

PENCIRIAN DAN PENILAIAN PRESTASI
BIOMEMBRAN KOMPOSIT BERASASKAN
NATRIUM ALGINAT/GRAFITIK KARBON NITRIDA
BERSULFONAT (SA/SgCN) UNTUK APLIKASI
SEL FUEL METANOL LANGSUNG

YUSRA NADZIRAH BINTI YUSOFF

UNIVERSITI KEBANGSAAN MALAYSIA

PENCIRIAN DAN PENILAIAN PRESTASI BIOMEMBRAN KOMPOSIT
BERASASKAN NATRIUM ALGINAT/GRAFITIK KARBON NITRIDA
BERSULFONAT (SA/SgCN) UNTUK APLIKASI
SEL FUEL METANOL LANGSUNG

YUSRA NADZIRAH BINTI YUSOFF

TESIS YANG DIKEMUKAKAN UNTUK MEMPEROLEH IJAZAH
DOKTOR FALSAFAH

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)	YUSRA NADZIRAH BINTI YUSOFF		
No. Pendaftaran Pelajar (Student's Registration No.)	P118563	Sesi Akademik (Academic Session)	2025/2026
Tajuk Tesis / Disertasi (Thesis / Dissertation Title)	PENCIRIAN DAN PENILAIAN PRESTASI BIOMEMBRAN KOMPOSIT BERASASKAN NATRIUM ALGINAT/GRAFITIK KARBON NITRIDA BERSULFONAT (SA/SgCN) UNTUK APLIKASI SEL FUEL METANOL LANGSUNG		
Semua tesis/disertasi dan penerbitan berkaitan hasil penyelidikan pelajar adalah tertakluk kepada Dasar Harta Intelek Universiti Kebangsaan Malaysia. All theses/ dissertations and publications relating to the research work of a student are subject to the Intellectual Property Policy of Universiti Kebangsaan Malaysia. Saya mengaku bahawa tahap akses tesis/disertasi ini sebagai (*Tandakan ✓ dalam kotak bagi maklumat yang berkaitan; tandakan satu (1) kotak di bawah sahaja): I hereby declare the level of access for this thesis/dissertation as follows (tick ✓ the relevant box below; tick only one option).			
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. Contains classified information as stipulated under the Official Secrets Act 1972.		
☐ / 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. 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.		
☐ 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 The final version of the thesis/dissertation in PDF format that is freely accessible online and free from copyright and licensing issues. 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). 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).		
☐ 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. Tesis/disertasi akan berstatus akses terbuka selepas tamat tempoh embargo. 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.		

 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>)		Nama Penyelia / Pengerusi JK Siswazah : (<i>Supervisor's / Chairperson Supervision Committee Name</i>)	
YUSRA NADZIRAH BINTI YUSOFF (P118563)		DR. NORAZUWANA BINTI SHAARI	
Tarikh: (<i>Date</i>)		Tarikh: (<i>Date</i>)	
7/7/2026		7/7/2026	

PENAKUAN

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

31 Julai 2026

**YUSRA NADZIRAH
BINTI YUSOFF
P118563**

PENGHARGAAN

Segala puji dan syukur saya panjatkan ke hadrat Allah SWT atas limpah kurnia, rahmat dan kekuatan yang telah mengiringi setiap langkah perjalanan penyelidikan ini. Tanpa izin-Nya, penulisan tesis bagi ijazah doktor falsafah ini mungkin tidak terlaksana.

Setinggi-tinggi penghargaan dan terima kasih saya tujukan kepada penyelia utama, Dr. Norazuwana Shaari serta penyelia bersama, Prof. ChM. Ts. Dr. Loh Kee Shyuan, ChM. Dr. Mohamad Azuwa bin Mohamed, Prof. Ir. Dr. Siti Kartom Kamarudin dan Dr. Roshasnorlyza Hazan (penyelia bersama daripada Agensi Nuklear Malaysia), di atas bimbingan ilmiah, tunjuk ajar dan motivasi sepanjang saya menjalankan penyelidikan dan proses penulisan tesis ini. Ucapan terima kasih yang amat istimewa saya dedikasikan kepada Kim Je-Deok sensei di National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. Pengalaman program tautan bersama beliau bukan sahaja membuka peluang penyelidikan yang amat berharga malah menjadi titik perubahan penting dalam perjalanan penyelidikan saya. Bimbingan beliau yang teliti, idea yang bernas, dan sokongan berterusan telah membantu saya memahami cabaran kajian ini dengan lebih mendalam.

Ucapan terima kasih seterusnya saya dedikasikan kepada keluarga saya, Encik Yusoff bin Taib, Puan Zamilah binti Husin, Mohamad Faris Asyraf, Muhammad Fazreen Akmal, Fatnin Syakirah dan Luth Aydeen yang menyaksikan perjuangan dan titik peluh saya untuk menyelesaikan penyelidikan ini. Tidak terbalas jasa, doa, kasih sayang, sokongan moral dan perhatian yang mereka berikan buat saya. Tanpa kata-kata semangat dan doa yang tulus daripada kalian, mungkin saya tidak mampu menamatkan perjalanan PhD ini. Ribuan terima kasih juga saya sertakan kepada sahabat-sahabat seperjuangan - Anasuhah, Falaein, Rabiatul, Ain, Nik Farah, Fatina, Maryam, Wei wei serta rakan-rakan SELFUEL lain yang banyak membantu sepanjang penyelidikan dan mewarnai kehidupan harian saya di makmal. Ribuan terima kasih juga saya tujukan kepada sahabat-sahabat akrab saya - Ifariza, Afikah, Munirah, Shahirah, Ashikin, Muliani, Farah Atiqah dan Nor Hafiefa yang selalu ada menjadi tempat luahan dan sudi meluangkan masa untuk sentiasa mendengar masalah saya.

Penghargaan ini turut ditujukan kepada pihak Institut SELFUEL, Pusat Pengurusan dan Instrumentasi, Pusat Siswazah dan Universiti Kebangsaan Malaysia kerana menyediakan kelengkapan analisis dan peruntukan penyelidikan seperti geran FRGS/1/2021/STG05/UKM/02/10 dan GUP-2023-081.

Akhir sekali, saya ingin mengucapkan terima kasih kepada saya, Yusra Nadzirah binti Yusoff di atas semua kerja keras dan tidak menyerah untuk berhenti di pertengahan jalan. Semoga kandungan penyelidikan ini dapat memberi manfaat kepada semua. Terima kasih kepada semua yang terlibat!

ABSTRAK

Sel Fuel Metanol Langsung (DMFC) semakin mendapat perhatian sebagai teknologi tenaga hijau terutamanya bagi aplikasi peranti elektronik mudah alih. Dalam sistem ini, membran pertukaran proton (PEM) memainkan peranan sebagai komponen teras bagi menjamin kecekapan operasi sel. Seperti yang diketahui, membran Nafion dominan digunakan dalam aplikasi DMFC, akan tetapi kekangan membran ini terhadap faktor kos dan isu kebolehtelapan metanol telah membawa kepada penggunaan biomembran berasaskan natrium alginat (SA) sebagai alternatif. Namun, sifat hidrofilik melampau dan kekonduksian proton rendah pada biomembran SA tulen menjadi penghalang utama kepada kecekapan aplikasi DMFC. Kajian ini memfokuskan kepada pembangunan biomembran komposit berasaskan SA melalui kaedah tuangan larutan. Metodologi dimulakan dengan proses taut silang secara luaran antara biomembran SA dan agen glutaraldehid (GA), di mana kepekatan GA divariasikan antara 5% hingga 25% bagi menilai kesan ketumpatan taut silang terhadap struktur biomembran. Seterusnya, pengisi grafitik karbon nitrida bersulfonat (SgCN) disintesis melalui kaedah polikondensasi terma, diikuti dengan proses protonasi dan sulfonasi menggunakan pelopor butana sulton bagi memperkenalkan kumpulan asid sulfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) sebagai tapak aktif pengangkutan proton. Bahan SgCN ini kemudiannya ditambah sebagai pengisi bukan organik ke dalam matriks SA (dengan kepekatan kawalan terbaik iaitu 15% GA) dengan perbezaan berat muatan antara 0.5 bt.% hingga 2.5 bt.%. Prestasi biomembran komposit dalam sistem pasif sel tunggal DMFC kemudiannya diuji menggunakan kepekatan fuel metanol yang berbeza (1 M hingga 5 M) melalui penilaian voltan litar terbuka (OCV) dan ketumpatan kuasa. Hasil kajian membuktikan bahawa proses taut silang berjaya mengurangkan sifat hidrofilik dan penyerapan air berlebihan pada biomembran SA melalui pembentukan ikatan asetal antara kumpulan aldehid GA dan hidroksil SA. Penggunaan 15% GA didapati optimum di mana nilai peratus pengambilan air dan nisbah pembengkakan masing-masing berkurang kepada 83.7% dan 75.6%. Biomembran SA dengan 15% GA mempamerkan nilai kekonduksian proton tertinggi iaitu 3.01 mS cm^{-1} dan kebolehtelapan metanol sebanyak $4.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Selain itu, kestabilan mekanikal meningkat daripada 19 MPa kepada 36 MPa disebabkan oleh pembentukan rangkaian silang yang lebih padat. Dengan penambahan pengisi SgCN sebanyak 2 bt.% telah berjaya meningkatkan kekonduksian proton kepada 4.0 mS cm^{-1} dan kapasiti pertukaran ion sebanyak $0.86 \text{ mequiv g}^{-1}$. Peningkatan ini disebabkan oleh pembentukan laluan pengangkutan proton tambahan melalui interaksi kumpulan berfungsi $-\text{SO}_3\text{H}$ dan $-\text{COOH}$. Nilai kebolehtelapan metanol juga berkurang kepada $1.178 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ disebabkan oleh kesan laluan berliku daripada helaian SgCN. Sifat mekanikal bagi biomembran komposit ini juga meningkat sehingga 66 MPa, membuktikan kestabilan struktur biomembran bagi aplikasi DMFC. Sampel biomembran komposit terbaik dianalisis untuk sel tunggal DMFC pasif dengan perolehan ketumpatan kuasa 4.34 mW cm^{-2} menggunakan 2 M fuel metanol. Kesimpulannya, kajian ini membuktikan bahawa kehadiran pengisi SgCN membantu dalam peningkatan kekonduksian proton, kestabilan mekanikal dan ketumpatan kuasa bagi aplikasi DMFC.

CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF SODIUM ALGINATE/SULFONATED GRAPHITIC CARBON NITRIDE (SA/SgCN) BASED COMPOSITE BIOMEMBRANE FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL APPLICATION

ABSTRACT

Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) have attracted increasing attention as a green energy technology, especially for portable electronic device applications. In this system, proton exchange membrane (PEM) plays a key role in ensuring the cell's operational efficiency. Nafion membrane is dominantly used in DMFC application, the cost and methanol permeability issues of this membrane has led to the use of sodium alginate (SA)-based biomembranes as an alternative. However, the extreme hydrophilicity and low proton conductivity of pristine SA biomembrane are major obstacles to the efficiency of DMFC application. Therefore, this study focuses on the development of SA-based composite biomembranes via solution casting. The methodology begins with an external cross-linking process between the SA biomembrane and glutaraldehyde (GA) agent, where the concentration of GA is varied from 5% to 25% to evaluate the effect of the cross-linking density on the biomembrane structure. Next, the sulfonated graphitic carbon nitride (SgCN) filler was synthesized via thermal polycondensation, followed by protonation and sulfonation using butane sultone to introduce sulfonic acid group ($-\text{SO}_3\text{H}$) as active proton transport sites. The SgCN material was then added as an inorganic filler into the SA matrix (with the best control concentration of 15% GA) with loading varying from 0.5 wt.% to 2.5 wt.%. The performance of composite biomembrane in a passive single cell DMFC system was tested using different methanol fuel concentrations (1M to 5M) by evaluating the power density. This study proved that the cross-linking process successfully reduced the hydrophilicity and excessive water absorption of the SA biomembrane through the formation of acetal bonds between the aldehyde group of GA and the hydroxyl group of SA. The use of 15% GA was found to be optimal, where the percentage of water uptake and swelling ratio decreased to 83.7% and 75.6%, respectively. The SA biomembrane with 15% GA also exhibited the highest proton conductivity value of 3.01 mS cm^{-1} and methanol permeability of $4.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In addition, the mechanical stability increased from 19 MPa to 36 MPa due to the formation of a denser cross-link network. The addition of 2 wt.% SgCN increased the proton conductivity up to 4.0 mS cm^{-1} and the ion exchange capacity to $0.86 \text{ mequiv g}^{-1}$. This increase was due to the formation of additional proton transport pathways through the interaction of the $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{COOH}$ functional groups. The methanol permeability value also decreased to $1.178 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ due to the tortuous path effect of the SgCN sheets. The mechanical properties of the composite biomembrane also increased up to 66 MPa, proving the stability of the biomembrane structure for DMFC applications. The best composite biomembrane sample was analyzed for a single passive DMFC cell with a power density of 4.34 mW cm^{-2} using 2 M methanol fuel. In conclusion, this study proves that the presence of SgCN filler helps in increasing proton conductivity, mechanical stability and power density for DMFC applications.

