

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA

TESIS DE LICENCIATURA

**Estudio morfológico de membranas poliméricas electrohiladas de PEDOT:PSS/PEO
con incorporación de un reforzante nanohibrido tipo Gr-CNT**

Para obtener el título de

Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

P R E S E N T A

ALAN ROMÁN MONTOYA

No de cuenta: 419153

Directores:

DRA. LILIANA LICEA JIMÉNEZ

DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Apan, Hgo., abril de 2025



MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACION ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.
PRESENTE

Por este conducto, le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, **Alan Román Montoya**, con número de cuenta 419153, quien presenta el tema **"ESTUDIO MORFOLÓGICO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS ELECTROHILADAS DE PEDOT:PSS/PEO CON INCORPORACIÓN DE UN REFORZANTE NANOHIBRIDO TIPO GR-CNT"**, después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de la tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se presentan las firmas de conformidad de los miembros de este jurado:

PRESIDENTE: DRA. LILIANA LICEA JIMÉNEZ

SECRETARIO: DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

PRIMER VOCAL: DR. ARTURO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

SEGUNDO VOCAL: DRA. MARÍA DEL PILAR GUTIÉRREZ AMADOR

TERCER VOCAL: DR. ABRAHAM MÉNDEZ RESÉNDIZ

SUPLENTE: DR. JOSÉ ALFREDO PESCADOR ROJAS

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Apan, Hgo., a 31 de marzo de 2025



DR. JORGE ZUNO SILVA
DIRECTOR DE LA ESCUELA SUPERIOR DE APAN

Carretera Apan - Calpulapan Km. 8, Colonia Chimalpa
Tlalayote, Apan, Hidalgo, México C.P. 43900
Teléfono: 7717172000 Ext. 50901
esap@uaeh.edu.mx

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

ESCUELA SUPERIOR DE APAN

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA

Tema de tesis:

Estudio morfológico de membranas poliméricas electrohiladas de PEDOT:PSS/PEO con incorporación de un reforzante nanohíbrido tipo Gr-CNT

Presenta:

ALAN ROMÁN MONTOYA

Directores de tesis:

DRA. LILIANA LICEA JIMÉNEZ

DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Abril 2025

Apan, Hidalgo

AGRADECIMIENTOS

The authors acknowledge the US Army Research Office (ARO), which supported this work under Grant W911NF-23-1-0301.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de esta tesis. Su apoyo, guía y comprensión han sido fundamentales en cada etapa.

Agradezco especialmente a mis padres, por su amor incondicional, apoyo constante y por creer en mí en todo momento, sin ellos no hubiese podido lograrlo, sus palabras de aliento y comprensión han sido mi mayor fortaleza. Agradezco también a mis hermanos por su amor, cariño y alentarme en todo momento, a mis abuelos, tíos y primos por todo ese soporte emocional que me brindaron durante todo el trayecto. Gracias infinitas a Dios por permitirme vivir cada momento y cada proceso en la realización de este trabajo.

Agradezco profundamente a mis directores de tesis, por su constante apoyo, valiosas sugerencias y su infinita paciencia hacía mí. Sus conocimientos y orientación han sido esenciales para mi desarrollo profesional y como persona.

A mis profesores de la Escuela Superior de Apan, quienes compartieron su experiencia y conocimientos, contribuyendo significativamente a mi formación académica, profesional y personal. Sus enseñanzas y consejos los tendré presentes durante mucho tiempo ya que han sido una fuente de inspiración y motivación constante.

A mis amigos, Joel, Sheyka, Pamela, Annette, Carlos, Leo, Diana, Aram, Samara, Valeria, Paola, Rafa, Ulises y en general a todos mis compañeros de generación y amigos de la escuela, además de Mariano Cortés y Laura Vega mi segunda familia, por su colaboración, apoyo y por los momentos de aprendizaje, diversión, felicidad, tristezas, emoción, etc. Su ayuda y amistad han hecho que esta experiencia sea más feliz, amable y llevadera.

RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación es determinar cómo la incorporación de un reforzante de nanoplaquetas de grafito y nanotubos de carbono (Gr-CNT) puede mejorar las propiedades estructurales y morfológicas de las membranas poliméricas de PEDOT:PSS/PEO. Esto se puede lograr mediante el uso de la técnica de electrohilado. Las membranas poliméricas PEDOT:PSS/PEO son ideales para aplicaciones en energía, medicina y electrónica debido a sus propiedades conductoras. La adición de Gr-CNT permite combinar las características de las nanoplaquetas de grafito y los nanotubos de carbono. Se encontró un método adecuado para dispersar el reforzante en la matriz polimérica. Se utilizaron diversos métodos de caracterización, la morfología de las fibras se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la espectroscopía infrarroja (IR) y el análisis termogravimétrico (TGA) se utilizaron para investigar las interacciones químicas y la estabilidad térmica. Los resultados demuestran la integración de Gr-CNT en las membranas de PEDOT:PSS/PEO cambiando no solo sus propiedades estructurales y morfológicas, sino también su conductividad eléctrica. Esto abre nuevas perspectivas para la aplicación de estas membranas en tecnologías avanzadas, contribuyendo al conocimiento científico y al desarrollo de materiales más eficientes y sostenibles. Este estudio, que incorpora nanomateriales para mejorar las membranas poliméricas electrohiladas, proporciona una base sólida para futuras aplicaciones tecnológicas y científicas.

ABSTRACT

The main objective of this research is to determine how incorporating a graphite and carbon nanotube nanoplatelet nano reinforcement (Gr-CNT) can improve and enhance the structural and morphological properties of PEDOT:PSS/PEO polymeric membranes. This can be achieved by using electrospinning technique. PEDOT:PSS/PEO polymeric membranes are ideal for energy applications, medicine, and electronics due to their conductivity. On the other hand, adding Gr-CNT allows for the combination of the characteristics of graphite nanoplatelets and carbon nanotubes. An effective method was developed to disperse the nano reinforcement into the polymer matrix. Several characterization methods were used to characterize the samples: the morphology of the fibers was studied by scanning electron microscopy (SEM), while infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA) were used to investigate the chemical interactions and thermal stability. The results demonstrate that integration of Gr-CNT into PEDOT:PSS/PEO membranes modifies their structural and morphological properties and electrical conductivity. This opens new perspectives for the application of these membranes in advanced technologies, contributing to scientific knowledge and the development of more efficient and sustainable materials. This study, which incorporates nanomaterials to improve electrospun polymeric membranes, provides a solid basis for future technological and scientific applications.

Contenido

1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 ESTADO DEL ARTE	4
1.3 MARCO TEORICO	6
1.3.1 Nanotubos de carbono.....	6
1.3.2 Nanoplaquetas de grafito (Gr)	8
1.3.3 Material reforzante: nanohíbrido de carbono tipo Gr-CNT	9
1.3.4 Poli (3,4-etilen dioxitiofeno): poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS:PSS).....	9
1.3.5 Óxido de Polietileno (PEO)	11
1.3.6 Electrohilado.....	12
1.4 CARACTERIZACIÓN	19
1.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	19
1.4.2 Espectroscopia infrarroja	21
1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	22
1.4.4 Análisis de propiedades eléctricas	23
2.1 METODOLOGÍA	25
2.1.1 MÉTODO DE DISPERSIÓN DE PEO/PEDOT:PSS Y Gr-CNT	27
2.1.2 Solución base PEO/EtOH/dH ₂ O.	28
2.2.3 Preparación de membranas electrohiladas.	29
2.2.4 Soluciones con reforzante.	29
2.2 CARACTERIZACIONES	31
3.1 RESULTADOS	33
3.1.1 Dispersión y Viscosidad de la solución	33
3.1.2 Modificación de las soluciones.....	34
3.1.3 Parámetros de Electrohilado	35
3.1.4 Caracterización Morfológica	35
3.1.5 Caracterización química.	39
3.1.6 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA).	44
3.1.7 Pruebas de conductividad eléctrica.	45
4.1 CONCLUSIONES	48

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Esquema ilustrativo simplificado de la vista axial lateral de los tipos de SWCNT a) zigzag, b) armchair y c) chiral.....	8
Fig. 2: Estructura del PEDOT:PSS.....	10
Fig. 3: Estructura del PEO.....	12
Fig. 4: a) Bomba inyectora b) Colector c) Fuente de voltaje. Representación de un sistema de electrohilado (Tipo Horizontal).....	13
Fig. 5: Electrohilado con una solución compuesta por un solvente de EtOH/dH ₂ O (1:1) con PEO (20%). Observación de las fibras con perlas.....	15
Fig. 6: Esquema de la disposición para la prueba de conductividad.....	23
Fig. 7: Rutas de obtención de soluciones. a) Solución de Gr-CNT/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH ₂ O. b) Solución de PEDOT:PSS/PEO/DMF. c) PEO/PEDOT:PSS/dH ₂ O.....	26
Fig. 8: Dispersión de la solución base PEO/EtOH/dH ₂ O.....	28
Fig. 9: Solución electrohilada de Gr-CNT/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH ₂ O. a) Imagen de microscopía óptica. b) Imagen de SEM.....	31
Fig. 10: Imagen de microscopía óptica de dispersión del reforzante en diferentes medios.....	33
Fig. 11: Solución de PEDOT:PSS/PEO. a) Sin DMF. b) Con DMF.....	34
Fig. 12: Membrana de PEO/EtOH/dH ₂ O. a) sin reforzante. b) con reforzante.....	35
Fig. 13: Imagen de SEM de la membrana electrohilada de la muestra Gr-CNTs/DMF/PEO/EtOH/dH ₂ O.....	36
Fig. 14: Imagen de SEM de la solución de PEDOT:PSS/ PEO/EtOH/dH ₂ O, empleando a) 0.5 mL de PEDOT:PSS. b) 1 mL de PEDOT:PSS.....	37
Fig. 15: Espectro de 750 a 1500 cm ⁻¹ del PEO, se representan los modos vibracionales de C-O-C y del CH ₂	40
Fig. 16: Espectro FTIR de la mezcla PEDOT:PSS/PEO comparado con el de PEO, en el intervalo de 650 a 3500 cm ⁻¹ , se representan los modos vibracionales del PSS.....	41
Fig. 17: Espectro FTIR del reforzante Gr-CNT, en el intervalo de 650 a 3500 cm ⁻¹	42
Fig. 18: Espectros FTIR de las soluciones de Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH ₂ O. a) 0.001 % Gr-CNT, b) 0.0015 % Gr-CNT, c) 0.0025 % Gr-CNT y d) 0.005 % Gr-CNT.....	43
Fig. 19: Espectro TGA del PEO.....	44
Fig. 20: Espectro TGA del material reforzante Gr-CNT.....	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Comparación de un supercapacitor vs una batería de ion litio1.....	2
Tabla 2: Resultados de la investigación de literatura a partir del 2015.	5
Tabla 3: Propiedades de los CNT.6,7	6
Tabla 4: Conductividad de algunos solventes utilizados en electrohilado.	17
Tabla 5: Constantes dieléctricas de solventes.	18
Tabla 6: Tiempos de agitación de las diferentes soluciones en las diferentes técnicas de dispersión.....	27
Tabla 7: Parámetros de electrohilado de la solución de PEDOT:PSS/PEO/DMF/EtOH/dH2O... ..	29
Tabla 8: Parámetros de electrohilado de la solución de PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH2O.....	29
Tabla 9: Parámetros de electrohilado de las soluciones con el material reforzante Gr-CNT.....	30
Tabla 10: Muestras electrohiladas de Gr-CNT/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH2O con diferentes concentraciones de reforzante Gr-CNT.	38
Tabla 11: Etiqueta de identificación de las membranas.....	45
Tabla 12: Medición de corriente en dependencia del voltaje aplicado a la membrana electrohilada.	46

GLOSARIO

PEO: Óxido de polietileno

PEDOT:PSS: Poli (3,4-etilen dioxitiofeno): poli(estirenosulfonato)

MWCNT: Nanotubos de carbono de pared múltiple (del inglés Multi-walled Carbon Nanotubes)

SWCNT: Nanotubos de carbono de pared sencilla (del inglés Single-Walled Carbon Nanotubes)

DMF: N,N-Dimetilformamida

CNT: Nanotubos de carbono (del inglés Carbon Nanotubes)

Gr-CNT: Nanoplaquetas de grafito con nanotubos de carbono

M.W: Peso molecular (del inglés Molecular Weight)

wt%: Porcentaje en peso (del inglés weight percent)

SEM: Microscopio Electrónico de Barrido (del inglés Scanning Electron Microscope)

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (del inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

EDLC: Capacitor Electroquímico de Doble Capa (del inglés Electric Double Layer Capacitor)

GNP's: Nanoplaquetas de grafito (del inglés Graphite Nanoplatelets)

SC: Supercapacitores

MOTIVACIÓN

La motivación detrás de este proyecto se centra en contribuir al avance en la frontera de la investigación de materiales, explorando nuevas formas de mejorar las propiedades de membranas poliméricas electrohiladas para aplicaciones prácticas orientadas a la generación y almacenamiento de energía. El potencial de impacto en el desarrollo de dispositivos más eficientes, flexibles y sostenibles, así como de tecnología flexible, alimenta la pasión por comprender y manipular las propiedades de estos materiales a nivel nanométrico.

Además, el uso de materiales nanohíbridos de carbono (Gr-CNT) como reforzante, basados en nanoplaquetas de grafito (Gr) con nanotubos de carbono (CNT) introduce un componente innovador y prometedor. La motivación radica en abordar desafíos tecnológicos contemporáneos, fomentando avances que podrían tener implicaciones en el diseño de tecnologías más eficientes y respetuosas con el medio ambiente. Así mismo, la presente investigación buscó no solo entender las complejidades a nivel molecular, sino también aplicar ese conocimiento para mejorar la funcionalidad y rendimiento de las membranas electrohiladas, contribuyendo así al avance de la ciencia de materiales y la ingeniería aplicada.

JUSTIFICACIÓN

La investigación en nanotecnología y materiales avanzados ha cobrado gran relevancia y se considera crítica en el desarrollo de nuevas soluciones para retos globales en áreas de los sectores energético, médico y electrónico. En este contexto, las membranas poliméricas electrohiladas representan una estrategia prometedora debido a su versatilidad y capacidad para ser funcionalizadas con diferentes materiales. La incorporación de reforzantes tipo Gr-CNT en membranas de Poli (3,4-etilen dioxitiofeno): poli(estirenosulfonato) y óxido de polietileno (PEDOT:PSS/PEO) tiene el potencial de revolucionar este campo, ofreciendo mejoras significativas en propiedades clave para ampliar su intervalo de aplicabilidad. Esta tesis buscó no solo explorar la viabilidad técnica de tal enfoque, sino también contribuir al conocimiento científico sobre cómo las interacciones a nivel nano pueden ser aprovechadas para diseñar materiales con propiedades a la medida.

Así mismo, en un mundo donde la demanda por dispositivos más eficientes, duraderos y multifuncionales continúa creciendo, entender y optimizar las propiedades de las membranas electrohiladas que pueden tener implicaciones significativas. Desde la mejora de dispositivos electrónicos y sensores hasta el desarrollo de sistemas de filtración avanzados y aplicaciones biomédicas, los hallazgos de esta investigación podrían abrir nuevas vías para la innovación tecnológica. Por tanto, esta tesis no solo se alinea con las tendencias actuales en investigación y desarrollo tecnológico, sino que también se posiciona para hacer una contribución valiosa a múltiples campos, demostrando que la ciencia de materiales y la nanotecnología pueden ser un pilar fundamental para resolver problemas prácticos, así como contribuir al avance en la capacidad para diseñar y fabricar dispositivos del futuro.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades estructurales y morfológicas de nanocompuestos electrohilados tipo Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO, en dependencia de la concentración del material nanoreforzante (Gr-CNT).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Implementar una metodología de dispersión adecuada y eficaz para la obtención de la solución de Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO con viscosidad efectiva para el proceso de electrohilado.
2. Optimizar los parámetros de electrohilado para las soluciones de Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO, incluyendo el voltaje aplicado, la distancia de la punta al colector y el flujo de salida, para mejorar la eficiencia en la fabricación y recolección de fibras.
3. Caracterizar morfológica y químicamente las fibras mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja (IR) y mediante análisis termogravimétrico (TGA), para obtener un perfil detallado de su composición y estructura.
4. Evaluar las propiedades eléctricas de las fibras electrohiladas, con especial enfoque en la correlación entre estructura y morfología, para determinar la conductividad y resistencia del material.

HIPÓTESIS

La incorporación del reforzante de Gr-CNT en la fabricación de membranas poliméricas electrohiladas de PEDOT:PSS/PEO inducirá una mejora significativa tanto en sus características morfológicas como en sus propiedades funcionales.

La sinergia entre los nanomateriales y la matriz polimérica no solo optimizará la homogeneidad estructural y el área superficial específica de las membranas, sino que también realzará sus capacidades eléctricas y resistencia mecánica. Se espera que tales mejoras sean fundamentales para expandir las aplicaciones potenciales de las membranas en tecnologías avanzadas, incluyendo dispositivos electroquímicos y sensores.

La validación de esta hipótesis implicará un análisis morfológico exhaustivo, con el fin de elucidar el impacto preciso del Gr-CNT en la arquitectura y el comportamiento de las membranas poliméricas electrohiladas, abriendo paso a nuevos paradigmas en la utilización de estos compuestos en el campo de la nanotecnología.

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde la Revolución Industrial, la prosperidad social y económica ha dependido en gran medida del consumo masivo de recursos fósiles. La creciente demanda energética mundial, el agotamiento de los recursos naturales y el cambio climático, han llevado a problemas de escasez y distribución desigual de recursos, así como ha contribuido a un impacto ambiental negativo debido a la acumulación de carbono en el ciclo natural. Para abordar estos problemas, se han propuesto estrategias de mitigación que incluyen el desarrollo de infraestructura para la generación y almacenamiento de energía obtenida de fuentes renovables.

La energía eléctrica se ha convertido en un recurso crucial que es generado a través de la transformación de fuentes renovables, entre las que se encuentran la energía solar, eólica, geotérmica y de biocombustibles. Por lo tanto, el avance en el desarrollo de estas tecnologías demanda sistemas de almacenamiento confiables que permitan aprovechar al máximo estas fuentes de energía renovable.

