



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
POLIMÉRICOS MEDIANTE ELECTROHILADO  
PARA LA FABRICACIÓN DE  
SUPERCAPACITORES”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.M ROSA VERÓNICA MARTÍNEZ PÉREZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN ELECTROQUÍMICA**

SEPTIEMBRE, 2022

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I.M ROSA VERÓNICA MARTÍNEZ PÉREZ**

DIRIGIDA POR:

**Dr. José Antonio Ávila Niño**

**Dra. Beatriz Liliana España Sánchez**

## SINODALES

**Dr. Juan Manríquez Rocha**

Presidente

\_\_\_\_\_

**Firma**

**Dr. Walter Noé Velázquez Arjona**

Secretario

\_\_\_\_\_

**Firma**

**Dr. Jesús Adrián Díaz Real**

Vocal

\_\_\_\_\_

**Firma**

**Dr. Abraham Ulises Chavez Ramirez**

Suplente

\_\_\_\_\_

**Firma**

## RESUMEN

---

En este trabajo se llevó a cabo la construcción de un supercapacitor (SC) a base de electrodos fabricados a partir de fibras de polianilina (PAni) por medio de la técnica de electrohilado y su comparativo con SC fabricados con películas del mismo material. También se utilizó una combinación de polímeros poliéster sulfona (PES) y poliacrilonitrilo (PAN) fabricados por la misma técnica que los electrodos, fungiendo como separador y una solución de  $H_2SO_4$  a 1 Molar como electrolito. Las fibras de electrodo por medio de la técnica electrohilado se logró a través de un reticulante de poli (óxido de etileno) (PEO) en una relación (93-7). Las pruebas electroquímicas arrojaron valores de capacitancia de 220 F/g a una velocidad de barrido de 5mV/s: con el fin de comparar los resultados obtenidos con otros reportados en la literatura, se realizaron películas del mismo material sobre una superficie de acero inoxidable de dos centímetros de diámetro por medio de la técnica de drop casting, con esta configuración se obtuvo una capacitancia de 125 F/g velocidad de barrido de 5mV/s. En las pruebas electroquímicas realizadas con las fibras de PAni-PEO (93-7) se logró obtener mejores resultados debido a que las fibras proporcionan mayor área superficial que una película por tanto genera una mayor área de contacto. El estudio demostró que los materiales poliméricos conductores utilizados como fibras mediante la técnica de electrohilado y un separador fabricado con la misma técnica son una alternativa para construir supercapacitores flexibles que puedan sustituir el uso de componentes tóxicos y corrosivos presentes en baterías y supercapacitores actuales.

## ABSTRACT

---

In this work, the construction of a supercapacitor (SC) based on electrodes made from polyaniline fibers (PAni) by means of the electrospinning technique was carried out and its comparison with SC made with films of the same material. A combination of polyester sulfone polymers (PES) and polyacrylonitrile (PAN) manufactured by the same technique as the electrodes was also used as separator and 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. The electrode fibers by means of the electrospinning technique was achieved through a crosslinker of poly (ethylene oxide) (PEO) in a ratio (93-7). The electrochemical tests yielded capacitance values of 220 F/g at a sweep speed of 5mV/s: to compare the results obtained with others reported in the literature, films of the same material were made on a stainless-steel surface of two centimeters in diameter by means of the drop casting technique, with this configuration a capacitance of 125 F/g at a sweep speed of 5mV/s was obtained. In the electrochemical tests carried out with PAni-PEO (93-7) fibers, better results were obtained because the fibers provide greater surface area than a film and therefore generate a greater contact area. The study demonstrated that the conductive polymeric materials used as fibers by means of the electrospinning technique and a separator manufactured with the same technique are an alternative to build flexible supercapacitors that can replace the use of toxic and corrosive components present in current batteries and supercapacitors.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dr. José Antonio Ávila Niño**

**Dra. Beatriz Liliana España Sánchez**

## AGRADECIMIENTOS

A mis formadores, personas de gran sabiduría quienes se han esforzado por secundar a llegar hasta este punto de mi vida profesional. No ha sido fácil el camino, pero la perseverancia trae consigo la belleza de la conmovión por lograr importantes objetivos, como culminar el desarrollo de esta tesis y obtener una afable titulación profesional.

Agradezco a la vida por darme la oportunidad de estar en estos momentos escribiendo estas líneas y la dicha de permitirme conocer y sentir el afán de gente agraciada que a lo largo de mi camino profesional y personal me han ayudado a crecer y compartir mil y una historias afligidas, felices, locas, miedo., y que a pesar de la distancia siguen estando esos lazos de amistad.

Gracias a mis compañeros de Laboratorio por compartir sus grandes conocimientos y experiencias, por las convivencias, risas, y momentos afables, sin duda alguna me llevo una amistad de por vida

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyt), por el apoyo financiero otorgado a través de la beca de estudios de posgrado.

A los directores del trabajo de tesis: Dr. José Antonio Ávila Niño y Dra. Beatriz Liliana España Sánchez por su constante guía y dirección durante el desarrollo del proyecto de tesis.

## DEDICATORIA

A Dios

Por darme la vida y permitirme alcanzar mis metas y brindarme mucho más de lo que merezco

A mi esposo Fernando

Por darme ese impulso en todo momento para seguir adelante en mis estudios y el cariño que me brinda día a día.

A mi hija Fernanda Saori

Por ser el motor que me impulsa a ser más fuerte para conseguir más oportunidades de superación y emprender como su guía en la vida profesional y personal.

A mis padres

Por los consejos de vida y la forma en ver que cada situación siempre tiene una solución.

A mis hermanas

Por ser mis mejores amigas, confidentes e impulsadoras con sus palabras de que si se puede lograr cualquier cosa siempre y cuando uno ponga todo su empeño.

## INDICE GENERAL.

INDICE DE FIGURAS .....	10
INDICE DE TABLAS .....	13
INDICE DE SIGLAS.....	14
ANEXOS.....	15
CAPITULO 1 GENERALIDADES.....	16
1.1 Introducción.....	16
1.2 Antecedentes .....	18
1.3 Estado del arte .....	19
1.4 Hipótesis.....	20
1.5 Justificación.....	20
1.6 Objetivo General.....	21
1.7 Objetivos Específicos .....	21
CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO .....	22
2.1 Electrodo usado en supercapacitores.....	22
2.2 Polímeros conductores usados en supercapacitores .....	25
2.3 Supercapacitores.....	28
2.5 Técnica de electrohilado.....	40
2.6 Equipos para caracterización morfológica y estructural .....	43
2.7 Técnicas electroquímicas para caracterización en supercapacitores.....	45
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	53
3.1 Reactivos, Materiales y Equipos .....	53
3.2 Desarrollo Experimental .....	54
3.3 síntesis de películas por técnica drop casting .....	57
3.4 Síntesis de fibras por técnica de electrohilado .....	59
3.5 síntesis de fibras membrana PES-PAN por técnica de electrohilado .....	59
3.6 Caracterización morfológica y análisis estructural de películas y fibras .....	59
3.8 Caracterización de resistencia eléctrica a 4 puntas o método de Kelvin para películas y fibras .....	60
3.9 Caracterización Electroquímica a dos electrodos de Películas y Fibras (PAni-PEO).....	62
3.10 Ensamble de un SC flexible .....	66



CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	68
4.1 Estudio de la caracterización morfológica y análisis estructural de elementos de un SC (electrodo y membrana electrohilada) .....	68
4.2 Evaluación de la resistencia eléctrica de películas y fibras .....	79
4.3 Estudio electroquímico de SC's con electrodos de películas y fibras.....	82
4.4 Estudio electroquímico de un SC flexible .....	99
CONCLUSIONES .....	105
RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS .....	106
REFERENCIAS .....	107
A.1 Resultados de ajuste de espectros de EIS asociados a un sistema de un SC.....	118
A.2 Elemento de Fase Constante ( $Z_{CPE}$ ).....	120
A.3 Espectros ajustados con Zview 2.7 .....	121

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1, Polímeros conductores más estudiados [26] .....	25
Figura 2, Estructura y color de los diferentes cambios de oxidación de la polianilina (PAni) [32] ..	27
Figura 3, Diseño y componentes de un SC [23].....	30
Figura 4, Categorías de electrolitos para la fabricación en SCs [23].....	33
Figura 5, Voltamperograma cíclico, donde se observa la pseudocapacitancia de un SC frente un capacitor resistivo y capacitor ideal[56]. .....	36
Figura 6, Tipos de supercapacitores basados en el material de electrodo y mecanismo de almacenamiento de carga [34].....	37
Figura 7, Representación de una curva de Ragone [36].....	39
Figura 8, Componentes del equipo de electrohilado [17].....	40
Figura 9, Fenómeno de electrohilado (cono de Taylor) [39].....	41
Figura 10, partes del microscopio electrónico de barrido [64] .....	44
Figura 11, Principio del funcionamiento de la técnica de FT-IR [67].....	45
Figura 12 (a) voltamperograma cíclico para un capacitor ideal, (b) voltamperograma cíclico para la conexión en paralelo de la capacitancia y la resistencia y (c) voltamperograma cíclico real de un capacitor con electrodos de carbón en 0.1 M de KCl como electrolito [69].....	46
Figura 13. Voltamperograma cíclico de un SC basado en polianilina [2] .....	48
Figura 14. Curva galvanostática de carga y descarga ( $I = 1\text{mA}$ ) [33] .....	50
Figura 15. representación de un diagrama de Nyquist para un sistema de EDCL y pseudocapacitancia .....	52
Figura 16. Diagrama de Desarrollo experimental.....	55
Figura 17. Películas de PAni-PEO con diferentes solventes.....	57
Figura 18. (a) solución en agitación de PAni sal emeraldina, CF y DMF (90-10) y (b) proceso de sonicado de solución por medio de punta ultrasónica dentro de una cabina aislante de sonido. ..	58
Figura 19. (a) Técnica drop casting para formación de película PAni-PEO (93-7) y (b) vista de películas formadas por medio de técnica de drop casting. ....	58
Figura 20. (a) dispositivo para medición a cuatro puntas (b) vista del dispositivo de las 4 agujas y posición del espécimen (c) equipo Keysight Technologies B2900A utilizado para la medición a cuatro	

