

# KARAKTERISTIK MATERIAL HIBRIDA KITOSAN-GEOPOLIMER DAN POTENSINYA DALAM APLIKASI MEMBRAN POLIMER ELEKTROLIT

Ella Kusumastuti<sup>1</sup>, Endang Susilaningsih<sup>1</sup>, Martin Sulistyani<sup>1</sup>,  
Muchammad Mu`Tazam<sup>1</sup>, Annisa Maulidina Fadzillah<sup>1</sup>,  
dan Lukman Atmaja<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang

<sup>2</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data (Scientics),  
Institut Teknologi Sepuluh November  
email: ella.kusuma@mail.unnes.ac.id

## Abstrak

Membran elektrolit yang saat ini dikembangkan masih terbatas pada material yang bersifat toksik dan mahal. Kitosan sebagai polimer organik alami memungkinkan dilakukannya modifikasi untuk menghasilkan sifat fisik dan kimia yang diinginkan, salah satunya sifat elektrolit. Geopolimer merupakan polimer anorganik dengan sifat kuat dan memiliki rantai Si-O-Al sehingga diharapkan meningkatkan sifat konduktivitasnya sekaligus memperkuat sifat penahanan air. Oleh karena itu diperlukan penyelidikan terhadap karakteristiknya apabila kedua material digabungkan. Geopolimer disintesis dari abu layang melalui reaksi aktivasi alkali dan kondensasi. Membran kitosan-geopolimer disintesis dengan metode inversi fasa dengan jumlah geopolimer divariasi sebesar 0, 2, 3, 4, 5 dan 6% (b/b) dari berat kitosan. Hasil penyelidikan menunjukkan bahwa sifat konduktivitas proton, *water uptake*, *methanol uptake*, derajat swelling air dan derajat swelling metanol meningkat dengan penambahan geopolimer. Berdasarkan perhitungan selektivitas bahan, membran dengan 2% geopolimer menunjukkan sifat terbaik dengan harga konduktivitas proton, *water uptake*, *methanol uptake*, derajat swelling air dan derajat swelling metanol berturut-turut  $9,583 \times 10^{-5}$  S/cm; 34,98%; 29,76%; 14,58%; dan 3,89%. Analisis FT-IR dan SEM menunjukkan telah terbentuk material hibrida penggabungan antara kitosan dan geopolimer.

Kata kunci: abu layang, geopolimer, kitosan, membran

## A. PENDAHULUAN

Penggunaan *fuel cell* diharapkan dapat menekan ketergantungan masyarakat terhadap bahan bakar minyak dan mengurangi emisi gas rumah kaca (Fadzallah, dkk., 2014). PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) dan DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) merupakan dua jenis *fuel cell* yang paling banyak dikembangkan. Sebagai komponen penting dalam dalam PEMFC dan DMFC adalah membran elektrolit yang memisahkan reaktan dan menjadi sarana transportasi ion hidrogen yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda sehingga reaksi pada katoda menghasilkan energi listrik (Kim, Jo and Nam, 2015). Membran ini disebut *Proton Exchange Membrane* (PEM).

Dari sekian banyak membran yang diteliti, Nafion memberikan kinerja maksimum dengan konduktivitas 0,041 S/cm pada 25°C. Membran Nafion mempunyai kelemahan, yakni tidak ramah lingkungan karena kandungan unsur *fluorine* (F), temperatur kerja yang terbatas hingga 80°C dan mahal (600-1200 USD/m<sup>2</sup>). Permasalahan lain yaitu adanya permeasi metanol (*methanol crossover*) yang sulit dihindari. Permeabilitas metanol Nafion mencapai  $19,8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \times 10^{-7}$  (25°C, 1M metanol) (Giorgi and Leccese, 2013). *Methanol crossover* ialah proses difusi molekular metanol dari anode menuju katode melalui membran sehingga membuang bahan bakar dan menyebabkan katoda tergenang yang berakibat laju reaksi di katoda menjadi lebih lambat dan menurunkan kinerja sel voltase secara keseluruhan (Prapainainar, dkk., 2016).

Salah satu polimer yang berpotensi menggantikan Nafion adalah kitosan. Kitosan mempunyai gugus amina bebas yang dapat terprotonasi, sehingga dapat dikategorikan sebagai polikation alami. Selain gugus amina bebas, kitosan juga memiliki gugus hidroksi. Kedua gugus ini memungkinkan dilakukannya modifikasi pada kitosan untuk menghasilkan sifat fisik dan kimia yang diinginkan (Vaghari, dkk., 2013). Menurut (Purwanto, dkk., 2016) diketahui juga bahwa *metanol crossover* pada kitosan lebih rendah daripada Nafion.

Material hibrida organik-anorganik mewakili pendekatan yang berguna untuk modifikasi polimer elektrolit membran (Atmaja, dkk., 2019). Salah satu modifikasi yang dapat dilakukan adalah menambahkan geopolimer ke dalam membran kitosan (Swaghatha and Cindrella, 2019). Geopolimer merupakan polimer anorganik dengan rantai Si-O-Al-O yang disintesis dari material *pozzolan* yang kaya akan silika dan alumina dengan larutan pengaktif berupa larutan basa kuat (natrium atau kalium hidroksida) dan bahan pengikat Na atau K silikat (Davidovits, 2018). Berdasarkan struktur rantainya, geopolimer sangat potensial untuk dikembangkan sebagai material penukar ion (Luukkonen, dkk., 2019).

Permasalahan utama adalah bagaimana interaksi yang terjadi antara *filler* hidrofobik geopolimer abu layang batubara dengan matriks hidrofilik kitosan pada sintesis membran komposit yang terbentuk, serta bagaimana karakteristik dan performa membran ke depannya dalam aplikasi sel bahan bakar. Untuk menjawab permasalahan tersebut maka perlu dilakukan penyelidikan terhadap pengaruh penggunaan geopolimer sebagai filler pada membran kitosan terhadap karakteristik membran yang dihasilkan. Untuk meningkatkan interaksi antara kitosan dengan geopolimer digunakan suatu agen pengkopling berupa senyawa Silan atau (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) yang jumlahnya dibuat tetap. Penggabungan dua material tersebut diharapkan akan memberikan efek positif, yakni meningkatkan konduktivitas proton, menurunkan sifat penyerapan terhadap air dan methanol sehingga mampu mencegah *methanol crossover* yang dapat menyebabkan kebocoran bahan bakar.

## **B. MATERIAL HIBRIDA ORGANIK-ANORGANIK**

Material hibrida mempunyai suatu pengertian yang sangat luas dan kompleks. Secara umum definisinya adalah gabungan dua atau lebih material yang berbeda sifat untuk mendapatkan suatu material baru. Bahan material hibrida atau komposit mempunyai komposisi dan

ciri-ciri yang berbeda dari sifat dan ciri konstituen asalnya. Dengan kata lain, bahan hibrida/ komposit adalah bahan yang heterogen yang terdiri dari fasa tersebar dan fasa yang berterusan. Fasa tersebar selalu terdiri dari serat atau bahan pengukuh atau dapat juga berupa *filler* atau zat pengisi, sedangkan fasa berterusan terdiri dari matriks.

Membran yang terbuat hanya dari kitosan saja memiliki kekurangan seperti hilangnya kekuatan mekanik membran pada keadaan basah (Vaghari, dkk., 2013), sehingga harus “dihybridkan/ dikompositkan” dengan bahan lain. Preparasi campuran matriks membran terdiri dari polimer organik dan bahan pengisi anorganik yang dapat meningkatkan performa membran misalnya, zeolit yang telah ditambahkan ke dalam membran polimer untuk meningkatkan performa membran (Wang, dkk., 2010), (Atmaj, dkk., 2019), partikel berbasis silika (Purwanto, dkk., 2016) telah digunakan untuk mengurangi pembengkakan yang berlebihan sehingga meningkatkan konduktivitas proton, dan mengontrol kadar air dalam PEM untuk sel bahan bakar (Kusumastuti, dkk., 2016), dan mineral hasil pembakaran berupa abu layang yang cukup dapat meningkatkan kinerja PEM berhubungan dengan stabilitas mekanik, konduktivitas proton dan mengurangi permeabilitas metanol (Kusumastuti, dkk., 2017).

