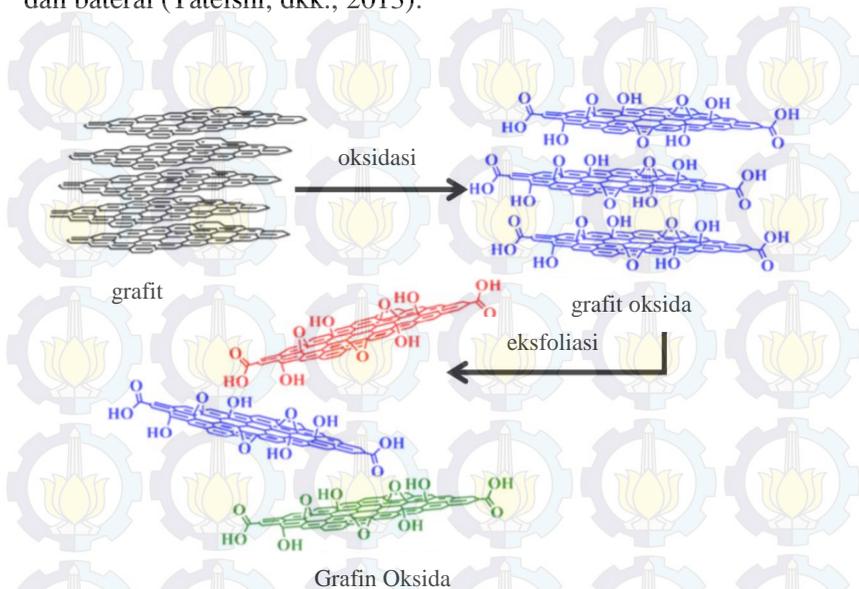
Kitosan dapat dibedakan dari kitin dengan melihat kelarutannya dalam asam asetat. Kitin yang terdeasetilasi kurang dari 60% umumnya tidak dapat larut dengan sempurna pada asam asetat. Sedangkan kitin yang terdeasetilasi $> 60\%$ akan menunjukkan kelarutan yang cukup baik pada asam asetat. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kitin dikatakan sudah berubah menjadi kitosan apabila memiliki persen derajat deasetilasi (DD) $> 60\%$ atau semakin besar % DD maka akan semakin besar pula kelarutan kitosan pada asam asetat (Fahriansyah, 2008).

2.6 Grafit Oksida dan Grafin Oksida

Grafin oksida (GO) merupakan material nano yang didapat melalui proses oksidasi grafit sehingga menghasilkan grafit oksida. Proses oksidasi tersebut kemudian dilanjutkan dengan proses pengelupasan (eksfoliasi) lapisan sehingga menghasilkan grafin oksida (Garg, 2014). Skema pembentukan grafin oksida dapat dilihat pada Gambar 2.6. Proses dispersi dapat dilakukan dalam berbagai larutan, namun penelitian yang dilakukan Parades (2008) mengungkapkan bahwa grafit oksida terdispersi paling baik di dalam air dibandingkan N,N-dimethylformamide DMF, N-methyl-2-pyrrolidone NMP, tetrahydrofuran, ethylene glycol, dan etanol dengan konsentrasi $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Hal tersebut dikarenakan grafit oksida sangat teroksidasi dan bersifat hidrofilik sehingga dapat terdispersi dengan baik dalam air (Garg, 2014). Grafin oksida merupakan material yang banyak digunakan dalam perkembangan material nanokomposit untuk berbagai macam aplikasi seperti kertas anti bakteri, pembawa obat baterai ion lithium, fotokatalis, biosensor, dan superkapasitor GO memiliki luas permukaan spesifik teoritis yang sangat luas yaitu hampir sama dengan $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan sejumlah gugus fungsi yaitu hidroksil, epoksi, dan karboksil yang dapat melumpuhkan pergerakan berbagai macam senyawa organik dan anorganik (Chia, dkk., 2013).

Sifat mekanik dan termal yang baik juga menjadikan GO sebagai material yang sangat diminati. Sifat fisika dan kimia yang baik dari GO juga diakibatkan dari banyaknya gugus fungsi yang teroksidasi. Lembaran-lembaran GO tersebut dapat dianggap sebagai material amfifilik dengan daerah hidrofilik (mengandung gugus hidroksil, karboksil, dan epoksi) dan daerah hidrofobik yang tersusun atas grafit sp^2 . Gugus fungsi yang paling banyak teroksidasi pada GO adalah epoksi. Gugus epoksi bertindak sebagai tempat untuk transfer proton setelah molekul air mengikat gugus epoksi tersebut, meskipun pada kelembaban relatif yang rendah dan pada suhu ruang. Konduktivitas proton yang relatif tinggi dibawah kondisi tersebut menyimpulkan bahwa lapisan GO

dapat bertindak sebagai elektrolit proton pada berbagai macam sel dan baterai (Tateishi, dkk., 2013).



Gambar 2.6 Skema sintesis Grafen Oksida (Ammar, dkk., 2015)

2.7 Karakterisasi Membran

Sifat mekanik, sifat fisika, sifat kimia, dan kinerja dari membran yang dihasilkan perlu diketahui, sehingga berbagai karakterisasi dilakukan pada membran. Sifat mekanik dari membran dapat diketahui dengan melakukan karakterisasi uji tarik. Untuk mengetahui sifat fisika & sifat kimia dari membran dapat dilakukan karakterisasi uji TGA, uji *Water Uptake* (WU), dan uji *Methanol Uptake* (MU). Sedangkan untuk mengetahui kinerja dari membran dilakukan karakterisasi konduktivitas proton menggunakan EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

2.8 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Spektroskopi FTIR adalah teknik pengukuran untuk mengumpulkan spektrum inframerah. Energi yang diserap sampel pada berbagai frekuensi sinar inframerah direkam, kemudian diteruskan ke interferometer. Sinar pengukuran sampel diubah menjadi interferogram. Perhitungan secara matematika Fourier Transform untuk sinyal tersebut akan menghasilkan spektrum yang identik pada spektroskopi inframerah. FTIR terdiri dari 5 bagian utama seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.7, yaitu (Griffiths, 1975):

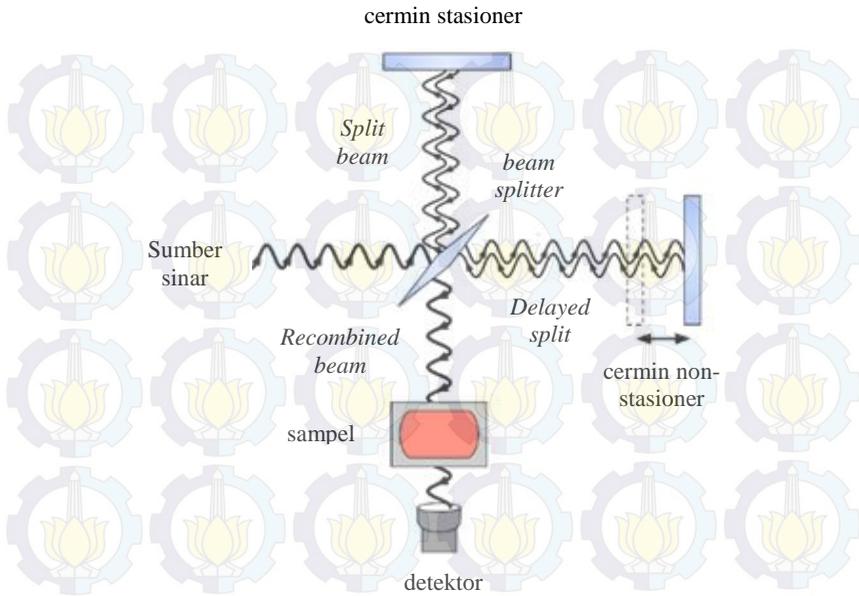
- a) sumber sinar, yang terbuat dari filamen Nerst atau globar yang dipanaskan menggunakan listrik hingga suhu 1000-1800 °C
- b) *beam splitter*, berupa material transparan dengan indeks relatif, sehingga 50% radiasi akan direfleksikan dan 50% radiasi akan diteruskan
- c) interferometer, merupakan bagian utama dari FTIR yang berfungsi untuk membentuk interferogram yang akan diteruskan menuju detektor
- d) daerah cuplikan, dimana berkas acuan dan cuplikan masuk ke dalam daerah cuplikan dan masing-masing menembus sel acuan dan cuplikan secara bersesuaian
- e) detektor, Merupakan piranti yang mengukur energi pancaran yang lewat akibat panas yang dihasilkan. Detektor yang sering digunakan adalah termokopel dan balometer.

Mekanisme yang terjadi pada alat FTIR dapat dijelaskan sebagai berikut yaitu sinar yang datang dari sumber sinar akan diteruskan dan kemudian akan dipecah oleh pemecah sinar menjadi dua bagian sinar yang saling tegak lurus. Sinar tersebut kemudian dipantulkan oleh dua cermin yaitu cermin diam dan cermin bergerak. Sinar hasil pantulan kedua cermin akan dipantulkan kembali menuju pemecah sinar untuk saling berinteraksi. Dari pemecah sinar, sebagian sinar akan diarahkan menuju cuplikan dan sebagian menuju sumber. Gerakan cermin yang maju mundur akan

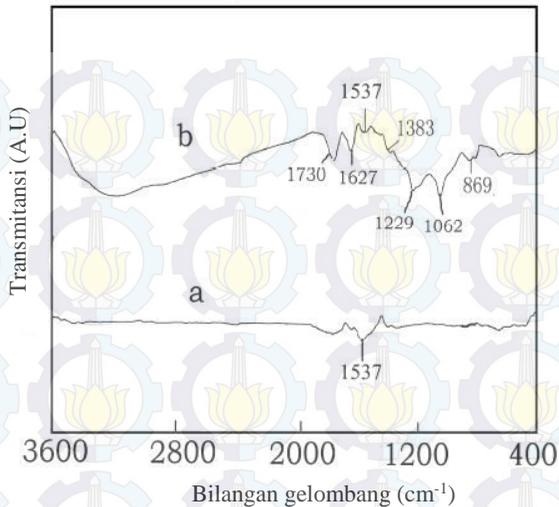
menyebabkan sinar yang sampai pada detektor akan berfluktuasi. Sinar akan saling menguatkan ketika kedua cermin memiliki jarak yang sama terhadap detektor, dan akan saling melemahkan jika kedua cermin memiliki jarak yang berbeda. Fluktuasi sinar yang sampai pada detektor ini akan menghasilkan sinyal pada detektor yang disebut interferogram. Interferogram ini akan diubah menjadi spektra IR dengan bantuan computer berdasarkan operasi matematika (Tahid, 1994). Spektroskopi FTIR pada umumnya digunakan untuk:

- a) mendeteksi sinyal lemah
- b) menganalisis sampel dengan konsentrasi rendah
- c) analisis getaran.

Pada penelitian ini FTIR digunakan untuk mengetahui sintesis dari grafit menjadi grafit oksida dengan mengidentifikasi gugus fungsi yang telah terbentuk. Spektra FTIR pada Gambar 2.8 merupakan spektra FTIR dari grafit (a) dan grafit oksida (b). Dari spektra tersebut terlihat puncak air yang lebar pada panjang gelombang 3442 cm^{-1} , puncak tersebut menunjukkan adanya vibrasi ulur dari air O-H. Grafit oksida sendiri dilaporkan memiliki gugus hidroksil, epoksi, dan karboksil dan gugus-gugus tersebut terlihat di spektra FTIR berupa puncak pada panjang gelombang 1383 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} , dan 869 cm^{-1} secara berturut-turut, disertai dengan adanya puncak air yang kedua yang berada disekitar 1625 cm^{-1} (Joonsuk, dkk., 2014).



Gambar 2.7 Skema FTIR (Silverstein dan Bassler, 1967)



Gambar 2.8 Spektra FTIR Grafit (a) dan Grafit Oksida (b) (Kim, dkk., 2010)

2.9 Uji Tarik

Untuk menentukan sifat mekanik dari membran maka perlu dilakukan uji tarik. Sifat mekanik dari membran yang dapat diketahui melalui uji tarik adalah *tensile strength (max stress)*, *break elongation*, dan modulus elastisitas. Dari sifat mekanik tersebut maka dapat diketahui membran yang mempunyai keelastisan dan kekuatan yang baik ketika diaplikasikan sebagai membran pada DMFC.