puntas y (d) ventana de software Keysight B2900A Quick I/V Measurement con los parámetros utilizados para la medición.....	62
Figura 21. Esquema representativo de electrodos y membrana en el interior de la celda a dos electrodos y conexión de cables de potenciostato a la celda a dos electrodos, electrodo de trabajo (EW) a una punta de la celda y la combinación de electrodo auxiliar (AE) más electrodo de referencia (RE) a la otra punta de la celda a dos electrodos. ....	64
Figura 22 Ventanas del software Ec-Lab para cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas para medición de películas y fibras en un diseño experimental a dos electrodos (a) parámetros para la técnica de voltametría cíclica, (b) y (c) parámetros para la técnica carga-descarga galvanostática y (d) parámetros para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. ....	65
Figura 23. Esquema representativo de un SC flexible (a) elementos que componen al dispositivo flexible, (b) técnica usada para la fabricación de fibras, (c) fibras membrana PES-PAN (derecha) y fibras electrodo PANi-PEO (izquierda), (d) sustrato de acetato y pasta de soldadura de Ag como colector de corriente, (e) electrolito utilizado en ensamble de SC flexible y (f) SC flexible armado. ....	67
Figura 24. Evaluación electroquímica por VC del SC flexible (a) sin doblar, (b) 150 grados, (c) 90 grados.....	67
Figura 25 (a) fibras electrohilas de PANi-PEO (93-7) en un tiempo de dos horas, (b) fibras PANi-PEO (93-7) finales (c) Fibras membrana PES-PAN 13 horas electrohilada, (d) fibras PES-PAN finales .....	70
Figura 26 (a) SEM fibras PANi-PEO (70-30) 500x, (b) SEM fibras PANi-PEO (93-7) 500x, (c) fibras PANi-PEO (93-7) 1500x (d) SEM fibras membrana PES-PAN 500x.....	71
Figura 27 Muestras de SEM de fibras electrohilas de PANi-PEO con diferentes concentraciones de solvente (a) 100% CF, CF-DMF (b) 80-20, (c) 90-10, (d) 95-5. Muestras a 500x.....	72
Figura 28. Composición porcentual de fibras PANi-PEO analizadas por EDS.....	74
Figura 29. Composición porcentual de fibras con menor cantidad de Pani analizadas por EDS...	75
Figura 30. Espectros FT-IR de: (a) Fibra PANi-PEO (93-7), (b) Película PANi-PEO (93-7) y (c) polvo PANi comercial (sal emeraldina) .....	78
Figura 31. Espectros FT-IR de Fibra PES-PAN.....	79
Figura 32 curva densidad de corriente – potencial (a) película con MC y (b) película con MF, (c) fibras con MC y (d) fibras con MF. Las muestras se realizaron en un ventana de potencial de +0.4 a	

-0.4 en una ventana de barrido de (5,10,20,50,80y100) mV/s, Todas las pruebas fueron realizadas mediante una celda a dos electrodos, utilizando un electrolito a 1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
Figura 33 Curva de valores de capacitancia especifica de SC's, electrodo de pelicula con (a) MC y (b) MF, electrodo de fibras con (c) MC y (d) MF. ....	86
Figura 34. Resultados de la prueba carga-descarga galvanostatica para SC con electrodos de películas o fibras con (a) y (c) MC, (b) y (d) con MF.....	88
Figura 35. Valores de capacitancia de la prueba carga-descarga galvanostatica para SC con electrodos de películas o fibras con (a) y (c) MC, (b) y (d) con MF.....	90
Figura 36. (a) prueba GCD con 1000 ciclos de SC con membrana de fibras y (b) valores de capacitancia especifica de la estabilidad a 1000 ciclos .....	91
Figura 37. Valores de capacitancia de la prueba carga-descarga galvanostatica para SC con electrodos de películas o fibras con (a) y (c) MC, (b) y (d) con MF.....	93
Figura 38 Diagramas de Nyquist de SC con electrodos de películas y Fibras (a) y (c) MC y (b) y (d) MF. Las frecuencias fueron en ambos casos desde 200 mHz hasta 10 mHz respectivamente. ...	95
Figura 39 Representación del sistema de un SC con membrana de fibras mostrando su circuito equivalente.....	98
Figura 40 (a) Voltamperogramas cíclicos correspondientes al SC FLEXIBLE de electrodos fibras PANi-PEO (93-7) más membrana de fibras PANi-PEO (93-7) más membrana de PES-PAN obtenidas a diferentes velocidades de barrido (b) Valores de capacitancia en F/g a diferentes voltajes. Los voltamperogramas se realizaron a 5, 10 ,20, 50, 80 y 100 mV/s, en un electrolito tipo gel de PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , La muestra fue realizada en una celda a dos electrodos; .....	100
Figura 41 (a) Curvas de carga y descarga galvanostatica a diferentes densidades de corrientes para SC flexible operada bajo una ventana de potencial de 0,4 a – 0,4 V respectivamente., (b) Valores de capacitancia en (F/g) del dispositivo flexible, (c) rendimiento de un SC flexible a 500 ciclos por GCD y (d) capacitancia en F/g de los 500 ciclos para un SC flexible. ....	102
Figura 42. Curva de Ragone para un SC flexible de electrodos y membrana de fibras electrohiladas. ....	103
Figura 43. Medicion de espectroscopia de impedancia electroquimica un SC flexible en un rango de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz. ....	104

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Rendimiento electroquímico de diferentes supercapacitores elaborados a base de material de electrodo de polianilina .....	19
Tabla 2 Capacitancia especifica de diferentes tipos de polímeros conductores [26] .....	26
Tabla 3 Comparación de algunas propiedades de los electrolitos para SC. [50] .....	33
Tabla 4 análisis de espectros IR de polvo, película y fibra .....	76
Tabla 5. comparación de películas PAni sin/con reticulante PEO respecto a diferentes solventes	81
Tabla 6. resistencia ( $\Omega$ ) de películas PAni - PEO en diferentes concentraciones CF-DMF .....	81
Tabla 7 comparación de fibras PAni-PEO (93-7) respecto a CF y combinación de solventes CF+DMF .....	81
Tabla 8 resultados de ajuste de espectros de EIS asociados a sistemas de SC .....	119

## INDICE DE SIGLAS

---

<b>SIGLA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
CE	Capacitor electroquímico
ESR	Resistencia equivalente en serie ( <i>equivalent series resistance</i> )
C <sub>esp</sub>	Capacitancia específica
EDL	Doble capa electroquímica ( <i>Electrical double layer</i> )
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica ( <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> )
SEM	Microscopia electrónica de barrido ( <i>scanning electron microscope</i> )
PAni	Polianilina ( <i>polyaniline</i> )
PEO	Poli (óxido de etileno) <i>poly (ethylene oxide)</i>
RE	Electrodo de referencia ( <i>reference electrode</i> )
CV	Voltametría cíclica ( <i>cyclic voltammetry</i> )
EW	Electrodo de trabajo ( <i>working electrode</i> )
AE	Electrodo Auxiliar ( <i>auxiliary electrode</i> )
SC	Supercapacitor
EDLC	Capacitor de doble capa electroquímica ( <i>electrochemical double-layer capacitor</i> )
PES	Polietersulfona ( <i>polyethersulfone</i> )
PAN	Poliacrilonitrilo ( <i>polyacrylonitrile</i> )
CF	Cloroformo ( <i>chloroform</i> )
DMF	N, N–dimetilformamida ( <i>dimethylformamide</i> )
GCD	Carga-descarga galvanostática ( <i>galvanostatic charge/discharge</i> )
IR	espectroscopía de infrarrojo ( <i>infrared spectroscopy</i> )
PPy	Polipirrol ( <i>polypyrrole</i> )
MC	Membrana de celulosa
MF	Membrana de fibras (PES-PAN)

---

## ANEXOS

A.1 Resultados de ajuste de espectros de EIS asociados a un sistema de un SC .....	118
A.2 Elemento de Fase Constante ( $Z_{CPE}$ ) .....	120
A.3 Espectros ajustados con Zview 2.7 .....	121

### 1.1 Introducción

Los SC's que son considerados uno de los más destacados sistemas de almacenamiento de energía electroquímica debido a su alta densidad de potencia [1][2]. La evolución de los SC's ha sido notoria desde el primer capacitor patentado y fabricado por el ingeniero eléctrico H.E. Becker. Becker por la compañía GE quien descifró que un incremento en el área de los electrodos y material podría aumentar la capacitancia, para los años 80's se desarrolló un SC con la capacitancia de 1F y en 1991 se empiezan a utilizar materiales de óxidos metálicos como del dióxido de rutenio en la fabricación de electrodos. La contribución en el desarrollo de SC's e incremento de sus propiedades (capacitancia) es derivada de los materiales de electrodo de los cuales se conocen tres tipos (carbón, óxidos metálicos y polímeros conductores) [3], donde su principal propiedad "la capacitancia" puede incrementar utilizando un material con una alta área superficial, que puede aumentarse modificando la morfología de la superficie del electrodo[4].