KANDUNGAN

	Halaman
PENGAKUAN	ii
PENGHARGAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KANDUNGAN	vi
SENARAI JADUAL	x
SENARAI RAJAH	xv
SENARAI SINGKATAN	xix
SENARAI SIMBOL	xx
SENARAI TATANAMA	xxi
 BAB I	
Pengenalan	
1.1 Latar Belakang Kajian	1
1.2 Permasalahan Kajian	5
1.3 Hipotesis Kajian	8
1.4 Objektif Kajian	9
1.5 Skop Kajian	9
1.6 Ringkasan Tesis	11
 BAB II	
Kajian Kepustakaan	
2.1 Pengenalan	13
2.2 Sel Fuel Metanol Langsung (DMFC)	17
2.3 Membran Polimer Elektrolit (PEM)	20
2.3.1 Polimer Perfluorinasi	23
2.3.2 Polimer bukan Perfluorinasi	30
2.3.3 Polimer semula jadi (Biopolimer) sebagai alternatif membran	36
2.4 Natrium Alginat (SA) sebagai Biomembran	40
2.4.1 Fabrikasi dan pembentukan Biomembran SA	42

	2.4.2	Strategi modifikasi dan pembangunan Biomembran berasaskan SA	46
2.5		Grafitik Karbon Nitrida sebagai Bahan Pengisi	56
	2.5.1	Kaedah sintesis	57
	2.5.2	Sifat fizikokimia bahan gCN	62
	2.5.3	Penggunaan bahan berasaskan gCN untuk fabrikasi PEM	64
2.6		Rumusan Bab	68

BAB III METODOLOGI PENYELIDIKAN

3.1		Pengenalan	69
3.2		Bahan Kimia, Alat Radas dan Instrumentasi	70
	3.2.1	Bahan kimia	70
	3.2.2	Alat radas	71
	3.2.3	Instrumentasi	72
3.3		Carta Alir Metodologi Kajian	73
3.4		Penyediaan Biomembran berasaskan SA	74
3.5		Proses Taut Silang Biomembran SA	74
3.6		Penyediaan Biomembran Komposit SA-SgCN/GA	75
	3.6.1	Penghasilan pengisi bukan organik SgCN	75
	3.6.2	Penghasilan Biomembran SA-SgCN/GA	77
3.7		Pencirian Fizikokimia bagi Pengisi SgCN dan Biomembran Komposit SA-SgCN/GA	79
	3.7.1	Analisis spektroskopi inframerah jelmaan Fourier (FTIR)	79
	3.7.2	Analisis spektroskopi pembelauan sinar X (XRD)	79
	3.7.3	Analisis mikroskop imbasan elektron pancaran medan (FESEM)	80
	3.7.4	Analisis mikroskop tenaga atom (AFM)	80
	3.7.5	Analisis unsur CHNS/O	80
	3.7.6	Analisis fotoelektron sinar X (XPS)	81
	3.7.7	Analisis sudut sentuhan	81
3.8		Pencirian Kestabilan Terma dan Sifat Mekanikal	81
	3.8.1	Analisis kestabilan terma (TGA)	81
	3.8.2	Analisis sifat mekanikal	82
3.9		Pencirian Keupayaan Elektrokimia Biomembran berasaskan SA	83
	3.9.1	Peratus pengambilan cecair dan kawasan pembengkakan	83
	3.9.2	Kekonduksian proton dan kestabilan hidrolitik	84
	3.9.3	Kebolehtelapan metanol	85

		viii
3.9.4	Kapasiti pertukaran ion	86
3.9.5	Selektiviti biomembran	87
3.10	Penilaian Prestasi Sistem Sel Tunggal DMFC Pasif	87
3.10.1	Penyediaan himpunan membran elektrod (MEA)	87
3.10.2	Ujian sel tunggal DMFC pasif	88
3.11	Rumusan Bab	89
BAB IV	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	
4.1	Pengenalan	91
4.2	Kajian Kesan Kepekatan Agen Taut Silang GA terhadap Biomembran SA	92
4.2.1	Pencirian sifat fizikal, kimia dan morfologi Biomembran SA-GA terpaut silang	92
4.2.2	Pencirian sifat mekanikal Biomembran SA-GA terpaut silang	105
4.2.3	Pencirian keupayaan elektrokimia Biomembran SAGA terpaut silang	107
4.3	Kajian Kesan Penambahan Pengisi Grafitik Karbon Nitrida Bersulfonat (SgCN) terhadap Biomembran SA-GA	117
4.3.1	Pencirian sifat fizikal, kimia dan morfologi pengisi SgCN	117
4.3.2	Pencirian sifat fizikal, kimia dan morfologi Biomembran SA-SgCN/GA	130
4.3.3	Pencirian sifat mekanikal dan kestabilan terma Biomembran SA-SgCN/GA	141
4.3.4	Pencirian keupayaan elektrokimia Biomembran SA-SgCN/GA	147
4.4	Penentuan Prestasi Sel Tunggal DMFC Pasif	159
4.4.1	Perbandingan prestasi membran komposit dalam sel tunggal DMFC pasif	159
4.4.2	Perbandingan prestasi Biomembran komposit dalam sel tunggal DMFC pasif menggunakan kepekatan metanol berbeza	163
4.5	Rumusan Bab	167
BAB V	KESIMPULAN DAN CADANGAN	
5.1	Kesimpulan	168
5.2	Cadangan	170
RUJUKAN		172

LAMPIRAN

Lampiran A	Senarai Penerbitan	193
Lampiran B	Senarai Pembentangan dan Anugerah	196
Lampiran C	Senarai Hak Cipta	197
Lampiran D	Senarai Paten	198
Lampiran E	Pengiraan Penyediaan Larutan Agen Taut Silang GA	199
Lampiran F	Gambar Rajah Biomembran SA-GA	202



SENARAI JADUAL

No. Jadual		Halaman
Jadual 1.1	Perbandingan jenis sel fuel.	2
Jadual 2.1	Contoh-contoh pengisi bukan organik yang biasa digabungkan dalam membran berasaskan Nafion untuk aplikasi sel fuel.	27
Jadual 2.2	Jenis polimer bukan perfluorinasi yang biasa digunakan dalam pembangunan membran komposit.	34
Jadual 3.1	Senarai bahan kimia dan alat radas.	70
Jadual 3.2	Senarai alat radas yang digunakan dalam kajian ini.	71
Jadual 3.3	Senarai instrumen yang digunakan.	72
Jadual 3.4	Komposisi larutan agen taut silang GA dengan kepekatan berbeza.	75
Jadual 3.5	Senarai biomembran dan kandungan parameter dalam penyediaan membran SA-SgCN/GA.	79
Jadual 4.1	Rumusan puncak panjang gelombang bagi biomembran SA dan SA-GA.	97
Jadual 4.2	Ringkasan nilai purata kekasaran (R_a) dan nilai punca min kuasa dua (R_q) bagi kesemua sampel biomembran SA-GA.	103
Jadual 4.3	Perbandingan sifat mekanikal bagi biomembran SA-GA dengan biomembran daripada kajian lepas.	107
Jadual 4.4	Perbandingan nilai kekonduksian proton, kebolehtelapan metanol, IEC dan selektiviti biomembran bagi semua sampel.	116
Jadual 4.5	Parameter kuantitatif XRD bagi sampel gCN pukal, PgCN dan SgCN.	121
Jadual 4.6	Komposisi unsur bagi sampel gCN pukal, PgCN dan SgCN (wt.%).	124
Jadual 4.7	Ringkasan perbandingan puncak FTIR antara biomembran kawalan (SA-GA) dan komposit (SA-SgCN/GA).	134
Jadual 4.8	Perbandingan sifat mekanikal antara biomembran kawalan (SA-GA) dan biomembran komposit (SA-SgCN/GA) dengan kajian literatur.	144
Jadual 4.9	Perbandingan nilai kekonduksian proton, kebolehtelapan metanol, kapasiti pertukaran ion (IEC) dan selektiviti biomembran komposit dengan variasi muatan pengisi SgCN.	159

Jadual 4.10	Perbandingan nilai kekonduksian proton, nilai voltan terbuka (OCV), ketumpatan arus dan ketumpatan kuasa bagi membran Nafion 117, biomembran SA-GA dan biomembran komposit SA-2SgCN/GA.	163
Jadual 4.11	Perbandingan Keadaan dalam Ujian Prestasi Sel Tunggal dengan Keputusan Ketumpatan Kuasa untuk Kajian Semasa dan Kajian Literatur.	166



SENARAI RAJAH

No. Rajah		Halaman
Rajah 2.1	a) Perbandingan jenis-jenis sel fuel berdasarkan jenis elektrolit, spesies ion mengalir, fuel dan agen pengoksidaan, serta julat suhu operasi dan b) Skema prinsip operasi sistem PEMFC.	16
Rajah 2.2	Komponen utama dalam sel tunggal pasif DMFC.	19
Rajah 2.3	(a) Struktur kimia Nafion yang terdiri daripada tulang belakang PTFE yang bersifat hidrofobik dengan rantai sisi kumpulan $-SO_3H$ dan (b) Rajah skematik bagi mekanisme pengangkutan proton dalam membran Nafion pada keadaan kelembapan relatif yang berbeza.	25
Rajah 2.4	(a) Struktur kimia bagi polimer bukan berfluorin yang biasa digunakan sebagai matriks PEM dan (b) imej FESEM bagi membran nanokomposit berasaskan SPEEK yang menunjukkan morfologi permukaan dan keratan rentas membran pada pembesaran berbeza.	33
Rajah 2.5	Ilustrasi struktur CS terproton (CS) dan mekanisme pengangkutan ion melibatkan molekul air serta pergerakan ion OH^- .	37
Rajah 2.6	Struktur biopolimer SA dengan blok G dan M.	40
Rajah 2.7	Bilangan penerbitan bagi carian berkaitan " <i>sodium alginate as electrolyte membrane in fuel cell</i> ".	42
Rajah 2.8	Proses penyediaan membran komposit melalui kaedah tuangan larutan.	43
Rajah 2.9	Struktur biomembran SA yang ditaut silang secara ionik dengan agen $CaCl_2$.	47
Rajah 2.10	Mekanisme pembentukan ikatan asetal antara kumpulan aldehid GA dan kumpulan hidroksil pada rantai SA yang menghasilkan struktur SA terpaut silang.	49
Rajah 2.11	Ilustrasi proses penyediaan grafena oksida tersulfonat (SGO) daripada grafit melalui kaedah Hummer dan sulfonasi, serta fabrikasi biomembran komposit SA/SGO.	55
Rajah 2.12	Dua unit struktur asas gCN; a) struktur berasaskan tri-s-triazina dan b) struktur berasaskan triazina.	57
Rajah 2.13	a) Sintesis g- C_3N_4 melalui kaedah polikondensasi terma, b) sintesis g- C_3N_4 melalui kaedah CVD, c) sintesis hidroterma zarah g- C_3N_4 , d) sintesis bahan g- C_3N_4	

	dengan bantuan templat dan e) Sintesis g-C ₃ N ₄ melalui strategi pendopan dan ko-pendopan.	61
Rajah 2.14	Termogram TGA bagi PVDF dan gCN tulen dengan kandungan pengisi gCN yang berbeza. Hasil kajian mempamerkan bahawa gCN stabil sehingga 600 °C tanpa kehilangan berat yang ketara. Kestabilan terma komposit didapati meningkat seiring dengan penambahan kandungan gCN di dalam matriks PVDF.	63
Rajah 2.15	(a) (kiri) Ilustrasi skematik mekanisme pengangkutan proton bagi membran komposit Nafion/sgCN dan (kanan) kekonduksian proton bagi membran Nafion tulen dan membran komposit Nafion-sgCN, (b) skematik proses sintesis kepingan gCN bersulfonat dengan saluran pengangkutan ionik jarak jauh dan (c) (kiri) skematik mekanisme pengangkutan proton dan (kanan) kekonduksian proton bagi membran komposit SPAES/TiO ₂ /gCN.	66
Rajah 3.1	Carta alir metodologi keseluruhan kajian.	73
Rajah 3.2	Proses penyediaan biomembran SA-GA.	75
Rajah 3.3	Proses penyediaan pengisi SgCN.	77
Rajah 3.4	Proses penyediaan biomembran SA-SgCN/GA.	78
Rajah 3.5	Gambarajah biomembran yang diapit pada keluli tahan karat dan disambung dengan potentiostat Autolab untuk pengukuran analisis EIS.	85
Rajah 3.6	Reka bentuk set eksperimen bagi ujian kebolehtelapan metanol.	86
Rajah 3.7	MEA yang dicantum menggunakan biomembran SA-GA dan SA-SgCN/GA.	88
Rajah 3.8	Susunan komponen dalam sel tunggal pasif DMFC, dari kiri adalah plat anod, lapisan gasket, pengumpul arus anod, MEA, pengumpul arus katod, lapisan gasket dan plat katod.	88
Rajah 3.9	Sel tunggal DMFC pasif apabila disatukan semua komponen di dalamnya.	89
Rajah 4.1	Sampel filem bagi biomembran SA dan SA-GA pada kepekatan GA yang berbeza (5%-25%).	94
Rajah 4.2	a) Spektrum FTIR SA tulen, b) Spektrum FTIR bagi biomembran SA-GA dan c) mekanisme taut silang yang dicadangkan antara SA dan GA.	97
Rajah 4.3	Difaktogram XRD bagi sampel a) biomembran SA tulen dan b) biomembran SA-GA pada kepekatan berbeza.	99

Rajah 4.4	Morfologi biomembran SA dengan kepekatan agen taut silang GA yang berbeza; (a) membran SA tulen, (b) SA-GA5, (c) SA-GA10, (d) SA-GA15, (e) SA-GA20 dan (f) SA-GA25 pada pembesaran 5000 x.	101
Rajah 4.5	Topografi biomembran SA dengan kepekatan agen taut silang GA yang berbeza; (a) membran SA tulen, (b) SA-GA5, (c) SA-GA10, (d) SA-GA15, (e) SA-GA20 dan (f) SA-GA25.	104
Rajah 4.6	Lengkung tegangan-tekanan biomembran SA dengan kepekatan GA yang berbeza.	107
Rajah 4.7	Pengambilan cecair dan kawasan pembengkakan bagi membran Nafion 117 dan biomembran SA dengan kepekatan agen taut silang GA yang berbeza.	110
Rajah 4.8	a) Plot Nyquist bagi biomembran SA-GA dan b) Nilai kekonduksian proton dan kebolehtelapan metanol bagi biomembran SA-GA.	114
Rajah 4.9	Spektrum FTIR bagi sampel gCN, PgCN dan SgCN.	119
Rajah 4.10	Difraktogram XRD bagi sampel gCN, PgCN dan SgCN.	121
Rajah 4.11	Mikrograf FESEM bagi sampel (a) gCN pukal, (b) PgCN, (c) SgCN pada pembesaran 10,000x dan (d) SgCN pada pembesaran 20 000 x.	123
Rajah 4.12	Spektrum XPS resolusi tinggi bagi C1, N1, O1 dan S2p bagi sampel gCN pukal dan SgCN.	127
Rajah 4.13	Plot TGA bagi sampel (a) gCN pukal dan (b) SgCN. Rajah kecil: Keputusan plot TGA bagi sampel CN dan SCN daripada kajian Lu et al. (2020).	129
Rajah 4.14	Pemerhatian fizikal bagi biomembran komposit (a) SA-0.5SgCN/GA, (b) SA-1SgCN/GA, (c) SA-1.5SgCN/GA, (d) SA-2SgCN/GA dan (e) SA-2.5SgCN/GA.	132
Rajah 4.15	Spektrum FTIR bagi biomembran komposit SA-SgCN/GA dengan muatan berat pengisi 0.5 bt.% hingga 2.5 bt.%.	134
Rajah 4.16	Mikrograf FESEM yang memaparkan morfologi permukaan (lajur kiri) dan keratan rentas (lajur kanan) bagi siri biomembran komposit SA-SgCN/GA dengan variasi muatan pengisi: (a, b) 0.5 bt.% SgCN; (c, d) 1.0 bt.% SgCN; (e, f) 1.5 bt.% SgCN; (g, h) 2.0 bt.% SgCN; dan (i, j) 2.5 bt.% SgCN.	138
Rajah 4.17	Sudut sentuhan bagi sampel biomembran SA-GA dan biomembran komposit SA-SgCN/GA.	140

