

Membran Komposit Polieter Eter Keton Tersulfonasi (sPEEK) dan Kitosan dengan Bahan Isian $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ untuk *Direct Methanol Fuel Cell*

Septiana Ambarwati¹, Nur Hidayati²

Program Suti Magister Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Surakarta
Jl. A. Yani Tromol Pos 1 Pabelan Kartasura 57102 Telp 0271 717417
Email: nur.hidayati@ums.ac.id

Abstrak

Kinerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) secara aktif telah menjadi target riset pengembangan material energi terbarukan. Untuk mendukung kinerja DMFC perlu adanya *Proton Exchange Membrane* (PEM) yang lebih efektif dan efisien. *Polyether Ether Ketone* tersulfonasi (sPEEK) telah terbukti menjadi alternatif membran karena menunjukkan sifat yang lebih unggul dan biaya lebih rendah. Modifikasi sPEEK dilapisi dengan lapisan penghalang Kitosan membentuk membran komposit dua lapis sPEEK-Kitosan dengan bahan isian $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (CsPTA) menunjukkan bahwa sifat *Water Uptake*, *Swelling Degree* dan *IEC* dipengaruhi oleh banyaknya kandungan CsPTA dalam membran. *Water Uptake* maksimum dicapai pada 53%, *swelling degree* pada 48,64% sedangkan *IEC* berada pada kondisi maksimal pada nilai 1,00 meq. Sifat mekanik membran komposit diuji berdasar uji kuat tarik menunjukkan kekuatan membran berada pada kisaran 39-48 MPa. Dari hasil karakterisasi membran komposit tersebut, membran komposit sPEEK-Kitosan dengan bahan isian $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ memiliki sifat yang sebanding dengan membran komersial nafion sehingga dapat diaplikasikan pada *Direct Methanol Fuel Cell*.

Kata kunci: $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$; Kitosan; sPEEK

Pendahuluan

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) adalah sel bahan bakar yang menggunakan metanol secara langsung sebagai bahan bakar. DMFC merupakan salah satu energi pembangkit listrik alternatif yang menjanjikan karena ramah lingkungan dalam hal tidak menghasilkan sulfur atau nitrogen oksida. Selain itu harga metanol yang murah, bahan bakar berbentuk cair sehingga mudah penanganan, dapat diaplikasikan pada aplikasi pada peralatan yang mudah dibawa seperti laptop atau telepon genggam merupakan kelebihan lain DMFC.

Untuk pengoperasian, DMFC membutuhkan *Proton Exchange Membrane* (PEM) sebagai penghalang antara anoda dan katoda dan juga PEM bertindak sebagai media untuk berpindahnya proton dari anode menuju katode untuk menyempurnakan reaksi oksidasi-reduksi pada anoda dan katoda. Membran komersial Nafion yang terbuat dari asam perfluorosulfonik dikenal sebagai polimer elektrolit padat yang memiliki kinerja terbaik. Meskipun demikian Nafion memiliki beberapa kelemahan seperti harganya yang mahal, permeabilitas metanol yang tinggi dan hanya dapat dioperasikan pada kondisi hidrasi (Neburchilov, Martin, Wang, & Zhang, 2007).

Polimer elektrolit kandidat yang potensial menggantikan nafion diantaranya adalah poliarilene eter sulfon (Tae et al., 2011), polistirena (Abdrashitov et al., 2016), kitosan (Vijayakumar & Khastgir, 2018), polieter eter keton (Heo, Im, & Kim, 2013). Beberapa riset menunjukkan PEEK yang tersulfonasi (sPEEK) memiliki konduktivitas yang sebanding, sifat termokimia yang lebih unggul dan biaya yang lebih rendah dibanding nafion (Ghasemi et al., 2016; Yee, Zhang, & Ladewig, 2013). Namun membran yang sangat tersulfonasi cenderung memiliki kelarutan air yang lebih tinggi dan kehilangan stabilitasnya (Silva et al., 2004). Yee et al., (2013) membuktikan bahwa proses sulfonasi pada suhu kurang dari 40°C tidak efektif. sPEEK yang dikasilkan tidak akan larut dalam dimetil acetamida atau pelarut lainnya pada suhu kamar. Pada suhu lebih dari 70°C sPEEK mengalami sulfonasi berlebih bahkan pada periode reaksi pendek 1 jam. Sulfonasi berlebih menyebabkan pembengkakan dan kerusakan membran (membran larut dalam air). Untuk mencapai derajat sulfonasi maksimum dengan stabilitas mekanik yang wajar, sulfonasi dilakukan pada suhu 50-60°C.

