

Pengaruh Komposisi terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrat

Asadian Puja Enggitadan Eko Santoso

Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: eko.es39@gmail.com

Abstrak—Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida yang terikat silang trisodium sitrat telah disintesis. Membran PVA/Kitosan di buat dengan variasi komposisi (1/5; 2/4; 3/3; 4/2; 5/1) diuji dengan TGA dan uji tarik. Membran komposit PVA/kitosan 5/1 menunjukkan hasil termal dan mekanik paling bagus sehingga dipakai sebagai komposisi pencampuran variasi grafin oksida. Grafin oksida yang dicampurkan dalam membran PVA/kitosan di variasi (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%) m/m. Membran PVA/kitosan/grafin oksida di uji *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton pada suhu 20°C. Hasil *water uptake* menunjukkan membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida (0%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2%) sebesar 78,18%, 84,13%, 101,25%, 125,61%, 131,45%. Hasil *methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida (0; 0,5; 1; 1,5; 2%) sebesar 119,38%, 105,97%, 102,97%, 102,76%, 102,83%.

Kata Kunci—poli vinil alkohol, kitosan, grafin oksida, trisodium sitrat, membran komposit, *direct methanol fuel cell*.

I. PENDAHULUAN

Bahan bakar fosil merupakan bahan bakar yang sampai saat ini banyak digunakan oleh manusia sebagai sumber energi. Meliputi kendaraan bermotor, pembangkit listrik, pabrik, rumah tangga, dan lain-lain. Selain menghasilkan energi yang tinggi bahan bakar fosil juga mempunyai kekurangan, gas buang dari proses pembakaran dapat mencemari lingkungan dalam jangka panjang menyebabkan pemanasan global, selain itu bahan bakar fosil merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui.

Permasalahan tersebut telah mendorong manusia untuk mencari sumber energi alternatif, antara lain adalah *fuel cell*. *Fuel cell* mempunyai kelebihan yaitu ramah lingkungan, murah, dan dapat diperbarui [1,2]. Salah satu jenis *fuel cell* yang sedang dikembangkan sampai saat ini adalah *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)* karena dapat menghasilkan energi yang tinggi, rangkaiannya sederhana, dan kualitasnya yang menjajikan [3]. Dalam DMFC metanol dioksidasi pada anoda dengan penambahan H₂O untuk membentuk proton, elektron dan karbon dioksida. Elektron yang dihasilkan akan mengalir melalui sirkuit sehingga menghasilkan listrik, sedangkan proton akan dilewatkan pada *proton electrolite membrane* (PEM) menuju katoda yang kemudian akan tereduksi dengan adanya oksigen dan membentuk H₂O.

Saat ini PEM yang paling banyak digunakan dalam aplikasi DMFC adalah membran Nafion, karena mempunyai

konduktifitas proton dan kestabilan kimia yang baik. Namun produksi membran Nafion untuk DMFC dalam skala besar membutuhkan biaya yang sangat mahal selain itu konduktivitas akan menurun dan permeabilitas metanol akan meningkat pada suhu 80°C [4]. Sifat-sifat yang dibutuhkan dalam membran penukar proton untuk DMFC yaitu mempunyai konduktivitas proton tinggi, permeabilitas metanol rendah, kestabilan termal dan kimia yang tinggi serta biaya produksirendah. Dari masalah tersebut, dalam penelitian ini akan dikembangkan membran yang mempunyai konduktifitas proton tinggi, kekuatan mekanik tinggi, kesetabilan termal dan kimia tinggi serta biaya produksinya rendah.

Baru-baru ini telah dikembangkan membran komposit PVA/kitosan meningkatkan kestabilan kimia, konduktivitas proton, dan menurunkan permeabilitas metanol. Pada pencampuran PVA/kitosan dengan perbandingan 9:1 yang diikat silang dengan glutaraldehid selama 1 jam didapatkan konduktivitas proton sebesar $20 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $16,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ hasil ini menunjukkan campuran PVA/kitosan yang terikat silang dengan glutaraldehid lebih bagus dibandingkan dengan Nafion® 115 yang memiliki konduktivitas proton sebesar $14 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ dan permeabilitas metanol sebesar $18 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [5].