Rajah 4.18	Lengkung TGA untuk biomembran SA-GA dan biomembran komposit SA-SgCN/GA dengan variasi muatan berat SgCN.	147
Rajah 4.19	Pengambilan cecair dan kawasan pembengkakan bagi biomembran komposit SA-SgCN/GA.	149
Rajah 4.20	Plot Nyquist bagi biomembran komposit SA-2SgCN/GA dan b) Nilai kekonduksian proton dan nilai kestabilan hidrolisis biomembran komposit selepas direndam dalam air ternyah ion selama 2 minggu dan c) ilustrasi mekanisme pengangkutan proton melalui mekanisme kenderaan dan lompatan dalam biomembran komposit SA-SgCN/GA.	154
Rajah 4.21	Kesan variasi muatan pengisi SgCN ke atas (a) kebolehtelapan metanol dan (b) peratus ambilan metanol bagi biomembran komposit SA-SgCN/GA berbanding membran kawalan SA-GA.	156
Rajah 4.22	Prestasi membran Nafion 117, biomembran SA-GA dan biomembran komposit SA-2SgCN/GA dalam sel tunggal DMFC pasif.	162
Rajah 4.23	Lengkung polarisasi I-V bagi biomembran komposit SA-2SgCN/GA yang diuji pada kepekatan fuel metanol yang berbeza (1M-5M).	165

SENARAI SINGKATAN

AFC	Sel Fuel Alkali
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DLFC	Sel Fuel Cecair Langsung
DMFC	Sel Fuel Metanol Langsung
FTIR	Spektroskopi inframerah jelmaan Fourier
GA	Glutaraldehid
GO	Grafin oksida
HPA	Heteropoliasid
MCFC	Sel Fuel Karbonat Lebur
MEA	Himpunan Membran Elektrod
PBI	Polibenzimidazol
PEM	Membran Polimer Elektrolit
PEMFC	Sel Fuel Membran Pertukaran Proton
PTFE	Politetrafluoroetilena
SA	Natrium Alginat
SgCN	Grafitik karbon nitrida bersulfonat
SOFC	Sel Fuel Oksida Pepejal
SPEEK	Poli eter eter keton bersulfonat
TGA	Analisis termogravimetrik
XPS	Analisis fotoelektron sinar X
XRD	Pembelauan sinar-X

SENARAI SIMBOL

C_a	Kepekatan metanol
W_{basah}	Berat basah
W_{kering}	Berat kering
A	Luas keratan rentas membran
bt. %	Berat peratus
L	Ketebalan biomembran
P	Kebolehtelapan metanol
T_g	Suhu peralihan kaca
T_m	Takat lebur
ΔC_b	Kepekatan air ternyah ion
θ	Sudut pembelauan
λ	Panjang gelombang sinar X
φ	Selektiviti
σ	Kekonduksian proton

SENARAI TATANAMA

Ca^{2+}	Ion kalsium
CH_3OH	Metanol
CO	Karbon monoksida
CO_2	Karbon dioksida
$-\text{COO}^-$	Karboksil
COOH	Asid karboksilik
e^-	Elektron
H^+	Proton
H_2O	Air
H_3O^+	Ion hidronium
HCl	Asid hidroklorik
N_2	Gas nitrogen
NH_2	Amino
$-\text{OH}$	Hidroksil
PO_3H	Asid fosfonik
SiO_2	Silikon dioksida
SO_3H	Asid sulfonik
ZrP	Zirkonium fosfat

BAB I

PENGENALAN

1.1 LATAR BELAKANG KAJIAN

Populasi manusia di dunia menunjukkan peningkatan yang berterusan dari tahun ke tahun. Pada tahun 1750, jumlah penduduk dunia dianggarkan sekitar 800 juta orang. Menurut laporan terkini Pertubuhan Bangsa-Bangsa Bersatu (United Nations, UN), populasi dunia telah meningkat kepada kira-kira 1.6 bilion pada awal abad ke-20 dan seterusnya melonjak dengan ketara sehingga mencapai 8.3 bilion orang menjelang pada tahun 2026 (Gryparis et al. 2025; Ritchie et al. 2024). Pertumbuhan populasi yang pesat ini telah membawa kepada isu global iaitu peningkatan permintaan tenaga bagi tujuan pengurusan, penyelarasan dan pelaksanaan aktiviti kehidupan harian. Gaya hidup moden yang banyak bergantung kepada peranti elektrik dan elektronik turut menyumbang kepada peningkatan permintaan tenaga dalam kehidupan seharian. Pelbagai sektor utama termasuk industri, pengangkutan, serta pembangunan infrastruktur seperti kilang perindustrian, bangunan komersial, dan institusi pengajian memerlukan bekalan tenaga yang besar bagi menggerakkan mesin, loji, dan sistem operasi (Asafu-Adjaye 2000). Permintaan tenaga global dijangka terus meningkat secara signifikan sejajar dengan pertumbuhan populasi, pembangunan ekonomi dan perindustrian dunia. Berdasarkan analisis prospek tenaga global, permintaan tenaga dunia diunjurkan meningkat sekitar 25% hingga 30% bagi tempoh tahun 2015 hingga 2030, terutamanya didorong oleh peningkatan penggunaan tenaga dalam sektor industri, pengangkutan dan teknologi moden (Ahmad et al. 2020). Justeru, keperluan kepada sumber tenaga alternatif yang bersih, boleh diperbaharui dan berkecekapan

tinggi menjadi semakin mendesak. Usaha peralihan tenaga ini merangkumi pembangunan pelbagai sistem tenaga lestari seperti tenaga solar, angin, dan hidro, serta penerokaan teknologi penukaran tenaga elektrokimia termaju.

Teknologi sel fuel merupakan satu peranti penukaran tenaga kimia kepada tenaga elektrik yang mempunyai kecekapan tinggi dan tahap pencemaran yang rendah atau sifar. Peranti ini telah menarik minat para penyelidik berikutan permintaan tenaga yang semakin meningkat, pencemaran alam sekitar dan pengurangan sumber bahan api fosil (Kumar et al. 2023). Teknologi sel fuel dikategorikan berdasarkan jenis elektrolit dan fuel yang digunakan. Terdapat pelbagai jenis sel fuel yang telah dibangunkan dan setiap jenis sel fuel mempunyai kelebihan dan keterbatasan sendiri. Antara jenis teknologi sel fuel yang telah dibangunkan dan masih giat diteruskan kajian termasuklah sel fuel membran pertukaran proton (PEMFC), sel fuel cecair langsung (DLFC), sel fuel oksida pepejal (SOFC), sel fuel alkali (AFC), sel fuel karbonat lebur (MCFC) dan lain-lain. Ringkasan dan perbandingan mengenai jenis sel fuel ditunjukkan dalam Jadual 1.1.

Jadual 1.1 Perbandingan jenis sel fuel.

Jenis Sel Fuel	Elektrolit	Fuel	Julat Suhu Operasi (°C)	Aplikasi Utama
PEMFC	Membran polimer	Gas hidrogen	60-100	Pengangkutan dan kuasa mudah alih
DLFC	Membran polimer	Cecair metanol, etanol, asid formik	40-120	Kuasa mudah alih
AFC	Larutan akueus beralkali (35-50 wt.%)	Gas hidrogen	<120	Kenderaan angkasa
MCFC	Karbonat lebur kekal dalam matriks seramik	Gas asli	600-700	Utiliti elektrik
SOFC	Pepejal seramik	Gas asli	600-1000	Utiliti elektrik

Sumber: Odeh et al. 2013; Sharaf et al. 2014

Antara pelbagai teknologi sel fuel yang telah dibangunkan, DMFC mendapat perhatian khusus daripada para penyelidik berbanding teknologi sel fuel yang lain. Hal ini disebabkan oleh kelebihan operasi DMFC yang menggunakan cecair metanol yang berkos efektif dan beroperasi secara langsung tanpa memerlukan unit reformasi fuel. Cecair metanol juga memiliki ketumpatan tenaga volumetrik yang tinggi, iaitu sekitar 4817 Wh L^{-1} mengatasi ketumpatan tenaga bagi gas hidrogen (Samimi et al. 2018). Sistem DMFC menawarkan pengendalian yang lebih praktikal bagi aplikasi mudah alih

memandangkan metanol merupakan cecair yang mudah disimpan dan mempunyai ketumpatan tenaga yang tinggi. Secara ringkas, sistem ini hanya memerlukan bekalan cecair metanol dan oksigen mencukupi bagi menjana tenaga elektrik. Walau bagaimanapun, cabaran utama yang sering diketengahkan dalam sistem DMFC adalah fenomena pindah silang metanol dan kecekapan pengaliran proton. Fenomena pindah silang metanol ini memberi kesan buruk secara langsung kepada prestasi keseluruhan sel melalui penurunan ketara dalam ketumpatan kuasa dan voltan litar terbuka. Usaha penyelidikan kini tertumpu kepada penyelesaian kedua-dua cabaran teknikal ini yang banyak dipengaruhi oleh sifat membran polimer elektrolit (PEM) dalam penyediaan himpunan membran elektrod (*membrane electrode assembly*) (MEA). PEM dianggap sebagai ‘jantung’ atau komponen kritikal MEA kerana PEM memainkan peranan penting dalam menghalang pindah silang metanol daripada lapisan anod kepada lapisan katod. Fungsi utama PEM adalah untuk (i) bertindak sebagai pemisah antara dua bahan tindak balas di anod dan katod, (ii) mengalirkan proton daripada lapisan anod kepada lapisan katod dan (iii) menghalang elektron merentasi lapisan anod ke lapisan katod. Oleh itu, ciri-ciri PEM yang ideal adalah dengan (i) mempamerkan sifat kekonduksian proton yang tinggi ($> 0.1 \text{ S cm}^{-1}$), (ii) kebolehtelapan metanol yang rendah dan (iii) kestabilan sifat kimia dan mekanikal yang tinggi (Altaf et al. 2019).

Pada masa ini, membran berasaskan asid perfluorosulfonik, khususnya membran Nafion mendominasi pasaran komersial PEM disebabkan oleh sifat kekonduksian proton yang tinggi dan kestabilan kimia yang cemerlang. Walau bagaimanapun, penggunaan membran Nafion agak terbatas disebabkan oleh kos pengeluaran dan sifat kebolehtelapan metanol yang tinggi (Prapainainar et al. 2018). Kekangan ini telah mendorong usaha penyelidikan yang giat untuk membangunkan bahan PEM alternatif yang lebih efektif. Antara bahan yang diterokai termasuklah polimer hidrokarbon sintetik seperti poliimida bersulfonat (Cheng et al. 2021), poli(eter eter keton) bersulfonat (Jiang et al. 2017), polibenzimidazol (Yusoff et al. 2020) dan polivinil alkohol (Vani et al. 2020). Selain polimer sintetik, polimer berasaskan bio (biopolimer) seperti natrium alginat, selulosa, dan kitosan turut mendapat perhatian sebagai bahan alternatif yang berpotensi (Basak 2020; Shaari et al. 2015; Smitha et al. 2005). Dalam aplikasi DMFC, penggunaan biopolimer kini menjadi tumpuan utama para penyelidik. Hal ini kerana biopolimer menawarkan kelebihan kompetitif seperti

kos bahan mentah yang rendah, sifat mesra alam, keupayaan pembentukan filem yang baik dan sifat kebolehtelapan metanol yang lebih rendah berbanding membran komersial (Abouricha et al. 2024; Ševo et al. 2026).

Antara pelbagai biopolimer yang telah diterokai, natrium alginat (SA) muncul sebagai calon bahan yang sangat berpotensi untuk diaplikasikan dalam teknologi ini DMFC. SA merupakan biopolimer polisakarida semula jadi yang kaya kumpulan berfungsi hidroksil (-OH) dan karboksil (-COOH) pada rantai molekul. Struktur kimia ini menyumbang kepada sifat hidrofilik yang tinggi, keupayaan pembentukan gel yang unik, biokompatibiliti dan biodegradasi yang cemerlang (Teng et al. 2021). Disebabkan sifat-sifat unggul ini, biopolimer SA diterokai dengan meluas terutamanya dalam bidang tekstil, pembungkusan makanan, bioperubatan dan industri (He et al. 2022; He et al. 2020; Kumar et al. 2022). Dalam beberapa tahun kebelakangan ini, biopolimer SA telah dikaji sebagai bahan PEM dan menunjukkan potensi besar dalam aplikasi sel fuel (Ionita et al. 2013; Shaari et al. 2019). Namun begitu, kelemahannya adalah dari aspek kestabilan dimensi (sifat terlampau hidrofilik yang menyebabkan pengembangan air berlebihan), kekuatan mekanikal yang rendah, dan kekonduksian proton yang rendah. Bagi mengatasi masalah ini, pelbagai usaha penyelidikan telah dijalankan. Kaedah seperti taut silang, pemplastikan, pengadunan (*blending*) dan komposit terbukti berkesan untuk meningkatkan ketahanan terhadap kehadiran air, kestabilan sifat terma dan mekanikal, kekonduksian proton dan keupayaan menghalang pindah silang metanol (Shaari et al. 2018; Yang et al. 2014).

Taut silang merupakan satu kaedah modifikasi struktur yang melibatkan pembentukan ikatan kimia antara rantai molekul polimer untuk menghasilkan rangkaian tiga dimensi yang saling berkait. Proses taut silang ini telah dikenal pasti sebagai proses yang mampu mengurangkan sifat keterlarutan biopolimer dengan kehadiran air dan mempertingkatkan sifat mekanikal. Namun, ketumpatan taut silang yang terlalu tinggi lazimnya boleh mengehadkan pengaliran proton dan menjejaskan prestasi keseluruhan sistem DMFC. Pendekatan proses taut silang sahaja tidak mencukupi untuk menghasilkan PEM yang ideal dengan memiliki sifat mekanikal yang tinggi dan kekonduksian proton yang optimum. Kajian terkini menekankan keperluan penambahan pengisi bukan organik yang mempunyai kumpulan berfungsi ke dalam matriks biopolimer. Pengisi sedemikian bukan sahaja mengekalkan sifat mekanikal

malah mampu meningkatkan kemampuan pengaliran proton melalui pembentukan laluan proton tambahan dan berperanan sebagai penghalang kepada pindah silang metanol.

Seiring dengan perkembangan tersebut, penggunaan bahan pengisi grafitik karbon nitrida bersulfonat (SgCN) dilihat sebagai pendekatan strategik dalam mempertingkatkan prestasi PEM berasaskan biopolimer. Bahan dua dimensi (2D) ini kaya dengan kumpulan berfungsi asid sulfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) dan amino ($-\text{NH}_2$) yang berupaya membentuk laluan tambahan bagi pengaliran proton serta bertindak sebagai penghalang kepada fenomena pindah silang metanol. Kehadiran kumpulan berfungsi tersebut berpotensi untuk membentuk interaksi asid-bes dan rangkaian ikatan hidrogen serta kehadiran helaian pengisi SgCN berperanan menstabilkan struktur biomembran bagi menghalang fenomena pindah silang metanol secara berkesan. Sehingga kini, belum ada kajian komprehensif yang dijalankan mengenai kesan penambahan pengisi SgCN ke atas biomembran SA dan ditaut silang menggunakan glutaraldehid (GA), khususnya bagi aplikasi sistem DMFC pasif. Oleh itu, gabungan mekanisme ini diyakini dapat menghasilkan biomembran komposit yang mempamerkan kekonduksian proton yang tinggi, kebolehtelapan metanol rendah serta selektiviti biomembran yang lebih baik, sekali gus meningkatkan kecekapan keseluruhan sistem DMFC. Secara keseluruhan, pembangunan biomembran komposit mesra alam berprestasi tinggi ini bukan sahaja menyumbang kepada peningkatan prestasi DMFC, malah menyokong pencapaian Matlamat Pembangunan Mampan (SDG) khususnya SDG 7 iaitu *Affordable and Clean Energy* melalui pembangunan teknologi tenaga alternatif yang cekap, lestari dan mesra alam. Selain itu, penggunaan bahan biopolimer dan penghasilan biomembran yang lebih hijau turut menyumbang kepada SDG 12 (*Responsible Consumption and Production*) dan SDG 13 (*Climate Action*) menerusi pengurangan kebergantungan terhadap bahan berasaskan petroleum dan pengurangan impak pencemaran alam sekitar.