Penelitian sebelumnya melaporkan perbandingan antara *tensile strength (TS)* dan *elongation (break elongation)* untuk film campuran PVA/kitosan sebagai salah satu karakterisasi dari hasil penelitiannya (Srinivasa, dkk., 2003). Adapun hasil karakterisasinya dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Hasil *tensile strength* dan *break elongation* dari membran

Chitosan-PVA (% perbandingan, w/v)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
100-0	55,56	8
80-20	46,99	26,84
60-40	31,95	28,9
40-60	37,23	60,58
20-80	32,0	70,55
0-100	25,64	105,47

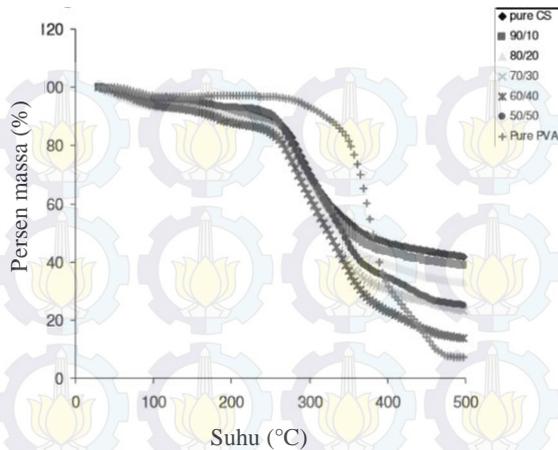
Dari Tabel 2.2. tersebut dapat terlihat bahwa film dengan PVA murni memiliki nilai *elongation* yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan film kitosan murni, dimana dengan semakin banyak PVA yang terdapat dalam film campuran maka akan semakin besar nilai *elongation*. Sedangkan untuk *tensile strength* dari film campuran menunjukkan kecenderungan menurun dengan adanya penambahan konsentrasi PVA. Film dengan perbandingan konsentrasi PVA-kitosan 60-40, menunjukkan TS yang lebih rendah dibandingkan dengan film campuran dengan perbandingan konsentrasi 80-20 dan 40-60. Kecenderungan yang sama untuk campuran kitosan-PVA dengan variasi yang berbeda sebelumnya sudah pernah diteliti.

Blair (1987) mengungkapkan bahwa adanya PVA dapat menurunkan nilai TS dimungkinkan karena PVA mereduksi kristalinitas dari kitosan dalam campuran. Penelitian yang lain juga telah memelajari campuran yang sama dan mendapati bahwa molekul PVA dalam campuran cenderung mengganggu proses

kristalinitas dari kitosan. Kekuatan yang rendah dari film PVA murni juga dimungkinkan karena derajat polimerisasi yang rendah (Miya, dkk., 1983). Sedangkan untuk % *Elongation at break* (%E) menunjukkan bahwa film kitosan memiliki nilai yang lebih rendah dibandingkan film PVA. Pada film campuran, penambahan kitosan ke dalam film campuran mengakibatkan penurunan %E. Selain itu, adanya penambahan grafir oksida ke dalam membran komposit PVA/kitosan menaikkan nilai *tensile strength* dari membran dan menurunkan nilai *break elongation* (Yang dan Wang, 2015).

2.10 Thermogravimetri Analysis (TGA)

TGA merupakan suatu teknik analisa untuk mengetahui perubahan massa dari suatu sampel dengan adanya pemanasan dan pengondisian atmosfer. Pada analisa TGA digunakan atmosfer inert melalui pengaliran gas nitrogen untuk mencegah sampel mengalami reaksi oksidasi ataupun reaksi selain dekomposisi selama proses analisa berlangsung. Gambaran dari kurva TGA untuk film kitosan (CS) murni, film PVA murni, dan film campuran CS/PVA dapat dilihat pada Gambar 2.9. Pada film kitosan terlihat adanya dua tahap dekomposisi massa. Tahapan pertama terjadi pada rentang suhu 40 °C – 130 °C dimana persen massa yang hilang adalah sebesar 6%. Hal itu terkait adanya penguapan mineral/moisture didalam film. Selanjutnya tahap kedua dekomposisi massa mulai terjadi di sekitar suhu 150 °C dengan persen massa yang hilang sebesar 52%. Hal itu disebabkan adanya dekomposisi dari kitosan.



Gambar 2.9 Kurva TGA untuk film PVA murni, film Kitosan (CS) murni, dan film campuran CS/PVA (Sharma, dkk., 2015)

Film PVA murni terlihat memiliki tiga tahap dari proses dekomposisi. Tahapan pertama dimulai pada sekitar suhu 40 °C sampai 79 °C dengan persen massa yang hilang mencapai 3%. Tahap yang kedua terjadi pada rentang suhu 260 °C sampai 430 °C dengan persen massa yang hilang adalah 73%. Kemudian terdapat persen massa yang hilang sebanyak kurang lebih 17% pada tahap ketiga proses dekomposisi yaitu pada rentang suhu sekitar 430 °C sampai 480 °C. Tahapan pertama dekomposisi dimungkinkan menandakan adanya penguapan air yang terikat secara bebas. Tahap yang kedua kemungkinan besar dikarenakan adanya dekomposisi akibat panas yang merusak struktur polimer. Sedangkan adanya pemanasan berlanjut setelah tahap dekomposisi kedua mengakibatkan struktur utama dari polimer rusak (Sharma, dkk., 2015).

2.11 Spektroskopi Impedansi dan Konduktivitas Proton

Impedansi merupakan sebuah konsep yang lebih umum dari resistansi karena juga memperhitungkan mengenai perbedaan fasa

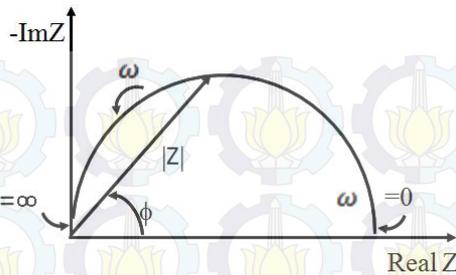
antara arus dan tegangan. Oleh karena itu, impedansi dapat didefinisikan sebagai nilai resistansi kompleks dari suatu rangkaian listrik sebagai respon terhadap tegangan listrik AC yang diberikan pada rangkaian tersebut. Spektroskopi impedansi merupakan peralatan analitik yang populer di dalam penelitian dan pengembangan ilmu material dikarenakan mampu memberikan pengukuran listrik yang relatif sederhana, otomatis, dan hasilnya seringkali dihubungkan dengan banyak variabel-variabel material yang kompleks seperti: transportasi massa, laju reaksi kimia, korosi, sifat dielektrik, cacat mikrostruktur, dan pengaruh komposisi terhadap sifat konduktansi dalam zat padat (Macdonald, 2005).

Hasil spektroskopi impedansi pada umumnya ditampilkan dalam bentuk plot Nyquist dan plot Bode. Plot Nyquist merupakan grafik yang menampilkan hubungan antara impedansi real dan impedansi imajiner. Impedansi real diplot pada absis (sumbu-X) dan impedansi imajiner diplot pada ordinat (sumbu-Y). Plot Nyquist juga sering disebut sebagai plot Cole-cole. Plot Nyquist yang sederhana dapat digambarkan berupa lengkungan yang membentuk setengah lingkaran seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.10 (Prabakar dkk., 2002).

Pada plot Nyquist, rangkaian ekuivalen dapat diwakili oleh model-model yang ditampilkan dalam inset angka-angka. Setiap setengah lingkaran diwakili oleh rangkaian paralel RC yang ekuivalen dengan komponen individu dari material *bulk* dan *grain boundary*. Resistansi dari tiap-tiap elemen langsung dihasilkan dari titik potong dengan sumbu x yaitu bagian real dari impedansi. Kapasitansi dapat dihitung melalui persamaan 2.11 sebagai berikut:

$$C = \frac{1}{2\pi fR} \quad (2.11)$$

dengan f adalah frekuensi puncak atau frekuensi relaksasi dan R adalah tahanan (Srinivas, dkk., 2003).



Gambar 2.10 Plot Nyquist Sederhana (Prabakar dkk., 2002)

Konduktivitas proton merupakan faktor penentu kinerja dari membran pada sel bahan bakar. Konduktivitas proton sendiri merupakan kemampuan membran dalam menghantarkan proton. Semakin besar nilai konduktivitas proton dari suatu membran menandakan semakin baiknya kinerja dari membran untuk diaplikasi di sel bahan bakar (Fahriansyah, 2008). Pengukuran konduktivitas membran menggunakan metode *two probes* diperoleh dengan mengolah nilai tahanan yang terukur dari instrumen. Konduktivitas proton tersebut dapat dihitung melalui persamaan 2.12 sebagai berikut:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (2.12)$$

dengan σ adalah konduktivitas proton (S cm^{-1}), L adalah ketebalan membran (cm), A adalah luas permukaan elektroda (cm^2), dan R adalah tahanan membran (Ω) (Shuhua, dkk., 2012)

2.12 Water Uptake dan Methanol Uptake

Pengujian *water uptake* (WU) dan *methanol uptake* (MU) dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui seberapa besar kemampuan membran dalam menyerap air dan metanol. *Water uptake* dan *methanol uptake* juga merupakan salah satu parameter untuk melihat apakah suatu membran baik digunakan pada DMFC. *Water uptake* dikenal memiliki efek yang cukup besar pada

konduktivitas ion membran. Konduktivitas proton dari membran diketahui meningkat seiring dengan semakin besarnya *water uptake*. Hal itu disebabkan karena mobilitas ion pada fase basah meningkat dengan semakin besarnya kadar air (volume) (Qiao,dkk., 2012). Sedangkan *methanol uptake* diperlukan untuk melihat kemampuan *crossover* metanol dari membran (Permana, 2015).

Membran elektrolit polimer yang baik digunakan pada DMFC adalah membran yang memiliki *water uptake* tinggi dan memiliki *methanol uptake* yang rendah. Hal itu sehubungan dengan selektivitas terhadap air yang lebih tinggi untuk matriks PVA/kitosan (Palani, dkk., 2014). Perhitungan *water uptake* dan *methanol uptake* dari membran dapat menggunakan Persamaan 2.12 dan Persamaan 2.13. dengan M_{wet} adalah massa membran setelah perlakuan dan M_{dry} adalah massa membran sebelum dilakukannya perlakuan.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\% \quad (2.12)$$

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\% \quad (2.13)$$

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker (2 L; 50 mL; 100 mL; 25 mL; dan 10 mL), *magnetic stirrer*, spatula, gelas ukur, pipet volume, botol semprot, propipet, kertas saring, kaca arloji, pH meter, pipet tetes, thermometer, instrumen DSC-TGA (Mettler Toledo), alat preparasi spesimen uji tarik ASTM D-412, *ultimate tensile strength* (stograph VG10-E), *Fourier Transform Infra Red* (8400S Shimadzu), dan potensiostat autolab (Metrohm AUT84948).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan (LIPI), PoliVinil alcohol (PVA) (Merck), grafit oksida, asam asetat (Merck), serbuk grafit sintetis (Merck), NaNO_3 (Merck), H_2SO_4 (Merck), KMnO_4 (Merck), H_2O_2 (Merck), HCl (Merck), tri-sodium (Merck), dan air demineralisasi.

3.2 Karakterisasi Grafit Oksida dengan Instrumen FTIR

Pengujian sampel grafit dan grafit oksida bertujuan untuk mengetahui adanya gugus fungsi pada grafit dan grafit oksida. Sebelum dilakukan analisis, sampel terlebih dahulu dicampur dengan KBr lalu dihaluskan dan setelah itu dibentuk menjadi pelet. Analisis FTIR dilakukan pada bilangan gelombang $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ untuk mengetahui adanya gugus fungsi --OH , karbonil, karboksilat, dan C=C (Lin dan Lu, 2013).

3.3 Sintesis Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dibuat dengan mendispersikan grafit oksida sebanyak 1,5% dari berat total PVA dan kitosan ke dalam air demineralisasi (0,1%) (m/v) yang

diletakkan pada alat *ultrasonic bath* berdaya 100 W selama 6 jam agar seluruh grafit oksida terdispersi ke dalam air sehingga menghasilkan grafin oksida (Chien, dkk., 2013). Variasi perbandingan volume PVA/kitosan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, dan 5:1 untuk menghasilkan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1, tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5 (Enggita, 2015). Serbuk PVA dilarutkan ke dalam air demineralisasi sebanyak 4% m/v dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70 °C menghasilkan larutan PVA (Susilowati, dkk., 2013). Serbuk kitosan dilarutkan ke dalam asam asetat sebanyak 2 % m/v yang kemudian dilanjutkan dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70 °C menghasilkan larutan kitosan (Kaban, 2009).

Grafin oksida kemudian ditambahkan ke dalam larutan PVA lalu diaduk kembali selama 15 menit pada suhu 70 °C sehingga menghasilkan campuran PVA/grafin oksida. Setelah itu, ke dalam campuran PVA/grafin oksida ditambahkan larutan kitosan yang dilanjutkan dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70 °C (Enggita, 2015). Campuran PVA/kitosan/grafin oksida lalu dituang ke dalam cetakan membran dan dibiarkan mengering (± 17 hari). Setelah membran mengering dan mengelupas, membran diikat silang dengan merendam membran ke dalam larutan trisodium sitrat pada suhu 4 °C selama 90 menit. Sebelumnya, trisodium sitrat dilarutkan ke dalam air demineralisasi sebanyak 5% (m/v) lalu diatur pH nya menjadi 5 (Czubenko dan Pieróg, 2010). Membran yang telah terikat silang dengan trisodium sitrat kemudian dikarakterisasi menggunakan uji tarik, uji TGA, *water uptake* dan *methanol uptake*, serta konduktivitas proton.

3.5 Karakterisasi Membran dengan TGA

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1, tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5 yang telah terikat silang dengan trisodium sitrat diuji menggunakan instrumen DSC-TGA Mettler Toledo

untuk mengetahui ketahanan termalnya. Membran ditimbang sebanyak 1-5 mg sebelum dikarakterisasi dengan laju kenaikan suhu 10 °C per menit. Rentang suhu yang digunakan adalah 20 °C sampai 500 °C dengan pengaliran gas nitrogen.

3.6 Karakterisasi Membran dengan Uji Tarik

Sifat mekanik dari membran diketahui melalui uji tarik menggunakan alat stograph VG10-E. Sebelum dilakukan uji tarik, membran yang akan diuji terlebih dahulu digunting membentuk ukuran yang sesuai dengan syarat ASTM D-412 (140 mm x 25 mm). Uji tarik dilakukan dengan pengaturan kecepatan pengujian 10 mm/menit dan kuat tarik 100 N pada suhu ruang. Ketebalan dari membran adalah 0,1 mm.