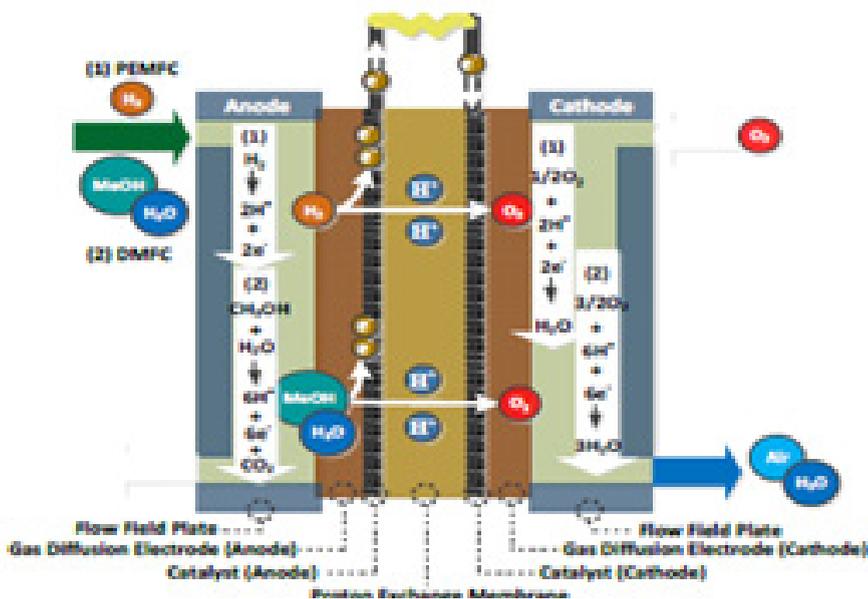
### C. MEMBRAN UNTUK *DIRECT METHANOL FUEL CELL* (DMFC)

Membran merupakan salah satu komponen yang sangat penting yang digunakan pada *fuel cell*. Gambar 1 adalah skematik DMFC dengan membran polimer elektrolit (PEM) di tengahnya. Komponen membran ini berfungsi untuk memisahkan reaktan dan sebagai sarana transportasi ion hidrogen ( $H^+$ ) yang dihasilkan oleh reaksi anoda menuju katoda. Karakteristik membran elektrolit untuk aplikasi DMFC adalah konduktivitas ionik yang besar, menghindari adanya permeabilitas metanol, kestabilan kimia dan mekanik (Atmaja, dkk., 2019).

Saat ini membran yang banyak digunakan untuk aplikasi PEMFC/DMFC adalah membran yang terbuat dari fluoro polimer dengan

menambahkan rantai cabang yang mengandung gugus sulfonat, membran ini dikenal dengan nama Nafion. Kemampuan Nafion untuk penghantar proton sudah cukup efisien dengan konduktivitas sekitar 0,082 S/cm. Adapun permasalahan utama dari sistem DMFC ini adalah adanya permeabilitas metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang sulit dihindari. *Methanol crossover* tidak hanya menyebabkan sebagian kecil bahan bakar (metanol) yang digunakan hilang tetapi juga menyebabkan katoda tergenang yang berakibat laju reaksi di katoda menjadi lebih lambat yang berarti menurunkan kerja voltase sel secara keseluruhan (Giorgi and Leccese, 2013).

Membran berbahan dasar kitosan dengan mudah dibentuk dan memiliki hidrofilitas tinggi, sifat kimia dan stabilitas termalnya baik. Kitosan sebagai biopolimer alam yang melimpah sehingga menarik perhatian sebagai material untuk *alkaline polymer electrolyte fuel cell*, *direct methanol fuel cell* dan *biofuel cell* (Vaghari, dkk., 2013).



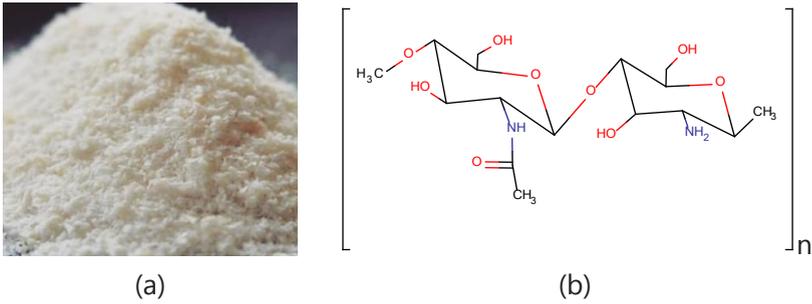
Gambar 3.1. Skematik Sistem DMFC dengan PEM (Ye, Rick dan Hwang, 2012)

## D. KITOSAN SEBAGAI POLIMER ORGANIK FUNGSIONAL

Kitosan merupakan senyawa polimer dari 2-amino-2-dioksi- $\beta$ -D-Glukosa yang dapat dihasilkan dari kitin yang dihilangkan gugus asetilnya dengan menggunakan basa pekat. Secara umum, kitin dengan derajat deasetilasi di atas 70% disebut sebagai kitosan. Saat ini kitosan mempunyai banyak sekali kegunaan, antara lain dalam bidang kesehatan, pengolahan air, membran, hidrogel, antioksidan, dan pengemas makanan (Ma and Sahai, 2013).

Kitosan tidak larut dalam air tapi larut dalam pelarut asam dengan pH di bawah 6,0. Pelarut yang umum digunakan untuk melarutkan kitosan adalah asam asetat 1%, dengan pH sekitar 4,0. Pada pH di atas 7,0 stabilitas kelarutan kitosan sangat terbatas. Pada pH tinggi, cenderung terjadi pengendapan dan larutan kitosan membentuk kompleks polielektrolit dengan hidrokoloid anionik menghasilkan gel. Karena adanya gugus amino, kitosan merupakan polielektrolit kationik (pKa 6,5), hal yang sangat jarang terjadi secara alami. Kitosan mengandung gugus  $-\text{NH}_2$  bebas, gugus ini menghasilkan muatan positif ketika kitosan dilarutkan dalam media asam (Tiwary and Rana, 2010).

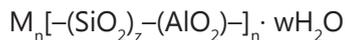
Kitosan komersil berbentuk serbuk tampak pada Gambar 2.(a), sedangkan struktur kimianya tampak pada Gambar 2.(b). Kitosan memiliki gugus hidroksil dan amin yang dapat memberi jembatan hidrogen secara intermolekuler atau intramolekuler. Dengan demikian terbentuk jaringan hidrogen yang kuat, membuat kitosan tidak larut dalam air. Gugus fungsi dari kitosan (gugus hidroksil primer pada C-6, gugus hidroksil sekunder pada C-3 dan gugus amino pada posisi C-2) membuatnya mudah dimodifikasi secara kimia.



**Gambar 3.2.** (a) Serbuk Kitosan Komersil (Sumber: <https://shopee.co.id/Chitosan-Kitosan-Industrial-Grade-High-Quality-Murah-Hemat-bahan-handsanitizer-i.9282930.61417708>); (b) Struktur Kimia Kitosan (Al-Sagheer and Muslim, 2010).