1.2 PERMASALAHAN KAJIAN

Membran komersial berasaskan asid perfluorosulfonik, iaitu membran Nafion mendominasi pasaran teknologi sel fuel disebabkan oleh sifat kestabilan kimia dan kekonduksian proton yang tinggi (0.01 hingga 0.1 S cm^{-1}). Namun begitu, kelemahan utama membran ini yang diaplikasikan dalam sistem DMFC adalah sifat kebolehtelapan metanol yang tinggi dan menyebabkan berlakunya fenomena pindah silang metanol

(Wang et al. 2024). Fenomena ini berlaku apabila metanol meresap dari bahagian anod ke bahagian katod melalui membran elektrolit. Kehadiran metanol pada katod menyebabkan tindak balas pengoksidaan metanol berlaku serentak dengan tindak balas penurunan oksigen, sekali gus menghasilkan fenomena *mixed potential*. Keadaan ini mengakibatkan penurunan voltan litar terbuka (OCV), pengurangan kecekapan penggunaan fuel serta kehilangan sebahagian fuel yang sepatutnya digunakan untuk penjanaan tenaga elektrik. Selain itu, pindah silang metanol turut mengurangkan ketumpatan kuasa dan prestasi keseluruhan DMFC. Justeru, terdapat keperluan mendesak untuk membangunkan membran alternatif bukan berasaskan fluorin yang berkos efektif, berprestasi tinggi, dan memiliki rintangan metanol yang unggul bagi memenuhi keperluan praktikal. Lanjutan daripada masalah yang dihadapi oleh membran Nafion dalam aplikasi DMFC membawa kepada kajian alternatif membran dengan menggunakan biopolimer. Biopolimer telah mendapat perhatian meluas sebagai bahan alternatif kepada membran komersial Nafion disebabkan oleh sifatnya yang boleh diperbaharui, mudah terbiodegradasi dan mesra alam. Selain itu, biopolimer juga biokompatibiliti yang baik dan keupayaan membentuk filem yang homogen yang menyumbang kepada kestabilan struktur biomembran yang dihasilkan. SA merupakan salah satu biopolimer yang berpotensi tinggi sebagai matriks PEM kerana mempunyai sifat pembentukan filem yang baik, kandungan kumpulan hidroksil dan karboksilat yang tinggi serta kebolehan mengekalkan air yang membantu proses pengangkutan proton. Oleh sebab itu, SA telah digunakan secara meluas dalam bidang perubatan, kejuruteraan tisu, rawatan air dan pembungkusan makanan.

Namun, kajian berkaitan penggunaan biopolimer SA sebagai PEM dalam aplikasi DMFC masih lagi terhad. Hal ini demikian kerana biopolimer SA memiliki sifat hidrofilik yang melampau dan kehadiran kumpulan berfungsi -OH dan karboksil -COOH yang banyak pada rantai polimer menyebabkan membran ini mempunyai afiniti yang sangat tinggi terhadap air. Keadaan ini mengakibatkan kadar pembengkakan yang berlebihan apabila biopolimer ini beroperasi dalam persekitaran akuus. Pembengkakan yang tidak terkawal ini bukan sahaja menjejaskan kestabilan dimensi, malah berisiko menyebabkan biomembran larut dan gagal fungsi asas sebagai bahan PEM. Selain itu, biopolimer SA secara intrinsik mempunyai kekuatan mekanikal yang rendah. Kekurangan rangkaian struktur dalaman yang kukuh menyebabkan biomembran yang

terhasil cenderung bersifat rapuh, terutamanya apabila berada dalam keadaan kering atau selepas melalui proses taut silang yang tinggi. Kekurangan integriti mekanikal ini menjejaskan ketahanan biomembran tersebut terhadap tekanan fizikal semasa pemasangan sel dan operasi, serta meningkatkan risiko kebocoran fuel dan memendekkan jangka hayat biomembran.

Seterusnya, halangan terbesar penggunaan biomembran SA adalah sifat kekonduksian proton yang rendah berbanding membran komersial. Struktur bagi biopolimer SA kekurangan kumpulan berfungsi (seperti asid sulfonik, SO_3H) yang berperanan sebagai tapak pertukaran ion bagi pengangkutan proton. Masalah ini menjadi lebih kritikal apabila penggunaan agen taut silang bagi mengawal sifat pembengkakan, memadatkan rangkaian biopolimer dan menghalang laluan mobiliti proton. Kesannya, rintangan dalaman membran meningkat dan menghasilkan ketumpatan kuasa yang rendah. Bagi mengatasi isu kekonduksian proton dan kekuatan mekanikal, penambahan bahan pengisi bukan organik seperti grafitik karbon nitrida (gCN) telah dicadangkan. Kajian oleh Gang et al. (2016) mempamerkan kekonduksian proton bagi membran SPEEK meningkat daripada 0.0606 S cm^{-1} ke 0.0786 S cm^{-1} dengan penambahan 0.5 wt.% pengisi gCN. Kehadiran bahan pengisi ini turut menyumbang kepada peningkatan ketara sebanyak 68% bagi kekuatan mekanikal dan 39% bagi ketumpatan kuasa maksimum. Penggunaan pengisi gCN dalam bentuk pukal sering terhalang oleh isu serakan yang lemah dan kecenderungan untuk mengalami penggumpalan di dalam matriks biopolimer, disebabkan oleh interaksi van der Waals yang kuat. Fenomena penggumpalan ini bukan sahaja menghalang pembentukan laluan pengangkutan proton, malah bertindak sebagai titik kegagalan struktur biomembran. Justeru, strategi pengubahsuaian permukaan gCN melalui proses sulfonasi, iaitu pengenalan kumpulan berfungsi sulfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) pada permukaan gCN, bukan sahaja meningkatkan serakan bahan pengisi melalui interaksi yang lebih baik dengan matriks SA, malah menyediakan tapak aktif tambahan untuk pemindahan proton. Kehadiran kumpulan $-\text{SO}_3\text{H}$ ini seterusnya menggalakkan pembentukan rangkaian pengangkutan proton dan meningkatkan prestasi kekonduksian proton biomembran.

Meskipun penggunaan bahan pengisi gCN bersulfonat (SgCN) berpotensi dalam mengatasi kelemahan biomembran SA, cabaran utama masih wujud dalam mengimbangi aspek kekuatan mekanikal, kestabilan morfologi dan kecekapan

pengangkutan proton secara serentak. Kegagalan dalam menangani isuimbangan sifat kimia-fizikal ini bukan sahaja menjejaskan prestasi sel tunggal pasif DMFC, malah membantutkan usaha untuk menghasilkan biomembran yang setanding dengan membran komersial. Oleh yang demikian, kajian terperinci mengenai kesan penambahan bahan SgCN terhadap morfologi, kestabilan mekanikal dan prestasi elektrokimia biomembran SA adalah amat kritikal untuk merapatkan jurang prestasi teknologi DMFC berasaskan biopolimer. Berdasarkan permasalahan kajian yang telah dibincangkan, persoalan kajian bagi penyelidikan ini dapat dirumuskan seperti berikut:

- i. Bagaimanakah proses taut silang menggunakan GA dan variasi kepekatan nya memainkan peranan dalam keseimbangan struktur, kestabilan dimensi, morfologi dan sifat pengaliran proton?
- ii. Bagaimanakah struktur dua dimensi (2D) helaian SgCN mempengaruhi struktur, morfologi, dan kestabilan mekanikal biomembran SA?
- iii. Bagaimanakah sinergi antara interkalasi helaian SgCN yang memiliki kumpulan berfungsi asid sulfonik mempengaruhi kekonduksian proton, kebolehtelapan metanol, dan penyerapan air biomembran komposit SA-SgCN/GA?
- iv. Adakah interkalasi helaian SgCN dalam polimer matriks SA akan meningkatkan prestasi sel tunggal pasif sistem DMFC dari segi ketumpatan kuasa dan pindah silang metanol?

1.3 HIPOTESIS KAJIAN

Kajian ini telah dijalankan dengan beberapa hipotesis awal berdasarkan masalah-masalah kajian yang telah dinyatakan pada bahagian 1.2:

1. Pembentukan ikatan kovalen antara kumpulan aldehid daripada agen taut silang GA dan matriks polimer SA berupaya untuk mengatasi sifat keterlarutan biomembran dan mengurangkan masalah pembengkakan biomembran.
2. Interkalasi helaian pengisi SgCN boleh meningkatkan struktur, morfologi, kekuatan tegangan, pemanjangan takat titik putus biomembran SA disebabkan oleh pembentukan rangkaian dua dimensi dan ikatan dalaman antara polimer matriks dan pengisi.
3. Kehadiran kumpulan asid sulfonik daripada pengisi SgCN dalam biomembran komposit akan bertindak sebagai tapak lompatan proton bagi meningkatkan

kekonduksian proton dan struktur helaian SgCN akan berfungsi sebagai penghalang metanol yang turut mengurangkan sifat kebolehtelapan.

4. Kesan sinergistik antara helaian SgCN dan polimer SA yang ditaut silang mewujudkan interaksi ikatan hidrogen boleh membawa kepada mengurangkan sifat kebolehtelapan dan meningkatkan ketumpatan kuasa sistem DMFC.

1.4 OBJEKTIF KAJIAN

Bagi membuktikan serta mengukuhkan hipotesis yang telah dibincangkan dalam bahagian sebelumnya, empat objektif utama telah dirumuskan seperti berikut:

1. Mengkaji kesan kepekatan agen taut silang glutaraldehid (GA) terhadap sifat fizikokimia biomembran berasaskan SA dan menilai prestasi biomembran melalui kapasiti pengambilan air, kekonduksian proton dan sifat kebolehtelapan metanol.
2. Menilai kesan penambahan pengisi SgCN termobilisasi terhadap biomembran SA melalui pencirian fizikal dan kimia seperti pencirian struktur morfologi, kestabilan terma dan sifat mekanikal.
3. Mengkaji kesan variasi muatan pengisi SgCN terhadap mekanisme pengangkutan proton dalam biomembran SA-SgCN/GA dan prestasinya dari segi kekonduksian proton, kebolehtelapan metanol dan kapasiti pertukaran ion.
4. Menguji prestasi sel tunggal DMFC berasaskan biomembran komposit SA-SgCN/GA optimum pada kepekatan fuel metanol yang berbeza.

1.5 SKOP KAJIAN

Dalam kajian ini, beberapa pecahan skop kajian telah dibahagikan mengikut objektif kajian. Fokus utama kajian ini adalah untuk membangunkan biomembran komposit yang mampu mencapai kekonduksian proton tinggi, di samping mempertingkatkan kestabilan mekanikal dan mengurangkan kebolehtelapan metanol dan seterusnya memberikan prestasi yang lebih baik dalam aplikasi DMFC sebagai alternatif membran. Pada fasa permulaan, kajian memfokuskan kepada pembangunan biomembran SA menggunakan kaedah tuangan larutan dan dikeringkan pada suhu 60-80 °C, diikuti dengan proses taut silang secara luaran menggunakan agen GA pada julat kepekatan 5%, 10%, 15%, 20%, dan 25%. Sifat fizikokimia biomembran SA-GA ini dicirikan

melalui analisis morfologi, topografi permukaan, ikatan kimia dan sifat mekanikal. Secara khusus, bagi menentukan keberkesanan biomembran yang terpaat silang ini sebagai alternatif membran, ujian prestasi yang meliputi kadar penyerapan air, nisbah pembengkakan, kekonduksian proton dan kebolehtelapan metanol dilakukan dengan membandingkan keputusan biomembran SA-GA dengan membran Nafion komersial. Biomembran SA yang terpaat silang dengan nilai selektiviti tertinggi akan dijadikan sebagai biomembran kawalan manakala kepekatan agen taut silang yang optimum daripada biomembran ini digunakan dalam kajian seterusnya iaitu pembangunan dan pencirian biomembran komposit.

Seterusnya, kajian tesis ini diteruskan dengan kajian utama iaitu pembangunan biomembran komposit bagi mengkaji pengaruh kehadiran kumpulan berfungsi asid sulfonik dengan penambahan pengisi SgCN. Kajian ini dimulakan dengan proses sintesis bahan gCN melalui kaedah polikondensasi terma. Seterusnya, bahan gCN diprotonasi dan kemudiannya disulfonasi menggunakan pelopor butana sulton bagi menghasilkan pengisi bukan organik SgCN. Keberkesanan modifikasi permukaan pengisi SgCN ini disahkan melalui analisis spektroskopi inframerah jelmaan Fourier (FTIR), pembelauan sinar-X (XRD), mikroskop elektron imbasan pancaran medan (FESEM), analisis unsur CHNS/O, analisis fotoelektron sinar X (XPS) dan analisis termogravimetrik (TGA).

Fasa seterusnya melibatkan pembangunan biomembran komposit SA-SgCN/GA dengan memvariasikan muatan berat pengisi pada 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, dan 2.5 bt.%, manakala kepekatan agen taut silang GA dimalarkan mengikut keputusan optimum daripada fasa pertama. Prestasi dan pencirian biomembran komposit SA-SgCN/GA dalam fasa ini dibandingkan secara langsung dengan biomembran kawalan (SA-GA) bagi menilai keberkesanan interkalasi pengisi SgCN dalam meningkatkan sifat pengangkutan proton, kestabilan terma dan sifat mekanikal berbanding matriks tanpa pengisi. Pencirian struktur-kimia dan morfologi biomembran komposit dijalankan menggunakan FTIR, FESEM, TGA, analisis sudut sentuhan dan ujian kestabilan mekanikal. Prestasi biomembran komposit sebagai alternatif PEM juga dinilai melalui ujian pengambilan air, nisbah pembengkakan, kekonduksian proton, kestabilan hidrolitik, kebolehtelapan metanol dan kapasiti pertukaran ion. Hasil daripada analisis

pencirian dan ujian prestasi biomembran turut menentukan mekanisme pengangkutan proton yang dicadangkan bagi biomembran komposit SA-SgCN/GA.

Skop akhir kajian ini melibatkan penilaian prestasi sel tunggal pasif DMFC menggunakan biomembran SA-GA dan SA-SgCN/GA yang terpilih. Penilaian prestasi sel tunggal DMFC pasif diuji melalui kepekatan fuel metanol yang berbeza iaitu 1 M, 2 M, 3 M, 4 M dan 5 M. Dalam ujian ini, beberapa parameter seperti suhu operasi sel tunggal dan suhu mesin penekan panas semasa proses pencantuman MEA turut dimalarkan bagi memastikan keputusan yang diperoleh adalah konsisten dan boleh dibandingkan.

