

Optimasi dan Karakterisasi Membran Kitosan Tersulfonasi Untuk Aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

Suhartini^{1*)}

¹⁾Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor
Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

^{*)}Email suhartini39.sulaiman@gmail.com

(Received : 7 November 2021; Accepted: 21 Desember 2021; Published: 21 Desember 2021)

Abstrak

Nilai konduktivitas proton yang masih rendah dalam penggunaan kitosan sebagai membran untuk aplikasi DMFC merupakan suatu kekurangan yang harus diatasi. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mengatasinya adalah dengan menyisipkan gugus polar pada kitosan sehingga dapat meningkatkan konduktivitas proton serta menurunkan permeabilitas metanolnya. Sulfonasi menggunakan asam sulfat dilakukan untuk memodifikasi membran kitosan melalui pengadukan selama 24 jam menggunakan variasi konsentrasi asam sulfat dan variasi suhu sulfonasi. Kitosan tersulfonasi yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Asam sulfat dengan konsentrasi 3 M memperoleh nilai konduktivitas proton tertinggi pada sulfonasi kitosan yaitu sebesar $0,1153 \text{ S.cm}^{-1}$ sehingga variasi suhu sulfonasi menggunakan konsentrasi ini. Suhu sulfonasi dimulai dari 35°C , 45°C , 55°C , dan 65°C yang kemudian disebut KS-35, KS-45, KS-55, dan KS-65 sehingga diperoleh kondisi optimum. Kenaikan suhu menunjukkan kecenderungan penurunan nilai konduktivitas proton kitosan tersulfonasi dengan nilai maksimum untuk KS-35 yaitu sebesar $0,8666 \text{ S.cm}^{-1}$. Hasil uji permeabilitas metanol menunjukkan bahwa kenaikan suhu sulfonasi sampai 55°C dapat menurunkan permeabilitas metanol sampai $5,54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Perhitungan koefisien selektifitas diketahui bahwa KS-45 menunjukkan selektifitas terbaik dengan nilai $1,21 \times 10^6 \text{ S.cm}^{-3}$. Berdasarkan data di atas dapat disimpulkan bahwa membran kitosan tersulfonasi merupakan kandidat yang baik untuk digunakan sebagai membran polimer dalam DMFC.

Kata kunci: DMFC; kitosan; konduktivitas; membran; sulfonasi

Abstract

The low proton conductivity value of chitosan used as a membrane for DMFC application is a drawback that must be overcome. One of the way to solve the problem is inserting a polar group on chitosan, so it can increase the proton conductivity and decrease the methanol permeability. Sulfonation using sulfuric acid was carried out to modify the chitosan membrane through stirring for 24 hours using various concentrations of sulfuric acid and variations in sulfonation temperature. The sulfonated chitosan obtained was characterized using a Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer. Sulfuric acid at a concentration of 3 M obtained the highest proton conductivity value of sulfonated chitosan, which was $0,1153 \text{ S.cm}^{-1}$, so that variations in sulfonation temperature use this concentration. The sulfonation temperatures started from 35°C , 45°C , 55°C , and 65°C , which were then called KS-35, KS-45, KS-55, and KS-65 to obtain optimum conditions. The increase in temperature showed a tendency to decrease the proton conductivity of sulfonated chitosan with a maximum value for KS-35 which is $0,8666 \text{ S.cm}^{-1}$. The results of the methanol permeability test showed that increasing the sulfonation temperature up to 55°C could reduce the methanol permeability to $5,54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. The calculation of the selectivity coefficient showed that KS-45 had the best selectivity value of $1,21 \times 10^6 \text{ S.cm}^{-3}$. Based on the data above, it can be concluded that sulfonated chitosan membranes are good candidates for electrolyte membrane DMFC applications.

