

**PEFUNGSIAN BAHAN MXENE DENGAN KUMPULAN
ASID SULFONIK SEBAGAI BAHAN PENGISI NANO
DALAM MEMBRAN POLI(ETER ETER KETON)
BERSULFONAT (SPEEK)**

MUHAMAD HAFIZZUL ISYRAF BIN HARDI

UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA

PEFUNGSIAN BAHAN MXENE DENGAN KUMPULAN ASID SULFONIK SEBAGAI
BAHAN PENGISI NANO DALAM MEMBRAN POLI(ETER ETER KETON)
BERSULFONAT (SPEEK)

MUHAMAD HAFIZZUL ISYRAF BIN HARDI

TESIS YANG DIKEMUKAKAN UNTUK MEMPEROLEHI IJAZAH
SARJANA SAINS

INSTITUT SEL FUEL
UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA
BANGI

2026

	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

G. PERAKUAN TESIS/ DISERTASI SARJANA / DOKTOR FALSAFAH (CERTIFICATION OF MASTER'S / DOCTORAL THESIS / DISSERTATION)			
Nama penuh pengarang (Author's Full Name)			
No. Pendaftaran Pelajar (Student's Registration No.)		Sesi Akademik (Academic Session)	
Tajuk Tesis / Disertasi (Thesis / Dissertation Title)			
Semua tesis/disertasi dan penerbitan berkaitan hasil penyelidikan pelajar adalah tertakluk kepada Dasar Harta Intelek Universiti Kebangsaan Malaysia. <i>All theses/ dissertations and publications relating to the research work of a student are subject to the Intellectual Property Policy of Universiti Kebangsaan Malaysia.</i> Saya mengaku bahawa tahap akses tesis/disertasi ini sebagai (*Tandakan ✓ dalam kotak bagi maklumat yang berkaitan; tandakan satu (1) kotak di bawah sahaja): <i>I hereby declare the level of access for this thesis/dissertation as follows (tick ✓ the relevant box below; tick only one option).</i>			
Pilihan Tahap Akses Access Level Selection		Tafsiran Tahap Akses Tesis/Disertasi Definition of Thesis/Dissertation Access Level	
☐	RAHSIA (CONFIDENTIAL)	Mengandungi maklumat rahsia sepertimana yang diperuntukan bawah Akta Rahsia Rasmi 1972. <i>Contains classified information as stipulated under the Official Secrets Act 1972.</i>	
☒	TERHAD (RESTRICTED)	Mengandungi maklumat yang hanya boleh diakses oleh pihak yang mempunyai kebenaran atau keperluan tertentu untuk mengetahuinya yang ditentukan oleh organisasi/ badan di mana penyelidikan dijalankan. <i>Contains information that may only be accessed by parties with specific authorization or a defined need to know, as determined by the organization or body where the research is conducted.</i>	
☐	AKSES TERBUKA (OPEN ACCESS)	Tesis/disertasi versi akhir dalam format PDF yang boleh diakses secara percuma secara dalam talian dan bebas dari isu hak cipta dan pelesenan <i>The final version of the thesis/dissertation in PDF format that is freely accessible online and free from copyright and licensing issues.</i> Kementerian Pendidikan Tinggi melalui surat bertarikh 27 Mac 2025 memutuskan bahawa kebenaran akses tesis / disertasi dalam borang serahan akses terbuka ditentukan oleh penyelia (bukan pelajar). <i>The Ministry of Higher Education, through a letter dated 27 March 2025, has decided that permission for thesis / dissertation access in the open access submission form shall be determined by the supervisor (not the student).</i>	
☐	EMBARGO	Tempoh masa di mana akses kepada tesis/disertasi disekat (ditutup) selama dua (2) tahun atas sebab-sebab tertentu sebagai contoh kerahsiaan atau hak cipta. <i>The period during which access to the thesis/dissertation is restricted for two (2) years due to specific reasons, such as confidentiality or copyright. The thesis/dissertation will be granted open-access status upon the expiry of the embargo period.</i>	

 UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA <i>The National University of Malaysia</i>	UKM-SPKPPP-PT(PdP)-05-AK04-BO07	No. Semakan: 02	Tarikh Kuat Kuasa: 27/01/2026
	BORANG DAN SENARAI SEMAK PENYERAHAN TESIS/DISERTASI SELEPAS PEMBETULAN FORM AND CHECKLIST OF AMENDED THESIS/DISSERTATION SUBMISSION		

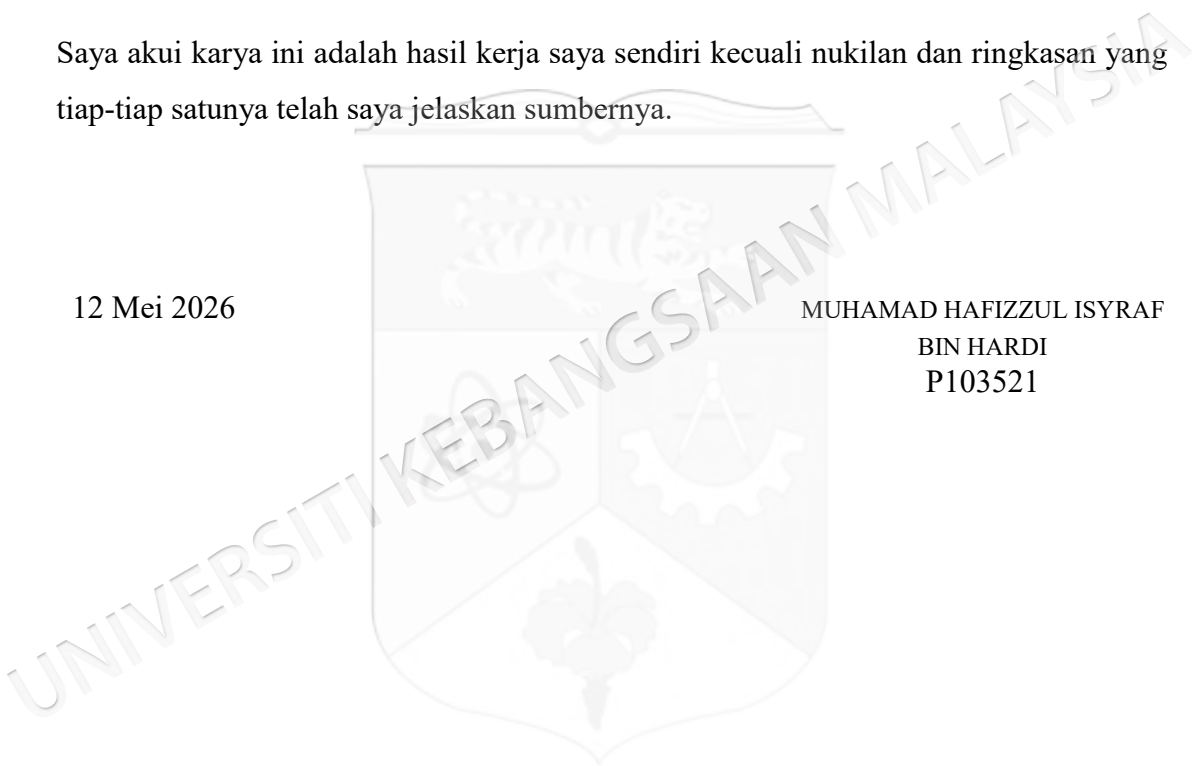
PENGESAHAN PELAJAR (STUDENT VERIFICATION)	PENGESAHAN PENYELIA (SUPERVISOR VERIFICATION)
TANDATANGAN PELAJAR (STUDENT'S SIGNATURE)	TANDATANGAN PENYELIA / Pengerusi JK SISWAZAH (SUPERVISOR'S / CHAIRPERSON SUPERVISION COMMITTEE SIGNATURE)
Nama Pelajar (<i>Student name</i>): No. Pendaftaran Pelajar (<i>Student's Registration No.</i>) Tarikh: (<i>Date</i>)	Nama Penyelia / Pengerusi JK Siswazah : (<i>Supervisor's / Chairperson Supervision Committee Name</i>) Tarikh: (<i>Date</i>)

PENGAKUAN

Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang tiap-tiap satunya telah saya jelaskan sumbernya.