Grafin oksida baru-baru ini dikembangkan untuk aplikasi membran penukar proton, diantaranya digunakan sebagai campuran untuk membran PVA dapat meningkatkan konduktivitas ion dan menurunkan permeabilitas metanol dibandingkan dengan PVA murni. Penambahan GO dengan kadar 0,7% berat PVA menunjukkan hasil yang paling baik. Konduktivitas ion 0,7 % penambahan GO sebesar $11,7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dan permeabilitas metanol sebesar $1,91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tapi konduktifitas menurun dengan penambahan GO lebih dari 0,7%. Hal tersebut ditunjukkan dari data penambahan GO dengan kadar 1% dan 1,4% mempunyai nilai konduktivitas $10,3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dan $8,6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ dengan permeabilitas metanol $1,71 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan $1,59 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ [6].

Pada penelitian ini akan dibuat membran komposit berdasar PVA/kitosan dengan penambahan grafin oksida dengan pengikat silang trisodium sitrat. Komposisi PVA/kitosan dicari dengan variasi 1/5, 2/4, 3/3, 4/2, dan 5/1 untuk menentukan komposisi membran yang baik untuk diuji tarik dan TGA. Setelah diketahui komposisi yang menunjukkan sifat termal dan mekanik yang baik, membran dibuat dengan menambahkan grafin oksida dengan variasi (0, 0,5, 1, 1,5, dan

2%) dengan diikat silang menggunakan trisodium sitrat. Untuk mengetahui komposisi penambahan grafit oksida yang paling bagus dilakukan uji *water uptake* dan *methanol uptake* untuk aplikasi lebih lanjut dalam DMFC.

II. METODOLOGI PENELITIAN

1) Sintesis Grafit Oksida

Serbuk grafit sebanyak 2 gram di masukan dalam gelas beker 2 L. Kemudian 2 gram NaNO_3 dan 92 mL H_2SO_4 98% ditambahkan dalam gelas yang telah berisi grafit dan di aduk dalam penangas es selama 1 jam. Kemudian campuran dibiarkan sekitar 30 menit agar suhu konstan 30°C . Kemudian 6 gram KMnO_4 ditambahkan secara bertahap disertai dengan penambahan 92 mL air demineralisasi. Kemudian campuran di aduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Selanjutnya campuran ditambahkan air demineral sebanyak 140 mL dan H_2O_2 sebanyak 20 mL. Kemudian campuran disentrifugasi untuk memisahkan endapan dan filtratnya. Endapan yang didaapat dicuci menggunakan HCl 3%. Kemudian endapan dicuci kembali dengan air demineral sampai pH netral. Kemudian endapan di oven pada suhu 100°C selama 24 jam. Hasil yang didapat diuji dengan IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terbentuk.

2) Sintesis Membran PVA/kitosan

Membran komposit PVA/Kitosan dibuat dengan variasi massa (1/5, 2/4, 3/3, 4/2, 5/1). Serbuk PVA dilarutkan dalam air demineral sebanyak 4% m/v dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C , serbuk kitosan dilarutkan kedalam asam asetat sebanyak 2 % m/v dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C . Kedua larutan kemudian dicampur dan diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* selama 3 jam sampai larutan homogen. Kemudian larutan dituang ke cetakan membran dan ditunggu sampai membran kering dan mengelupas. Kemudian membran di ikat silang dengan menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit. Trisodium sitrat dilarutkan dalam air demineral sebanyak 5% pada pH 5 dan suhu 4°C (HCl digunakan untuk mengondisikan pH 5). Membran yang telah terikat silang dikarakterisasi menggunakan TGA dan diuji tarik.

