

Pengaruh Kadar Clay dalam Sulfonasi Polieter-Eter Ketone (sPEEK) terhadap Permeabilitas Methanol melalui Membran Direct Methanol Fuel Cell

Effect of Clay Content in Sulfonated Poly-Ether-Ether Ketone (sPEEK) on Methanol Permeability via Direct Methanol Fuel Cell Membrane

Arief Rahman Hakim^{a*}

^aChemical Engineering Department, Diponegoro University. Jl. Prof Sudharto, SH Tembalang Semarang 50239, Indonesia

Artikel histori :

Diterima Januari 2018
Diterima dalam revisi Mei 2018
Diterima Juni 2018
Online 30 Juni 2018

ABSTRAK: Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) adalah sel pembangkit listrik yang menggunakan membran elektrolit sebagai sarana transportasi hidrogen/proton. Membran yang banyak digunakan adalah Nafion. Akan tetapi Nafion® memiliki masalah *methanol crossover*, tidak tahan terhadap suhu tinggi dan harganya mahal. Penelitian ini difokuskan pada pembuatan membran pengganti Nafion untuk aplikasi DMFC. Membran yang digunakan untuk DMFC adalah dari jenis PEEK. Membran PEEK telah dimodifikasi menggunakan proses sulfonasi pada suhu 60°C selama 3 jam dengan penambahan *clay* sebagai *filler* dalam pelarut n-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Karakteristik membran dapat dilihat dari morfologi dan struktur membran, permeabilitas metanol, serta konduktivitas proton. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sulfonasi pada suhu 60 °C selama 3 jam dianggap sebagai kondisi optimum. Dari variasi penambahan *clay* 1%, 3%, dan 5% berat, penambahan 1% *clay* dianggap sebagai penambahan optimum, yang menghasilkan konduktivitas $2,02 \times 10^{-3}$ S/cm, *swelling* 51,85% (air) 52,74% (metanol), serta permeabilitas $1,2 \times 10^{-5}$ cm²/s (refraktometer) dan $1,5 \times 10^{-5}$ cm²/s (kurva kalibrasi).

Kata Kunci: sPEEK; *clay*; membran; permeabilitas; DMCF

ABSTRACT: Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) is a fuel cell that uses an electrolyte membrane as transport medium of hydrogen/proton. Membrane that widely used is Nafion®. However, Nafion has a problem of methanol crossover, therefore it is not resistant to high temperatures and also expensive. This research is focused on the development of membrane to replace Nafion for DMFC applications. The membrane applied for DMFC is a PEEK-type membrane. PEEK membrane is modified by sulfonation process at 60°C for 3 hours and added with clay as filler in the solvent N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP). The characteristics of membrane can be viewed from the membrane morphology & structure, methanol permeability, and proton conductivity. The result shows that the sulfonation at 60 °C for 3 hours is considered as the optimum conditions. With the variation of clay addition of 1%, 3%, 5 wt%, an addition of 1% is considered as the optimum value, that results in conductivity of 2.02×10^{-3} S/cm, swelling of 51.85% (water) 52.74% (methanol), permeability 1.2×10^{-5} cm²/s (refractometer) 1.5×10^{-5} cm²/s (calibration curve).

Keywords: sPEEK; *clay*; membrane; permeability; DMCF

1. Pendahuluan

Direct metanol fuel cell atau yang lebih dikenal dengan DMFC merupakan sel bahan bakar dengan methanol sebagai sumber energi atau bahan bakarnya. Salah satu komponen terpenting pada DMFC adalah membran elektrolit yang merupakan “jantung” dari DMFC. Membran ini berperan sebagai sarana transportasi ion hidrogen (H⁺) yang dihasilkan pada reaksi oksidasi metanol di anoda. Selain itu, membran elektrolit juga sebagai pembatas antara anoda dan katoda.

Pada saat ini membran yang banyak digunakan adalah Nafion® yang diproduksi oleh Du Pont de Nemours. Membran ini mempunyai konduktivitas 0.08 S/cm (Nerbuchilov, 2007), stabilitas mekanik yang bagus dengan komposisi rantai carbon yang terfluorinasi dan mempunyai gugus sulfonat pada rantai carbon terakhir (Woo, 2003). Akan tetapi Nafion mempunyai kelemahan yaitu permeasi metanol melalui membran (*methanol crossover*) yang tinggi sekitar $2,86 \times 10^{-6}$ cm²/s (Nerbuchilov, 2007), sehingga menyebabkan hilangnya bahan bakar metanol dan tergenangnya katoda sehingga

*Corresponding Author:
Email: armir_05@yahoo.com), arief@clariant-kujang.com

laju reaksi di katoda menjadi lambat. Hal ini menyebabkan kinerja sel voltase secara keseluruhan menurun. Di samping itu, Nafion® merupakan polimer yang mahal sekitar US\$ 800-2000/m² sehingga menjadi kendala untuk komersialisasinya (Gao, 2003).

