

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

Gladis Aros Safitri dan Eko Santoso
Jurusan 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 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 grafin 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 tarik, uji *water uptake* dan *methanol uptake*, serta pengukuran konduktivitas proton. Pada uji tarik, 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; grafin oksida; kitosan; membran komposit; PVA; trisodium sitrat; dan waktu hidrasi

I. PENDAHULUAN

Saat ini perkembangan energi alternatif yang bersih menjadi prioritas utama di dunia. Sel bahan bakar (*fuel cell*) merupakan contoh dari perkembangan tersebut. 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 pada umumnya 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 dikenal memiliki konduktivitas proton yang tinggi yaitu sebesar $0,01-0,08 \text{ S.cm}^{-1}$. Disisi lain Nafion memiliki kelemahan seperti adanya *cross-over* metanol, harganya yang mahal, dan aplikasinya yang terbatas pada sistem elektrokimia [1].

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) [2].

PVA dikenal dengan harga yang murah dan memiliki pengaruh material yang baik terhadap lingkungan. Selain itu, PVA dikenal mampu menyempurnakan konduktivitas proton dan *cross-over* dari methanol [2]. Konduktivitas proton dari elektrolit polimer padat umumnya dapat ditingkatkan dengan melakukan pencegahan kristalisasi dari rantai polimer [3]. 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 [4].

Kitosan merupakan material yang memiliki toksisitas rendah dan paling banyak ditemukan di alam alam [5]. 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 [6]. Disisi lain, kitosan memiliki kekurangan yaitu bersifat hidrofilik dan seringkali mengalami pembengkakan saat digunakan. 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 [7].

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 meningkat dikarenakan epoksi bertindak sebagai tempat berlangsungnya transfer proton [8]. GO dapat disintesis menggunakan metode Hummer [9].

Penelitiannya mengenai membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida sebelumnya telah dilakukan dengan melakukan perbandingan volume PVA/kitosan (5:1) dan variasi massa grafir oksida yang ditambahkan (0%; 0,5%, 1%; 1,5%, dan 2%) [10]. Penelitian tersebut menunjukkan bahwa massa grafir 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% grafir 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 uji *Water Uptake* (WU) dan *Methanol Uptake* (MU). Sedangkan untuk mengetahui kinerja dari membran maka dilakukan uji konduktivitas proton menggunakan EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

II. URAIAN PENELITIAN

A. Karakterisasi Grafir Oksida dengan Instrumen FTIR

Gugus fungsi pada grafir dan grafir oksida diketahui melalui karakterisasi dengan instrumen FTIR. Sebelum dilakukan analisis, sampel terlebih dahulu dicampur dengan KBr lalu dihaluskan dan setelah itu dibentuk menjadi pelet. Analisis FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} untuk mengetahui adanya gugus fungsi -OH, karbonil, karboksilat, dan C=C [11].

B. Sintesis Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafir Oksida

Membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dibuat dengan mendispersikan grafir 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 grafir oksida terdispersi ke dalam air sehingga menghasilkan grafir oksida [8]. 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 [10]. Serbuk PVA kemudian dilarutkan ke dalam air demineralisasi sebanyak 4% m/v dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C [12]. Setelah 15 menit, serbuk kitosan kemudian dilarutkan ke dalam asam asetat sebanyak 2% m/v yang kemudian dilanjutkan dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 70°C [13].

Grafir oksida kemudian ditambahkan ke dalam PVA yang telah terlarut sempurna dalam air demineralisasi, larutan tersebut lalu diaduk kembali selama 15 menit pada suhu 70°C sehingga menjadi larutan campuran PVA/grafin oksida. Setelah itu, ke dalam larutan PVA/grafin oksida ditambahkan larutan kitosan yang dilanjutkan dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* selama 3 jam pada suhu 70°C [10]. Larutan campuran PVA/kitosan/grafin oksida yang sudah homogen dituang ke dalam cetakan membran lalu dibiarkan mengering dan mengelupas (± 17 hari). Setelah membran

mengelupas, membran kemudian 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 [7]. Membran yang telah terikat silang dengan trisodium sitrat kemudian dikarakterisasi menggunakan uji tarik, *water uptake* dan *methanol uptake*, serta konduktivitas proton.

C. 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.

D. Uji Water Uptake dan Methanol Uptake

Membran yang akan di uji *water uptake* dan *metanol uptake* sebelumnya harus dikeringkan terlebih dahulu selama 24 jam pada suhu ruang, kemudian ditimbang dan dicatat massanya (*Mdry*). 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 (*Mwet*). Persentase *water uptake* dan *methanol uptake* dapat dihitung menggunakan persamaan 1.

$$\% \text{WaterUptake/Methanol Uptake} = \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

E. Uji 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 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 cm^{-1}) dapat dihitung menggunakan persamaan 2 sebagai berikut:

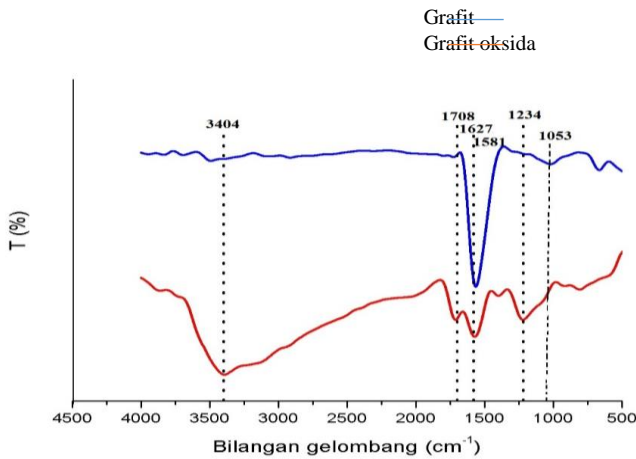
$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (2)$$

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.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Sintesis Grafit Oksida

Spektra FTIR yang didapat dari hasil analisis menunjukkan perbedaan antara grafit dan grafit oksida hasil sintesis. Spektra FTIR tersebut dapat dilihat pada Gambar 1. Untuk spektra FTIR grafit, terlihat puncak di bilangan gelombang 1581 cm⁻¹ yang menandakan adanya vibrasi ulur searah bidang dari hibridisasi C=C sp². 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 C=O dan vibrasi ulur C=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 1. Spektra FTIR Grafit dan Grafit Oksida

B. Hasil Sintesis Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida

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*).

C. 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). 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 1.

Tabel 1. *Break elongation*, *tensile strength*, dan modulus elastisitas dari membran komposit PVA/ kitosan/ grafin oksida

Tipe 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 Tabel 1 tersebut diketahui bahwa membran tipe 2 memiliki sifat mekanik paling baik dikarenakan nilai modulusnya sangat tinggi sedangkan nilai *tensile strength* tidak terlalu berbeda dengan membran tipe 1 dan tipe 3.

D. Uji 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. Persentase nilai *water uptake* dan *methanol uptake* dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 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 [15]. 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 (-NH₂) dan gugus hidroksil (-OH) [16]. Oleh karena itu, penambahan PVA yang bersifat hidrofilik ke dalam membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dapat meningkatkan persentase *water uptake* [16]. 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 2 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%.

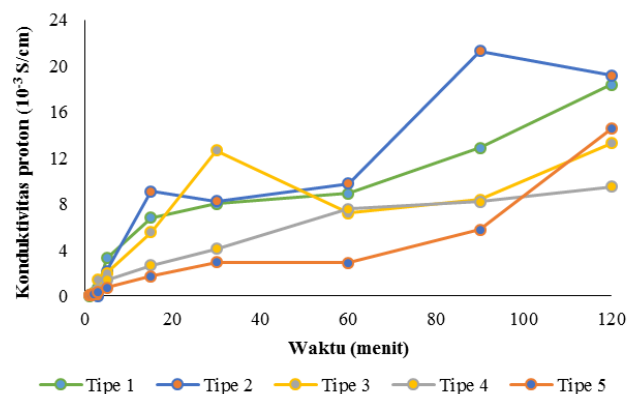
Tabel 2. Persentase nilai *water uptake* dan *methanol uptake* membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida

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

E. Uji Konduktivitas Proton

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 2 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 [17].

Pada Gambar 2 dapat dilihat perbandingan konduktivitas proton dari membran komposit PVA/kitosan/grafin oksida dengan adanya variasi waktu hidrasi. Gambar 2 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 [18].



Gambar 2. 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

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, 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.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Eko Santoso atas bimbingannya selama penelitian ini berlangsung. Bapak dan Ibu dosen Kimia ITS atas semua ilmu dan saran yang telah diberikan. Kedua orang tua dan keluarga serta teman-teman Jurusan Kimia ITS yang selalu memberikan dukungan dan doa.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] 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*.
- [2] 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*.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Vaghari, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Berenja, A., & Anarjan, N. (2013). Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cells. *Sustainable Chemical Processes*.
- [6] 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.
- [7] Czubenko, J., & Pieróg, M. (2010). State of Water in Citrate Crosslinked Chitosan Membrane . *Polymers*, XV.
- [8] 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.
- [9] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- [10] Enggita, A. (2015). Pengaruh Komposisi Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Trisodium Sitrata. *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 4(2), 2337-3520.
- [11] 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.
- [12] Susilowati, S., Triyono, Nawangsih, E., & Widiyati, S. (2013). Pengaruh Zat Aditif THFA Terhadap Porositas dan Luas Muka Kernel U3O8 Hasil Gelasi Esternal. Yogyakarta: BATAN.
- [13] Kaban, J. (2009). *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Medan: Universitas Sumatra Utara.
- [14] El-Hefian, E., NASEF, M., & Yahaya, A. (2010). The Preparation and Characterization of Chitosan / Poly (Vinyl Alcohol) Blended Films . *Chemistry*, 7(4), 1212-1219.
- [15] 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*.
- [16] 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.
- [17] Salgado, J. (2007). Study of Basic Biopolymer as Proton Membrane for Fuel Cell Systems. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3766-3788.
- [18] Danwanichakul, P., & Sirikhajornnam, P. (2013). An Investigation of Chitosan-Grafted-Poly(vinylalcohol) as an Electrolyte Membrane. *Journal of Chemistry*, 1-9.