Desde 1996 a 2022 se han trabajado en el desarrollo y fabricación de materiales de electrodo que puedan mejorar las propiedades electroquímicas de los SC's, sin embargo, a principios de la década 2000 el desarrollo de la tecnología de estos materiales se ha concentrado en los PC permitiendo mejorar el rendimiento en la fabricación y reducción de costes. Este tipo de material permite ser utilizado en la construcción de materiales de electrodo donde el mecanismo de almacenamiento de energía es por procesos electrostáticos (formación de la doble capa) y contribuciones farádicas (procesos pseudocapacitivos) [5][6]; dando la posibilidad de presentar una considerable conductividad eléctrica, generada gracias a un proceso de "dopado" en donde los polímeros se vuelven eléctricamente conductores [7]. Entre los PC, la PAni, ha sido ampliamente investigada para su uso como material de electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía debido a sus reacciones redox y su alta conductividad eléctrica [8][9].



Como se ha mencionado el cambio en la morfología del material de electrodo es clave en su uso para los SC's por lo que la técnica a utilizar debe incrementar su área superficial además de ser bajo coste en su producción, el electrohilado es una técnica por la cual se pueden obtener filamentos poliméricos cuya calidad puede mejorar el área de superficie activa, además de su fácil uso y bajo coste[10].

En el presente trabajo se aplicó la técnica de electrohilado al polímero polianilina (PAni) con el objetivo de fabricar fibras para dispositivos de almacenamiento de carga (supercapacitor) al mismo tiempo se intenta mejorar la capacitancia y homogeneidad de la mezcla. La aplicabilidad de la investigación se enfoca en la producción de supercapacitores flexibles capaces de tener una capacitancia mejor que una película del mismo material.

Esta tesis se encuentra organizada en 4 capítulos. El primer capítulo se definen los objetivos, tanto generales como específicos, y la justificación de la investigación. El segundo capítulo comprende el marco teórico relacionado con los materiales electrodos usados en supercapacitores entre ellos la polianilina (PAni) como polímero conductor, los mecanismos de almacenamiento de carga, componentes de un SC y el establecimiento de la técnica de electrohilado para la fabricación de fibras. En el tercer capítulo se refiere a la metodología experimental seguida durante el progreso del trabajo de investigación. En el cuarto capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos, comparando con los trabajos previamente publicados, así como con la hipótesis formulada al principio de la investigación. El trabajo finaliza con las conclusiones y recomendaciones suscitadas a partir de la interpretación de resultados.

## 1.2 Antecedentes

Los primeros informes sobre PC, fueron reportados alrededor de la década de 1960, desde entonces, han sido utilizados para diferentes aplicaciones como electrodos, dispositivos electrónicos, así también han sido considerados candidatos prometedores para electrodos en la aplicación de supercapacitores, siendo uno de estos polímeros la PANi ya que es considerado un material electroactivo gracias a su rendimiento pseudocapacitivo, esto debido, a sus diversos estados de oxidación y reducción, además de ser conductor eléctrico [8][11]. Tras estudios preliminares sobre la posibilidad de utilizar PANi como material electroactivo para supercapacitores, a principios de la década de 2000 se experimentó el uso de materiales basados en carbono en conjunto con la PANi tales como el grafeno o nanotubos de carbono, los cuales aseguran un incremento en la capacitancia y densidad de energía en supercapacitores [12][13][14]. Uno de los factores clave para controlar el comportamiento electroquímico del polímero conductor PANi obtenido mediante electrohilado es la morfología la cual en forma de fibra presenta sus propias ventajas, una de ella es que genera más área de superficie que en comparación con una película [13].

Zhang M. *et al* [15] menciona que utilizar el polímero PANi en sistemas de almacenamiento de energía puede llegar a promover valores de altos de densidad de energía debido a la técnica utilizada para su fabricación (electrohilado).

Bhattacharya *et al* y Ketut *et al* [16][17] aseguran que algunas rutas para la obtención de materiales con polianilina tales como: métodos de polimerización interfacial, polimerización química oxidativa y polimerización en masa. Sin embargo, estas rutas implican múltiples pasos los cuales producen materiales con áreas superficiales bajas lo que sugieren el uso de la técnica de electrohilado obteniendo fibras del material con diámetros de entre 10 nm a 10µm, por lo que los electrodos de fibras tendrán una mayor relación superficial en comparación con una película delgada del mismo material. En esta técnica de electrohilado, el uso de solventes como la dimetilformamida (DMF) o del polímero poli-óxido de etileno (PEO) permiten que el PANi adquiera una viscosidad

adecuada para la formación de fibras en el proceso de hilado [18], aunque la presencia de un polímero aislante, que es el que aumenta la viscosidad de la solución para poder ser inyectable (llamado binder) disminuye la conductividad de las fibras, por lo que mejorar la conductividad de las fibras puede obtenerse variando el nivel de dopaje de la polianilina, aunque esto sigue siendo un reto [19] [20] [21].

### 1.3 Estado del arte

A continuación, se presenta algunos trabajos reportados a base de fibras de PANi fabricadas por medio de la técnica de electrohilado (ver tabla 1) donde se reportan algunas de los parámetros y características del rendimiento electroquímico como la capacitancia específica, además del uso de tipo de electrolito en el sistema y si se utilizan como SC flexibles.

**Tabla 1 Rendimiento electroquímico de diferentes supercapacitores elaborados a base de material de electrodo de polianilina**

Material electrodo	Material membrana	Electrolito	Rango de potencial (V)	Velocidad de descarga	Capacitancia específica (F/g)	Ref.
Fibras PANi (ES)/ Carbono	NA	hidrogel	0 a +0.8	0.1 A/g	373.6	[22]
Fibras Pani (ES) /CNT	NA	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2 a +0.65	0.5 A/g	385	[23]
Fibras PANi	NA	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 a +1	0.35 A/g	267.0	[24]
Fibras PANi + Fibras carbono	NA	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 a +0.8	5mA/cm <sup>2</sup>	673	[25]
Fibras PANi (ES) /GF	NA	Tipo Gel (PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0 a +1	0.22 mA/cm <sup>2</sup>	87.8 mF/cm <sup>2</sup>	[15]
Fibras de carbono /Pani (ES)	Filtro Whatman GR5	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ensamble H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PVA	0 a +1	1 A/g	441	[26]
Fibras PANi	NA	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2 a +0.8	15 mA/cm <sup>2</sup>	416	[27]
Películas PANi (ES) /Gafito	NA	1 Mol CCl <sub>3</sub> COOH, 1Mol HCl ó 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	-0.2 a +1	NA	126.6 mF/cm <sup>2</sup>	[28]
Fibras Pani	NA	polielectrolito	0 a +0.8	1 A/g	268	[29]
Fibras Pani (ES)	NA	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.5 a +1	1 A/g	500	[16]

## **1.4 Hipótesis**

Se podrán obtener supercapacitores utilizando electrodos de fibras de polianilina (PAni), obtenidas mediante la técnica de electrohilado cuya alta área superficial nos permitirán obtener dispositivos con una mayor capacitancia en comparación con dispositivos de películas delgadas fabricados con el mismo material, así como el funcionamiento de un dispositivo de energía totalmente flexible y completamente formado de filamentos.

## **1.5 Justificación**

Hoy en día los SC's se enfrentan a una creciente necesidad de mejorar en sus propiedades electroquímicas como la "capacitancia" así como durar más tiempo que una batería en cualquier dispositivo electrónico, poder fabricarse de manera flexible y contribuir con la parte ambiental en su proceso de fabricación; estas son algunas de las tendencias clave en el crecimiento de los SC's [30]. A nivel mundial se ha previsto un aumento de crecimiento en el mercado de SC's desde el 2019 y un pronóstico de crecimiento hacia el 2027 [31]. En la actualidad se están desarrollando soluciones innovadoras en el campo de los SC's, por lo que este proyecto se incluye en fomentar solución a las necesidades que se enfrentan estos dispositivos pues se dispone de los recursos económicos, humanos y de fuentes de información necesarias para llevarse a cabo., por lo que se pretende conseguir un nuevo dispositivo de almacenamiento de energía utilizando fibras de polímeros conductores (PAni) fabricados por la técnica de electrohilado con la cual se obtendrán electrodos con una mayor área superficial, por tanto, se obtendrá una mayor capacitancia. Además de utilizar un separador formado de fibras poliméricas derivado de la técnica de electrohilado de una solución compuesta de dos polímeros aislantes: polietersulfona (PES) y poliacrilonitrilo (PAN), formando así un SC formado completamente de fibras y que tendrá la ventaja de ser flexible.

## 1.6 Objetivo General

Fabricar un dispositivo de almacenamiento netamente electrohilado con electrodos de PANI que será flexible y tendrá una capacitancia superior a los dispositivos formados de películas del mismo material.

## 1.7 Objetivos Específicos

1. Encontrar parámetros experimentales óptimos para obtener una mejor deposición de fibras de polianilina, mediante la técnica de electrohilado, así como de la membrana de separación de fibras de PES/PAN mediante la misma técnica.
2. Fabricar películas del mismo material que las fibras como comparación del área superficial.
3. Explicar la caracterización morfológica y química de las fibras utilizando microscopio electrónico de barrido (SEM) y técnica de IR.
4. Fabricar supercapacitores flexibles con electrodos obtenidos mediante la técnica de electrohilado.
5. Obtener valores de capacitancia específica mediante las técnicas de Voltametría cíclica, carga-descarga galvanostática así como obtener un circuito equivalente del sistema del SC mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica mediante una celda a dos electrodos

### 2.1 Electroodos usados en supercapacitores

El material con el que se fabrica los electroodos para un SC influye en las propiedades electroquímicas pues este establece el mecanismo de almacenamiento de energía, los materiales de electrodo más utilizados hoy en día son los basados en carbono, óxidos metálicos y polímeros conductores [3].