Derajat sulfonasi (DS) sangat menentukan sifat konduktivitas membran komposit. DS dapat dipengaruhi oleh waktu sulfonasi, suhu sulfonasi dan kadar asam sulfat. PEEK yang telah tersulfonasi diatas 50% mampu menghasilkan konduktivitas membran yang baik dan sifat-sifat kimia yang sesuai (Yoxen, 2012). Sulfonasi membran berkisar 50% menunjukkan kinerja yang sebanding atau lebih baik dari nafion karena *methanol crossover* yang lebih rendah, namun suhu operasi DMFC harus dibatasi kurang dari 65°C (Iulianelli & Basile, 2012). Oleh karena itu modifikasi sPEEK

dengan polimer jenis lain dan penambahan bahan isian diharapkan dapat meningkatkan kinerja membran. Untuk mengatasi masalah tingginya *methanol crossover* diusulkan untuk membuat membran komposit dengan kitosan (Aini et al., 2012; Zhong, Cui, Dou, & Liu, 2010).

Kitosan memiliki kekutan mekanik yang tinggi, mempunyai pembentukan membran yang baik dan harga relatif murah (Mohanapriya & Raj, 2018). Membran komposit sPEEK-kitosan menunjukkan selektivitas yang jauh lebih tinggi (konduktivitas / koefisien difusi metanol) dibandingkan sPEEK murni dan membran Nafion 117. Zhong et al. (2008), mengatakan bahwa lapisan kitosan yang diaplikasikan menyilang pada permukaan sPEEK adalah metode yang efektif untuk meningkatkan kinerja membran sPEEK, terutama untuk mengurangi *methanol crossover*.

Upaya meningkatkan sifat-sifat membran sPEEK dilakukan dengan memodifikasi dengan menambahkan nano material seperti oksida anorganik, zeolit, pengisi konduktif proton (Hakim, Purbasari, Kusworo, & Listiani, 2012). $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPTA) diaplikasikan pada membran sPEEK-Kitosan sebagai bahan isian yang dapat digunakan sebagai pelembab membran komposit. Karena sifatnya yang asam kuat, hidrofilik dan redoks lapisan $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tidak hanya melembabkan membran komposit tetapi juga berkontribusi pada peningkatan kekuatan mekanik membran. Struktur membran komposit dengan $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ juga dapat menghindari hubungan pendek yang disebabkan oleh $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ yang tidak larut dalam membran (Li et al., 2006).

Dalam kajian ini, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dibuat kemudian ditambahkan ke dalam membran komposit sPEEK-Kitosan dengan variasi banyaknya muatan. Membran- membran tersebut kemudian diuji sifat-sifat membran meliputi *water uptake*, *swelling degree*, IEC dan kekuatan.

Eksperimental

Material

Bahan yang digunakan adalah asam asetat, NaOH, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dan dimetil formamida dibeli dari Merck, Cs_2CO_3 dari Aldrich, kitosan dari IPB, PEEK dari Victrex, dan asam sulfat dari Mallinckrodt.

