

## Síntesis de Membranas de Intercambio Protónico a Partir de Mezcla de Poliéster Insaturado y Látex Natural, para su uso en Celdas de Combustible

Álvaro Realpe, Karoll A. Romero y María T. Acevedo

Programa de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Cartagena, Campus Piedra Bolívar, Calle 30 No. 48 – 152, Cartagena - Colombia (e-mail: arealpe@unicartagena.edu.co; kromeroj@unicartagena.edu.co; macevedom@unicartagena.edu.co)

*Recibido Jun. 30, 2014; Aceptado Ago. 28, 2014; Versión final recibida Sep. 21, 2014*

---

### Resumen

Membranas de intercambio protónico fueron sintetizadas a partir de la mezcla de poliéster insaturada y látex natural. Esta mezcla fue sometida a procesos de sulfonación, vulcanización dinámica y adición de carga (dióxido de titanio) y se evaluaron las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las membranas preparadas. Se encontró que la membrana vulcanizada y cargada al 5% exhibe el mayor intercambio iónico (0.24 meq/g), debido a que el contenido de dióxido de titanio representa el nivel apropiado de saturación de material inorgánico. Por otra parte, la cercanía de las funcionalidades carboxílicas, producto de la vulcanización, contribuye a que el flujo protónico sea continuo. Adicionalmente, este tipo de membrana presentó una retención de agua de 14.9% y una estabilidad mecánica apropiada, por lo que se considera que las membranas sintetizadas tienen alto potencial en la aplicación en celdas de combustible.

*Palabras clave: membrana de intercambio protónico, poliéster insaturado, celda de combustible, vulcanización dinámica*

## Synthesis of Proton Exchange Membranes from Blend of Unsaturated Polyester Resin and Natural Latex, for use in Fuel Cells

### Abstract

Proton exchange membranes were synthesized from the blend of unsaturated polyester and natural rubber. This mixture was subjected to processes of sulfonation, dynamic vulcanization and addition of inorganic load (titanium dioxide) and physicochemical and mechanical properties of the prepared membranes were evaluated. It was found that the vulcanized and 5% loaded membrane exhibits the highest ion exchange capacity (0.24 meq/g), due to the fact that the content of titanium dioxide is at the appropriate level of inorganic material saturation. Also, the proximity of the carboxylic functionalities, due to the vulcanization process, contributes to the continuous proton flux. Additionally, this type of membrane presented a water uptake of 14.9% and adequate mechanical strength, so it is considered that these membranes have high potential for fuel cell applications.

*Keywords: proton exchange membrane, unsaturated polyester, fuel cell, dynamic vulcanization*

## INTRODUCCIÓN

Las energías limpias se plantean como la solución a la crisis medioambiental generada por el consumo excesivo de combustibles fósiles. Dentro de las alternativas existentes para reducir el impacto de las actividades del ser humano sobre el medio ambiente, se destacan las celdas de combustible, específicamente las de membrana de intercambio protónico, porque generan las más altas densidades de corriente en comparación con otros tipos de celdas (Hooshyari et al., 2014; Franco et al., 2010; Hoyos et al., 2008), además que presentan alta eficiencia, operan silenciosamente y son más amigables con el medio ambiente (Lim et al., 2014) que otras fuentes de energías alternativas (Cervi et al., 2011 y Guevara et al., 2012). Las membranas más usadas a nivel comercial son las de referencia Nafion® por su alta conductividad protónica y estabilidad mecánica y química (Hooshyari et al., 2014). Sin embargo, su aplicación se ve limitada por su alto costo, la fuerte dependencia de la hidratación y la reducción de la conductividad a temperaturas superiores a la ambiental (Zou et al., 2012).