Keywords: DMFC; chitosan; conductivity; membrane; sulfonation

PENDAHULUAN

Pertambahan jumlah penduduk yang semakin pesat menuntut dibutuhkannya jumlah energi yang lebih besar. Sementara persediaan energi semakin menipis. Sa'adah, dkk. (2017) meramalkan ketidakcukupan persediaan bahan bakar minyak

(BBM) di Indonesia pada tahun 2025 melalui model sistem dinamik. Oleh karena itu, perlu diupayakan penyediaan bahan bakar alternative yang dapat diperbaharui seperti *fuel cell* (FC). *Fuel cell* merupakan suatu perangkat yang dapat

merubah energi kimia secara langsung menjadi energi listrik, bersifat ramah lingkungan, tidak menghasilkan emisi karbon, dan anti bising. Beberapa jenis FC yang telah dikembangkan terdiri dari *polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC), *alkaline fuel cell* (AFC), *phosphoric acid fuel cell* (PAFC), *molten carbonate fuel cell* (MCFC), dan *solid oxide fuel cell* (SOFC).

Salah satu PEMFC yang banyak digunakan adalah *direct methanol fuel cell* (DMFC) yang menggunakan membran polimer elektrolit sebagai sarana transportasi proton. Beberapa karakteristik penting yang perlu dimiliki suatu membran polimer elektrolit antara lain konduktivitas proton tinggi, permeabilitas bahan bakar rendah, serta stabil secara kimia, mekanik, dan termal (Yusoff dan Shaari, 2021). Saat ini membran yang umum digunakan untuk aplikasi DMFC adalah Nafion[®], namun membran ini mudah terhidrasi pada suhu > 80°C sehingga dapat meningkatkan permeabilitas metanol dan menurunkan konduktivitas proton pada suhu ini (Ercelik, dkk., 2017).

Berbagai upaya untuk mencari polimer pengganti Nafion[®] terus dikembangkan baik itu melalui sintesis membran polimer baru maupun modifikasi membran polimer yang telah ada. Kitosan merupakan kandidat membran polimer potensial yang dapat digunakan karena harganya murah, hidrofilisitasnya yang besar pada suhu tinggi, mudah diperoleh, dan mudah dimodifikasi. Dalam pemanfaatannya sebagai membran dalam DMFC, kitosan masih memiliki kekurangan dalam hal konduktivitas protonnya yang rendah sehingga perlu dilakukan modifikasi untuk memperbaiki kinerjanya sebagai membran elektrolit (Zhang, dkk., 2020).

Salah satu cara untuk meningkatkan konduktivitas proton kitosan adalah dengan menyisipkan gugus yang bersifat polar seperti ion sulfat dalam rantainya. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum modifikasi membran kitosan melalui sulfonasi menggunakan variasi konsentrasi asam sulfat dan suhu sulfonasi sehingga diperoleh membran polimer yang memiliki konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah serta dapat menjadi kandidat pengganti Nafion[®] dalam DMFC.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari neraca analitik digital, peralatan gelas, *shaker*, oven, Spektrofotometer FTIR Alpha Bruker, *Electro Impedance Spectroscopy* (EIS) Agilent E4980A LCR meter, dan *Gas Chromatography* (GC).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari kitosan hasil sintesis dari kulit udang dengan derajat deasetilasi 77,05%

dengan massa molekul $4,11 \times 10^4$ kDa, air suling, indikator universal, dan pereaksi yang diperoleh dari Merck yang terdiri dari kalium bromida (KBr), asam asetat (CH_3COOH), natrium hidroksida (NaOH), metanol (CH_3OH), serta asam sulfat yang diperoleh dari EMSURE[®].

Pembuatan Membran Kitosan

Sebanyak 2 g kitosan dilarutkan dalam 100 mL CH_2COOH 1% (v/v) selama 48 jam kemudian setiap 20 mL larutan kitosan diletakkan pada cawan petri pada suhu 40°C selama 24 jam. Membran yang telah kering direndam dalam larutan NaOH 0,1 N selama 1 jam kemudian dicuci dengan air suling hingga netral untuk menghilangkan sisa basa dari membran (Osifo dan Masala, 2010).