Beberapa membran elektrolit alternatif yang bisa menggantikan membran perfluorinasi, di antaranya, polisulfone (Janasch, 2004), polistirene (Carretta, 2000), polieter-eter ketone (Xing, 2004), poliphenilquinoxaline (Kawahara, 2000), polibenzimidazole (Manea, 2002) (Kawahara, 2000) dan poliimide (Woo, 2003). Dari semua polimer yang ada sampai saat ini yang paling banyak dikembangkan adalah dari jenis Polieter-eter ketone (PEEK). Hal ini disebabkan dalam hal sulfonasi PEEK sangat mudah yaitu dengan menggunakan asam sulfat pekat, mempunyai sifat resistan terhadap bahan kimia, stabilitas terhadap suhu bagus, sifat mekanik yang kuat dan konduktifitas bagus (Manea, 2002)(Xing, 2004).

Komposit membran merupakan gabungan material inorganik atau polimer lain yang masuk kedalam matrix polimer utama. Dengan kata lain komposit membran adalah:

- Polimer dengan material anorganik (paling sedikit satu jenis dari masing-masing polimer dan material organik.
- Beberapa polimer (paling sedikit dua jenis komponen organik yang mempunyai sifat melengkapi satu sama lainnya.

Komposit membran bisa dibuat dengan *blending* atau modifikasi dari setiap komponen yang memiliki sifat berbeda dengan tujuan untuk meningkatkan *performance* material secara keseluruhan. Penambahan material anorganik atau polimer lain ke dalam polimer membran utama dapat meningkatkan sifat dari komposit polimer yang diharapkan pada membran elektronik tersebut yaitu, konduktifitas proton, permeabilitas metanol, stabilitas terhadap suhu, dan kekuatan mekanik. Semua sifat tersebut adalah sangat penting untuk dapat dioperasikan pada DMFC.

Sebagai fokus pembuatan komposit membran pada penelitian yang dilakukan ini adalah mengurangi *methanol crossover* dan mempertahankan konduktifitas yang dimiliki oleh membran sPEEK, pada penelitian sebelumnya, untuk mendapatkan kedua sifat membran elektrolit diatas, maka dengan memodifikasinya dengan menambahkan beberapa *filler*, di antaranya, *silicon oxide* (SiO₂), *titanium oxide* (TiO₂), *zirconium oxide* (ZrO₂) (Nunes, 2002), *boron phosphate* (BPO₄) (Krishnan, 2006), *chitosan* (Na, 2008), *hydrate tin* (SnO₂.nH₂O) (Liccoccia, 2007), *cesium oxide* (CeO₂) (Tong, 2009). Pada penambahan *filler-filler* di atas maka akan dihasilkan membran dengan peningkatan konduktifitas dan menurunnya metanol *crossover* pada membran (Lee, 2005).

Pada penelitian ini, untuk membuat komposit membran dilakukan modifikasi dengan menambahkan *clay* pada *polieter-eter ketone* yang telah disulfonasi, sehingga *clay* yang merupakan material anorganik diharapkan dapat mempertahankan konduktifitas membran dan menurunkan

methanol crossover ketika dilakukan uji karakteristik membran elektrolit sebagai dasar operasi pada DMFC.

Clay merupakan mineral silikat yang berlapis, hasil pelapukan kimia dari batuan dan merupakan 40% mineral batuan sedimen. Berdasarkan struktur komposisi mineral kimianya, dibagi menjadi 3 bagian,

- Kandite*, contohnya kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄)
- Smectite*, contohnya *montmorillonite* ((1/2Ca,Na)(Al,Mg,Fe)₄(Si,Al)₈O₂₀(OH)₄.nH₂O)
- Illite* contohnya adalah *muscovite* KAl₄(Si_{8-y},Al_y)O₂₀(OH)₄.

Clay bersifat higroskopis sehingga diharapkan setelah menjadi *filler* pada komposit membran sPEEK-Clay dapat meningkatkan performa komposit tersebut. Hal tersebut dapat dilihat pada hasil penelitian pada beberapa karakterisasi komposit membran tersebut (Murray, 2007)

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Polieter-eter ketone (PEEK), PEEK-450-P (Victrex), Asam Sulfat, Merck (95-98%), N-Methyl 2-Pyrolidone, Merck. Clay dari Baristand Pontianak Propinsi Kalimantan Barat..