Las membranas poliméricas deben tener características especiales para su buen desempeño en una celda de combustible, como, ser conductora de protones, no permitir el paso del hidrógeno, ni oxígeno, además ser un separador mecánico entre el ánodo y cátodo (Smitha et al., 2006). Una alternativa versátil y económica es la mezcla de polímeros, con la cual se optimizan las propiedades químicas, físicas y mecánicas del material resultante (Hazarika y Jana, 2013). Lo anterior ha promovido la implementación de membranas fabricadas a partir de nuevos materiales poliméricos. Recientemente se ha fomentado la investigación en la fabricación de membranas híbridas a partir de la funcionalización de polímeros hidrocarbonados y adición de sólidos inorgánicos conductores de protones (Zaidi y Matsura, 2009).

La funcionalización de polímeros más común es la sulfonación, en la cual se introduce grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) que aumentan el intercambio iónico y la retención de agua (Shin et al., 2010), pero disminuyen la estabilidad térmica Barroso-Bujans et al., 2008) y oxidativa (Dai et al., 2007). Por su parte, la introducción de sólidos inorgánicos mejora la resistencia térmica y química de la membrana (Mosa, 2008), sin embargo origina fragilidad asociada al porcentaje de carga (Namazi y Ahmadi, 2011). Lo anterior manifiesta la idoneidad de las membranas híbridas para el uso en celdas de combustibles. Por otra parte, existen otras modificaciones para membranas de intercambio protónico, como la vulcanización dinámica la cual se destaca por la mejora presentada no solo en propiedades mecánicas, sino también en retención de agua e intercambio iónico, producto de la separación que ocasiona entre fases (Romero et al., 2013).

En la presente investigación, se realizó la síntesis y evaluación de membranas de intercambio protónico a partir de la mezcla poliéster-látex. Ésta fue sometida a adición de carga inorgánica y sulfonación, técnicas que han arrojado resultados prometedores en previas investigaciones, en lo que respecta a propiedades mecánicas y electroquímicas (Zaidi y Matsura, 2009). Adicionalmente, se aplicó la vulcanización dinámica, que permite el entrecruzamiento de cadenas en una mezcla constituida por un elastómero y un no elastómero, lo que en previos trabajos ha mejorado la retención de agua y el intercambio iónico (Realpe et al., 2014).

## METODOLOGÍA

Se sometió la mezcla de poliéster insaturado y látex natural a los siguientes procesos: adición de dióxido de titanio en diferentes cantidades (2%, 5% y 8%), vulcanización dinámica y sulfonación. La Tabla 1 muestra las membranas preparadas.

Tabla 1: Membranas preparadas.

<i>Tipo de membrana</i>	<i>Etiqueta</i>
Sin modificar	SM
Sulfonada	S
Vulcanizada	V
Cargada 2% $\text{TiO}_2$	C2%
Cargada 5% $\text{TiO}_2$	C5%
Cargada 8% $\text{TiO}_2$	C8%
Vulcanizada-Cargada 2% $\text{TiO}_2$	VC2%
Vulcanizada-Cargada 5% $\text{TiO}_2$	VC5%
Vulcanizada-Cargada 8% $\text{TiO}_2$	VC8%

## Material

La resina de poliéster insaturado usado es comercializada por BASF bajo la referencia Palatal®. El látex natural fue obtenido de la compañía AV Guantes Industriales. Se usó cloruro de metileno, anhídrido acético, ácido sulfúrico, metanol, azufre, dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), tolueno, ácido clorhídrico, cloruro de sodio, hidróxido de sodio, para la preparación y caracterización de membranas.