Sulfonasi PEEK

PEEK sebanyak 5 gram dilarutkan dalam asam sulfat 98% sebanyak 100mL. Campuran dimasukkan dalam labu leher tiga beserta serangkaian kondensor. Kemudian reaksi sulfonasi dijalankan pada suhu 60°C. Reaksi dilakukan selama 4 jam. Sulfonasi PEEK dihentikan dengan cara menuangkan dalam air es hingga terbentuk endapan putih. Setelah itu cuci sPEEK hingga pH netral dan keringkan dalam oven selama 2 hari (Ghasemi et al., 2016).

Pelarutan Kitosan dan sPEEK

Larutan kitosan dibuat dengan cara melarutkan 2 gram kitosan dalam asam asetat 2% sebanyak 100 mL. Pengadukan dilakukan kurang lebih selama 3 hari untuk memastikan kitosan larut sempurna dalam asam asetat 2%. Larutan sPEEK dibuat dengan cara melarutkan 2 gram sPEEK dalam dimetil formamida sampai volum 100mL.

Pembuatan $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPTA)

Larutan Cs_2CO_3 (0,1 mol/L) dimasukkan tetes demi tetes kedalam larutan $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,08 mol/L) dengan molar rasio SC/P 2,5. Pelarutan dilakukan pada suhu ruangan dengan kecepatan pengadukan yang tinggi. Endapan yang terbentuk kemudian dikeringkan semalam dengan suhu 60°C (Li et al., 2006; Xie, Yang, & Hu, 2017).

Pembuatan Membran Komposit

Campurkan sPEEK-CsPTA sesuai variasi komposisi % berat kemudian dicampur dengan bantuan gelombang ultasonik selama 30 menit, begitu pula dengan larutan kitosan-CsPTA. Campuran kitosan-CsPTA dituang pada permukaan pelat kaca dan dipanaskan pada suhu 50-60°C (Aini et al., 2012; Shan, Vaivars, Luo, Mohamed, & Linkov, 2006). Setelah lembaran kitosan-CsPTA kering dilanjutkan dengan pelapisan sPEEK-CsPTA diatas lapisan kitosan-CsPTA. Untuk meningkatkan ikatan polimer membran komposit dilakukan penyinaran dengan sinar ultraviolet 18 watt.

Analisis Water Uptake dan Swelling Degree

Water Uptake ditentukan berdasarkan penyerapan kadar air dalam membran, diukur pada suhu ruang yang dihitung berdasarkan perbedaan berat kering (W_{dry}) dan berat basah (W_{wet}). *Swelling Degree* diukur berdasarkan perbedaan panjang pada kondisi basah (L_{wet}) dan kering (L_{dry}). Kondisi berat dan panjang basah ditentukan setelah membran komposit direndam dalam air selama 48 jam, sedangkan berat dan panjang kering setelah membrane basah tersebut dilap dengan kertas tisu sampai permukaan bebas air. Nilai *water uptake* (WU) dan *swelling degree* (SD) dihitung dengan persamaan (1) dan (2) (Yee et al., 2013).

$$WU = \left[\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$SW = \left[\frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

Keterangan :

WU = Water Uptake

SD = Swelling Degree

W_{wet} = berat basah, gram

W_{dry} = berat kering, gram

L_{wet} = panjang basah, cm

L_{dry} = panjang kering, cm

Analisis Ion Exchange Capacity

Kapasitas penukaran ion (IEC) diukur dengan metode titrasi. Membran kering direndam dalam larutan NaCl 1 M selama 48 jam. Larutan kemudian dititrasi dengan NaOH 0,01 N dengan indikator fenolftalein. IEC membran dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$IEC = \left[\frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}} \right] \quad (3)$$

Keterangan :