2.2 Sulfonasi Poli Eter-Eter Ketone (sPEEK)

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan membran sPEEK melalui sulfonasi PEEK pada (10 g PEEK dalam 200 ml asam sulfat pekat), yaitu dengan waktu sulfonasi selama 3 jam, suhu sulfonasi optimum pada skala kecil yaitu 60°C.

Hasil sulfonasi dikeringkan pada suhu 40-60°C dan dipotong dengan ukuran kecil sehingga memudahkan ketika dilarutkan dengan N-Methyl-2- Pyrolidone (NMP).

2.3 Tahap Pembuatan Membran Komposit sPEEK+Clay

Tahap selanjutnya sPEEK dikeringkan dan dilarutkan dengan pelarut N-Methyl-2- Pyrolidone (NMP) dengan perbandingan 1:6 dan untuk variasi clay yang ditambahkan 1%, 3%, 5% (% b/v) di ultrasonik sampai tidak ada gelembungnya.

Selanjutnya larutan sPEEK dicetak pada kaca datar yang telah disiapkan dengan membatasi setiap sisinya dengan isolatif, untuk setiap variasi % penambahan clay. Kemudian dikeringkan dengan suhu tidak lebih dari 60 °C. Selanjutnya setelah 24 jam dilepaskan dari cetakan.

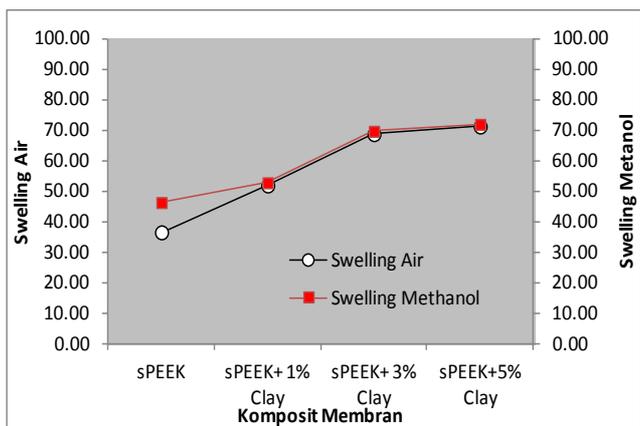
2.4 Karakterisasi membran komposit sPEEK+Clay

Untuk mengetahui kinerja membran komposit yang sudah dihasilkan, sebagai gambaran untuk aplikasi pada DMFC, maka dilakukan karakterisasi sebagai berikut: *swelling/ water uptake* (aquades, metanol), konduktifitas ionik dan DK (Permeabilitas), analisis FTIR, serta SEM.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Pengaruh Konsentrasi Clay terhadap Swelling Air (Water Uptake) dan Swelling Metanol

Pengaruh konsentrasi *clay* terhadap *swelling* air dapat dilihat pada gambar 1 terlihat bahwa dengan penambahan konsentrasi *clay*, maka berpengaruh terhadap bertambahnya % *swelling* airnya, karena inorganic yang terdapat dalam *clay* yang ditambahkan pada polimer matrix menambah struktur amorphous yang higroskopis dan hidrofili disamping gugus SO_3H^- (Nunes, 2002). Sama halnya dengan % penambahan *clay* terhadap *swelling* metanol.



Gambar 1. % penambahan *clay* vs *swelling*

Uji *swelling* air merupakan uji karakteristik membran yang bertujuan untuk mengetahui banyaknya air yang diserap oleh membran komposit tersebut. Air yang terserap dalam membran komposit tersebut menjadi media transfer proton. Namun, jika *swelling* terlalu tinggi membran akan menjadi rapuh (Kreuer 2001). Dari data yang diperoleh, dapat dilihat bahwa semakin tinggi % *clay*, besaran *swelling* membran tersebut semakin besar. Hal ini karena penambahan *clay* yang mempunyai sifat higroskopis pada membran dapat meningkatkan pengikatan terhadap air.

Gambar 1 menunjukkan bahwa selain dengan sulfonasi (mensubstitusikan gugus sulfonat ke dalam PEEK), peningkatan *swelling* dapat juga dilakukan dengan penambahan *filler clay* yang diharapkan akan meningkatkan konduktivitas ionik pada membran tersebut. Hal ini karena *clay* mempunyai sifat higroskopis sehingga dapat mengikat tambahan air yang berfungsi sebagai penghantar untuk transportasi proton. Hasil yang didapat ini konsisten dengan beberapa penelitian terdahulu (Hande, 2011, Roelofs 2010, Ismail 2009, Pegoretti 2008).