#### 2.1.1 Base Carbono

Los materiales de electrodo basados en carbono son muy atractivos debido a una combinación de propiedades físicas y químicas que les confieren un gran potencial para ser utilizados como electroodos en supercapacitores [32] Entre los diferentes materiales de carbono empleados como electroodos, se encuentran los nanotubos y nanofibras de carbono principalmente, así como materiales basados en grafeno y carbón activado [15][5]. Los electroodos que se basan en un material carbonoso tienden a tener un almacenamiento de energía de doble capa eléctrica (DCE) debido a un fenómeno electrostático lo que obliga que un material basado en carbono posee una elevada área superficial especifica. Sin embargo, puede aparecer grupos superficiales que puedan aportar pseudocapacitancia al sistema. Para lograr una alta capacitancia, el material del electrodo debe tener una gran superficie. Por lo tanto, los materiales porosos con una gran superficie, como el polvo de carbón activado, la tela de carbón y el aerogel de carbón, se utilizan para fabricar electroodos que presenten electrosorción. Calvo *et al* menciona que los materiales carbonosos tienen un papel importante en tanto a su alta área superficial especifica porque tendrá mayor capacidad especifica, sin embargo, en la práctica es un tanto complicado ya que no toda el área superficial del material del electrodo es electroquímicamente accesible con el electrolito.[4]. El grafeno es otro material utilizado, es un alótropo del carbono el cual esta característica le permite tener una gran superficie de área y peso ligero haciéndolo un material de electrodo adecuado para el diseño de dispositivos de almacenamiento de energía, sin embargo su principal

desventaja es que durante la síntesis de grafeno, se produce un apilado de las hojas individuales que muestra un valor reducido del área de superficie teórica, por lo tanto, es muy necesario un método para desarrollar grafeno hidrófilo con un área de superficie más accesible y menos resistencia en serie [33]. Otro problema que ha presentado el grafeno es su poca solubilidad, lo que hace muy complicado la fabricación de películas delgadas, por lo que se necesitan técnicas más complejas de deposición. Por esto, se ha investigado como electrodos el óxido de grafeno, el cual, al no ser conductor, tiene que ser reducido por diferentes métodos, formando electrodos de óxido de grafeno reducido.

### **2.1.2 Óxidos metálicos**

Los óxidos metálicos principalmente de transición pueden ser empleados como electrodos para SC teniendo en cuenta algunas características propias del material tal como: buena conductividad electrónica, baja cristalinidad, y la formación propia de los metales con diferentes estados de oxidación que sean capaces de producir reacciones redox reversibles. Como materiales de electrodos, los óxidos metálicos se basan en un almacenamiento de tipo pseudocapacitivo, debido a una reacción faradaica, del cual el desempeño electroquímico se basa en el estado de valencia del metal así mismo el área de superficie específica ya que el proceso pseudocapacitivo ocurre en la superficie de los electrodos [34] [35].

Los materiales de electrodos basados en óxidos metálicos tienen una característica peculiar de tener baja resistencia por lo que son buenos al ser utilizados en SC's, sin embargo, su baja área superficial propicia una capacidad muy baja, esto debido a su tamaño de partícula y la relación con el electrolito, pues solo la parte más externa está en contacto por tanto la capacitancia disminuye cuando el electrodo tiene morfología de película [32]. Uno de los óxidos metálicos de transición más conocidos y empleados en el área de capacitores y supercapacitores es el óxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) debido a su buen comportamiento electroquímico, sin embargo, su alto valor monetario ha sido su principal desventaja, como alternativa se han reportado trabajos con el uso de otros materiales

más económicos como: el óxido de manganeso, estaño, cobalto, vanadio, sin embargo la estabilidad de la conductividad eléctrica es baja así como el comportamiento de ciclos por el gradual deterioro del óxido. Por otra parte, los óxidos de tierras raras como el dióxido de cerio han sido punto de investigación no solo por su abundancia en la naturaleza también por su bajo costo, con propiedades redox buenas gracias a sus estados de oxidación [36].

### **2.1.3 Polímeros conductores**

Los PC se produjeron por primera vez en la década de 1960 y, tienen buenas propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas, además han sido utilizados en una amplia gama de aplicaciones, desde sensores, recubrimientos anticorrosivos, celdas solares y aplicaciones en ingeniería de tejidos. Sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas son similares a los materiales metálicos, pero con la procesabilidad y propiedades mecánicas características de los polímeros [12][11]. Los más empleados son el polipirrol (PPy), derivados del politiofeno (PTf) y la polianilina (PAni) [5] los cuales se muestran en la Figura 1.

La conductividad eléctrica de un polímero se realiza a través de un sistema de enlace conjugado a lo largo de la estructura del polímero. Por lo general, se forman a través de la oxidación química del monómero (por ejemplo, con cloruro de hierro) u oxidación electroquímica del monómero. Dos reacciones de oxidación ocurren simultáneamente: la oxidación del monómero y la oxidación del polímero con la inserción coincidente de un dopante / contraión (por ejemplo, Cl<sup>-</sup>). [37]



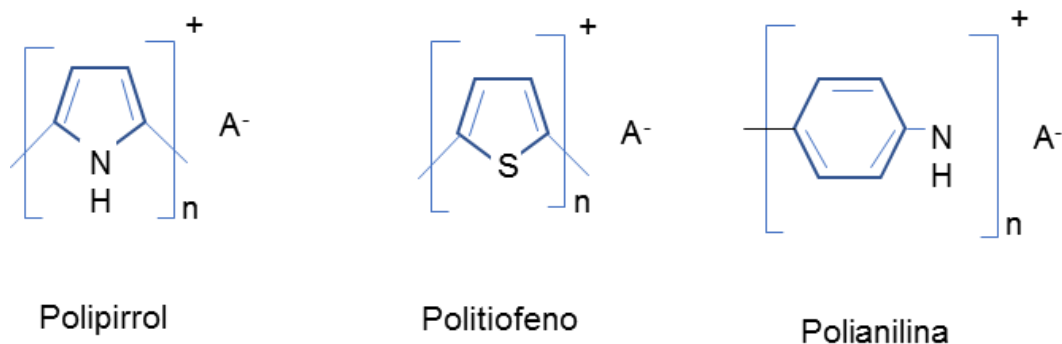


Figura 1, Polímeros conductores más estudiados [26]

## 2.2 Polímeros conductores usados en supercapacitores

Una de las aplicaciones recientes para los CP es su uso como electrodos en supercapacitores en donde la respuesta capacitiva se debe a procesos pseudocapacitivos, dichos procesos vienen acompañados además de una capacitancia de doble capa eléctrica, lo que significa que la mayor parte del material ocurre una reacción redox rápida para proporcionar la respuesta capacitiva y exhiben energías específicas superiores a los supercondensadores basados en carbono (condensadores de doble capa) además de mostrar una capacidad de flexibilidad y facilidad de fabricación específicas.[38]. Sin embargo, los polímeros conductores muestran un ciclo de vida corto debido a la contracción y expansión repetitivas de la cadena de polímero durante la carga y descarga. Uno de los polímeros investigados como material de electrodo en los SC<sub>s</sub> ha sido la PAni [39][37].

### 2.2.1 Polianilina (PAni)

Uno de los descubrimientos más llamativos en los materiales PC y aportando gran investigación como materiales de electrodo para supercapacitores es la llamada PAni del cual el estado de oxidación más estable es la emeraldina ,este estado se consigue mediante un proceso llamado dopado es decir mediante la protonación de la polianilina,

Mac Diarmid y colaboradores realizaron un experimento donde se corrobora que la protonación de la polianilina es el primer material dopado no redox dentro de los polímeros conductores. El experimento consistió en someter la polianilina a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico (HCl), donde observaron que la PAni pasaba de un estado eléctrico aislante a un estado de conductividad metálico, [40][41]. Debido a este gran impacto en la investigación dentro de la ciencia de los polímeros conductores, la PAni ha dado un giro de 360 grados en cuanto a los materiales de electrodo para supercapacitores debido a que tiene muchas propiedades deseables para su uso en un dispositivo supercapacitor; posee una alta electroactividad, un alto nivel de dopaje, excelente estabilidad y una alta capacitancia específica en comparación con otros polímeros conductores (ver tabla 2). Una de las principales desventajas de la polianilina es que requiere que un protón se cargue y descargue correctamente en la columna vertebral del polímero; por lo tanto, se requiere un solvente protónico, una solución ácida o un líquido iónico protónico [37]. Se ha informado que la PAni tiene un amplio rango de capacidad de 44 a 270 mAh g<sup>-1</sup>[11]. Esta variación de capacidad está relacionada con muchos factores, incluida la ruta sintética utilizada, la morfología del polímero, la cantidad y el tipo de aglutinantes y aditivos, y el grosor del electrodo. La capacitancia específica alcanzable es mayor para la polianilina electrodepositada que para la PAni formada químicamente.

