

Síntesis y Caracterización Fisicoquímica de una Membrana Cargada con TiO₂ Preparada a Partir de la Sulfonación de un Copolímero de Éster Acrílico y Estireno

Álvaro Realpe, Nayilis Méndez, Eduardo Toscano 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; npmendezm@gmail.com; macevedom@unicartagena.edu.co)

Recibido Ene. 12, 2015; Aceptado Mar. 19, 2015; Versión final Abr. 5, 2015, Publicado Oct. 2015

Resumen

Membranas de intercambio protónico fueron preparadas a partir de un copolímero de éster acrílico y estireno, y sus propiedades fisicoquímicas fueron investigadas para aplicación en celdas de combustible. Las propiedades de la membrana fueron modificadas a partir de la reacción de sulfonación y adición de dióxido de titanio (TiO₂). Caracterización fisicoquímica de retención de agua, capacidad de intercambio iónico y análisis térmico fueron realizadas a las membranas preparadas. La membrana sulfonada-cargada (SC) presentó capacidad de intercambio iónico de 0.27 meq/g, retención de agua de 25.8% y resistencia a la tracción de 4.63 MPa. Estos resultados confirman que la introducción de grupos sulfónicos y adición de TiO₂ mejoran las propiedades fisicoquímicas de la membrana sin modificar, indicando que las membranas preparadas tienen potencial para aplicaciones de intercambio protónico en celdas de combustible.

Palabras clave: copolímero de éster acrílico – estireno, membrana polimérica, intercambio protónico

Synthesis and Physicochemical Characterization of a Membrane Loaded with TiO₂ Prepared from sulfonation of a Copolymer of Acrylic Ester and Styrene

Abstract

Proton exchange membranes were prepared from a copolymer of acrylic ester and styrene, and their physicochemical properties were investigated for application in fuel cells. The properties of the membrane were modified from the sulfonation reaction and addition of titanium dioxide (TiO₂). Physicochemical characterization of water uptake, ion exchange capacity and thermal analysis were carried out to the membranes prepared. The sulfonated-loaded membrane (SC) presented ion exchange capacity of 0.27 meq/g, water uptake of 25.8% and tensile strength of 4.63 MPa. These results confirm that the introduction of sulfonic groups and TiO₂ addition improve the physicochemical properties of the unmodified membrane, indicating that the prepared membranes have potential for applications in proton exchange fuel cells.

Keywords: copolymer of acrylic ester- styrene, polymeric membrane, proton exchange

INTRODUCCIÓN

El uso masivo de fuentes de energía tradicionales, en especial los combustibles fósiles, ligado principalmente a la expansión de la economía mundial, ha puesto en manifiesto la disminución de la reserva de los mismos y por consiguiente la crisis energética a la cual se enfrenta la sociedad actual. Por otro lado hay que resaltar los problemas medioambientales que surgen a raíz de su explotación, comercialización y uso. Frente a esta situación energías alternativas a partir de residuo orgánicos (Guevara et al., 2012), recurso eólico y solar (Realpe et. al., 2012) son importantes para ayudar a disminuir la contaminación ambiental; sin embargo, las celdas de combustible se proyectan como una opción para el desarrollo de sistemas de generación de energía eléctrica proporcionando una fuente más amigable con el medio ambiente, destacándose las de membrana de intercambio protónico, porque generan altas densidades de corriente (Hooshyari et al., 2014; Franco et al., 2010; Hoyos et al., 2007).

Existen diferentes clases de celdas de combustible, su clasificación se basa en el tipo de electrolito que posee entre las cuales encontramos las pilas de combustible de intercambio protónico que requieren de una membrana polimerica para separar las reacciones químicas del ánodo y cátodo. Actualmente existen en el mercado membranas de intercambio protónico basadas en polímeros perfluorosulfonados como Nafion® fabricado por Dupont, que ha dado buenos resultados en pilas de combustible debido a su alta conductividad iónica a temperaturas menores de 80 °C, y buena resistencia química (Mayandía, 2009). Sin embargo, los principales obstáculos para una mayor comercialización de las pilas de combustible de electrolito polimérico son su baja conductividad a humedades relativamente bajas, la alta permeabilidad al metanol, las pobres propiedades mecánicas a temperaturas por encima de 130 °C y la cantidad de platino requerida como catalizador, que aumenta el costo de las membranas conocidas hasta el momento (Mayandía, 2009).