Uji *swelling* metanol mempunyai hubungan dengan *methanol crossover* pada sistem DMFC, yaitu kemampuan membran dalam menahan lolosnya metanol. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode *glass diffusion*. Hasil yang diperoleh adalah dengan naiknya % *clay* yang ditambahkan pada membran komposit, maka % *swelling* dari membran semakin tinggi. Hal ini karena metanol memiliki sifat polar sebagaimana air sehingga

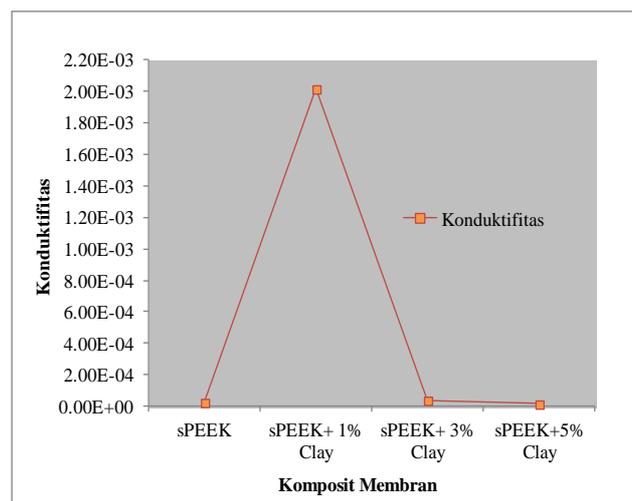
dapat diserap pula oleh *clay* yang ditambahkan pada membran. Akan tetapi, kenaikan jumlah metanol yang diserap oleh membran berpengaruh terhadap konduktivitas karena metanol yang terserap akan mengurangi transfer proton pada membran. Hal ini karena *methanol crossover* yang tinggi dan dapat menghambat aktifitas elektroda dan dikhawatirkan akan berimbas kepada kinerja pada DMFC. Membran DMFC yang ideal memiliki *swelling* air yang tinggi dan *swelling* metanol yang rendah (Kamarudin 2010) karena perpindahan proton yang terjadi pada membran terjadi dengan adanya molekul air pada membran.

3.2. Pengaruh Konsentrasi Clay terhadap Konduktivitas

Konduktivitas proton pada suatu membran dapat didefinisikan sebagai kemampuan suatu proton untuk dapat bergerak dari katoda menuju ke anoda. Pengukuran konduktivitas proton dilakukan menggunakan AC *impedance gain-analyzer* yaitu HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER dengan frekuensi dari 3 kHz-100 kHz dan voltase 20 mV. Konduktivitas dihitung menggunakan rumus.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (1)$$

di mana σ adalah konduktivitas (S/cm), L adalah ketebalan membran (cm), A adalah luas penampang membran (cm^2) sedangkan R adalah resistansi (Ω). Luas dan ketebalan membran hampir sama pada semua sampel yang diuji konduktivitasnya. Hasil pengukuran dari pengaruh konsentrasi *clay* terhadap konduktivitas dapat dilihat pada Gambar 2.



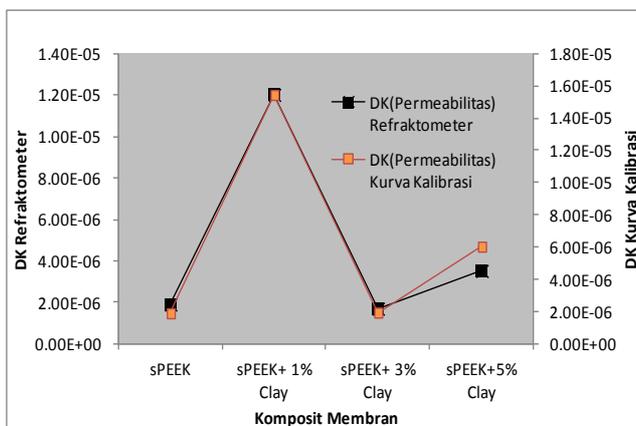
Gambar 2. Penambahan % *clay* vs konduktivitas

Konduktivitas membran sPEEK yang telah mengalami penambahan *clay* lebih besar dibandingkan sPEEK murni. Hal ini sama dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Ismail (2009), yang menggunakan cloisite-15A/TAP