3.7 Uji Water Uptake dan Methanol Uptake

Membran yang di uji *water uptake* dan *metanol uptake* sebelumnya harus dikeringkan terlebih dahulu selama 24 jam pada suhu ruang, kemudian ditimbang dan dicatat massanya (M_{dry}). Membran tersebut kemudian direndam ke dalam air demineralisasi dan metanol 5M selama 24 jam pada suhu ruang. Setelah itu, permukaan membran yang basah dilap dengan kertas saring atau tisu lalu segera ditimbang dan dicatat massanya (M_{wet}). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\% \quad (3.2)$$

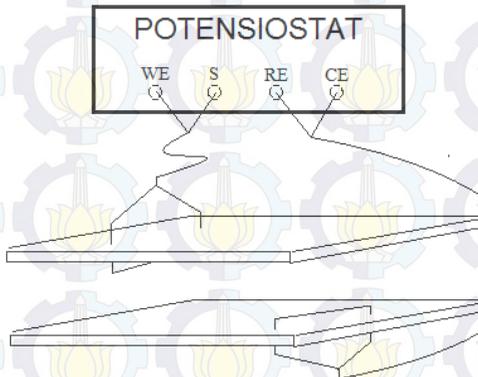
3.8 Pengukuran konduktivitas proton

Konduktivitas proton dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida pada arah melintang diukur menggunakan sel konduktivitas dengan bantuan potensiostat

autolab (Metrohm AUT84948). Sel konduktivitas tersebut dirancang sendiri berdasarkan metode *two probes*, dimana 2 PCB dengan kawat platina sepanjang 0,5 cm ditumpuk bersebrangan. Membran yang akan diuji sebelumnya dicelup ke dalam air demineralisasi agar terjadi proses hidrasi. Pada penelitian ini dilakukan variasi waktu hidrasi yaitu 1 menit; 1,5 menit, 2 menit, 3 menit; 5 menit; 15 menit; 30 menit; 60 menit; 90 menit; dan 120 menit. Setelah itu, membran langsung diukur dalam keadaan basah (terhidrasi) pada suhu ruang. Pengukuran dilakukan pada frekuensi 0,1 Hz sampai 10^5 Hz. Kemudian konduktivitas proton membran (σ , $S\text{ cm}^{-1}$) dapat dihitung menggunakan persamaan 3.3 sebagai berikut:

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (3.3)$$

dengan L (cm) adalah ketebalan membran, s adalah lebar elektroda (0,5 cm), dan d adalah jarak elektroda (1,5 cm), sedangkan R adalah tahanan membran yang didapatkan dari pengukuran (Ramadhan dkk, 2012).



Gambar 3.1 Ilustrasi rangkaian sel konduktivitas *two probes*

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

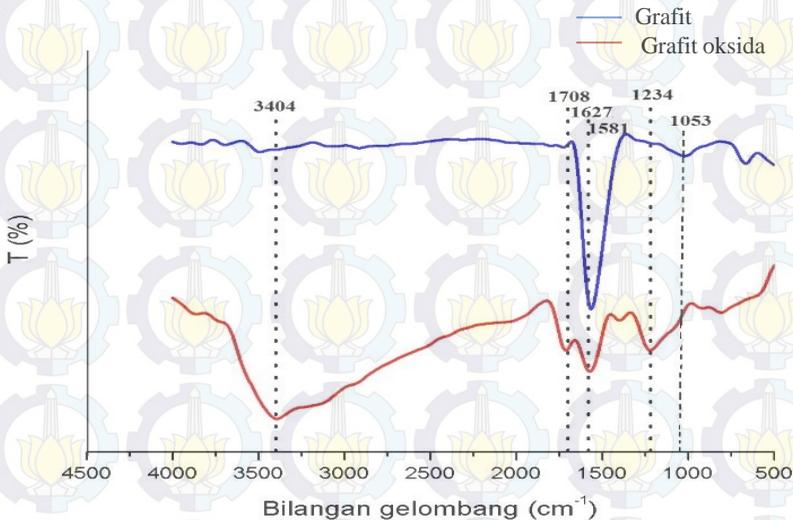
Pada penelitian ini dibuat membran komposit polimer elektrolit yang berdasar polivinil alkohol (PVA) dan kitosan dengan perlakuan variasi komposisi PVA/kitosan dan penambahan grafit oksida sebanyak 1,5%. Membran komposit polimer elektrolit tersebut lalu diikat silang dengan trisodium sitrat sebelum dikarakterisasi. Pembuatan membran dilakukan dalam beberapa tahap yaitu karakterisasi grafit oksida dengan instrumen FTIR, sintesis membran komposit PVA/kitosan/grafit oksida, karakterisasi membran menggunakan TGA dan uji tarik, penentuan *water uptake* dan *methanol uptake* dari membran, serta pengukuran konduktivitas proton.

4.1 FTIR Grafit dan Grafit Oksida

Pada penelitian ini digunakan grafit oksida yang telah disintesis sebelumnya menggunakan metode Hummers dan Offeman's (Enggita, 2015). Untuk memastikan keberhasilan dari sintesis tersebut, maka grafit oksida hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FTIR. Sebelum dilakukan karakterisasi, grafit dan grafit oksida yang akan dianalisis dipreparasi dengan cara dihaluskan dan dicampur dengan KBr kemudian dibentuk menjadi pelet. Analisis FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} .

Spektra FTIR yang didapat dari hasil analisis menunjukkan perbedaan antara grafit dan grafit oksida hasil sintesis. Spektra FTIR tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.1. Untuk spektra FTIR grafit, terlihat puncak di bilangan gelombang 1581 cm^{-1} yang menandakan adanya vibrasi ulur searah bidang dari hibridisasi $\text{C}=\text{C}$ sp^2 . Sedangkan pada grafit oksida muncul puncak baru yaitu pada 3404 cm^{-1} sehubungan dengan gugus OH. Pada 1708 cm^{-1} dan 1627 cm^{-1} muncul puncak yang berturut-turut menandakan adanya vibrasi ulur dari $\text{C}=\text{O}$ dan vibrasi ulur $\text{C}=\text{C}$. Kemudian puncak

pada 1234 cm^{-1} dan 1053 cm^{-1} secara berturut-turut menunjukkan adanya gugus epoksi dan alkoksi. Puncak-puncak tersebut menguatkan bahwa grafit telah mengalami proses oksidasi dimana gugus-gugus yang terbentuk tersebut nantinya dapat berikatan dengan matriks dari polimer.



Gambar 4.1 Spektra FTIR Grafit dan Grafit Oksida

Puncak-puncak dari spektra FTIR grafit oksida yang didapat tersebut terbukti mirip dengan spektra FTIR grafit oksida pada penelitian sebelumnya. Ramos-Galicia (2013) pada penelitiannya mengungkapkan bahwa grafit oksida memiliki puncak pada $\sim 1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ yang menandakan adanya gugus $\text{C}=\text{C}$. Pada 3162 cm^{-1} muncul puncak yang menandakan adanya gugus OH dan pada 1710 cm^{-1} muncul puncak yang menandakan adanya gugus $\text{C}=\text{O}$. Sedangkan puncak pada 1220 cm^{-1} dan 1050 cm^{-1} menandakan adanya gugus epoksi dan alkoksi.

4.2 Sintesis Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida

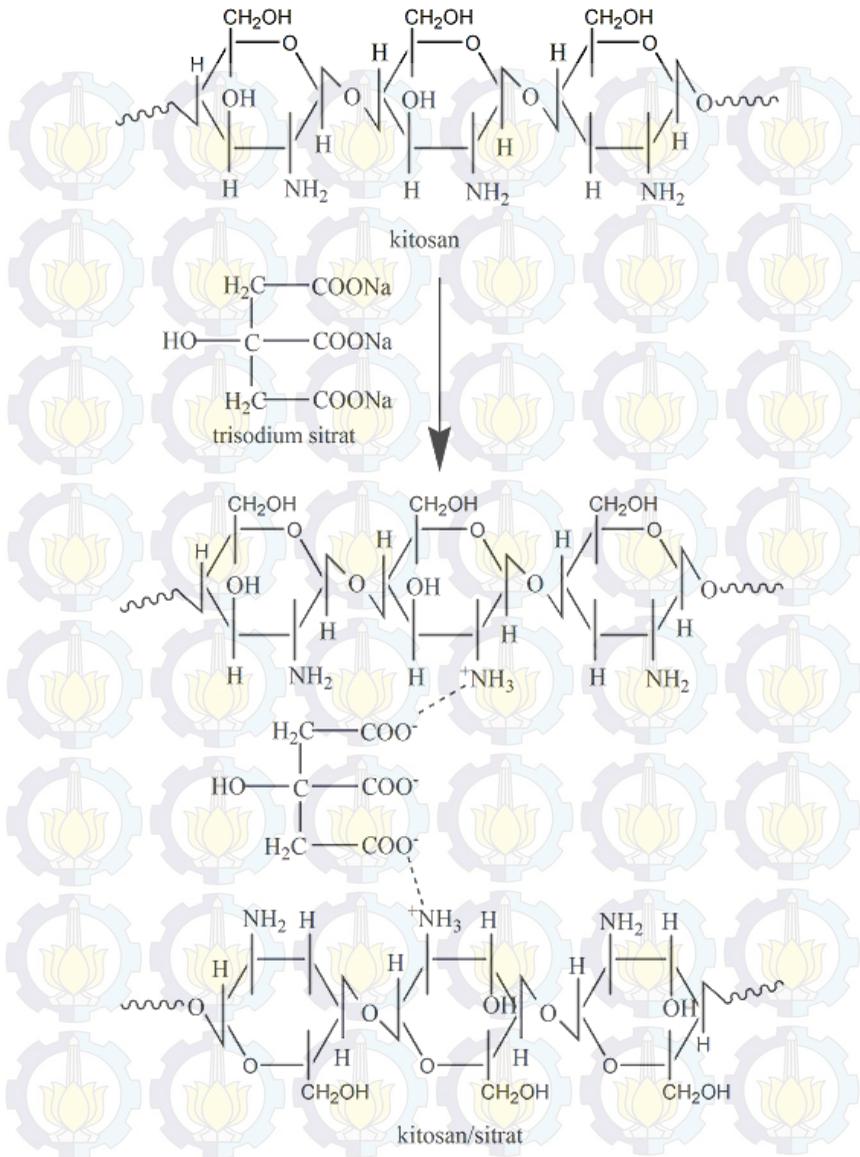
Sintesis membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dilakukan dengan memvariasi komposisi dari PVA/kitosan. Variasi komposisi yang digunakan didalam pembuatan membran komposit penelitian ini didasari pada perbandingan volume PVA/kitosan yaitu 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, dan 5:1. Membran-membran tersebut kemudian diikat silang dengan trisodium sitrat sehingga menghasilkan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1, tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5, berturut-turut.

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dibuat dengan terlebih dahulu mendispersikan 1,5% grafit oksida ke dalam air demineralisasi selama 6 jam dengan bantuan *ultrasonic bath* untuk menghasilkan grafin oksida. Grafit oksida terdiri atas grafit yang terfungsionalisasi dengan oksigen sehingga mengandung berbagai gugus fungsi, yaitu hidroksil dan epoksi pada dasar bidang serta tambahan gugus fungsi karbonil dan karboksil pada tepi bidang (Morimune, dkk., 2012). Adanya gugus fungsi tersebut menyebabkan grafit oksida sangat hidrofilik sehingga memudahkannya untuk *swelling* dan berdispersi dalam air, menghasilkan suspensi grafin oksida (Dikin, dkk., 2007). Grafin oksida tersebut itulah yang memiliki luas permukaan yang besar dan gugus fungsi yang mampu menyediakan *platform* untuk modifikasi lebih lanjut maupun sebagai tempat berikatannya senyawa organik/anorganik lain. Grafin oksida tersebut dapat secara kimiawi berdispersi ke dalam matriks polimer untuk menghasilkan komposit baru (Stankovich, dkk., 2006).

PVA dilarutkan ke dalam air demineralisasi pada suhu 70 °C dikarenakan PVA diketahui dapat larut dalam air panas (Susilowati, dkk., 2013). Di samping itu, kitosan dilarutkan ke dalam asam asetat 2% pada suhu 70 °C dikarenakan kitosan dapat larut dalam media asam encer (Kaban, 2009). Penggunaan *magnetic stirrer* bertujuan untuk mempercepat proses pelarutan yang terjadi. Pelarutan PVA dan kitosan bertujuan agar keduanya dapat dengan mudah membentuk komposit ketika dicampur. Larutan PVA kemudian dicampur dengan suspensi grafin oksida

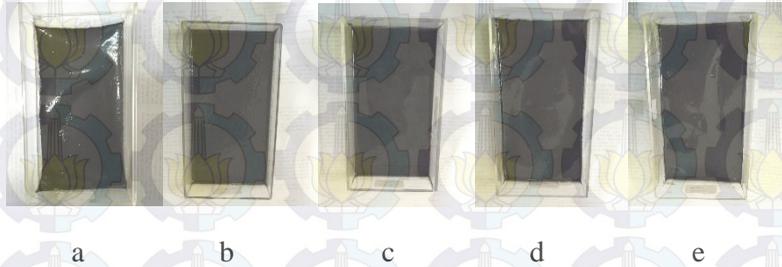
dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 15 menit untuk membentuk campuran PVA/grafin oksida. Setelah itu, ditambahkan larutan kitosan ke dalam campuran dan dilanjutkan pengadukan dengan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70 °C sampai larutan campuran PVA/kitosan/grafin oksida mengental (Enggita, 2015). Campuran PVA/kitosan/grafin oksida dituang ke dalam cetakan lalu dibiarkan mengering sampai mengelupas dari cetakan.