Las investigaciones actuales se centran en mejorar estas propiedades empleando diferentes técnicas de modificación y en reducir el costo de producción de las pilas de combustible. La utilización de polímeros comerciales y económicos, modificados mediante sulfonación ha sido reportada con buenos resultados. Altas capacidades de intercambio iónico se han presentado empleando resinas de poliestireno sulfonadas (Win y Mya, 2008). Por otra parte, la técnica de adición de óxidos metálicos a copolímeros ha permitido mejorar la capacidad de retención de agua. Romero et al. (2013), registraron un aumento en esta propiedad al adicionar TiO₂ a una mezcla de poliéster insaturado y látex natural. En el presente trabajo se prepararon y evaluaron membranas de intercambio protónico a partir de copolímero de éster acrílico - estireno, las cuales fueron sometidas a la sulfonación y adición de dióxido de titanio para modificar sus propiedades fisicoquímicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales usados y la metodología empleada en la modificación del copolímero y en la caracterización de las membranas son explicadas en forma separada.

Materiales

Se utilizó el copolímero de éster acrílico y estireno fabricado por Reol bajo el nombre comercial de RECOL® CRYL. Los disolventes empleados fueron agua destilada y tolueno. Los reactivos utilizados para la reacción de sulfonación fueron anhídrido acético 98% (fabricado por Carlo Erba), y ácido sulfúrico 95 - 97% (fabricado por MERCK). El dióxido de titanio tipo rutilo y NaOH de 99% (elaborado por MERCK) se emplearon para mejorar la conductividad del copolímero.

Modificación del copolímero

Las modificaciones realizadas al copolímero corresponden a la sulfonación y adición de carga (TiO₂). Para la sulfonación se disolvió inicialmente 10 g del copolímero en 100 ml de agua destilada, seguidamente, la mezcla se agitó hasta que se obtuvo una solución homogénea. Posteriormente, se preparó el agente sulfonante como detallado en investigaciones previas (Realpe et al., 2014; Realpe et al., 2015). Una vez obtenido el agente sulfonante, se agregó lentamente en un balón de fondo plano que contenía la muestra de copolímero en agitación. La muestra resultante se dejó reaccionar por 3 horas; transcurrido este tiempo se adicionó 100 ml de metanol para detener la reacción y se trasladó el producto obtenido a un beaker. Seguidamente, se filtró el polímero por gravedad y se lavó con abundante agua destilada con el fin de eliminar el posible exceso de ácido.

La carga de dióxido de titanio (TiO₂) se preparó diluyendo 4 gr de NaOH y 0,8 gr de TiO₂ en 100 ml de agua destilada en agitación constante a temperatura ambiente. Realizada la solución con la carga se adicionaron

25 ml a cada una de las muestras de copolímero de estireno y éster acrílico sulfonado y sin sulfonar, las cuales se habían disueltas inicialmente en 75 ml de agua. Finalmente, se vertió la solución resultante de los procedimientos de modificación en cajas de Petri y se dejaron en reposo en una superficie nivelada hasta su completo secado para formar las membranas.

Caracterización de las membranas

A continuación se describen las diferentes pruebas usadas para caracterizar físicoquímicamente las membranas preparadas. La capacidad de retención de agua se determinó pesando la muestra antes y después de ser sumergida en agua destilada por 24 horas (Wang et al., 2010). La capacidad iónica se determinó mediante titulación con solución de NaOH 0.01 M a muestra de membrana de área 2 cm x 2 cm, que previamente fue inmersa en solución 1 M de HCl durante 24 horas para llevarla a la forma protónica.

La interacción entre los grupos sulfónicos y las cargas inorgánicas en la matriz polimérica fue investigada usando la técnica de espectroscopia infrarroja utilizando un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet 6700, obteniendo los espectros en el rango entre 500 - 4000 cm⁻¹. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros se determinó usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés). El análisis térmico se llevó a cabo empleando un DSC Q200 V24.4 Build116, en el se realizó un barrido con cada muestra utilizando membranas de 9 - 15 mg en peso, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 0 °C hasta 160 °C. También, se determinaron las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, resistencia a la deformación y el módulo de Young a través de ensayo de tracción, usando un texturómetro EZ - Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra las membranas obtenidas del proceso de laminado donde se observa que la membrana sin modificación es traslúcida, mientras las membranas modificadas dejan de ser traslúcidas y adquieren un tono blanco que se intensifica en las membranas cargadas con TiO₂. El espesor de las membranas fue de 1.53 mm y se calculó promediando el valor de tres membranas, usando el medidor Elektro Physik Minitest 600.