(2.4.6 triaminopyridine) sebagai *filler* komposit dan (Hande, 2011) yang menggunakan cloisite 30B, yang merupakan organoclay. Terlihat bahwa penambahan 1% *clay* dapat meningkatkan konduktifitas membran sPEEK yaitu sebesar $2,02 \times 10^{-3}$ S/cm. Berdasarkan penelitian sebelumnya, penambahan partikel penyerap air diharapkan dapat menaikkan konduktifitas proton (Chen, 2009). Namun, ternyata penambahan lebih besar dari 1% *clay* (3% dan 5%) menyebabkan penurunan konduktifitas. Hal ini karena seiring dengan penambahan jumlah *clay*, distribusi penyebarannya menurun pada komposit polimer dan menyebabkan gugus-gugus fungsi yang bersifat hidrofil berkurang (Hasani-Sadrabadi 2010), sehingga selektivitas membran menjadi berkurang untuk transfer proton. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya, pada penambahan *ferierite zeolit* dengan karakter yang hampir sama dengan *clay*. Dengan naiknya penambahan material *filler*, konduktifitas yang terukur semakin berkurang (Sirivat, 2011).

3.3 Pengaruh Konsentrasi Clay terhadap Permeabilitas Methanol.

Pada Gambar 3 ditunjukkan bahwa penambahan lebih dari 1% *clay* sebagai material komposit membran SPEEK menyebabkan terjadi penurunan permeabilitas methanol. Penurunan permeabilitas metanol ini karena *clay* yang ditambahkan dapat membantu menyerap metanol sehingga sebagian besar metanol berdifusi melalui membran.



Gambar 3. Penambahan % *clay* vs DK Permeabilitas

Penentuan permeabilitas metanol berdasarkan kurva kalibrasi dibandingkan dengan pengukuran dengan alat refraktometer tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan sehingga ke depannya kedua pengukuran tersebut dapat digunakan dalam mengukur permeabilitas.

Dengan melihat hasil dari pengaruh *swelling* air dan *swelling* metanol, membran yang digunakan dalam penelitian ini sangat mudah menyerap keduanya. Hal ini ditandai dengan berbagai penambahan % *clay*, terjadi peningkatan *swelling* air dan metanol, sehingga berbanding lurus dengan peningkatan permeabilitas metanolnya.

3.4 Karakterisasi Membran sPEEK dengan FTIR

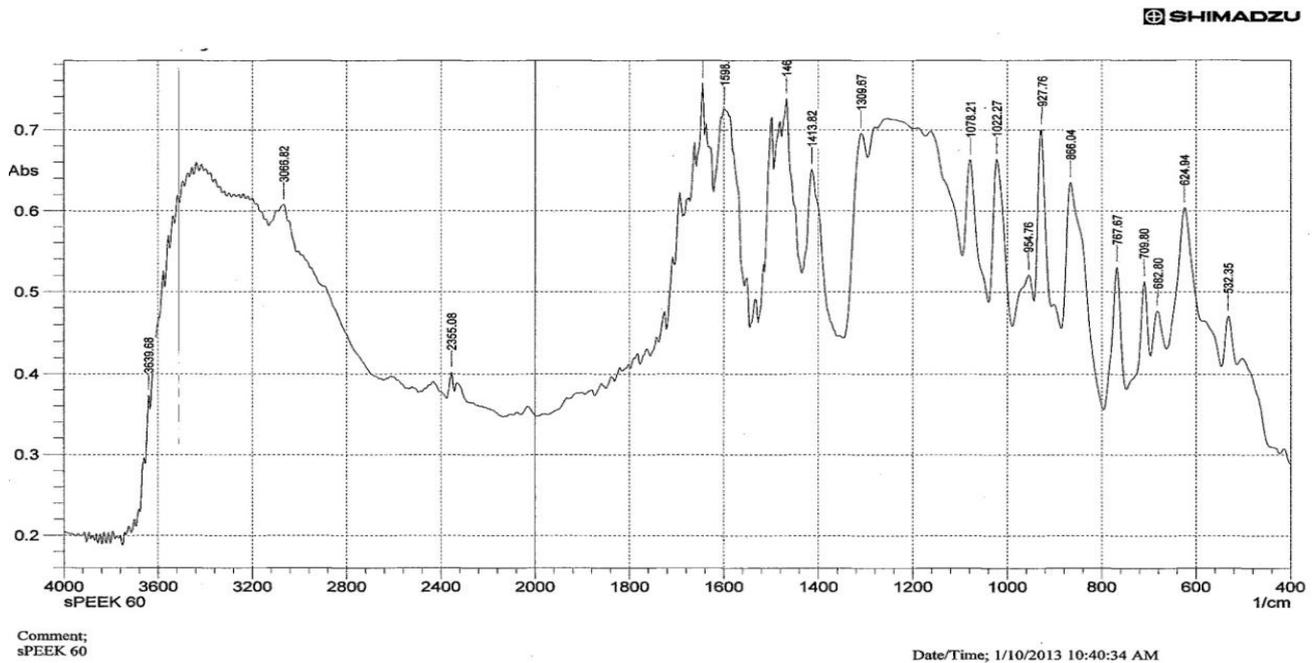
Gambar 4 dan 5 menunjukkan FTIR dari pengaruh konsentrasi *clay* terhadap membran DMFC. Pada kedua gambar terlihat *peak*/puncak yang menandakan adanya gugus fungsi yang terdapat dalam membran.