**Tabla 2 Capacitancia específica de diferentes tipos de polímeros conductores [26]**

<b>Polímero conductor</b>	<b>Mw (gmol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nivel de dopante</b>	<b>Rango de potencial (V)</b>	<b>Capacitancia específica teórica (F/g)</b>
<b>PAni</b>	93	0.5	0.7	750
<b>PPy</b>	67	0.33	0.8	620
<b>PTh</b>	84	0.33	0.8	485
<b>PEDOT</b>	142	0.33	1.2	210

Como menciona Mac Diarmid el estado de oxidación más estable de la PANi es la sal emeraldina sin embargo existen otros tres estados de oxidación de cual se mencionan a continuación: El primer estado de oxidación base emeraldina (ES) de forma semirreducida, leucoemeraldina (LB) de forma completamente reducida y base de pernigranilina (PB) forma completamente oxidada, La EB pueden existir en forma de base o forma protonada (sal) llamada sal emeraldina (ES), que se produce al tratar la base con un ácido. Una de las formas más sencillas de poder ubicar cada uno de los estados de oxidación de la PANi es a partir de su color en cada cambio de estado siendo así el color azul para la LB, negro para PB, rojo para EB y color verde para el estado más estable de la PANi, la ES. Los cambios de oxidación y color los podemos observar en la Figura 2. [41], [42] [43]

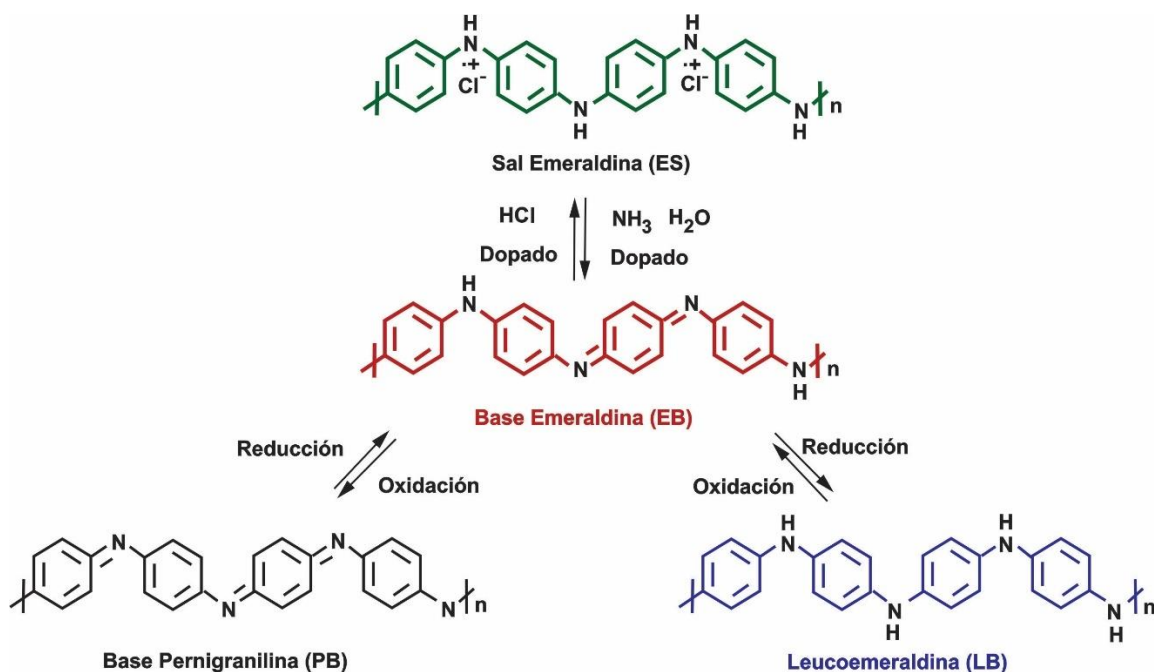


Figura 2, Estructura y color de los diferentes cambios de oxidación de la polianilina (PANi) [32]

### **2.2.2 Polipirrol (PPy)**

El PPy ofrece un mayor grado de flexibilidad en el procesamiento electroquímico que la mayoría de los polímeros conductores y, en consecuencia, el material ha sido objeto de muchas investigaciones como SC electrodo de batería [37]. En el lado negativo, el PPy no puede ser dopado tipo n como los derivados del tiofeno y, por lo tanto, solo ha encontrado uso como material de cátodo. Debido a su mayor densidad, el PPy tiene una alta capacitancia por unidad de volumen ( $400-500 \text{ F cm}^3$ ). Un aspecto desventajoso del crecimiento denso es que conduce a un acceso limitado a los sitios interiores del polímero para los iones dopantes. Esto reduce la capacitancia por gramo, especialmente para recubrimientos más gruesos en electrodos.

### **2.2.3 Politiofeno (PTf)**

Los primeros estudios sobre el politiofeno (PTf) como agente conductor fueron desarrollados en 1980 por los grupos de T. Yamamoto y J. Lin. En ambos casos se determinó una conductividad eléctrica, en el orden de  $10^{-10} \text{ S/cm} - 10^{-11} \text{ S/cm}$ , la cual aumenta de forma drástica luego del dopaje con yodo o a través de un tratamiento térmico [38]. Este polímero posee un comportamiento eléctrico único, una excelente estabilidad térmica y presenta propiedades magnéticas y ópticas. Sin embargo, es poco soluble en disolventes orgánicos. Esta insolubilidad es el producto de sus fuertes interacciones intercadena, las cuales tienden a agregarse y hacen que el polímero sea difícil de procesar.

## **2.3 Supercapacitores**

Los SCs, son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que almacenan y liberan energía mediante adsorción y desorción reversibles de iones en las interfaces entre los materiales de los electrodos y los electrolitos[44]. También son llamados ultracapacitores o capacitores electroquímicos de doble capa, que utilizan electrodos de alta superficie y dieléctricos electrolíticos ya sea en tipo gel o en líquido utilizando una

membrana de separación (es decir, doble capa eléctrica delgada) esto para conseguir una capacitancia alta[3]. Estos dispositivos se reconocen por tener una alta densidad de potencia específica que implica una descarga y carga rápida, alta eficiencia energética además de ser de bajo costo, este último aspecto depende del tipo de material de electrodo y electrolito que se maneje [3] [45]. Sin embargo, tiene una energía específica baja y voltaje de operación bajo (2-3 V) Los supercapacitores se utilizan principalmente para aplicaciones en las que se requieren pulsos de energía durante períodos cortos de tiempo, por ejemplo, segundos o decenas de segundos. El rendimiento de un SC de doble capa electroquímica depende de la acumulación de carga de una solución de electrolito en la interfaz electrodo / electrolito a través de la atracción electrostática por electrodos polarizados.

### **2.3.1 Diseño de un SC**

Los componentes y diseño de un SC son similares a las baterías. En la Figura 3, se muestra la representación de un típico esquema básico de un supercapacitor, el cual está constituido por dos electrodos separados por una membrana, un electrolito que puede ser de disolución acuosa, orgánica o un polímero conductor y cada uno de los electrodos está en contacto con un colector de corriente [32][33].

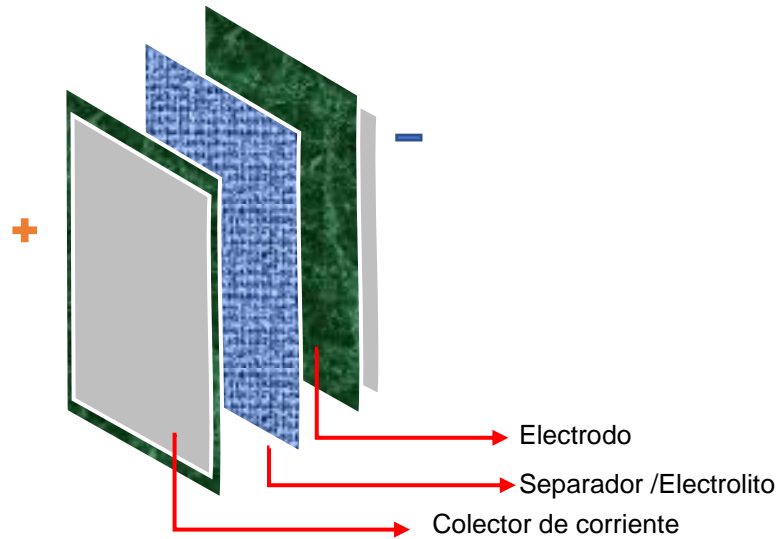


Figura 3, Diseño y componentes de un SC [23]

- **Electrodo**

El reto principal en la mejora de un SC es optimizar el valor de densidad de energía, que se puede obtener aumentando la capacitancia del material del electrodo o ampliando el potencial de trabajo del dispositivo. La ampliación de la ventana de potencial será ventajosa para aumentar la densidad de energía y también para reducir los números de apilamiento para alcanzar mayores diferencias de potencial. Por tanto, el incremento en el voltaje de la celda es más efectivo en comparación con el aumento de la capacitancia de los materiales de los electrodos para mejorar la densidad de energía.

Un segundo objetivo del material de electrodo es encontrar un electrolito compatible, que permita una interacción electroquímica y de una estabilidad química entre ambos.

- **Electrolito**

Dentro del diseño de los supercapacitores se encuentra la elección del electrolito, que está constituido por un disolvente y/o productos químicos disueltos, que se disgregan en cationes y aniones. El electrolito permite la transferencia de carga a través de iones en el SC [46], del cual el voltaje de la celda está determinado por la estabilidad

electroquímica del electrolito empleado [32]. Las características que debe poseer un electrolito en un sistema de SC es que debe ser químicamente inerte y no tener efectos corrosivos sobre los componentes del SC de manera que garantice su uso como comportamiento estable en el sistema. Por otra parte, la resistividad del electrolito esta influenciada en la resistencia de un SC, debido al tamaño de los iones de los electrolitos en tal caso para los electrolitos orgánicos el valor de resistencia es de (20-60  $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) y para los electrolitos acuosos (1-2  $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de tal manera que si los iones solvatados son de gran tamaño puede suceder que en la zona del electrodo no tenga accesibilidad, por lo que si un electrolito posee gran cantidad de iones (cationes (+) y aniones (-)) mejor será su conductividad[47][48]. En la figura, 3 se puede observar los electrolitos que pueden ser utilizados para un SC del cual la interacción entre los electrodos y el electrolito influye significativamente en la fase de la interfaz electrodo-electrolito y en la estructura interna de los materiales activos, entre los cuales encontramos, los electrolitos acuosos, orgánicos, líquidos y en estado sólido descritos a continuación.

En los **electrolitos acuosos** como KOH o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no existe problema en usarlos gracias a su tamaño de iones pequeño su potencial de trabajo no puede superar a 1V de otra manera tendría lugar una descomposición electrolítica del agua (1.23V), otro aspecto relevante de los electrolitos acuosos es su favorable conductividad iónica y precio accesible.