Membran yang telah mengering kemudian diikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit dengan pengondisian pH dan suhu agar proses ikat silang berlangsung optimum. Setelah diikat silang, membran menjadi lebih keras dari sebelumnya karena adanya ikatan kovalen yang terbentuk ketika salah satu ujung gugus karboksilat pada trisodium sitrat bereaksi dengan gugus amina dari kitosan. Pengikat silangan membran sendiri bertujuan agar membran tidak mudah mengalami *swelling* (pembengkakan) dan untuk meningkatkan ketahanan dari membran dengan mencegah pemlastikan tanpa mengurangi selektivitas maupun permeabilitas membran (Hunger, dkk., 2012). Setelah proses ikat silang selesai dilakukan, membran dicuci dengan air demineralisasi sampai pH netral untuk menghilangkan sisa trisodium sitrat yang masih menempel pada membran. Ilustrasi dari reaksi ikat silang membran kitosan dengan trisodium sitrat dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Ikatan silang kitosan dengan trisodium sitrat

Hasil dari sintesis membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dapat dilihat pada Gambar 4.3. Membran tipe 5 dengan kadar PVA paling tinggi merupakan membran yang paling lentur, sedangkan penambahan kitosan ke dalam membran membuat membran semakin getas. Hal itu disebabkan PVA memberikan efek plastis yang tinggi terhadap membran.



Gambar 4.3 Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e) setelah pengeringan selama 17 hari

Hasil dari pengikat silangan membran dengan trisodium sitrat dapat dilihat pada Gambar 4.4 dan Gambar 4.5. Membran yang telah terikat silang dengan trisodium sitrat kemudian dikarakterisasi menggunakan uji tarik, TGA, *water uptake* dan *methanol uptake*, serta konduktivitas proton sehingga dapat diketahui sifat mekanik, sifat fisik & sifat kimia, serta kinerja dari membran tersebut.



Gambar 4.4 Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e) setelah pengikat silang dengan trisodium sitrat



Gambar 4.5 Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e) yang terikat silang trisodium sitrat setelah pengeringan selama 24 jam

4.3 Karakterisasi Membran dengan TGA

Karakterisasi termogravimetri dari membran dilakukan menggunakan instrumen DSC-TGA (Mettler Toledo) pada atmosfer nitrogen. Sebelum membran diuji, membran terlebih dahulu dipotong kecil dan ditimbang sebanyak 1-5 mg. Rentang suhu yang digunakan adalah 20 °C sampai 500 °C dengan laju kenaikan suhu 10 °C/menit. Persentase *weight loss* dari membran PVA/kitosan dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Persentase *weight loss* membran PVA/kitosan/grafin oksida

Tipe Membran	Total weight loss (%wt)
Type 1	23,27
Type 2	44,83
Type 3	42,58
Type 4	55,10
Type 5	68,67

Membran tipe 1 dengan penambahan kitosan paling banyak menunjukkan % *weight loss* yang paling kecil yaitu 23,29%, sedangkan persentase *weight loss* yang paling besar terjadi pada membran tipe 5 yaitu 68,67%. Dari data tersebut dapat diasumsikan bahwa membran tipe 1 memiliki kestabilan termal paling tinggi pada rentang suhu mencapai 500 °C dibandingkan dengan membran komposit tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian sebelumnya dimana semakin sedikit massa kitosan pada membran maka akan semakin besar *weight loss* dari membran tersebut (El-Hefian, dkk., 2010).

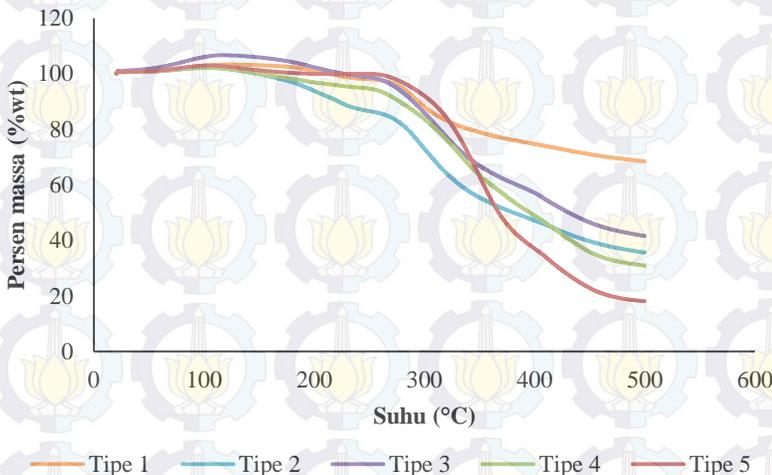
Hasil termogravimetri dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dapat dilihat pada Gambar 4.6. Membran komposit tipe 1 menunjukkan dua tahap dekomposisi. Tahapan pertama terjadi pada suhu *onset* 189,23 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 218,80 °C yang menandakan adanya degradasi termal membran komposit. Tahapan kedua terjadi pada suhu *onset* 295,60 °C dengan puncak dekomposisi pada 306,86 °C yang menunjukkan pemutusan rantai utama matriks membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida. Akan tetapi, membran komposit tipe 1 mengalami kenaikan massa pada suhu *onset* 50,42

°C yang dapat disebabkan karena sampel tidak melekat sempurna pada dasar *crucible*. Membran komposit tipe 2 menunjukkan tiga tahap dekomposisi. Tahapan pertama terjadi pada suhu *onset* 204,68 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 206,77 °C yang merujuk pada proses degradasi termal membran komposit. Tahapan kedua terjadi pada suhu *onset* 238,01 °C dengan puncak dekomposisi pada 239,85 °C yang menunjukkan masih terjadinya degradasi termal dari membran komposit. Tahapan ketiga terjadi pada suhu *onset* 286,38 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 384,01 °C yang menunjukkan pemutusan rantai utama matriks membran komposit.

Membran komposit tipe 3 menunjukkan dua tahap dekomposisi. Tahapan pertama terjadi pada suhu *onset* 298,83 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 304,79 °C yang menandakan adanya degradasi termal membran komposit. Tahapan kedua terjadi pada suhu *onset* 416,21 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 419,85 °C yang menunjukkan pemutusan rantai utama matriks membran komposit. Membran komposit tipe 4 menunjukkan tiga tahap dekomposisi. Tahapan pertama terjadi pada suhu *onset* 263,34 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 340,03 °C yang menunjukkan terjadinya degradasi termal membran komposit. Tahapan kedua terjadi pada suhu *onset* 385,52 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 387,35 °C yang menandakan bahwa masih terjadi proses degradasi termal membran komposit. Tahapan ketiga terjadi pada suhu *onset* 434,08 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 436,84 °C yang merujuk pada pemutusan rantai utama matriks membran komposit.

Membran komposit tipe 5 menunjukkan empat tahap dekomposisi. Tahapan pertama terjadi pada suhu *onset* 134,15 °C dengan puncak pada suhu 139,22 °C yang menandakan adanya penguapan pelarut yaitu air demineralisasi dan asam asetat yang masing-masing memiliki titik didih 100 °C dan 118,1 °C. Membran tipe 5 memiliki komposisi PVA (hidrofilik) tertinggi sehingga pelarut dapat lebih banyak terikat dibandingkan pada membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe lainnya. Tahapan kedua

terjadi pada suhu *onset* 326,94 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 360,46 °C yang menandakan adanya degradasi termal membran komposit. Tahapan ketiga terjadi pada suhu *onset* 420,92 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 424,68 °C yang masih menunjukkan adanya degradasi termal membran komposit. Tahapan keempat terjadi pada suhu *onset* 461,17 °C dengan puncak dekomposisi pada suhu 462,59 °C yang menunjukkan pemutusan rantai utama matriks membran komposit.



Gambar 4.6 Kurva TGA membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan perbandingan persen massa (% wt) vs suhu (°C)

4.5 Karakterisasi Membran dengan Uji Tarik

Sifat mekanik dari membran perlu diketahui, maka dilakukan karakterisasi dengan uji tarik. Uji tarik membran dilakukan menggunakan instrumen *ultimate tensile strength* (stograph VG 10-E). Sebelum dilakukan uji tarik, membran terlebih dahulu dipreparasi dengan memotong membran sesuai dengan ASTM D-412 (140 mm x 25 mm). Setelah itu, uji tarik dilakukan dengan

mengatur kecepatan pengujian 10 mm/menit dan kuat tarik 100 N pada suhu ruang. Dari data-data yang diperoleh saat uji tarik, diambil nilai *break elongation*, *max stress (tensile strength)*, dan modulus elastisitas untuk melihat sifat mekanik dari membran. Nilai *break elongation*, *tensile strength*, dan modulus elastisitas dari membran dapat dilihat pada Tabel 4.2.

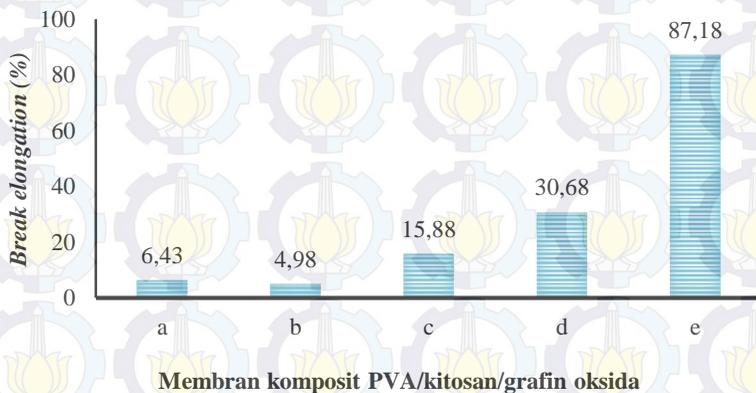
Tabel 4.2 *Break elongation*, *tensile strength*, dan modulus elastisitas dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida

Type Membran	Break elongation (%)	Tensile strength (MPa)	Modulus elastisitas (MPa)
Tipe 1	6,43	105,7	1144,2
Tipe 2	4,98	101,6	2583,1
Tipe 3	15,88	99,6	1207,7
Tipe 4	30,68	74,1	1672,2
Tipe 5	87,18	76,6	1207,7

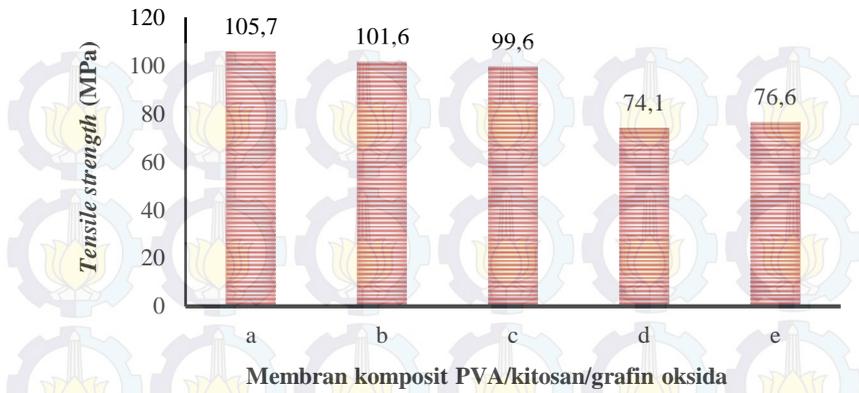
Dari data hasil uji tarik tersebut, pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap nilai *break elongation*, *max stress*, dan modulus elastisitas dari membran dapat dilihat pada Gambar 4.7, Gambar 4.8, dan Gambar 4.9. Pada Gambar 4.7 terlihat bahwa semakin banyak PVA yang terdapat pada membran komposit maka nilai *break elongation* semakin besar. Hal ini dikarenakan PVA memberi efek pemlastikan pada membran sehingga membran menjadi lebih fleksibel. Sedangkan pada Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa *tensile strength* dari membran dengan komposisi PVA lebih banyak justru semakin kecil. Hal itu dapat diakibatkan karena

derajat polimerisasi dari PVA yang rendah dan adanya PVA menjadikan kristalinitas kitosan pada campuran berkurang (Srinivasa, dkk., 2003).