12 Mei 2026

MUHAMAD HAFIZZUL ISYRAF
BIN HARDI
P103521



PENGHARGAAN

Saya bersyukur kepada Allah yang sentiasa memberkati saya dan memberi saya kebijaksanaan untuk menyiapkan kajian ini. Saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan jutaan terima kasih kepada penyelia utama, Prof. Ts. Dr. Loh Kee Shyuan atas bantuan bimbingan dan nasihat yang mendorong sepanjang kajian ini. Saya juga ingin merakamkan penghargaan saya kepada penyelia bersama Prof. Madya Dr. Wong Wai Yin dan Prof. Madya Dr. Rozan Mohamad Yunus yang memberi sokongan teknikal dan bersedia berkongsi pengetahuan mereka agar dapat membantu saya dalam penyelidikan ini.

Ucapan penghargaan saya ditujukan kepada Institut Sel Fuel dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (iCRIM) di atas kebenaran mennggunakan kemudahannya. Begitu juga dengan pembantu makmal yang memberikan kerjasama sepanjang penyelidikan saya. Selain itu, saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada pengendali instrumen yang membantu saya menjalankan ujian ke atas sampel penyelidikan saya. Tidak lupa juga kepada rakan-rakan yang telah banyak memberi bantuan sepanjang penyelidikan saya. Ribuan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan Tinggi Malaysia atas pembiayaan yang diberikan untuk menjalankan kajian ini di bawah skim FRGS dengan kod projek FRGS/1/2018/STG01/UKM/02/15.

Akhir sekali, saya ingin memberi penghargaan kepada keluarga saya dan rakan-rakan seperjuangan saya yang memberi sokongan, tunjuk ajar dan kasih saya kepada saya sepanjang penyelidikan ini.

Sekian, terima kasih.

ABSTRAK

Sel Fuel Membran Pertukaran Proton (PEMFC) kini dihadkan oleh kos tinggi dan degradasi membran Nafion komersial yang berpunca daripada serangan ion radikal. Bagi menangani cabaran ini, kajian tesis ini menyiasat pembangunan membran komposit menggunakan MXene dua dimensi (2D), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, sebagai pengisi nano bagi meningkatkan prestasi membran. Kaedah pefungsian permukaan baharu, yang ditandaetapkan sebagai M1 dan M2, telah dibangunkan untuk memperkenalkan kumpulan asid sulfonik SO_3H dan disulfonik $2(\text{SO}_3\text{H})$ secara serentak ke permukaan MXene, dengan menggunakan interkalant TMAOH dan NaOH. Pencirian fizikokimia melalui FTIR menunjukkan puncak baharu pada $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, mengesahkan kejayaan pemasukan kumpulan sulfonik, manakala analisis XPS mengesahkan pembentukan ikatan Ti-S pada $\sim 463\text{ eV}$. Khususnya, Na- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx-S2-M2}$ yang disintesis melalui kaedah M2, menunjukkan tahap kefungsian kumpulan berfungsi $2(\text{SO}_3\text{H})$ sekitar 18.33%. Analisis struktur melalui XRD dan HR-TEM mengesahkan delaminasi berkesan dengan jarak antara lapisan $\sim 1.36\text{ nm}$. Oleh kerana penyerapan kefungsian kumpulan disulfonik yang tinggi, MXene yang diubah suai menunjukkan anjakan struktur MXene menjadi ke arah amorfus yang disahkan oleh SAED. Pengisi yang diubah suai telah dimasukkan ke dalam matriks SPEEK pada muatan yang berbeza-beza untuk mengkaji keupayaan membran dalam pengangkutan proton. Analisis kestabilan terma (TGA/DSC) menunjukkan bahawa pengisi MXene secara signifikan mengukuhkan membran terhadap degradasi. Spektroskopi Impedans Elektrokimia (EIS) pada suhu bilik mendedahkan bahawa SPEEK/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx-SO}_3\text{H-0.25\%}$ dan SPEEK/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx-2}(\text{SO}_3\text{H})\text{-0.5\%}$ mencapai kekonduksian proton tertinggi masing-masing $3.89 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ dan $3.18 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$. Keputusan ini menunjukkan bahawa pengisi MXene tersulfonasi melalui kaedah M2 menawarkan strategi bagi memastikan darjah pefungsian yang lebih baik, dan manakala penambahan pengisi MXene terubah suai ke dalam SPEEK meningkatkan kestabilan dan keupayan pegangan air membran. Penemuan tesis ini memberikan alternatif kepada membran Nafion komersial dengan menawarkan strategi pengubahsuaian bahan nano yang berkesan bagi meningkatkan kecekapan keseluruhan teknologi sel fuel.

FUNCTIONALIZED 2D MXENE MATERIALS WITH SULFONIC ACID GROUPS SYNTHESISED AS NANOFILLING MATERIALS FOR SPEEK POLYMER MEMBRANES

ABSTRACT

PEMFCs are currently limited by the high cost and degradation of commercial Nafion membranes due to radical ion attacks. To address these challenges, this thesis investigates the development of composite membranes using two-dimensional (2D) MXene, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, as nanofillers to enhance membrane performance. A new surface functionalization method, denoted as M1 and M2, was developed to simultaneously introduce sulfonic acid groups SO_3H and disulfonic acid groups $2(\text{SO}_3\text{H})$ onto the MXene surface, using TMAOH and NaOH intercalants. Physicochemical characterization via FTIR revealed a new peak at $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, confirming the successful introduction of sulfonic groups, while XPS analysis confirmed the formation of Ti-S bonds at $\sim 463\text{ eV}$. In particular, Na- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -S2-M2 synthesized via M2 method, showed a functionalization level of $2(\text{SO}_3\text{H})$ functional groups of around 18.33%. Structural analysis via XRD and HR-TEM confirmed effective delamination with an interlayer spacing of $\sim 1.36\text{ nm}$. Due to the high absorption of disulfonic group functionality, the modified MXene showed a shift of MXene structure towards amorphous as confirmed by SAED. The modified fillers were incorporated into the SPEEK matrix at varying loadings to study the membrane's proton transport capability. Thermal stability analysis (TGA/DSC) showed that the MXene filler significantly strengthened the membrane against degradation. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) at room temperature revealed that SPEEK/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ - SO_3H -0.25% and SPEEK/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ - $2(\text{SO}_3\text{H})$ -0.5% achieved the highest proton conductivities of $3.89 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ and $3.18 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$, respectively. These results indicate that sulfonated MXene fillers via the M2 method offer a strategy to ensure a better degree of functionalization, and while the addition of modified MXene fillers into SPEEK improves the stability and water holding capacity of the membrane. The findings of this thesis provide an alternative to commercial Nafion membranes by offering an effective nanomaterial modification strategy to improve the overall efficiency of fuel cell technology.