C_{NaOH} = konsentrasi NaOH, gram/mL

V_{NaOH} = volume titrasi NaOH, mL

W_{dry} = berat kering, gram

Uji Kuat Tarik dan Elongasi

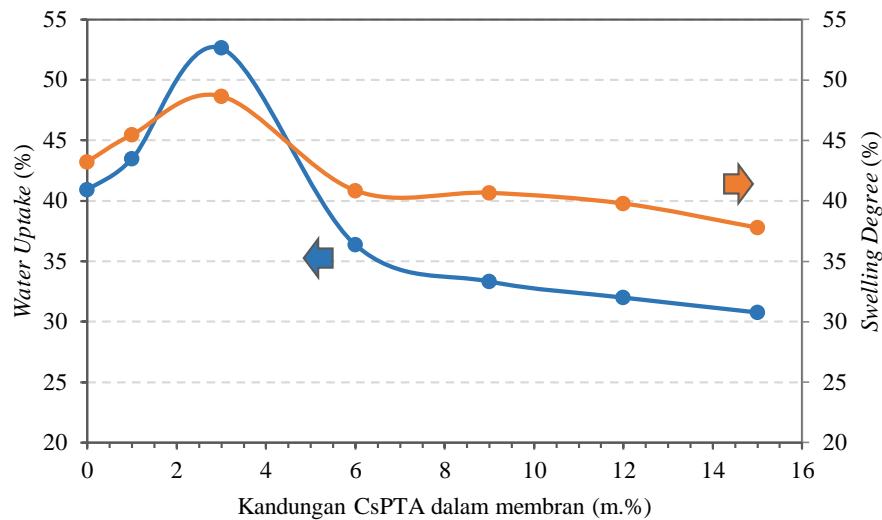
Uji kuat tarik digunakan untuk mengetahui tegangan maksimum yang bisa ditahan ketika membrane diregangkan. Uji ini sekaligus digunakan untuk mengetahui tingkat elongasi atau kemuluran membran ketika diregangkan tersebut. Sampel membran dipotong dalam bentuk *halter* dengan ukuran 50 mm x 5 mm, kemudian dijepit pada masing-masing kedua ujungnya, selanjutnya dilakukan penarikan dengan kecepatan 10 mm/menit. Uji ini dilakukan dengan menggunakan alat uji kuat tarik model Zwck.Z05.

Hasil dan Pembahasan

Analisis Water Uptake dan Swelling Degree

Kemampuan menyerap air oleh membran-membran tersulfonasi memiliki hubungan dengan konduktivitas proton dan stabilitas mekaniknya (Doğan, Inan, Unveren, & Kaya, 2010). Penyerapan air yang optimal sangat mempengaruhi kinerja membran karena penyerapan air yang cukup dapat memfasilitasi transfer proton. Air yang terserap dalam jumlah yang banyak dapat menyebabkan penurunan sifat mekanik dan selektivitas membran sehingga tidak sesuai diaplikasikan pada DMFC (Iulianelli & Basile, 2012). Gambar 1 merupakan sifat *water uptake* dan *swelling degree* membran kitosan-sPEEK dengan variasi kandungan CsPTA yang diukur pada suhu ruang.