3) Sintesis Membran PVA/kitosan/grafin oksida

Membran komposit PVA/kitosan/Grafin oksida dibuat dengan mendispersikan grafit oksida sebanyak (0% , 0,5% , 1%, 1,5%, dan 2%) dari berat total PVA dan kitosan dalam air demineral di *ultrasonic cleaner* selama 6 jam. Kemudian PVA sebanyak 3,088 gram dilarutkan dalam 78 mL air demineral dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70° . Kitosan sebanyak 0,56 gram dilarutkan dalam 29 mL asam asetat 2% diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C . Setelah PVA larut ditambahkan grafin oksida dan diaduk selama 15 menit. Larutan kitosan dicampurkan dalam campuran PVA/Grafin oksida dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70° . Kemudian larutan dituang dalam cetakan membran dan dibiarkan sampai kering dan mengelupas kuran lebih 17 hari. Setelah membran terbentuk dilakukan ikat silang menggunakan trisodium sitrat selama 90 menit pada suhu 4°C dan pH 5. Kemudian membran diuji *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton

4) Karakterisasi Grafit Oksida menggunakan FTIR

FTIR digunakan untuk mengetahui adanya gugus fungsi pada grafit oksida dan grafit. Sampel yang akan dianalisis dicampur dengan KBr dan dihaluskan kemudian dibuat pelet. Analisis dilakukan pada bilangan gelombang $500-4000\text{ cm}^{-1}$ untuk mengetahui gugus fungsi $-\text{OH}$, karbonil, karboksilat, dan $\text{C}=\text{C}$ [7].

5) Uji Tarik Membran PVA/kitosan

Membran di uji tarik menggunakan alat (stograph VG10-E) untuk mengetahui sifat mekanik. Membran yang akan diuji dipotong kecil-kecil ($15\text{cm} \times 2,5\text{ cm}$) panjang pengujian alat ukur adalah 10 cm dan kecepatan pengujian 50 mm/ menit. Semua membran diuji dalam suhu ruang.

6) Karakterisasi TGA

Membran komposit PVA/Kitosa dengan variasi (1/5, 2/3, 3/3, 4/2, 5/1) yang terikat silang trisodium sitrat diuji termal menggunakan TGA. Membran diambil 5-10 mg kemudian dikarakterisasi dengan laju kenaikan suhu 5°C per menit dari suhu 25°C sampai 250°C pada atmosfer nitrogen.

7) Uji Water Uptake dan Methanol Uptake

Membran yang akan di uji *water uptake* dan *metanol uptake* dikeringkan selama 24 jam pada suhu ruang, lalu ditimbang dan dicatat sebagai (*Wdry*). Membran yang diketahui massanya direndam dalam air demineral dan metanol 5M selama 24 jam pada suhu ruang. Permukaan membran yang basah dilap dengan tisu dan segera ditimbang dan dicatat sebagai (*Wwet*). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2

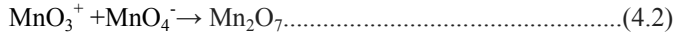
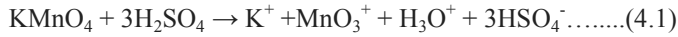
$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (3.1)$$

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

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

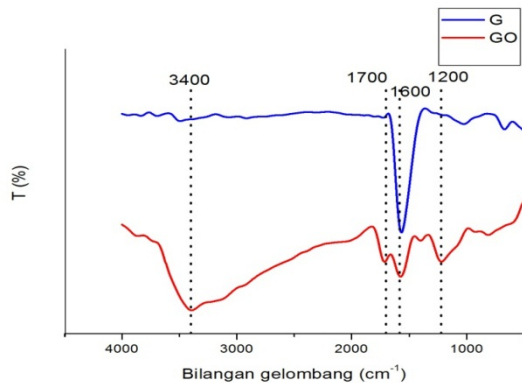
A. Hasil Sintesis Grafit Oksida

Grafit oksida disintesis melalui metode yang telah dilakukan Hummers dan Offeman's [8]. Pada proses oksidasi karbon biasanya digunakan bahan HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , H_2O_2 , HCl yang menghasilkan produk grafit oksida dengan penambahan gugus fungsi seperti asam karboksilat, gugus epoksida dan gugus hidroksil [9]. Grafit dioksidasi menggunakan KMnO_4 dan NaNO_3 dalam H_2SO_4 (98%) sedangkan H_2O_2 digunakan untuk memurnikan grafit oksida dari sisa-sisa oksidator. Endapan yang didapat dicuci menggunakan HCl 3% yang berfungsi untuk menghilangkan ion logam dari sisa oksidator. Selanjutnya endapan yang didapat dicuci dengan air demineral sampai pH netral. Dari penelitian sebelumnya mengatakan peroksida (H_2O_2) digunakan untuk memurnikan grafit oksida, tetapi tidak dapat menghilangkan ion logam sehingga digunakan HCl sebagai penghilang ion logam [10]. KMnO_4 yang ditambahkan akan beraksi dengan H_2SO_4 membentuk oksidator kuat. Reaksi yang terjadi antara KMnO_4 dengan H_2SO_4 ditunjukkan pada persamaan 4.1 dan 4.2.