Se ha puesto un interés particular en la fabricación de supercapacitores, recibiendo mayor atención debido a que se caracterizan por un tiempo de carga menor y mayor estabilidad cíclica en comparación con las baterías, como se puede observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Más allá de la baja densidad de energía, los avances recientes en los supercapacitores en términos de los materiales empleados como electrodos y electrolitos tienen un gran potencial para cerrar la brecha entre las baterías, las celdas de combustible y la tecnología existente de los capacitores electrolíticos.¹

Tabla 1: Comparación de un supercapacitor vs una batería de ion litio¹.

Dispositivo	Tiempo de descarga	Estabilidad cíclica
Supercapacitor	1-10 segundos	>30000
Batería de ion litio	10-60 minutos	>500

Los supercapacitores pueden utilizarse individualmente o en combinación con otros dispositivos de almacenamiento de energía (como las baterías), para mejorar la eficiencia energética y la vida útil, esto en aplicaciones como vehículos híbridos, grúas, trenes y ascensores.¹

Los avances recientes en la tecnología de supercapacitores, se centran en el estudio de los mecanismos de almacenamiento de carga, la implementación y optimización de metodologías para la fabricación de materiales empleados tanto en los electrodos como en los electrolitos (especialmente las estructuras porosas tridimensionales tipo papel/fibra) y sus aplicaciones prácticas en el desarrollo de dispositivos.

Asimismo, debe enfatizarse que el rendimiento de los supercapacitores está influenciado por las propiedades electroquímicas de los materiales empleados en la fabricación de los electrodos, la elección del electrolito y el intervalo de potencial de los electrodos. Por lo tanto, se han realizado numerosos esfuerzos de investigación orientados al desarrollo de nuevos materiales para la fabricación de electrodos avanzados con diseños estructurales adecuados que faciliten el transporte efectivo de electrones y la difusión iónica.

El mecanismo de almacenamiento de energía de los supercapacitores puede explicarse mediante tres tipos de comportamientos capacitivos:¹ (1) Capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), que emplean la acumulación de carga eléctrica en la interfaz del electrodo, (2) Pseudocapacitores (PC), a través de procesos redox superficiales rápidos y reversibles, (3) Capacitores híbridos, emplean ambos mecanismos.¹

Uno de los componentes clave de los supercapacitores híbridos son los electrodos, los cuales desempeñan un papel crucial al determinar las capacidades de almacenamiento de energía y suministro de potencia del dispositivo. En estudios recientes, polímeros conductores como el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT:PSS) y el óxido de polietileno (PEO) han cobrado gran protagonismo como posibles materiales para la fabricación de electrodos por sus propiedades únicas y su facilidad de procesamiento.

Dentro de los aspectos a considerar en el desarrollo de supercapacitores es el efecto del control sobre la morfología del material de electrodo, por lo que la selección de la

técnica y la optimización de los parámetros de fabricación debe permitir incrementar su área superficial además de reducir el costo de producción. En este contexto el electrohilado es una técnica de síntesis que posibilita la obtención de filamentos poliméricos que permite modular su morfología y dimensionalidad, lo que como consecuencia permite incrementar su superficie activa, además de ser una metodología de fácil uso y bajo costo.

Por lo tanto, se sugiere que la implementación de la técnica de electrohilado empleando como fuente de material precursor la combinación de los polímeros PEDOT:PSS y PEO ofrece una oportunidad única para desarrollar supercapacitores híbridos con mayores capacidades de almacenamiento de energía. Los materiales empleados en la fabricación de electrodos pueden proporcionar una alta capacitancia específica, una mayor estabilidad cíclica y un excelente rendimiento de velocidad. Además, el proceso de electrohilado permite incorporar materiales funcionales a la matriz polimérica, como son nanotubos de carbono o bien el reforzante nanohíbrido propuesto en el presente trabajo que está formado por una mezcla de nanoplaquetas de grafito (Gr) y nanotubos de carbono (CNT). La aplicabilidad de la investigación se enfoca en la modificación, análisis, y estudio de la estructura y morfología de los nanocompuestos procesados mediante la técnica de electrohilado.

1.2 ESTADO DEL ARTE

El PEDOT:PSS es un polímero conductor ampliamente estudiado en aplicaciones como supercapacitores, películas delgadas conductoras y dispositivos almacenadores de energía. El PEDOT:PSS exhibe estabilidad electroquímica, además de buena compatibilidad con diversos solventes (como: dimetilsulfóxido (DMSO), etilenglicol, óxido de polietileno (PEO), entre otros) que permiten mejorar su conductividad eléctrica ($> 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).²

Como se mencionó con anterioridad, el PEO es un polímero utilizado en diversos dispositivos electroquímicos, a pesar de que posee una conductividad iónica en el intervalo de 10^{-7} a $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente,³ debido a que exhibe excelentes propiedades de formación de películas. El PEO tiene una cristalinidad del

70% - 85% a temperatura ambiente, que se utiliza como polímero huésped para el desarrollo de electrolitos ya que es biocompatible, no tóxico y soluble en agua. Además, tiene características especiales como alta seguridad, alta estabilidad electroquímica que hacen del PEO un material polimérico viable para su uso como electrolito polimérico.⁴

A lo largo de los años tanto el PEDOT:PSS como el PEO se han estudiado ampliamente, con el fin de conocer el comportamiento morfológico, estructural y eléctrico que posee cada uno de estos.

A fin de establecer un contexto actual sobre el estado del arte, así como el grado de innovación de la propuesta en torno al reforzante nanohíbrido. Se realizó una búsqueda con palabras claves empleando la plataforma Google Académico, imponiendo un filtro a los resultados considerando resultados desde el 2015 hasta la actualidad, los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de la investigación de literatura a partir del 2015.

Palabras Clave	No. de Documentos
Nanofibers	115,000
Nanoplatelets	31,700
Nanohybrid CNT	17,600
Nanofiber and PEDOT:PSS/PEO	17
Nanohybrid Nanoplatelets	8
Nanohybrid Nanoplatelets CNT	4

De los 17 resultados de la búsqueda de “Nanofibers and PEDOT:PSS/PEO” tres de los resultados correspondían a libros y uno de ellos no estaba disponible, por consiguiente, nos deja con 14 resultados correspondientes a artículos científicos y reseñas. Por su parte, los resultados de la palabra “Nanohybrid Nanoplatelets CNT” los 4 resultados no se relacionan a nanofibras y no contenían alguna información relevante para el trabajo a realizar. Por lo tanto, analizaremos los 14 resultados referentes a “nanofibers and PEDOT:PSS/PEO” para observar propiedades y analizar los resultados que se han tenido previo a este trabajo que se realizará.

1.3 MARCO TEORICO

Es importante conocer los materiales, técnicas y procedimientos que se llevaron a cabo para realizar este trabajo y cumplir con los objetivos planteados. Por tanto, a continuación, se presentan conceptos básicos en ciencias de materiales, así como las técnicas para su fabricación y caracterización.

1.3.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son uno de los descubrimientos más representativos en el campo de la nanotecnología y han sido ampliamente estudiados durante las últimas tres décadas. Estos consisten en una o varias monocapas de átomos de carbono (C) con un arreglo hexagonal que se pliegan para formar un tubo hueco, los átomos de C forman enlaces covalentes (enlaces tipo sp^2).⁵ Es posible obtener diferentes nanoestructuras mediante la manipulación de los parámetros de síntesis (temperatura, tiempo, entre otros), empleo de catalizadores, así como elección de fuentes precursoras de C. Entre los aspectos más destacables de los CNT se encuentra su peso ligero, una alta relación de aspecto (superficie/volumen), excelente resistencia a la tracción, y buenas características de conducción como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de los CNT.^{6,7}

Propiedad	CNT	Grafito
Módulo elástico (TPa)	1 (SWCNT) 0.3 - 1 (MWCNT)	1
Resistencia mecánica (GPa)	50 - 500 (SWCNT) 10 - 60 (MWCNT)	
Resistividad eléctrica ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	5-50	50
Conductividad térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	3000	3000
Estabilidad térmica ($^{\circ}\text{C}$)	>700 (aire) 2800 (vacío)	450 - 650 (aire)
Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	10-20 MWCNT	
Movilidad ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	10^5	10^3

Estas propiedades los hacen útiles para ser empleados como reforzantes en diferentes materiales, como la matriz polimérica propuesta para el desarrollo de este trabajo. Además, los CNT tienen un tipo de hibridación que produce tres enlaces tipo σ desplazados fuera del plano y una deslocalización de enlaces tipo π fuera del tubo. Esta estructura superficial electrónica hace que los CNT sean un material completamente diferente a otros tipos de materiales de carbono, por ejemplo, el grafito, y es responsable de interesantes propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas como se mencionó anteriormente.⁴

Como se observa en la Fig. 1, los CNT de pared simple (SWCNT) se consideran láminas de grafeno que forman estructuras cilíndricas cerradas en ambos extremos, con puntas que contienen anillos pentagonales de átomos de carbono. Los diámetros de los SWCNT oscilan entre 1 y 50 nm, y sus longitudes pueden ser millones de veces mayores que su diámetro.³ Por su parte los CNT de pared doble (DWCNT) se parecen a los SWCNT en su morfología y propiedades, sin embargo, estas son nanoestructuras coaxiales que contienen exactamente dos cilindros concéntricos de grafeno, considerándose como una estructura intermedia entre SWCNT y MWCNT.⁷ Las propiedades de los CNT pueden modularse a través de inducir cambios superficiales, mediante la generación y control de defectos e impurificación, mientras que las propiedades de los tubos internos permanecen sin cambios y preservan sus propiedades intrínsecas.^{5,7} Finalmente, los MWCNT, consisten en múltiples capas laminadas de grafeno y tienen más de un átomo de espesor. Con una distancia interna entre tubos de aproximadamente 0.34 nm.⁴

Debido a las propiedades antes mencionadas de los CNT, estos se han convertido en uno de los más importantes reforzantes usados en el desarrollo de nanocompuestos de polímeros. Cabe mencionar que también existen algunas complicaciones con los CNT, por ejemplo, no pueden ser fácilmente dispersados en disolventes comunes y tienen la tendencia a agregarse en paquetes densos de nanotubos, debido a la atracción intrínseca de van der Waals entre los nanotubos.⁸

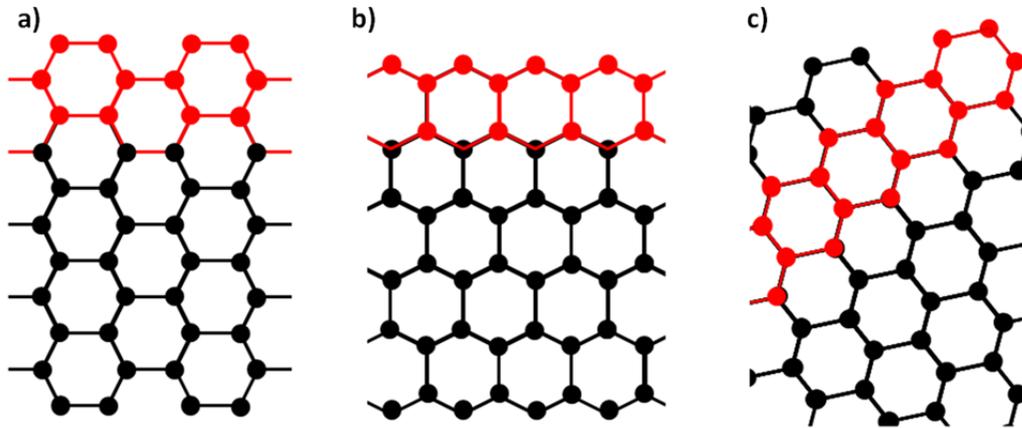


Fig. 1: Esquema ilustrativo simplificado de la vista axial lateral de los tipos de SWCNT a) zig-zag, b) armchair y c) chiral.

Se han realizado varias investigaciones para explotar las propiedades de los CNT a escala nanoscópica. Por ello, las soluciones convencionales dispersan nanocarbonos en diferentes matrices para producir nanocompuestos que muestran las propiedades de materiales nanoscópicos.

Por otro lado, existen otras formas alotrópicas de carbono a escala nanométrica que pueden hacer una sinergia interesante con los CNT, como son las nanoplaquetas de grafito que se mencionan a continuación.

1.3.2 Nanoplaquetas de grafito (Gr)

Las nanoplaquetas de grafito (Gr), también llamadas nanohojas de grafito, nanoescamas de grafito o simplemente grafito exfoliado o expandido. Son una clase emergente de nanomaterial reforzante de tipo grafitico 2D que consta de capas apiladas de grafeno. Gracias a esto está ganando terreno en aplicaciones como compuestos conductores,⁹⁻¹² electrónicos¹³, baterías, sensores, películas conductoras transparentes, almacenadores de hidrógeno y supercapacitores.^{4,14,15} Las capas de grafito se mantienen apiladas mediante interacciones Van der Waals, lo que permite formar plaquetas con espesores en el intervalo de 0.35-100 nm.¹⁶ Como consecuencia de su elevada relación de aspecto, los Gr se caracterizan por exhibir alta acumulación

de carga superficial. Las dimensiones de espesor y diámetro de las Gr pueden modificarse por una variedad de técnicas, como la oxidación, tratamientos térmicos, irradiación de microondas, y tratamientos de ultrasonido.¹⁷⁻²⁰ Las Gr que pueden obtenerse por exfoliación de láminas de grafito natural, pueden satisfacer el requisito de una alta área superficial específica. Las láminas de grafito natural son difíciles de exfoliarse en Gr a menos que se intercalen con moléculas o iones apropiados, como ácido sulfúrico, o nítrico y metales alcalinos. La mayoría de los intercalantes conocidos, como son el azufre, el flúor y el cloro, son tóxicos y afectan el medio ambiente.

1.3.3 Material reforzante: nanohíbrido de carbono tipo Gr-CNT

El material reforzante empleado para su estudio y elaboración de esta tesis es una combinación de nanoplaquetas de grafito (Gr) con nanotubos de carbono (CNT). Se propone que combinar estos dos materiales e integrarlos a una matriz polimérica permite producir un material compuesto que posee propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas muy notables, como aquellas asociadas a la resistencia mecánica, conductividad eléctrica, resistencia a la oxidación, propiedades magnéticas, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión, baja densidad, propiedades ópticas. Además, se puede destacar su fácil producción, mediante la implementación de una metodología de un solo paso para la integración de estos dos materiales.²¹ Normalmente, cada material se sintetiza por separado, sin embargo, en este trabajo, se mezclaron nanoplaquetas de grafito con nanotubos de carbono en EtOH usando ultrasonido. Las colisiones entre los dos materiales de carbono, uno bidimensional (Gr) y el otro unidimensional (CNT), junto con las fuerzas de tensión y cizallamiento en el líquido durante la irradiación ultrasónica, ayudan a exfoliar el grafito.^{21,22} Para una mayor comprensión del método de obtención se puede consultar el trabajo de Ramos-Galicia et al.²¹ donde se explica detalladamente su implementación. A partir de ahora nos referiremos a este material como reforzante.

1.3.4 Poli (3,4-etilen dioxitiofeno): poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS:PSS)

El PEDOT:PSS es un polímero conductor resultante de la combinación del PEDOT con un polielectrólito soluble en agua (PSS), su estructura se muestra en la Fig. 2, se caracteriza por su buena propiedad de formación de película, alta conductividad (10 S · cm⁻¹), alta transmisibilidad de luz visible y excelente estabilidad.²³ Es ampliamente

estudiado por ser un candidato ideal para su implementación como material en la fabricación de supercapacitores de alto desempeño, el cual exhibe buena compatibilidad con diversos medios dispersantes (como son el polietilenglicol (PEG), el dimetilsulfóxido (DMSO), el etilenglicol, el óxido de polietileno (PEO) a fin de mejorar su conductividad.²

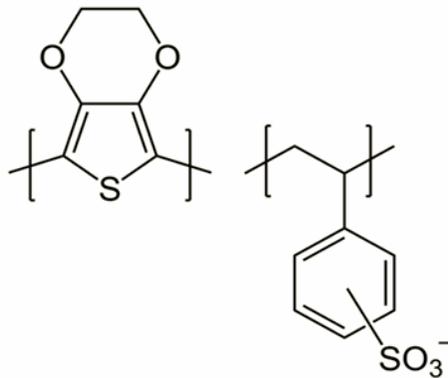


Fig. 2: Estructura del PEDOT:PSS.

La forma de mejorar la solubilidad del PEDOT es uniéndose a las cadenas de PSS mediante una interacción electrostática, lo cual posibilita que el PEDOT:PSS sea soluble en agua destilada (dH₂O), pero induce un cambio en su conductividad eléctrica, exhibiendo magnitudes entre 1-10 S·cm⁻¹ al ser depositado como película sobre sustratos.^{24,25} Sin embargo, una conductividad eléctrica de esta magnitud no se considera adecuada para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos, donde el transporte de portadores de carga es la principal razón para su implementación. Por lo tanto, se requiere la adición de diferentes materiales para mejorar sus propiedades eléctricas, como la incorporación de CNT en los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) disponibles en el mercado,²⁶ la adición de moléculas dopantes o de dopantes en los transistores orgánicos,²⁷ la adición de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NCNT) en las memorias resistivas, y la adición de grafeno en los sistemas de captación de energía.²⁸

El contra anión PSS es un ionómero cuya unidad de repetición es el estireno sulfonado, que estabiliza el PEDOT volviéndolo procesable como película, de manera que puede ser integrado en diversos dispositivos y aplicaciones.²⁹ Adicionalmente debido a la

solubilidad del PEDOT:PSS se propone hacer una mezcla con óxido de polietileno (PEO).