KANDUNGAN

	Halaman
PENGAKUAN	ii
PENGHARAGAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KANDUNGAN	vi
SENARAI JADUAL	ix
SENARAI ILUSTRASI	x
SENARAI SIMBOL	xii
SENARAI SINGKATAN	xiii
SENARAI TATANAMA	xiv
BAB I	PENDAHULUAN
1.1	Pengenalan 1
1.2	Permasalahan Kajian 3
1.3	Objektif Kajian 5
1.4	Skop Kajian 6
BAB II	KAJIAN KEPUSTAKAAN
2.1	Pengenalan 8
2.2	Sel Fuel Membran Pertukaran Proton (PEMFC) 9
2.3	Polimer PEEK dan SPEEK 11
	2.3.1 Polimer PEEK 11
	2.3.2 Polimer SPEEK 12
2.4	MXene 15
	2.4.1 Struktur MXene 16
	2.4.2 Sifat Mekanikal MXene $Ti_3C_2T_x$ 17
	2.4.3 Sifat Elektronik MXene $Ti_3C_2T_x$ 18
2.5	Bahan Pengisi Membran Polimer 20
	2.5.1 Pengisi Tak Organik 20
2.6	Cabaran dan Perkembangan Membran 21

BAB III	KAEDAH KAJIAN	
3.1	Pengenalan	23
3.2	Bahan dan Alat Radas	23
3.2.1	Bahan Kimia	23
3.2.2	Alat Radas	24
3.3	Sintesis MXene Terubahsuai	24
3.3.1	Penyediaan larutan kumpulan berfungsi	25
3.3.2	Sintesis MXene berlapis sedikit (Few layer MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-FL}$)	25
3.3.3	Sintesis MXene dengan permukaan termodifikasi	26
3.3.4	Pencirian MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	28
3.4	Sintesis SPEEK	30
3.5	Sintesis Membran Komposit SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	31
3.5.1	Analisis membran komposit SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	31
BAB IV	HASIL DAN PERBINCANGAN	
4.1	Analisa Kajian	34
4.2	Pencirian MXene Terubahsuai	34
4.2.1	Analisis Spektroskopi Infra Merah (FTIR) bagi MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	35
4.2.2	Analisis Spektroskopi Fotoelektron Sinar-X bagi MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	38
4.2.3	Analisis Pembelauan Sinar-X MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	41
4.2.4	Analisis HR-TEM MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	42
4.2.5	Hasil pencirian MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	45
4.3	Pencirian Komposit Polimer Elektrolit	46
4.3.1	Analisis Spektroskopi Impedans Elektrokimia (EIS) Membran Komposit SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	46
4.3.2	Analisis Spektroskopi Inframerah (FTIR) Membran Komposit SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	49
4.3.3	Pembelauan Sinar-X (XRD) Membran Komposit SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	51

4.3.4	Analisis Termogravimetrik (TGA) Membran SPEEK, Membran Komposit SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H dan SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -2(SO ₃ H)	53
4.3.5	Kalorimetri Imbasan Pembeza (DSC) bagi Membran SPEEK, SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H dan SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -2(SO ₃ H)	55

BAB V**RUMUSAN DAN CADANGAN**

5.1	Rumusan Kajian	60
5.2	Cadangan Masa Depan	62

RUJUKAN

63



SENARAI JADUAL

No. Jadual		Halaman
Jadual 3.1	Bahan yang digunakan serta maklumat dan pembekal	24
Jadual 3.2	Alat radas yang digunakan serta maklumat model	24
Jadual 4.1	Puncak dikenalpasti dari hasil imbasan FTIR	36
Jadual 4.2	Peratusan atom kumpulan berfungsi sulfonik dan disulfonik terikat kepada Ti _{2p} yang diperoleh melalui analisis XPS	40
Jadual 4.3	Perubahan pada peratusan atom MXene sebelum dan selepas pengubahsuaian disulfonik melalui kaedah M2	40
Jadual 4.4	Senarai kekonduksian ion bagi kesemua membran komposit	46
Jadual 4.5	Kadar pengambilan air membran komposit SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H dan SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -2(SO ₃ H)	48
Jadual 4.6	Jalur penyerapan FTIR bagi membran SPEEK, SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -SO ₃ H dan SPEEK/Ti ₃ C ₂ T _x -2(SO ₃ H)	50

SENARAI ILUSTRASI

No. Rajah		Halaman
Rajah 2.1	Struktur bagi satu lapisan MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dan kumpulan berfungsi pada permukaannya	15
Rajah 3.1	Carta alir kerja bagi kaedah M1 dan M2	27
Rajah 4.1	Spektrum FTIR bagi sampel MXene terubahsuaikan (a) $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$; (b) $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$; (c) $\text{TM-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan (d) $\text{TM-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	37
Rajah 4.2	Spektrum XPS bagi MXene yang diubah suai daripada menggunakan bahan interkalasi NaOH. a) MXene multi-lapis b) pengubahsuaian sulfonik menggunakan M1. c) pengubahsuaian sulfonik menggunakan M2. d) pengubahsuaian disulfonik menggunakan M1. e) Pengubahsuaian disulfonik menggunakan M2	40
Rajah 4.3	Spektrum XPS MXene yang diubah suai daripada menggunakan bahan interkalasi TMAOH a) pengubahsuaian sulfonik menggunakan M1. b) pengubahsuaian sulfonik menggunakan M2. c) pengubahsuaian disulfonik menggunakan M1. d) pengubahsuaian disulfonik menggunakan M2	41
Rajah 4.4	Analisis XRD MXene yang diubah suai dengan bahan interkalasi TMAOH	42
Rajah 4.5	Analisis XRD MXene yang diubah suai dengan bahan interkalasi NaOH	42
Rajah 4.6	Imbasan SAED bagi $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M1}$ dan $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M2}$. a) $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M1}$, dan b) $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M2}$	44
Rajah 4.7	Imbasan HR-TEM bagi $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M1}$ dan $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M2}$. a) imbasan $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M}$, b) imbasan $\text{Na-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-S2-M2}$	45
Rajah 4.8	Spektrum FTIR bagi membran SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H-0.5\%}$, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H-1.0\%}$, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H-1.5\%}$, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H) 0.5\%}$, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)-1.0\%}$, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)-1.5\%}$	51
Rajah 4.9	Difraktogram membran SPEEK, $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-SO}_3\text{H}$ dan $\text{SPEEK/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-2(SO}_3\text{H)}$	52

- Rajah 4.10 Termogram TGA bagi membran SPEEK, SPEEK/Ti₃C₂T_x-SO₃H dan SPEEK/Ti₃C₂T_x-2(SO₃H) dengan peratusan berat yang ditetapkan 55
- Rajah 4.11 DSC bagi membran SPEEK, SPEEK/Ti₃C₂T_x-SO₃H dan SPEEK/Ti₃C₂T_x-2(SO₃H). Rajah diasingkan kepada a) SPEEK/Ti₃C₂T_x-SO₃H terhidrat, b) SPEEK/Ti₃C₂T_x-2(SO₃H) terhidrat 58
- Rajah 4.12 DSC bagi membran SPEEK, SPEEK/Ti₃C₂T_x-SO₃H dan SPEEK/Ti₃C₂T_x-2(SO₃H). Rajah diasingkan kepada a) SPEEK/Ti₃C₂T_x-SO₃H dehidrat, dan b) SPEEK/Ti₃C₂T_x-2(SO₃H) dehidrat 59



SENARAI SIMBOL

%	Peratusan
°	Darjah
°C	Suhu
bt. %	Peratusan berat
cm	Sentimeter
cm ⁻¹	Per sentimeter
eV	Voltan elektron
Hz	frekuensi
J g ⁻¹	Kapasiti haba
J g ⁻¹ K ⁻¹	Kapasiti haba
mg	Miligram
mL	Mililiter
MPa	Megapascal/Tekanan
mV	Milivoltan
pH	Keasidan
r.p.m.	Pusingan per minit
θ	Theta
σ	Kekonduksian Proton