1.6 RINGKASAN TESIS

Kajian ini memberi tumpuan kepada penilaian dan pencirian biomembran komposit yang berpotensi tinggi sebagai membran alternatif kepada membran Nafion dalam aplikasi sistem DMFC. Biomembran komposit yang dihasilkan adalah biomembran berasaskan SA. Pengisi bukan organik SgCN ditambahkan ke dalam membran SA dan ditaut silang menggunakan agen taut silang GA. Biomembran SA-SgCN/GA yang dihasilkan menunjukkan prestasi yang lebih baik dari segi kepilihan biomembran, kebolehtelapan metanol dan kekonduksian proton berbanding dengan biomembran kawalan. Oleh itu, biomembran komposit SA-SgCN/GA berpotensi menjadi alternatif PEM dalam aplikasi sel tunggal DMFC pasif.

Secara keseluruhannya, tesis ini dibahagikan kepada lima bab utama iaitu Pengenalan, Kajian Kepustakaan, Metodologi Kajian, Keputusan dan Perbincangan serta Kesimpulan dan Cadangan. Bab 1 merupakan bab pengenalan latar belakang kajian, permasalahan kajian, hipotesis, objektif dan skop keseluruhan kajian. Bab II membincangkan mengenai kajian kepustakaan. Bab ini dimulakan dengan penerangan mengenai tindak balas sistem DMFC dan ciri-ciri PEM yang diperlukan dalam sistem DMFC. Perbincangan diteruskan dengan jenis membran dan keperluan biopolimer sebagai alternatif membran. Seterusnya kajian kepustakaan diperincikan dengan perkembangan terkini PEM berasaskan biopolimer. Perbincangan turut merangkumi teori asas, sifat bahan dan kaedah-kaedah sintesis. Kemudian, Bab III pula menjelaskan tentang kaedah yang telah digunakan sepanjang melengkapkan kesemua objektif kajian ini. Bahagian utama dalam Bab III adalah cara penyediaan pengisi SgCN dan

penyediaan biomembran komposit SA-SgCN/GA. Pengisi SgCN disediakan melalui kaedah polikondensasi terma dan disulfonasi menggunakan pelopor butana sulton manakala biomembran komposit SA-SgCN disediakan melalui kaedah tuangan larutan dan ditaut silang menggunakan agen glutaraldehid. Selain itu, pencirian fizikal-kimia bagi biomembran komposit dan ujian prestasi sel tunggal DMFC pasif melalui nilai ketumpatan kuasa turut dibincangkan dalam bab ini. Setelah kesemua perincian kaedah dijalankan, keputusan dan perbincangan dikupas dengan terperinci pada Bab IV. Perbincangan dimulai dengan pengaruh kepekatan agen taut silang terhadap pembentukan biomembran SA dan pengurangan sifat hidrofilik melampau. Bab ini turut mengulas tentang pencirian struktur fizikal kimia dan prestasi biomembran SA terpaut silang. Biomembran yang mempamerkan prestasi terbaik kemudiannya dipilih sebagai biomembran kawalan untuk kajian seterusnya iaitu penghasilan biomembran komposit dengan penambahan pengisi SgCN. Pengisi SgCN telah ditambah dengan muatan berat berbeza dan semua pencirian dan penilaian prestasi biomembran komposit dibincangkan secara terperinci. Perbincangan terakhir dalam Bab IV adalah mengenai prestasi sel tunggal pasif DMFC menggunakan kepekatan fuel metanol yang berbeza. Bab terakhir iaitu Bab V, merangkumi kesimpulan bagi keseluruhan kajian. Bab ini turut mengemukakan beberapa cadangan penyelidikan masa hadapan dengan harapan agar kesinambungan kajian dapat diteruskan dan dikembangkan lagi oleh penyelidik lain.

RUJUKAN

- Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, E. T., & Olabi, A. 2021. Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of The Total Environment* 752: 141803.
- Abdullah, O. G., Hanna, R. R., Salman, Y. A., & Aziz, S. B. 2018. Characterization of lithium ion-conducting blend biopolymer electrolyte based on CH-MC doped with LiBF₄. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 28(4): 1432-1438.
- Abka-Khajouei, R., Tounsi, L., Shahabi, N., Patel, A. K., Abdelkafi, S., & Michaud, P. 2022. Structures, properties and applications of alginates. *Marine Drugs* 20(6): 364.
- Abouricha, S., Aziam, H., Noukrati, H., Sel, O., Saadoune, I., Lahcini, M., & Youcef, H. B. 2024. Biopolymers-based proton exchange membranes for fuel cell applications: a comprehensive review. *ChemElectroChem* 11(9): e202300648.
- Aburabie, J., Lalia, B., & Hashaikh, R. 2021. Proton conductive, low methanol crossover cellulose-based membranes. *Membranes* 11(7): 539.
- Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., & Daud, W. R. W. 2011. A novel hybrid Nafion-PBI-ZP membrane for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(22): 14668-14677.
- Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., & Daud, W. W. 2010. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(5): 2160-2175.
- Ahmad, S., Nawaz, T., Ali, A., Orhan, M. F., Samreen, A., & Kannan, A. M. 2022. An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy* 47(44): 19086-19131.
- Ahmad, T., & Zhang, D. 2020. A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far. *Energy Reports* 6: 1973-1991.
- Ali, Q., Taweeprada, W., & Techato, K. 2020. Preparation and characterization of polymer electrolyte membrane from chloroacetate chitosan/chitosan blended with epoxidized natural rubber. *Polymer Testing* 82: 106294.
- Alsohaimi, I. H., Kumar, M., Algamdi, M. S., Khan, M. A., Nolan, K., & Lawler, J. 2017. Antifouling hybrid ultrafiltration membranes with high selectivity fabricated from polysulfone and sulfonic acid functionalized TiO₂ nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 316: 573-583.
- Altaf, F., Gill, R., Batool, R., Drexler, M., Alamgir, F., Abbas, G., & Jacob, K. 2019. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. *European Polymer Journal* 110: 155-167.

- Asafu-Adjaye, J. 2000. The relationship between energy consumption, energy prices and economic growth: time series evidence from Asian developing countries. *Energy Economics* 22(6): 615-625.
- Ashikin, W. H. N. S., Wong, T. W., & Law, C. L. 2010. Plasticity of hot air-dried mannuronate-and guluronate-rich alginate films. *Carbohydrate Polymers* 81(1): 104-113.
- Augst, A. D., Kong, H. J., & Mooney, D. J. 2006. Alginate hydrogels as biomaterials. *Macromolecular Bioscience* 6(8): 623-633.
- Ayyaru, S., & Ahn, Y. H. 2017. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 525: 210-219.
- Aziz, S. B., Asnawi, A. S., Mohammed, P. A., Abdulwahid, R. T., Yusof, Y. M., Abdullah, R. M., & Kadir, M. F. Z. 2021. Impedance, circuit simulation, transport properties and energy storage behavior of plasticized lithium ion conducting chitosan based polymer electrolytes. *Polymer Testing* 101: 107286.
- Bai, H., Wang, H., Zhang, J., Wu, C., Zhang, J., Xiang, Y., & Lu, S. 2018. Simultaneously enhancing ionic conduction and mechanical strength of poly (ether sulfones)-poly (vinyl pyrrolidone) membrane by introducing graphitic carbon nitride nanosheets for high temperature proton exchange membrane fuel cell application. *Journal of Membrane Science* 558: 26-33.
- Basak, S. 2020. A reflection on the modern fuel cells based on chitosan and alginate reinforced biomembranes. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 14(3): 450-456.
- Bhandari, D., Lakhani, P., & Modi, C. K. 2024. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: a comprehensive review. *RSC Sustainability* 2(2): 265-287.
- Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., & Roveri, N. 2001. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials* 22(8): 763-768.
- Boriboon, D., Vongsetskul, T., Limthongkul, P., Kobsiriphat, W., & Tammawat, P. 2018. Cellulose ultrafine fibers embedded with titania particles as a high performance and eco-friendly separator for lithium-ion batteries. *Carbohydrate Polymers* 189: 145-151.
- Bt Ibrahim, S. F., Mohd Azam, N. A. N., & Mat Amin, K. A. 2019. Sodium alginate film: The effect of crosslinker on physical and mechanical properties. Dlm. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 509(1), Hlm. 012063. IOP Publishing.
- Bui, T. S., Bansal, P., Lee, B. K., Mahvelati-Shamsabadi, T., & Soltani, T. 2020) Facile fabrication of novel Ba-doped g-C₃N₄ photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards tetracycline elimination under visible-light irradiation. *Applied Surface Science* 506: 144184.

- Cabello, S. P., Mollá, S., Ochoa, N. A., Marchese, J., Giménez, E., & Compañ, V. 2014. New bio-polymeric membranes composed of alginate-carrageenan to be applied as polymer electrolyte membranes for DMFC. *Journal of Power Sources* 265: 345-355.
- Cabello, S. P., Ochoa, N. A., Takara, E. A., Mollá, S., & Compañ, V. 2017. Influence of Pectin as a green polymer electrolyte on the transport properties of Chitosan-Pectin membranes. *Carbohydrate Polymers* 157: 1759-1768.
- Cai, Z., Li, R., Xu, X., Sun, G., Zhuang, X., Liu, Y., & Cheng, B. 2018. Embedding phosphoric acid-doped cellulose nanofibers into sulfonated poly (ether sulfone) for proton exchange membrane. *Polymer* 156: 179-185.
- Cao, K., Jiang, Z., Zhang, X., Zhang, Y., Zhao, J., Xing, R., & Pan, F. 2015. Highly water-selective hybrid membrane by incorporating g-C₃N₄ nanosheets into polymer matrix. *Journal of Membrane Science* 490: 72-83.
- Cao, K., Jiang, Z., Zhao, J., Zhao, C., Gao, C., Pan, F., & Yang, J. 2014. Enhanced water permeation through sodium alginate membranes by incorporating graphene oxides. *Journal of Membrane Science* 469: 272-283.
- Carvalho, A. L., Maugeri, F., Silva, V., Hernández, A., Palacio, L., & Pradanos, P. 2011. AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clavulanate. *Journal of Materials Science* 46(10): 3356-3369.
- Castro-Muñoz, R., & González-Valdez, J. 2019. New trends in biopolymer-based membranes for pervaporation. *Molecules* 24(19): 3584.
- Chandan, A., Hattenberger, M., El-Kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., & Bujalski, W. (2013). High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)—A review. *Journal of Power Sources* 231: 264-278.
- Chebanenko, M. I., Lebedev, L. A., Ugolkov, V. L., Prasolov, N. D., Nevedomskiy, V. N., & Popkov, V. I. 2022. Chemical and structural changes of g-C₃N₄ through oxidative physical vapor deposition. *Applied Surface Science* 600: 154079.
- Chen, Y., Yang, Y., Wang, W., Luo, W., Dai, W., Jia, T., & Yao, Y. 2022. Protonation of g-C₃N₄ and its temperature-sensing properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33(9): 6190-6200.
- Chen, Z., Lan, Y., Hong, Y., & Lan, W. 2022. Review of 2D graphitic carbon nitride-based membranes: principles, syntheses, and applications. *ACS Applied Nano Materials* 5(9): 12343-12365.
- Cheng, G., Li, Z., Ren, S., Han, D., Xiao, M., Wang, S., & Meng, Y. 2021. A robust composite proton exchange membrane of sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) with an electrospun polyimide mat for direct methanol fuel cells application. *Polymers* 13(4): 523.
- Chhabra, T., Bahuguna, A., Dhankhar, S. S., Nagaraja, C. M., & Krishnan, V. 2019. Sulfonated graphitic carbon nitride as a highly selective and efficient

- heterogeneous catalyst for the conversion of biomass-derived saccharides to 5-hydroxymethylfurfural in green solvents. *Green Chemistry* 21(21): 6012-6026.
- Choe, S. R., Haldorai, Y., Jang, S. C., Rethinasabapathy, M., Lee, Y. C., Han, Y. K., ... & Huh, Y. S. 2018. Fabrication of alginate/humic acid/Fe-aminoclay hydrogel composed of a grafted-network for the efficient removal of strontium ions from aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation* 9: 285-293.
- Choudhary, P., Sen, A., Kumar, A., Dhingra, S., Nagaraja, C. M., & Krishnan, V. 2021. Sulfonic acid functionalized graphitic carbon nitride as solid acid–base bifunctional catalyst for Knoevenagel condensation and multicomponent tandem reactions. *Materials Chemistry Frontiers* 5(16): 6265-6278.
- Cooper, M. L., & Hall, V. M. D. 1982. William Robert Grove and the London Institution, 1841–1845. *Annals of Science* 39(3): 229-254.
- Cui, Y., Liu, Y., Wu, J., Zhang, F., Baker, A. P., Lavorgna, M., & Liu, X. 2018. Porous silicon-aluminium oxide particles functionalized with acid moieties: an innovative filler for enhanced Nafion-based membranes of direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 403: 118-126.
- Daud, S. N. S. S., Norddin, M. N. A. M., Jaafar, J., & Sudirman, R. 2022. Fabrication, properties, and performance of polymer nanocomposite ion exchange membranes for fuel cell applications: A review. *Journal of Applied Membrane Science & Technology* 26(1): 11-49.
- Dicks, A. L., & Rand, D. A. 2018. *Fuel cell systems explained*. John Wiley & Sons.
- Din, M. A. U., Idrees, M., Jamil, S., Irfan, S., Nazir, G., Mudassir, M. A., & Saidur, R. 2023. Advances and challenges of methanol-tolerant oxygen reduction reaction electrocatalysts for the direct methanol fuel cell. *Journal of Energy Chemistry* 77: 499-513.
- Divya, K., Rana, D., Alwarappan, S., Saraswathi, M. S. S. A., & Nagendran, A. 2019. Investigating the usefulness of chitosan based proton exchange membranes tailored with exfoliated molybdenum disulfide nanosheets for clean energy applications. *Carbohydrate Polymers* 208: 504-512.
- Dutczak, J. 2018. Issues related to fuel cells application to small drones propulsion. Dlm. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 421(4), Hlm. 042014. IOP Publishing.
- Ebrahimi, M., Kujawski, W., Fatyeyeva, K., & Kujawa, J. 2021. A review on ionic liquids-based membranes for middle and high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (PEM FCs). *International Journal of Molecular Sciences* 22(11): 5430.
- Ehsan, M., Razzaq, H., Razzaque, S., Bibi, A., & Yaqub, A. 2022. Recent advances in sodium alginate-based membranes for dehydration of aqueous ethanol through pervaporation. *Journal of Polymer Science* 60(16): 2435-2453.
- Elakkiya, S., Arthanareeswaran, G., Venkatesh, K., & Kweon, J. 2018. Enhancement of fuel cell properties in polyethersulfone and sulfonated poly (ether ether