## Procedimiento experimental

El poliéster y el látex fueron sulfonados por separado, usando sulfato de acetilo (Makowski et al., 1975). Se disolvieron 5 g de cada polímero en cloruro de metileno, a cada solución se le agregaron 50 ml del agente sulfonante y se dejó reaccionar por tres horas. Los productos sulfonados fueron disueltos en tolueno y posteriormente mezclados bajo agitación vigorosa durante una hora. Para el resto de membranas se realizó la disolución y mezcla del poliéster y el látex antes de las modificaciones, disolviendo de manera separada 5 g de cada polímero (poliéster y látex) en tolueno, y dejando agitar por una hora. A la mezcla poliéster-látex se le agregó el TiO<sub>2</sub> de acuerdo a los porcentajes de cargas establecidos y se dejó agitar vigorosamente a 75°C durante tres horas. Para la vulcanización dinámica, se agregaron 0,48 g de azufre a la mezcla y se dejó reaccionar durante 5 horas a 150°C (Mark et al., 2013). Finalmente, se vertió la solución resultante de los procedimientos de modificación en 3 cajas de Petri y se dejaron en reposo en una superficie nivelada.

## Caracterización de membranas

Para estimar la capacidad de retención de agua (ecuación (1)), se determinó el peso de la muestra antes y después de ser sumergida en agua destilada por 24 horas (Yamazaki y Kawakami, 2010), donde  $W_h$  es el peso de la muestra húmeda (g) y  $W_s$  el peso de la muestra seca (g).

$$\% \text{ Agua retenida} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se determinó a través de una titulación. Las membranas fueron convertidas a su forma protónica, luego se colocaron en una solución 1M de NaCl durante 24 h; esta solución fue titulada con NaOH 0,01 M (Park et al., 2011). La IEC se calculó de acuerdo a la ecuación (2), en la que  $V$  es el volumen de NaOH empleado en la titulación (L) y  $M$  es la concentración de NaOH (mol/L):

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{V \times M}{W_s} \quad (2)$$

Las propiedades mecánicas de la membrana polimérica, esfuerzo y deformación máxima, se determinaron en una máquina universal de ensayos EZ-S de Shimadzu, a una velocidad constante de 250 mm/min. Un análisis de espectroscopia infrarroja fue aplicado a las membranas sin modificar, sulfonada, vulcanizada y cargada 5%; para ello, se usó un espectrofotómetro de transformada de Fourier de referencia Nicolet 6700, el cual tiene un rango de medición de longitud de onda entre 400 y 4000 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Capacidad de retención de agua

En la Fig. 1 se puede apreciar que la sulfonación aumenta la capacidad de retención de agua debido a la introducción de grupos sulfónicos, los cuales por su naturaleza polar aumentan la región hidrofílica al interior de las membranas (Dai et al., 2007). Por otra parte, al vulcanizar la mezcla poliéster-látex se observa un incremento en la captación de agua debido a que este proceso produce una dispersión de material polimérico entrecruzado en el seno del material polimérico (Mark et al., 2013). En este caso, el poliéster usado está compuesto por ácido ftálico y glicoles estándar (BASF The Chemical Company, 2013), estos últimos con funcionalidades alcohol e hidroxilo. En las membranas sin modificar, la proximidad de los grupos alcohol e hidroxilo con el ácido ftálico (de fuerte carácter hidrofóbico) pudo haber restringido la formación de puentes de hidrógeno, pero al producirse la vulcanización, las insaturaciones del ácido ftálico reaccionaron con el azufre, entrecruzándose con las cadenas de látex, por lo que el material sin entrecruzar estaría constituido por la parte de la resina con grupos alcohol e hidroxilo. Así, estos grupos se liberaron del efecto hidrofóbico del ácido, permitiendo la formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua.

Así mismo, en las membranas cargadas con TiO<sub>2</sub> se observa un máximo de retención de agua en el 5% de TiO<sub>2</sub>, debido que el fuerte potencial de esta partícula oxida a las moléculas en los alrededores, formando enlaces Ti-OH en su superficie (Barbora et al., 2009), los cuales promueven la retención agua. La reducción evidenciada al agregar 2% de TiO<sub>2</sub> corresponde a la disminución en el volumen libre al interior de la

membrana (Devrim et al, 2009); en el caso de la carga al 5% también hay una reducción del volumen interno pero esto es compensado por la mayor cantidad de enlaces disponibles para la formación de puentes de hidrógeno. Al adicionar carga al 8% se disminuye ligeramente la retención respecto a la carga al 5%, debido a la saturación de material inorgánico que bloquea las funcionalidades presentes y disminuye los sitios para la captación de agua (Amjadi et al, 2010).