## E. GEOPOLIMER SEBAGAI POLIMER ANORGANIK ALUMINOSILIKAT

Geopolimer merupakan suatu istilah yang digunakan untuk menggambarkan hasil reaksi polimerisasi material aluminosilikat dengan larutan alkali (pengaktif) berupa natrium atau kalium hidroksida (Davidovits, 2018). Pasta geopolimer yang dicetak tampak pada Gambar 3. Untuk menggambarkan struktur geopolimer seperti tampak pada Gambar 4, digunakan istilah *poli(sialat)*. Monomer *sialat* menunjukkan  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  tetrahedra yang bergabung dengan oksigen sebagai jembatan. Formula empiris *poli(sialat)* adalah sebagai berikut :



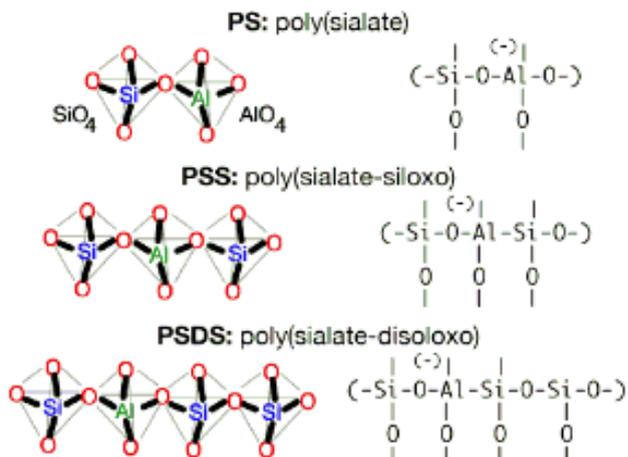
Dengan harga  $z$  antara 1–3,  $\text{M}$  adalah kation monovalen seperti  $\text{Na}^+$  atau  $\text{K}^+$ , dan  $n$  adalah derajat polimerisasi. Untuk  $z = 1, 2$  atau 3 Davidovits memberikan nama berturut-turut *poli(sialat)* ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ ), *poli(sialat-siloxo)* ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) dan *poli(sialat-disiloxo)* ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ). Istilah *siloxo* mewakili  $\text{SiO}_4$  tetrahedra yang ditambahkan pada rantai untuk meningkatkan kandungan silikon (Gambar 2). Karena  $\text{Al}^{3+}$  berada dalam koordinasi empat, maka harus

ada kation yang hadir untuk menyeimbangkan muatan negatif. Kation tersebut dapat berupa logam alkali atau alkali tanah seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , dan  $\text{Mg}^{2+}$  (Davidovits, 2018).



**Gambar 3.3.** Pasta Geopolimer yang dicetak menjadi *Binder* Geopolimer  
(Sumber: [http://umich.edu/~acemrl/NewFiles/EGC\\_motivation.html](http://umich.edu/~acemrl/NewFiles/EGC_motivation.html))

Pada awal perkembangannya, geopolimer disintesis dari material-material seperti kaolinit, lempung, metakaolinit dan mineral-mineral aluminosilikat murni sebagai *prekursor* (Duxson, dkk., 2007). Prekursor geopolimer kemudian lebih dikembangkan lagi dengan memanfaatkan limbah abu layang dan abu vulkanik (Kusumastuti, 2013). Material-material yang terkalsinasi bersifat amorf menunjukkan reaktivitas yang lebih tinggi selama geopolimerisasi dibandingkan dengan material yang tidak terkalsinasi. Sebagai adsorben, geopolimer dengan rasio molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang rendah akan cenderung memiliki struktur 3D daripada 2D dan struktur tersebut memiliki lebih banyak sisi negatif (Luukkonen, dkk., 2019) sehingga akan memiliki kemampuan tukar kation dan adsorpsi lebih besar.



Gambar 3. 4. Jenis-jenis Poli (sialat) Geopolimer (Davidovits dan Quentin, 1991)

## F. METODE SINTESIS MATERIAL HIBRIDA KITOSAN-GEOPOLIMER

### Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam sintesis geopolimer adalah bahan dengan kandungan aluminosilikat dan bersifat pozzolan. Pada penelitian ini digunakan abu layang pembakaran batubara PLTU Karangandri Cilacap sebagai bahan utama dalam sintesis geopolimer. Bahan lain antara lain NaOH teknis 96,7%, Natrium Silikat teknis dengan kadar  $\text{SiO}_2$  37,2% dan akuades. Bahan yang digunakan sebagai agen pengkopling geopolimer adalah 3-glikidoksipropil trimetoksi silan ( $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si} \geq 98\%$ ,  $\rho = 1,07$  kg/L Sigma-Aldrich) dan Dimetil Formamida ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  99,8%,  $\rho = 0,94$  kg/L Merck) sebagai pelarutnya. Pengkoplingan bertujuan untuk pembentukan gugus-gugus silanol pada rantai geopolimer agar interaksinya dengan matriks menjadi optimum. Dalam sintesis membran, sebagai bahan utama adalah Kitosan (derajat deasetilasi  $> 80\%$ ) yang dilarutkan dalam Asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  100%,  $\rho = 1,05$  kg/L Merck). Bahan yang digunakan untuk karakterisasi pada uji penyerapan methanol adalah Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$  99,9%,  $\rho = 0,79$  kg/L Merck).

Alat yang digunakan untuk sintesis geopolimer meliputi neraca analitik, ayakan 100 *mesh*, gelas *beaker*, spatula, *mixer*, oven, grinder, dan alat-alat plastik. Sedangkan alat yang digunakan untuk pengkoptingan dan sintesis membran antara lain seperangkat alat gelas (*beaker glass*, gelas ukur, pipet tetes, pipet volume, labu takar, pengaduk) (Pirex), cetakan akrilik 20 x 20 x 2 cm, *magnetic stirrer* (Vision dan Lab Tech), oven (Memmert), *furnace* (Barnsted Thermolyne 1400), neraca analitik (Denver Instrument), jangka sorong digital (Krisbow), piknometer, LCR-Meter (Sanwa LCR 700), FTIR (*Fourier Transform Infrared*) IR PRESTIGE-21 Shimadzu, dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) FEI INSPECT S50.

### Tahap Sintesis Geopolimer

Sintesis geopolimer berpori dilakukan dengan membuat pasta dari campuran abu layang yang telah di preparasi dengan larutan alkali *activator* ( $H_2O$ , NaOH, dan Natrium Silikat). Campuran diaduk dengan menggunakan tangan  $\pm$  selama 2 menit selanjutnya menggunakan *mixer* selama 5 menit hingga homogen. Pasta geopolimer dicetak dalam cetakan silinder hingga memadat. Geopolimer yang telah mengalami pengerasan selanjutnya dilepaskan dari cetakan silinder dan dioven pada suhu  $60^\circ C$  dalam oven selama 24 jam untuk membantu reaksi geopolimerisasi dalam matriks geopolimer. Setelah proses geopolimerisasi (7 hari), geopolimer berbentuk tabung selanjutnya dihancurkan dengan *grinder* untuk mendapatkan bentuk serbuk dengan cara memecahkan menjadi bongkahan dan dihaluskan dengan ukuran serbuk akhir sebesar 100 *mesh* dengan pengayakan. Tabel 1 adalah variasi komposisi bahan yang diadopsi dari penelitian (Kusumastuti dan Widiarti, 2015).

Tabel 3.1. Variasi Komposisi Bahan

No.	Abu layang (gram)	NaOH (gram)	H <sub>2</sub> O (gram)	Na Silikat (gram)	Rasio Mol SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.	33	4	8	10	5,429

## Tahap Pengkoplingan Geopolimer dengan GPTMS

Pengkopling geopolimer dengan silan dilakukan berdasarkan metode yang dikembangkan oleh (Atmaja, dkk., 2019). Sebanyak 0,015 gram geopolimer dan 0,0075 gram 3-glikidoksi propil trimetoksi silan (GPTMS) (perbandingan geopolimer : silane = 1:0,5 (b/b)) dilarutkan dalam 0,3 mL Dimetil Formamida (DMF) pada suhu kamar, lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 6 jam. Selanjutnya larutan yang telah homogen dimasukkan ke dalam gelas kimia dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Setelah itu, dipanaskan kembali pada suhu 100°C selama 1 jam dan pada suhu 120°C selama 2 jam. Pengeringan dilakukan pada suhu 155°C selama 8 jam. Padatan yang diperoleh direndam dengan larutan HCl 1 M pada suhu 80°C selama 24 jam hingga terjadi hidrolisis dan kondensasi pada larutan tersebut. Padatan yang dihasilkan digerus dan diayak dengan ayakan 230 mesh. Serbuk akhir yang dihasilkan merupakan *filler* geopolimer yang telah dimodifikasi dengan agen pengkopling silan.