SENARAI SINGKATAN

CPE	Elektrolit komposit membran
DS	Darjah Sulfonasi
DSC	Kalorimetri Imbasan Pembeza
EIS	Analisis Spektroskopi Impedans
FTIR	Analisis Spektroskopi Inframerah
MEA	himpunan elektrod-membran
PEM	Polimer elektrolit membran
PEMFC	Sel fuel membran penukaran proton
SPEEK	Polimer eter-eter keton tersulfonat
TEM	Mikroskopi elektron transmisi
TGA	Analisis termogravimetrik
XPS	Spektroskopi fotoelektronik sinar-X
XRD	Pembelauan sinar-X

SENARAI TATANAMA

Al	Aluminium
C	Karbon
CeO ₂	Cerium oksida
CH ₄	Metana
CO ₂	Karbon dioksida
F	Florin
H	Hidrogen
H ⁺	Ion hidrogen
HCl	Aid hidroklorik
HF	Asid hirdoflorik
LiF	Litium florida
NaOH	Natrium hidrooksida
N ₂ O	Dinitrogen oksida
O	Oksigen
OH	hidrooksida
SO ₃ H	Asid sulfonik
Ti	Titanium
TiO ₂	Titanium dioksida
2(SO ₃ H)	Asid disulfonik

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 PENGENALAN

Penggunaan sumber konvensional ini telah menyumbang kepada pelepasan gas rumah hijau seperti karbon dioksida (CO_2), metana (CH_4) dan nitrous oksida (N_2O) yang memberi kesan negatif terhadap alam sekitar, termasuk pencemaran udara, perubahan iklim dan kemerosotan sumber bahan api fosil. Sel fuel merupakan sejenis peranti elektrokimia yang berfungsi menukar tenaga kimia kepada tenaga elektrik secara berterusan, selagi pembekalan fuel dan agen pengoksida (oksidan) adalah mencukupi. Teknologi sel fuel telah dikenal pasti sebagai sumber tenaga alternatif yang berpotensi menggantikan sumber tenaga konvensional seperti petrol, gas asli dan arang batu yang merupakan sumber tidak boleh diperbaharui.

Antara kelebihan utama sel fuel adalah kecekapan penukaran tenaga yang tinggi (sekitar 50-60%) dengan pelepasan emisi dan hingar yang rendah, keupayaan ko-generasi, fleksibiliti dalam pemilihan bahan api, berskala ekonomi dan juga penyelenggaraan yang minimum (Okonkwo P. et al. 2020). Tiga komponen asas yang paling penting dalam sistem sel fuel termasuk:

1. Fuel/ Bahan api: seperti alkohol, hidrokarbon dan terbitannya;
2. Bahan elektrolit: yang berkait rapat dengan jenis fuel yang digunakan;
3. Mangkin: di anod untuk pengoksidaan fuel manakala di katod untuk penurunan ion kepada air.

Kebanyakan sel fuel beroperasi berdasarkan mekanisme konduktiviti proton di mana ion hidrogen (H^+) terhasil daripada pengoksidaan fuel akan melalui medium elektrolit menuju ke katod.

Antara pelbagai jenis sel fuel, sel fuel membran penukaran proton (PEMFC) merupakan pilihan utama kerana beroperasi pada suhu sederhana (sekitar 60-80°C bagi PEMFC suhu rendah dan 120-200°C bagi PEMFC suhu tinggi) dan mempunyai elektrolit dalam bentuk pepejal yang ringan. Selain itu, kelebihan utama PEMFC termasuk kecekapan penukaran tenaga secara efisien (mencapai 60%) dan mesra alam di mana penggunaan hidrogen sebagai bahan fuel yang tidak melepaskan bahan pencemar (Zakaria et al. 2021). Namun, PEMFC masih berhadapan dengan beberapa kekangan, antaranya kos pembuatan yang tinggi; ketahanan jangka hayat yang terhad dan prestasi sel fuel menurun berpunca daripada degradasi membran pada suhu yang tinggi (Liu R. et al. 2023; Wang Y. et al. 2022).

Bagi mengatasi isu tersebut, pembangunan membran pertukaran proton (PEM) yang baharu dan berdaya saing sedang giat dijalankan. Ciri-ciri bahan PEM yang ideal termasuk: (i) kestabilan terma dan mekanik yang tinggi, (ii) keupayaan membentuk filem yang seragam, (iii) kekonduksian ion yang tinggi serta (iv) kebolehtelapan gas yang rendah.

PEM berfungsi sebagai media penghijrahan proton dari anod ke katod dan biasanya mengandungi kumpulan berfungsi yang mampu menjalankan pertukaran proton secara efektif dalam memfasilitasi pemindahan proton dari satu tapak ke satu tapak lain. Secara umumnya, membran Nafion yang dibangunkan oleh DuPont pada 1970 merupakan pilihan piawai dalam PEMFC. Kumpulan berfungsi asid sulfonik pada struktur Nafion yang berfungsi sebagai kumpulan kekonduksian proton Namun, Nafion menunjukkan kemerosotan dari segi kestabilan mekanikal dan kehilangan kandungan air apabila beroperasi pada suhu melebihi 100°C, yang menjejaskan prestasi Nafion sebagai proton konduktor (Ng et al. 2022).

Kekonduksian proton dalam Nafion sangat bergantung kepada kelembapan dan suhu persekitaran. Oleh itu, penyelidikan kini giat dijalankan untuk mencari alternatif kepada Nafion. Tiga pengelasan utama pembangunan PEM terkini ialah:

1. Polimerik
2. Seramik
3. Komposit organik dan inorganik

Dalam kajian ini penyelidikan PEM komposit yang menggabungkan sifat bahan inorganik atau organik dipilih kerana sifat kebolehan disuaikan secara fizik dan kimia. Integrasi zarah nano inorganik ke dalam matriks polimer boleh memperbaiki prestasi mekanikal dan kekonduksian ion membran tersebut. Beberapa kajian lepas menunjukkan peningkatan prestasi membran Nafion apabila ditambah dengan pengisi seperti silika, zirkonia, dan graphene oxide. Walau bagaimanapun, cabaran utama masih kekal iaitu kos bahan yang tinggi, keperluan kepada kelembapan berterusan, dan kestabilan mekanikal yang terhad terutamanya dalam operasi suhu tinggi. Tambahan pula, polimer sintetik yang digunakan dalam PEM lazimnya tidak terbiodegradasi, seterusnya menimbulkan isu pelupusan sisa yang serius.

1.2 PERMASALAHAN KAJIAN

Nafion merupakan polimer asid perfluorosulfonik yang boleh didapati secara komersial dan telah digunakan secara meluas sebagai PEM dalam aplikasi sel fuel. Walau bagaimanapun, kekonduksian proton Nafion sangat bergantung kepada kandungan air dalam membran, menjadikannya tidak stabil dari segi mekanikal apabila beroperasi pada suhu sederhana/tinggi. Justeru, suhu operasi Nafion terhad di bawah takat didih air bagi mengekalkan prestasi elektrokimia yang optimum (Tellez-Cruz et al. 2021). Tambahan pula, membran Nafion cenderung kepada mengalami degradasi kimia apabila digunakan dalam tempoh masa yang lama. Kos penghasilan yang tinggi juga menjadi faktor penghalang utama terhadap penggunaan meluas Nafion dalam sistem sel fuel. Oleh itu, penyelidikan terkini lebih memfokuskan kepada pembangunan bahan alternatif yang dapat menampung kelemahan ini, seperti menggunakan polimer baharu yang lebih mudah dikendalikan dan kos efektif. Antara ciri utama yang perlu ada pada sesuatu bahan polimer untuk digunakan dalam adalah:

1. Kos penghasilan yang rendah
2. Kestabilan kimia dan terma yang tinggi
3. Kadar penyerapan dan mengekalkan air yang baik

4. Keupayaan konduktiviti proton yang tinggi.

Ciri-ciri unik seperti hidrofilisiti yang tinggi serta kestabilan termokimia yang unggul menjadikan sesetengah bahan alternatif sangat sesuai sebagai pengganti Nafion.