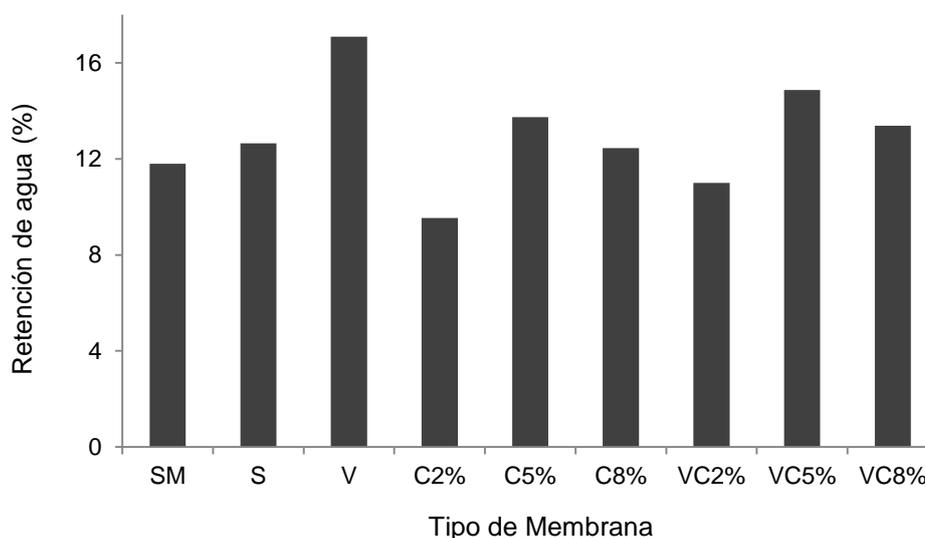


Fig. 1: Capacidad de retención de agua de las membranas preparadas.

En las membranas vulcanizadas-cargadas, se observa una disminución en la retención respecto a la membrana vulcanizada, que se atribuye a la disminución del volumen libre identificada en las membranas cargadas (Devrim et al., 2009). Sin embargo, se puede apreciar que las membranas cargadas-vulcanizadas retienen más agua que sus homólogas cargadas; esto se debe a la separación entre fases producto de la vulcanización que habilitó los grupos hidroxilo para la formación de puentes de hidrógeno. Adicionalmente, se observa que el comportamiento de la retención de agua respecto al contenido de  $\text{TiO}_2$  en las membranas cargadas-vulcanizadas sigue el patrón encontrado en las cargadas, siendo el máximo en 5%.

#### Capacidad de intercambio iónico

La Fig. 2 muestra un incremento en el intercambio iónico de las membranas sulfonadas, debido a que los grupos sulfónicos constituyen nuevos sitios para la conducción de protones en la red polimérica (Park et al., 2011). El incremento no fue tan alto como el esperado (7,3% respecto a la membrana sin modificar), lo que significa que las funcionalidades en la mezcla polimérica no son fácilmente susceptibles de sulfonación.

El aumento en la capacidad de intercambio iónico en las membranas vulcanizadas se debe a la separación de fases entre el material entrecruzado y no entrecruzado. Los grupos carboxílicos característicos del ácido ftálico son intercambiadores de protones débiles (Martínez y Rus, 2004) por lo que su efecto en las membranas sin modificar es bajo, sin embargo al efectuarse el arreglo entre fases, estos grupos se acercaron más por lo que su efecto de intercambio protónico aumentó.