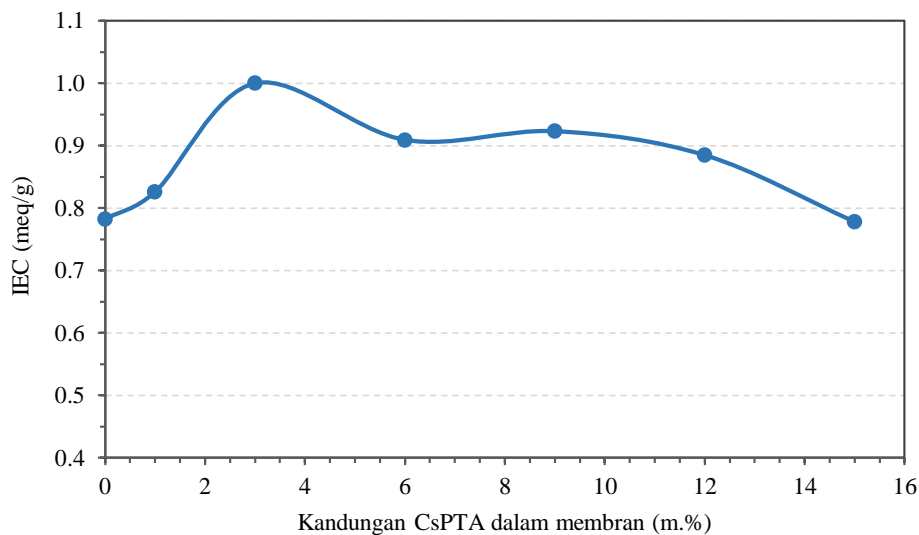
Penambahan CsPTA sampai 3% meningkatkan sifat *water uptake* dan *swelling degree* membran dari 41% menjadi 53% untuk *water uptake* dan 43% menjadi 48% untuk *swelling degree*, penambahan yang lebih banyak lagi CsPTA justru menurunkan sifat tersebut. Dilaporkan dalam literatur, penambahan CsPTA ke dalam membran sPEEK, memiliki kecenderungan yang sama dengan hasil riset ini, nilai *water uptake* berkisar 30-35% (Doan, Inan, Unveren, & Kaya, 2010), sedangkan penambahan CsPTA ke dalam membran kitosan meningkatkan *water uptake* (>60%) (Xiao, Xiang, Xiu, & Lu, 2013). Mohanapriya & Raj (2018) melaporkan bahwa kenaikan kandungan CsPTA sampai 5% dalam membran sedikit meningkatkan *water uptake* dan menurun sedikit pada kandungan CsPTA 10%, nilai *water uptake* berkisar 20-26%. Kemampuan membran dalam mengikat air bergantung pada gugus amino dan asam karboksilat dalam molekul kitosan, afinitas membran terhadap molekul air (Mohanapriya & Raj, 2018), keberadaan gugus terprotonasi (-SO₃H) (Doğan et al., 2010). Jumlah gugus terprotonasi atau sulfonat dalam membran secara langsung berkaitan dengan waktu reaksi, suhu dan jumlah agen sulfonasi yang digunakan pada saat sulfonasi PEEK (Erce Şengül et al., 2009). Derajat sulfonasi polimer ini menentukan sifat kimia polimer menjadi lebih hidrofilik sehingga transfer proton menjadi lebih mudah (Hidayati, Mujiburohman, Purnama, & Hakim, 2015).



Gambar 1. Pengaruh kadar CsPTA terhadap *water uptake* dan *swelling degree*.

Analisa IEC

Kapasitas penukar ion (*IEC*) merupakan parameter penting yang berhubungan dengan konduktivitas proton. Gambar 2 menunjukkan hubungan kandungan CsPTA dalam membran kitosan-sPEEK dengan *IEC*. Hasil penelitian menunjukkan peningkatan nilai *IEC* sampai pada kadar CsPTA 3% sebesar 1.00 meq, kemudian menurun ketika jumlah CsPTA ditingkatkan sampai 15%. Kecenderungan yang sama ditunjukkan oleh membran sPEEK-CsPTA dengan muatan CsPTA 0-20%. *IEC* menurun mungkin disebabkan terikatnya CsPTA pada tulang punggung polimer sehingga menghalangi masuknya gugus sulfonat (-SO₃H) ke dalam struktur membran. Dilaporkan bahwa penurunan *IEC* disebabkan oleh densitas ikatan silang membran komposit meningkat sehingga membentuk struktur rantai polimer yang lebih padat. Hal ini dapat memperkecil ikatan hidrofilik dan karenanya dapat mengurangi pertukaran ion (Aini,2012). Sifat hidrofilik CsPTA berperan aktif dalam menaikkan transfer proton, namun ketika struktur rantai polimer menjadi padat mengakibatkan jumlah amina bebas ikatan hidrofilik menurun sehingga menurunkan kemampuan penyerapan air dalam membran komposit.



Gambar 2. Pengaruh kadar CsPTA terhadap *water uptake* dan *swelling degree*.