## Tahap Sintesis Membran Kitosan-Geopolimer/Silan

Sintesis membran kitosan-geopolimer termodifikasi silan dilakukan berdasarkan metode yang dikembangkan oleh (Pandis, dkk., 2014) dan (Kusumastuti dan Widiarti, 2015). Komposisi bahan pembuat membran ditunjukkan pada Tabel 2. Sebanyak 1,0 gram serbuk kering kitosan dilarutkan dalam 50 mL larutan asam asetat 2% dalam gelas beaker dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Pada gelas beaker yang lain, sejumlah geopolimer yang telah diberi penambahan agen pengkopling 3-glikidoksi propil trimetoksi silan (GPTMS) dengan perbandingan massa Kitosan : Geopolimer = 1:0 ; 1:0,02 ; 1:0,03; 1:0,04; 1:0,05; dan 1:0,06 (b/b) atau dapat juga ditulis penambahan geopolimer sebanyak 0, 2, 3, 4, 5, dan 6%. Sejumlah geopolimer tersebut dilarutkan dalam 50 mL larutan asam asetat 2% dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 7 jam pada suhu 60°C. Selanjutnya kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk dengan

*magnetic stirrer* pada suhu 60°C selama 4 jam. Larutan yang telah homogen disebut juga sebagai larutan *dope*, selanjutnya dituang pada cetakan akrilik ukuran 20x20x2 cm dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C selama 21 jam.

Tabel 3.2. Variasi Komposisi Membran Kitosan-Geopolimer/GPTMS (Variasi Kitosan: Geopolimer)

No	Penambahan geopolimer (%)	Geopolimer (gram)	Kitosan (gram)	CH <sub>3</sub> COOH (mL)
1.	0	0,00	1	100
2.	2	0,02	1	100
3.	3	0,03	1	100
4.	4	0,04	1	100
5.	5	0,05	1	100
6.	6	0,06	1	100

## G. KARAKTERISASI MEMBRAN HIBRIDA KITOSAN-GEOPOLIMER

### Hasil Penyelidikan Konduktivitas Proton Menggunakan LCR-Meter

Konduktivitas proton ditentukan menggunakan LCR-meter (*impedance, capacitance, resistance*) yakni suatu alat yang digunakan untuk mengukur sifat bahan yang meliputi induktansi, kapasitansi dan konduktansi terhadap fungsi frekuensi. Frekuensi yang digunakan pada penelitian ini adalah 1 kHz pada suhu kamar (24°C) dan kelembapan udara 54%. Pengukuran konduktivitas dilakukan pada kondisi terhidrasi. Membran terlebih dahulu diukur ketebalannya menggunakan jangka sorong digital dan dipotong menjadi ukuran 6x1 cm<sup>2</sup>. Membran dijepit diantara 2 elektrode karbon yang kemudian dihubungkan dengan kutub positif dan kutub negatif pada alat LCR-meter sehingga terukur nilai konduktansi membrannya. Nilai konduktivitas proton dapat dihitung melalui persamaan berikut:

$$\sigma = G \times \frac{l}{A}$$

Keterangan :

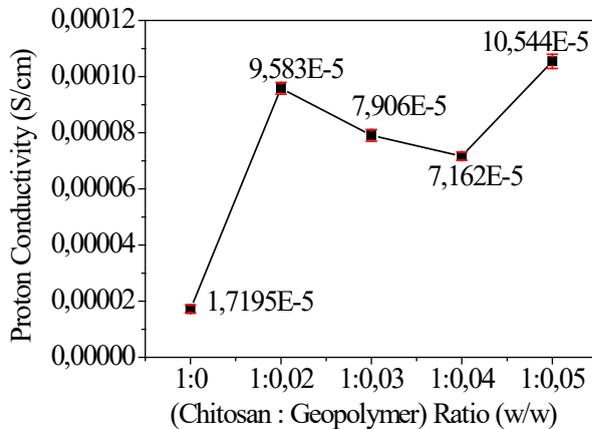
$\sigma$  = konduktivitas proton (S/cm atau W<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

$l$  = jarak antar elektroda (cm)

$G$  = konduktansi (S)

$A$  = luas penampang bahan (cm<sup>2</sup>)

Hasil uji konduktivitas membran yang disintesis ditampilkan pada Gambar 3.5.



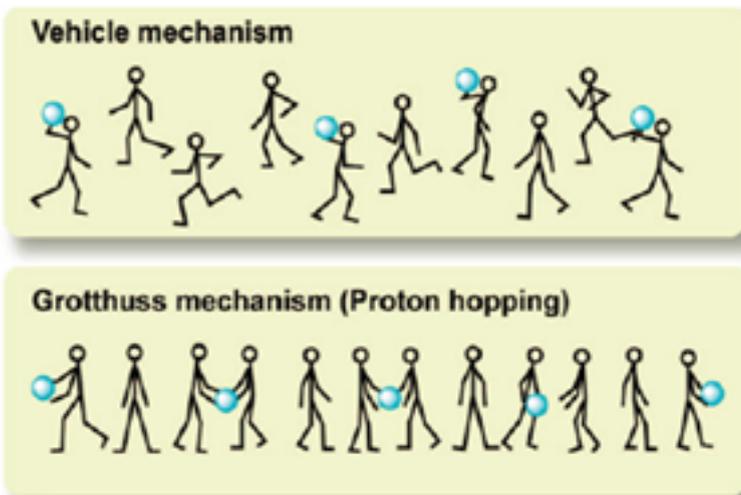
Gambar 3.5. Konduktivitas Membran pada variasi Kitosan : Geopolimer (b/b)

Pengukuran konduktivitas membran dilakukan untuk menguji kontribusi berbagai gugus dalam membran dalam menghantarkan arus listrik. Semakin besar nilai konduktivitas membran, semakin baik membran tersebut digunakan dalam sistem sel bahan bakar. Pada Gambar 3.5 tampak bahwa penambahan geopolimer sebesar 2% atau 0,02 gram menaikkan harga konduktivitas membran. Geopolimer sebagai *filler* pada kitosan berpengaruh positif karena menaikkan harga konduktivitasnya. Hal ini dapat dijelaskan bahwa penambahan geopolimer dengan agen pengkopliling silan memperbesar jaring-jaring ikatan hidrogen antara gugus -OH pada kitosan dengan gugus-gugus mengandung oksida yang bersifat hidrofilik pada geopolimer yang mana ion-ion hidronium sebagai pembawa proton (Purwanto, dkk., 2016).

Performa membran tergantung pada jumlah gugus ionik dan kecepatan hidrasinya. Ada dua tipe konduksi proton dalam PEM yaitu mekanisme tipe *vehicle* dan tipe Grotthuss (*hopping*). Gambar 6 merupakan ilustrasi transport proton melalui mekanisme *vehcile* dan mekanisme Grotthuss. Dalam mekanisme *vehicle*, proton berpindah

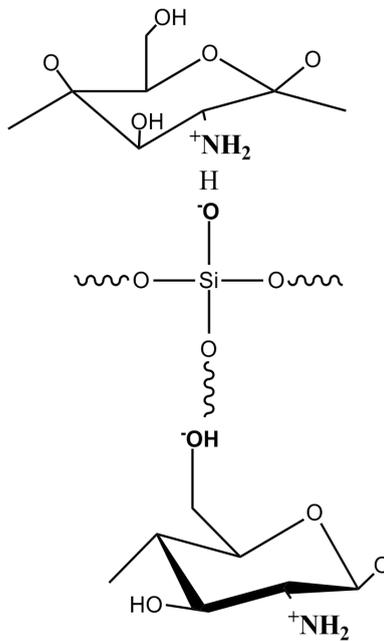
karena bantuan pembawa seperti air ( $H_3O^+$  dan  $H_5O_2^+$ ) dan pelarut. Secara keseluruhan konduktivitas proton ditentukan oleh koefisien difusi *vehicle*. Sedangkan pada mekanisme Grotthuss, konduksi proton terjadi melalui ikatan hidrogen (*proton hopping*). Perpindahan proton melalui pelarut tidak dibutuhkan, namun reorganisasi lingkungan proton yang terdiri dari reorientasi satu ikatan hidrogen atau lebih dibutuhkan untuk pembentukan jalur yang tidak terputus untuk perpindahan proton.