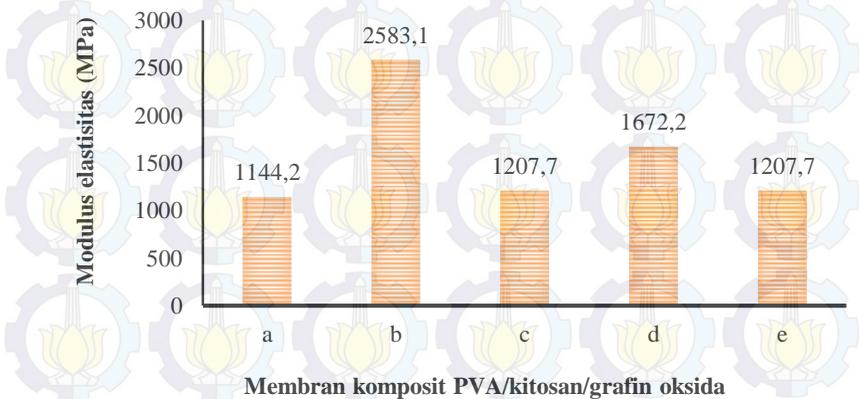
Pada penelitian sebelumnya dengan campuran yang mirip, peneliti menyimpulkan bahwa molekul PVA cenderung mengganggu proses kristalinitas dari kitosan (Blair, dkk., 1987 dan Miya, dkk., 1983). Selain *break elongation* dan *tensile strength* membran, didapat juga nilai modulus elastisitas dari membran, dimana membran tipe 2 memiliki nilai modulus elastisitas paling tinggi yaitu 2583,1 MPa. Hal tersebut menandakan bahwa membran tipe 2 memiliki kekuatan mekanik paling baik karena memiliki nilai modulus elastisitas yang paling tinggi, sedangkan nilai *tensile strength* tidak terlalu berbeda dengan membran tipe 1 dan tipe 3. Adapun pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan pada modulus elastisitas membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.7 Pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap *break elongation* membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e)



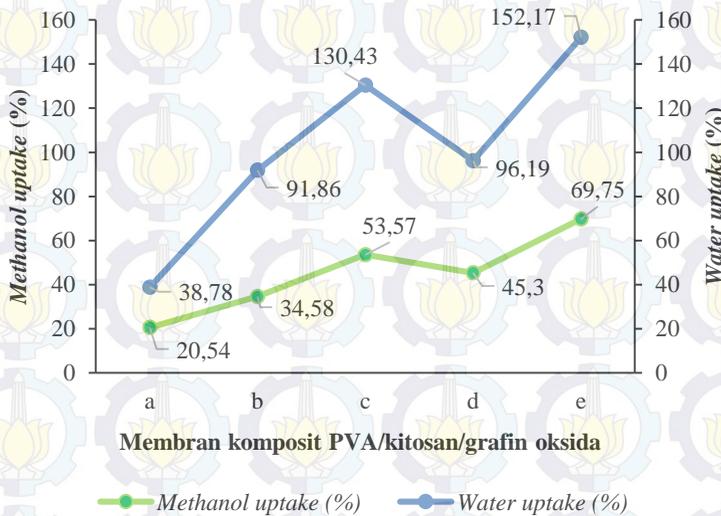
Gambar 4.8 Pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap *tensile strength* membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e)



Gambar 4.9 Pengaruh variasi komposisi PVA/kitosan terhadap modulus elastisitas membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e)

4.6 Water Uptake dan Methanol Uptake

Water uptake dan *methanol uptake* merupakan parameter yang penting didalam transport ion membran elektrolit polimer maupun *crossover* dari bahan bakar pada DMFC. Pada Gambar 4.10 terlihat sangat jelas bahwa persentase *water uptake* lebih tinggi dibandingkan persentase *methanol uptake* sehubungan dengan selektivitas air yang lebih tinggi pada membran komposit. Grafir oksida pada membran komposit juga mempengaruhi *water uptake* dari membran akibat adanya grafir oksida menyebabkan meningkatnya interaksi gugus amina pada kitosan dengan gugus hidroksil pada PVA. Persentase nilai *water uptake* dan *methanol uptake* dari membran komposit PVA/kitosan/grafir oksida dapat dilihat pada Tabel 4.3.



Gambar 4.10 Grafik *methanol uptake* dan *water uptake* membran komposit PVA/kitosan/grafir oksida tipe 1 (a), tipe 2 (b), tipe 3 (c), tipe 4 (d), dan tipe 5 (e)

Tabel 4.3 Persentase nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida

Type Membran	<i>Water uptake (%)</i>	<i>Methanol uptake (%)</i>
Type 1	38,78	20,54
Type 2	91,86	34,58
Type 3	130,43	53,57
Type 4	96,19	45,30
Type 5	152,17	69,75

Dari Tabel 4.4 terlihat bahwa persentase *water uptake* yang terbesar terdapat pada membran tipe 5, namun pada tipe 5 tersebut pula persentase *methanol uptake* terlihat paling besar. Hal itu menandakan bahwa membran tipe 5 kurang sesuai dengan syarat DMFC yaitu memiliki nilai *water uptake* tinggi dan *methanol uptake* rendah (Palani, dkk., 2014). Persentase *water uptake* pada membran komposit terlihat meningkat seiring dengan bertambahnya komposisi PVA. Hal tersebut disebabkan PVA memiliki gugus hidroksil yang mampu menahan banyak molekul air sehubungan adanya ikatan hidrogen yang terjadi. PVA juga merupakan membran yang bersifat hidrofilik dan diketahui dapat menyerap air hampir menyamai beratnya sendiri.

Sebaliknya, membran dengan komposisi kitosan lebih banyak memiliki nilai *water uptake* yang kecil dikarenakan kitosan sendiri dikenal tidak dapat larut dalam air karena adanya ikatan hidrogen yang terlalu kuat antara gugus amina ($-NH_2$) dan gugus hidroksil ($-OH$) (Salgado, 2007). Oleh karena itu, penambahan PVA yang bersifat hidrofilik ke dalam membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dapat meningkatkan persentase *water uptake* (Ariyaskul, dkk., 2006). Sedangkan persentase *water*

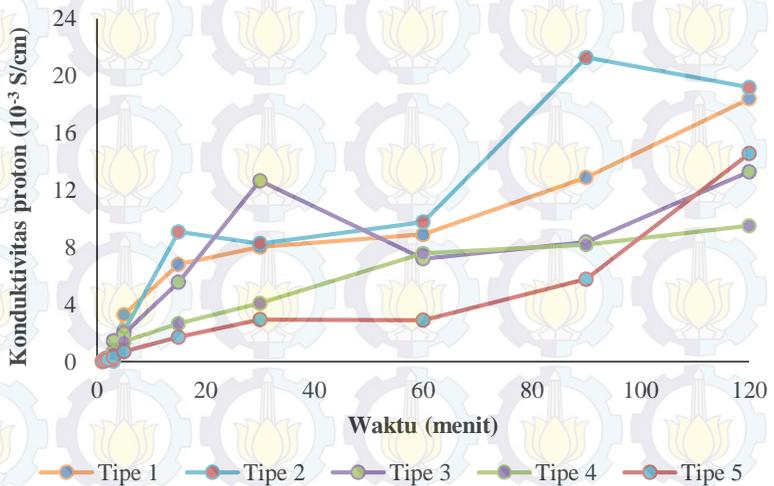
uptake dan *methanol uptake* dari membran tipe 4 yang tidak sesuai dengan kecenderungan tipe lainnya dimungkinkan karena proses pencampuran yang kurang homogen sehingga interaksi antara gugus amina pada kitosan dan gugus hidroksil pada PVA kurang maksimal. Dari Tabel 4.4 tersebut dapat disimpulkan bahwa membran tipe 2 memiliki nilai *water uptake* dan *methanol uptake* yang paling baik dikarenakan nilai *methanol uptake* yang cukup rendah yaitu 34,58% sedangkan nilai *water uptake* yang masih cukup tinggi yaitu 91,86%. Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida secara keseluruhan lebih baik dibandingkan membran Nafion yang memiliki persentase *water uptake* sebesar 20% dan *methanol uptake* sebesar 70% (Miyake, dkk., 2001).

4.7 Konduktivitas Proton Membran Komposit PVA/Kitosan/ Grafिन oksida

Uji konduktivitas proton dari penelitian ini dilakukan menggunakan sel konduktivitas dan potensiostat autolab (Metrohm AUT84948). Data yang didapat dari potensiostat autolab tersebut langsung diolah dalam *software* Nova 1.11 sehingga didapatkan nilai tahanan dari membran. Nilai tahanan yang diperoleh tersebut kembali diolah menggunakan persamaan 3.3 untuk mendapat nilai konduktivitas proton membran. Pada penentuan konduktivitas proton membran, digunakan variasi waktu hidrasi yaitu 1 menit; 1,5 menit; 2 menit; 3 menit; 5 menit; 15 menit; 30 menit; 60 menit; 90 menit; dan 120 menit. Proses hidrasi dilakukan dengan mencelupkan membran ke dalam air demineralisasi. Membran dibuat dalam keadaan terhidrat karena membran hanya dapat menghantarkan proton dalam keadaan terhidrat (Salgado, 2007).

Pada Gambar 4.11 dapat dilihat perbandingan konduktivitas proton dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan adanya variasi waktu hidrasi. Gambar 4.11 menunjukkan bahwa semakin lama waktu hidrasi cenderung meningkatkan konduktivitas proton dari membran. Konduktivitas proton yang paling tinggi dimiliki oleh membran tipe 2 dengan waktu hidrasi

90 menit, yaitu sebesar $21,29 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Pada waktu hidrasi terlama yaitu 120 menit dapat dilihat bahwa membran tipe 1 dengan komposisi kitosan paling tinggi memiliki nilai konduktivitas lebih tinggi dibandingkan membran tipe 5 dengan komposisi PVA paling tinggi. Dari hal tersebut dapat disimpulkan bahwa waktu hidrasi berpengaruh terhadap konduktivitas dari membran, tetapi untuk membran yang mengandung komposisi PVA paling tinggi mengakibatkan air yang terserap ke dalam membran terlalu banyak sehingga pergerakan proton menjadi kurang efisien (Danwanichakul dan Sirikhajornnam, 2013).



Gambar 4.11 Kurva perbandingan konduktivitas proton pada membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida (tipe 1, tipe 2, tipe 3, tipe 4, dan tipe 5) dengan variasi waktu hidrasi

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

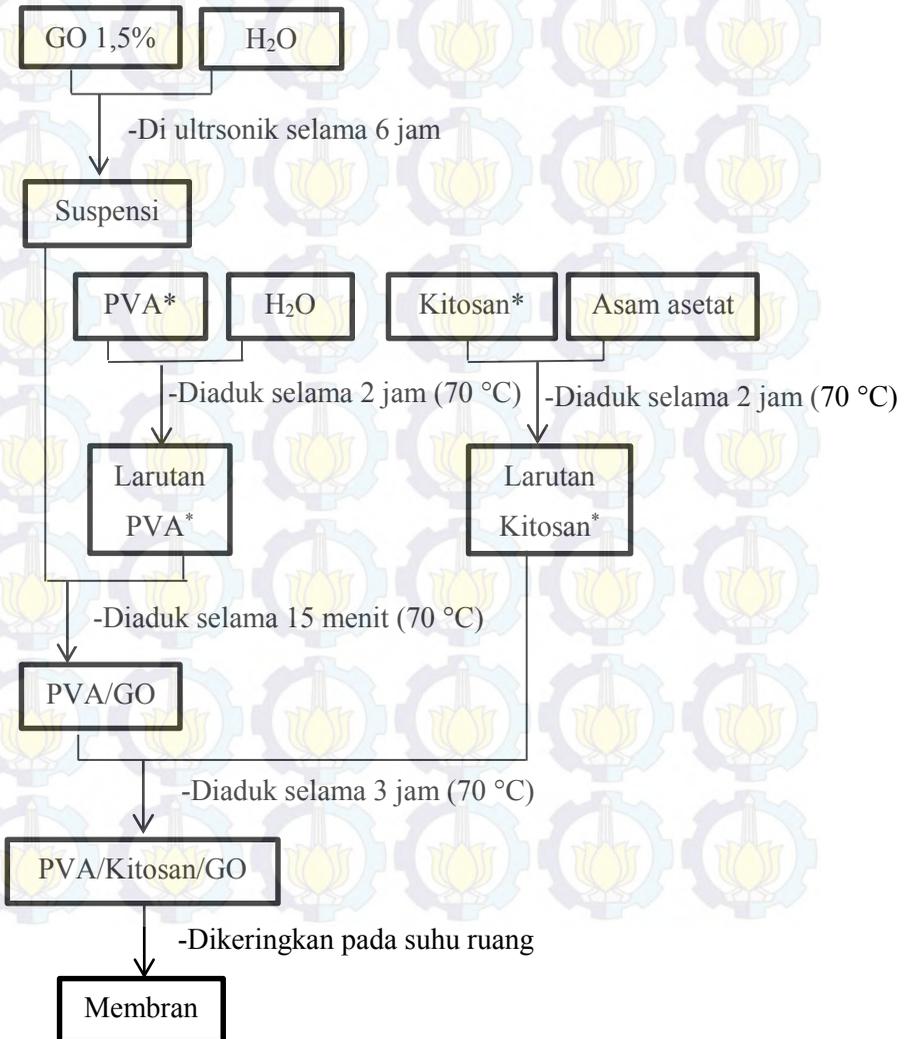
5.1 Kesimpulan

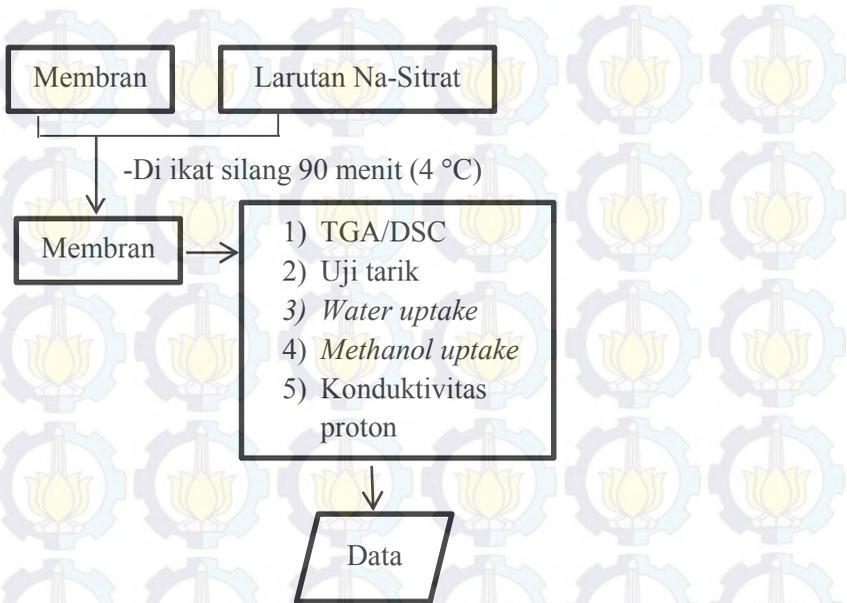
Dari penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Penambahan kitosan dalam membran cenderung meningkatkan kekuatan mekanik dari membran. Kekuatan mekanik paling baik diperoleh oleh membran tipe 2 yang memiliki modulus elastisitas tertinggi yaitu 2583,1 MPa.
2. Kestabilan termal dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida cenderung meningkat dengan adanya penambahan kitosan ke dalam membran. Kestabilan termal paling baik diperoleh oleh membran tipe 1 dengan % *weight loss* terkecil yaitu 23,29%.
3. *Water uptake* dan *methanol uptake* dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida cenderung meningkat dengan adanya penambahan komposisi PVA. *Water uptake* dan *methanol uptake* paling tinggi yaitu 152,17% dan 69,75% yang diperoleh oleh membran tipe 5.
4. Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida tipe 2 menunjukkan nilai konduktivitas proton paling tinggi yaitu $21,29 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ dengan waktu hidrasi 90 menit.