1.3.5 Óxido de Polietileno (PEO)

El PEO, cuya fórmula química es $(C_2H_4O)_x$, su estructura se muestra en la Fig.3, es uno de los polímeros comúnmente utilizados e investigados gracias a la excelente estabilidad térmica y mecánica que posee. El PEO es un polímero no tóxico, biocompatible y soluble en dH_2O , que es usado en varias aplicaciones como componente conductor. Adicionalmente tiene características especiales como, una alta densidad energética y alta estabilidad electroquímica lo que hace del PEO un material viable para su uso como electrolito polimérico.⁴

Se ha reportado la conductividad iónica del PEO a temperatura ambiente, con una magnitud $\sim 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$. Debido a su capacidad de cristalizar a bajas temperaturas, el PEO tiene una baja conductividad iónica a temperatura ambiente, en comparación con otros polímeros así como disuelto en H_2O .⁴ Sin embargo, cuando el PEO se funde, la irregularidad de la fase cristalina da lugar a un líquido con una viscosidad característica excepcional, lo que aumenta la flexibilidad de la matriz y disminuye su resistencia mecánica.⁴ Por otro lado, el PEO, es un polímero utilizado en diversos dispositivos electroquímicos, ya que posee una elevada conductividad iónica y excelentes propiedades de formación de películas. Estas características hacen del PEO un candidato idóneo para su aplicación como electrolito de estado sólido, además su estabilidad permite mejorar la seguridad en la operación de los supercapacitores.³⁰ Al incorporar PEO al material del electrodo, los supercapacitores híbridos pueden incrementar su capacidad de transporte de iones, así como mejorar su rendimiento electroquímico.⁴

Debido a la facilidad de procesamiento de ambos polímeros se pueden implementar diversas técnicas a fin de desarrollar diversas aplicaciones, por lo que en este trabajo nos centraremos especialmente en el uso del electrohilado.

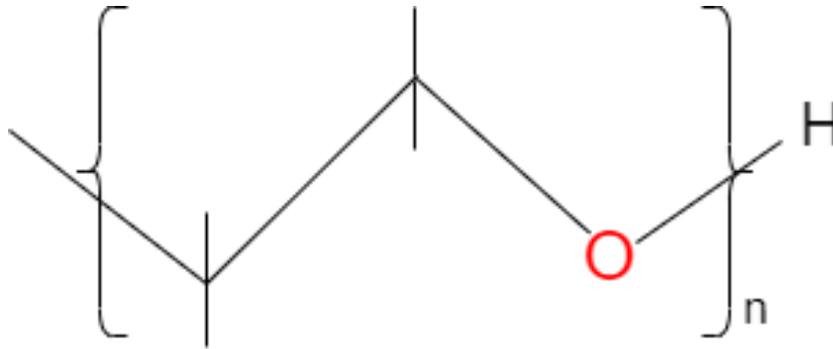


Fig. 3: Estructura del PEO.

1.3.6 Electrohilado.

El electrohilado es una técnica sencilla y versátil para producir nanomateriales con arquitecturas diseñadas y control de sus dimensiones, en relación a la superficie, porosidad, direccionalidad y composición de las membranas electrohiladas las vuelve atractivas para su aplicación en la fabricación de supercapacitores.³¹ Esta técnica consiste en la aplicación de una diferencia de potencial a una solución o masa fundida de polímero, lo que da lugar a la formación de fibras ultrafinas con diámetros que pueden oscilar desde algunos nanómetros hasta los micrómetros.³²

A continuación, se realiza una descripción general del montaje experimental así como los parámetros de control y proceso de electrohilado.³³ Para su montaje es necesario disponer de los siguientes componentes fundamentales: una bomba inyectora, una jeringa con una solución polimérica, una fuente de alto voltaje y un colector.

La configuración del sistema es tal que la conexión a la fuente de voltaje permite que la aguja de la jeringa se desempeñe como cátodo en tanto que el colector lo hace como ánodo. Entre el colector y la aguja se establece una distancia de separación, la cual es uno de los parámetros principales a modular para la obtención de nanofibras adecuadamente, algunos de los otros parámetros de fabricación son aquellos inherentes al precursor polimérico, el voltaje aplicado, la velocidad de la bomba, entre otros.³³ Los elementos son colocados como se muestra en la Fig. 4.

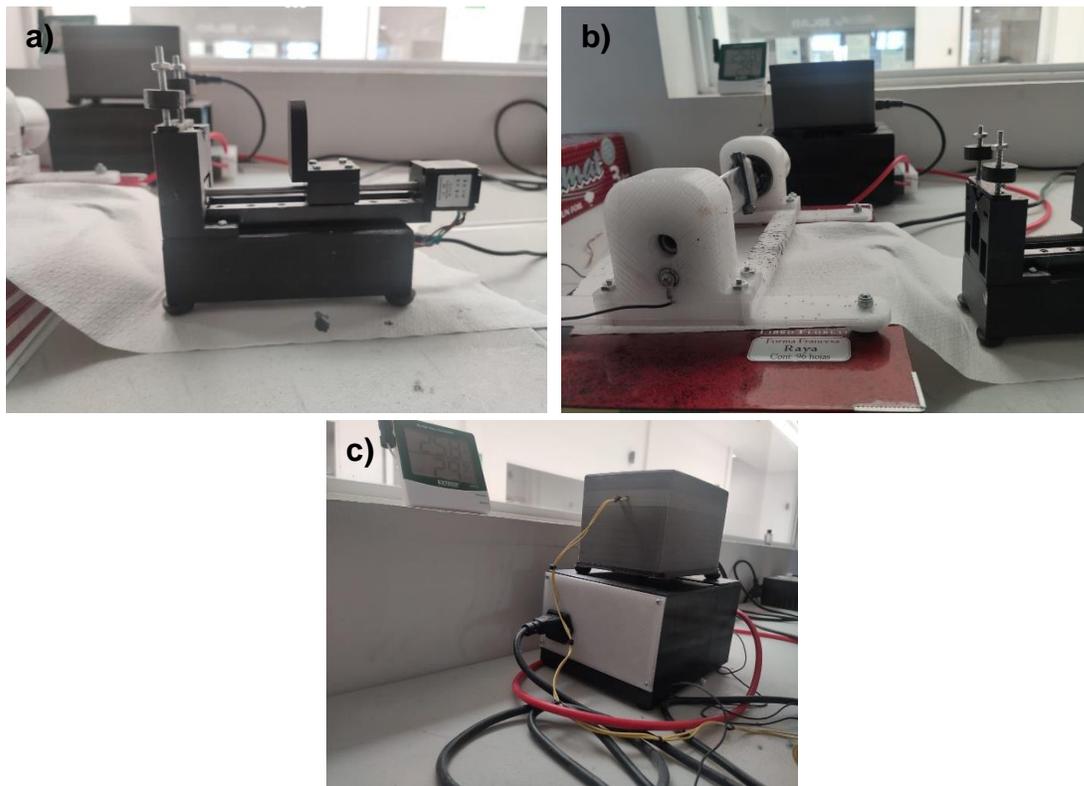


Fig. 4: a) Bomba inyectora b) Colector c) Fuente de voltaje. Representación de un sistema de electrohilado (Tipo Horizontal)

A esta configuración del montaje experimental se le conoce como de tipo horizontal, esto ya que tanto la jeringa como el colector se encuentran en esta disposición. Esta configuración permite obtener diámetros promedio de 50 a 150 nm de las fibras y así como un grado de uniformidad, con respecto al que se obtiene con aquellos obtenidos mediante configuraciones del tipo vertical o converso.

El principio de funcionamiento del electrohilado consiste en inducir una diferencia de potencial entre los electrodos, empleando una fuente de alto voltaje (kV), lo que tendrá efecto sobre la solución polimérica empleada como precursor y que provoca la salida de una gota en la punta de la aguja. Esto ocasionará la expulsión de la solución polimérica, en condiciones de parámetros óptimos de fabricación y alcanzando el voltaje crítico, se logra vencer la tensión superficial de la solución induciendo la formación del cono de Taylor, región en la que se comienza a alargar la solución expulsada.

Posterior a la formación del cono de Taylor se crea un hilo, el cual se conoce como jet, y que consta de dos etapas: una estable y una inestable. La etapa estable es aquella que se forma seguida al cono de Taylor, y se relaciona con un incremento en el proceso de estiramiento del precursor. En cuanto a la etapa inestable, conocida como zona de latigazo, es aquella en la que la solución se comienza a evaporar, lo que provoca una reducción en el diámetro de los hilos que se depositarán en el colector. Al final, después de la zona inestable los hilos fabricados comienzan a caer de manera “desordenada” y son captados por el colector posibilitando la formación de andamios de nanofibras.

Por otro lado, como se mencionó, la técnica tiene diversos parámetros a tomar en cuenta ya que estos pueden afectar la morfología de las membranas e incluso tener defectos dentro de su estructura. Se consideran las propiedades de la solución y los parámetros del electrohilado. A continuación, se detallan las mismas.

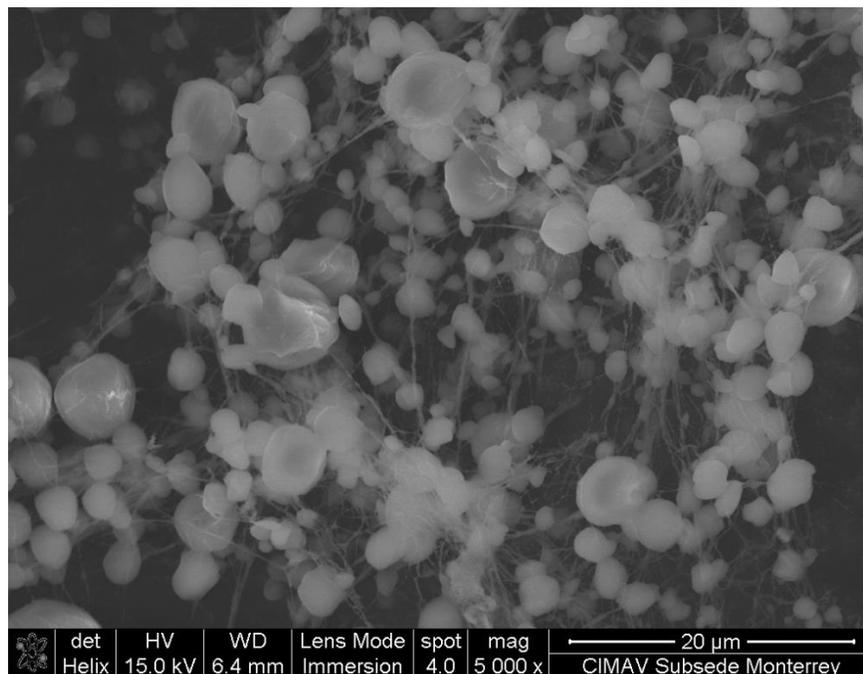
1.3.6.1 Propiedades de la solución

Las propiedades de la solución juegan un papel importante en el proceso de electrohilado y por ende en el resultado de la morfología de las fibras.

Las propiedades eléctricas, la tensión superficial y la viscosidad son determinantes en la adecuada formación de fibra. La velocidad de evaporación es dependiente de la viscosidad y tendrá influencia sobre el estiramiento de la solución. De igual manera, la solubilidad del polímero en el solvente determina la viscosidad de la solución así como su compatibilidad para la mezcla con otros tipos de polímeros.

En cuanto a la solubilidad polimérica, es común utilizar diferentes solventes a fin de regular el nivel de electrohilabilidad, por lo que se considera fundamental la selección de un solvente apropiado que pueda disolver el polímero y al mismo tiempo es electrohilable. La solubilidad de los polímeros en un solvente particular puede afectar la morfología de las fibras resultantes.^{32,33} Cabe mencionar que de igual manera la solubilidad del polímero está relacionada con la estructura del polímero. Generalmente, los polímeros con un alto peso molecular son menos solubles y les toma más tiempo disolverse en comparación con un polímero de menor peso molecular, utilizando el mismo solvente.³⁴

En cuanto a la viscosidad de la solución ésta también juega un papel importante en el resultado de la morfología de las fibras resultantes del electrohilado, usualmente, la viscosidad de la solución está vinculada al nivel de entrelazamiento de las cadenas moleculares del polímero en la solución. Cuando la viscosidad de la solución es demasiado baja, existe la posibilidad de que se produzcan perlas, esferas o bien partículas de polímero en lugar de formar fibras.³⁴ En situaciones de baja viscosidad, en donde generalmente hay menos enlaces entre cadenas de polímero, es más probable obtener fibras con perlas en lugar de fibras uniformes como se observa en la Fig. 5.



*Fig. 5: Electrohilado con una solución compuesta por un solvente de EtOH/dH₂O (1:1) con PEO (20%).
Observación de las fibras con perlas.*

La volatilidad o bien la rapidez de evaporación de la solución tiene importancia en el electrohilado, debido a que el solvente se evapora a medida que la solución se desplaza al colector. Cuando la mayoría de solvente se ha evaporado al llegar al colector, se generan fibras. Sin embargo, si la velocidad de evaporación del solvente es más lenta, al llegar al colector, es probable que no se formen fibras y en su lugar se deposite una fina película de solución polimérica sobre el colector. La tasa de evaporación del solvente depende de algunos factores como lo son: presión de vapor,

calor específico, tensión superficial del líquido, entalpía y calor de evaporización del solvente.³⁴

Generalmente, la conductividad eléctrica del solvente es muy baja, debido a que contiene pocos iones libres. Sin embargo, la presencia de ácidos, bases, sales y disolventes de dióxido de carbono pueden incrementar la conductividad del solvente. Por su parte la electrostática es otro de los parámetros fundamentales ya que, sin la existencia de un diferencial de potencial entre la solución y el colector, el electrohilado no sería posible de realizar.³⁴ Con frecuencia los campos eléctricos externos son aplicados a la solución polimérica para el arrastre de cargas, el campo eléctrico que rodea el jet del electrohilado induce la disipación de las cargas y tendrá impacto en el proceso de electrohilado de las fibras depositadas en el colector. Estas son algunas propiedades fundamentales que abarca la solución utilizada para el electrohilado, con base a estas propiedades se menciona que el proceso de electrohilado involucra el entendimiento de la electrostática, la reología de fluidos, las propiedades del polímero como la rapidez de evaporación del solvente, la tensión superficial y la conductividad de la solución, estas propiedades son dependientes entre sí e influyen a otras durante el proceso de electrohilado.^{34,35} A continuación, nos centraremos en las condiciones a tomar en cuenta durante el electrohilado.

1.3.6.2 Condiciones del proceso de electrohilado.

En este trabajo nos centramos en el estudio morfológico de las membranas electrohiladas. Cabe mencionar que hay varios parámetros que pueden influir en la morfología de las fibras electrohiladas resultantes, desde fibras agrietadas a fibras con poros en su superficie. Los parámetros que afectan el electrohilado y las fibras pueden ser ampliamente clasificados en los parámetros de la solución polimérica, las condiciones de procesamiento, los cuales incluyen aplicación del voltaje, temperatura y efectos del colector, así como efectos del medio ambiente.³⁴

Como se mencionó anteriormente se conoce que uno de los factores que afectan la viscosidad de la solución es el peso molecular del polímero. Se considera que la viscosidad de un polímero de alto peso molecular disuelto en un solvente puede ser más alta en comparación con la solución del mismo polímero, pero de un bajo peso

molecular. Por otro lado, otra forma de aumentar la viscosidad de la solución es incrementando la concentración del polímero. Similar al incremento del peso molecular, el incremento en la concentración puede resultar beneficioso para el entrelazamiento de las cadenas poliméricas dentro de la solución el cual es necesario para mantener la continuidad del hilo durante el electrohilado.³⁴

Por su parte, la tensión superficial es un parámetro que de igual manera influye a la hora de hacer el electrohilado, esto debido a que para que se comience con el electrohilado la carga de la solución debe vencer a la tensión superficial, sin embargo, cuando el jet se desplaza hasta el colector, la tensión superficial puede favorecer la formación de perlas a lo largo del jet. Otro de los efectos de la tensión se da cuando hay una concentración alta de moléculas libres de disolvente, esto debido a que las moléculas se agregan y comienzan a adoptar formas esféricas o bien en forma de perlas debido a que posee una mayor tensión superficial,³⁴ como se ve en la Fig. 5.

La conductividad de la solución es factor importante debido a que el electrohilado involucra un estiramiento de la solución causado por la repulsión de las cargas en su superficie. Si la conductividad eléctrica de la solución se incrementa, una mayor cantidad de cargas pueden ser acarreadas por el estiramiento de la solución del electrohilado. Como se mencionó anteriormente el aumento de la conductividad eléctrica de la solución se puede dar mediante la adición de iones, el incremento de la concentración de iones en la solución polimérica permite disminuir el voltaje aplicado necesario para inducir el proceso de electrohilado.²² De igual manera ocurre otro efecto al aumentar las cargas y es que se genera una mayor inestabilidad de flexión lo que produce una mayor área de depósito de las fibras.³⁷ En la Tabla 4, se muestra la conductividad de algunos solventes mayormente utilizados en el electrohilado.

Tabla 4: Conductividad de algunos solventes utilizados en electrohilado.

Solvente	Conductividad (mS/m)
Dimetilformamida	1.090
Jarusuwannapoom et. al. (2005) ³⁸	
dH ₂ O	0.447
EtOH	0.0624
EtOH/ dH ₂ O (40/60)	0.150
Theron et. al. (2004) ³⁹	

Por su parte, los efectos dieléctricos de los solventes también juegan un papel importante en el electrohilado, generalmente, una solución con una mayor constante dieléctrica reduce la formación de perlas y el tamaño de diámetro de las fibras resultantes electrohiladas.³² El N,N-Dimetilformamida (DMF) puede ser agregado a la solución del PEDOT:PSS para modificar su comportamiento dieléctrico y mejorar la morfología de las fibras.^{27,32} Las constantes dieléctricas de algunos solventes comúnmente empleados en el electrohilado se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Constantes dieléctricas de solventes.