Fourier-Transform Infrared (FTIR) *spectroscopy* digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus sulfonat SO_3H pada sample polimer. Selain itu, FTIR juga digunakan untuk mengobservasi interaksi antara sample polimer sPEEK dan solven pada membran sPEEK dan penambahan *clay*. Panjang gelombang yang digunakan dalam pengukuran berkisar antara $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Othman 2007), sampel yang diukur sudah dikeringkan pada suhu $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ selama 24 jam (Gao 2009). Berdasarkan penelitian Gao (2009), spektrum FTIR sebagai berikut.

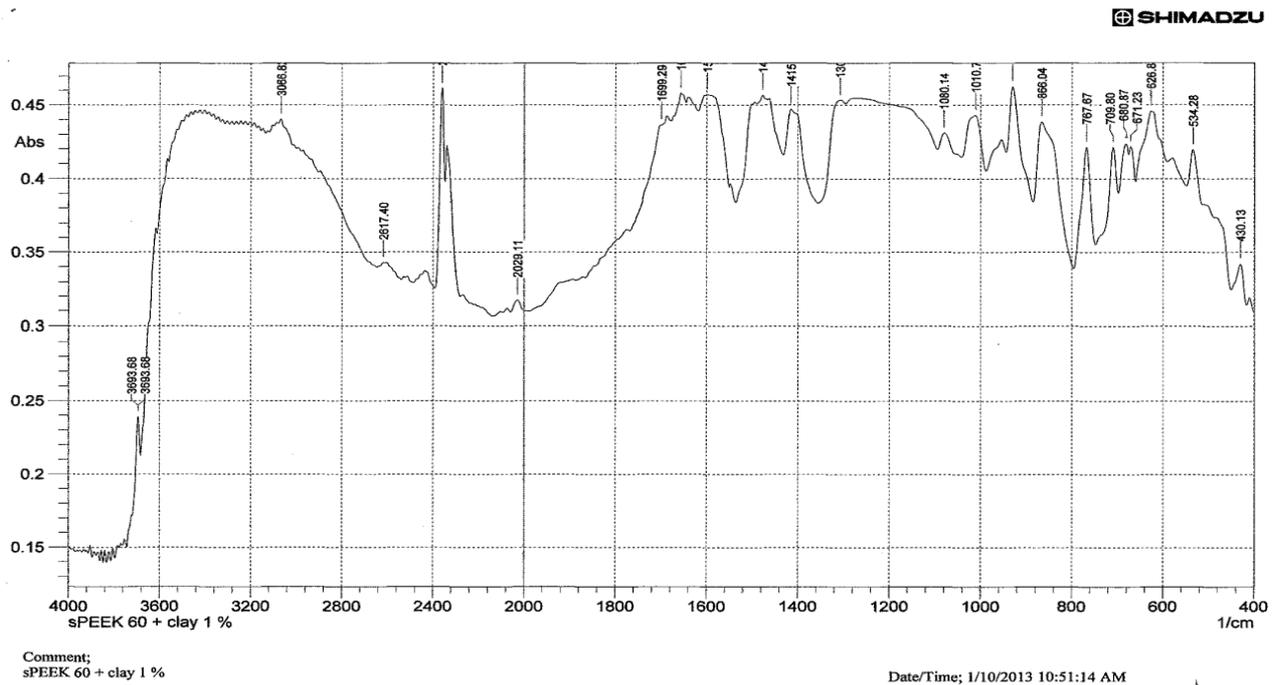
Tabel 1. Gugus Fungsi dalam Komposit Membran PEEK-*clay*. Panjang gelombang FTIR (Gao 2009)

No	Panjang Gelombang (Cm^{-1})	Gugus Kimia
1	467	Si-O-Si <i>Bending</i>
2	806	Si-O-Si <i>Stretching</i>
3	1099	Si-O-Si <i>Asymmetric</i>
4	937	Si-O-C-C
5	1600	C-CH
6	1004	S=O
7	694	S-O <i>Stretching</i>
8	1640	Ar-C=O-Ar-
9	1230	Ar-O-
10	1080	O=S=O
11	1252	O=S=O <i>Asymmetric</i>
12	2355	-OH
13	2360	-OH