Salah satu bahan alternatif yang sering dikaji ialah poli(eter eter) keton tersulfonat (SPEEK). Namum, pengkomersialan SPEEK turut berdepan cabaran, antara isu utama adalah ketidakseimbangan sifat hidrofilik dan hidrofobik yang menjejaskan kekonduksian proton. Tahap sulfonasi (*degree of sulfonation*, DS) yang tinggi akan meningkatkan kekonduksian proton melalui pembentukan kelompok hidrofilik, tetapi pensulfonan berlebihan boleh menjejaskan kekuatan mekanikal serta kestabilan terma disebabkan pembengkakan berlebihan dan mobiliti rantai polimer yang tinggi, sekali gus mengurangkan ketahanan jangka panjang bahan tersebut (Li X. et al. 2024). Sebagai langkah penyelesaian, pendekatan yang sering digunakan adalah penambahan bahan pengisi (*fillers*) berstruktur nano yang mempunyai ciri khas bagi meningkatkan kekonduksian proton dan kestabilan terma.

Kajian telah menunjukkan bahawa penggabungan bahan nano pengisi dalam PEM mampu meningkatkan prestasi PEMFC dengan ketara, melalui peningkatan sifat mekanikal dan kestabilan terma, penambahbaikan kekonduksian ionik, dan pengurangan penyahidratan membran. Contohnya, pengisi nano seperti cerium oksida (CeO_2) yang digabungkan dengan titanium dioksida (TiO_2) telah menunjukkan kesan sinergistik yang besar apabila digabungkan dalam PEM, dengan peningkatan ketumpatan kuasa serta interaksi antara fasa permukaan (Ranganathan et al. 2022). Ini memperbaiki interaksi antara lapisan resapan gas (GDL) dan membran, seterusnya meningkatkan prestasi keseluruhan PEMFC.

Satu bahan yang semakin mendapat perhatian kebelakangan ini ialah MXene. Bahan MXene adalah satu kelas bahan dua dimensi (2D) yang terdiri daripada karbida, nitrida, atau karbonitrida logam peralihan. Antara MXene yang paling banyak dikaji ialah karbida titanium ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), kerana kekonduksian elektrik yang sangat tinggi, luas permukaan spesifik yang besar dan struktur multi-lapisan. MXene mempunyai keupayaan untuk berinteraksi dengan baik bersama matriks polimer melalui kefungsi-

permukaannya yang unik, menjadikannya sesuai sebagai bahan pengisi dalam PEM (Zeng et al. 2023).

Peranan MXene sebagai bahan nanopengisi dalam PEM terbukti berkesan dalam memperkukuh interaksi dengan matriks ionomer yang digunakan dalam PEMFC. Kehadiran MXene bukan sahaja meningkatkan kestabilan elektrokimia bahan komposit, tetapi juga mempertingkat kecekapan sistem secara keseluruhan. Sebagai contoh, MXene telah dikaitkan dengan meningkatkan keupayaan tentu (*specific capacitance*) serta kapasiti pengekal air dalam struktur matriks membran. Sifat ini amat penting untuk memastikan pengaliran ion yang mencukupi dan mengelakkan masalah penyahhidratan semasa operasi sel fuel (Zhang C. et al. 2024). Peningkatan ini bukan sahaja memberi kesan yang signifikan dari segi kecekapan operasi sel fuel yang lebih baik, jangka hayat operasi sel fuel yang lebih panjang dengan mengurangkan masalah seperti pembanjiran atau pengeringan membran yang lazim berlaku dalam sistem PEMFC.

Secara keseluruhannya, MXene muncul sebagai bahan nanopengisi multifungsi yang amat menjanjikan dalam pembangunan PEM generasi baharu. Sifat-sifat unik MXene, termasuk konduksian elektrik yang tinggi, kekuatan mekanik yang mantap, dan hidrofiliti yang tinggi, menjadikannya bahan yang sangat sesuai untuk menambah baik prestasi serta ketahanan jangka panjang PEM dalam aplikasi sel bahan api yang lebih lestari dan cekap.

1.3 OBJEKTIF KAJIAN

Penyelidikan ini dijalankan untuk mengkaji:

1. Mensintesis dan memfungsikan bahan nano MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ melalui penambahan kumpulan sulfonat ($-\text{SO}_3\text{H}$ dan $-2(\text{SO}_3\text{H})$) menggunakan kaedah sulfonasi secara sistematik.
2. Mencirikan kesan pengubahsuaian permukaan terhadap morfologi, struktur kristal, dan ikatan kimia pada kepingan MXene menggunakan teknik SEM, XRD, XPS dan FTIR.

3. Menilai prestasi elektrokimia dan kestabilan membran komposit SPEEK/MXene terubahsuai bagi menentukan keberkesanan pengisi nano dalam meningkatkan kecekapan membran.

1.4 SKOP KAJIAN

Kajian ini memfokuskan kepada pembangunan membran penukaran proton (PEM) berasaskan SPEEK-MXene terubahsuai untuk aplikasi dalam sel fuel. Secara khusus, kajian ini memberi tumpuan kepada pengubahsuaian struktur MXene dengan kumpulan berfungsi sulfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$ dan $2(-\text{SO}_3\text{H})$) menggunakan dua pendekatan berbeza: satu kaedah konvensional dan satu kaedah novel yang dicadangkan. Kemudian, MXene terubahsuai ini digunakan sebagai bahan pengisi nano dalam matriks polimer SPEEK bagi menghasilkan membran komposit dengan prestasi yang lebih baik dari segi kekonduksian proton, kestabilan terma, dan kekuatan mekanik.

Skop kajian merangkumi empat (4) komponen utama:

1. Sintesis MXene Terubahsuai:

Penghasilan MXene yang diubah suai dengan kumpulan $-\text{SO}_3\text{H}$ dan $2(-\text{SO}_3\text{H})$ menggunakan dua pendekatan sintesis: satu kaedah lazim yang telah dilaporkan dalam literatur, dan satu lagi kaedah novel yang dibangunkan dalam kajian ini. Perbandingan keberkesanan kedua-dua kaedah dan kesan bahan intekalant (TMAOH dan NaOH) dalam memperkenalkan kumpulan berfungsi ke permukaan MXene dianalisis.