Solvente	Constante. Dieléctrica
DMF	38.4
	Hunger et al. (2010) ⁴⁰
dH ₂ O	88.75
EtOH	24.55
EtOH/dH ₂ O (40/60)	69.47
	Theron et. al. (2004) ³⁹

Además de los parámetros ya mencionados, de igual manera se consideran variables de procesamiento del electrohilado como: el voltaje aplicado, la temperatura de la solución, el tipo de colector, diámetro de la punta de salida y la distancia entre la punta y el colector.³⁷

El voltaje aplicado es un parámetro importante ya que es el que induce la disipación de las cargas necesarias para dar paso al proceso de electrohilado, que sucede cuando las fuerzas electroestáticas en la solución superan la tensión superficial, adicionalmente el proceso puede ser asistido por un campo eléctrico externo. Dependiendo de la velocidad de avance de la solución, el alto voltaje puede hacer que el cono de Taylor sea estable, por su parte como el voltaje suministrado y el campo eléctrico influyen en el estiramiento y en la aceleración del jet, esto tendrá una influencia en la morfología de las fibras resultantes. Un alto voltaje provocará un mayor estiramiento de la solución debido a las fuerzas de Coulomb, lo que como consecuencia reduce el diámetro de las fibras resultante, el mismo efecto es inducido por la aplicación de campo eléctrico más intenso. Esto reduce el diámetro de las fibras resultantes. De igual manera se ha

estudiado que a mayor voltaje se observa una tendencia a la formación de microesferas²⁷, también se observó que esta estructura tipo perla cambia de estar elongada por los extremos a ser completamente esféricas al aumentar el voltaje.³⁰

La velocidad de depósito del electrohilado también tiene un efecto en la morfología de las fibras resultantes, esto está asociado con el voltaje aplicado y la estabilidad del cono de Taylor. Si se aumenta la velocidad de flujo, aumentará el diámetro de la fibra o bien el tamaño de las microesferas. Por otro lado, la temperatura de la solución influye en el proceso de electrohilado. El aumento de temperatura incrementa la tasa de evaporación y reduce la viscosidad de la solución polimérica, como consecuencia se induce un mayor estiramiento de la solución y se fabrican fibras de menor diámetro.³⁴

Como se observó, diferentes factores deben tomarse en cuenta para el proceso de electrohilado, ya que estos influyen sobre la morfología, estructura molecular y sus propiedades de las fibras electrohiladas.

1.4 CARACTERIZACIÓN

Con el propósito de identificar las características fisicoquímicas y estructurales de las fibras, se utilizan técnicas de caracterización como las que se mencionan a continuación.

1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, o por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy), se basa en un principio similar al de la microscopía óptica. Sin embargo, en este caso, en lugar de un haz de luz, se utiliza uno de electrones. Esta técnica es ampliamente utilizada para realizar el estudio morfológico de materiales, permitiendo generar imágenes con una alta resolución y una apariencia tridimensional.⁴¹⁻⁴³

La fuente de electrones usada en el haz del SEM viene de una emisión termoiónica de un filamento de tungsteno,⁴³ el cual interactúa con la superficie de la muestra y genera diversas señales. Los electrones incidentes pueden ser dispersados, estas interacciones pueden ser elástica o inelástica por naturaleza, y la probabilidad de dispersión depende del camino libre medio de los electrones. Estos parámetros son

también dependientes del tamaño de la muestra y de las propiedades de la muestra. Cuando el haz de electrones es enfocado sobre la muestra se genera un microvolumen de interacción del cual se obtiene la información morfológica y topográfica de la muestra. El intervalo de profundidad de penetración es de 1 a 5 μm y es dependiente del voltaje de aceleración del haz incidente, así como de la densidad y composición de la muestra.⁴⁴

Cuando los electrones inciden en la superficie, pueden ocurrir varias interacciones que dan lugar a la emisión de varias señales,⁴⁴ entre las que se encuentran:

- 1) Electrones retrodispersados, que se relacionan con interacciones elásticas y aportan información cualitativa de la composición de la muestra.
- 2) Electrones secundarios, que se asocian a interacciones inelásticas y aportan información morfológica y topográfica de la muestra.
- 3) Rayos X característicos, que se asocian a interacciones inelásticas y aportan información semicuantitativa de la composición de la muestra.

Los electrones secundarios son emitidos desde la superficie de la muestra, son colectados por el detector de electrones secundarios (SEI) y usados para generar las imágenes topográficas de la superficie. Las imágenes de SEM generadas se caracterizan por ser imágenes en blanco y negro, que se asocia con la interpretación del contraste de intensidad de las señales emitidas, lo que nos permite interpretar la morfología y topografía de la superficie examinada. Por otro lado, el detector de electrones retrodispersados (BEI), permite obtener información referente peso atómico de los elementos presentes en la superficie de la muestra.⁴⁴

Para la preparación de la muestra se utiliza una cinta adherente doble cara de carbono, una vez colocada la cinta en el portamuestra se recolecta un poco de muestra mediante contacto con la cinta, para finalmente realizar su caracterización.

Es tomando en cuenta esta técnica que podemos hacer el estudio morfológico de la muestra colocada, a fin de establecer y optimizar los parámetros en el proceso de

electrohilado en dependencia de los precursores empleados, de manera que se fabriquen fibras.

1.4.2 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) posibilita el estudio de la estructura interna de las moléculas a través de los movimientos intermoleculares inducidos por absorción de radiación. Sin embargo, no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir de sus componentes constituyentes.⁴⁵ Es una herramienta sensible y útil que estudia el cambio de momentos dipolares en los grupos químicos causados por interacciones químicas y físicas, que proporciona información de la cristalinidad en términos de las señales detectadas, esto con base a los cambios de posición, anchura e intensidad de los picos en el espectro de IR.⁴⁵

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales.⁴¹ Entre las características de esta espectroscopia se encuentra que: una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo, estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia o compuestos, estos muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.⁴¹ También que a partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares solo que para esto es necesario un modelo en el cual basar los cálculos. Se conoce que las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras de varias componentes. Además de que es posible obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que convierte a esta espectroscopia como una herramienta de análisis no destructiva.⁴¹ Y en cuanto el tiempo de obtención y almacenaje de un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

1.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico comprende una serie de técnicas en las cuales se miden propiedades de carácter químico o físico de un material, el cual es sometido a un programa de temperatura controlado.⁴¹ Actualmente se cuenta con diversas técnicas de análisis térmico, esto en función de las propiedades medidas y los programas de temperatura, siendo el análisis termogravimétrico uno de los comúnmente empleados en la caracterización de materiales.

En el análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de una muestra, que es colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. En el primer caso se trataría de un experimento dinámico, en el cual la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada.⁴¹ El segundo se trataría de un experimento isotérmico, durante el cual la temperatura de la muestra se mantiene constante. La representación de la masa, o del porcentaje de masa, en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

A la hora de realizar un análisis térmico se debe tener en cuenta que los resultados obtenidos dependerán de las condiciones en las que se ha realizado el experimento. Los resultados no son característicos de cada muestra. Es por ello que para poder asegurar la reproducibilidad de los resultados es necesario controlar todos los parámetros de la prueba.

Con el fin de obtener información acerca del material se procedió a realizar un análisis termogravimétrico. Estos análisis permiten realizar estudios de la estabilidad térmica del material, conocer la temperatura a la que se van desorbiendo los distintos grupos funcionales.

1.4.4 Análisis de propiedades eléctricas

La conductividad de las fibras se determina mediante mediciones de corriente-voltaje utilizando una fuente como lo es la Keithley 2430. Para garantizar la precisión de los valores obtenidos, se emplea un montaje de medición de dos puntas con cuatro cables, lo que permite eliminar errores asociados a la resistencia de los cables y del instrumento. En este método, se utilizan puntas de oro con forma esférica y un resorte que asegura una presión uniforme sobre la muestra. La medición se realiza colocando las fibras sobre papel aluminio y situando las puntas a una distancia de 0.5 cm entre sí, asegurando que solo hagan contacto con la superficie de las fibras para evitar interferencias del papel aluminio en la lectura de la resistencia.

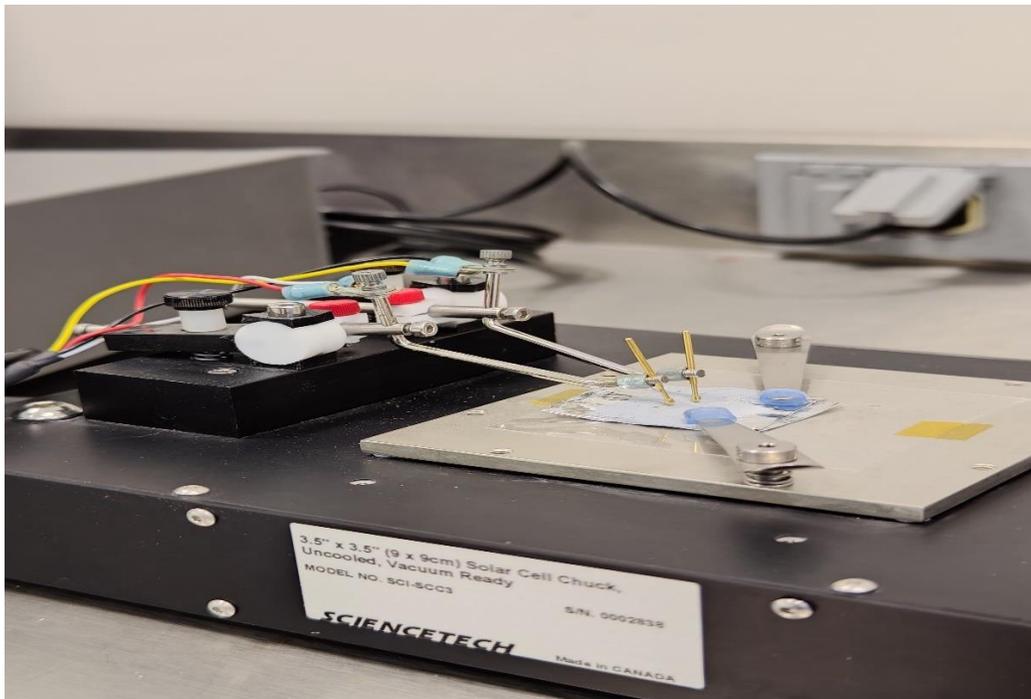


Fig. 6: Esquema de la disposición para la prueba de conductividad.

CAPÍTULO II

Metodología

2.1 METODOLOGÍA

Para este trabajo se utilizó PEO (Alfa Aesar, M.W. 100,000 g/mol), PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich, dispersión acuosa 1.3 wt%), DMF (Alfa Aesar, pureza 99.8%), EtOH (EtOH, Hycel M.W. 46.07 g/mol), agua destilada (dH₂O), reforzante (Gr-CNT). (El reforzante que se utilizó fue sintetizado por el grupo de investigación de la Dra. Liliana Licea Jiménez.²¹)

Las etapas de desarrollo experimental para la elaboración del presente trabajo, son:

- 1) Preparación de soluciones poliméricas.
- 2) Incorporación del reforzante a la solución polimérica.
- 3) Fabricación de membranas electrohiladas.
- 4) Caracterización morfológica y estructural.
- 5) Caracterización química.

Para llevar a cabo estos procedimientos y caracterización se utilizaron los siguientes equipos:

- 1) Baño ultrasónico (Modelo Symphony 97043-944)
- 2) Agitación magnética (Modelo IKA C-MAG HS7)
- 3) Punta ultrasónica (Modelo hielscher ultrasound technology UP400St)
- 4) Punta ultrasónica (Modelo Branson digital sonifier 450)
- 5) Electrospinning (Equipo ensamblado)
- 6) Microscopio óptico (Meiji Techno)
- 7) Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI)
- 8) Microscopio electrónico de barrido (SEM Marca JEOL 6010 Plus)
- 9) Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR Espectrómetro Nicolet iS50)
- 10) Análisis termogravimétrico (TGA con DSC simultáneo SDT Q 600 TA Instruments)

En la Fig. 7 se muestran las tres rutas que se llevaron a cabo para preparar las 3 soluciones con las que se trabajó.

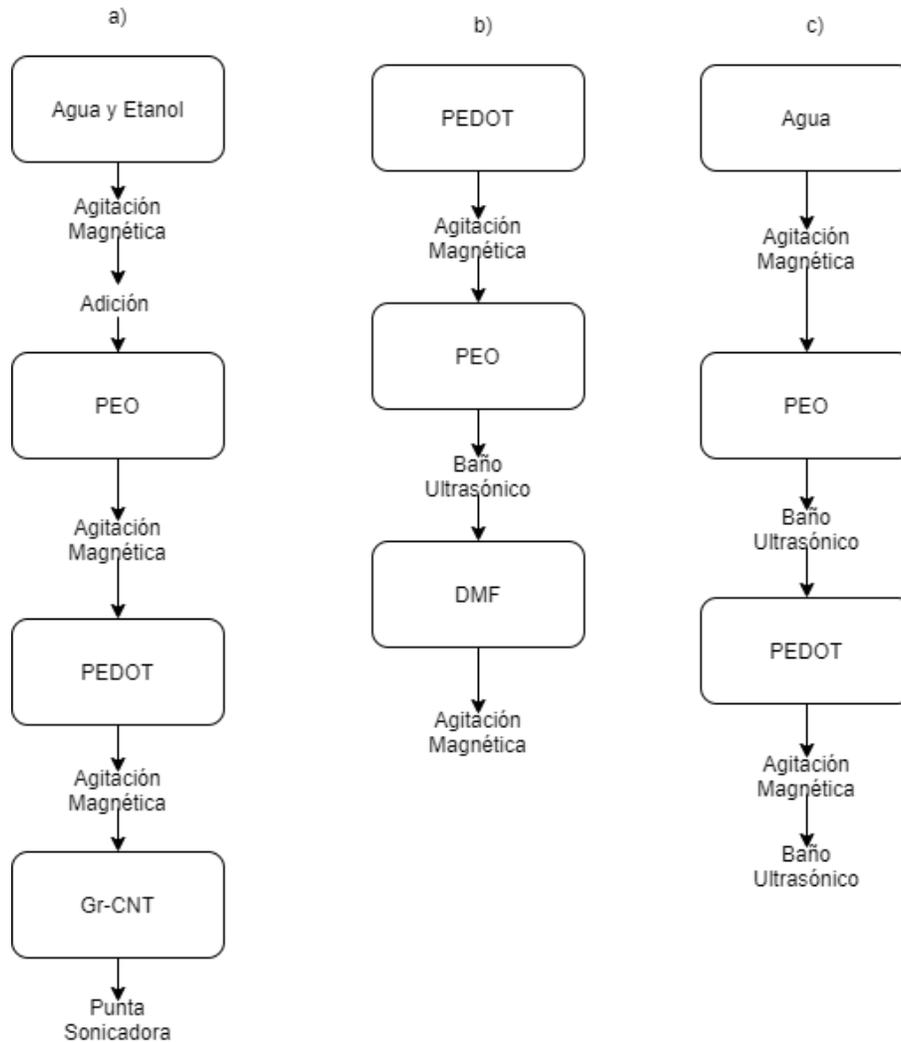


Fig. 7: Rutas de obtención de soluciones. a) Solución de Gr-CNT/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH₂O. b) Solución de PEDOT:PSS/PEO/DMF. c) PEO/PEDOT:PSS/dH₂O

Las soluciones a) corresponde a una solución acuosa ternaria, en donde se disuelven dos polímeros y el material reforzante. b) corresponde a una solución no acuosa, binaria, se realizó con el fin de observar el comportamiento de los polímeros disueltos en DMF y comparar las propiedades con la solución c) correspondiente a una solución acuosa, binaria, de PEO y PEDOT:PSS disueltos en dH₂O. En el capítulo siguiente se explican más a detalle.

2.1.1 MÉTODO DE DISPERSIÓN DE PEO/PEDOT:PSS Y Gr-CNT

Para la dispersión tanto de los polímeros como del material reforzante de Gr-CNT se utilizaron tres metodologías las cuales fueron: baño ultrasónico, agitación magnética y una punta ultrasónica (Más adelante se profundiza a detalle la metodología de preparación de las soluciones de la Fig. 7), los tiempos utilizados y la técnica utilizada se muestran en la Tabla 6.

Cabe mencionar que para las soluciones utilizamos distintas concentraciones de PEO a fin de encontrar la más adecuada para la fabricación de fibras. Las concentraciones que se utilizaron fueron de 15%, 18% y 20% respecto a la solución total. Como se muestra en el **Anexo 1**, la caracterización mediante SEM establece que la solución más adecuada es aquella con una concentración de PEO 18%.

Cada solución se sometió a procedimientos de dispersión similares para alcanzar la homogeneidad deseada. Sin embargo, en algunas soluciones se varió el tiempo de dispersión para lograr una mejor mezcla entre los polímeros y los solventes. Esto permitió modificar la viscosidad y la tensión superficial de la solución, con el fin de determinar la metodología más adecuada y el tiempo de dispersión, que posibilite obtener una solución que favorezca el proceso de electrohilado.

Es importante mencionar que la solución base utilizó como precursor PEO(18%)/EtOH/dH₂O y se empleó una metodología de dispersión magnética.

Tabla 6: Tiempos de agitación de las diferentes soluciones en las diferentes técnicas de dispersión.

Solución	Técnica		
	Agitación Magnética	Baño ultrasónico	Punta Ultrasónica
PEDOT:PSS/PEO(15%)	40 min	30 min	-
PEDOT:PSS/PEO(15%)/DMF	40 min + 30 min	30 min	-
PEDOT:PSS/PEO(15%)/dH ₂ O	45 min + 35 min	30 min + 30 min	-
PEDOT:PSS/PEO(18%)/EtOH/dH ₂ O	40 min + 35 min	30 min + 30 min	-
PEO(15%)/DMF/dH ₂ O	45 min	30 min	-
PEO(18%)/DMF/dH ₂ O/EtOH	50 min	30 min	-
PEO(18%)/EtOH/dH ₂ O	105 min	30 min	-
PEO(20%)/dH ₂ O	40 min	30 min	-
Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO(18%)/dH₂O/EtOH	105 min	30 min	30 min

2.1.2 Solución base PEO/EtOH/dH₂O.

La solución base se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se preparó una solución 5 mL de dH₂O y EtOH (1:1 v/v).
- Después se sometió a agitación magnética a 400 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- Posteriormente se incorporaron 604.8 mg de PEO (18%).
- Se sometió a agitación magnética a 400 rpm durante 105 minutos.

Al concluir este proceso, las soluciones poliméricas se observaron mediante el microscopio óptico, a fin de establecer cualitativamente si se había logrado obtener una dispersión homogénea en toda la solución, como se observa en la Fig. 8.



Fig. 8: Dispersión de la solución base PEO/EtOH/dH₂O.

Una vez obtenida la solución base, se procedió a agregar 0.5 mL de PEDOT:PSS para posteriormente dispersar el copolímero mediante agitación ultrasónica por 30 min. Con base a los resultados de ensayos de dispersión (véase Anexo 1), se establece que las condiciones más adecuadas para la preparación de la solución polimérica corresponden con una dispersión asistida por agitación magnética (105 min), posteriormente por baño ultrasónico (30 min) y finalmente por punta sonicadora (30 min).