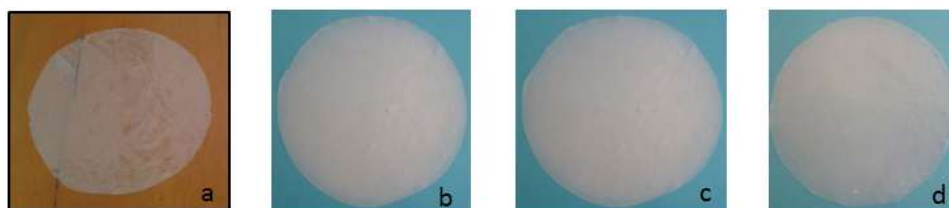


Fig. 1: Tipos de membranas fabricadas. (a) Sin modificación, (b) Sulfonadas, (c) Cargadas, (d) Sulfonadas - cargadas.

Determinación de la capacidad de retención de agua en las membranas

La Fig. 2 muestra la capacidad de retención de agua de las membranas obtenidas. La membrana sin modificación presentó un valor bajo que confirma su uso como auxiliar de impermeabilización, característica atribuida a la naturaleza del material (Recol SAS, 2011).

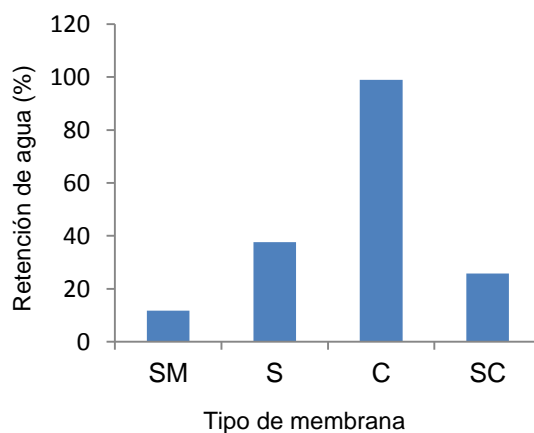


Fig. 2: Retención de agua de los diferentes tipos de membrana: membrana sin modificar (SM), sulfonada (S), Cargada (C) y sulfonada-cargada (SC).

Las membranas sulfonadas y sulfonadas-cargadas incrementaron su peso por hidratación hasta un 37.58% y 25.80% respectivamente, con respecto a la membrana sin modificar. Esto es debido a la presencia de grupos sulfónicos, los cuales son hidrófilos, favoreciendo la captación de agua. Sin embargo, el porcentaje de retención de agua de las membranas híbridas (sulfonadas-cargadas) es menor a las membranas sulfonadas, debido a que el -SO₃H univalente compite con el agua por los lugares disponibles en la superficie del dióxido de titanio. Resultados similares son mostrados por Devrim et al., (2009), quienes reportan una disminución en la adsorción de agua al sulfonar y cargar con TiO₂ una muestra de polisulfona, en comparación con los resultados obtenidos para este mismo material solo sulfonado, empleando el mismo contenido de agente sulfonante.

En el caso de la membrana cargada con TiO₂, ésta exhibió un valor alto de adsorción, lo cual puede atribuirse a la naturaleza higroscópica del TiO₂. Las uniones de Ti-O (enlace aceptores de hidrógeno), los grupos Ti-OH (donantes de enlaces de hidrógeno) y los sitios hidrófilos formados in situ, interactúan con las moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno, aumentando la captación de agua (Hammami et al., 2013).

Determinación de la capacidad iónica de las membranas

Los resultados obtenidos para la capacidad de intercambio iónico se muestran en la Fig. 3. Las membranas cargadas y sulfonadas-cargadas presentan los valores más altos de capacidad iónica, debido al potencial de oxidación fuerte de TiO₂, el cual oxida las moléculas de agua asociadas a la misma, dando lugar a la formación de grupos Ti-OH en la superficie de las partículas. Estos grupos OH adicionales promueven la adsorción de agua, lo que conduce a un aumento en la cantidad de agua adsorbida, y también en el número de sitios de intercambio de iones en las membranas de material compuesto, mejorando la capacidad iónica (Shevchenko et al., 2011; Realpe et al., 2014; Realpe et al., 2015).