5.2 Saran

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida memiliki nilai konduktivitas proton yang berbeda dengan adanya variasi waktu hidrasi. Untuk penelitian selanjutnya maka perlu dilakukan penambahan material yang dapat mengendalikan *water uptake* dari membran agar konduktivitas proton dapat stabil setelah mencapai kondisi optimum.

LAMPIRAN**LAMPIRAN A: SKEMA KERJA****Sintesis membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida**



*Variasi perbandingan volume PVA/kitosan yang digunakan adalah (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; dan 5/1)

LAMPIRAN B: PEMBUATAN LARUTAN**Pembuatan larutan asam asetat 2%****Teoritis:**

Konsentrasi larutan asam asetat awal 99,7 %

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\99,7\% \times V_1 &= 2\% \times 500 \text{ mL} \\V_1 &= 10,03 \text{ mL}\end{aligned}$$

Praktik:

Larutan asam asetat 99,7% yang diambil sebanyak 10,05 mL.

LAMPIRAN C: PERHITUNGAN DENSITAS PVA DAN KITOSAN

Diketahui :

Massa pikno = 24, 2865 gram

Volume pikno = 25 mL

Massa kitosan = 0,1 gram

Massa PVA = 0,2 gram

Massa pikno + massa non pelarut (n-heksana) = 40, 7824 gram

Massa pikno + non pelarut + kitosan = 40, 8224 gram

Massa pikno+ non pelarut + PVA = 40,8720 gram

Perhitungan densitas PVA dan kitosan :

Massa non pelarut = 40,7824 gram – 24,2865 gram
= 16,4959 gram

$$\rho \text{ non pelarut} = \frac{16,4959 \text{ gram}}{25 \text{ mL}} = 0,66 \text{ gram}$$

Massa pikno + non pelarut + kitosan = 40,8224 gram

Massa non pelarut = (40,8224 – 0,1 – 24,2865) gram
= 16,4359 gram

$$\text{Volume non pelarut} = \frac{16,4359 \text{ gram}}{0,66 \text{ gram /mL}} = 24,9028 \text{ mL}$$

Volume kitosan = (25-24,9028) mL
= 0,0971 mL

$$\rho \text{ kitosan} = \frac{0,1 \text{ gram}}{0,0971 \text{ mL}} = 1,029 \text{ gram/mL}$$

$$\rho \text{ PVA} = 1,1534 \text{ gram/mL}$$

LAMPIRAN D: PERHITUNGAN MASSA PVA DAN KITOSAN DALAM MEMBRAN

Diketahui :

$$\text{Volume membran} = (16 \times 8 \times 0,025) \text{ cm}^3 = 3,2 \text{ cm}^3$$

$$\text{Tebal membran} = 0,025 \text{ cm}$$

Contoh perhitungan perbandingan volume PVA:Kitosan (2:4):

Massa = perbandingan x volume x densitas

$$\text{Massa PVA} = \frac{2}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,1534 \text{ gram/mL} = 1,230 \text{ gram}$$

$$\text{Massa kitosan} = \frac{4}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,029 \text{ gram/mL} = 2,195 \text{ gram}$$

Perbandingan PVA/KITOSAN	PVA	KITOSAN
1/5	0,615 gram	2,744 gram
2/4	1,230 gram	2,195 gram
3/3	1,845 gram	1,646 gram
4/2	2,460 gram	1,098 gram
5/1	3,076 gram	0,549 gram

LAMPIRAN E: PERHITUNGAN MASSA GRAFIT OKSIDA DALAM MEMBRAN

Contoh komposisi PVA:kitosan yang digunakan dalam pembuatan membran adalah 2:4 dengan massa total (PVA+kitosan) sebanyak 3,4259 gram.

Perhitungan massa Grafit oksida dalam membran:

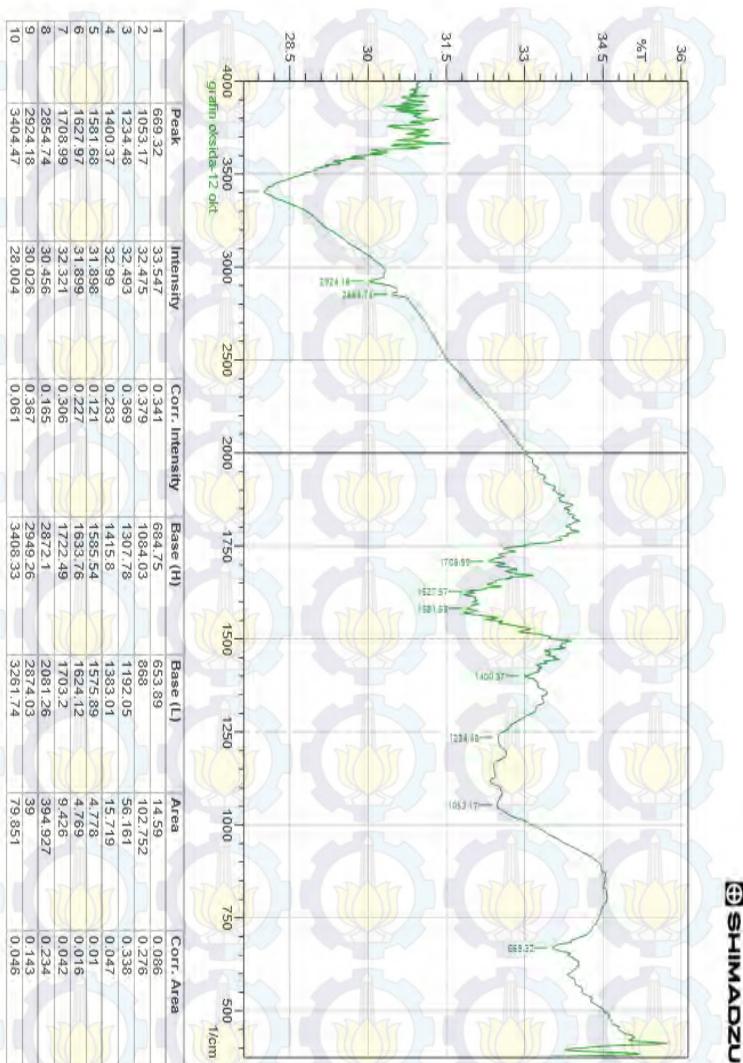
$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{\% \times \text{massa total}}{100}$$

Contoh:

$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{1,5 \% \times 3,4259 \text{ gram}}{100} = 0,05138 \text{ gram}$$

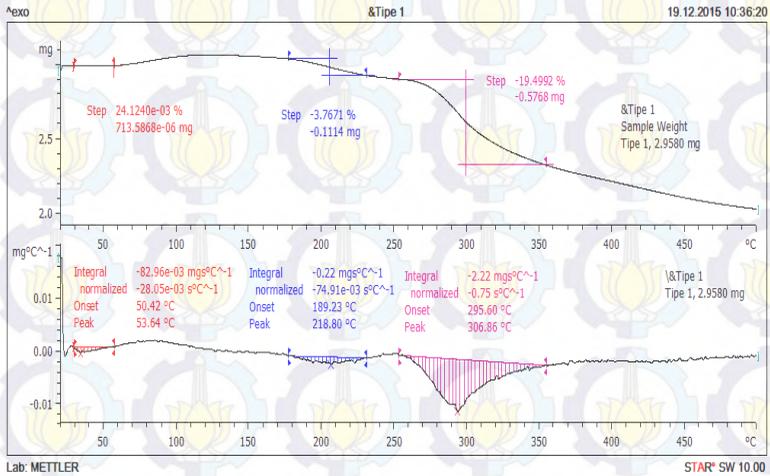
Membran	Massa total (PVA+kitosan)	Massa GO (gram)
Tipe 1	3,3598	0,05039
Tipe 2	3,4259	0,05138
Tipe 3	3,4911	0,05236
Tipe 4	3,5580	0,05337
Tipe 5	3,6260	0,05430