- ketone) membranes using metal oxide nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(47): 21750-21759.
- Eldin, M. M., Hashem, A. E., Tamer, T. M., Omer, A. M., Yossuf, M. E., & Sabet, M. M. 2017. Development of cross linked chitosan/alginate polyelectrolyte proton exchanger membranes for fuel cell applications. *International Journal of Electrochemical Science* 12(5): 3840-3858.
- Elham, O. S. J., Kamarudin, S. K., Shaari, N., Zainoodin, A. M., & Yusof, M. R. 2024. Methanol permeability enhancement through heat treatment of Nafion-based composite membrane for direct methanol fuel cell application. *Fuel* 371: 131839.
- Elham, O. S. J., Kamarudin, S. K., Shaari, N., Zainoodin, A. M., Zakaria, Z., & Yusof, M. R. 2024. Development of low-cost nafion-lignin composite conductive membranes for application in direct methanol fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12(1): 111514.
- Elham, O. J., Kamarudin, S. K., Shaari, N., Zainoodin, A. M., Osman, S. H., & Yusof, M. R. 2025. From methanol concentration to thermal performance: insight into Nafion/Lignosulfonate-Hydroxyapatite composite membranes for direct methanol fuel cell. *Energy Nexus* :100494.
- Elkholy, R. A., Khalil, E. M., Farag, A. B., El-Fadi, M. A., & El-Aassar, A. M. 2020. Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater using different nanomaterials immobilized on polymeric beads. *Desalination and Water Treatment* 193: 117-128.
- Ellabban, O., Abu-Rub, H., & Blaabjerg, F. 2014. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39: 748-764.
- Fabia, J., Ślusarczyk, C. Z., Gawłowski, A., Graczyk, T., Włochowicz, A., & Janicki, J. 2005. Supermolecular structure of alginate fibres for medical applications studied by means of WAXS and SAXS methods. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 13(5): 114-117.
- Faghri, A., & Guo, Z. 2008. An innovative passive DMFC technology. *Applied Thermal Engineering* 28(13): 1614-1622.
- Fang, H. B., Luo, Y., Zheng, Y. Z., Ma, W., & Tao, X. 2016. Facile large-scale synthesis of urea-derived porous graphitic carbon nitride with extraordinary visible-light spectrum photodegradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(16): 4506-4514.
- Fard, M. A. D., Ghafari, H., & Rashidizadeh, A. 2019. Sulfonated highly ordered mesoporous graphitic carbon nitride as a super active heterogeneous solid acid catalyst for Biginelli reaction. *Microporous and Mesoporous Materials* 274: 83-93.

- Feng, K., Tang, B., & Wu, P. 2014. Sulfonated graphene oxide–silica for highly selective Nafion-based proton exchange membranes. *Journal of Materials Chemistry A* 2(38): 16083-16092.
- Feng, Y., Wang, Y., Wang, Y., Zhang, X. F., & Yao, J. 2018. In-situ gelation of sodium alginate supported on melamine sponge for efficient removal of copper ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 512: 7-13.
- Fu, R. Q., Woo, J. J., Seo, S. J., Lee, J. S., & Moon, S. H. 2008. Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: preparation and characterizations. *Journal of Power Sources* 179(2): 458-466.
- Fuzlin, A. F., Saadiah, M. A., Yao, Y., Nagao, Y., & Samsudin, A. S. 2020. Enhancing proton conductivity of sodium alginate doped with glycolic acid in bio-based polymer electrolytes system. *Journal of Polymer Research* 27(8): 207.
- Galan, J., Trilleras, J., Zapata, P. A., Arana, V. A., & Grande-Tovar, C. D. 2021. Optimization of chitosan glutaraldehyde-crosslinked beads for reactive blue 4 anionic dye removal using a surface response methodology. *Life* 11(2): 85.
- Gan, P. G., Sam, S. T., Omar, M., & Abdullah, M. F. 2020. Effect of glutaraldehyde as crosslinker on the properties of cellulose nanocrystal/chitosan films. Dlm. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 957(1) Hlm. 012038. IOP Publishing.
- Gang, M., He, G., Li, Z., Cao, K., Li, Z., Yin, Y., & Jiang, Z. 2016. Graphitic carbon nitride nanosheets/sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell application. *Journal of Membrane Science* 507: 1-11.
- González, M. D., Salagre, P., Taboada, E., Llorca, J., Molins, E., & Cesteros, Y. 2013. Sulfonic acid-functionalized aerogels as high resistant to deactivation catalysts for the etherification of glycerol with isobutene. *Applied Catalysis B: Environmental* 136: 287-293.
- Gouda, M. H., Gouveia, W., Afonso, M. L., Šljukić, B., El Essawy, N. A., Nassr, A. A., & Santos, D. M. F. 2019. Poly (vinyl alcohol)-based crosslinked ternary polymer blend doped with sulfonated graphene oxide as a sustainable composite membrane for direct borohydride fuel cells. *Journal of Power Sources* 432: 92-101.
- Gryparis, E., Rzeszutko, M., Papadopoulos, P., Manousakis, N., & Psomopoulos, C. S. 2025. Correlation analysis of population, energy consumption and overshoot day global trends. *Discover Sustainability* 6(1): 1196.
- Haines, A., Kovats, R. S., Campbell-Lendrum, D., & Corvalán, C. 2006. Climate change and human health: impacts, vulnerability, and mitigation. *The Lancet* 367(9528): 2101-2109.
- Hajinasiri, R., Ghafari, H., & Hossaini, Z. 2022. Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride supported Tris (hydroxymethyl) aminomethanes) g-

- C₃N₄/THAM) as a novel catalyst for the synthesis of polyhydroquinoline and pyranopyrazole derivatives. *Polyhedron* 221: 115878.
- Hao, M., Li, Y., Gao, L., Ji, C., Qu, R., Yang, Z., & Zhang, Y. 2020. In-situ hard template synthesis of mesoporous carbon/graphite carbon nitride (C/CN-Tx) composites with high photocatalytic activities under visible light irradiation. *Solid State Sciences* 109: 106428.
- 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.
- Hayat, A., Al-Sehemi, A. G., El-Nasser, K. S., Taha, T. A., Al-Ghamdi, A. A., Syed, J. A. S., & Nawawi, W. I. 2022. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based semiconductor as a beneficial candidate in photocatalysis diversity. *International Journal of Hydrogen Energy* 47(8): 5142-5191.
- He, S., Meng, Q., Zhong, S., Gao, Y., & Cui, X. 2022. Sonochemical fabrication of reduction-responsive alginate-based nanocapsules with folate targeting for drug delivery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 639: 128349.
- He, S., Zhong, S., Xu, L., Dou, Y., Li, Z., Qiao, F., & Cui, X. 2020. Sonochemical fabrication of magnetic reduction-responsive alginate-based microcapsules for drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules* 155: 42-49.
- Hooshyari, K., Amini Horri, B., Abdoli, H., Fallah Vostakola, M., Kakavand, P., & Salarizadeh, P. 2021. A review of recent developments and advanced applications of high-temperature polymer electrolyte membranes for PEM fuel cells. *Energies* 14(17): 5440.
- Hou, H., Lu, W., Liu, B., Hassanein, Z., Mahmood, H., & Khalid, S. 2023. Exploring the role of fossil fuels and renewable energy in determining environmental sustainability: Evidence from OECD countries. *Sustainability*, 15(3), 2048.
- Hussain, M., Alahmari, S. D., Alharbi, F. F., Ejaz, S. R., Abdullah, M., Aman, S., & Farid, H. M. T. 2024. Hydrothermal synthesis of the NiS@ g-C₃N₄ nanohybrid electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage* 80: 110289.
- Ibrahim, A., Hossain, O., Chaggar, J., Steinberger-Wilckens, R., & El-Kharouf, A. 2020. GO-nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(8): 5526-5534.
- Ibrahim, N. A., Nada, A. A., & Eid, B. M. 2018. Polysaccharide-based polymer gels and their potential applications. Dlm. *Polymer Gels: Synthesis and Characterization*, Hlm. 97-126. Singapore: Springer Singapore.
- Iliescu, R. I., Andronesu, E., Ghitulica, C. D., Voicu, G., Ficai, A., & Hoteteu, M. 2014. Montmorillonite–alginate nanocomposite as a drug delivery system–

- incorporation and in vitro release of irinotecan. *International Journal of Pharmaceutics* 463(2): 184-192.
- Ingabire, P. B., Haragirimana, A., Liu, Y., Li, N., Hu, Z., & Chen, S. 2020. Titanium oxide/graphitic carbon nitride nanocomposites as fillers for enhancing the performance of SPAES membranes for fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 91: 213-222.
- Ionita, M., Pandele, M. A., & Iovu, H. 2013. Sodium alginate/graphene oxide composite films with enhanced thermal and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* 94(1): 339-344.
- Işiklan, N. 2006. Controlled release of insecticide carbaryl from sodium alginate, sodium alginate/gelatin, and sodium alginate/sodium carboxymethyl cellulose blend beads crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of Applied Polymer Science* 99(4): 1310-1319.
- Jalil Pour Kivi, S. 2019. *The Effect of Metal Solution Contaminants on the Electrocatalyst Activities of Direct Methanol Fuel Cell*. Tesis Doktor Falsafah, Université d'Ottawa (University of Ottawa).
- Jang, S., Kang, Y. S., Choi, J., Yeon, J. H., Seol, C., Nam, L. V. & Yoo, S. J. 2020. Prism patterned TiO₂ layers/Nafion® composite membrane for elevated temperature/low relative humidity fuel cell operation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 90: 327-332.
- Jiang, F., Yin, L., Yu, Q., Zhong, C., & Zhang, J. 2015. Bacterial cellulose nanofibrous membrane as thermal stable separator for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 279: 21-27.
- Jiang, Z. J., Jiang, Z., Tian, X., Luo, L., & Liu, M. 2017. Sulfonated holey graphene oxide (SHGO) filled sulfonated poly (ether ether ketone) membrane: the role of holes in the SHGO in improving its performance as proton exchange membrane for direct methanol fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(23): 20046-20056.
- Justin Jose Sheela, A. S., Moorthy, S., Maria Mahimai, B., Sekar, K., Kannaiyan, D., & Deivanayagam, P. 2023. Sulfonated poly ether sulfone membrane reinforced with bismuth-based organic and inorganic additives for fuel cells. *ACS Omega* 8(30): 27510-27518.
- Kabeyi, M. J. B., & Olanrewaju, O. A. 2022. Sustainable energy transition for renewable and low carbon grid electricity generation and supply. *Frontiers in Energy Research* 9: 743114.
- Kamarudin, S. K., Achmad, F., & Daud, W. R. W. 2009. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(16): 6902-6916.
- Karbowiak, T., Hervet, H., Léger, L., Champion, D., Debeaufort, F., & Voilley, A. 2006. Effect of plasticizers (water and glycerol) on the diffusion of a small molecule in iota-carrageenan biopolymer films for edible coating application. *Biomacromolecules* 7(6): 2011-2019.

- Ketpang, K., Oh, K., Lim, S. C., & Shanmugam, S. 2016. Nafion-porous cerium oxide nanotubes composite membrane for polymer electrolyte fuel cells operated under dry conditions. *Journal of Power Sources* 329: 441-449.
- Kim, D., Chan, I. N. M. D., Manalastas, T. M. S., Concepcion II, R. S., Sta. Agueda, J. R. H., & Bitangcor, R. K. B. 2025. Optimization of glutaraldehyde concentration in relation to swelling behavior of PVA-PEG-BTB film using hybrid genetic metaheuristic algorithm. *Scientific Reports* 15(1): 12582.
- Kim, D. J., Jo, M. J., & Nam, S. Y. 2015. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21: 36-52.
- Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., & Rauchfuß, F. 2018. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Materials Today* 21(7): 720-748.
- Klose, C. 2020. *Novel polymer electrolyte membrane compositions for electrolysis and fuel cell systems*. Tesis Doktor Falsafah, Universität.
- Kreuer, K. D. 1996. Proton conductivity: materials and applications. *Chemistry of Materials* 8(3): 610-641.
- Kreuer, K. D., Rabenau, A., & Weppner, W. 1982. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. *Angewandte Chemie International Edition in English* 21(3): 208-209.
- Kuldeep, A. R., Dhabbe, R. S., & Garadkar, K. M. 2021. Development of g-C₃N₄-TiO₂ visible active hybrid photocatalyst for the photodegradation of methyl orange. *Research on Chemical Intermediates* 47(12): 5155-5174.
- Kumar, A., Schuerings, C., Kumar, S., Kumar, A., & Krishnan, V. 2018. Perovskite-structured CaTiO₃ coupled with g-C₃N₄ as a heterojunction photocatalyst for organic pollutant degradation. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9(1): 671-685.
- Kumar, A., Sood, A., & Han, S. S. 2022. Poly (vinyl alcohol)-alginate as potential matrix for various applications: A focused review. *Carbohydrate Polymers* 277: 118881.
- Kumar, P., Bharti, R. P., Kumar, V., & Kundu, P. P. 2018. Polymer electrolyte membranes for microbial fuel cells: Part A. Nafion-based membranes. *Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells*: 47-72.
- Kumar, R., Galrani, R. M., Francis, A. X., & Dhawan, H. 2023. Optimization of hydrogen fuel cell economy for next generation power supply. *Materials Today: Proceedings*.
- Kuzminova, A., Dmitrenko, M., Mazur, A., Ermakov, S., & Penkova, A. 2021. Novel pervaporation membranes based on biopolymer sodium alginate modified by FeBTC for isopropanol dehydration. *Sustainability* 13(11): 6092.

- Lafitte, B., & Jannasch, P. 2007. On the prospects for phosphonated polymers as proton-exchange fuel cell membranes. Dlm. *Advances in fuel cells* 1 Hlm. 119-185. Elsevier Science.
- Lee, K., & Nam, J. D. 2006. Optimum ionic conductivity and diffusion coefficient of ion-exchange membranes at high methanol feed concentrations in a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 157(1): 201-206.
- Li, J., Bu, F., Ru, C., Jiang, H., Duan, Y., Sun, Y. & Zhao, C. 2019. Enhancing the selectivity of Nafion membrane by incorporating a novel functional skeleton molecule to improve the performance of direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* 8(1): 196-206.
- Li, J., He, J., Huang, Y., Li, D., & Chen, X. 2015. Improving surface and mechanical properties of alginate films by using ethanol as a co-solvent during external gelation. *Carbohydrate Polymers* 123: 208-216.
- Li, J., & He, J. 2016. Alginate-based films and membranes: Preparation, characterization and applications. *Nanostruct. Polym. Membr* 1: 457-490.
- Li, P., Cheng, C., Shen, K., Zhang, T., Wang, X., & Hsiao, B. S. 2019. Enhancing dehydration performance of isopropanol by introducing intermediate layer into sodium alginate nanofibrous composite pervaporation membrane. *Advanced Fiber Materials* 1(2): 137-151.
- Li, X., Zhang, J., Shen, L., Ma, Y., Lei, W., Cui, Q., & Zou, G. 2009. Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. *Applied Physics A* 94(2): 387-392.
- Liang, Q., Shao, B., Tong, S., Liu, Z., Tang, L., Liu, Y. & Peng, Z. 2021. Recent advances of melamine self-assembled graphitic carbon nitride-based materials: design, synthesis and application in energy and environment. *Chemical Engineering Journal* 405: 126951.
- Ling, X., Bonn, M., Domke, K. F., & Parekh, S. H. 2019. Correlated interfacial water transport and proton conductivity in perfluorosulfonic acid membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116(18): 8715-8720.
- Liu, G., Qiao, X., Gondal, M. A., Liu, Y., Shen, K., & Xu, Q. 2018. Comparative study of pure g-C₃N₄ and sulfur-doped g-C₃N₄ catalyst performance in photo-degradation of persistent pollutant under visible light. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 18(6): 4142-4154.
- Liu, H., Gong, C., Wang, J., Liu, X., Liu, H., Cheng, F. & Wen, S. 2016. Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications. *Carbohydrate Polymers* 136: 1379-1385.
- Liu, S., Li, Y., & Li, L. 2017. Enhanced stability and mechanical strength of sodium alginate composite films. *Carbohydrate Polymers* 160: 62-70.
- Liu, S., Wang, L., Ding, Y., Liu, B., Han, X., & Song, Y. 2014. Novel sulfonated poly(ether ether keton)/polyetherimide acid-base blend membranes for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta* 130: 90-96.