Mn₂O₇ merupakan oksidator yang lebih kuat/sangat reaktif dibandingkan dengan KMnO₄ dan akan meledak pada suhu diatas 55°C [11]. Oleh sebab itu saat KMnO₄ ditambahkan disertai dengan penambahan air dimineral sebanyak 92 mL agar suhu reaksi stabil dibawah 55°C.

Grafit oksida yang didapat dikarakterisasi menggunakan FTIR. Hasil karakterisasi berupa spektra FTIR yang ditampilkan pada Gambar 1. Spektra FTIR yang diperoleh kemudian dicocokkan dengan hasil spektra FTIR pada sintesis yang telah dilakukan [7,12]. Muncul puncak melebar pada daerah serapan 3400 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus O-H, pada puncak daerah serapan 1700 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus karbonil, pada bilangan gelombang 1600 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus C=C aromatik, dan pada puncak serapan di bilangan gelombang 1200 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-OH.



Gambar 1. Spektrea Grafit (G) dan Grafit Oksida (GO)

B. Hasil Sintesis Membran PVA/kitosan

Membran yang diaplikasikan pada DMFC harus mempunyai ketahanan termal dan sifat mekanik yang tinggi. Karena membran nantinya diletakan diantara sel yang berisi metanol dan udara. Perbedaan densitas mengakibatkan adanya tekanan pada membran dan panas sebagai hasil samping reaksi. Oleh karena itu membran PVA/kitosan yang telah disintesis, dikarakterisasi menggunakan TGA dan uji tarik untuk mengetahui ketahanan termal dan sifat mekanik.

Tabel 1. Nilai break elongation dan max stress membran PVA/kitosan

PVA/kitosan	Break elon (%)	Max Stress (Mpa)
1/5	13,60	39,8
2/4	28,53	32,1
3/3	46,22	26,1
4/2	79,97	30,7
5/1	165,58	30,3

Data hasil uji tarik membran komposit PVA/kitosan ditunjukkan pada Tabel 1. bahwa semakin banyak jumlah PVA

pada komposisi membrannilai *break elongation* semakin besar.Sedangkan nilai *max stress* membran akan meningkat dengan bertambahnya jumlah kitosan.Membran komposit PVA/kitosan 5/1 menunjukkannilai *break elongation* paling besar yaitu 165,58%, dan nilai tersebut turun dengan pengurangan komposisi PVA dalam membran. Pada komposisi PVA/kitosan 1/5 menunjukkan nilai *max stress* paling besar yaitu 39,8MPa dan nilainya akan menurun dengan menurunnya jumlah kitosan pada membran.

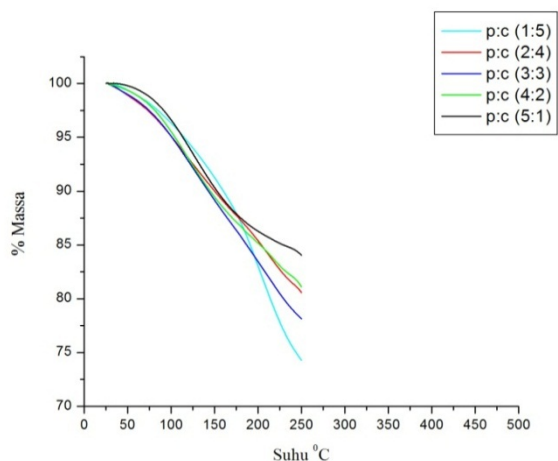
Semakin banyak PVA yang ditambahkan pada membran nilai *break elongation* semakin besar.Hal ini dikarenakan sifat alami dari PVA yang mempunyai fleksibilitas tinggi mengakibatkan membran bersifat lebih elastis dan tidak getas. Dari penelitian sebelumnya mengatakan PVA merupakan bahan yang cocok digunakan sebagai membran untuk DMFC karena mempunyai stabilitas kimia dan fkeksibilitas yang baik [13].Sedangkan membran dengan komposisi lebih banyak kitosan akan memperbesar nilai *max stress*. Karena kitosan mempunyai sifat mekanik yang tinggi. Tetapi membran PVA/kitosan 3/3 menunjukkan nilai *max stress* lebih rendah dibandingkan dengan membran dengan variasi PVA/kitosan 4/2 dan 5/1. Hal ini dimungkinkan pada proses pencampuran PVA dengan kitosan kurang homogen, sehingga interaksi gugus aktif pada PVA dengan gugus aktif pada kitosan kurang maksimal.