Los **electrolitos orgánicos** poseen un tamaño de sus iones mayor a los acuosos, además de ser adquiridos por un precio elevado ya que necesitan de diferentes etapas de purificación y secado, haciendo aún más elevado el sistema total de un SC. Una ventaja de los electrolitos orgánicos es que se pueden operar en voltaje de celda superior a 2.5V, sin embargo, debido a su gran tamaño de iones lo que provoca una conductividad iónica baja puede ser posible que disminuya su potencia [32].

**líquidos iónicos** son electrolitos que permiten reducir la resistencia interna y ser operados a voltajes altos entre (3,5–4,0 V) en comparación con un electrolito acuoso sin

embargo una desventaja de este tipo de electrolitos es que sufren de una deficiente conductividad iónica [33] [49].

Los **electrolitos en estado sólido**, tiene una gran ventaja de ser muy estable electroquímicamente, evitar fugas en el SC y ser tolerantes a la humedad lo que los coloca en un favorable camino para los SC, sin embargo, sus desventajas los hace ser utilizados con mucha precaución debido a que pueden llegar a tener una baja conductividad iónica, una alta viscosidad y precipitación de sales a baja temperatura, por ende, pueden afectar el rendimiento dentro del sistema de un SC[48].

En la tabla 3, se observan algunas propiedades de los electrolitos usados en SC, siendo referenciado a la anterior descripción del tamaño de ion, toxicidad, ventana de potencial, costo y pseudocapacitancia, siendo los más favorables para los SC dentro de estas propiedades los electrolitos acuosos por su baja toxicidad, coste y tamaño de ion lo que favorece nuevamente a una alta conductividad.



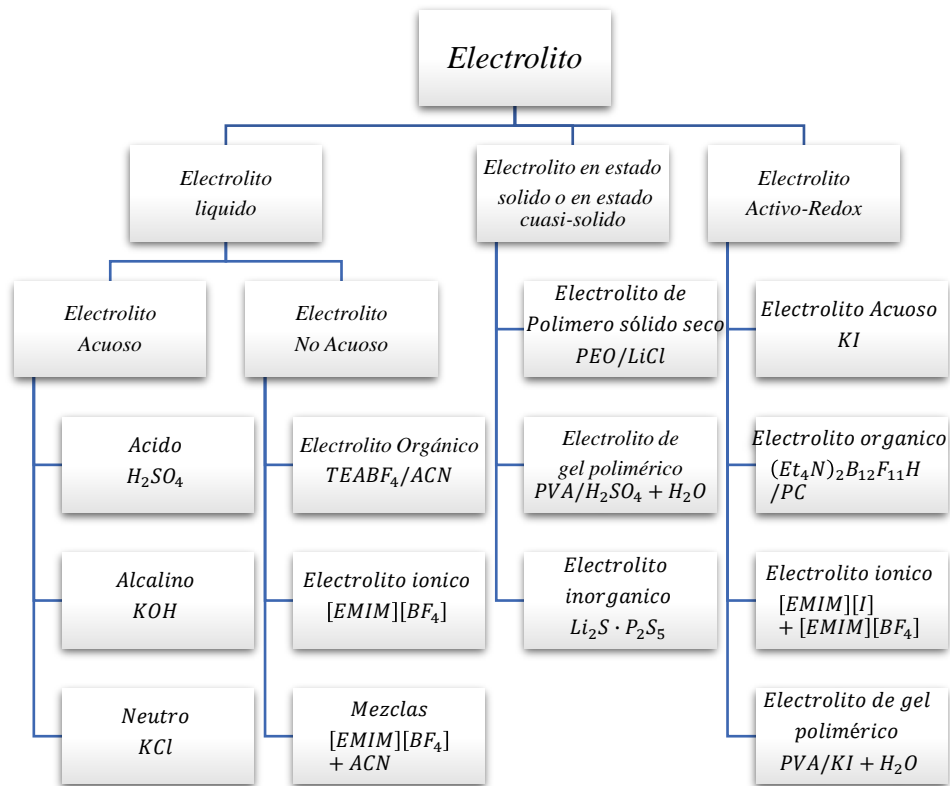


Figura 4, Categorías de electrolitos para la fabricación en SC<sub>s</sub> [23]

Tabla 3 Comparación de algunas propiedades de los electrolitos para SC. [50]

Electrolito	Ventana de trabajo (V)	Costo	Toxicidad	Tamaño de Ion	Pseudocapacitancia
Acuoso	≤1	B	B	B	si
Orgánico	2.5-2.7	A	M-A	A	no
Líquido iónico	3-6	MA	B	Alto	no

**B (Bajo), A (Alto), MA (Muy Alto)**

- **Separador /Membrana**

Dentro de un sistema de un SC un elemento importante es el separador también llamado membrana, su función se basa en aislar eficazmente a los electrodos de trabajo que están muy cerca entre sí en un sistema de SC para evitar en primera parte un corto circuito, por lo que sus características suelen convertirse en una exigencia al momento de la elección del material para la fabricación de la membrana, entre las características del separador se encuentran su grosor, porosidad, propiedades eléctricas, no debe influir en la degradación de los materiales del sistema del SC, debe aislar al sistema de la humedad o aire que puedan estar presentes en los mismo poros de la membrana[51].

Entre los materiales de separadores utilizados en los dispositivos de SC encontramos a la membrana porosas y no porosa de fluoruro de polivinilideno (PVDF), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliacrilonitrilo (PAN), poli (metacrilato de metilo) (PMMA) estudiados como polímeros anfitriones debido a sus ventajas de fabricación siendo más segura, liviana y flexible, de la cual la fabricación en forma fibrosa resalta su estudio[52].

Actualmente se buscan alternativas de membranas por el coste u obtención del polímero a utilizar, es por ello por lo que buscan polímeros que conduzcan a una baja conductividad iónica y estabilidad electroquímica. Sin embargo, una limitante de en el uso de polímeros es la relación de humectación con el tipo de electrolito utilizado en el SC, así como problemas para disminuir la humedad. Una opción es la conjugación de polímeros que rara vez se informa en la literatura y que dan una opción de investigación[53], tal es el caso de las membranas fabricadas mediante electrohilado de materiales poliméricos de polietersulfona (PES) polímero aromático de alto rendimiento y poliacrilonitrilo (PAN), de las cuales no hay suficiente investigación pero que pueden llegar a favorecer su uso debido a que el PES tiene buenas propiedades de aislamiento, buena resistencia química y térmica ,con propiedad hidrolítica que en combinación con el PAN (dependiendo del porcentaje), puede llegar a incrementa la resistencia química del PES y convertir las propiedades de hidrofóbicas (no interacciona con el agua) a hidrofílicas (atraen el agua)[54].

### 2.3.2 Tipos de Supercapacitores

En general, un SC consta de dos electrodos que se sumergen en un electrolito. Puede estar aislado eléctricamente por un separador, que también puede desempeñar un papel esencial en el rendimiento del SC. Según el mecanismo de almacenamiento (ver Figura 6), los SC<sub>s</sub> se clasifican en tres tipos:

- **Capacitores eléctricos de doble capa (EDCL)**, son dispositivos que almacenan la energía de manera electrostática, es decir, en la doble capa eléctrica formada en la interfaz electrodo-electrolito, que implica una resistencia al transporte de iones a través del electrolito, por lo que la carga opuesta se almacena solamente en la superficie de las placas conductoras, proporcionando *densidades altas densidades de potencia*, con una desventaja de tener una *baja densidad de energía*. Uno de los materiales más estudiados en este campo como materiales de electrodo son los de base carbono[39][47].
- Los **pseudocapacitores**, son dispositivos que almacenan su carga cerca de la superficie del electrodo, debido a una reacción faradaica completa (reacciones redox), es decir, hay una transferencia de electrones en la superficie del electrodo y el transporte de iones mediante la doble capa electroquímica (ver Figura 5), esto causa que se puedan obtener *valores altos de capacitancia*, pero *bajas densidades de potencia*[55]. Algunos materiales para electrodos utilizados con este principio son los óxidos metálicos, de los cuales pueden carecer de baja energía de activación, estabilidad y además de un costo alto de producción, por lo que se ponen en alternativas otros materiales de fácil fabricación y que posean altos sitios activos que mejoren los valores de capacitancia, los polímeros conductores como el (polipirrol, politiofeno y polianilina) son una opción viable para este tipo de SC[39]. Su pseudocapacitancia se emana de la oxidación y reducción reversible de los enlaces dobles π-conjugados de las redes poliméricas, por ende, no hay un cambio de fase o alteración en su estructura[47]. Dentro de los polímeros antes mencionados, la polianilina ha sido la más estudiada debido a su

comportamiento pseudocapacitivo, sus propiedades electroquímicas dependerán de su fabricación (morfología) como películas o fibras, su estado de oxidación, dopaje, peso molecular.

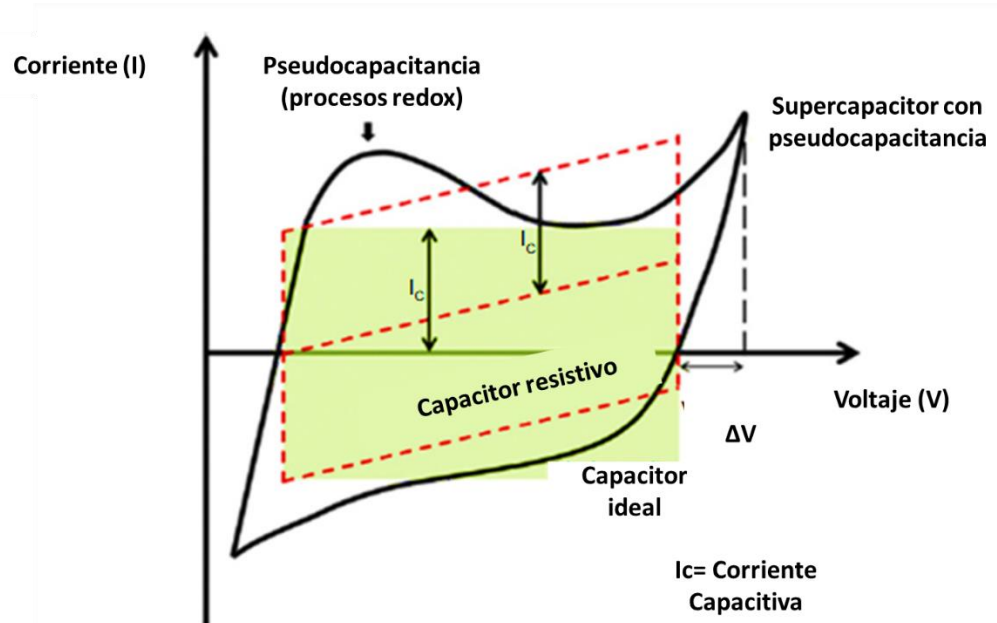


Figura 5, Voltamperograma cíclico, donde se observa la pseudocapacitancia de un SC frente un capacitor resistivo y capacitor ideal[56].