2.2.3 Preparación de membranas electrohiladas.

Una vez que se han preparado las soluciones PEDOT:PSS/PEO/DMF/EtOH/dH₂O y PEDOT:PSS/ PEO/dH₂O, se adecua el sistema de electrohilado para la formación de las membranas, las cuales se colectaron en papel aluminio. Las condiciones de electrohilado de las soluciones se indican en la Tabla 7 y Tabla 8.

Tabla 7: Parámetros de electrohilado de la solución de PEDOT:PSS/PEO/DMF/EtOH/dH₂O.

Parámetros	C1	C2
Voltaje (kV)	18	20
Temperatura (°C)	20.6	22-24
Humedad (%)	33	35 - 36
Distancia (cm)	8	15
Tiempo (min)	20	60
Flujo (μL/min)	8.83	6.66 – 31.66

Tabla 8: Parámetros de electrohilado de la solución de PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O.

Tabla 8. Parámetros	C1	C2
Voltaje (kV)	12	18
Temperatura (°C)	23 - 24	23
Humedad (%)	38 - 41	35 – 36
Distancia (cm)	15	15
Tiempo (min)	60	30
Flujo (μL/min)	5.83 – 15.83	6.66 – 10

Con estos parámetros obtuvimos diversas membranas con diferentes morfologías. En el siguiente capítulo se discuten los resultados de las mediciones de SEM para dar un análisis más amplio. Se establece que la solución polimérica PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, será la empleada como base para incorporar el reforzante.

2.2.4 Soluciones con reforzante.

Para la fabricación de fibras con incorporación de reforzante Gr-CNT, se empleó 1 mL de solución base PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, a la que se incorporó PEDOT:PSS, en volúmenes de 0.5 mL y 1.0 mL.

Posteriormente a la solución PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O se agrega el reforzante Gr-CNT a diferentes concentraciones (0.001% p/v, 0.0015% p/v, 0.0025% p/v y 0.005% p/v), sometiéndolo a un proceso de 1 ciclo de 30 min en presencia de la punta ultrasónica empleando los siguientes parámetros, amplitud 40% (16 W) y colocando un balde de agua con hielo para mantener un ambiente frío en la solución y evitar la evaporación del solvente. Finalmente se recuperó la solución en una jeringa de 10 mL.

Una vez preparadas las soluciones con el reforzante Gr-CNT, se procedió a someterlas a proceso de electrohilado. Se realizaron dos series de ensayos de electrohilado, empleando cada una de las soluciones con diferente concentración de reforzante, haciendo uso de los parámetros que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Parámetros de electrohilado de las soluciones con el material reforzante Gr-CNT.

Parámetros	P1	P2
Voltaje (kV)	20	20
Temperatura (°C)	22-24	20.8
Humedad (%)	35 - 36	32
Distancia (cm)	15	15
Tiempo (min)	60	60
Flujo (μL/min)	16.66	6.66

Completado el proceso de electrohilado se comparan las membranas recolectadas, de manera que se sugiere que las mejores condiciones para la fabricación de membranas se encuentran asociadas a los parámetros establecidos en P2 de la Tabla 9.

La observación en el microscopio óptico de las muestras electrohiladas como se observa en la Fig. 9a, se caracteriza por la formación de fibras uniformes y semicontinuas.

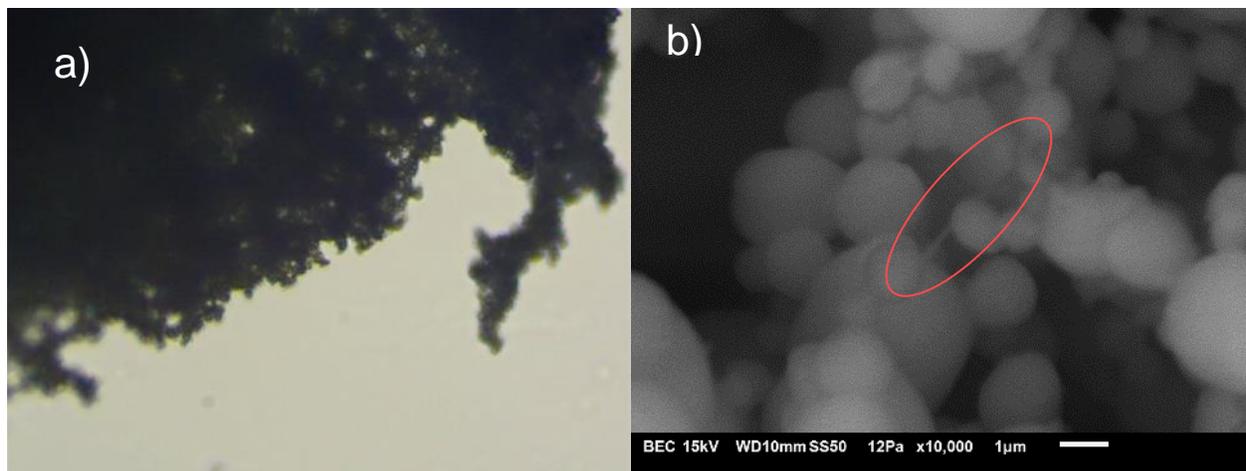


Fig. 9: Solución electrohilada de Gr-CNT/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH₂O. a) Imagen de microscopía óptica. b) Imagen de SEM.

2.2 CARACTERIZACIONES.

Se procedió a caracterizar las membranas electrohiladas, en la mayoría de los casos se utilizó un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido. Se analizaron diferentes electrohilados obteniendo resultados como se observan en el anexo A1. De igual manera se caracterizaron mediante análisis FTIR cinco muestras además de los precursores. Estas cinco muestras se eligieron con base a su aspecto, textura, homogeneidad del depósito y la cantidad de material depositado. Por su parte se realizó el análisis con TGA del óxido de polietileno y del reforzante, se hicieron únicamente de estos dos materiales debido a la cantidad que se requiere para hacer un análisis verídico y fiable ya que el material de las membranas era insuficiente. Por último, se sometieron tres muestras a pruebas de dos puntas, con cuatro cables para estimar la conductividad de las fibras, estas muestras se eligieron por su textura y continuidad sobre el colector del electrohilado, ya que eran los que tenían un aspecto homogéneo a lo largo del colector.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1 RESULTADOS

El estudio se dedicó a analizar las propiedades morfológicas y eléctricas de membranas poliméricas electrohiladas compuestas de PEDOT:PSS/PEO, a las cuales se añadió un reforzante de Gr-CNT. En las siguientes secciones se discuten los resultados obtenidos a través de las mediciones de caracterización realizadas.

3.1.1 Dispersión y Viscosidad de la solución

Resultado de ensayos se estableció que la composición y concentración de la solución polimérica que exhibe una dispersión homogénea adecuada para la fabricación de membranas electrohiladas es PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O. Esto se puede observar en la Fig. 10 en la que se compara la dispersión del material reforzante Gr-CNT y la matriz polimérica, evidenciando que empleando como solvente una mezcla 1:1 de EtOH/dH₂O dispersa mejor el reforzante en comparación con la dispersión en dH₂O.

Por otro lado, también se pudo establecer la metodología de dispersión más adecuada para la solución PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, la cual consiste en la combinación de agitación magnética, baño y punta ultrasónicos.

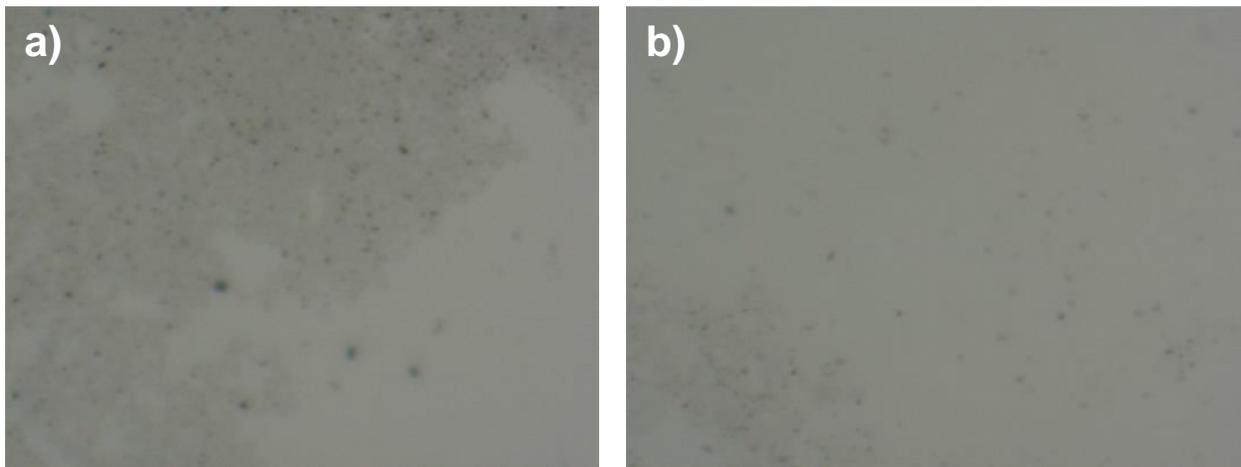


Fig. 10: Imagen de microscopia óptica de dispersión del reforzante en diferentes medios.

La ruta de la metodología implementada es la siguiente:

- Preparar una solución de PEO(18%)/EtOH/dH₂O
- Someter la solución PEO(18%)/EtOH/dH₂O a agitación magnética por 105 min.
- Incorporar PEDOT:PSS a la solución PEO(18%)/EtOH/dH₂O
- Someter la solución de PEDOT:PSS/PEO(18%)/EtOH/dH₂O a baño ultrasónico por 30 min
- Someter la solución de Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO(18%)/EtOH/dH₂O a la punta ultrasónica por 30 min.

3.1.2 Modificación de las soluciones

Durante el proceso existieron limitaciones y retos a superar, uno de ellos fue el de evitar la formación de perlas en las fibras fabricadas, como se ve en la Fig. 11a. Con este objetivo se optó por agregar un disolvente, en este caso DMF, el que ha sido empleado en una mezcla DMF/EtOH para disolver copolímero.⁸ Sin embargo, al analizar la muestra electrohilada a la que se incorporó DMF se observó que se forman fibras cuyo diámetro es considerablemente mayor en comparación con la solución en ausencia de DMF, ya que éstas se encuentran en el orden de las decenas de micrómetros, como se observa en la Fig. 11b.

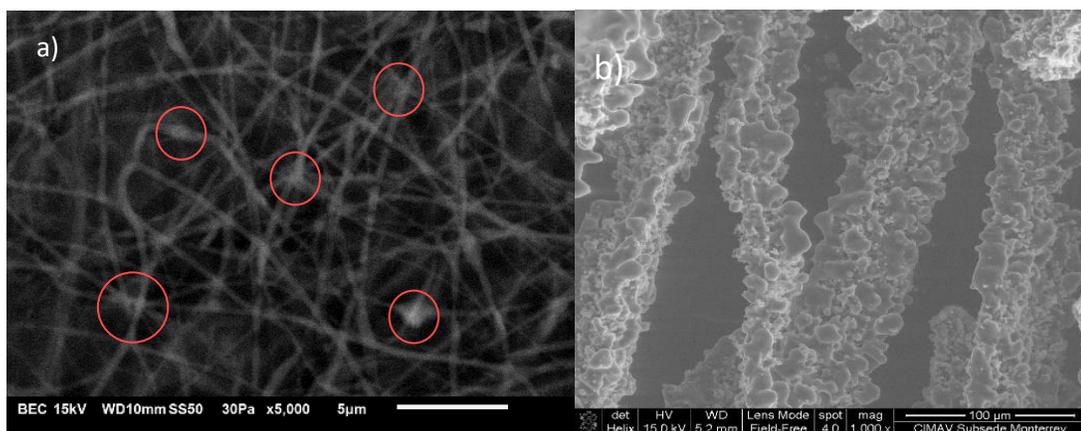


Fig. 11: Solución de PEDOT:PSS/PEO. a) Sin DMF. b) Con DMF

Adicionalmente se puede comentar que se sugiere que el efecto de la incorporación de DMF no induce cambios significativos en la dispersión, este resultado es observable únicamente para las concentraciones empleadas, por ello, se decidió dispersar los precursores en EtOH/dH₂O.

3.1.3 Parámetros de Electrohilado

Una vez identificada la concentración de la solución polimérica así como el método de dispersión del reforzante más adecuado para este trabajo, se procedió a optimizar el procesamiento de las membranas poliméricas. Se realizaron diversas pruebas hasta determinar los parámetros del sistema de electrohilado, observando que se presentaron fibras mejor estructuradas para la solución Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, más uniformes y con un menor grosor, empleando una distancia fija de 15 cm desde la punta hasta el colector, por un tiempo de 1 h de depósito, aplicando una diferencia de potencial de 20 kV a la solución y una velocidad de flujo de salida 16.66 μ L/h.

Parámetros como humedad y temperatura no se controlaron, sin embargo, se trató de mantener lo más constante posible. Recordando que estos parámetros influyen en la morfología, estructura, tamaño y disposición de las fibras.

3.1.4 Caracterización Morfológica

Las membranas fabricadas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, en donde se observó el cambio morfológico y estructural.

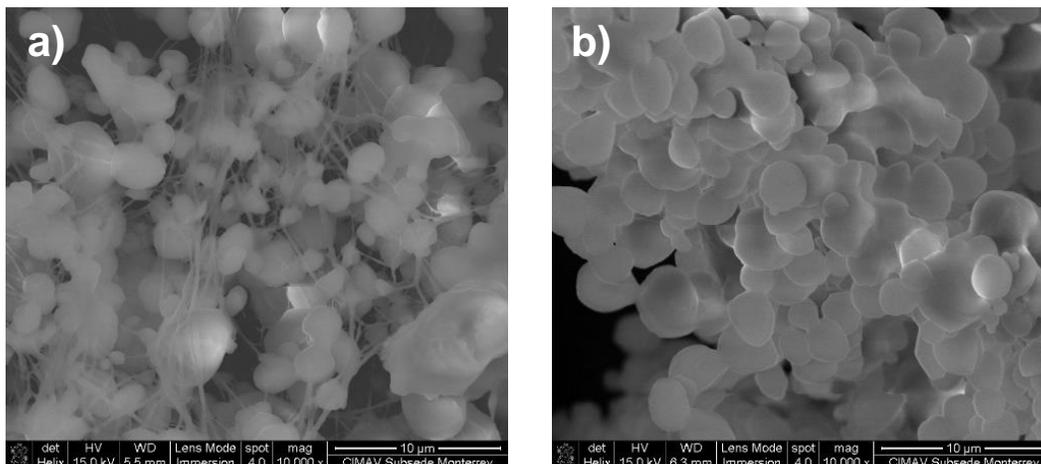


Fig. 12: Membrana de PEO/EtOH/dH₂O. a) sin reforzante. b) con reforzante.

Para las soluciones poliméricas de PEO/EtOH/dH₂O sometidas a proceso de electrohilado se observó la presencia de algunas fibras y una elevada cantidad de perlas. Al incorporar el reforzante a la solución de Gr-CNT/PEO/EtOH/dH₂O, la membrana exhibe una morfología completamente diferente, como se observa en la Fig. 12.

El cambio de la morfología y estructura de la membrana mostrada en la Fig. 12b, se asume que se debe a una mala homogenización de la solución, ya que al agregar el reforzante, la viscosidad de la solución aumenta por lo que los parámetros utilizados deberían ser modificados. Se analizó la adición de un solvente para tener una mayor dispersión por lo que de acuerdo con la literatura se optó por el uso de DMF.^{23,29,48}

La solución de Gr-CNT/DMF/PEO/EtOH/dH₂O, mostró un cierto cambio en la estructura ya que estas fibras tienen una morfología de tipo polvo, por lo que se sugirió que no tendría un comportamiento adecuado para la fabricación de fibras. Al analizar las muestras procesadas mediante mediciones de SEM se observó un cambio inducido por la incorporación de DMF, sin embargo, no se logró la fabricación de fibras. No obstante, se puede considerar que se logró una mejor distribución del reforzante en la solución, así como se observa en la Fig. 13.

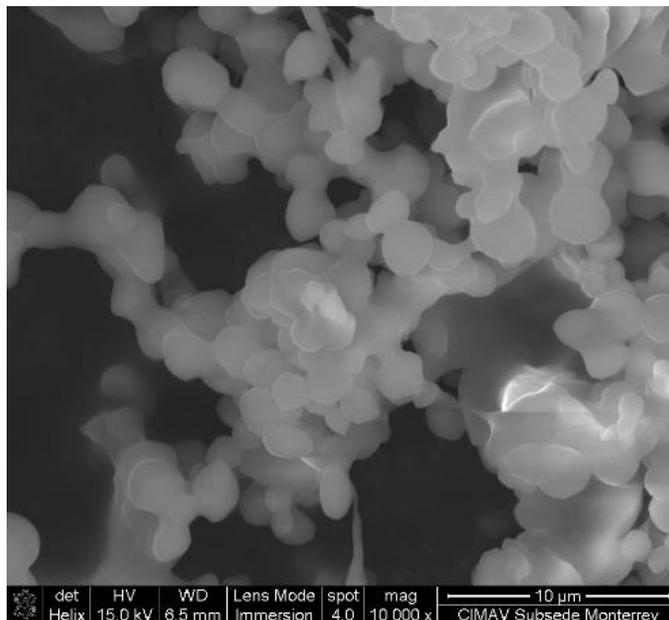


Fig. 13: Imagen de SEM de la membrana electrohilada de la muestra Gr-CNTs/DMF/PEO/EtOH/dH₂O.

Basado en el resultado previo se descartado el empleo de DMF como componente de la solución para la fabricación de membranas, por lo que se procedió a realizar ensayos con la incorporación de PEDOT:PSS. En la Fig. 14 se observa la estructura de las fibras fabricadas empleando soluciones de PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH₂O, en las cuales se incorporaron 0.5 y 1 mL PEDOT:PSS, donde las fibras fabricadas son similares a aquellas en las que se emplea la solución sin incorporación de PEDOT:PSS (véase Fig. 12a). Sin embargo, en la Fig. 14 se observa la formación de perlas de diferentes tamaños, sugiriendo que las fibras están conformadas por el PEO mientras que las perlas son agregados de PEDOT:PSS. Al realizar pruebas con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS se notó que a menor concentración se favorece la formación de fibras y disminuye la presencia de perlas, tal como se ve en la Fig. 14. Por lo que la formación de las perlas se sugiere como dependiente de la concentración de PEDOT:PSS.