Pada ikat silang polimer, konduksi proton melalui ikatan hidrogen (*proton hopping*) dapat pula terjadi melalui pasangan gugus asam basa ( $-COO^- \dots \dots +H_3N-$ ) dimana *filler* berfungsi sebagai penghubung antara pasangan gugus-gugus asam basa yang berdekatan seperti tampak pada Gambar 7. Namun demikian, semakin besar jumlah *filler* yang ditambahkan dapat menurunkan sifat konduktivitas proton seperti yang terjadi pada penambahan geopolimer 3% dan 4% disebabkan karena *filler* yang diberikan justru menambah jalur penghubung yang berliku-liku sehingga penghantaran proton menjadi terhambat (Swagatha dan Cindrella, 2019).



Gambar 3.6. Ilustrasi Transport Proton Mekanisme *Vehicle* dan Mekanisme Grotthuss (Ueki and Watanabe, 2008)

Pada kondisi membran kitosan dengan penambahan geopolymer 5% tampak adanya kenaikan sifat konduktivitas membran. Hal ini mungkin saja terjadi akibat terlalu banyak filler yang ditambahkan semakin mengganggu homogenitas membran kitosan sehingga justru akan menciptakan pori yang menyebabkan terjadinya konduksi proton secara *vehicle* yakni melalui media air yang masuk pada pori-pori membran. Oksida logam silika ( $\text{SiO}_2$ ) yang terkandung dalam geopolimer juga merupakan senyawa yang memiliki afinitas yang kuat terhadap molekul air, bersifat higroskopik, dan mempunyai luas permukaan yang besar. Sifat ini yang membuat membran mudah mengadsorpsi air sehingga konduksi proton dapat terjadi melalui media air yang diserapnya.



**Gambar 3.7.** Model Interaksi Antara Kitosan dengan *Filler* Berbasis Silika (geopolimer) dalam Membran Komposit (Swagaththa dan Cindrella, 2019)

Gambar 3.5 menunjukkan harga konduktivitas membran berkisar  $1,7 \times 10^{-5}$  sampai  $10,5 \times 10^{-5}$  S/cm. Secara umum seluruh nilai konduktivitas ini memenuhi kriteria konduktivitas untuk PEM. Nilai ini masih

tergolong rendah jika dibandingkan dengan Nafion yang saat ini sudah dikembangkan. Rentang nilai konduktivitas ionik membran untuk aplikasi DMFC terbagi menjadi dua, yaitu  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  S/cm yang merupakan nilai konduktivitas ionik besar, sedangkan untuk nilai konduktivitas ionik sebesar  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  S/cm termasuk nilai konduktivitas ionik kecil (Suka, Simanjuntak dan Dewi, 2010).

### Hasil Penyelidikan Sifat Penyerapan Air (*Water Uptake*) dan Pengembangan terhadap Air (*Water Swelling Degree*)

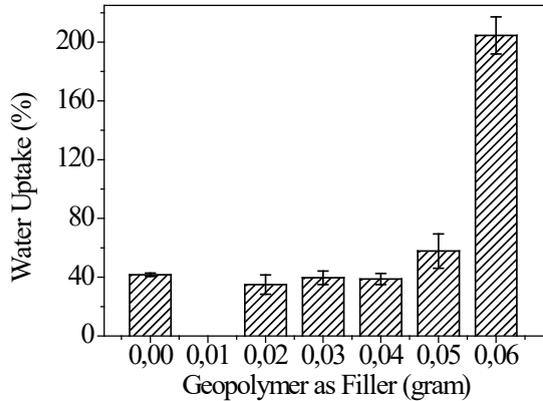
Uji ini dilakukan untuk mengetahui kapasitas penyerapan air pada membran yang dihasilkan. Kandungan air di dalam membran merupakan salah satu bagian yang sangat penting dalam karakterisasi membran elektrolit untuk aplikasi polimer elektrolit karena berhubungan dengan kemampuan konduktivitasnya. Selain itu kapasitas penyerapan air juga dapat menentukan sifat fisik membran apakah tahan air atau tidak.

Uji *swelling* air atau *water uptake* dilakukan pada semua sampel variasi membran. Membran hasil sintesis dipotong dengan ukuran luas (A) 2 x 2 cm, masing-masing 3 kali pengulangan pada lokasi yang acak. Membran dikeringkan dahulu dalam oven pada temperatur 105°C selama 5 jam kemudian ditimbang berat keringnya (D). Selanjutnya membran direndam dalam air selama 24 jam, kemudian air dihilangkan (diseka dengan *tissue*) selanjutnya ditimbang dan diperoleh berat basahnya (W) (Permana, dkk., 2015).

$$\text{Water uptake} = \frac{W - D}{D} \times 100 \%$$

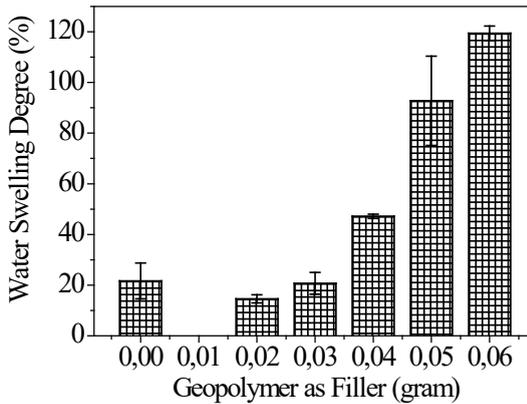
Derajat swelling air (*water swelling degree*) dapat ditentukan dengan membandingkan dimensi luas (A) dan ketebalan (t) membran sebelum dan sesudah menyerap air.

$$\text{Derajat swelling air} = \frac{(A \times t)_{\text{basah}} - (A \times t)_{\text{kering}}}{(A - t)_{\text{kering}}} \times 100\%$$



Gambar 3.8. Hasil Penyelidikan *Water Uptake* Membran Kitosan-Geopolimer

Hasil analisis water uptake dan derajat swelling air ditunjukkan pada Gambar 3.8 dan Gambar 3.9 yang menunjukkan bahwa semakin banyak geopolimer yang ditambahkan pada kitosan maka semakin besar water uptake dan derajat swelling air yang dicapai. Membran kitosan dengan penambahan sedikit geopolimer (pada variasi 0,02 gram geopolimer atau 2% (b/b)) menunjukkan sedikit penurunan water uptake dan derajat swelling air yang tidak signifikan. Penurunan sifat penyerapan air ini mungkin disebabkan karena adanya agregasi filler anorganik pada matriks kitosan yang menghambat penyerapan molekul air yang berlebihan dengan menekan mobilitas rantai polimer. Akibatnya ikatan hidrogen antar situs ionik melemah dan menghasilkan penyerapan air yang minimal (Swagatha dan Cindrella, 2019).



Gambar 3.9. Hasil Penyelidikan Derajat Swelling Air Membran Kitosan-Geopolimer

Pada penambahan berikutnya *filler* geopolimer menaikkan harga kedua sifat penyerapan air hingga pada penambahan 6% terjadi kenaikan secara signifikan mencapai lebih dari 100%. Menurut (Swaghatha dan Cindrella, 2019), tingginya kapasitas penyerapan atau retensi air diperlukan oleh membran elektrolit untuk menghantarkan proton secara efisien melalui situs pertukaran ion atau melalui pembawa proton. Namun stabilitas fisik polimer akan sangat berkurang ketika molekul air yang berlebihan terjebak di dalamnya. Hal ini sangat memungkinkan terjadi peningkatan sifat permeasi methanol sebagai bahan bakar atau terjadi pembengkakan membran yang besar pada akhirnya menyebabkan kerusakan/ kegagalan membran. Selain itu, oksida logam silika ( $\text{SiO}_2$ ) sendiri yang terkandung dalam geopolimer merupakan senyawa yang memiliki afinitas yang kuat terhadap molekul air dan bersifat lebih hidrofilik, bersifat tukar ion higroskopik, dan mempunyai luas permukaan yang besar. Kehadiran  $\text{SiO}_2$  yang bersifat amorf dalam matriks kitosan akan menyediakan lingkungan yang bersifat kondusif untuk transpor ionik (Handayani dan Dewi, 2011).