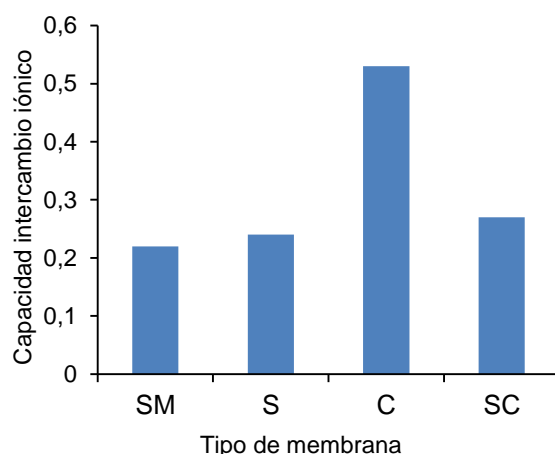


Fig. 3: Capacidad de intercambio iónico de las muestras. Membrana sin modificar (SM), sulfonada (S), Cargada (C) y sulfonada-cargada (SC).

La membrana sulfonada también registró un aumento en la capacidad de intercambio iónico, en comparación con la membrana sin modificar. Realpe et al., 2014; Realpe et al., 2015 y Javaid, 2003, han reportado que la capacidad de intercambio iónico de las membranas mejora con el proceso de sulfonación, favoreciéndose con el aumento del tiempo de reacción. Lo anterior se justifica debido a los sitios cargados (-SO₃H) que se unen fuertemente al agua adsorbida en la superficie de la membrana. En este caso, los protones se transfieren a través del volumen libre de un sitio cargado a otro, dado que el H⁺ no se une con tanta fuerza al -SO₃, es posible que se traslade desde un sitio a otro directamente, ya que la cadena lateral de polímero puede vibrar en el volumen libre y este movimiento permite reducir la distancia física para el transporte de protones (Jiaoa & Li, 2011). Mejorando el desplazamiento de iones en el polímero y la capacidad iónica del material.

Espectroscopia de infrarrojo

La estructura química de los compuestos se investigó mediante FTIR. Los espectros de infrarrojo de las diferentes muestras se presentan en la Fig. 4 en el rango de 500-4000 cm⁻¹. Al comparar las diferencias entre los espectros de las muestras modificadas mediante sulfonación y/o adición de carga, se producen varios cambios en la estructura química del material. Como resultado de la reacción de sulfonación se puede observar en el FTIR una nueva frecuencia de vibración que es característica de los grupos de ácido sulfónico; debido a cambios en el C - H aromático fuera de la región de flexión del plano, y por la división de

algunas bandas (Javaid, 2003). En la Fig. 4, se puede observar que todas las muestras contienen un pico (de diferentes intensidades) 1018 – 1020 cm⁻¹ (región B) a excepción de la muestra solo cargada con TiO₂. Esto significa que existen enlaces del tipo O=S=O incluso en el copolímero sin sulfonar. Lo anterior se debe a que en la copolimerización del ester acrílico y estireno se utilizan diversos agentes estabilizantes como el dodecilfenol sulfonatado, el cual contiene enlaces O=S=O. El agente estabilizante es debido a las grandes diferencias que presentan los monómeros en términos de solubilidad. Adicionalmente, para la reacción de copolimerización se utiliza persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) como iniciador, precisamente porque le añade estabilidad al copolímero, por lo que las cadenas poliméricas contienen grupos sulfatos (con el enlace O=S=O) en sus extremos (Ramírez, 2002). Esto explica la aparición del pico a 1020 cm⁻¹ en el copolímero sin modificar. Por otra parte, las membranas solo cargadas no presentan el pico intenso en 1020 cm⁻¹, lo cual puede significar que el TiO₂ presente en el copolímero ejerce un efecto de bloqueo sobre los grupos con enlaces O=S=O, como explican Amjadi *et al.* (2010) que sucede cuando la cantidad de TiO₂ en el seno del polímero es muy alta. En este caso, el TiO₂ pasa a ser un relleno cerámico en el copolímero.