La introducción de  $\text{TiO}_2$  y consecuente formación de enlaces  $\text{Ti-OH}$  aumentan la capacidad de intercambio iónico, ya que estos enlaces constituyen sitios de intercambio protónico (Barbora et al., 2009). Como se observa, las membranas vulcanizadas-cargadas presentan el mayor intercambio iónico, debido al efecto combinado de la vulcanización y carga, puesto que se aumenta la cantidad de sitios efectivos de intercambio. El comportamiento del intercambio iónico respecto al porcentaje de carga es similar al exhibido en la retención de agua (Fig. 1), lo que evidencia la estrecha relación entre la hidratación y el intercambio iónico.

#### Propiedades mecánicas

En la Tabla 2 se muestran los resultados más relevantes de las pruebas de esfuerzo-deformación de las membranas preparadas y de la membrana comercial Nafion NRE211-10. Se evidencia que las membranas en las que predominan las funcionalidades orgánicas (sulfonada y vulcanizada), son más flexibles ya que exhiben baja resistencia a la tensión y alto porcentaje de elongación máximo (Tripathi y Shahi, 2011).

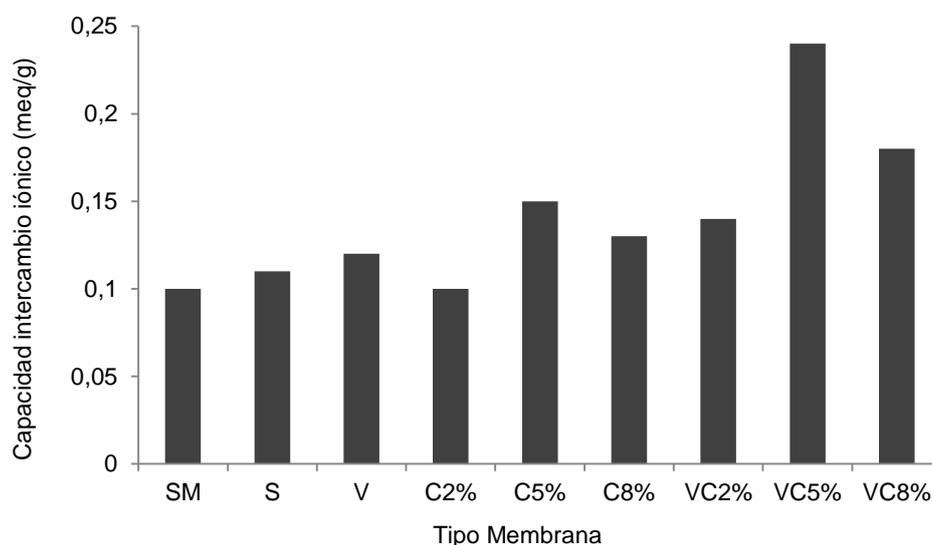


Fig. 2: Capacidad de intercambio iónico de las membranas preparadas.

Las membranas cargadas, presentan mayor estabilidad mecánica debido a que el  $\text{TiO}_2$  se agrupa y se incrusta en los canales entre las cadenas poliméricas (Amjadi et al, 2010), restringiendo la movilidad de las mismas, lo que ocasiona el aumento de la resistencia mecánica (Kumar et al., 2009). Además se encontró que la resistencia a la tensión aumenta con el porcentaje de carga, mientras que la elongación máxima disminuye, lo que indica que las membranas se hacen más rígidas con el contenido de  $\text{TiO}_2$ . Por su parte, en las membranas vulcanizadas-cargadas la resistencia a la tensión es inferior a sus equivalentes cargadas, siendo en todos los casos superior a lo presentado por la membrana vulcanizada. Lo anterior sugiere que el entrecruzamiento dado en la vulcanización no permite que las partículas de  $\text{TiO}_2$  se incorporen totalmente entre las cadenas poliméricas. Finalmente, el esfuerzo máximo de las membranas es menor al presentado por Nafion NRE211-10 (Tabla 2), sin embargo, esto no impide que las membranas fabricadas sean usadas en celdas de combustible ya que en previas investigaciones se han sintetizado membranas con esfuerzo máximo inferior a la referencia y han operado sin inconvenientes en celdas (Yang et al., 2008).