Semakin tinggi persentase water uptake dan derajat *swelling* air maka kandungan air terabsorpsi dalam membran semakin besar. Hal ini berkorelasi dengan sifat konduktivitas membran. Menurut

(Suka, Simanjuntak dan Dewi, 2010), semakin tinggi *water uptake* dan persentase derajat *swelling* air maka konduktivitas proton akan semakin tinggi pula karena semakin banyak molekul air dalam membran yang dapat menjadi media transfer proton. Membran yang baik digunakan untuk aplikasi sebagai elektrolit padat adalah membran yang derajat penyerapan airnya kurang dari 50%. Jika penyerapan airnya terlalu tinggi (lebih dari 50%) membran tersebut akan menjadi lunak dan bengkak sehingga *life time* membran lebih singkat. Membran yang lunak tidak dapat digunakan dalam *fuel cell* karena tidak dapat berfungsi sebagai penyekat di antara dua elektron.

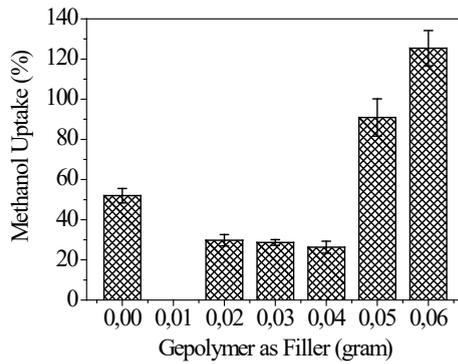
### Hasil Penyelidikan Sifat Penyerapan Metanol (*Methanol Uptake*) dan Pengembangan terhadap Metanol (*Methanol Swelling Degree*)

Untuk menentukan daya serap membran terhadap metanol maka dilakukan pengujian sifat penyerapan terhadap methanol. Membran hasil sintesis dipotong dengan ukuran luas (A) 2 x 2 cm, masing-masing 3 kali pengulangan pada lokasi yang acak. Membran dikeringkan dahulu dalam oven pada temperatur 105°C selama 5 jam kemudian ditimbang berat keringnya (D). Selanjutnya membran direndam dalam larutan methanol dalam air dengan konsentrasi 5 M selama 24 jam, kemudian air dihilangkan (diseka dengan *tissue*) selanjutnya ditimbang dan diperoleh berat basahnya (W) (Permana, dkk., 2015).

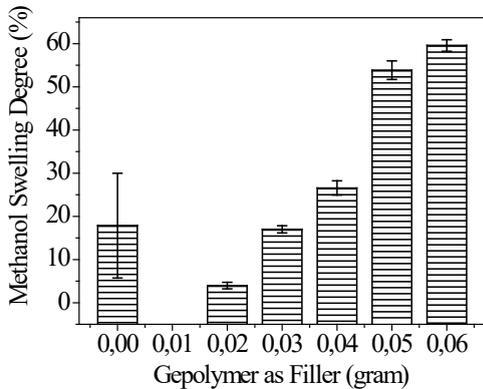
$$\text{Methanol swelling} = \frac{W - D}{D} \times 100 \%$$

Derajat swelling air dapat ditentukan dengan membandingkan dimensi luas (A) dan ketebalan (t) membran sebelum dan sesudah menyerap air.

$$\text{Derajat swelling} = \frac{(A \times t)_{\text{basah}} - (A \times t)_{\text{kering}}}{(A \times t)_{\text{kering}}} \times 100\%$$



Gambar 3.10. Hasil Penyelidikan *Methanol Uptake* Membran Kitosan-Geopolimer



Gambar 3.11. Hasil Penyelidikan Derajat Swelling Metanol Membran Kitosan-Geopolimer

Sifat penyerapan terhadap molekul methanol diselidiki untuk mengetahui daya ikat membran dengan molekul methanol serta pengembangan dimensi membran akibat menyerap methanol. Dari hasil yang ditampilkan pada Gambar 10 tampak bahwa pada penambahan geopolimer 0 sampai dengan 4% sebagai *filler* pada membran kitosan menurunkan methanol uptake, ini menandakan semakin sedikit methanol yang diserap oleh membran pada penambahan geopolimer dengan jumlah tersebut.

Pada Gambar 11 tampak bahwa penambahan gopolimer sampai pada 2% saja menurunkan derajat swelling methanol lalu pada titik selanjutnya mengalami peningkatan. Hal ini menunjukkan bahwa pada penambahan sampai 2% geopolimer menurunkan afinitas membran terhadap methanol. Sedangkan pada penambahan 3% sampai 6% geopolimer justru tampak peningkatan daya serap methanol menandakan penambahan geopolimer pada titik-titik tersebut meningkatkan afinitas terhadap methanol.

Hal ini sejalan pula dengan hasil uji water uptake. Penurunan sifat penyerapan metanol ini disebabkan karena adanya agregasi *filler* anorganik pada matriks kitosan yang menghambat penyerapan molekul metanol yang berlebihan dengan menekan mobilitas rantai polimer. Menurut (Swagaththa dan Cindrella, 2019), penyerapan air menjadi minimal karena ikatan hidrogen antar situs ionik ini melemah.

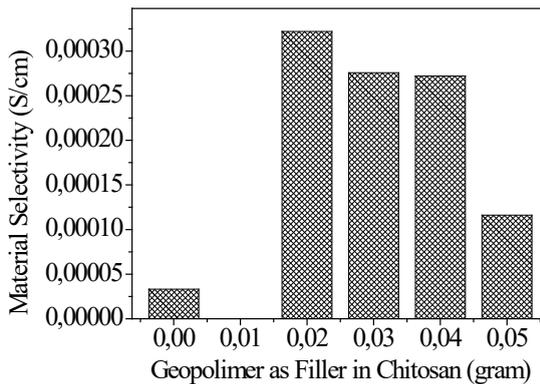
*Methanol uptake* mencerminkan kemampuan suatu membran dalam menyerap molekul metanol. Kemampuan ini ditentukan dengan cara mengukur perbedaan berat antara membran dalam kondisi kering dan dalam kondisi basah setelah direndam dalam metanol dalam kurun waktu tertentu. Apabila harga *methanol uptake* membran bernilai tinggi, maka membran tersebut semakin mudah dilewati oleh metanol, yang berarti membran tersebut sangat mungkin memiliki permeabilitas metanol yang tinggi. Oleh karena itu, membran yang ideal untuk aplikasi pada DMFC haruslah memiliki harga *methanol uptake* yang rendah dikarenakan hal tersebut mencerminkan bahwa permeabilitas metanol pada membran tersebut juga rendah.

Dengan membandingkan hasil pada Gambar 3.8 dan 3.10 serta Gambar 3.9 dan 3.11 juga dapat disimpulkan bahwa pada variasi yang sama, harga *water uptake* selalu lebih tinggi daripada *methanol uptake*, lalu harga derajat swelling air juga selalu lebih tinggi dari pada derajat swelling methanol. Hal ini menandakan bahwa membran memiliki prioritas lebih besar terhadap air dibanding dengan metanol (Permana, dkk., 2015).