2. Pencirian Fizikokimia MXene Terubahsuai:

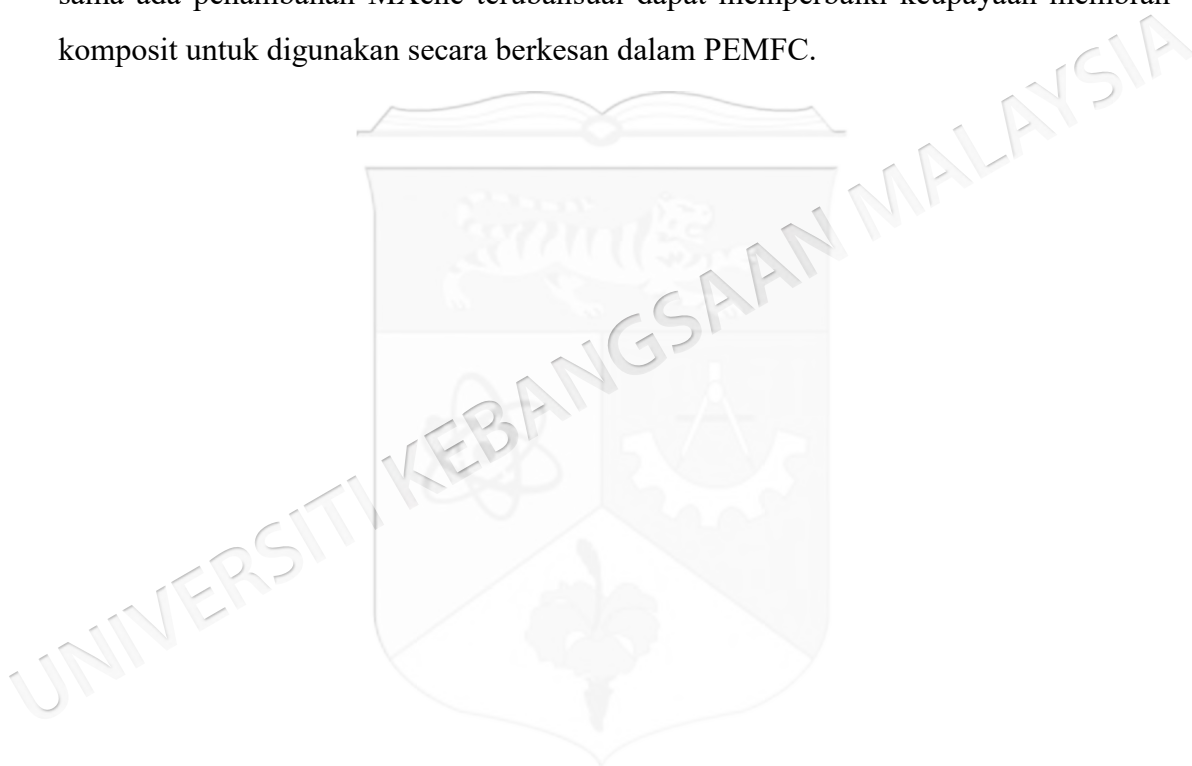
Analisis struktur, morfologi, sifat permukaan, kestabilan terma dan susunan kumpulan berfungsi dijalankan untuk menentukan MXene terbaik sebagai bahan pengisi. Teknik pencirian termasuk FTIR, XRD, XPS, dan HR-TEM digunakan untuk tujuan ini.

3. Sintesis Membran Komposit SPEEK-MXene Terubahsuai:

Fabrikasi membran komposit berasaskan polimer SPEEK yang digabungkan dengan bahan pengisi MXene terubahsuai. Penyesuaian kepekatan bahan pengisi serta nisbah campuran 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.0%, 1.5%, dan 2.0%, kepada berat polimer turut diuji untuk menentukan formulasi optimum.

4. Pencirian dan Ujian Prestasi Membran Komposit:

Ujian pencirian termasuk penentuan kekonduksian proton, kestabilan terma, kestabilan kimia, FTIR, XRD, TGA, DSC, dan EIS. Tujuan pencirian adalah untuk menentukan sama ada penambahan MXene terubahsuai dapat memperbaiki keupayaan membran komposit untuk digunakan secara berkesan dalam PEMFC.



RUJUKAN

- Alhabeab, M., Maleski, K., Anasori, B., Lelyukh, P., Clark, L., Sin, S., & Gogotsi, Y. 2017. Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene). *Chemistry of Materials* 29(18): 7633-7644.
- Alidoust, N., Bian, G., Xu, S.Y., Sankar, R., Neupane, M., Liu, C., Belopolski, I., Qu, D.X., Denlinger, J.D., Chou, F.C. & Hasan, M.Z. 2014. Observation of monolayer valence band spin-orbit effect and induced quantum well states in MoX_2 . *Nature Communications* 5(1): 4673.
- Aswini, K. K., Vinu Mohan, A. M., & Biju, V. M. 2016. Molecularly imprinted poly(4-amino-5-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid) modified glassy carbon electrode as an electrochemical theophylline sensor. *Materials Science and Engineering: C* 65: 116-125.
- Barjola, A., Reyes-Rodríguez, J. L., Solorza-Feria, O., Giménez, E., & Compañ, V. 2021. Novel SPEEK-ZIF-67 Proton Exchange Nanocomposite Membrane for PEMFC Application at Intermediate Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60(25): 9107-9118.
- Borysiuk, V. N., Mochalin, V. N., & Gogotsi, Y. 2015. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $\text{Ti}(n+1)\text{C}(n)$ (MXenes). *Nanotechnology* 26(26): 265705.
- Cao, L., Wu, H., Cao, Y., Fan, C., Zhao, R., He, X., Yang, P., Shi, B., You, X. & Jiang, Z. 2020. Weakly humidity-dependent proton-conducting COF membranes. *Advanced Materials* 32(52):2005565.
- Chirică, I. M., Mirea, A. G., Şuteu, T., Kuncser, A., Neaţu, Ş., Florea, M., Barsoum, & M.W., Neaţu, F. 2024. Acid-Modified, Ti_3C_2 -Based MXene as Catalysts for Upcycling Polyethylene Terephthalate. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 12(26): 9766-9776.
- Come J., Xie Y., Naguib M., Jesse S., Kalinin S. V., Gogotsi Y., Kent P. R. C., & Balke N. 2016. Nanoscale Elastic Changes in 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) Pseudocapacitive Electrodes. *Advanced Energy Materials* 6: 1502290.
- Dehghani-Sani, A., & Kashkooli, F. M. 2023. Special Issue: New Developments and Prospects in Clean and Renewable Energies. *Applied Sciences* 13(17): 9632.
- Eklund, P., Rosen, J., & Persson, P. O. Å. 2017. Layered ternary $\text{Mn}_{n+1}\text{AX}_n$ phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective. *Journal of Physics D: Applied Physics* 50(11).
- Enyashin, A. N., & Ivanovskii, A. L. 2013. Structural and Electronic Properties and Stability of MXenes Ti_2C and Ti_3C_2 Functionalized by Methoxy Groups. *The Journal of Physical Chemistry C* 117(26): 13637-13643.

- Gao, L., Li, C., Huang, W., Mei, S., Lin, H., Ou, Q., Zhang, Y., Guo, J., Zhang, F., Xu, S., & Zhang, H. 2020. MXene/Polymer Membranes: Synthesis, Properties, and Emerging Applications. *Chemistry of Materials* 32(5): 1703-1747.
- Guo, Z., Zhou, J., Si, C., & Sun, Z. 2015. Flexible two-dimensional Ti_nC_n ($n = 1, 2$ and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(23): 15348-15354.
- Gupta, P., Toksha, B., & Rahaman, M. 2023. A Critical Review on Hydrogen Based Fuel Cell Technology and Applications. *The Chemical Record* 24(1).
- Halim, J., Kota, S., Lukatskaya, M. R., Naguib, M., Zhao, M. Q., Moon, E. J., Pitock, J., Nanda, J., May, S.J., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. 2016. Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene). *Advanced Functional Materials* 26(18): 3118-3127.
- Hantanasirisakul, K., Alhabeb, M., Lipatov, A., Maleski, K., Anasori, B., Salles, P., Leosakulrat, C., Pakawatpanurut, P., Sinitskii, A., May, S.J., & Gogotsi, Y. 2019. Effects of Synthesis and Processing on Optoelectronic Properties of Titanium Carbonitride MXene. *Chemistry of Materials* 31(8): 2941-2951.
- Harun, N. A. M., Shaari, N., & Nik Zaiman, N. F. H. 2021. A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly(ether ether ketone). *International Journal of Energy Research* 45(14): 19671-19708.
- Hasran, U. A., Pauzi, A. M., Basri, S., & A. Karim, N. 2018. Recent Perspectives and Crucial Challenges on Unitized Regenerative Fuel Cell (URFC). *Jurnal Kejuruteraan* SI1(1): 37-46.
- Hu, C., Shen, F., Zhu, D., Zhang, H., Xue, J., & Han, X. 2017. Characteristics of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}$ -Chitosan Films with Enhanced Mechanical Properties. *Frontiers in Energy Research* 4.
- Hu, M., Chen, L., Jing, Y., Zhu, Y., Dai, J., Meng, A., Sun, C., Jia, J., & Li, Z. 2023. Intensifying Electrochemical Activity of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene via Customized Interlayer Structure and Surface Chemistry. *Molecules* 28(15): 5776.
- Hu, T., Zhang, H., Wang, J., Li, Z., Hu, M., Tan, J., Hou, P., Li, F., & Wang, X. 2015. Anisotropic electronic conduction in stacked two-dimensional titanium carbide. *Scientific Reports* 5: 16329.
- Jalali, S., Seyedghayem, M. M., Saboor, F. H., Venkatramani, A., & Asgari, M. 2023. Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Focused on Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 67(3): 472-489.
- Kamal, M., Jaafar, J., Khan, A.A., Khan, Z., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., Aziz, F. & Rehman, G.U. 2024. A critical review of the advancement approach and strategy in SPEEK-based polymer electrolyte membrane for hydrogen fuel cell application. *Energy & Fuels* 38(14): 12337-12386.

- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Chung, C.Y., Venkataramanan, N.S., Estili, M., Sakka, Y. & Kawazoe, Y. 2013. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Advanced Functional Materials* 23(17): 2185-2192.
- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Ranjbar, A., Liang, Y., & Yunoki, S. 2015. OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. *Physical Review B* 92(7).
- Khazaei, M., Mishra, A., Venkataramanan, N. S., Singh, A. K., & Yunoki, S. 2019. Recent advances in MXenes: From fundamentals to applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 23(3): 164-178.
- Khazaei, M., Ranjbar, A., Ghorbani-Asl, M., Arai, M., Sasaki, T., Liang, Y., & Yunoki, S. (2016). Nearly free electron states in MXenes. *Physical Review B* 93(20).
- Lei, J.-C., Zhang, X., & Zhou, Z. 2015. Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications. *Frontiers of Physics* 10(3): 276-286.
- Li, X.-M., & Gao, J. 2022. Recent advances of metal–organic frameworks-based proton exchange membranes in fuel cell applications. *Sustainable Materials and Technologies* 2(5): 504-534.
- Li, X., Ye, T., Liu, W., Meng, G., Guo, W., Grigoriev, S.A., He, D. & Sun, C. 2025. Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)–Zirconia Organic–Inorganic Hybrid Membranes with Enhanced Ion Selectivity and Hydrophilicity for Vanadium Redox Flow Batteries. *Polymers* 17(17): 2287.
- Li, X., Ye, T., Meng, X., He, D., Li, L., Song, K., Jiang, J. & Sun, C. 2024. Advances in the application of sulfonated poly (ether ether ketone)(SPEEK) and its organic composite membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Polymers* 16(19): 2840.
- Li, Z.H., Zeng, H., Zeng, G., Ru, C., Li, G., Yan, W., Shi, Z. & Feng, S. 2021. Multivariate synergistic flexible metal-organic frameworks with superproton conductivity for direct methanol fuel cells. *Angewandte Chemie* 133(51): 26781-26785.
- Lim, K. R. G., Shekhirev, M., Wyatt, B. C., Anasori, B., Gogotsi, Y., & Seh, Z. W. 2022. Fundamentals of MXene synthesis. *Nature Synthesis* 1(8): 601-614. doi:10.1038/s44160-022-00104-6.
- Lin, H.D., Zhang, H. & Yang, X.Y. 2012. The progress of hybrid proton exchange membranes prepared by SPAEKs for direct methanol fuel cells. *Advanced Materials Research* 512: 1442-1445.
- Ling Z., Ren C.E., Zhao M., Yang J., Giammarco J.M., Qiu J., Barsoum M.W., & Gogotsi Y. 2014. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance, Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A 111 (47): 16676-16681.

- Ling, Z., Zhang, H., Zhao, J., Wang, P., An, Z., Xiao, S., Sun, Y. & Fu, W. 2024. Electrostimulation-Based Decellularized Matrix Bladder Patch Promotes Bladder Repair in Rats. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 10(10): 6498-6508.
- L Liu, R.T., Xu, Z.L., Li, F.M., Chen, F.Y., Yu, J.Y., Yan, Y., Chen, Y. and Xia, B.Y. 2023. Recent advances in proton exchange membrane water electrolysis. *Chemical Society Reviews* 52(16): 5652-5683.
- Liu, Y., Zhang, J., Zhang, X., Li, Y., & Wang, J. 2016. Ti₃C₂T_x Filler Effect on the Proton Conduction Property of Polymer Electrolyte Membrane. *ACS Applied Material and Interfaces* 8(31): 20352-20363.
- Luo, J., Matios, E., Wang, H., Tao, X., & Li, W. 2020. Interfacial structure design of MXene-based nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion. *Infomat* 2(6): 1057-1076.
- Lv, X., Qu, S., Sun, L., Ding, L., Duan, J. & Wang, W. 2023. Enhanced proton conductivity of SPEEK membranes by constructing hydrogen bond network through doping ionic liquid and graphene oxide. *Polymer Composites* 44(11): 7350-7362.
- Maleski, K., Shuck, C. E., Fafarman, A. T., & Gogotsi, Y. 2020. The Broad Chromatic Range of Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *Advanced Optical Materials* 9(4).
- Mohammed, A. A. 2021. Effect of Heat Treatment on the Properties of Polyetheretherketone and Its Composite. *Advanced Materials Research* 1167: 23-33.
- Morya, V., Bhatia, D., Ghoroi, C., & Yadav, A. K. 2025. A functional 2D MXene–DNA hybrid hydrogel for portable detection of blood disorder biomarker thrombin in human plasma. *Journal of Materials Chemistry B* 13(23): 6742-6754.
- Murali, A., Ramesh, R., Mohan, S., Park, S., & Han, S. S. 2024. Unveiling the Potential of Emergent Nanoscale Composite Polymer Electrolytes for Safe and Efficient All Solid-State Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances* 14(42): 30618-30629.
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. 2011. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials* 23(37): 4248-4253.
- Näslund, L.-Å., Mikkilä, M.-H., Kokkonen, E., & Magnuson, M. 2021. Chemical bonding of termination species in 2D carbides investigated through valence band UPS/XPS of Ti₃C₂T_x MXene. *2D Materials* 8(4).
- Ng, W. W., Thiam, H. S., Pang, Y. L., Chong, K. C., & Lai, S. O. 2022. A State-of-Art on the Development of Nafion-Based Membrane for Performance Improvement in Direct Methanol Fuel Cells. *Membranes* 12(5): 506.