LAMPIRAN F: DATA IR GRAFIT OKSIDA

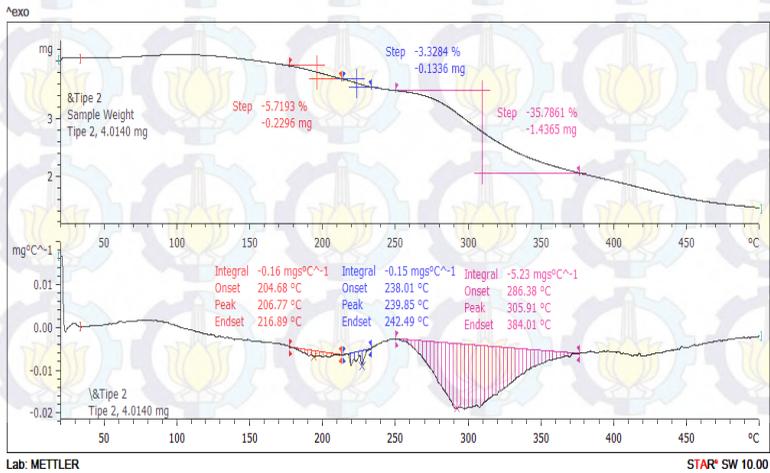


LAMPIRAN G: DATA UJI TGA/DSC

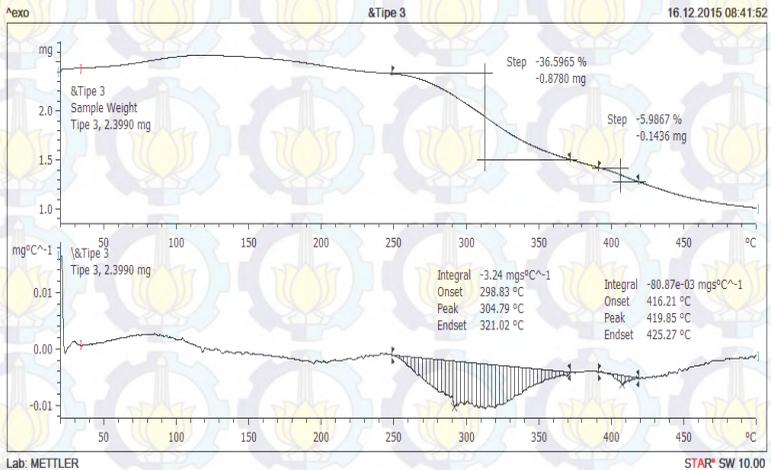
A. Membran Komposit Tipe 1



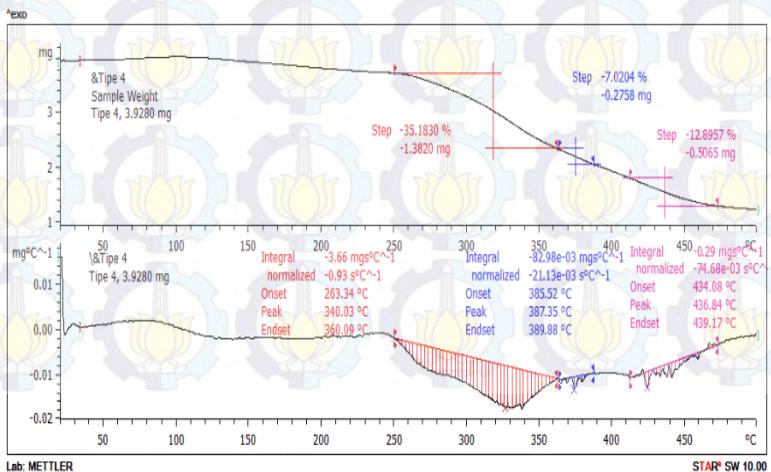
B. Membran Komposit Tipe 2



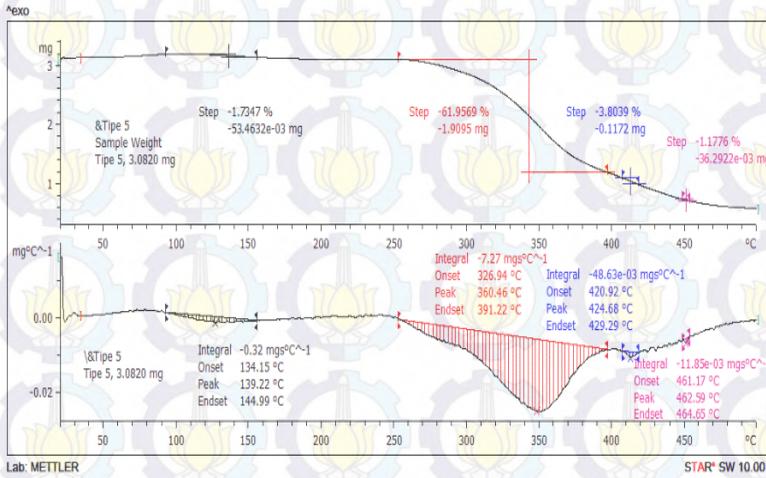
C. Membran Komposit Tipe 3



D. Membran Komposit Tipe 4



E. Membran Komposit Tipe 5

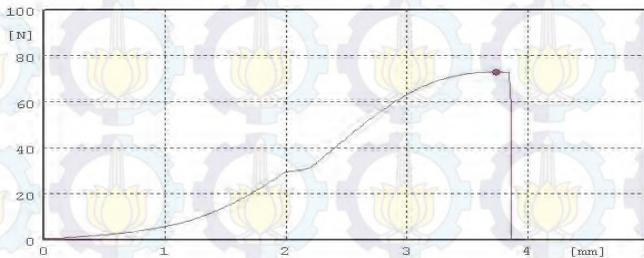


LAMPIRAN H: DATA UJI TARIK

A. Membran Komposit Tipe 1

Lot name tipe 1 pva/kitosan/gd.gbradiss 100 N P1 5 % 11/23/2015 10:37:46 AM
 Grade name 231115 T.Speed 10 mm/min P2 10 % Lot No. 92
 Sample Shape
 Operator Erfan

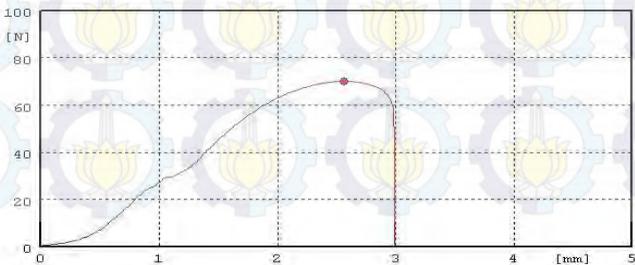
Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy W/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		6.43	7.44	1144.2	105.7	6.2	105.7	11.20	83.9	6.9	0.1
Ave.		6.43	7.44	1144.2	105.7	6.2	105.7	11.20	83.9	6.9	0.1
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



B. Membran Komposit Tipe 2

Lot name tipe 2 pva/kitosan/gd.gbradiss 100 N P1 5 % 11/23/2015 10:48:23 AM
 Grade name 231115 T.Speed 10 mm/min P2 10 % Lot No. 93
 Sample Shape
 Operator Erfan

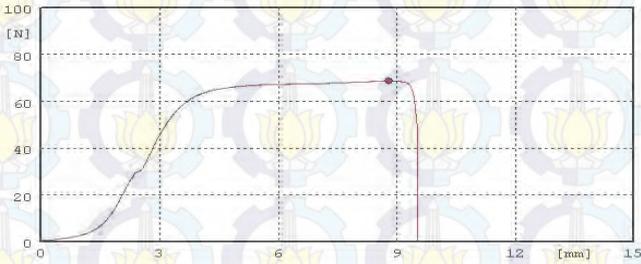
Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy W/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		4.98	7.15	2583.1	101.6	4.3	101.6	9.01	61.9	6.9	0.1
Ave.		4.98	7.15	2583.1	101.6	4.3	101.6	9.01	61.9	6.9	0.1
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



C. Membran Komposit Tipe 3

Lot name tipe 3 pva/kitosan/gd.ghades 100 N P1 5 % 11/23/2015 10:59:26 AM
 Grade name 231115 T.Speed 10 mm/min P2 10 % Lot No. 94
 Sample Shape
 Operator Erfan

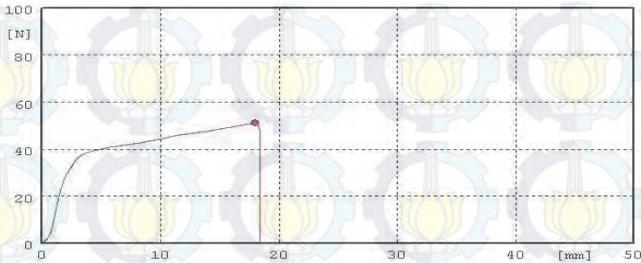
Sample No.	J	Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		15.88	7.01	1207.7	99.6	14.7	99.6	41.47	63.0	6.9	0.1
Ave.		15.88	7.01	1207.7	99.6	14.7	99.6	41.47	63.0	6.9	0.1
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



D. Membran Komposit Tipe 4

Lot name tipe 4 pva/kitosan/gd.ghades 100 N P1 5 % 11/23/2015 11:09:05 AM
 Grade name 231115 T.Speed 10 mm/min P2 10 % Lot No. 95
 Sample Shape
 Operator Erfan

Sample No.	J	Break Elon %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elon %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		30.68	5.21	1672.2	74.1	29.9	74.1	70.88	41.5	6.9	0.1
Ave.		30.68	5.21	1672.2	74.1	29.9	74.1	70.88	41.5	6.9	0.1
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



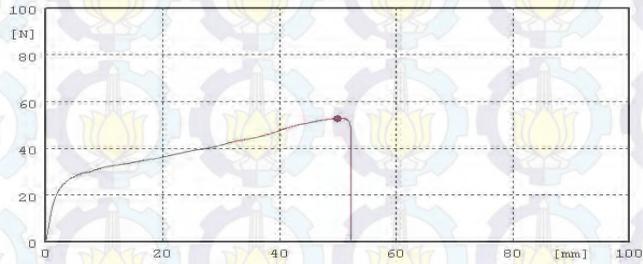
E. Membran Komposit Tipe 5

Lot name tipe 5 pva/kitosan/gd.glu
 Grade name 231115
 Sample Shape
 Operator Erfan

100 N P1 5 %
 T.Speed 10 mm/min P2 10 %

11/23/2015 11:26:13 AM
 Lot No. 96

Sample No.	J Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N?cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1	87.18	5.39	1207.7	76.6	83.3	76.6	192.70	53.0	6.9	0.1
Ave.	87.18	5.39	1207.7	76.6	83.3	76.6	192.70	53.0	6.9	0.1
Std dev.	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



LAMPIRAN I: PERHITUNGAN WATER UPTAKE DAN METHANOL UPTAKE

1. *Water uptake*

Persentase *water uptake* dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\%$$

Dimana M_{wet} merupakan massa membran basah dan M_{dry} adalah massa membran kering

Contoh perhitungan *water uptake* membran tipe 2:

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{0,0165 - 0,0086}{0,0086} \times 100\% = 91,86 \%$$

Membran	M_{dry} (gram)	M_{wet} (gram)	<i>Water uptake</i> (%)
Tipe 1	0,0098	0,0136	38,78
Tipe 2	0,0086	0,0165	91,86
Tipe 3	0,0092	0,0212	130,43
Tipe 4	0,0105	0,0206	96,19
Tipe 5	0,0092	0,0232	152,17

2. *Methanol uptake*

Persentase *methanol uptake* dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\%$$

Dimana M_{wet} merupakan massa membran basah dan M_{dry} adalah massa membran kering

Contoh perhitungan *methanol uptake* membran tipe 2:

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{0,0144 - 0,0107}{0,0107} \times 100\% = 34,58\%$$

Membran	W_{dry} (gram)	W_{wet} (gram)	<i>Methanol uptake</i> (%)
Tipe 1	0,0112	0,0135	20,54
Tipe 2	0,0107	0,0144	34,58
Tipe 3	0,0140	0,0215	53,57
Tipe 4	0,0117	0,0170	45,30
Tipe 5	0,0119	0,0202	69,75

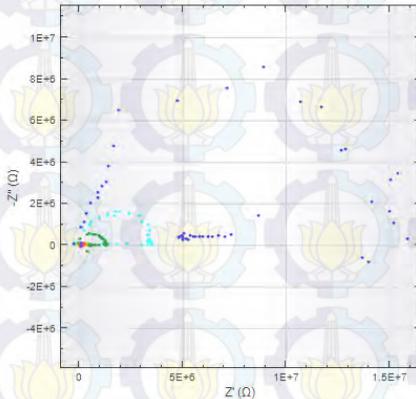
LAMPIRAN J: PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON

Konduktivitas proton dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

Di mana L (cm) adalah ketebalan membran, (s) adalah lebar elektroda (0,5 cm), dan (d) adalah jarak elektroda (1,5 cm), sedangkan R adalah tahanan membran (Ω).

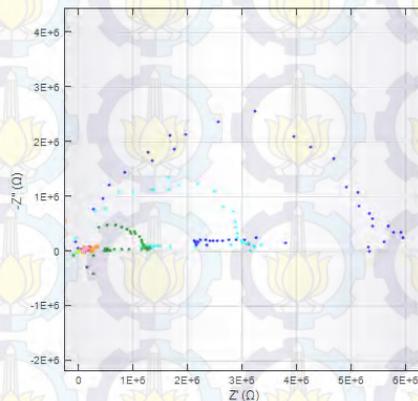
1. Membran Komposit Tipe 1



Waktu (menit)	R (Ω)	$\sigma \times 10^{-3}$ (S/cm)
1	15798000	0.018617398
1.5	3338000	0.088111937
2	1232600	0.238615647
3	399300	0.736583138
5	88959	3.306215752
15	43140	6.817747961

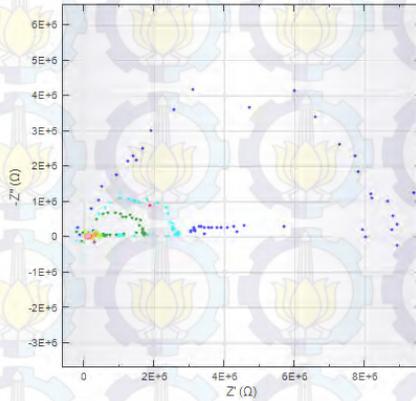
30	36657	8.023505662
60	33015	8.908606605
90	22813	12.89254579
120	15990	18.3938491

2. Membran Komposit Tipe 2



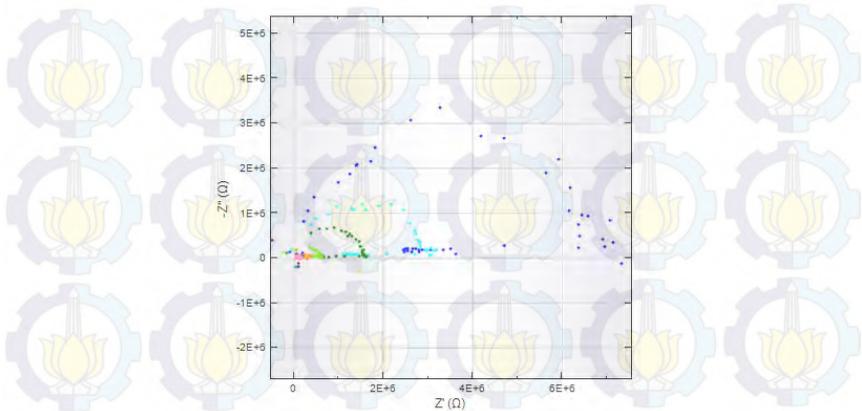
Waktu (menit)	R (Ω)	$\sigma \times 10^{-3}$ (S/cm)
1	5613800	0.053439738
1.5	2930500	0.102371609
2	1362900	0.220118864
3	12930000	0.023201856
5	138820	2.161071892
15	33020	9.085402786
30	36282	8.268562924
60	30689	9.775489589
90	14094	21.28565347
120	15631	19.19263003

3. Membran Komposit Tipe 3



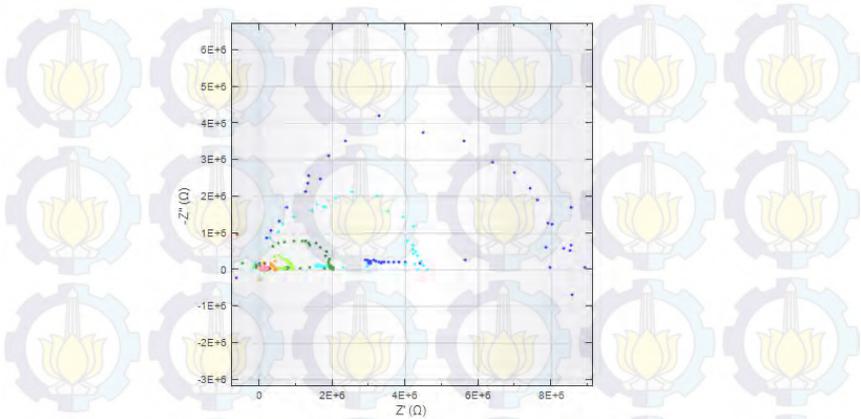
Waktu (menit)	R (Ω)	$\sigma \times 10^{-3}$ (S/cm)
1	8379700	0.033458696
1.5	1352100	0.207361757
2	1041900	0.2690986
3	191810	1.461726874
5	141810	1.977109032
15	50389	5.564187259
30	22126	12.67169085
60	38898	7.207924103
90	33466	8.377871027
120	21090	13.29415988

4. Membran Komposit Tipe 4



Waktu (menit)	R (Ω)	$\sigma \times 10^{-3}$ (S/cm)
1	6518400	0.045121141
1.5	2899100	0.101451363
2	1556100	0.189009477
3	522900	0.562473986
5	208610	1.409892369
15	109920	2.675742786
30	71967	4.086840455
60	38783	7.583674472
90	35889	8.195203184
120	30913	9.514367647

5. Membran Komposit Tipe 5



Waktu (menit)	R (Ω)	$\sigma \times 10^{-3}$ (S/cm)
1	7980200	0.035802898
1.5	4003200	0.071371474
2	2003300	0.142621817
3	908160	0.314607873
5	400180	0.71396443
15	165580	1.72553621
30	96761	2.952783515
60	98382	2.904131708
90	49457	5.777024197
120	19606	14.57279841

Keterangan:



1 menit 1,5 menit 2 menit 3 menit 5 menit 15 menit 30 menit 60 menit 90 menit 120 menit

DAFTAR PUSTAKA

Ammar, A., Al-Enizi, A., AlMaadeed, M., & Karim, A. (2015). Influence of Graphene Oxide in Mechanical, Morphological, Barrier, and Electrical Properties of Polymer Membranes. *Journal of Chemistry*, 1-13.