Sulfonasi Membran Kitosan

Membran kitosan direndam dalam H_2SO_4 dengan berbagai variasi konsentrasi mulai dari 0,1 M sampai 5 M kemudian diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 24 jam dengan hasil sulfonasi disebut sebagai KS-0,1; KS-0,3; KS-0,5; KS-1, KS-3, dan KS-5. Membran kitosan tersulfonasi ini kemudian diukur konduktivitas protonnya untuk mengetahui konsentrasi H_2SO_4 optimum yang akan digunakan dalam sulfonasi. Proses sulfonasi kemudian diulangi dengan menggunakan variasi suhu sulfonasi yaitu 35°C, 45°C, 55°C, dan 65°C menggunakan konsentrasi optimum dengan hasil sulfonasi yang kemudian disebut KS-35, KS-45, KS-55, dan KS-65 untuk masing-masing suhu.

Analisa Gugus Fungsi

Membran kitosan sulfat ukuran $1 \times 1 \text{ cm}^2$ direkam spektra infra merahnya menggunakan FTIR Alpha Bruker pada bilangan gelombang $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ menggunakan udara sebagai blanko (Ledyastuti, 2007).

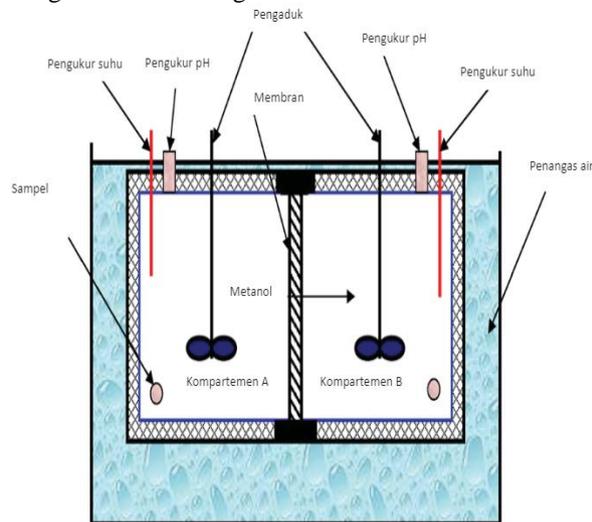
Penentuan Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton ditentukan dengan menggunakan alat Agilent E4980A LCR meter yang direkam pada 20 Hz sampai 2 MHz pada tegangan 10 mV. Sebelum pengukuran, membran direndam dalam H_2SO_4 0,01 N selama 24 jam untuk memprotonasi membran kemudian dicuci hingga netral. Sampel yang telah terhidrasi diletakkan di antara dua elektroda yang diletakkan dalam sel yang terkontrol suhunya (Zhong dkk., 2014). Wadah bagian dasar teflon diisi dengan air untuk mencegah perubahan kelembaban selama pengukuran. Pengukuran konduktivitas proton dilakukan pada rentan suhu 40°C sampai 80°C.

Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol membran kitosan tersulfonasi diukur berdasarkan prinsip difusi menggunakan eksperimen pada Gambar 1. Kompartemen sel pertama diisi dengan 150 mL larutan CH_3OH 8 M. Sedangkan kompartemen sel

yang kedua diisi air suling dengan volume yang sama. Kedua kompartemen diaduk terus menerus pada kecepatan konstan 150 rpm. Pada interval waktu 30 menit, 4 mL larutan di kedua kompartemen dikumpulkan dan konsentrasi metanolnya dianalisis dengan GC. Dalam hal ini konsentrasi CH₃OH yang berdifusi sebanding dengan luas kromatogram.



Gambar 1. Komponen Alat Uji Permeabilitas Metanol (Osifo dan Masala, 2010)

Dengan mengalirkan kurva $-\ln \frac{C_f}{C_o}$ terhadap t sesuai dengan persamaan (1) maka dapat diperoleh nilai koefisien permeabilitas (p) sedangkan permeabilitas metanol (P) ditentukan menggunakan persamaan (2).

$$-\ln \frac{C_f}{C_o} = -\ln \frac{(C_o - C_s)}{C_o} = \frac{Ap}{V_f} t \quad (1)$$

$$P = p l \quad (2)$$

Dengan C_f = konsentrasi metanol pada kompartemen A, C_o = konsentrasi awal metanol, C_s = konsentrasi metanol pada kompartemen B, A = luas permukaan, dan l = ketebalan.