Membran dengan komposisi lebih banyak kitosan menunjukkan hasil uji tarik yang buruk terutama *break elongation*.Dengan penambahan PVA pada kitosan menghasilkan membran yang mempunyai sifat mekanik lebih baik.Penelitian sebelumnya mengatakan penambahan PVA pada membran kitosan dapat meningkatkan sifat mekanik pada membran [14].

Tabel 2. Presentase *weiht loss* membran PVA/Kitosan

PVA : Kitosan	Weight loss total (%wt)
1 : 5	25,718
2 : 4	19,43
3 : 3	21,87
4 : 2	18,897
5 : 1	15,964

Persentase *weight loss* ditunjukkan pada Tabel 2. Membran dengan perbandingan jumlah PVA/Kitosan 5/1 menunjukkan persentase *weight loss* sebesar 15,964 %, 4/2 sebesar 18,897%, 3/3 sebesar 21,87%, 2/4 sebesar 19,43 dan 1/5 sebesar 25,718%. Dari data tersebut terlihat bahwa membran PVA/Kitosan dengan perbandingan massa 5/1 mempunyai nilai presentase *weight loss* paling kecil sehingga dapat diasumsikan bahwa membran tersebut mempunyai kestabilan termal lebih tinggi sampai suhu 250°C dibandingkan dengan membran komposit PVA/Kitosan dengan komposisi 4/2, 3/3, 2/4, 1/5. Hasil tersebut diperkuat dari hasil penelitian sebelumnya tentang membran kitosan, PVA, dan PVA/Kitosan dimana membran PVA mempunyai ketahan termal lebih tinggi dibandingkan dengan membran kitosan [5].



Gambar 2. Grafik hasil TGA membran PVA/kitosan

Grafik hasil TGA (Gambar 2.) menunjukkan dekomposisi membran PVA/Kitosan yang terikat silang trisodium sitrat sampai suhu 250°C. Membran mengalami satu tahap dekomposisi termal pada pengujian sampai suhu 250°C. Tahap dekomposisi terjadi pada rentang suhu 50-225°C menunjukkan hilangnya molekul air yang terabsorb didalam membran disertai dengan rusaknya rantai samping polimer pada membran [15].

Uji mekanik dan termal membran PVA/Kitosan dengan perbandingan 5/1 menunjukkan hasil yang paling bagus. Sehingga PVA/kitosan 5/1 dimodifikasi dengan penambahan variasi massa grafin oksida.

C. Hasil Sintesis Membran PVA/kitosan/grafin oksida

Membran PVA/kitosan/grafin oksida yang telah disintesis dilakukan uji *water uptake*, *methanol uptake*

Tabel 3. Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* membran PVA/kitosan dengan variasi grafin oksida

Grafin Oksida dalam Membran PVA/kitosan (5:1) (%)	<i>Water uptake</i> (%)	<i>Methanol uptake</i> (%)
0	78,18	119,38
0,5	84,13	105,97
1	101,25	102,97
1,5	125,61	102,76
2	131,45	102,83

Tabel 3. menunjukkan nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan/grafin oksida, dimana penambahan grafin oksida berbanding lurus dengan *water uptake* dan berbanding terbalik dengan *methanol uptake*.