Kuat Tarik

Tabel 1 merupakan sifat kuat tarik dan kemuluran membran komposit kitosan-sPEEK-CsPTA. Kekuatan mekanik membran komposit kitosan-sPEEK dengan bahan isian CsPTA berada pada nilai antara 32-48 MPa. Nilai ini jauh lebih besar dibandingkan kuat tarik kitosan (7,3 MPa) dan penambahan CsPTA ke dalam membran kitosan

meningkat menjadi 45-55 MPa (Xiao et al., 2013), sedikit lebih tinggi dibandingkan membrane kitosan-sPEEK-CsPTA. Sedangkan kemuluran membran kitosan-CsPTA lebih besar dibandingkan dengan membran-membran pada riset ini. Sifat kuat tarik dan kemuluran ini berkaitan dengan sifat mekanik membran.

Tabel 1. Karakterisasi kekuatan membran komposit sPEEK-Kitosan- CsPTA

% CsPTA	Tebal Membran (mm)	Kuat Tarik (MPa)	Kemuluran (%)
0 %	0.028	39.961	3.628
1 %	0.053	32.986	3.401
3 %	0.036	39.241	3.389
6 %	0.066	48.590	6.389
9 %	0.054	36.645	4.679
12 %	0.040	46.769	3.347
15 %	0.063	46.273	4.126

Kesimpulan

Upaya peningkatan kinerja membran komposit yang memodifikasi membran sPEEK-Kitosan dengan bahan isian CsPTA telah dilakukan. Penambahan CsPTA ke dalam membran komposit kitosan-sPEEK mempengaruhi sifat membran dalam hal kemampuan menahan air (*water uptake*), kemampuan untuk membengkak, kapasitas penukar ion dan kuat tarik serta kemuluran membran. Perubahan sifat-sifat ini diharapkan dapat memperbaiki kinerja membran ketika diaplikasikan dalam DMFC.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada LPPM UMS dan Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas bantuan finansial melalui hibah Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi dengan kontak No 199.17/A.3-III/LPPM/V/2019.

Daftar Pustaka

- Abdrashitov, E. F., Kritskaya, D. A., Bokun, V. C., Ponomarev, A. N., Novikova, K. S., Sanginov, E. A., & Dobrovolsky, Y. A. (2016). Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene-sulfonated polystyrene nanocomposite membranes. *Solid State Ionics*, 286, 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.025>
- Aini, N. A., Yahya, M. Z. A., Lepit, A., Jaafar, N. K., Harun, M. K., & Ali, A. M. M. (2012). Preparation and characterization of UV irradiated SPEEK/chitosan membranes. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(9), 8226–8235.
- Doan, H., Inan, T. Y., Unveren, E., & Kaya, M. (2010). Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 7784–7795. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.045>
- Doğan, H., Inan, T. Y., Unveren, E., & Kaya, M. (2010). Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 7784–7795. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.045>
- Erce Şengül, Erdener, H., Akay, R. G., Yücel, H., Baç, N., & Eroğlu, I. (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4645–4652. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.066>
- Ghasemi, M., Wan Daud, W. R., Alam, J., Jafari, Y., Sedighi, M., Aljlil, S. A., & Ilbeygi, H. (2016). Sulfonated poly ether ether ketone with different degree of sulphonation in microbial fuel cell: Application study and economical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(8), 4862–4871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.029>
- Hakim, A. R., Purbasari, A., Kusworo, T. D., & Listiani, E. (2012). Composite sPEEK with Nanoparticles for Fuel Cell 's Applications : Review. *Proceeding of International Conference on Chemical and Material Engineering 2012*, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00464-014-3878-y>
- Heo, Y., Im, H., & Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425–426, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.019>
- Hidayati, N., Mujiburohman, M., Purnama, H., & Hakim, M. F. (2015). Karakteristik Membran Komposit Poli Eter Eter Keton Tersulfonasi untuk Direct Methanol Fuel Cell. In *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*