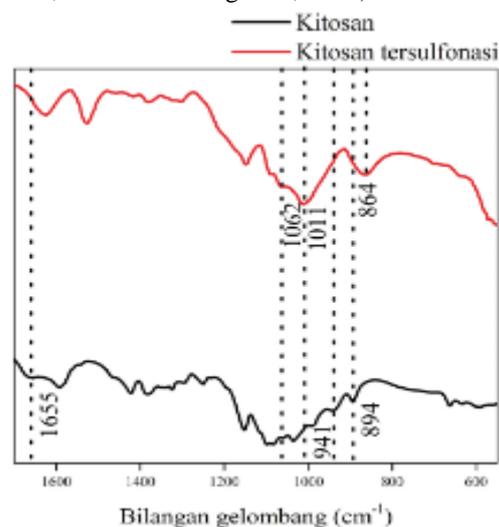
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sulfonasi Membran Kitosan

Sulfonasi membran kitosan dapat dilakukan dengan cara konvensional maupun dengan menggunakan gelombang mikro, namun membran kitosan yang diperoleh dengan gelombang mikro memiliki sifat termal dan nilai kapasitas penukar ion yang lebih rendah dibandingkan dengan sulfonasi dengan cara konvensional (Velianti, 2008). Untuk itu, pada penelitian ini dilakukan sulfonasi membran kitosan dengan cara konvensional melalui perendaman dengan H₂SO₄ disertai dengan pengadukan selama 24 jam. Gugus -NH₂ dan -OH dapat mengalami protonasi selama perendaman membentuk ion -NH₃⁺, -OH₂⁺, ataupun keduanya sehingga membentuk ikatan silang dengan ion SO₄²⁻. Adanya

pengadukan menyebabkan mobilitas ion semakin besar sehingga proses sulfonasi akan lebih cepat.

Analisa gugus fungsi terhadap membran kitosan tersulfonasi dilakukan menggunakan Spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 4000-600 cm⁻¹ dan diperoleh hasil yang terlihat pada Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2 diketahui bahwa adanya pengadukan dalam H₂SO₄ selama 24 jam menyebabkan terjadinya sulfonasi pada membran kitosan dengan bergesernya spektrum IR pada bilangan gelombang 941 cm⁻¹ dan 894 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi regang C-O menjadi 864 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi regang C-O-S, terbentuknya puncak baru pada bilangan gelombang 1062 cm⁻¹ dan 1011 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi regang O=S=O, terganggunya vibrasi pada bilangan gelombang 1000-1200 cm⁻¹ yang menunjukkan ikatan glikosidik, dan bergesernya 1655 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi regang C=O amida (Smitha dkk., 2005 dan Zhang dkk., 2010).



Gambar 2. Spektrum IR kitosan dan kitosan tersulfonasi

Kitosan tersulfonasi yang diperoleh dikarakterisasi melalui penentuan konduktivitas proton. Nilai konduktivitas proton untuk variasi konsentrasi H₂SO₄ dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Konduktivitas proton kitosan tersulfonasi dengan variasi konsentrasi