- Nóbrega, J. A., Santos, M. C., de Sousa, R. A., Cadore, S., Barnes, R. M., & Tatro, M. 2006. Sample preparation in alkaline media. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61(5): 465-495.
- Otani, M., & Okada, S. 2010. Field-Induced Free-Electron Carriers in Graphite. *Journal of the Physical Society of Japan* 79(7).
- Okonkwo, P. and Otor, C. 2020. A review of gas diffusion layer properties and water management in proton exchange membrane fuel cell system. *International Journal of Energy Research* 45(3): 3780-3800.
- Pakalniute, L.D., Maskova, E., Zabolockis, R.J., Avotina, L., Sprugis, E., Reinholds, I., Rzepna, M., Vaivars, G. & Pajuste, E., 2023. Critical evaluation of the methods for the characterization of the degree of sulfonation for Electron beam irradiated and non-irradiated sulfonated Poly (ether ether ketone) membranes. *Materials* 16(18): 6098.
- Ranganathan, H., Vinothkannan, M., Kim, A. R., Subramanian, V., Oh, M.S., & Yoo, D. J. 2022. Simultaneous improvement of power density and durability of sulfonated poly(ether ether ketone) membrane by embedding CeO₂-ATiO₂: A comprehensive study in low humidity proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research* 46(7): 9041-9057.
- Raymundo-Piñero, E., Azaïs, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., & Béguin, F. 2005. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon* 43(4): 786-795.
- Ressam, I., Krins, N., Laberty-Robert, C., Selmane, M., Lahcini, M., Raihane, M., Kadib, A.E., Perrot, H. & Sel, O. 2017. Sulfonic acid functionalized chitosan as a sustainable component for proton conductivity management in PEMs. *ChemistrySelect* 2(8): 2503-2511.
- Robert, M., Kaddouri, A. E., Perrin, J.-C., Leclerc, S., & Lottin, O. 2018. Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society* 165(6): F3209.
- Sasmal, H. S., Aiyappa, H. B., Bhange, S. N., Karak, S., Halder, A., Kurungot, S., & Banerjee, R. (2018). Superprotonic Conductivity in Flexible Porous Covalent Organic Framework Membranes. *Angewandte Chemie International Edition* 57(34): 10894-10898.
- Segale, M., Seadira, T., Sigwadi, R., Mokrani, T., & Summers, G. J. 2024. A New Frontier Towards the Development of Efficient SPEEK Polymer Membranes for PEM Fuel Cell Applications: A Review. *Materials Advances* 5(20): 7979-8006.
- Song, Y., Guo, Z., Yin, J., Liu, M., Tolj, I., Grigoriev, S.A., Ge, M. & Sun, C. 2025. Investigations of the Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Membranes with Various Degrees of Sulfonation by Considering Durability for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Applications. *Polymers* 17(16): 2181.

- Sulaiman, R. R. R., Walvekar, R., Khalid, M., Wong, W. Y., & Priyanka, J. 2020. Recent Progress in the Development of Aromatic Polymer-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. *Polymers* 12(5): 1061.
- Sun, Y., Wei, J., Fu, Z., Zhang, M., Zhao, S., Xu, G., Li, C., Zhang, J. & Zhou, T. 2023. Bio-inspired synthetic hydrogen-bonded organic frameworks for efficient proton conduction. *Advanced Materials* 35(7): 2208625.
- Talarico, D., Fontananova, E., Sibillano, T., Ciriminna, R., Palermo, S., Galiano, F., Di Profio, G., Figoli, A., Li Petri, G., Angellotti, G. & Meneguzzo, F. 2025. CytoCell@ Nafion: enhanced proton exchange membranes. *Global Challenges* 9(12): e00338.
- Tamer, M., Akyalçın, S., & Akyalçın, L. (2024). Recent Progresses and Challenges to Determine Properties of Sulfonated Polyether Ether Ketone Based Electrolytes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *ChemElectroChem* 11(23).
- Tang, Q., Zhou, Z., & Shen, P. 2012. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) monolayer. *Journal of American Chemical Society* 134(40): 16909-16916.
- Tellez-Cruz, M. M., Escorihuela, J., Solorza-Feria, O., & Compañ, V. 2021. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances and Challenges. *Polymers* 13(18): 3064.
- Thiam, B. G., Magri, A. E., & Vaudreuil, S. 2021. An Overview on the Progress and Development of Modified Sulfonated Polyether Ether Ketone Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Applications. *High Performance Polymers* 34(2): 131-148.
- Wang, H., Zhang, J., Wu, Y., Huang, H., Li, G., Zhang, X., & Wang, Z. 2016. Surface modified MXene Ti_3C_2 multilayers by aryl diazonium salts leading to large-scale delamination. *Applied Surface Science* 384: 287-293.
- Wang, Y., Niu, Z., Dai, Y., Mu, P., & Li, J. 2023. Two-Dimensional Nanomaterial MXenes for Efficient Gas Separation: A Review. *Nanoscale* 15(9): 4170-4194.
- Wang, Y., Pang, Y., Xu, H., Martinez, A., & Chen, K. S. 2022. PEM Fuel Cell and Electrolysis Cell Technologies and Hydrogen Infrastructure Development – A Review. *Energy & Environmental Science* 15(6): 2288-2328.
- Wani, A.A., Shaari, N., Kamarudin, S.K., Raduwan, N.F., Yusoff, Y.N., Khan, A.M. & Yousuf, S. 2024. Critical review on composite-based polymer electrolyte membranes toward fuel cell applications: Progress and perspectives. *Energy & Fuels* 38(19): 18169-18193.
- Wei, Y., Zhang, P., Soomro, R. A., Zhu, Q., & Xu, B. 2021. Advances in the Synthesis of 2D MXenes. *Advanced Materials* 33(39): e2103148.

- Xie, Z., Wang, J., Zhao, G., Zhang, Q., Fan, H., Zeng, A., & Ding, W. 2024. A Review on Durability of Key Components of PEM Fuel Cells. *Catalysis Science & Technology* 14(16): 4420-4431.
- Yin, C., Li, J., Zhou, Y., Zhang, H., Fang, P., & He, C. 2018. Enhancement in Proton Conductivity and Thermal Stability in Nafion Membranes Induced by Incorporation of Sulfonated Carbon Nanotubes. *ACS Applied Materials & Interfaces* 10(16): 14026-14035.
- Yu, S., Qin, L., Miao, Z., & Zhou, J. 2025. Investigations of Microstructures and Properties of SPEEK-[BMIm][OTf] Ionic Liquid Composite Membrane for Fuel Cells. *Macromolecular Theory and Simulations* 34(3): 2400080.
- Zakaria, Z., Kamarudin, S. K., & Wahid, K. A. A. 2021. Fuel cells as an advanced alternative energy source for the residential sector applications in Malaysia. *International Journal of Energy Research* 45(4): 5032-5057.
- Zapata, P., Lee, J.-H., & Meredith, J. C. 2012. Composite proton exchange membranes from zirconium-based solid acids and PVDF/acrylic polyelectrolyte blends. *Journal of Applied Polymer Science* 124(S1): E241-E250.
- Zeng, X., Zhao, C., Jiang, X., Yu, R., & Che, R. 2023. Functional Tailoring of Multi-Dimensional Pure MXene Nanostructures for Significantly Accelerated Electromagnetic Wave Absorption. *Small* 19(41): 2303393.
- Zhang, C., Wu, X., Zha, C., Li, L., Lu, H., Chen, T., Zhang, S., Xing, H., Zhao, M., Sun, W. & Chen, W. 2024. MXene/Co₃O₄ layered composites for acetone gas sensing. *ACS Applied Nano Materials* 7(17): 20690-20699.
- Zhang, T., Pan, L., Tang, H., Du, F., Guo, Y., Qiu, T., & Yang, J. 2017. Synthesis of two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene using HCl+LiF etchant: Enhanced exfoliation and delamination. *Journal of Alloys and Compounds* 695: 818-826.
- Zhang, W., Zeng, C., Zhang, M., Zhao, C., Chao, D., Zhou, G., & Zhang, C. 2025. MXene Triggered Free Radical Polymerization in Minutes Toward All-Printed Zn-Ion Hybrid Capacitors and Beyond. *Angewandte Chemie International Edition* 64(1): e202413728.