- Los **capacitores híbridos**, involucran procesos faradaicos (procesos redox) que implican la transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo y Los procesos no faradaicos los cuales no involucran el mecanismo químico [57][58], causando *mayores densidades de energía* que un capacitor de doble capa electroquímica.

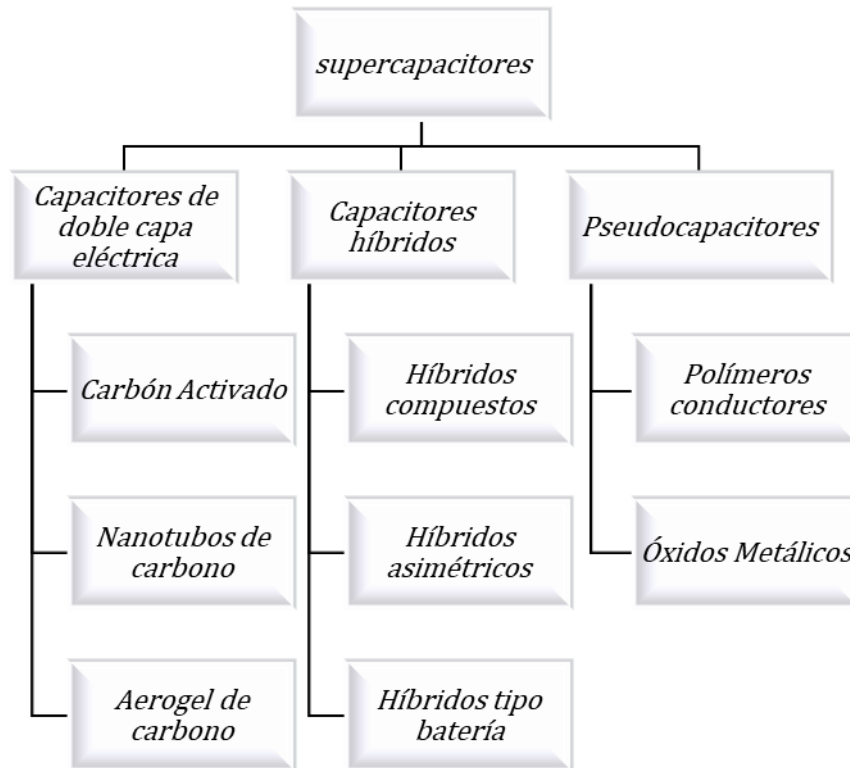


Figura 6, Tipos de supercapacitores basados en el material de electrodo y mecanismo de almacenamiento de carga [34]

La **Capacitancia**, es la característica principal de un supercapacitor, es la cantidad de energía en forma de carga eléctrica que puede acumular, el valor de la capacitancia se expresa en (F), pero dependiendo su aplicación puede referirse como capacitancia específica cuando se involucra la masa (F/g), área (F/cm<sup>2</sup>) o volumen (F/cm<sup>3</sup>). Existen factores que pueden llegar a afectar a la capacitancia como:

- El área superficial. Debido a que la capacidad específica, es función del área. Es necesario que los materiales de electrodo tengan un área superficial lo más alta posible, es decir, más sitios activos.
- Tamaño de iones del electrolito. Este factor está relacionado con los poros que pueden albergar o estar en los materiales de electrodo debido a que si no hay una proporción entre ambos poros no abra manera que se puedan mover los iones

siendo más difícil el proceso de la DCE y por tanto bajaría el valor de la capacitancia.

- Conductividad eléctrica. El material del electrodo debe poseer una propiedad de conductividad por lo que reduciría la resistencia del potencial de la celda.

### **2.3.3 Curva de Ragone**

La curva de Ragone es un gráfico que se utiliza para comparar el rendimiento de varios dispositivos para el almacenamiento de energía. Representado por la densidad de energía (Wh / kg) descrita como la capacidad de almacenar energía, frente a la densidad de potencia (W / kg) el cual, los ejes horizontal y vertical están en escala logarítmica y para después comparar favorablemente el rendimiento de varios dispositivos. Este tipo de gráfico se introdujo por primera vez para comparar el rendimiento de las baterías. Sin embargo, también es adecuado para contrastar cualquier tipo de dispositivo de almacenamiento de energía. Las ecuaciones 1 y 2, sirven para evaluar la densidad de energía y densidad de potencia.

La Figura 7, muestra una curva de Ragone, en principio, el eje vertical (densidad de potencia) describe la cantidad de energía disponible, mientras que el eje horizontal (densidad de energía) indica qué tan rápido se puede entregar esa energía. Un punto específico en el gráfico de Ragone representa el período de tiempo durante el cual la energía en el eje vertical puede entregarse a la potencia en el eje horizontal. [59]

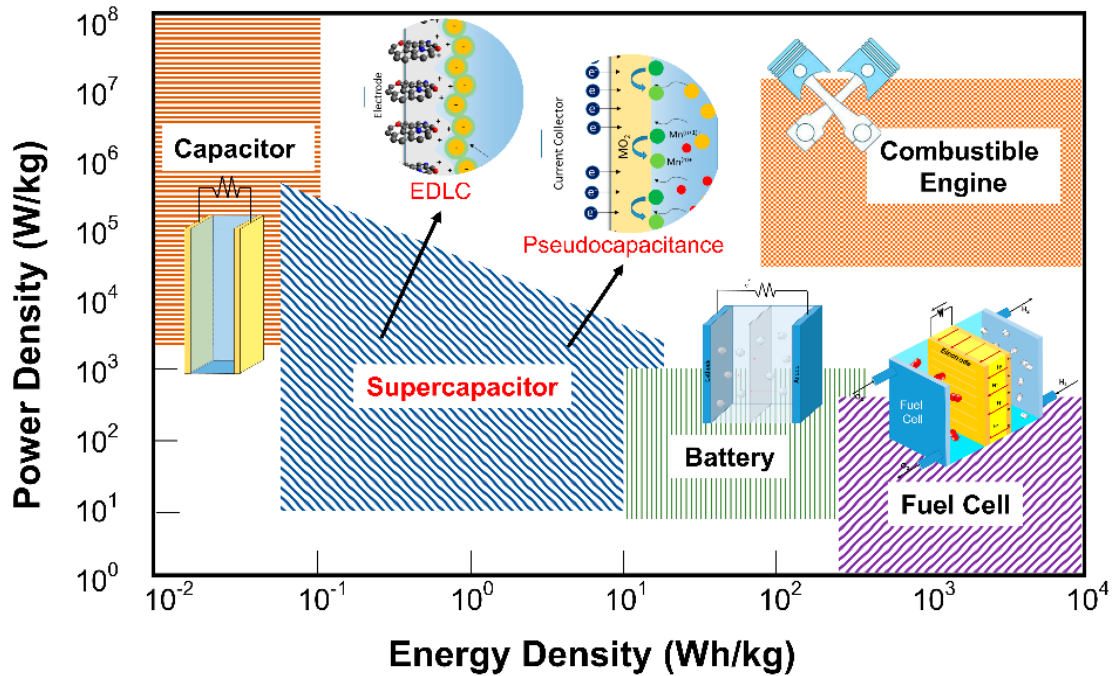


Figura 7, Representación de una curva de Ragone [36]

Se puede observar cómo los SCs cubren el rango de requerimiento energético que existe entre los capacitores electrolíticos y las baterías.[32] Un SC(SC) proporciona una mayor densidad de energía y potencia que las baterías (>10 kW kg<sup>-1</sup>) y ciclos de vida más prolongados que un capacitor tradicional. Por lo tanto, los supercapacitores tienen una gran perspectiva como dispositivos de almacenamiento de energía para futuros sistemas electrónicos que requieren alta potencia y densidad de energía, además de durabilidad y carga/descarga rápida (en segundos).[58]

$$E = \frac{1}{2} C_t V^2 \quad \text{Ec. 1 [23]}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{Ec.2 [23]}$$

**E** (densidad de energía) (Wh Kg<sup>-1</sup>), **P** (densidad de potencia) (W Kg<sup>-1</sup>),  $C_t$  (Cs/4) (Capacitancia específica),  $V$  (ventana de potencial),  $\Delta t$  (tiempo de descarga).

## 2.5 Técnica de electrohilado

El electrohilado es una técnica que permite la formación de fibras de diferentes materiales y geometrías mediante cargas electrostáticas. Se basa en un proceso electro hidrodinámico utilizando un proceso donde un chorro de solución de polímero cargado eléctricamente para la fabricación de micro o nanofibras. En la Figura 8 se muestra los componentes del equipo el cual consiste en una bomba inyectora donde se coloca la jeringa con la solución, una fuente de alto voltaje conectada mediante un cable y caimán a la aguja de la jeringa, y un colector [18].