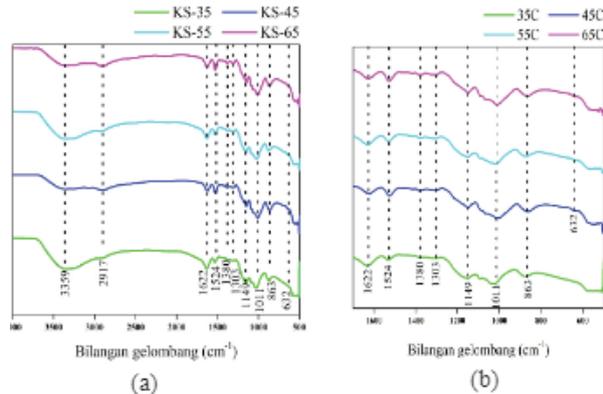
Membran	R (Ω)	l (cm)	Konduktivitas proton (S/cm)
KS-0,1	4,63 x 10 ⁴	5,1 x 10 ⁻³	0,0159
KS-0,3	5,07 x 10 ²	9,9 x 10 ⁻³	0,0748
KS-0,5	4,62 x 10 ²	8,4 x 10 ⁻³	0,0967
KS-1	4,00 x 10 ²	9,0 x 10 ⁻³	0,1042
KS-3	1,02 x 10 ³	3,2 x 10 ⁻³	0,1534
KS-5	4,41 x 10 ²	4,9 x 10 ⁻³	0,1037

Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa konsentrasi H₂SO₄ sebanding dengan nilai konduktivitas proton karena semakin banyak ion yang bereaksi dengan gugus basa dari kitosan. Turunnya nilai konduktivitas proton pada konsentrasi H₂SO₄ 5 M disebabkan oleh terjadinya degradasi kitosan. Oleh karena itu, penelitian untuk

mengetahui suhu optimum sulfonasi membran kitosan dengan pengadukan dalam H_2SO_4 menggunakan konsentrasi H_2SO_4 3 M.

Analisa Gugus Fungsi

Hasil spektrum IR membran kitosan tersulfonasi menggunakan variasi suhu dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum IR kitosan tersulfonasi pada berbagai suhu (a), Pembesaran spektrum (a) pada $1700-600\text{ cm}^{-1}$

Karakteristik pita serapan untuk bilangan gelombang $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Daerah serapan IR kitosan tersulfonasi

Daerah serapan (cm^{-1})	Tipe ikatan
3359	Regang O-H dan N-H asimetri ^{abc}
2917	Regang CH dan CH_2 ^{abc}
1622	Tekuk amida primer ^{bcd}
1524	Regang C-N ^c
1380	Regang S-N, CH_2 , C-O ^{cde}
1303	Regang C-O alifatik dan SO_2 asimetri ^{bed}
1149	Regang C-C dan S=O simetri ^{acd}
1011	Regang S=O simetri ^a
863	Regang C-O-S ^a
632	Regang S-O simetri ^{ab}

^a Zhang dkk. (2010)

^b Ledyastuti dkk. (2007)

^c Stuart (2004)

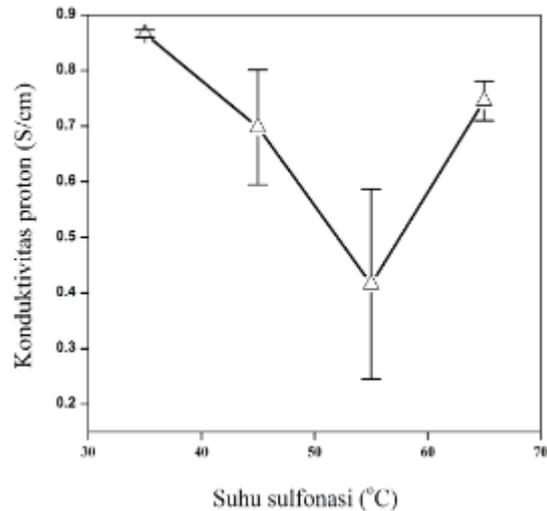
^d Smitha dkk. (2005)

^e Karadeniz dkk. (2007)

Munculnya puncak baru pada bilangan gelombang 632 cm^{-1} pada suhu 45°C menunjukkan bahwa kenaikan suhu menyebabkan reaksi sulfonasi kitosan lebih mudah terjadi.