Tabla 2: Propiedades mecánicas de membranas preparadas y de referencia comercial.

Tipo	Max. Esfuerzo, MPa	Max. Elongación, %
Sin modificar	2,95	651,87
Sulfonada	0,41	837,72
Cargada 2%	0,61	1009,45
Cargada 5%	1,27	785,62
Cargada 8%	1,63	756,55
Vulcanizada	0,36	825,04
Vulcanizada - Cargada 2%	0,37	834,38
Vulcanizada - Cargada 5%	0,51	786,41
Vulcanizada - Cargada 8%	0,52	766,97
Nafion NRE211-10	8,30	102,48

### Espectroscopia infrarroja

El análisis de espectroscopia infrarroja fue realizado a las membranas sin modificar (SM), sulfonada (S), vulcanizada (V) y cargada al 5% (C5%); los espectros se muestran en la Fig. 3. En la membrana vulcanizada se encontró un pico en  $646,92 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los enlaces C-S (Ariza et al., 2002), producto de la reacción de vulcanización, en la que los dobles enlaces C=C se rompieron para unirse a moléculas de azufre. El anterior enlace también se identificó en la membrana sulfonada ( $671,55 \text{ cm}^{-1}$ ), el cual se formó cuando se introdujeron los grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) en la cadena polimérica; así mismo se evidencia un pico en  $3547 \text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir al enlace O-H del grupo sulfónico interactuando con moléculas de agua (Xing et al., 2004). La presencia de  $\text{TiO}_2$  en las membranas debería ser evidenciada en la región entre  $450$  y  $550 \text{ cm}^{-1}$  (Hernández et al., 2008), pero en ese rango no se aprecian picos nuevos porque éste representa el límite de efectividad del equipo. Sin embargo, los picos en  $1621,58$  y  $3276,6 \text{ cm}^{-1}$  muestran que el  $\text{TiO}_2$  sí se ha incorporado en la membrana, ya que estos se atribuyen a los enlaces H-O-H y O-H, producto de la interacción de moléculas de agua en la superficie de la partícula inorgánica (Park et al., 2011).

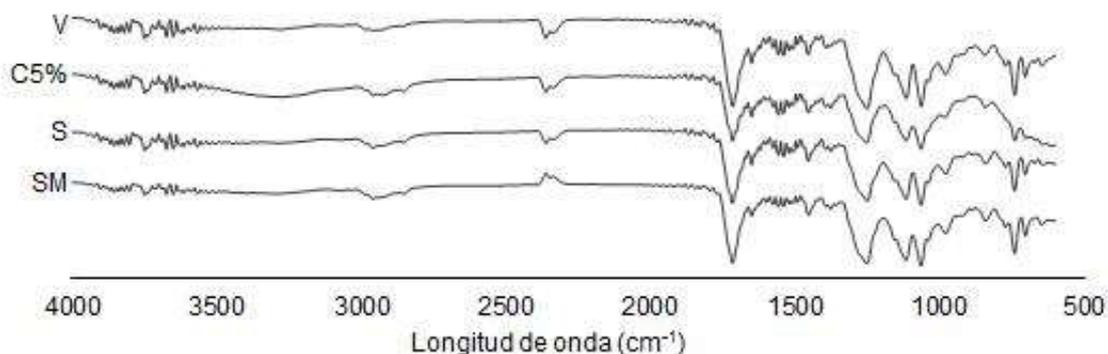


Fig. 3: Espectro infrarrojo de las muestras estudiadas.