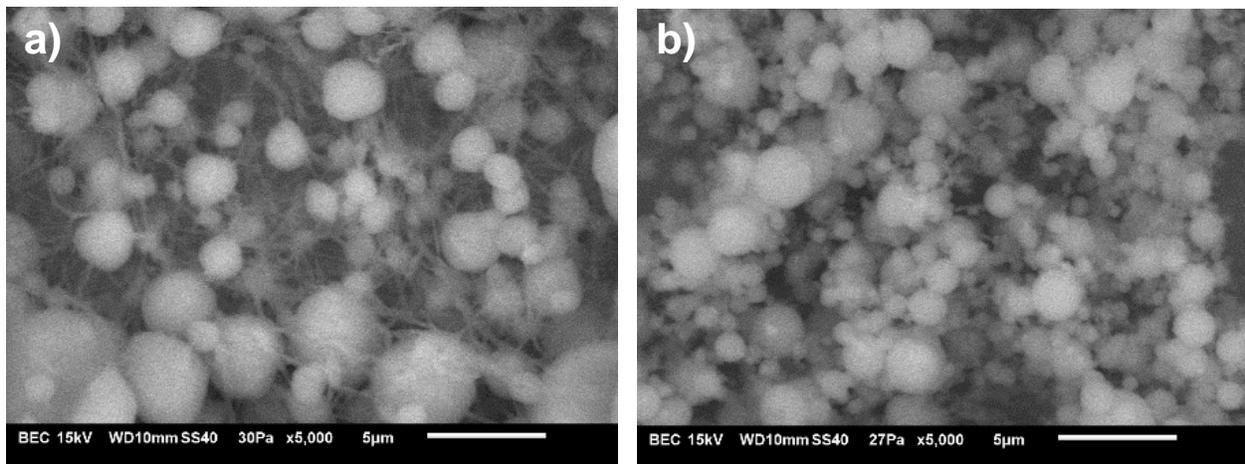
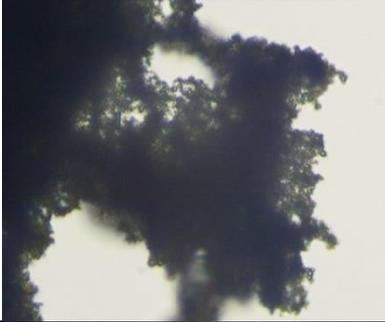
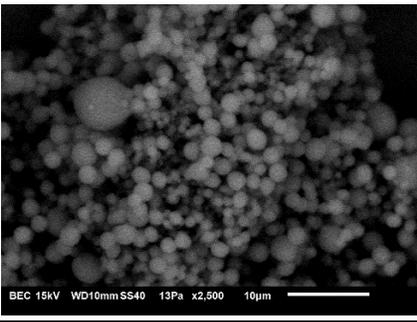
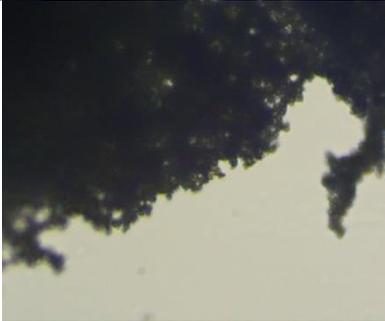
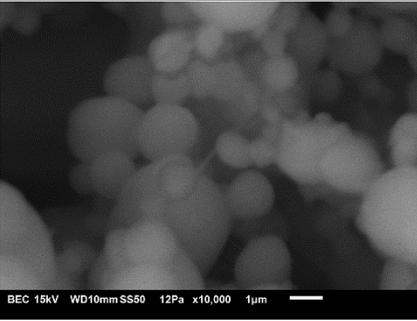
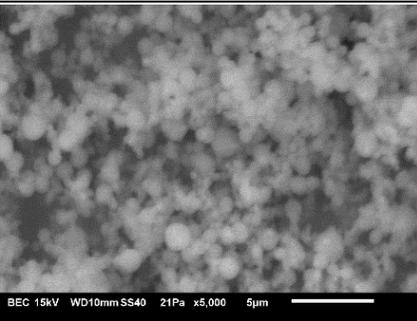
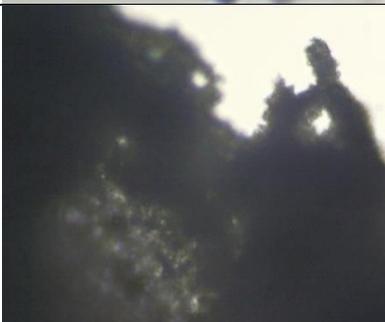
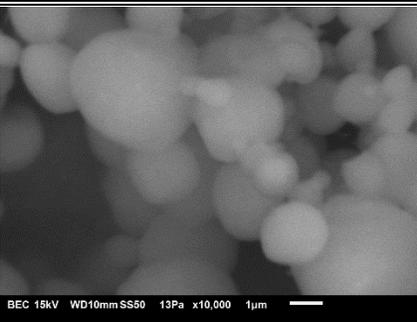


Fig. 14: Imagen de SEM de la solución de PEDOT:PSS/ PEO/EtOH/dH₂O, empleando a) 0.5 mL de PEDOT:PSS. b) 1 mL de PEDOT:PSS.

Posteriormente, una vez observado el comportamiento de estas fibras fabricadas podemos considerar la adición del reforzante, a fin de emplear la solución Gr-CNT/ /PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O. La optimización de la concentración de Gr-CNT se identificó al caracterizar las membranas electrohiladas en las que se incorporó el reforzante a diferentes concentraciones empleando 0.001%, 0.0015%, 0.0025%, 0.005% en peso. El comportamiento de las membranas electrohiladas fue consistente con el reportado en la literatura, donde la incorporación

del reforzante Gr-CNT induce un cambio en la morfología en las fibras, como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10: Muestras electrohiladas de Gr-CNT/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH₂O con diferentes concentraciones de reforzante Gr-CNT.

Concentración de Gr-CNT	Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH ₂ O		
	Imagen de microscopio óptico	Estructura	Imagen de SEM
0.001%		Tipo capa sólida	
0.0015%		Tipo capa sólida	
0.0025%		Tipo película quebradiza	
0.005%		Tipo capa sólida	

De las imágenes de microscopia óptica se puede considerar que son similares las muestras con estructura descrita como tipo capa sólida. Sin embargo, para identificar cambios estructurales dependientes de la concentración del reforzante Gr-CNT se realizaron mediciones de SEM. Resultado de esta caracterización se sugiere que el cambio estructural observado en las muestras electrohiladas es dependiente de la concentración de Gr-CNT, de tal forma que bajas concentraciones de reforzante favorecen estructuras sólidas más compactas con una mayor presencia de fibras mientras que concentraciones altas producen películas quebradizas con predominio de formación de esferas o perlas.

3.1.5 Caracterización química.

Las mediciones de FTIR se realizaron en la región de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, sin embargo, para propósito del análisis de los modos de vibración característicos de los precursores se muestran las regiones en los intervalos $650\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ y $2750\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. En la Fig. 15 se muestra el espectro obtenido a una muestra de PEO en el cual se identifican la combinación de los modos de vibración del grupo éter (C-O-C) y los del grupo metileno (-CH₂-).⁴⁶⁻⁵⁰ Específicamente los picos a 1060 , 1092 y 1142 cm^{-1} , se asocian con el desdoblamiento del modo de vibración de 'stretching' del C-O-C.⁴⁶⁻⁵⁰ Similarmente los picos que aparecen en $1240/1278$ y $1340/1359\text{ cm}^{-1}$, que se muestran en la Fig. 15, se asocian con los modos de vibración (asimétricos) de 'wagging' y 'twisting' del -CH₂-, esto para las estructuras H y T del PEO.⁴⁶⁻⁵⁰ Estos picos revelan una alta cristalinidad en la estructura del PEO, debido a que la banda triplete correspondiente a las vibraciones de estiramiento C-O-C, son definidas y no están representadas en un solo pico, lo que indicaría una reducción en la cristalinidad.^{46,47} Por último, se identifica un pico alrededor de 2880 cm^{-1} asociado con la vibración de estiramiento simétrico del -CH₂-.⁴⁶⁻⁵⁰

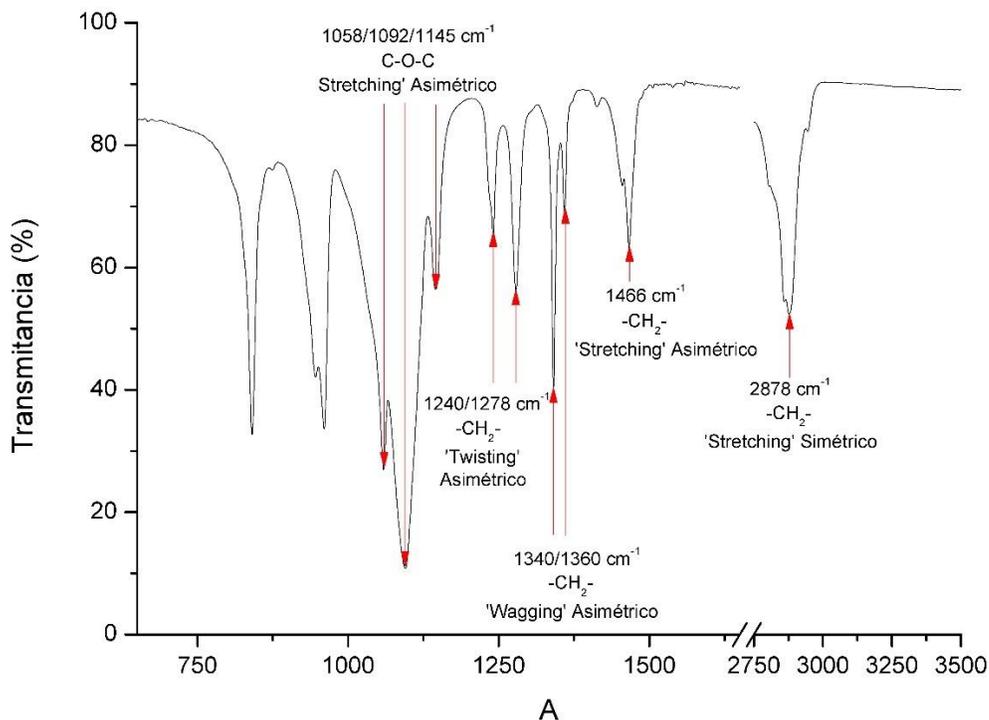


Fig. 15: Espectro de 750 a 1500 cm^{-1} del PEO, se representan los modos vibracionales de C-O-C y del CH_2 .

En la Fig. 16 se muestran los espectros de la mezcla de PEDOT:PSS/PEO y el de PEO, comparando ambos perfiles se sugiere la identificación de modos de vibración asociados al PEDOT:PSS. Se identifica un desplazamiento del pico alrededor de 1090 cm^{-1} el cual se propone como asociado al modo de vibración tipo 'stretching' asimétrico del C-O-C.⁵¹ Similarmente, se identifica una variación en el perfil del espectro en el intervalo de $1160\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$, el cual no coincide con el comportamiento del resto de la medición, lo que se propone como asociado a la vibración tipo 'stretching' del S=O presente en el grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$ en el PSS.^{52,53} Similarmente se identifica una variación del perfil en el intervalo de $1480\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ lo que puede ser atribuido al modo de vibración tipo 'stretching' del C=C, esto para el anillo tiofeno del PEDOT (1540 cm^{-1}) y para el anillo aromático del PSS (1640 cm^{-1}).^{52,53} Finalmente se identifica un cambio el modo de vibración tipo 'stretching' del O-H en el PSS.⁵²

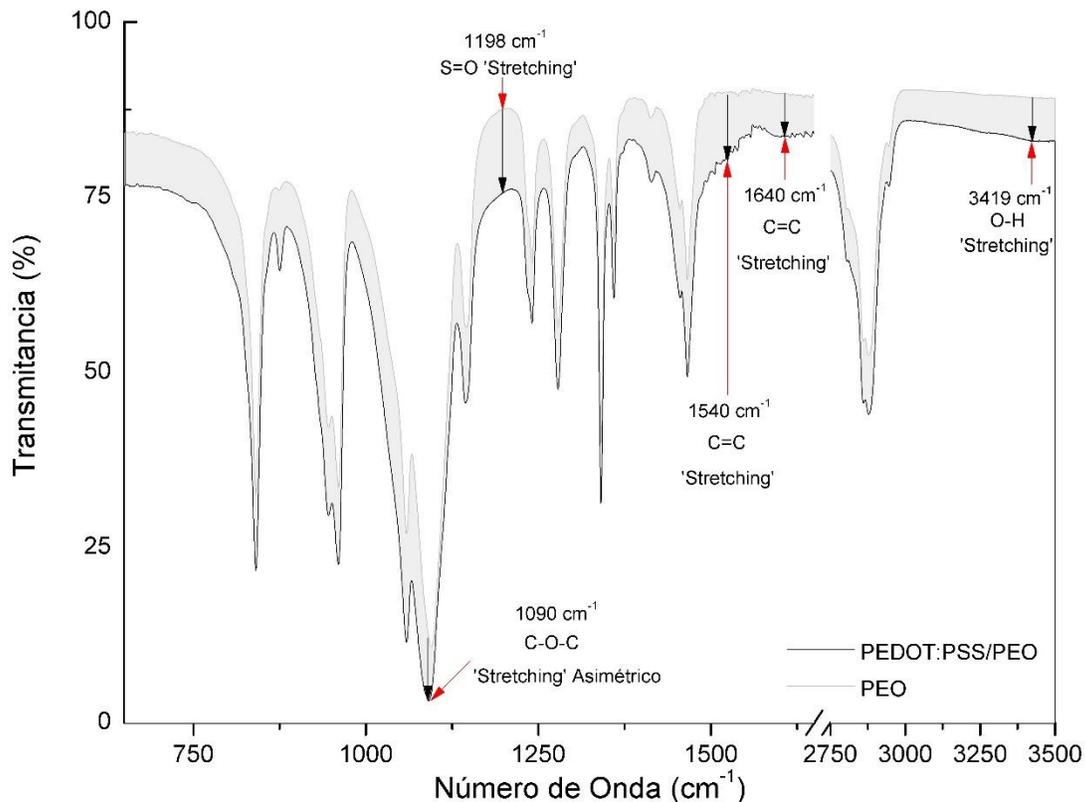


Fig. 16: Espectro FTIR de la mezcla PEDOT:PSS/PEO comparado con el de PEO, en el intervalo de 650 a 3500 cm^{-1} , se representan los modos vibracionales del PSS.

De igual manera se caracterizó el material reforzante (Gr-CNT), a fin de establecer una referencia como indicador de incorporación de los materiales carbonosos en las membranas electrohiladas, el respectivo espectro se muestra en la Fig. 17.

En este espectro se pueden identificar algunos modos vibracionales asignados a materiales carbonosos, específicamente a materiales de grafeno así como de nanotubos de carbono (CNT). Se identifica los modos vibracionales de C-S a 678, 775 y 867 cm^{-1} que se asocian a grupos sulfónicos del H_2SO_4 empleado en procesos de purificación y oxidación de CNTs.⁵⁴ Alrededor de 969 cm^{-1} se observa el modo vibracional del C-O asociado con grupos éster para CNTs.^{54,55} Alrededor de 1350 cm^{-1} se observa el modo vibracional del C=C asociado con la estructura carbonosa de los CNTs, o bien, puede ser asignado a C-O en óxido de grafeno.⁵⁴ Alrededor de 1618 cm^{-1} se observa el modo vibracional de C=C asociado con anillos aromáticos de óxido de

grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).^{54,56} Finalmente, alrededor de 2890 cm^{-1} se observa el modo vibracional de C-H asociado con grupos CH_2 o CH_3 .⁵⁴

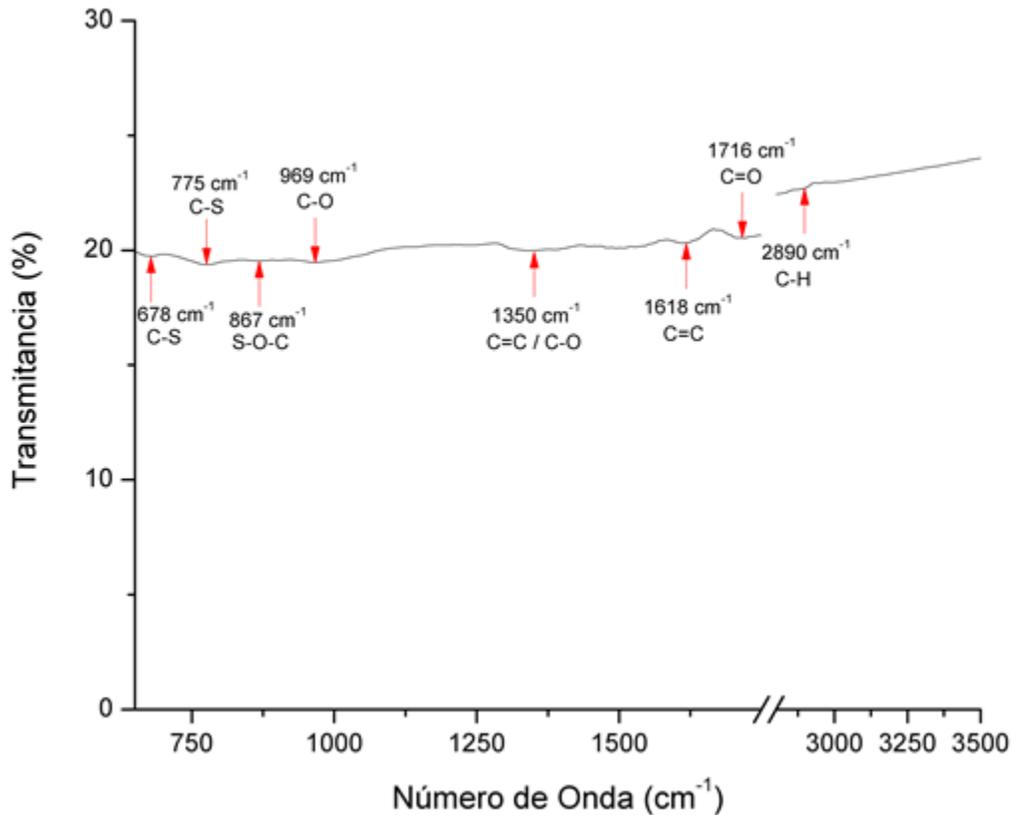


Fig. 17: Espectro FTIR del reforzante Gr-CNT, en el intervalo de 650 a 3500 cm^{-1} .