El espectro infrarrojo de las películas modificadas mediante la adición de TiO₂ como carga no registró bandas características de los enlaces formados entre el titanio y el oxígeno O-Ti-O, los cuales corresponden a bandas en intervalos de 550 - 500 cm⁻¹ (Hernández *et al.*, 2008). Esto pudo ser debido a que las cargas no se introdujeron en el seno del polímero, sino que se alojaron en la superficie del material sin crear una interacción entre las moléculas del TiO₂ y el polímero (Cabrera *et al.*, 2007). Sin embargo, este tipo de cargas inhiben el movimiento propio de algunas moléculas, desapareciendo picos (1506, 1521, 1616 cm⁻¹) que se presentan en el copolímero sin modificación.

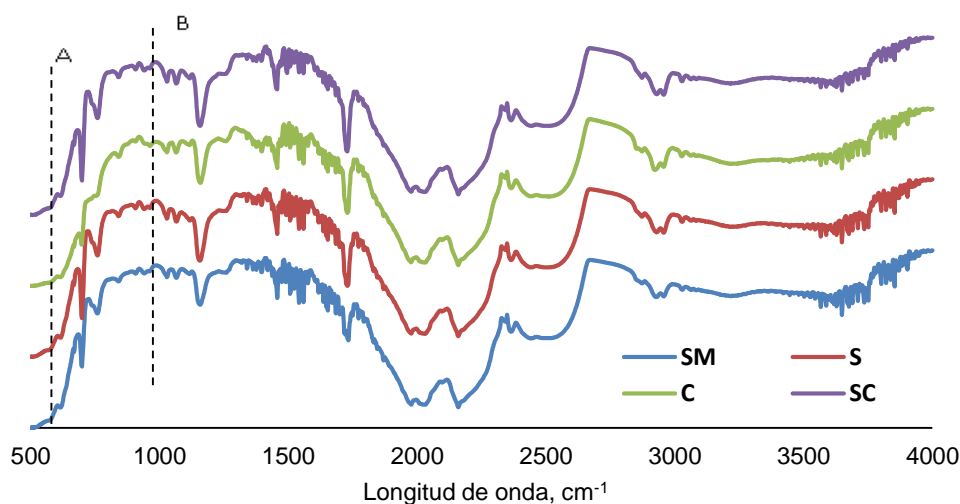


Fig. 4: FTIR de las membranas preparadas

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de DSC que muestran el comportamiento térmico de las membranas en la gama de temperaturas 0 – 160°C se presentan en la Fig. 5. Los valores de la temperatura de transición vítrea para la membranas sin modificación se registró a 25.2 °C, mientras Zhu, *et al.*, (2008) reportaron valores de Tg cercanos al obtenido para este mismo polímero. Un leve aumento de Tg (25.9 °C) se presentó en las muestras sulfonadas, característico de la introducción de grupos sulfónicos, los cuales tienen dos efectos en la temperatura de transición vítrea. En primer lugar producen una mayor interacción intermolecular por iones pendientes y en segundo aumenta el volumen molecular. Ambos efectos dificultan la rotación interna de los grandes segmentos de las cadenas moleculares, lo que lleva a un aumento de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros sulfonados (Shuang *et al.*, 2006).

En la Fig. 5, se puede apreciar, un descenso en la masa en 30 °C y 120 °C en la membrana cargada y aproximadamente en 70°C en la membranas sulfonada-cargada, esta importante pérdida de peso se atribuyó a la evaporación de agua adsorbida e incorporada (Qiu y Kalita, 2006), lo cual explica los picos endotérmicos registrados en la curva de DSC para estos dos tipos de membranas. En general Zheng *et al.*, (2000) han reportado que la estabilidad térmica de las películas disminuye con la adición de dióxido de titanio, precisamente debido a la evaporación del agua absorbida, lo cual concuerda con los resultados obtenidos, donde la Tg (18 °C) de las muestras cargadas disminuyó en comparación con las muestras sin modificación, de igual forma la membrana sulfonada-cargada presenta un valor de Tg (25.8 °C) muy similar a la muestra sulfonada.