Dari Tabel 1 terlihat bahwa puncak bilangan gelombang $1080, 1076, 709\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus sulfonat SO_3H yang masuk kedalam PEEK sehingga membuat membran PEEK menjadi membran yang bersifat elektrolit. Hal ini yang menandakan proses sulfonasi telah berhasil. Selain itu, dengan puncak di sekitar 2355 cm^{-1} dan 2360 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus OH. Sedangkan untuk penambahan *clay* pada membran sPEEK, dengan melihat adanya perbedaan bilangan gelombang atau penambahan bilangan gelombang $430\text{ cm}^{-1}, 671\text{ cm}^{-1}, 1699.69\text{ cm}^{-1}, 2029\text{ cm}^{-1}, 2617\text{ cm}^{-1}$ pada sPEEK+Clay menandakan bahwa dengan penambahan *clay* telah terjadi perubahan struktur, dengan menambah kristalinitas yang berasal dari unsur pada *clay* yang telah terdispersi ke dalam membran sPEEK dan membentuk suatu komposit (Sirivat 2011)



Gambar 4. Hasil FTIR membran sPEEK



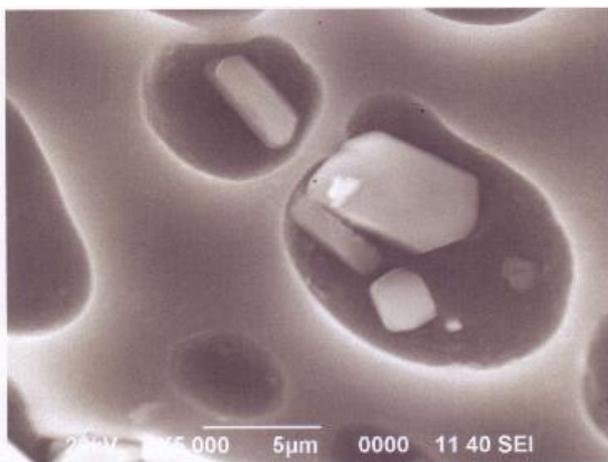
Gambar 5. Hasil FTIR Komposit Membran sPEEK dengan penambahan 1% Clay

3.5 Pengaruh permeabilitas terhadap SEM

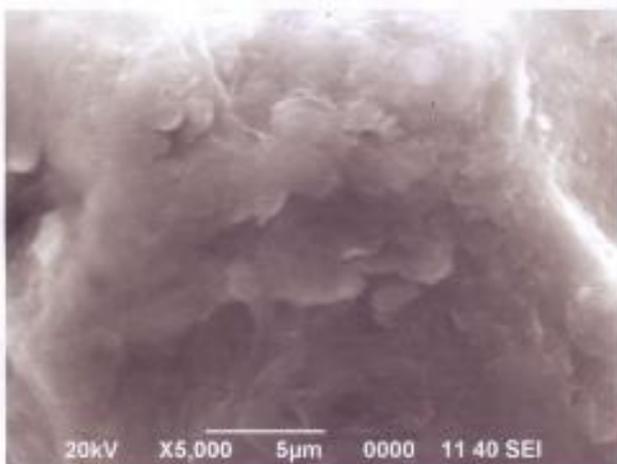
Karakterisasi SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dilakukan untuk mengetahui morfologi, *mapping* dan *electron dispersive spectroscopy* (EDS) komposit membran dengan perbesaran 500x, 2000 x dan 5000 x. Pada

penelitian ini digunakan sampel SPEEK dan SPEEK+1% clay, untuk dibandingkan struktur morfologinya. Membran sPEEK dengan penambahan 1% clay dipilih karena merupakan komposit membran dengan karakteristik *swelling*, konduktifitas, dan permeabilitas terbaik. Alat SEM yang dipakai adalah (Philips SEM XL 30).