En la Fig. 18 se presentan los espectros de FTIR de las soluciones Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, en dependencia de la concentración del material reforzante incorporado. Estos son comparados con el espectro del precursor polimérico PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, esto a fin de identificar cambios en los espectros que permitan identificar modos vibracionales característicos del material reforzante (G-CNT). Se identifican en el intervalo de 650-900 cm^{-1} los modos vibracionales asociados con grupos sulfónicos (indicados en azul).⁵⁴ Además, se identifican tres modos vibracionales alrededor de 980, 1009 y 1036 cm^{-1} del C-O asociados con grupos éster para CNTs.^{54,55} Adicionalmente, se identifica el modo vibracional alrededor de 1192 cm^{-1} del C-O-C asociado a grupos epoxi.^{54,57} Finalmente, se identifica el modo vibracional alrededor de 1520 cm^{-1} del C=C asociado con anillos aromáticos de GO, RGO o CNT.^{54,56}

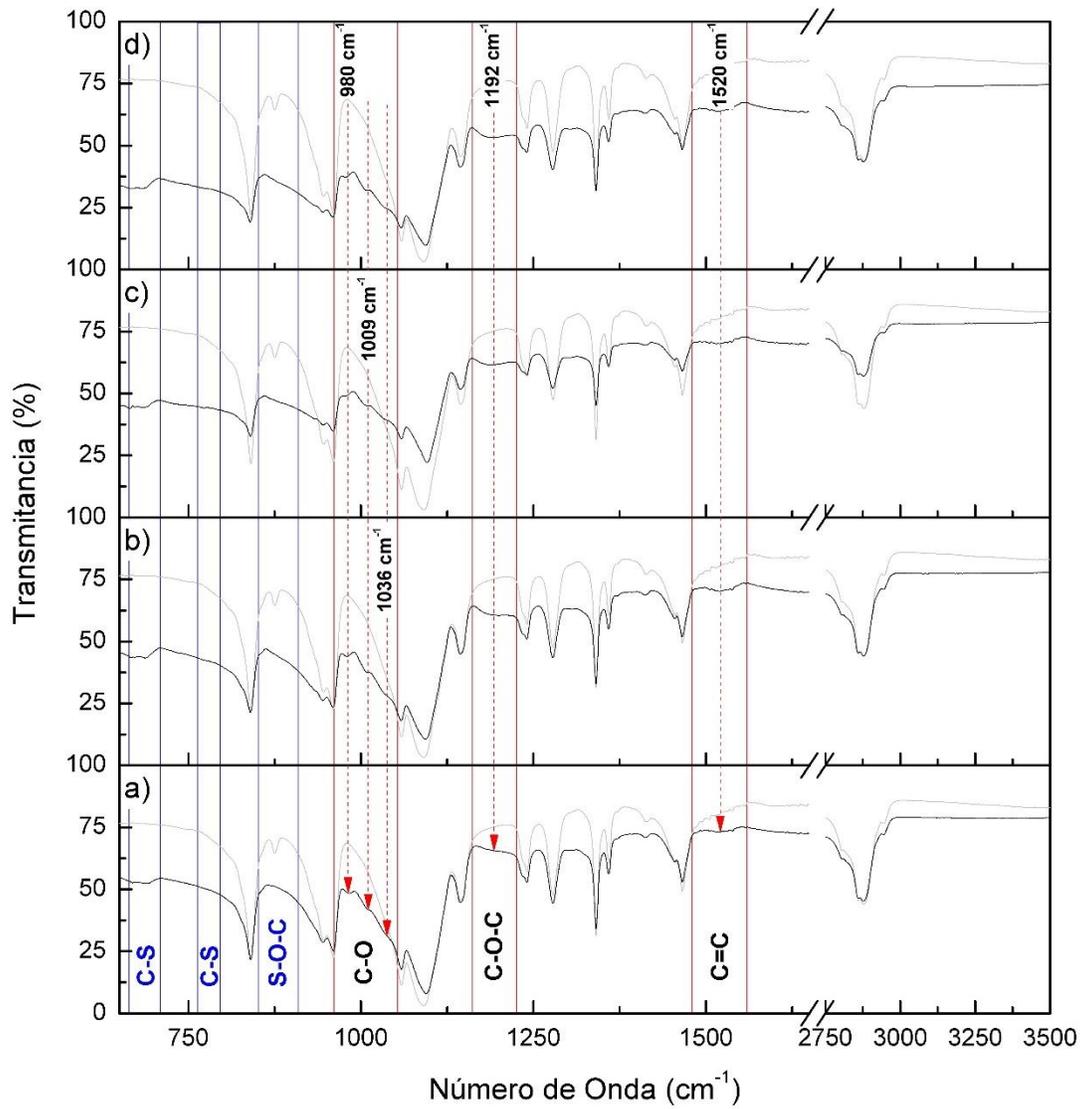


Fig. 18: Espectros FTIR de las soluciones de Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O. a) 0.001 % Gr-CNT, b) 0.0015 % Gr-CNT, c) 0.0025 % Gr-CNT y d) 0.005 % Gr-CNT

3.1.6 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Para el análisis termogravimétrico se hicieron los análisis correspondientes del PEO y del reforzante Gr-CNT como se puede ver en la Fig. 19. La curva TGA del PEO es térmicamente estable hasta los 160 °C y la principal pérdida de peso es del 93.6% y se produce en el intervalo de temperatura 160 a 396.7 °C lo que indica la descomposición estructural del PEO que deja un residuo de 4.24% por encima de los 415°C.^{48,50}

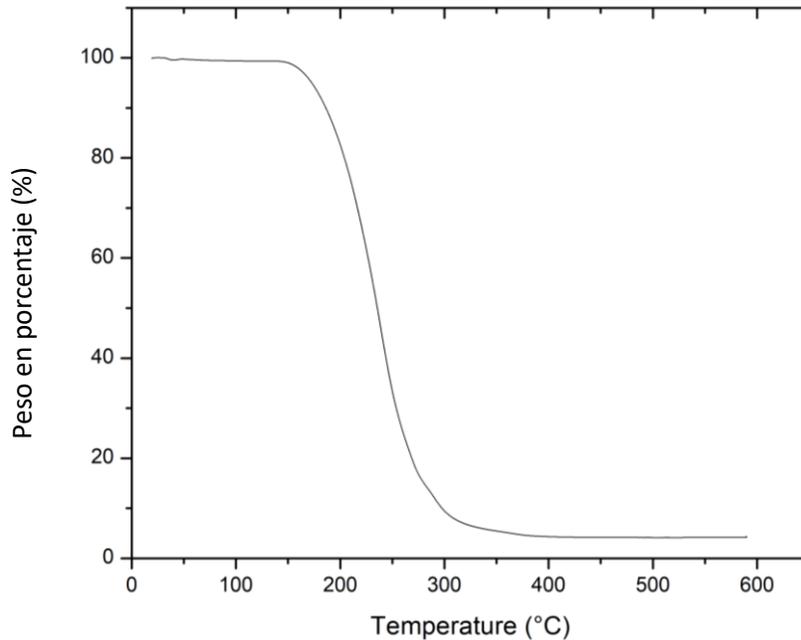


Fig. 19: Espectro TGA del PEO

Por su parte, el reforzante mostró una descomposición a bajas temperaturas (60-80° C) correspondiente a la evaporación de humedad lo que se puede atribuir a la incorporación de las nanoplaquetas de Gr con los CNT. Posteriormente mantiene una estabilidad térmica hasta los 300 °C en donde tiene la segunda pérdida considerable, como se observa en la Fig. 20. Esto se atribuye a la formación de una red interconectada de la estructura híbrida de las nanoplaquetas de Gr y los CNT, que tiene efecto sinérgico sobre la conductividad térmica aumentada, lo que provoca un mayor flujo de calor en toda la muestra.⁵⁸

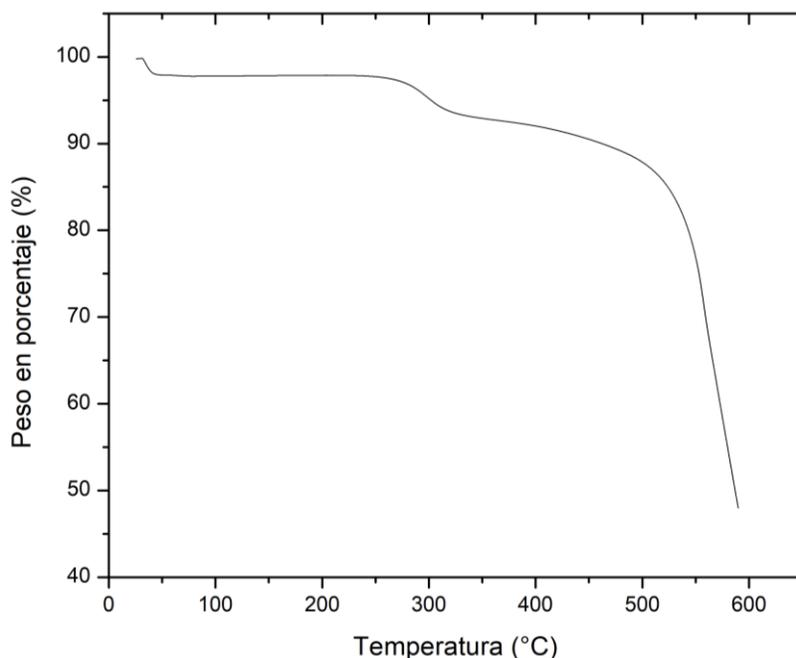


Fig. 20: Espectro TGA del material reforzante Gr-CNT

3.1.7 Pruebas de conductividad eléctrica.

De igual manera se hicieron pruebas para estimar la conductividad eléctrica de las membranas electrohiladas, realizando mediciones a las muestras con incorporación de 0.001%, 0.0015% y 0.005% del material reforzante. Esto debido a que estas membranas exhiben mejor comportamiento de capa sobre el colector, además de percibirse con una mayor cantidad de material depositado, lo que las hace más adecuadas para realizar las pruebas. Por otro lado, las membranas con incorporación del 0.0025% de material reforzante no exhiben una distribución homogénea sobre el colector y se percibe una menor cantidad de material depositado. La Tabla 11 muestra las etiquetas de identificación de las membranas caracterizadas.

Tabla 11: Etiqueta de identificación de las membranas.

Solución	Etiqueta
Gr-CNT(0.001%)/PEDOT:PSS/ PEO/EtOH/diH ₂ O.	S1
Gr-CNT(0.0015%)/PEDOT:PSS/ PEO/EtOH/diH ₂ O.	S2
Gr-CNT(0.005%)/PEDOT:PSS/ PEO/EtOH/diH ₂ O.	S3

Se ha establecido que tanto el PEO como el PEDOT:PSS son polímeros conductores, sin embargo, la conductividad eléctrica del PEO en comparación con la del PEDOT:PSS, en película delgada es varios ordenes de magnitud menor.^{25,26,30} Sin embargo, se puede tomar como antecedente que la conductividad de fibras de PEDOT:PSS es menor en comparación con fibras compuestas de PEDOT:PSS/PEO, cuyas magnitudes son $2.61 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $13.82 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente.¹¹ Lo que sugiere que una mezcla de ambos polímeros induce una sinergia que potencializa sus propiedades conductoras al fabricar membranas electrohiladas.

En la Tabla 12 se presentan los resultados de las mediciones de corriente en dependencia del voltaje aplicado (0.1 a 7 V), esto para las membranas electrohiladas que fueron sometidas a pruebas de conductividad eléctrica. Esta caracterización tiene el propósito de demostrar la mejora en las propiedades de conductividad eléctrica como consecuencia de la incorporación del material reforzante Gr-CNT.

Tabla 12: Medición de corriente en dependencia del voltaje aplicado a la membrana electrohilada.

	S1 Gr-CNTs(0.001%)	S2 Gr-CNTs(0.0015%)	S3 Gr-CNTs(0.005%)
Voltaje (V)	Corriente (nA, 10^{-9} A)		
0.1	0.367	0.517	0.597
0.5	0.562	0.756	0.968
1	0.766	0.822	1.19
2	1.03	1.2	1.52
3	1.30	1.53	2.32
4	1.57	1.90	3.23
5	1.99	2.42	5.54
6	2.43	3.06	9.04
7	2.95	3.71	13.1

De los valores reportados para las mediciones realizadas, la membrana electrohilada que empleo como precursor la solución Gr-CNT(0.005%)/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH₂O es la que exhibe el mayor incremento a la corriente, lo que implica una mejora en su conductividad.

CAPÍTULO IV

4.1 CONCLUSIONES

Se ha establecido una metodología de dispersión adecuada para la obtención de una solución polimérica a base de PEDOT:PSS/PEO disuelta en un medio de EtOH/dH₂O. Las propiedades de los precursores, así como de los solventes, en relación con las concentraciones de los mismos y la metodología implementada de dispersión permiten obtener una solución que favorecen la fabricación de membranas a través de la técnica de electrohilado.

Adicionalmente se establece una metodología de dispersión eficaz del reforzante Gr-CNTs en la solución polimérica base PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O, la cual consiste en someter la solución durante 105 minutos a agitación magnética, posteriormente someterla durante 30 minutos en agitación ultrasónica y por último una dispersión en la punta sonicadora durante 30 minutos. Este proceso de dispersión e incorporación del material reforzante Gr-CNT a la matriz polimérica permite fabricar membranas con características adecuadas como un mejor comportamiento de capa y alta densidad, así como una conductividad eléctrica mejora.

La implementación de soluciones tipo Gr-CNT/PEDOT:PSS/PEO/EtOH/dH₂O para la fabricación de membranas mediante la técnica de electrohilado, permite establecer los parámetros que posibiliten la mejora de la eficiencia y calidad de las fibras producidas, estableciendo los siguientes valores al sistema. 16 V, 23°C, 30% humedad, 15 cm, 30 minutos de depósito, flujo de 9 µL/min.

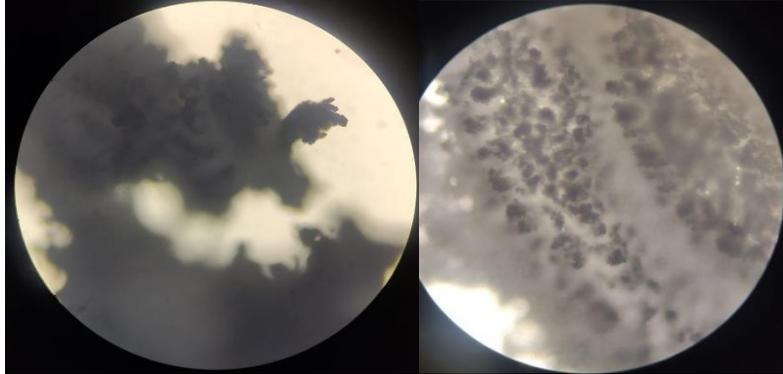
Finalmente, las pruebas realizadas sobre la conductividad eléctrica sugieren que las fibras con una distribución más uniforme y una mayor cantidad de reforzante de Gr-CNT muestran una conductividad superior.

ANEXO.

A1. Resultados de los electrohilados de una solución de PEO.

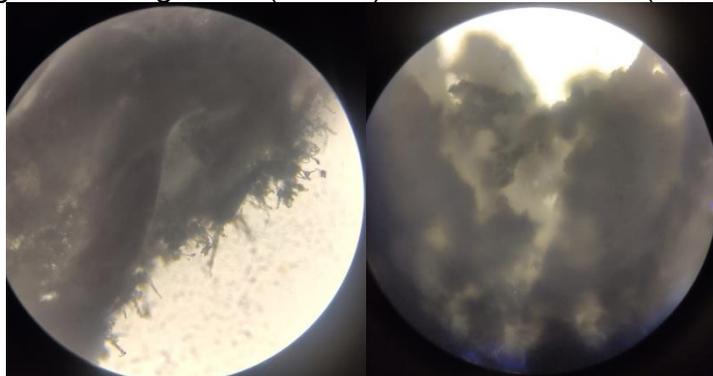
PEO(10%)/dH₂O

Agitación Magnética (45 min)/Baño Ultrasónico (30 min)



PEO(10%)/EtOH/dH₂O

Agitación Magnética (45 min)/Baño Ultrasónico (30 min)

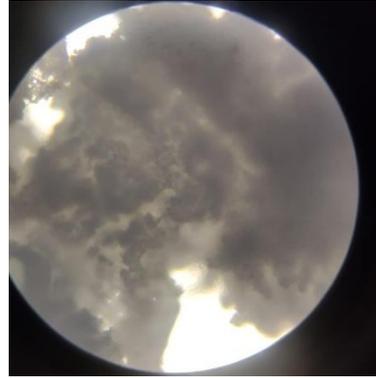


DMF(13%)/PEO(10%)/dH₂O

Agitación Magnética (45 min)/Baño Ultrasónico (30 min)



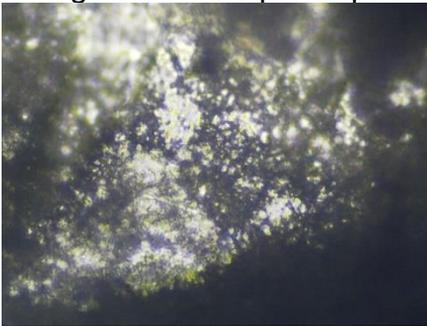
DMF(13%)/PEO(10%)/EtOH/dH₂O
Agitación Magnética (47 min)/Baño Ultrasónico (30 min)



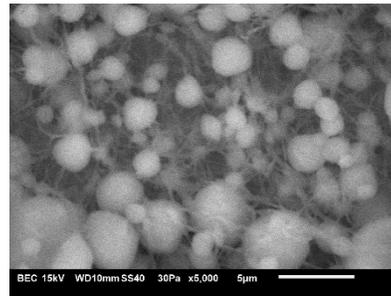
A2. Membranas de Gr-CNTs/PEO/PEDOT:PSS/EtOH/dH₂O a diferentes concentraciones.