## CONCLUSIONES

En la presente investigación, se realizó la síntesis y evaluación de membranas de intercambio protónico a partir de la mezcla poliéster-látex. La sulfonación aumentó la retención de agua y el intercambio iónico debido al fuerte carácter polar de los grupos sulfónicos, mientras que disminuyó las propiedades mecánicas. La vulcanización dinámica ocasionó una separación entre fases al interior de la membrana que produjo un aumento en la retención de agua e intercambio iónico, y ocasionó que las membranas fuesen más flexibles. Por su parte, la introducción de  $\text{TiO}_2$  ocasionó la formación de enlaces Ti-OH en la superficie de las partículas lo que aumentó la retención de agua y el intercambio iónico, y a su vez le confirió rigidez y estabilidad mecánica a las membranas. De todas las muestras preparadas, las membranas vulcanizadas-cargadas al 5% presentan el mejor conjunto de propiedades para la aplicación como membrana de intercambio protónico. Por lo anterior, se concluye que estas membranas tienen alto potencial en la aplicación en celdas de combustible.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Cartagena, por el financiamiento conjunto de este proyecto, bajo el programa de Jóvenes Investigadores e Innovadores 2012-2013.

## REFERENCIAS

- Amjadi, M., S. Rowshanzamir, S.J. Peighambaroust, M.G. Hosseini y M.H. Eikani, *Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy: 35(17), 9252-9260 (2010).
- Ariza, M.J., D.J. Jones y J. Rozière, *Role of post-sulfonation thermal treatment in conducting and thermal properties of sulfuric acid sulfonated poly(benzimidazole) membranes*, Desalination: 147(1), 183-189 (2002).
- Barbora, L., S. Acharya y A. Verma, *Synthesis and Ex-situ Characterization of Nafion/TiO<sub>2</sub> Composite Membranes for Direct Ethanol Fuel Cell*, Macromolecular Symposia: 277(1), 177-189 (2009).
- Barroso, F., R. Verdejo, A. Lozano, J. Fierro y M. Lopez, *Sulfonation of vulcanized ethylene-propylene-diene terpolymer membranes*, Acta Materialia: 56, 4780-4788 (2008).
- BASF The Chemical Company, *Palatal® / Resina Poliéster* (2013), [http://www.basf.cl/sac/web/chile/es\\_ES/palatal/resina\\_poliester](http://www.basf.cl/sac/web/chile/es_ES/palatal/resina_poliester). Acceso: Junio 2013.
- Cervi R., M. Esperancini y O. Bueno, *Viabilidad Económica de la Utilización de Biogás para la Conversión en Energía Eléctrica*, Información Tecnológica: 22(4), 3-14 (2011).
- Dai, H., R. Guan, C. Li y J. Liu, *Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials*, Solid State Ionics: 178(5), 339-345 (2007).

Devrim, Y., S. Erkan, N. Baç e I. Eroğlu, *Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy: 34(8), 3467-3475 (2009).

Franco J., A. Sanguinetti, G. Colángelo y H. Fasoli, *Funcionamiento y Estabilidad en el Tiempo de un Sistema Energético con Batería PEM a Combustible y sus Componentes Periféricos*, Información Tecnológica: 21(5), 125-133 (2010).

Guevara, C., H. Arenas, A. Mejía y C. Peláez, *Obtención de Etanol y Biogás a Partir de Banano de Rechazo*, Información Tecnológica: 23(2), 19-30 (2012).

Hazarika, M. y T. Jana, *Novel proton exchange membrane for fuel cell developed from blends of polybenzimidazole with fluorinated polymer*, European Polymer Journal: 49(6), 1564-1576 (2013).

Hernández, J. M. y otros seis autores, *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa*, Superficies y Vacío: 21(4), 1-5 (2008).

Hooshyari, K., M. Javanbakht, L. Naji y M. Enhessari, *Nanocomposite proton exchange membranes based on Nafion containing Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> nanoparticles in water and alcohol environments for PEMFC*, Journal of Membrane Science: 454(1), 74-81 (2014).