Tujuan dari karakteristik dengan SEM adalah untuk mengetahui struktur morfologi suatu membran. Dari gambar 6a dan 6b terlihat bahwa membran tersebut termasuk membran simetris. Bila diamati pada strukturnya, membran tersebut memiliki densitas atau kerapatan molekul yang homogen dan tidak berpori. Gambar 6a merupakan membran sPEEK tanpa penambahan *clay* sedangkan gambar 6b merupakan membran sPEEK dengan penambahan 1% *clay*. Dari gambar 6a pada *crosssection* sPEEK murni tanpa penambahan *clay*, terlihat permukaan membran yang halus dan lembut (Roelofs, 2010), sedangkan pada gambar 6b *crosssection* sPEEK dengan penambahan 1% *clay* terlihat adanya penambahan partikel yang kecil dengan permukaan *surface* yang tinggi. Dapat disimpulkan bahwa 1% *clay* terdispersi secara homogen dan merata meskipun ada beberapa bagian yang menunjukkan aglomerasi.



a. sPEEK



b. sPEEK + 1% clay

Gambar 6. Hasil SEM membran sPEEK (a) dan sPEEK+1% *clay* (b) (perbesaran 5000 X)

4. Kesimpulan

Komposit membran sPEEK dengan penambahan *clay* dapat digunakan untuk aplikasi DMFC, penambahan *clay* dapat meningkatkan swelling air dan metanol, penambahan *clay* yang optimum adalah pada 1% karena dapat mengurangi metanol crossover dan meningkatkan konduktifitas proton, penambahan *clay* lebih dari 1% dapat menurunkan permeabilitas komposit membran akan tetapi konduktifitas membran menurun, metode pengukuran permeabilitas berdasarkan kurva kalibrasi dan alat refraktometer menghasilkan pengukuran yang hampir sama, sehingga metode keduanya dapat digunakan.

Daftar Pustaka

- Carretta, N., Tricoli, V., Picchioni, F., 2000, Ionomeric membranes based on partially sulfonated polystyrene: Synthesis, proton conduction and methanol permeation, *Journal of Membrane Science* (166), 189-187
- Gao, Y., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Jian, X., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Kaliaguine, S., 2003, Sulfonation of Poly (phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixture for proton exchange membrane materials, *Journal of Membrane Science* (227), 39-50
- Gao, Q., Wang, Y., Xu, L., Wei, G., Wang, Z., 2009 Proton-Exchange Sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK)/SiO_x-S composite membranes in direct methanol fuel cells (DMFC), *Separation Science And Engineering Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17 (2), 207-213
- Hande, V. R., Rath, S.K., Rao, S., Patri, M., 2011, Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone) (sPEEK)/reactive organoclay nanocomposite proton exchange membranes (PEM), *Journal of Membrane Science* (372), 40-48
- Hasani-Sadrabadi, M.M., Emami, S.H., Ghaffarian, R., Moaddel, H., 2008, Nanocomposite Membranes Made from Sulfonated Poly (ether-ether ketone) and Montmorillonite Clay for Fuel Cell Applications, *Energy & Fuels* (22), 2539-2542.
- Ismail, A.F., Mohtar, S.S., Matsuura, T. 2011, Preparation and characterization of sPEEK/MMT-STA composite membrane for DMFC application, *Journal of Membrane Science* (371), 10-19
- Janasch, Patric., Karlsson, Lina E., 2004, Polysulfone ionomers for proton conducting fuel cell membranes : sulfoalkylated polysulfones, *Journal of Membrane Science* (230), 61-70.
- Kawahara, M., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata, N., 2000, Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) film, *Solid State Ionics* (136), 1193-1196
- Manea, C., Mulder, M., 2002, New polymeric electrolyte membranes based on proton donor-proton acceptor properties for direct methanol fuel cell, *Desalination* (147), 179-182

- Murray, H.H., 2007, Applied clay mineralogy occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, polygorskites, sepiolites, and common clays, *Development in clay science 2 : Elsevier*.
- Neburchilov, V., J.Martin, H. Wang and J.Zhang, 2007, Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources (169)*, 221-238.
- Othman, M.H.D., Mustafa, S.L., Ismail, A.F., 2005, Organic/Inorganic Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Application, *The 3rd Regional Symposium on membrane Technology for Industry and Enviromental Protection, ITB- Bandung*.
- Roelofs, K.S., Hirth, T., Schiestel, T., 2011 Dihydrogenimidazole modified silica-sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells, *Materials Science and Engineering B (176)*, 727-735
- Sirivat, A., Auimviriyavat, J., Changkhamchom, S., 2011 Development of Poly (ether ether ketone) (PEEK) with inorganic filler for direct methanol fuel cells (DMFCs), *Industrial Engineering Chemistry Research, ACS Publications dx.doi.org/10.1021/ie2006005*
- Xing, P., Robertson, P.G., Guiver, M.D., Mikhailenko, S.D., Wang, K., Kaliaguine, S., 2004, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science (229)*, 95-106
- Y.Woo. S.Y. Oh, Y.S. Kang, B. Jung, 2003, Synthesis and Characterization of poliimide membranes for direct methanol fuel cell, *Journal Membrane Science (220)*, 31-45.