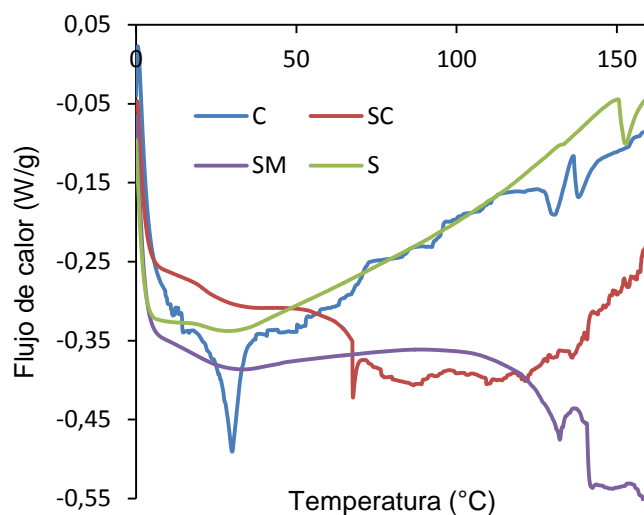


Fig. 5: Termogramas DSC de las membranas preparadas.

Propiedades mecánicas

La Tabla 1 muestra las propiedades mecánicas de las membranas preparadas. La membrana cargada mostró el menor valor de resistencia a la tracción debido al elevado porcentaje en la prueba de adsorción de agua que reduce la resistencia máxima a la tracción, ya que el agua adsorbida actúa como un plastificante o disolvente para la membrana y por consiguiente resulta en un deterioro de la resistencia mecánica de las muestra (Shang et al., 2005).

Las propiedades mecánicas del polímero sulfonado incrementaron con respecto a las del copolímero sin modificación debido a la adición de grupos sulfónico. Esta mejora de las propiedades fue más notoria al adicionarle la carga de TiO₂ al copolímero sulfonado haciéndolo más flexible, incrementado la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura. Los valores de resistencia a la tracción de las membranas indicados en la Tabla 1 son similares a investigaciones realizadas por Songjun et al., (2011) y Yang et al (2012) como se detalla a continuación.

Tabla 1: Propiedades mecánicas.

Muestra	Resistencia máxima a la tracción (Mpa)	Alargamiento de rotura (%)	Módulo de Young (Mpa)
SM	2.41	390.07	25
C	1.82	480.49	9.8
S	2.68	416.08	6.3
SC	4.63	426.86	71.15

Songjun et al., (2011) fabricaron membranas a partir de polisiloxano, poli (alcohol vinílico) dopadas con H₃PO₄, que presentaron resistencia a la tracción en el rango de 4.4 - 9.1 MPa, las cuales pudieron ser ensambladas sin sufrir ningún deterioro físico en una celda para la medición de su conductividad. Por su parte Yang et al (2012) sintetizaron y emplearon membranas de polisulfona con resistencia a la tracción de 5 - 6 MPa en pilas de combustible operadas a 130 °C sin presentar problemas mecánicos. Por lo anterior la membrana de copolímero de estireno y ester acrílico sulfonada-cargada fabricada en esta investigación fue ensamblada en una celda de combustible y sometida a una prueba de presión hidrostática simulando condiciones normales y máximas de operación. Después de realizada la prueba, la membrana no presentó daños físicos.

CONCLUSIONES

La adición de dióxido de titanio debido a su alta hidrofilia incrementa la retención de agua y la capacidad de intercambio iónico, facilitando el movimiento de los iones. Sin embargo el TiO₂ disminuyó la resistencia mecánica y la estabilidad térmica debido a la evaporación del agua. Por otro lado, la introducción de grupos sulfónicos incrementa las propiedades mecánicas, la capacidad de retención de agua y la capacidad de

intercambio protónico de la membrana sulfonada en comparación con las membranas sin modificar. Lo que evidencia la importancia de los grupos sulfónicos en la transferencia de protones dentro de la membrana.

La membrana sulfonada-cargada (TiO₂) presentó un valor de retención de agua de 25.8% y un valor de capacidad de intercambio iónico de 0.27 meq/g. Además, la membrana presentó los más altos valores en las propiedades mecánicas que permitieron ser ensamblada en una celda de combustible sin presentar daños físicos. El conjunto de propiedades que exhibe la membrana sulfonada-cargada indican que tiene potencial para aplicaciones de intercambio protónico en celdas de combustible.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad de Cartagena por el préstamo de laboratorios y equipos.