Hoyos B., A. Restrepo y C. Mesa, *Ánodos de Pt-Ru y Pt-Ir para Celdas de Combustible Alimentadas con Metano y Propano Directo*, Información Tecnológica: 18(4), 41-46 (2007).

Kumar, G.G., A.R. Kim, K.S. Nahm y R. Elizabeth, *Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC*, International Journal of Hydrogen Energy: 34(24), 9788-9794 (2009).

Lim, Y. y otros ocho autores, *Preparation and characterization of proton exchange poly(ether sulfone)s membranes grafted propane sulfonic acid on pendant phenyl groups*, Electrochimica Acta: 118(1), 18-25 (2014).

Makowski, H.S., R.D. Lundberg y G.H. Singhal, *Flexible polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0.2 to about 10 mole % sulfonate*, US 3.870.841, 524/132, 11 de marzo (1975).

Mark, J., B. Erman y M. Roland, *Vulcanization*, Science and Technology of Rubber, cuarta edición, Elsevier Academic Press, 337-381, Waltham, USA (2013).

Martínez, P. y E. Rus, *Intercambio iónico*, Operaciones de separación en ingeniería química: Métodos de cálculo, Pearson Educación S.A., 874-943, Madrid, España (2004).

Mosa, J., *“Membranas inorgánicas e híbridas orgánico - inorgánicas para pilas de combustibles de intercambio de protones (PEMFC)”*, Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España (2008).

Namazi, H., y H. Ahmadi, *Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles chemically modified surfaces*, Journal of Power Sources: 196, 2573–2583 (2011).

Park, J.T., J.H. Koh, D.K. Roh, Y.G. Shul y J.H. Kim, *Proton-conducting nanocomposite membranes based on P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA graft copolymer and TiO<sub>2</sub>-PSSA nanoparticles*, International Journal of Hydrogen Energy: 36(2), 1820-1827 (2011).

Realpe, A., K. Barrios y M. Acevedo, *Synthesis of proton exchange membranes from natural rubber*, International Journal on Advanced Materials and Technologies: 2(1), 32-36 (2014).

Romero, K., A. Realpe y M. Acevedo, *Synthesis and characterization of proton exchange membranes from blend of unsaturated polyester resin and natural rubber*, International Journal of Engineering Trends and Technology: 4(9), 4005–4009 (2013).

- Shin, K., E. Choi y T. Hwang, *Preparation and characterization of ion-exchange membrane using Sty/HEA/LMA terpolymer via post-sulfonation*, Desalination: 263, 151–158 (2010).
- Smitha, B., S. Sridhar, y A. Khan, *Chitosan–poly(vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications*, Journal of Power Sources: 159(2), 846-854 (2006).
- Tripathi, B.P. y V.K. Shahi, *Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications*, Progress in Polymer Science: 36(7), 945-979 (2011).
- Xing, P., G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang y S. Kaliaguine, *Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes*, Journal of Membrane Science: 229(1), 95-106 (2004).
- Yamazaki, K. y H. Kawakami, *High Proton Conductive and Low Gas Permeable Sulfonated Graft Copolyimide Membrane*, Macromolecules: 43(17), 7185-7191 (2010).
- Yang, Z., D.H. Coutinho, D.J. Yang, K.J. Balkus Jr. y J.P. Ferraris, *Proton-conducting membranes based on HTFSI-doped PEI/SiO<sub>2</sub> nanocomposites*, Journal of Membrane Science: 313(1), 91-96 (2008).
- Zaidi, S.M.J. y T. Matura, *Research Trends in Polymer Electrolyte Membranes for PEMFC*, Polymer membranes for fuel cells, 7-25, Springer, New York, USA (2009).
- Zou, M., J. Fang, J. Liu, C. Li y R. Guan, *Synthesis and preparation of sulfonated hyperbranched poly(arylene ether sulfone)/poly(ether sulfone) blend membranes for proton exchange membranes*, Solid State Ionics: 220, 23-31 (2012).