Membran PVA merupakan membran yang hidrofilik dan mampu menyerap air sekitar 100% beratnya sendiri. Hal ini dikarenakan adanya ikatan hidrogen yang terbentuk antar gugus hidroksil pada rantai PVA yang dapat menahan sejumlah besar air. Selain itu PVA hidrogel dapat terbentuk sangat mudah karena adanya interaksi intramolekuler dan intermolekuler antara rantai PVA sendiri dan molekul air [16]. Sedangkan membran kitosan mempunyai nilai *water uptake* lebih rendah daripada membran PVA. Seperti yang

sudah diketahui kitosan tidak dapat larut dalam air karena adanya ikatan hidrogen antara gugus amina (-NH₂) dan hidroksil (-OH) pada rantai kitosan terlalu kuat. Ketika kitosan dicampurkan dengan PVA membentuk membran komposit polimer, hidrofilisitas membran akan meningkat. Tingginya hidrofilisitas membran komposit PVA/kitosan mengakibatkan peningkatan *water uptake* [17]

Peningkatan *water uptake* dikarenakan grafin oksida yang bersifat hidrofilik mengakibatkan kurangnya volume bebas yang terjadi akibat adanya interaksi PVA/Kitosan dengan grafin oksida sehingga *water uptake* pada membran meningkat [7]. Penambahan grafin oksida yang bersifat hidrofilik kedalam komposit polimer PVA/Kitosan yang juga bersifat hidrofilik mengakibatkan terbentuknya membran yang memiliki afinitas tinggi terhadap air dan metanol. Penambahan bahan yang memiliki sifat hidrofilik mengakibatkan afinitas adsorpsi air lebih besar dari pada metanol, sehingga mengakibatkan kenaikan *water uptake* dan penurunan *methanol uptake* pada membran [18].

IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Penambahan PVA dalam membran kitosan meningkatkan kekuatan mekanik dan termal
2. *Water uptake* membran komposit PVA/kitosan meningkat sebanding dengan kenaikan jumlah grafin oksida
3. *Methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan menurun dengan bertambahnya grafin oksida sampai 1,5% dalam membran

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih kepada tim penelitian membran elektrolit, Laboratorium Kimia Material dan Energi dan Jurusan Kimia FMIPA ITS, serta semua pihak yang ikut membantu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Grove, W. R. (1839). On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine* 3rd series. 14, 127-130.
- [2] Srinivasan, S. (2005). *Fuel cell : Fundamentals to applications*. Springer-Verlag, New York.
- [3] Heo, Y., Im, H., and Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425, 11-22.
- [4] Xue, S., and Yin, G. (2006). Proton exchange membranes based on poly (vinylidene fluoride) and sulfonated poly (ether ether ketone). *Polymer*, 47(14), 5044-5049.
- [5] Ming Yang, J., and Chih Chiu, H. (2012). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended

- membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 419, 65-71.
- [6] Ye, Y. S., Cheng, M. Y., Xie, X. L., Rick, J., Huang, Y. J., Chang, F. C., & Hwang, B. J. (2013). Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 239, 424-432.
- [7] Lin C. W. and Lu Y. S. (2013) Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* 237, 187-194.
- [8] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- [9] Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(15), 2003-2025.
- [10] Wang, Y., Shan, H., Hauge, R. H., Pasquali, M., & Smalley, R. E. (2007). A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(6), 1249-1252.
- [11] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- [12] Paneri, A., Heo, Y., Ehlert, G., Cottrill, A., Sodano, H., Pintauro, P., & Moghaddam, S. (2014). Proton selective ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 467, 217-225.
- [13] Maiti, J., Kakati, N., Lee, S. H., Jee, S. H., & Yoon, Y. S. (2011). PVA nano composite membrane for DMFC application. *Solid State Ionics*, 201(1), 21-26.
- [14] Danwanichakul, P., & Sirikhajornnam, P. (2012). An investigation of chitosan-grafted-poly (vinyl alcohol) as an electrolyte membrane. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [15] Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2005). Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *Journal of Polymer*, 41, 1859-1866.
- [16] Yang, J. M., Su, W. Y., Leu, T. L., and Yang, M. C. (2004) "Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 236, no. 1-2, pp. 39-51
- [17] Svang-Ariyaskul, A., Huang, R. Y. M., Douglas, P. L., Pal, R., Feng, X., Chen, P., & Liu, L. (2006). Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280(1), 815-823.
- [18] Wu, H., Zheng, B., Zheng, X., Wang, J., Yuan, W., Jiang, Z. (2007). Surface modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173, 842-852.