REFERENCIAS

- Amjadi, M., S. Rowshanzamir, S. Peighambardoust, M. Hosseini y M. Eikani, *Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO₂ nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 9252 – 9260 (2010)
- Cabrera, J., C. Paredes, E. Urday y J. Santiago, *Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂*, Revista iberoamericana de Polímeros: 8(4), 323-332 (2007)
- Devrim, Y., S. Erkan, N. Baç y 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)
- Hammami, R. y otros seis autores, *Elaboration and characterization of hybrid polymer electrolytes Nafion-TiO₂ for PEMFCs*, International Journal of Hydrogen Energy: 38(26), 11583-11590 (2013)
- Hernández, J. M. y otros seis autores, *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – 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 Fe₂TiO₅ 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)
- Javaid, S., *Polymer sulfonation versatile route to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies*, The Arabian Journal for Science and Engineering: 28 (2B), 183-194 (2003)
- Jiaoa, K., y X. Li, *Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells*, Progress in Energy and Combustion Science: 37, 221- 291 (2011)
- Mayandía, A, *“Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. Memoria para optar el grado de ingeniero eléctrico”*, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España. (2009)
- Qiu, S., y S. Kalita, *Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide*, Materials Science and Engineering A: 435–436, 327–332 (2006)
- Ramírez, J. *“Funcionalización del copolímero de acetato de vinilo (VAc) - acrilato de butilo (BuA) con el monómero bifuncional isocianato de 3-isopropenil- α , α -dimetilbencilo (TMI)”*, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, México (2002)

- Recol SAS, *Ficha Técnica de Recol® cryl*, (Fecha de consulta 9 de marzo de 2012), <http://www.recol.co> (2011)
- Realpe A., J. Diazgranados y M. Acevedo, *Electricity generation and wind potential assessment in regions of Colombia*, *Dyna*: 79(171), 116-122 (2012)
- Realpe, A., N. Mendez y M. Acevedo, *Proton Exchange Membrane from the Blend of Copolymers of Vinyl Acetate-Acrylic Ester and Styrene-Acrylic Ester for Power Generation Using Fuel Cell*, *International Journal of Engineering and Technology*: 6(5), 2435-2440 (2014)
- Realpe, A., K. Romero y M. Acevedo, *Síntesis de Membranas de Intercambio Protónico a Partir de Mezcla de Poliéster Insaturado y Látex Natural, para su uso en Celdas de Combustible*, *Información Tecnológica*: 26(1), 55-62 (2015)
- Seetharaman, S., G. Sozhan, S. Ravichandran, S. Vasudevan, y J. Davidson, *Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)-Based Composite Proton-Exchange Membrane for Energy Production*, *International Journal of Polymeric Materials*: 60, 742–753 (2011)
- Shang, X., S. Tian, L. Kong y Y. Meng, *Synthesis and characterization of sulfonatedfluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane*, *Journal of Membrane Science*: 266, 94–101 (2005)
- Shevchenko, V., A. stryutskii y N. Klimenk, *Polymeric organic–inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol–gel method*, *Theoretical and Experimental Chemistry*: 47(2), 67-91 (2011)
- Shuang, G. y otros seis autores, *Synthesis and characteristics of sulfonatedpoly(phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEsk) for direct methanol fuel cell (DMFC)*, *Journal of Membrane Science*: 281(1–2), 121–129 (2006)
- Songjun, Z., Y. Lei, Y. Sijia, W. Guoliang, X. Yuanqin y X. Weijian, *Amphibious hybrid nanostructured proton exchange membranes*, *Journal of Membrane Science*: 367, 78–84 (2011)
- Wang, J., S. Jiang, H. Zhang, W. Lv, X. Yang y Z. Jiang, *Enhancing proton conduction and methanol barrier performance of sulfonatedpoly(ether ether ketone) membrane by incorporated polymer carboxylic acid spheres*, *Journal of Membrane Science*: 364, 253–262 (2010)
- Win, N. y M. Mya, “*Preparation of membrane for proton exchange membrane fuel cell*”, *Proceedings of world academy of science, engineering and technology*: 36, 880-883 (2008)
- Yang, J. y otros seis autores, *Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells*, *Journal of Power Sources*: 205, 114–121 (2012)
- Yu, H., C. Ziegler, M. Oszcipok, M. Zobel y C. Hebling, *Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells*, *Electrochimica Acta*: 51, 1199–1207 (2006)
- Zheng, M., M. Gu, Y. Jin y G. Jin, *Preparation, structure and properties of TiO₂–PVP hybrid films*, *Materials Science and Engineering*: B77, 55–5 (2000)
- Zhu, A., A. Cai, Z. Yu y W. Zhou, *Film characterization of poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)–silica Nanocomposite*, *Journal of Colloid and Interface Science*: 322, 51–58 (2008)