Penentuan Konduktivitas Proton

Parameter utama yang perlu diperhatikan dalam penggunaan suatu *Proton Exchange Membrane* (PEM) adalah konduktivitas proton karena menentukan kecepatan transfer proton dari anoda ke katoda. Penentuan konduktivitas proton dilakukan dalam keadaan terhidrasi pada suhu $40^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$ menggunakan Agilent E4980A LCR meter pada tegangan 10 mV dan frekuensi 20 Hz sampai 2 MHz. Data hubungan antara konduktivitas proton dan suhu sulfonasi dapat dilihat pada Gambar 4.



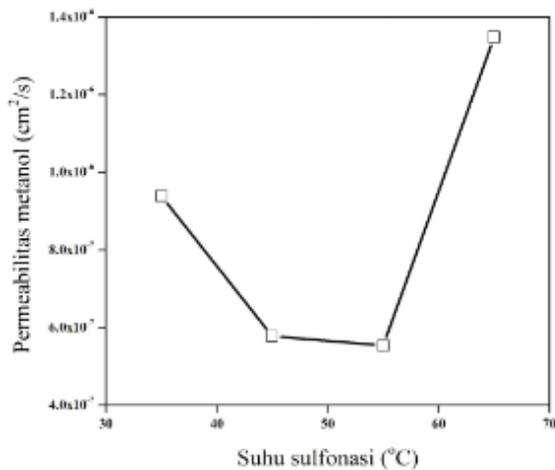
Gambar 4. Hubungan antara konduktivitas proton dan suhu sulfonasi

Berdasarkan Gambar 4 diketahui bahwa kenaikan suhu sulfonasi menyebabkan terjadinya penurunan konduktivitas proton pada suhu 35°C hingga 55°C . Hal ini disebabkan oleh peningkatan jumlah gugus sulfat sehingga air yang terprotonasi terikat lebih kuat oleh gugus SO_4^{2-} . Sementara itu, besarnya jumlah air yang terdapat dalam matriks polimer yang disulfonasi pada suhu 65°C menyebabkan struktur rantai lebih terbuka sehingga nilai konduktivitas protonnya meningkat.

Uji Permeabilitas Metanol

Metanol merupakan bahan dasar dalam sistem DMFC karena rapatan energi yang besar diperoleh dari reduksi metanol menjadi CO_2 . Adanya aliran metanol dapat menurunkan tegangan sel dan efisiensi bahan bakar. Permeabilitas metanol menunjukkan kemampuan membran untuk melewatkan metanol dari anoda ke katoda. Oleh karena itu, permeabilitas metanol merupakan parameter yang sangat penting dalam karakterisasi PEM. Hubungan antara nilai permeabilitas metanol membran kitosan tersulfonasi terhadap variasi suhu yang diperoleh dari persamaan (1) dan (2) dapat dilihat pada Gambar 5.

Berdasarkan Gambar 5 diketahui bahwa kenaikan suhu sulfonasi membran kitosan berbanding terbalik dengan nilai permeabilitas metanol. Hal ini dikarenakan terjadinya pengikatan silang lebih banyak sehingga struktur polimer menjadi lebih rapat. Sementara itu, tingginya nilai permeabilitas metanol untuk KS-65 terjadi karena besarnya jumlah air yang terdapat dalam matriks polimer sehingga struktur polimer lebih terbuka terhadap aliran metanol.



Gambar 5. Hubungan antara permeabilitas metanol dan suhu sulfonasi

Tabel 3. Selektivitas membran kitosan tersulfonasi

Membran	Konduktivitas proton (S/cm)	Permeabilitas metanol (cm ² /s)	Selektivitas (S/cm ³)
KS-35	0,8666	9,39 x 10 ⁻⁷	9,23 x 10 ⁵
KS-45	0,6982	5,78 x 10 ⁻⁷	1,21 x 10 ⁶
KS-55	0,4163	5,54 x 10 ⁻⁷	7,52 x 10 ⁵
KS-65	0,7456	1,35 x 10 ⁻⁶	5,53 x 10 ⁵

Nilai permeabilitas metanol yang rendah dan konduktivitas proton yang tinggi merupakan syarat suatu PEM dapat digunakan untuk aplikasi DMFC sehingga setiap membran kitosan tersulfonasi yang diperoleh perlu ditentukan selektivitasnya. Selektivitas didefinisikan sebagai perbandingan nilai konduktivitas proton terhadap permeabilitas metanol dengan kriteria semakin besar selektivitas membran maka semakin baik digunakan untuk aplikasi DMFC. Nilai selektivitas membran kitosan tersulfonasi dapat dilihat pada Tabel 3.