- “Kejuangan” (pp. L5-1-L5-7).
- Iulianelli, A., & Basile, A. (2012). Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15241–15255. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.063>
- Li, M., Shao, Z.-G., Zhang, H., Zhang, Y., Zhu, X., & Yi, B. (2006). Self-Humidifying Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ / Nafion / PTFE Composite Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(2), A92–A95. <https://doi.org/10.1149/1.2154373>
- Mohanapriya, S., & Raj, V. (2018). Cesium-substituted mesoporous phosphotungstic acid embedded chitosan hybrid polymer membrane for direct methanol fuel cells. *Ionics*, 24(9), 2729–2743. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2406-1>
- Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., & Zhang, J. (2007). A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2), 221–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.044>
- Shan, J., Vaivars, G., Luo, H., Mohamed, R., & Linkov, V. (2006). Sulfonated polyether ether ketone (PEEK-WC)/phosphotungstic acid composite: Preparation and characterization of the fuel cell membranes. *Pure and Applied Chemistry*, 78(9), 1781–1791. <https://doi.org/10.1351/pac200678091781>
- Silva, V., Ruffmann, B., Silva, H., Mendes, a., Madeira, M., & Nunes, S. (2004). Zirconium Oxide Modified Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Materials Science Forum*, 455–456, 587–591. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.587>
- Tae, K., Gon, S., Hwan, J., Hyun, D., Chun, B., In, W., ... Bong, K. (2011). Composite membranes based on a sulfonated poly (arylene ether sulfone) and proton-conducting hybrid silica particles for high temperature PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.151>
- Vijayakumar, V., & Khastgir, D. (2018). Hybrid composite membranes of chitosan / sulfonated polyaniline / silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells Hybrid composite membranes of chitosan / sulfonated polyaniline / silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells, (October 2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.083>
- Xiao, Y., Xiang, Y., Xiu, R., & Lu, S. (2013). Development of cesium phosphotungstate salt and chitosan composite membrane for direct methanol fuel cells. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.017>
- Xie, W., Yang, X., & Hu, P. (2017). Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ Encapsulated in Metal–Organic Framework UiO-66 as Heterogeneous Catalysts for Acidolysis of Soybean Oil. *Catalysis Letters*, 147(11), 2772–2782. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2189-z>
- Yee, R., Zhang, K., & Ladewig, B. (2013). The Effects of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties. *Membranes*, 3(3), 182–195. <https://doi.org/10.3390/membranes3030182>
- Yoxen, E. (2012). Seeing with Sound: A Study of the Development of Medical Images. *The Social Construction of Technological Systems*, 273–295.
- Zhong, S., Cui, X., Dou, S., & Liu, W. (2010). Preparation and characterization of self-crosslinked organic/inorganic proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*, 195(13), 3990–3995. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.125>
- Zhong, S., Cui, X., Fu, T., & Na, H. (2008). Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for reducing methanol crossover. *Journal of Power Sources*, 180(1), 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.043>
- Abdrashitov, E. F., Kritskaya, D. A., Bokun, V. C., Ponomarev, A. N., Novikova, K. S., Sanginov, E. A., & Dobrovolsky, Y. A. (2016). Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene–sulfonated polystyrene nanocomposite membranes. *Solid State Ionics*, 286, 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.025>
- Aini, N. A., Yahya, M. Z. A., Lepit, A., Jaafar, N. K., Harun, M. K., & Ali, A. M. M. (2012). Preparation and characterization of UV irradiated SPEEK/chitosan membranes. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(9), 8226–8235.
- Doan, H., Inan, T. Y., Unveren, E., & Kaya, M. (2010). Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 7784–7795. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.045>
- Doğan, H., Inan, T. Y., Unveren, E., & Kaya, M. (2010). Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 7784–7795. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.045>
- Erce Şengül, Erdener, H., Akay, R. G., Yücel, H., Baç, N., & Eroğlu, I. (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4645–4652.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.066>