## Selektivitas Membran

Pada aplikasi membran untuk proses pemisahan seperti perva-porasi dan pemisahan gas, selektivitas merupakan parameter yang didefinisikan sebagai rasio aliran permeasi dua komponen. Selektivitas membran digunakan untuk mengevaluasi kemampuan PEM dalam penghantaran proton dan pemisahan metanol. Uji selektivitas membran dilakukan pada semua sampel variasi membran. Dalam aplikasi DMFC, selektivitas PEM dapat didefinisikan sebagai  $\beta = \sigma/P$  dengan  $\beta$  adalah selektivitas,  $\sigma$  adalah konduktivitas proton, dan  $P$  adalah permeabilitas metanol (Wang, dkk., 2010).

$$\text{Selektivitas Membran} = \frac{\text{Konduktivitas Proton}}{\text{Permeabilita Metanol}} = \frac{\sigma}{P}$$



Gambar 3.12. Selektivitas Membran Kitosan dengan Modifikasi Penambahan Geopolimer

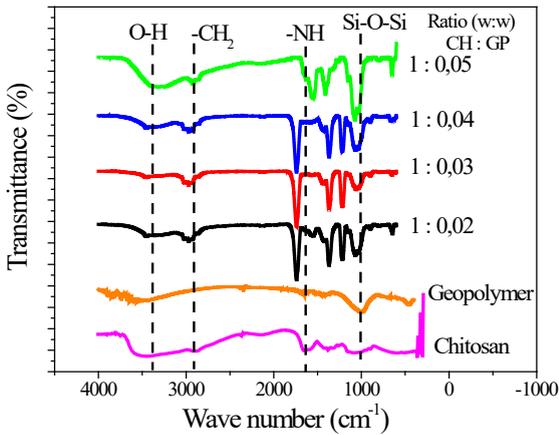
Hasil perhitungan selektivitas membran kitosan-geopolimer dengan penambahan silan ditunjukkan Gambar 3.12. Selektivitas membran merupakan parameter yang menghubungkan antara konduktivitas proton dengan permeabilitas metanol yang dalam penelitian ini diwakili oleh nilai *methanol uptake*. Nilai selektivitas dapat dihitung dengan melihat besarnya perbandingan antara masing-masing besarnya nilai konduktivitas dan kecilnya *methanol uptake*. Gambar 3.10 menjelaskan

bahwa selektivitas membran tertinggi diperoleh pada membran kitosan-geopolimer penambahan 2% geopolimer. Hal ini menunjukkan bahwa membran tersebut memiliki performa yang baik dalam kinerja PEM untuk aplikasi DMFC. Selektivitas membran bertujuan untuk mengevaluasi kemampuan kinerja membran berdasarkan nilai konduktivitas proton tinggi dan nilai permeabilitas metanol rendah serta memenuhi batas minimal maksimal persyaratan suatu membran sebagai PEM untuk aplikasi DMFC. Semakin besar konduktivitas dan semakin kecil permeabilitas methanol (*methanol uptake*) maka semakin baik membran tersebut untuk aplikasi polimer elektrolit.

Dari grafik pada Gambar 3.12 dapat pula kita lihat bahwa membran kitosan dengan penambahan geopolimer 2%, 3% dan 4% memenuhi kriteria sebagai polimer elektrolit untuk aplikasi *fuel cell* karena memiliki konduktivitas di atas  $1 \times 10^{-5}$  S/cm dan sifat penyerapan air di bawah 50%.

### **Hasil Penyelidikan Gugus Fungsi pada Membran Menggunakan FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*)**

Analisis gugus fungsi pada serbuk geopolimer menggunakan *Fourier-Transform Infra Red* (FTIR) dengan Teknik transmisi. Spektrum FT-IR diukur pada daerah bilangan gelombang  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Preparasi sampel serbuk geopolimer dengan teknik KBr pelet. Sampel serbuk 2 mg dicampur dengan 200 mg KBr yang sudah dihaluskan dan diaduk hingga homogen menggunakan alat *Vibrating Mill* selama kurang lebih 30 detik. Selanjutnya dicetak dalam bentuk pelet dan menempatkan sampel pelet pada *tablet holder*. Sampel pelet kemudian dinetralkan di tempat sel spektrofotometer IR dengan lubang mengarah ke dalam radiasi sehingga *peak* pada sampel akan terdeteksi. Sedangkan pada sampel berupa membran, digunakan teknik *Attenuated Total Reflectance* (ATR) bilangan gelombang  $600-4000 \text{ cm}^{-1}$  (Sulistiyani dan Huda, 2018).



Gambar 3.13. Spektra FTIR Membran pada Variasi Penambahan Geopolimer

Gambar 3.13 adalah spektra FT-IR membran kitosan dengan variasi penambahan geopolimer. Spektrum FT-IR pada membran kitosan ditandai dengan adanya pita serapan  $\text{-NH}$  pada  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  (Oliveira, dkk., 2020). Pergeseran bilangan gelombang pada spektrum FTIR kitosan menunjukkan adanya interaksi antara gugus amida dalam matriks kitosan dengan jaringan polisiloksan pada penambahan nanosilika silan melalui ikatan hidrogen. Serapan di sekitar bilangan gelombang  $1060\text{-}1084\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $\text{-CO}$  (gugus keton) (Al-Sagheer and Muslim, 2010). Gugus  $\text{-CO}$  (gugus keton) yang merupakan ciri khas polisakarida kitosan. Ikatan  $\text{-CH}$  dari  $\text{-NHCOCH}_3$  juga muncul pada bilangan gelombang sekitar  $2800\text{ cm}^{-1}$  dan  $1400\text{ cm}^{-1}$  (Al-Sagheer dan Muslim, 2010; Olivei, dkk., 2020). Absorpsi ini menunjukkan adanya gugus kitosan yang dapat terprotonasi dengan adanya ikatan  $\text{-}^+\text{N-H}$ , yang menunjukkan bahwa kitosan dapat berinteraksi dengan gugus lain melalui interaksi elektrostatis (Oliveira, dkk., 2020).

Perhatian kemudian dipusatkan pada terbentuknya gugus baru yakni munculnya pita serapan pada  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  dan  $460\text{-}480\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya gugus  $\text{Si-O-Si}$  (Wei, dkk., 2013) akibat adanya penambahan geopolimer pada kitosan. Munculnya pita serapan

tersebut pada membran kitosan menandakan bahwa telah terbentuk membran hibrida antara kitosan dengan geopolimer. Pita di sekitar  $2900\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  menandakan adanya gugus  $\text{-CH}_2$  group (Prapainainar, dkk., 2016) pada membran kitosan mengalami sedikit pergeseran. Selain itu identitas kitosan pada pita serapan yang muncul di sekitar bilangan gelombang  $1060\text{-}1084\text{ cm}^{-1}$  menandakan adanya gugus  $\text{-CO}$  (gugus keton) yang merupakan karakteristik polisakarida pada kitosan (Al-Sagheer dan Muslim, 2010). Pita serapan yang penting lainnya adalah pada  $1644\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$  yang menandakan vibrasi tekuk H-O-H menandai getaran molekul air yang terikat pada kerangka anorganik. Serapan melebar pada  $3400\text{ cm}^{-1}$  juga menandakan adanya vibrasi ulur O-H menandai adanya ikatan hidrogen dalam sampel. Tampak pula adanya pergeseran-pergeseran bilangan gelombang pada spektrum FTIR membran yang menandakan adanya interaksi antara gugus amida pada matriks kitosan dengan jaringan polisiloksan pada geopolimer penambahan silan melalui ikatan hidrogen. Adanya interaksi hidrogen yang tampak dari hasil FT-IR inilah yang mendukung fakta bahwa penambahan geopolimer menjadikan sifat konduktivitas dan penyerapan air serta methanol yang semakin meningkat.

### **Hasil Penyelidikan Morfologi Permukaan Membran dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*)**

Analisis morfologi dilakukan pada sampel serbuk geopolimer, membran kitosan dan membran kitosan yang dimodifikasi dengan geopolimer menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Perbesaran sampel uji SEM dari  $2000\times$  –  $150.000\times$  perbesaran lalu diambil perbesaran yang paling baik. Sebelum dilakukan pengujian, membran dipotong dengan menggunakan nitrogen cair agar dapat dianalisis selanjutnya membran dilapisi dengan emas agar dapat terdeteksi bagian morfologi membran.



mempunyai homogenitas yang tinggi ditandai morfologi permukaan yang rata. Homogenitas membran yang tinggi kurang mendukung untuk proses konduksi ion secara vehicle sehingga dapat menjelaskan rendahnya sifat konduktivitas proton membran kitosan. Pada Gambar 3.14.(c) menunjukkan bahwa penambahan geopolimer mengubah homogenitas membran yakni tampak adanya agregasi filler geopolimer pada permukaan membran kitosan (Swaghatha dan Cindrella, 2019). Pada penambahan geopolimer yang lebih besar lagi yakni Gambar 3.14.(d) tampak membran lebih homogen dari pada Gambar 3.14.(c) namun terbentuk pori. Pada Gambar 3.14.(d) dan (e) juga tampak heterogenitas membran meningkat. Jika dihubungkan dengan fakta sifat konduktivitas dan penyerapan terhadap air maupun methanol yang meningkat maka pori inilah yang berkontribusi dalam proses konduksi ion maupun penyerapan air.