Berdasarkan Tabel 3 diketahui bahwa KS-45 (membran kitosan yang disulfonasi pada suhu 45°C) memberikan selektivitas terbaik dengan nilai selektivitas sebesar 1,21 x 10⁶ S/cm³ sedangkan KS-65 (membran kitosan yang disulfonasi pada suhu 65°C) memberikan selektivitas terburuk. Hal ini dapat disebabkan karena terjadinya degradasi termal maupun penurunan kristalinitas rantai polimer pada suhu tinggi.

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum sulfonasi membran kitosan dengan variasi konsentrasi diperoleh pada penggunaan H₂SO₄ 3 M dengan nilai konduktivitas proton sebesar 0,1534 S/cm. pada suhu 45°C. Sementara itu, kondisi optimum sulfonasi membran kitosan dengan variasi suhu diperoleh pada suhu 45°C dengan nilai konduktivitas proton 0,6982 S/cm dan permeabilitas metanol 5,78 x 10⁻⁷ cm²/s. Data nilai konduktivitas dan permeabilitas metanol yang diperoleh ini menunjukkan bahwa membran kitosan tersulfonasi merupakan kandidat yang baik digunakan sebagai membran polimer untuk DMFC.

DAFTAR PUSTAKA

- Ercelik, M., Ozden, A., Devrim, Y., & Colpan, C. O. (2017). Investigation of Nafion based composite membranes on the performance of DMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 1-11.
- Karadeniz, F., Karagozlu, M. Z., Pyun, S., & Kim, S. (2011). Sulfation of chitosan oligomers enhances their anti-adipogenic effect in 3T3-L1 adipocytes. *Carbohydrate Polymers*, 86, 666-671.
- Ledyastuti, M. (2007). *Sintesis dan karakterisasi membran berbasis kitosan dalam aplikasi Fuel Cell*. Tesis Program Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Osifo, P. O. & Masala, A. (2010). Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) application with H₂SO₄, modified chitosan membrane. *Journal Power Sources*, 195, 4915-4922.
- Sa'adah, A. F., Fauzi, A., & Juanda, B. (2017). Peramalan Penyediaan dan Konsumsi Bahan Bakar Minyak Indonesia. *Jurnal Ekonomi dan Pembangunan Indonesia*, Vol. 17, 118-137.
- Smitha, B. Sridhar, S., & Khan, A. A. (2005). Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell application - a review. *Journal of Membrane Science*, 259, 10-26.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application*. New York: John Wiley and Sons.
- Velianti. (2008). *Sintesis dan karakterisasi membran kitosan sulfat untuk aplikasi sal bahan bakar*. Skripsi Program Sarjana Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Yusoff, Y. N., & Shaari, N. (2021). An overview on the development of nanofiber-based as polymer electrolyte membrane and electrocatalyst in fuel cell application. *International Journal of Energy Research*, 1-32.
- Zhang, K., Helm, J., Peschel, D., Gruner, M., Groth, T., & Fischer, S. (2010): NMR and FT raman characterisation of regioselectively sulfated chitosan regarding the substitution of sulfate groups and the degree of substitution. *Polymer*, 51, 4698-4705.
- Zhang, H.-P., Gandhi, N. S., Gu, Y., Zhang, Y., & Tang, Y. (2020). Chitosan/graphene complex membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell: A molecular dynamics simulation study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, 1-10.
- Zhong, S., Cui, X., Gao, Y., dan Liu, W. (2014). Fabrication and properties of poly(vinylalcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 17857-17864.