- Lohoff, A. S., Günther, D., Hehemann, M., Müller, M., & Stolten, D. 2016. Extending the lifetime of direct methanol fuel cell systems to more than 20,000 h by applying ion exchange resins. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(34): 15325-15334.
- Lu, Y., Liu, Y., Li, N., Hu, Z., & Chen, S. 2020. Sulfonated graphitic carbon nitride nanosheets as proton conductor for constructing long-range ionic channels proton exchange membrane. *Journal of Membrane Science* 601: 117908.
- Lue, S. J., Pai, Y. L., Shih, C. M., Wu, M. C., & Lai, S. M. 2015. Novel bilayer well-aligned Nafion/graphene oxide composite membranes prepared using spin coating method for direct liquid fuel cells. *Journal of Membrane Science* 493: 212-223.
- Ma, J., & Sahai, Y. 2013. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydrate Polymers* 92(2): 955-975.
- Maiti, J., Kakati, N., Woo, S. P., & Yoon, Y. S. 2018. Nafion® based hybrid composite membrane containing GO and dihydrogen phosphate functionalized ionic liquid for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *Composites Science and Technology* 155: 189-196.
- Massana Roquero, D., Othman, A., Melman, A., & Katz, E. 2022. Iron (III)-cross-linked alginate hydrogels: A critical review. *Materials Advances* 3(4): 1849-1873.
- Matty, F. S., Sultan, M. T., & Amine, A. K. 2015. Swelling behavior of cross-link PVA with glutaraldehyde. *Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci* 28: 136-146.
- Min, S., & Kim, D. 2010. SAXS cluster structure and properties of sPEEK/PEI composite membranes for DMFC applications. *Solid State Ionics* 180(40): 1690-1693.
- Mitzel, J., Arena, F., Walter, T., Stefener, M., & Hempelmann, R. 2013. Direct Methanol Fuel Cell-Alternative Materials and Catalyst Preparation. *Z. Phys. Chem* 227: 497-540.
- Modau, L., Sigwadi, R., Mokrani, T., & Nemavhola, F. 2023. Chitosan membranes for direct methanol fuel cell applications. *Membranes* 13(10): 838.
- Muhammad, A., Roslan, A., Sanusi, S. N. A., Shahimi, M. Q., & Nazari, N. Z. 2019. Mechanical properties of bioplastic form cellulose nanocrystal (CNC) mangosteen peel using glycerol as plasticizer. *Journal of Physics: Conference Series* 1349(1): 012099. IOP Publishing.
- Mukoma, P., Jooste, B. R., & Vosloo, H. C. M. 2004) A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations. *Journal of Membrane Science* 243(1-2): 293-299.
- Munavalli, B., Torvi, A., & Kariduraganavar, M. 2018. A facile route for the preparation of proton exchange membranes using sulfonated side chain graphite oxides and crosslinked sodium alginate for fuel cell. *Polymer* 142: 293-309.

- Munjewar, S. S., Thombre, S. B., & Mallick, R. K. 2017. Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell–Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67: 1087-1104.
- Musa, M. T., Shaari, N., Kamarudin, S. K., & Wong, W. Y. 2022. Recent biopolymers used for membrane fuel cells: Characterization analysis perspectives. *International Journal of Energy Research* 46(12): 16178-16207.
- Musa, M. T., Shaari, N., Kamarudin, S. K., & Yin, W. W. 2023. Interfacial interaction of graphene oxide with montmorillonite in tailoring the structure and proton transport phenomena of alginate/PVA membrane for DMFC applications. *Journal of Applied Polymer Science* 140(42): e54560.
- Musa, M. T., Shaari, N., Raduwan, N. F., Kamarudin, S. K., & Wong, W. Y. 2023. Alginate/PVA polymer electrolyte membrane modified by hydrophilic montmorillonite for structure and selectivity enhancement for DMFC application. *Polymers* 15(12): 2590.
- Nasirinezhad, M., Ghaffarian Anbaran, S. R., & Mohamadi, M. 2024. Chitosan/magnetic chitin nanowhisker polyelectrolyte membrane for direct methanol fuel cell applications: preparation, characterization, and performance analysis. *Polymer-Plastics Technology and Materials* 63(16): 2181-2193.
- 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.
- Niu, P., Zhang, L., Liu, G., & Cheng, H. M. 2012. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities. *Advanced Functional Materials* 22(22): 4763-4770.
- Odeh, A. O., Osifo, P., & Noemagus, H. 2013. Chitosan: a low cost material for the production of membrane for use in PEMFC-A review. *Energy sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects* 35(2): 152-163.
- Oh, K. H., Lee, D., Choo, M. J., Park, K. H., Jeon, S., Hong, S. H., & Choi, J. W. 2014. Enhanced durability of polymer electrolyte membrane fuel cells by functionalized 2D boron nitride nanoflakes. *ACS applied materials & interfaces* 6(10): 7751-7758.
- Oh, K., Kwon, O., Son, B., Lee, D. H., & Shanmugam, S. 2019. Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition. *Journal of Membrane Science* 583: 103-109.
- Ong, W. J., Tan, L. L., Chai, S. P., Yong, S. T., & Mohamed, A. R. 2015. Surface charge modification via protonation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for electrostatic self-assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/g-C₃N₄ nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. *Nano Energy* 13: 757-770.
- Ong, W. J., Tan, L. L., Ng, Y. H., Yong, S. T., & Chai, S. P. 2016. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and

- environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?. *Chemical Reviews* 116(12): 7159-7329.
- Özdemir, Y., Üregen, N., & Devrim, Y. 2017. Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 42(4): 2648-2657.
- Pakolpakçıl, A. 2022. Effect of glutaraldehyde crosslinking parameters on mechanical and wetting properties of PVA/NaAlg electrospun mat. *Sakarya University Journal of Science* 26(5): 990-999.
- Palanisamy, G., Oh, T. H., & Thangarasu, S. 2023. Modified cellulose proton-exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Polymers* 15(3): 659.
- Parameswaran, K. R., Suhaimin, N. S., & Jaafar, J. 2024. Chitosan incorporated with Titanium (IV) oxide membrane for direct methanol fuel cell application. *Journal of Applied Membrane Science & Technology* 28(1): 73-90.
- Parnian, M. J., Rowshanzamir, S., & Gashoul, F. 2017. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy* 125: 614-628.
- Pawar, S. N., & Edgar, K. J. 2012. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials* 33(11): 3279-3305.
- Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S., & Amjadi, M. 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(17): 9349-9384.
- Peng, K. J., Lai, J. Y., & Liu, Y. L. 2016. Nanohybrids of graphene oxide chemically-bonded with Nafion: Preparation and application for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science* 514: 86-94.
- Pollet, B. G., Kocha, S. S., & Staffell, I. 2019. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport. *Current Opinion in Electrochemistry* 16: 90-95.
- Prabhuram, J., Zhao, T. S., & Yang, H. 2005. Methanol adsorbates on the DMFC cathode and their effect on the cell performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578(1): 105-112.
- Pramuanjaroenkij, A., & Kakaç, S. 2023. The fuel cell electric vehicles: The highlight review. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(25): 9401-9425.
- Prapainainar, P., Maliwan, S., Sarakham, K., Du, Z., Prapainainar, C., Holmes, S. M., & Kongkachuichay, P. 2018. Homogeneous polymer/filler composite membrane by spraying method for enhanced direct methanol fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(31): 14675-14690.
- Prapainainar, P., Pattanapisutkun, N., Prapainainar, C., & Kongkachuichay, P. 2019. Incorporating graphene oxide to improve the performance of Nafion-mordenite composite membranes for a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(1): 362-378.

- Qazi, A., Hussain, F., Rahim, N. A., Hardaker, G., Alghazzawi, D., Shaban, K., & Haruna, K. 2019. Towards sustainable energy: a systematic review of renewable energy sources, technologies, and public opinions. *IEEE access* 7: 63837-63851.
- Qian, P., Chen, C., Chen, Y., Zhang, L., Song, M., & Zhang, N. 2025. High-performance proton exchange membrane for vanadium redox flow battery reinforced by amphoteric graphitic carbon nitride nanosheets as proton conductor. *Energy & Fuels* 39(25): 12197-12208.
- Qu, E., Hao, X., Xiao, M., Han, D., Huang, S., Huang, Z., & Meng, Y. 2022. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: Challenges and perspectives. *Journal of Power Sources* 533: 231386.
- Quintana, M. A., Solís, R. R., Blázquez, G., Calero, M., & Munoz-Batista, M. J. 2024. Sulfonic grafted graphitic-like carbon nitride for the improved photocatalytic production of benzaldehyde in water. *Applied Surface Science* 656: 159717.
- Quintana, M. A., Solís, R. R., Martín-Lara, M. Á., Blázquez, G., Calero, F. M., & Muñoz-Batista, M. J. 2022. Enhanced boron modified graphitic carbon nitride for the selective photocatalytic production of benzaldehyde. *Separation and Purification Technology* 298: 121613.
- Randall, C. R., & DeCaluwe, S. C. 2022. Predicted Impacts of Graded Catalyst Layer Ionomer and Pt Distributions on PEMFC Performance. Dlm. *Electrochemical Society Meeting Abstracts*, 241(38): 1699-1699. The Electrochemical Society, Inc..
- Rasali, N. M. J., & Samsudin, A. S. 2018. Ionic transport properties of protonic conducting solid biopolymer electrolytes based on enhanced carboxymethyl cellulose-NH₄Br with glycerol. *Ionics* 24(6): 1639-1650.
- Ray, D., Sahoo, P. K., & Mohanta, G. P. 2008. Designing of Biodegradable Interpenetrating polymer Network of poly (vinyl alcohol-Co-acrylic acid/sodium chloride hydrogel: An Approach to drug delivery Inter. *J. Pharm. Sci. and nanotechnology* 1(2).
- Raza, A., Shen, H., Haidry, A. A., & Cui, S. 2019. Hydrothermal synthesis of Fe₃O₄/TiO₂/g-C₃N₄: advanced photocatalytic application. *Applied Surface Science* 488: 887-895.
- Renner, J., Ayers, K., & Anderson, E. 2015. Proton exchange membrane electrolyzer stack and system design. *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*: 157-178.
- Rhimi, A., Zlaoui, K., Van der Bruggen, B., Horchani-Naifer, K., & Ennigrou, D. J. 2021. Synthesis and characterization of crosslinked membranes based on sodium alginate/polyvinyl alcohol/graphene oxide for ultrafiltration applications. *Desalination and Water Treatment* 230: 204-218.
- Ritchie, H., & Rodés-Guirao, L. 2024. Peak global population and other key findings from the 2024 UN World Population Prospects. *Our World in Data*.

- Romagnoli, M., & Testa, V. 2023. Perspective chapter: Methanol as a fuel for direct methanol fuel cells (DMFCs)-principles and performance. Dlm. *Methanol Fuel-New Developments, Perspectives and Applications* Hlm. 1-22.
- Roy, S., & Singha, N. R. 2017. Polymeric nanocomposite membranes for next generation pervaporation process: Strategies, challenges and future prospects. *Membranes* 7(3): 53.
- RS, R. R., Rashmi, W., 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.
- Russo, P. A., Antunes, M. M., Neves, P., Wiper, P. V., Fazio, E., Neri, F. & Valente, A. A. 2014. Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *Journal of Materials Chemistry A* 2(30): 11813-11824.
- Safikhani, A., Vatanpour, V., Habibzadeh, S., & Saeb, M. R. 2021. Application of graphitic carbon nitrides in developing polymeric membranes: A review. *Chemical Engineering Research and Design* 173: 234-252.
- Sahoo, D. R., & Biswal, T. 2021. Alginate and its application to tissue engineering. *SN Applied Sciences* 3(1): 30.
- Samimi, F., & Rahimpour, M. R. 2018 . Direct methanol fuel cell. *Methanol*, Hlm. 381-397. Elsevier.
- Samoila, P., Grecu, I., Asandulesa, M., Cojocaru, C., & Harabagiu, V. 2021. Bio-based ionically cross-linked alginate composites for PEMFC potential applications. *Reactive and Functional Polymers* 165: 104967.
- Sano, T., Tsutsui, S., Koike, K., Hirakawa, T., Teramoto, Y., Negishi, N., & Takeuchi, K. 2013. Activation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) by alkaline hydrothermal treatment for photocatalytic NO oxidation in gas phase. *Journal of Materials Chemistry A* 1(21): 6489-6496.
- Sarirchi, S., Rowshanzamir, S., & Mehri, F. 2020. Effect of sulfated metal oxides on the performance and stability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite proton exchange membrane for fuel cell applications. *Reactive and Functional Polymers* 156: 104732.
- Sasikumar, G., Ihm, J. W., & Ryu, H. 2004. Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta* 50(2-3): 601-605.
- Scopel, B. S., Pretto, G. L., Corrêa, J. I. P., Baldasso, C., Dettmer, A., & Santana, R. M. C. 2020. Starch-leather waste gelatin films cross-linked with glutaraldehyde. *Journal of Polymers and the Environment* 28(7): 1974-1984.
- Sedesheva, Y. S., Ivanov, V. S., Wozniak, A. I., & Yegorov, A. S. 2016. Proton-exchange membranes based on sulfonated polymers. *Oriental Journal of Chemistry* 32(5): 2283.
- Serov, A., Zenyuk, I. V., Arges, C. G., & Chatenet, M. 2018. Hot topics in alkaline exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 375: 149-157.