- Ghasemi, M., Wan Daud, W. R., Alam, J., Jafari, Y., Sedighi, M., Aljlil, S. A., & Ilbeygi, H. (2016). Sulfonated poly ether ether ketone with different degree of sulphonation in microbial fuel cell: Application study and economical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(8), 4862–4871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.029>
- Hakim, A. R., Purbasari, A., Kusworo, T. D., & Listiani, E. (2012). Composite sPEEK with Nanoparticles for Fuel Cell 's Applications : Review. *Proceeding of International Conference on Chemical and Material Engineering 2012*, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00464-014-3878-y>
- Heo, Y., Im, H., & Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425–426, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.019>
- Hidayati, N., Mujiburohman, M., Purnama, H., & Hakim, M. F. (2015). Karakteristik Membran Komposit Poli Eter Eter Keton Tersulfonasi untuk Direct Methanol Fuel Cell. In *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan"* (pp. L5-1-L5-7).
- Iulianelli, A., & Basile, A. (2012). Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15241–15255. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.063>
- Li, M., Shao, Z.-G., Zhang, H., Zhang, Y., Zhu, X., & Yi, B. (2006). Self-Humidifying Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ / Nafion / PTFE Composite Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(2), A92–A95. <https://doi.org/10.1149/1.2154373>
- Mohanapriya, S., & Raj, V. (2018). Cesium-substituted mesoporous phosphotungstic acid embedded chitosan hybrid polymer membrane for direct methanol fuel cells. *Ionics*, 24(9), 2729–2743. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2406-1>
- Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., & Zhang, J. (2007). A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2), 221–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.044>
- Shan, J., Vaivars, G., Luo, H., Mohamed, R., & Linkov, V. (2006). Sulfonated polyether ether ketone (PEEK-WC)/phosphotungstic acid composite: Preparation and characterization of the fuel cell membranes. *Pure and Applied Chemistry*, 78(9), 1781–1791. <https://doi.org/10.1351/pac200678091781>
- Silva, V., Ruffmann, B., Silva, H., Mendes, a., Madeira, M., & Nunes, S. (2004). Zirconium Oxide Modified Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Materials Science Forum*, 455–456, 587–591. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.587>
- Tae, K., Gon, S., Hwan, J., Hyun, D., Chun, B., In, W., ... Bong, K. (2011). Composite membranes based on a sulfonated poly (arylene ether sulfone) and proton-conducting hybrid silica particles for high temperature PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.151>
- Vijayakumar, V., & Khashtgir, D. (2018). Hybrid composite membranes of chitosan / sulfonated polyaniline / silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells Hybrid composite membranes of chitosan / sulfonated polyaniline / silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells, (October 2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.083>
- Xiao, Y., Xiang, Y., Xiu, R., & Lu, S. (2013). Development of cesium phosphotungstate salt and chitosan composite membrane for direct methanol fuel cells. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.017>
- Xie, W., Yang, X., & Hu, P. (2017). Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ Encapsulated in Metal–Organic Framework UiO-66 as Heterogeneous Catalysts for Acidolysis of Soybean Oil. *Catalysis Letters*, 147(11), 2772–2782. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2189-z>
- Yee, R., Zhang, K., & Ladewig, B. (2013). The Effects of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties. *Membranes*, 3(3), 182–195. <https://doi.org/10.3390/membranes3030182>
- Yoxen, E. (2012). Seeing with Sound: A Study of the Development of Medical Images. *The Social Construction of Technological Systems*, 273–295.
- Zhong, S., Cui, X., Dou, S., & Liu, W. (2010). Preparation and characterization of self-crosslinked organic/inorganic proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*, 195(13), 3990–3995. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.125>
- Zhong, S., Cui, X., Fu, T., & Na, H. (2008). Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for reducing methanol crossover. *Journal of Power Sources*, 180(1), 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.043>