Ariyaskul, A., Huang, R., & Douglas, P. (2006). Blended Chitosan and Polyvinyl alcohol Membranes for The Pervaporation Dehydration of Isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280, 815-823.

Blair, H. S., Guthrie, J., Law, T. K., & Turkington, P. (1987). Chitosan and modified membrane. I. Preparation and characterisation. *Journal of Applied Polymer Science*, 641-656.

Chia, C., Razali, N., Sajab, M., & Zakaria, S. (2013). Methylene Blue Adsorption on Graphene Oxide . *Sains Malaysiana*, 819-826.

Chien, H.-C., Tsai, L.-D., Kang, C.-y., Lin, J.-N., & Chang, F.-C. (2013). Sulfonated Graphene Oxide/Nafion Composite Membranes for High-Performance Direct Methanol Fuel Cell. *Hydrogen Energy*, 13792-13801.

Chuang, W.-Y., Young, T.-H., & Yao, C.-H. C.-Y. (1999). Properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosan blend and its elect on the culture of "broblast in vitro. *Biomaterials*, 1479-1487.

Costa-Junior, E., Barbosa-Stancioli, E., Mansur, A., Vasconcelos, W., & Mansur, H. (2009). Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)

Chemically Crosslinked Blends for Biomedical Applications. *Carbohydrate Polymers*, 472-481.

Czubenko, J., & Pieróg, M. (2010). State of Water in Citrate Crosslinked Chitosan Membrane . *Polymers*, XV.

Danwanichakul, P., & Sirikhajornnam, P. (2013). An Investigation of Chitosan-Grafted-Poly(vinylalcohol) as an Electrolyte Membrane. *Journal of Chemistry* , 1-9.

Dikin, D., Stankovich, S., Piner, R., Kohlhaas, K., Kleinhammes, A., Jia, Y., . . . Ruoff, R. (2007). Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon*, 45, 1558–1565.

El-Hefian, E., NASEF, M., & Yahaya, A. (2010). The Preparation and Characterization of Chitosan / Poly (Vinyl Alcohol) Blended Films . *Chemistry*, 7(4), 1212-1219.

Enggita, A. (2015). Pengaruh Komposisi Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafina Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrat. *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 4(2), 2337-3520.

Fahriansyah. (2008). *Sintesis dan Karakterisasi Membran Blending Benzilkitosan- Kitosan untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar* . Bandung: Institut Teknologi Bandung.

Garg, B. B.-C. (2014). *Molecules*, 14582-14614.

Griffiths, P. (1975). *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (13 ed.). New York: Wiley-Interscience.

Hacquard, A. (2005). *Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance*. WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE .

Hanifah, M., Jaafar, J., Aziz, M., Ismaila, A., Rahmana, M., & Othmana, M. (2015). Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Modified Hummers' Method and Its Physicochemical Properties. *Jurnal Teknologi*, 74(1), 189-192.

Hassan, C., & Peppas, N. (2000). Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or Freezing/Thawing Methods. *Polymer Science*, 37-65.

Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. New York: CRC Press.

Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

Hunger, K., Schmeling, N., Jeazet, H., Janiak, C., Staudt, C., & Kleinermanns, K. (2012). Investigation of Cross-Linked and Additive Containing Polymer Materials for Membranes with Improved Performance in Pervaporation and Gas Separation. *Membranes*, 2, 727-763.

Im, M. (2011). *PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI KOMPOSIT MEMBRAN PEEK SILIKA/CLAY UNTUK APLIKASI DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)*. Semarang: Universitas Diponegoro.

Joonsuk, O., Lee, J.-H., & Koo, J. (2014). Graphene Oxide Porous Paper from Amine-functionalized Poly(glycidyl methacrylate)/Graphene Oxide Core Shell Microspheres. *Materials Chemistry*.

- Kaban, J. (2009). *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Medan: Universitas Sumatra Utara.
- Kakati, N., Maiti, J., Das, G., Lee, S., & Yoon, Y. (2015). An Approach of Balancing The Ionic Conductivity and Mechanical Properties of PVA Based Nanocomposite Membrane for DMFC by Various Crosslinking Agents With Ionic Liquid . *Hydrogen Energy*.
- Kim, F., Luo, J., & Cruz-Silva, R. (2010). Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite. *Advanced Functional Materials*, 20(17), 2867-2873. Diambil kembali dari ACS MATERIAL Advanced Chemicals Supplier.
- Kim, T.H.; Kim, S.-K.; Lim, T.-W.; Lee, J.-C. (2008). Synthesis and Properties of Poly(arylether benzimidazole) Copolymers for High-Temperature Fuel Cell Membranes. *J. Membr. Sci*(323), 362-270.
- Liao, G.-M., Yang, C.-C., Hu, C.-C., Pai, Y.-L., & Lue, S. J. (2015). Novel quaternized polyvinyl alcohol/quaternized chitosan nano-composite as an effective hy-. *Membran Science*.
- Lin, S., & Lu, Y. (2013). Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 187-194.
- Macdonald, J. (2005). *Impedance Spectroscopy*. Hoboken: New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Miya, M., Yoshikawa, S., Iwamoto, R., & Mima, S. (1983). Mechanical properties of poly(vinyl alcohol)-chitosan blend films . 645-651.

Miyake, N., Wainright, J., & Savinell, R. (2001). Evaluation of Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 905-909.

Morimune, S., Nishino, T., & Goto, T. (2012). Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by A Simple Eco-process. *Polymer*, 44, 1056-1063.

Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., & Zhang, J. (2007). A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Power Sources*, 221-238.

P.Piela, C., Eickes, E., Broscha, F., Garzon, P., & P.Zelenay, J. (2004). *Electrochemical* , A20533-A2059.

Palani, P., Abidin, K., Kannan, R., Sivakumar, M., & Wang, F. (2014). Improvement of Proton Conductivity Nanocomposite Polyvinyl alcohol (PVA)/Chitosan (CS) Blend Membranes. *RSC Advances*.

Pandey, J., Mir, F., & Shukla, A. (2014). Synthesis of Silica Immobilized Phosphotungstic acid (Si-PWA)-poly(vinyl alcohol) PVA Composite Ion-Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cell. *Hydrogen Energy*, 9473-9481.

Parades, J., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A., & Tascon, J. (2008). *Langmuir* , 10560-10564.

Permana, D. (2015). *SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN KOMPOSIT KOMPLEKS KITOSAN-ASAM FOSFOTUNGSTEN/ MONMORILONIT TERMODIFIKASI SILAN UNTUK APLIKASI DMFC*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

- Prabakar, K.; Narayandass, Sa.K.; Mangalaraj, D. (2002). Impedance and Electric Modulus Analysis of Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te Thin Films. *Crystal Research and Technology*, 37(10).
- Qiao, J., Fu, J., Liu, L., & Liu, Y. S. (2012). Highly Stable Hydroxyl Anion Conducting Membranes Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PAADDA) for Alkaline Fuel Cells: Effect of Cross-linking. *Journal of Hydrogen Energy*, 4580-4589.
- Ramadhan, L., Radimana, C., Suendo, V., Wahyuningrum, D., & Valiyaveetil, S. (2012). Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Complex N-Succinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membranes. *Procedia Chemistry*, 114-122.
- Ramos-Galicia, L., Mendez, L., Martínez-Hernández, A., Espindola-Gonzalez, A., Galindo-Esquivel, I., Fuentes-Ramirez, R., & Velasco-Santos, V. (2013). Improved Performance of an Epoxy Matrix as a Result of Combining Graphene Oxide and Reduced Graphene. *Polymer Science*, 1-7.
- Salgado, J. (2007). Study of Basic Biopolymer as Proton Membrane for Fuel Cell Systems. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3766-3788.
- Sharma, P., Mathur, G., Goswami, N., Sharma, S., Dhakate, S., Chand, S., & Mathur, A. (2015). Evaluating the potential of chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes as alternative carrier material for proliferation of Vero cells. *Polymer*, 1-8.
- Shuhua, M., Akiko, K., & Zyun, S. K. (2012). *Measuring conductivity of proton conductive membranes in the*

direction of thickness. Technical Development Headquarters, Espec Corp.

Silverstein, R., & Bassler, G. (1967). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (2nd ed.). New York: Wiley.

Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. (2001). *Chemical Engineering Thermodynamics* (6th ed.). New York: McGraw-Hill Book Company.

Srinivas, K.; Sarah, P.; Suryanarayana, S.V. (2003). Impedance Spectroscopy Study Polycrystalline Bi₆Fe₂Ti₃O₁₈. 501-510.

Srinivasa, P., Ramesh, M., Kumar, K., & Tharanathan, R. (2003). Properties and sorption studies of chitosan–polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 431-438.

Stankovich, S., Piner, R., Nguyen, S., & Ruoff, R. (2006). Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-treated Graphene Oxide Nanoplatelets. *Carbon*, 44, 3342-3347.

Suhada, H. (2001). Fuel Cell sebagai Penghasil Energi Abad 21. *Jurnal Teknik Mesin*, III(2), 92-100.

Susilowati, S., Triyono, Nawangsih, E., & Widiyati, S. (2013). Pengaruh Zat Aditif THFA Terhadap Porositas dan Luas Muka Kernel U3O8 Hasil Gelasi Esternal. Yogyakarta: BATAN.

Tahid. (1994). *Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier* (2nd ed.). Bandung: Warta Kimia Analisis.

Tateishi, H., Hatakeyama, K., Ogata, C., Gezuhara, K., Kuroda, J., Funatsu, A., . . . Matsumoto, Y. (2013). Graphene Oxide

Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* , 1175-1178.

Vaghari, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Berenja, A., & Anarjan, N. (2013). Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cells. *Sustainable Chemical Processes*.

William, M. (2000). *Fuel Cell Handbook* (5th ed.). Morgantown, West Virginia: US Department of Energy.

Xiong, Y., Fang, J., Zeng, H., & Liu, L. (2008). Preparation and Characterization of Cross-linked Quaternized Poly(vinyl alcohol) Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Membrane Science*, 319-325.

Yang, J.-M., & Wang, S.-A. (2015). Preparation of Graphene-based Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Nanocomposites Membrane for Alkaline Solid Electrolytes Membrane. *Membrane Science*, 49-57.

Zaidi, S., & Rauf, M. (2009). Polymer Membranes for Fuel Cells. Dalam S. J. Zaidi (Penyunt.), *Fuel Cell Fundamentals* (hal. 1-6). New York: Springer Science.

Zhao, L., Mitomo, H., Zhaib, M., Yoshiic, F., Nagasawac, N., & Kumec, T. (2003). Synthesis of Antibacterial PVA/CM-chitosan Blend Hydrogels with Electron Beam Irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 53, 439-446.

BIOGRAFI



Penulis yang bernama Gladis Aros Safitri merupakan mahasiswi Jurusan Kimia FMIPA ITS dengan NRP. 1412100072. Penulis lahir di Praya pada tanggal 16 Februari 1995. Penulis merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Kauman 1 Malang, SMPN 4 Malang, dan MAN 3 Malang. Penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) melalui jalur SNMPTN tulis. Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Drs. Eko Santoso, M.Si. Selama kuliah, penulis pernah melakukan kerja praktik di PUSDIKLAT MIGAS Cepu. Penulis menyelesaikan pendidikanya di Jurusan Kimia FMIPA ITS dengan mengambil tugas akhir yang berjudul “Pengaruh Variasi Komposisi PVA/Kitosan terhadap Perilaku Membran Komposit Pva/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrat” dibawah bimbingan Bapak Eko Santoso. Penulis dapat dihubungi melalui email gladis.aros.safitri@gmail.com.