- Shaari, N. 2020. Impact of Quaternization and Polymer Blending on The Properties of Sodium Alginate Membrane for DMFC Application. Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Materials and Nanotechnology 2020 (i-SAMN2020), Hlm. 92-95.
- Shaari, N., Kamarudin, S. K., Basri, S., Shyuan, L. K., Masdar, M. S., & Nordin, D. 2018. Enhanced mechanical flexibility and performance of sodium alginate polymer electrolyte bio-membrane for application in direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Polymer Science* 135(37): 46666.
- Shaari, N., Kamarudin, S. K., Basri, S., Shyuan, L. K., Masdar, M. S., & Nordin, D. 2018. Enhanced proton conductivity and methanol permeability reduction via sodium alginate electrolyte-sulfonated graphene oxide bio-membrane. *Nanoscale research letters* 13(1): 82.
- Shaari, N., & Kamarudin, S. K. 2018. Performance of crosslinked sodium alginate/sulfonated graphene oxide as polymer electrolyte membrane in DMFC application: RSM optimization approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(51): 22986-23003.
- Shaari, N., & Kamarudin, S. K. 2015. Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview. *Journal of Power Sources* 289: 71-80.
- Shaari, N., & Kamarudin, S. K. 2020. Sodium alginate/alumina composite biomembrane preparation and performance in DMFC application. *Polymer Testing* 81: 106183.
- Shaari, N., Kamarudin, S. K., & Zakaria, Z. 2019. Potential of sodium alginate/titanium oxide biomembrane nanocomposite in DMFC application. *International Journal of Energy Research* 43(14): 8057-8069.
- Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. 2014. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32: 810-853.
- Siddiqui, S. A., Thiam, S., Houndodjade, C., Murage, P., & Bonell, A. 2025. A systematic review and meta-analysis of the impact of environmental heat exposure on cardiovascular diseases, chronic respiratory diseases and diabetes mellitus in low-& middle-income countries. *Environmental Research* 282: 121980.
- Sigwadi, R., Dhlamini, M. S., Mokrani, T., Nemavhola, F., Nonjola, P. F., & Msomi, P. F. 2019. The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ZrP nanocomposite membrane. *Heliyon* 5(8).
- Smith, M., Scudiero, L., Espinal, J., McEwen, J. S., & Garcia-Perez, M. 2016. Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations. *Carbon* 110: 155-171.
- Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. 2005. Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *European Polymer Journal* 41(8): 1859-1866.

- Sriamornsak, P., & Kennedy, R. A. 2008. Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating. *International Journal of Pharmaceutics* 358(1-2): 205-213.
- St-Pierre, J., & Wilkinson, D. P. 2001. Fuel cells: a new, efficient and cleaner power source. *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal* 47(7): 1482.
- Starukh, H., & Praus, P. 2020. Doping of graphitic carbon nitride with non-metal elements and its applications in photocatalysis. *Catalysts* 10(10): 1119.
- Steffy, N. J., Parthiban, V., & Sahu, A. K. 2018. Uncovering Nafion-multiwalled carbon nanotube hybrid membrane for prospective polymer electrolyte membrane fuel cell under low humidity. *Journal of Membrane Science* 563: 65-74.
- Sun, X., Simonsen, S. C., Norby, T., & Chatzitzakis, A. 2019. Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolyzers: a critical review. *Membranes* 9(7): 83.
- Sundarrajan, P., Eswaran, P., Marimuthu, A., Subhadra, L. B., & Kannaiyan, P. 2012. One pot synthesis and characterization of alginate stabilized semiconductor nanoparticles. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33(10): 3218-3224.
- Tawalbeh, M., Hassan, M. F., Al-Othman, A., & Ka'ki, A. 2025. Facile polymer electrolyte membranes based on deep eutectic solvents and alginates for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 136: 966-977.
- Teng, K., An, Q., Chen, Y., Zhang, Y., & Zhao, Y. 2021. Recent development of alginate-based materials and their versatile functions in biomedicine, flexible electronics, and environmental uses. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 7(4): 1302-1337.
- Tian, A. H., Kim, J. Y., Shi, J. Y., Lee, K., & Kim, K. 2009. Surface-modified Nafion membrane by trioctylphosphine-stabilized palladium nanoparticles for DMFC applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(8): 1207-1212.
- Vani, R., Ramaprabhu, S., & Haridoss, P. 2020. Mechanically stable and economically viable polyvinyl alcohol-based membranes with sulfonated carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells. *Sustainable Energy & Fuels* 4(3): 1372-1382.
- Velayutham, P., & Sahu, A. K. 2018. Graphitic carbon nitride nanosheets-nafion as a methanol barrier hybrid membrane for direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 122(38): 21735-21744.
- Velayutham, P., Sahu, A. K., & Parthasarathy, S. 2017. A Nafion-ceria composite membrane electrolyte for reduced methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Energies* 10(2): 259.
- Wan, N. 2017. High performance direct methanol fuel cell with thin electrolyte membrane. *Journal of Power Sources* 354: 167-171.
- Wan, Y., Creber, K. A., Peppley, B., & Bui, V. T. 2003. Ionic conductivity of chitosan membranes. *Polymer* 44(4): 1057-1065.

- Wang, B., Fang, H., Han, X., Li, X., Sheng, J., Wang, M., & Cui, X. 2024. Effects of heated-treating temperature on the stability and electrochemical performance of alginate-based multi-crosslinked biomembranes. *International Journal of Biological Macromolecules* 263: 130350.
- Wang, B., Han, X., Wang, Y., Kang, L., Yang, Y., Cui, L. & Cui, X. 2023. Fabrication of alginate-based multi-crosslinked biomembranes for direct methanol fuel cell application. *Carbohydrate Polymers* 300: 120261.
- Wang, H. X., Wang, Z. X., Li, H., Meng, Q. B., & Chen, L. Q. 2007. Ion transport in small-molecule electrolytes based on LiI/3-hydroxypropionitrile with high salt contents. *Electrochimica acta* 52(5): 2039-2044.
- Wang, J., Gong, C., Wen, S., Liu, H., Qin, C., Xiong, C., & Dong, L. 2019. A facile approach of fabricating proton exchange membranes by incorporating polydopamine-functionalized carbon nanotubes into chitosan. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(13): 6909-6918.
- Wang, Q., Ju, J., Tan, Y., Hao, L., Ma, Y., Wu, Y. & Sui, K. 2019. Controlled synthesis of sodium alginate electrospun nanofiber membranes for multi-occasion adsorption and separation of methylene blue. *Carbohydrate Polymers* 205: 125-134.
- Wang, Y., Gao, B., Yue, Q., & Wang, Z. 2020. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based membranes for advanced separation. *Journal of Materials Chemistry A* 8(37): 19133-19155.
- Wang, Y., Wang, X., & Antonietti, M. 2012. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 51(1): 68-89.
- Wei, L., Yang, Y., Zhu, S., & Jia, L. 2025. Fabrication of SA/CMC composite membrane embedded with ascorbic acid and cross-linked through propylene glycol: The study on the preservation effects on fresh-cut eggplants. *Journal of Food Science* 90(3): e70101.
- Wong, T. W., Ashikin, W. H. N. S., & Law, C. L. 2014. Evaporation and diffusion transport properties and mechanical properties of alginate dried film. *Drying Technology* 32(1): 117-125.
- Xiao, Q., Gu, X., & Tan, S. 2014. Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy. *Food Chemistry* 164: 179-184.
- Xie, F., Gao, C., & Avérous, L. 2024. Alginate-based materials: Enhancing properties through multiphase formulation design and processing innovation. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 159: 100799.
- Xu, G., Xue, S., Wei, Z., Li, J., Qu, K., Li, Y., & Cai, W. 2021. Stabilizing phosphotungstic acid in Nafion membrane via targeted silica fixation for high-temperature fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy* 46(5): 4301-4308.

- Xue, C., Zou, J., Sun, Z., Wang, F., Han, K., & Zhu, H. 2014. Graphite oxide/functionalized graphene oxide and polybenzimidazole composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(15): 7931-7939.
- Yadav, M., Rhee, K. Y., & Park, S. J. 2014. Synthesis and characterization of graphene oxide/carboxymethylcellulose/alginate composite blend films. *Carbohydrate Polymers* 110: 18-25.
- Yan, J., Zhou, C., Li, P., Chen, B., Zhang, S., Dong, X. & Liu, J. 2016. Nitrogen-rich graphitic carbon nitride: controllable nanosheet-like morphology, enhanced visible light absorption and superior photocatalytic performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 508: 257-264.
- Yan, M., Ma, Y., Zhang, H., Ye, B., & Dong, X. 2018. Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/cadmium sulfide heterojunctions by protonating treatment. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 116: 50-57.
- Yang, C., Xing, X., Li, Z., & Zhang, S. 2020. A comprehensive review on water diffusion in polymers focusing on the polymer-metal interface combination. *Polymers* 12(1): 138.
- Yang, J. M., Wang, N. C., & Chiu, H. C. 2014. Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol)/sodium alginate blended membrane for alkaline solid polymer electrolytes membrane. *Journal of Membrane Science* 457: 139-148.
- Yang, J. S., Xie, Y. J., & He, W. 2011. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydrate Polymers* 84(1): 33-39.
- Yang, J., Zhong, F., & Liu, F. 2024. Properties of sodium alginate-based nanocomposite films: Effects of aspect ratio and surface charge of cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules* 256: 128420.
- Yang, L., Yang, L., Ding, L., Deng, F., Luo, X. B., & Luo, S. L. 2019. Principles for the application of nanomaterials in environmental pollution control and resource reutilization. *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization*, Hlm. 1-23. Elsevier.
- Yang, T. 2008. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 33(22): 6772-6779.
- Ye, M., Li, B., Zhang, K., Yan, R., Dai, L., Zhang, S. & Yao, Y. 2025. Application of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) in solid polymer electrolytes: A mini review. *Electrochemistry Communications* 176: 107939.
- Yeom, C. K., & Lee, K. H. 1998. Characterization of sodium alginate membrane crosslinked with glutaraldehyde in pervaporation separation. *Journal of Applied Polymer Science* 67(2): 209-219.
- Yogarathinam, L. T., Jaafar, J., Ismail, A. F., Junoh, H., Samavati, A., Goh, P. S. & Peter, J. 2021. Synthesis and characterization of conductive polymer coated graphitic carbon nitride embedded sulfonated poly (ether ether ketone)

- membranes for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Energy Research* 45(11): 16649-16666.
- Yusoff, Y. N., Shaari, N., Mohamed, M. A., Loh, K. S., & Kamarudin, S. K. 2024. Enhanced proton conductivity and mechanical stability of crosslinked sodium alginate as a biopolymer electrolyte membrane in fuel cell application. Dlm. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 1372(1): 012104. IOP Publishing.
- Yusoff, Y. N., Loh, K. S., Wong, W. Y., Daud, W. R. W., & Lee, T. K. 2020. Sulfonated graphene oxide as an inorganic filler in promoting the properties of a polybenzimidazole membrane as a high temperature proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(51): 27510-27526.
- Yusoff, Y. N., Loh, K. S. & Wong, W. Y. J. J. T. 2024. Kesan Pengisi Titanium Dioksida Dalam Membran Komposit Polibenzimidazol-Grafen Oksida Bersulfonat Bagi Aplikasi PEMFC Bersuhu Tinggi. *Jurnal Teknologi* 86(1): 53-62.
- Yusoff, Y. N., & Shaari, N. 2025. A short review of biopolymer as an alternative membrane in direct methanol fuel cell (DMFC) application. *AIP Conference Proceedings* 3113(1): 020028. AIP Publishing LLC.
- Yusoff, Y. N., Shaari, N., Raduwan, N. F., Mohamed, M. A., Kamarudin, S. K., Loh, K. S., & Ahmad Wani, A. 2025. Enhanced specific surface area in 2D graphitic carbon nitride nanosheets via two-step calcination temperature-induced structural transformation. *Chemical Engineering Communications* 212(9): 1452-1462.
- Yusoff, Y. N., Shaari, N., Wani, A. A., Mohamed, M. A., Loh, K. S., Kamarudin, S. K., ... & Kim, J. D. 2025. Enhanced proton conductivity as bio-based electrolyte membranes in fuel cell application: the role of sulfonated graphitic carbon nitride. *Karya International Journal of Biofuel and Bioenergy* 1(1): 1-13.
- Zakaria, Z., & Kamarudin, S. K. 2020. Influence of quaternization and polymer blending modification on the mechanical stability, ionic conductivity and fuel barrier of sodium alginate-based membranes for passive DEFCs. *Materials Letters* 279: 128517.
- Zeis, R. 2015. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6(1): 68-83.
- Zhai, S., Song, H., Jia, X., Yang, K., Feng, M., He, S., & Lin, J. 2021. Fabrication of water-insoluble phosphotungstic acid-carbon nitride nanohybrids for promoting proton transport of nanocomposite proton exchange membranes. *Journal of Power Sources* 506: 230195.
- Zhang, J., Lan, F., Liang, D., Xiao, Y., Lu, S., & Xiang, Y. 2011. Bulk modification of Nafion® with purple membrane for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 382(1-2): 350-354.

- Zhang, L., Liu, D., Guan, J., Chen, X., Guo, X., Zhao, F. & Mu, X. 2014. Metal-free g-C₃N₄ photocatalyst by sulfuric acid activation for selective aerobic oxidation of benzyl alcohol under visible light. *Materials Research Bulletin* 59: 84-92.
- Zhang, L., Wang, S., Wang, L., & Song, Y. 2022. Synthesis and performances of Li⁺ modified g-C₃N₄ for PEO-based composite solid electrolyte. *Energy Storage Science and Technology* 11(11): 3463.
- Zhang, Y., Thomas, A., Antonietti, M., & Wang, X. 2009. Activation of carbon nitride solids by protonation: morphology changes, enhanced ionic conductivity, and photoconduction experiments. *Journal of the American Chemical Society* 131(1): 50-51.
- Zhang, J., Liu, Z., Kong, Q., Zhang, C., Pang, S., Yue, L. & Cui, G. 2013. Renewable and superior thermal-resistant cellulose-based composite nonwoven as lithium-ion battery separator. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(1): 128-134.
- Zhao, C., Xue, J., Ran, F., & Sun, S. 2013. Modification of polyethersulfone membranes—A review of methods. *Progress in Materials Science* 58(1): 76-150.
- Zhao, Z., Ma, Y., Fan, J., Xue, Y., Chang, H., Masubuchi, Y., & Yin, S. 2018. Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds* 735: 1297-1305.
- Zheng, F. C., Chen, Q. W., Hu, L., Yan, N., & Kong, X. K. 2013. Synthesis of sulfonic acid-functionalized Fe₃O₄@C nanoparticles as magnetically recyclable solid acid catalysts for acetalization reaction. *Dalton Transactions* 43(3): 1220-1227.
- Zheng, P., Liu, Q., Wang, D., Li, Z., Meng, Y., & Zheng, Y. 2020. Preparation of covalent-ionically cross-linked UiO-66-NH₂/sulfonated aromatic composite proton exchange membranes with excellent performance. *Frontiers in Chemistry* 8: 56.
- Zhu, L., Wang, Y., Hu, F., & Song, H. 2015. Structural and friction characteristics of g-C₃N₄/PVDF composites. *Applied Surface Science* 345: 349-354.