## H. SIMPULAN

Hasil penyelidikan menunjukkan bahwa sifat konduktivitas proton, water uptake, methanol uptake, derajat swelling air dan derajat swelling metanol meningkat dengan penambahan geopolimer. Berdasarkan perhitungan selektivitas bahan, membran dengan 2% geopolimer (b/b) menunjukkan sifat terbaik dengan harga konduktivitas proton, *water uptake*, *methanol uptake*, derajat swelling air dan derajat swelling metanol berturut-turut  $9,583 \times 10^{-5}$  S/cm; 34,98%; 29,76%; 14,58%; dan 3,89%. Analisis FT-IR dan SEM menunjukkan telah terbentuk material hibrida penggabungan antara kitosan dan geopolimer. Dua membran lain yakni membran kitosan dengan penambahan 3% dan 4% (b/b) memungkinkan pula diaplikasikan untuk PEM mengingat sifat konduktivitasnya yang tergolong tinggi dalam penelitian ini, namun karena sifat penyerapan air yang juga cukup tinggi (39,61%)

dan (38,80%) maka diperlukan penelitian lanjutan untuk menurunkan sifat penyerapannya terhadap air. Tiga membran yang disintesis dalam studi ini berpotensi untuk aplikasi sebagai membran polimer elektrolit sel bahan bakar metanol (DMFC) dalam kategori konduktivitas masih rendah dengan keunggulan pada kecilnya sifat penyerapan air dan metanol. Diperlukan pula penelitian lanjutan untuk menyelidiki pengaruh rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  geopolimer terhadap sifat membran hibrida yang dihasilkan.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan dana hibah Penelitian Dasar melalui Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: SP DIPA-023.17.2.677507/2020, tanggal 27 Desember 2019, dengan Surat Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian Dana DIPA UNNES Tahun 2020 Nomor: 120.23.4/UN37/ PPK.3.1/2020, Tanggal 23 April 2020.

## Daftar Pustaka

- Al-Sagheer, F. and Muslim, S. 2010. Thermal and mechanical properties of chitosan/SiO<sub>2</sub> hybrid composites, *Journal of Nanomaterials*, 2010.
- Atmaja, L., dkk., 2019. GPTMS-Montmorillonite-filled biopolymer chitosan membrane with improved compatibility, physico-chemical, and thermal stability properties, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15(4), pp. 492–497.
- Davidovits, J. 2018. Why Alkali-Activated Materials (AAM) are Not Geopolymers ?, Geopolymer Institute Library.

- Davidovits, J. and Quentin, S. 1991. GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials, 37, pp. 1633–1656.
- Duxson, P., dkk., 2007. The effect of alkali and Si / Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers', *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 292, pp. 8–20.
- Fadzallah, I. A., dkk., 2014. A study on ionic interactions in chitosan – oxalic acid polymer electrolyte membranes, *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 463(2014), pp. 65–72.
- Giorgi, L. and Leccese, F. 2013. Fuel Cells: Technologies and Applications, *The Open Fuel Cells Journal*, 6, pp. 1–20.
- Handayani, S. and Dewi, E. L. 2011. Influence of Silica/Sulfonated Polyether-Ether Ketone as Polymer Electrolyte Membrane for Hydrogen Fueled Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *International Journal of Science and Engineering*, 2(2), pp. 27–30.
- Kim, D. J., Jo, M. J. and Nam, S. Y. 2015. A review of polymer – nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 21, pp. 36–52.
- Kusumastuti, E. 2013. Sintesis Geopolimer Berbahan Abu Vulkanik dengan Penambahan Aluminium Hidroksida sebagai Pengatur Rasio Silika dan Alumina, *Saintekno*, 11(1), pp. 45–56.
- Kusumastuti, E., dkk., 2016. Modification of chitosan membranes with nanosilica particles as polymer electrolyte membranes, in *AIP Conference Proceedings*, pp. 1–9.

- Kusumastuti, E., dkk., 2017. The Effect of Silane Addition on Chitosan-Fly Ash/CTAB as Electrolyte Membrane, in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Kusumastuti, E. and Widiarti, N. 2015. Sintesis Geopolimer Berbusa Berbahan Dasar Abu Layang Batubara dengan Hidrogen Peroksida sebagai Foaming Agent, *Sa*, 13, pp. 17–28.
- Luukkonen, T., dkk., 2019. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. Springer Netherlands, 18(2), pp. 271–297.
- Ma, J. and Sahai, Y. 2013. Chitosan biopolymer for fuel cell applications, *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 92(2), pp. 955–975.
- Oliveira, A. C. De, dkk., 2020. Chitosan/gellan gum ratio content into blends modulates the scaffolding capacity of hydrogels on bone mesenchymal stem cells, *Materials Science & Engineering C*. Elsevier, 106(August 2019), p. 110258.
- Pandis, C., dkk., 2014. Chitosan – silica hybrid porous membranes, *Materials Science & Engineering C*. Elsevier B.V., 42, pp. 553–561.
- Permana, D., dkk., 2015. Synthesis and Characterization of Chitosan/Phosphotungstic Acid- Montmorillonite Modified by Silane for DMFC Membrane, *Indonesian Journal of Chemistry*, 15(3), pp. 218–225.
- Prapaininar, C., dkk., 2016. Surface Modification of Mordenite in Nafion Composite Membrane for Direct Ethanol Fuel Cell and Its Characterizations: Effect of Types of Silane Coupling Agent, *Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 4(3), pp. 2637–2646.

- Purwanto, M.,dkk., 2016. Biopolymer-based electrolyte membranes from chitosan incorporated with montmorillonite- crosslinked GPTMS for direct methanol fuel cells, *The Royal Society of Chemistry (RSC Advances)*. Royal Society of Chemistry, 6, pp. 2314–2322.
- Suka, I. G., Simanjuntak, W. and Dewi, E. L. 2010. Pembuatan Membran Polimer Elektrolit Berbasis Polistiren Akrilonitril (SAN) untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell, *Jurnal Natur Indonesia*, 13(1), pp. 1–6.
- Sulistiyani, M. and Huda, N. 2018. Perbandingan Metode Transmisi dan Reflektansi Pada Pengukuran Polistirena Menggunakan Instrumentasi Spektroskopi Fourier Transform Infra Red, *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(2), pp. 195–198.
- Swaghatha, A. I. A. K. and Cindrella, L. 2019. Self-humidifying novel chitosan-geopolymer hybrid membrane for fuel cell applications, 223(February).
- Tiwary, A. K. and Rana, V. 2010. Cross-linked chitosan films : Effect of cross-linking density on swelling parameters, *Pak. J. Pharm.Sci*, 23(4), pp. 443–448.
- Ueki, T. and Watanabe, M. 2008. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities, *Macromolecules*, 41(11), pp. 3739–3749.
- Vaghari, H.,dkk., 2013. Recent advances in application of chitosan in fuel cells, *Sustainable Chemical Processes*, 1(16), pp. 1–12.
- Wang, Y.,dkk., 2010. Chitosan membranes filled by GPTMS-modified zeolite beta particles with low methanol permeability for DMFC', *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. Elsevier B.V., 49(3), pp. 278–285.

Wei, B.,dkk., 2013. Surface modification of filter medium particles with silane coupling agent KH550', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V., 434, pp. 276–280.

Ye, Y., Rick, J. and Hwang, B. 2012. Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, pp. 913–963.