PEDOT:PSS (0.5 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O
Agitación Magnética (105 min)

Imagen Microscópica Óptica



Imágenes SEM



PEDOT:PSS (1 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O
Agitación Magnética (105 min)

Imagen Microscopia Óptica

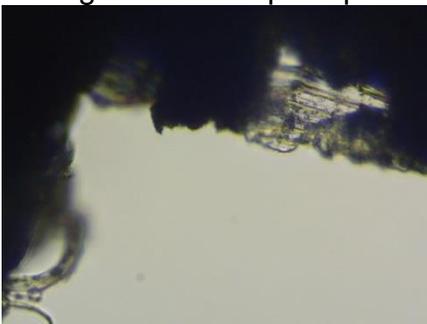
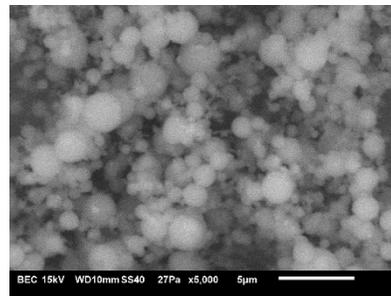


Imagen SEM



Gr-CNTs(0.001%)/PEDOT:PSS (0.5 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O
Agitación Magnética (105 min)/Punta Ultrasónica (30 min)

Imagen Microscopia Óptica

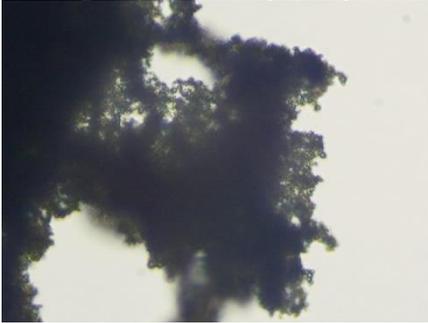
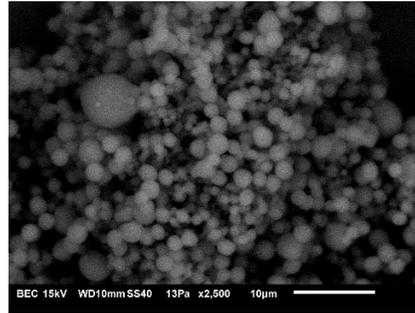


Imagen SEM



Gr-CNTs (0.0015%)/PEDOT:PSS (0.5 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O

Imagen Microscopia Óptica

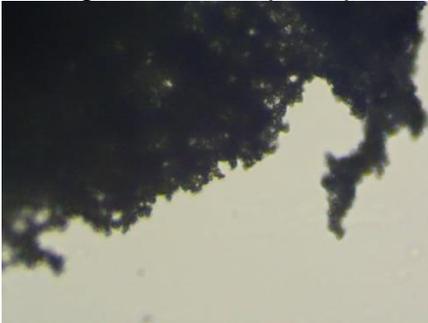
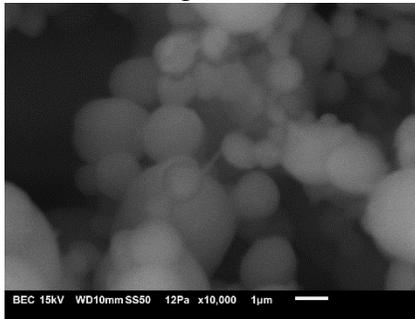


Imagen SEM



Gr-CNTs(0.0025%)/PEDOT:PSS (0.5 mL)/PEO (18%)/EtOH/dH₂O

Imagen Microscopia Óptica

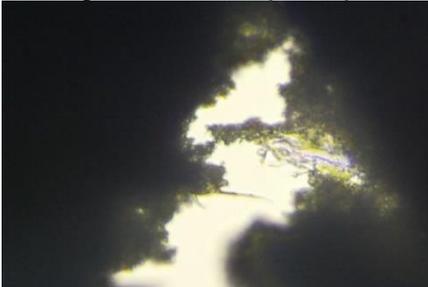
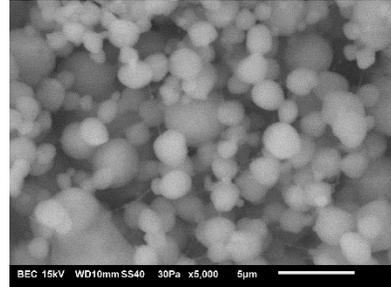


Imagen SEM

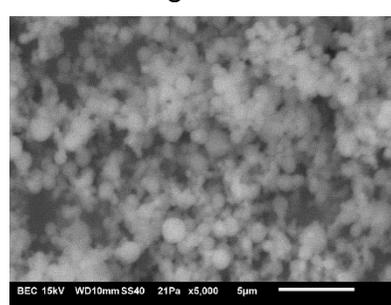


Gr-CNTs(0.0025%)/PEDOT:PSS (1 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O

Imagen Microscopia Óptica



Imagen SEM

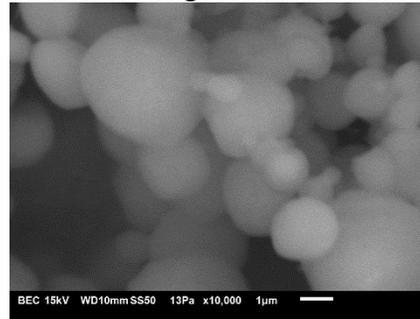


Gr-CNTs (0.005%)/PEDOT:PSS (0.5 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O

Imagen Microscopia Óptica

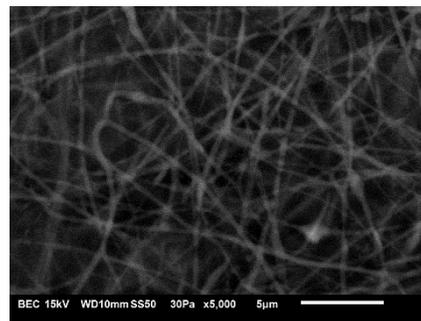
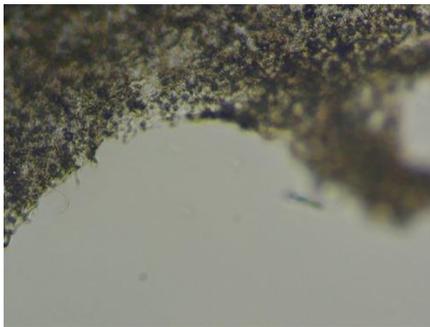


Imagen SEM



A3. Membranas de PEDOT:PSS/PEO/dH₂O/EtOH

PEDOT:PSS (0.5 mL)/PEO(18%)/EtOH/dH₂O
Agitación Magnética (105 min)



REFERENCIAS

1. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Kumar, S., Mehmood, A., Kwon, E. E., & Yang, J. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>
2. Tadesse, M. G., Kasaw, E., Fentahun, B., Loghin, E., & Lübben, J. F. (2022). Banana peel and conductive polymers-based flexible supercapacitors for energy harvesting and storage. *Energies*, 15(7), 2471. <https://doi.org/10.3390/en15072471>
3. Yuan, F., Chen, H.-Z., Yang, H.-Y., Li, H.-Y., & Wang, M. (2005). PAN-PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity. *Materials Chemistry and Physics*, 89, 390-394.
4. Johari, S. N. 'Afini M., Tajuddin, N. A., Hanibah, H., & Deraman, S. K. (2021). A review: Ionic conductivity of solid polymer electrolyte based polyethylene oxide. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(10), 211049. <https://doi.org/10.20964/2021.10.53>
5. Cruz-Delgado, V. J., Esparza-Juárez, M. E., España-Sánchez, B. L., Rodríguez-Hernández, M. T., Ávila-Orta, C. A., & Medellín-Rodríguez, F. J. (2007). *Nanocompuestos poliméricos semiconductores de PET/MWCNT: preparación y caracterización. Superficies y vacío*, 20(2), 1-5.
6. Jeon, I., & Chang, D. W. (1991). Functionalization of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-498-6, InTech, <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/functionalization-of-carbon-nanotubes>
7. Marulanda, C. D. A. (2021). Desarrollo de compuestos biohíbridos base celulosa y materiales nanoestructurados de carbono con potencial uso en el almacenamiento de la energía eléctrica: Un acercamiento contextual y teórico (Tesis de pregrado). Universidad Pontificia Bolivariana
8. Giliopoulos, D.J., Triantafyllidis, K.S., Gournis, D. (2013). Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes for Dispersion in Epoxy Matrices. In: Paipetis, A., Kostopoulos, V. (eds) *Carbon Nanotube Enhanced Aerospace Composite Materials. Solid Mechanics and Its Applications*, vol 188. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4246-8_5
9. Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282-286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>
10. Massaglia, G., Chiodoni, A., Marasso, S. L., Pirri, C. F., & Quaglio, M. (2018). Electrical conductivity modulation of crosslinked composite nanofibers based on PEO and PEDOT:PSS. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2018/3286901>
11. Ganguli, S., Roy, A. K., & Anderson, D. P. (2008). Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon*, 46(5), 806-817. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.008>

12. **Kim, H., Hahn, H. T., Viculis, L. M., Gilje, S., & Kaner, R. B. (2007).** Electrical conductivity of graphite/polystyrene composites made from potassium intercalated graphite. *Carbon*, 45(7), 1578–1582. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.035>
13. **Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008).** Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270–274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
14. **Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., & Cheng, H.-M. (2009).** Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, 47(2), 493–499. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.031>
15. **Sridhar, V., Jeon, J.-H., & Oh, I.-K. (2010).** Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon*, 48(10), 2953–2957. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.034>
16. **Jang, B. Z., & Zhamu, A. (2008).** Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: A review. *Journal of Materials Science*, 43, 5092-5101. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2755-2>
17. **Yakovlev, A. V., Finaenov, A. I., Zabud'kov, S. L., & Yakovleva, E. V. (2006).** Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(11), 1741-1751. <https://doi.org/10.1134/S1070427206110012>
18. **Verpoorten, E., Massaglia, G., Pirri, C. F., & Quaglio, M. (2021).** Electrospun PEO/PEDOT:PSS Nanofibers for Wearable Physiological Flex Sensors. *Sensors*, 21(12), 4110. <https://doi.org/10.3390/s21124110>
19. **Fan, H., Wang, L., Zhao, K., Li, N., Shi, Z., Ge, Z., & Jin, Z. (2010).** Biomacromolecules 11(9), 2345-2351. <https://doi.org/10.1021/bm100470q>
20. **Ramanathan, T., Stankovich, S., Dikin, D. A., Liu, H., Shen, H., Nguyen, S. T., & Brinson, L. C. (2007).** Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites—An investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(15), 2097-2112. <https://doi.org/10.1002/polb.21187>
21. **Ramos-Galicia, L., Pérez-Ramírez, E. E., Velasco-Santos, C., Licea-Jiménez, L., Martínez-Hernández, A. L., Pérez-García, S. A., & López-Ortiz, A. (2022).** Hybrid based on graphene nanoplatelets and carbon nanotubes obtained in a single-step approach and its reinforcement effect in an epoxy matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(48), e53227. <https://doi.org/10.1002/app.53227>
22. **Cárdenas López, E. C., & Muñoz Hernández, I. A. (2023).** Nanocompuestos poliméricos basados en G-CNT/acetato de celulosa para su evaluación como electrodos en supercapacitores (Tesis de licenciatura), Universidad Tecnológica de Altamira.
23. **Keene, T., van der Pol, T., Zakhidov, D., Weijtens C., Janssen R., Salleo A., van de Burgt, Y., (2020).** Enhancement-mode PEDOT:PSS organic electrochemical transistors using molecular de-doping. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.202000270>.
24. **Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000).** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future.

- Advanced Materials*, 12(7), 481-494. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)
25. Xia, Y., & Ouyang, J. (2011). PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 4927. <https://doi.org/10.1039/c0jm04177g>
 26. Park, J., Lee, A., Yim, Y., & Han, E. (2011). Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 161(5-6), 523-527. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.01.006>
 27. Wang, T., Jing, L.-C., Zhu, Q., Sagadevan Ethiraj, A., Tian, Y., Zhao, H., Yuan, X.-T., Wen, J.-G., Li, L.-K., & Geng, H.-Z. (2020). Fabrication of architectural structured polydopamine-functionalized reduced graphene oxide/carbon nanotube/PEDOT:PSS nanocomposites as flexible transparent electrodes for OLEDs. *Applied Surface Science*, 500, 143997. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143997>
 28. Ling, Q.-D., Liaw, D.-J., Zhu, C., Chan, D. S.-H., Kang, E.-T., & Neoh, K.-G. (2008). Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Progress in Polymer Science*, 33(10), 917-978. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.08.001>
 29. Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., & Simonato, J.-P. (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108, 100616. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100616>
 30. Quartarone, E. (1998). PEO-based composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 110(1-2), 1-14. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00114-3)
 31. Lu, X., Wang, C., Favier, F., & Pinna, N. (2017). Electrospun nanomaterials for supercapacitor electrodes: Designed architectures and electrochemical performance. *Advanced Energy Materials*, 7(2), 1601301. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601301>
 32. Angamma, C. J., & Jayaram, S. H. (2011). Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 47(3), 1109-1117. <https://doi.org/10.1109/TIA.2011.2127431>
 33. Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
 34. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.-E., Lim, T.-C., & Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. <https://doi.org/10.1142/5894>
 35. Arida, I. A., Ali, I. H., Nasr, M., & El-Sherbiny, I. M. (2021). Electrospun polymer-based nanofiber scaffolds for skin regeneration. *Journal of Drug Delivery. Science and Technology*, 64, 102623. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102623>
 36. Krishnappa, R. V. N., Desai, K., & Sung, C. (2003). Morphological study of electrospun polycarbonates as a function of the solvent and processing voltage. *Journal of Materials Science*, 38(11), 2357-2365. <https://doi.org/10.1023/A:1023984514389>

37. **Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., & Tan, N. C. B. (2001).** The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1), 261–272. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0)
38. **Jarusuwannapoom, T., Hongrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Koombhongse, P., Rangkupan, R., & Supaphol, P. (2005).** Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, 41(3), 409–421. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.010>
39. **Theron, S. A., Zussman, E., & Yarin, A. L. (2004).** Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, 45(6), 2017–2030. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.024>
40. **Hunger, J., Buchner, R., Kandil, M. E., May, E. F., Marsh, K. N., & Hefter, G. (2010).** Relative permittivity of dimethylsulfoxide and *N,N*-dimethylformamide at temperatures from (278 to 328) K and pressures from (0.1 to 5) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(5), 2055–2065. <https://doi.org/10.1021/je900912g>
41. **Faraldos, M. & Goberna, C. (2011).** Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales. 2da rev. *Consejo superior de investigaciones científicas Madrid*. Biblioteca de ciencias.
42. **Pérez-González, R., L., (2022).** Desarrollo de dispositivos para almacenamiento de energía, utilizando materiales a base de carbono, óxidos y polímeros. *San Luis Potosí, S.L.P.: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.*
43. **Vázquez-Nin, G., & Echeverría, O. (2000).** *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. México: Fondo de Cultura Económica.
44. **Zhou, W., Apkarian, R. P., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006).** *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. En W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* (pp. 1–40). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1
45. **Schrader, B. (1995).** *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Weinheim: VCH.
46. **Yang, S., Liu, Z., Liu, Y., & Jiao, Y. (2015).** Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: An infrared spectroscopic analysis. *Journal of Materials Science*, 50(4), 1544–1552. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8714-1>
47. **Ahmed, H. T., & Abdullah, O. Gh. (2019).** Preparation and Composition Optimization of PEO:MC Polymer Blend Films to Enhance Electrical Conductivity. *Polymers*, 11(5), 853. <https://doi.org/10.3390/polym11050853>
48. **Suthanthiraraj, S. A., & Sheeba, D. J. (2007).** Structural investigation on PEO-based polymer electrolytes dispersed with Al₂O₃ nanoparticles. *Ionics*, 13(6), 447–450. <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0131-x>
49. **Balaji, J., Aruchamy, K., & Oh, T. H. (2022).** Binder-free PEO/PPy/PEDOT:PSS layer coated on nickel foam for high-performance asymmetric supercapacitor applications. *Ionics*, 28(10), 4867–4880. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04692-3>
50. **Sethupathy, M., Sethuraman, V., Raj, J. A., Muthuraja, P., & Manisankar, P. (2014).** Electrospun polyethylene oxide (PEO) nanofiber membranes based polymer electrolyte for dye sensitized solar cell. 253–257. <https://doi.org/10.1063/1.4898250>

51. **Hosseini, E., Kollath, V. O., & Karan, K. (2020).** The key mechanism of conductivity in PEDOT: PSS thin films exposed by anomalous conduction behaviour upon solvent-doping and sulfuric acid post-treatment. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(12), 3982-3990. <https://doi.org/10.1039/C9TC06311K>
52. **Nurazizah, E. S., Aprilia, A., Risdiana, R., & Safriani, L. (2023).** Different Roles between PEDOT:PSS as Counter Electrode and PEDOT:Carrageenan as Electrolyte in Dye-Sensitized Solar Cell Applications: A Systematic Literature Review. *Polymers*, 15(12), 2725. <https://doi.org/10.3390/polym15122725>
53. **Sakunpongpitiporn, P., Phasuksom, K., & Sirivat, A. (2021).** Tuning of PEDOT: PSS synthesis via multiple doping for enhanced electrical conductivity. *Polymer International*, 70(10), 1534-1543. <https://doi.org/10.1002/pi.6234>
54. **Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016).** FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6), 502-520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>
55. **Baudot, C., Tan, C. M., & Kong, J. C. (2010).** FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization. *Infrared Physics & Technology*, 53(6), 434-438. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2010.09.002>
56. **Moraes, M. B., Cividanes, L., & Thim, G. (2018).** Synthesis of Graphene Oxide and Functionalized CNT Nanocomposites Based on Epoxy Resin. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 10. <https://doi.org/10.5028/jatm.v10.944>
57. **Wimalasiri, Y., & Zou, L. (2013).** Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance. *Carbon*, 59, 464-471. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.040>
58. **Kumar, S., Sun, L. L., Caceres, S., Li, B., Wood, W., Perugini, A., Maguire, R. G., & Zhong, W. H. (2010).** Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites. *Nanotechnology*, 21(10), 105702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/10/105702>