Esta técnica ha mostrado un gran interés debido principalmente al control que se puede ejercer sobre el tamaño y morfología de las fibras producidas, la variedad de polímeros que pueden usarse y las características únicas del material final: alta superficie específica, porosidad controlable e interconectada y flexibilidad. [18][60][61]

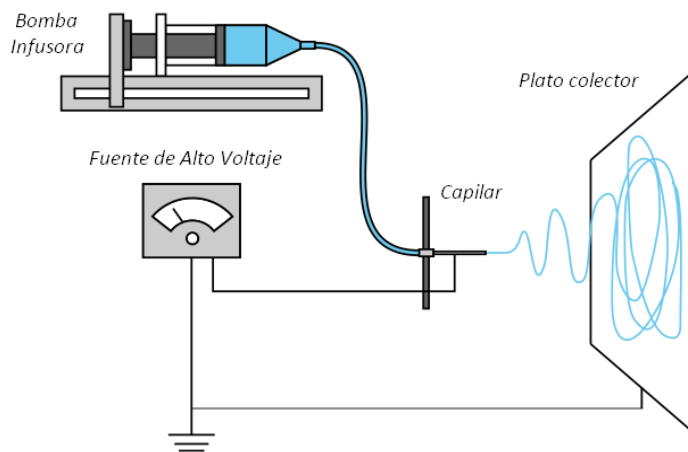


Figura 8, Componentes del equipo de electrohilado [17]

El proceso comienza cuando las cargas eléctricas, producidas en la aguja debido al voltaje aplicado, se transfieren a la solución de polímero a través de la aguja metálica. Estas cargas provocan inestabilidad dentro de la gota de polímero. La repulsión de cargas genera una fuerza opuesta a la tensión superficial. Estas fuerzas hacen que la solución de polímero se mueva en la dirección del campo eléctrico (Figura 9). Un



aumento del campo eléctrico obliga a la gota esférica a distorsionarse y adoptar una forma cónica. En esta fase, aparecen nanofibras finas (nano a micro en diámetros) de la gota cónica llamada cono de Taylor, que se recogen en el colector y se mantienen a una distancia optimizada. Un chorro de carga constante solo podría formarse cuando la solución de polímero posee una fuerza cohesiva adecuada. Este batido de las fibras permite que las cadenas de polímero se estiren y se deslicen entre sí en la solución, lo que conduce a la fabricación de fibras.[62]

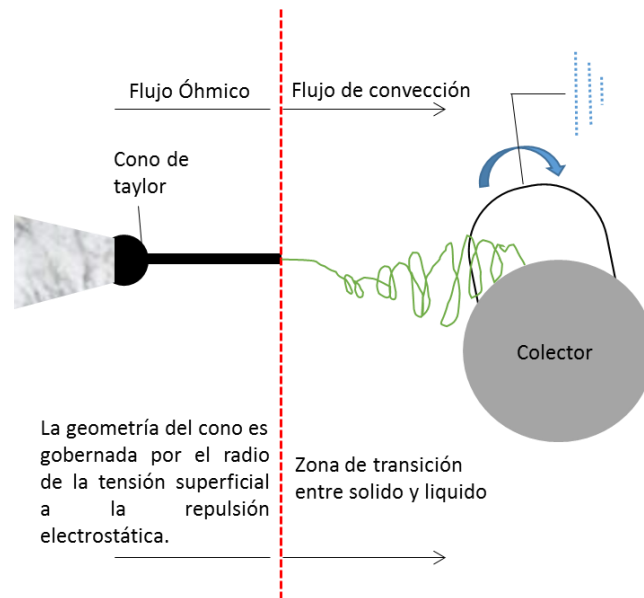


Figura 9, Fenómeno de electrohilado (cono de Taylor) [39]

### 2.5.1 Parámetros de la técnica de electrohilado

Hay varios factores que afectan el proceso de electrohilado. Estos factores se clasifican como parámetros de electrohilado y parámetros de solución. Los parámetros de electrohilado incluyen el campo eléctrico aplicado, la distancia entre la aguja y el colector, y flujo. Los parámetros de la solución incluyen el solvente, la concentración de polímero y la viscosidad. Todos estos parámetros afectan directamente la generación de fibras electrohiladas suaves y sin perlas. Por lo tanto, para obtener una mejor comprensión de la técnica de electrohilado y la fabricación de nanofibras poliméricas, es esencial comprender a fondo los efectos de todos estos parámetros. A continuación, se resume

información detallada que destaca el papel del electrohilado y los efectos de los parámetros de la solución en la morfología de las nanofibras poliméricas electrohiladas.[62]

- ***Voltaje aplicado***

La creación de fibras de menor diámetro a medida que aumenta el voltaje aplicado podría atribuirse al estiramiento de la solución del polímero y la repulsión de la carga en el chorro del polímero.

- ***Distancia entre la aguja y el colector***

Determina el tamaño y la morfología de las nanofibras electrohiladas.

- ***Solvente***

La elección del solvente para disolver un polímero está íntimamente influenciada en la capacidad de formar buenas fibras. Las características principales que deben tener los solventes empleados son: ser compatible con el polímero a utilizar, esto permite una buena homogeneidad de la solución (depende de las características del polímero o polímeros) así como un factible electrohilado, el solvente debe tener buena volatilidad, lo que permite que al momento de formar la fibra y llegar al colector esta llegue seca de lo contrario un solvente no volátil se obtendrá un acoplamiento de fibras humedad lo que implicaría su morfología. Las interacciones intermoleculares entre un polímero y el solvente (sistema binario) solo pueden ser atractivas o repulsivas, lo que depende únicamente del tipo de solvente.

- ***Velocidad de flujo***

Este parámetro implica que el chorro expulsado desde la jeringa hacia el colector sea lo más bajo posible dando tiempo para que se evapore el solvente de las fibras evitando la

formación de defectos [60][18]. Cuando el flujo de salida se incrementa puede producirse grumos debido a que el solvente no alcanza a evaporarse lo que puede ocasionar un incremento en el diámetro de las fibras y posiblemente en el tamaño de los defectos. Un valor bajo de volumen de solución a la salida del capilar debe ser mantenido para obtener el fenómeno de cono de Taylor estable, el flujo de salida determina la cantidad de solución disponible para el proceso de electrohilado[63].

- ***Viscosidad***

La viscosidad de la solución ha sido estrechamente relacionada a la concentración de la solución. En soluciones poliméricas de muy alta viscosidad se presenta usualmente mayores tiempos de relajación, lo que puede prevenir la fractura del hilo expulsado durante el proceso. Un aumento en la viscosidad o concentración de la solución origina un mayor y más uniforme diámetro en la fibra. El valor de la viscosidad es determinante para formar fibras continuas. En soluciones de baja viscosidad la tensión superficial es el factor dominante, y solo es posible la formación de grumos o fibras grumosas; mientras que a valores por encima de una concentración crítica se obtiene una estructura fibrosa continua cuya morfología es afectada por el valor de la concentración.

## **2.6 Equipos para caracterización morfológica y estructural**

### **2.6.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) o (SEM por sus siglas en inglés) permite la caracterización y observación de la morfología superficial de los materiales. Su principio de operación consiste en “barrer” o recorrer una muestra en cierta área con un haz móvil de electrones. Los microscopios disponen además de lentes magnéticas que enfocan el haz sobre la muestra para que los electrones sean transmitidos, dispersados o absorbidos. La intensidad de estos electrones dispersados en la superficie de análisis se detecta para generar una imagen de alta resolución de la superficie del material. El equipo cuenta con un sistema de vacío en el intervalo de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mbar, que reduce las partículas de aire que pudieran interferir y afectar la trayectoria de los electrones que

proporcionan información de la muestra. En la Figura 10 se aprecian las partes de un SEM.

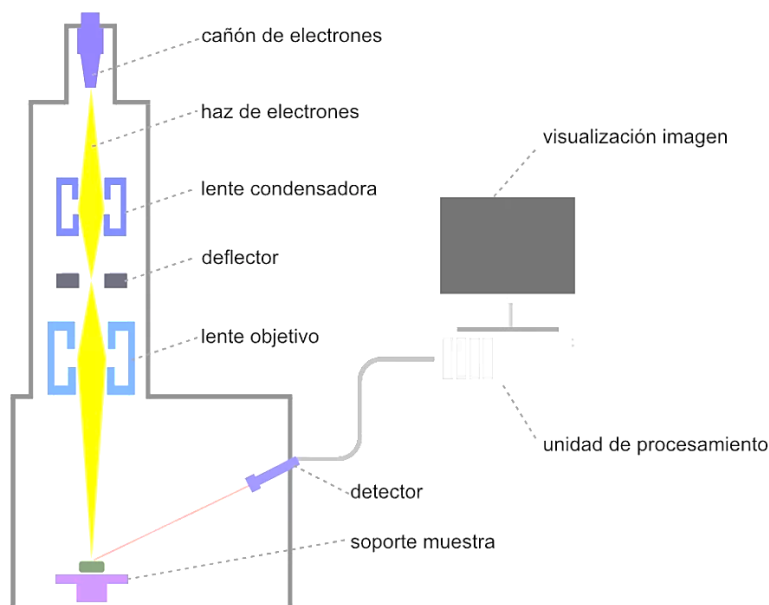


Figura 10, partes del microscopio electrónico de barrido [64]

### 2.6.2 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Técnica que permite identificar grupos funcionales en sustancias orgánicas e inorgánicas. El funcionamiento de esta técnica se basa en que una radiación de infrarrojo alcanza una muestra, parte de la radiación que toca la muestra es absorbida, lo que permite a la molécula pasar de un estado básico a un estado excitado y otra parte la transmite, obteniendo una señal que se detecta, digitaliza y procesa mediante una transformada de Fourier inversa para obtener un espectro y que muestra lo que llaman “la huella dactilar” donde cada molécula presenta un espectro IR, que proporciona información de diversas estructuras químicas[65]. Las aplicaciones de esta técnica son utilizadas desde la síntesis orgánica, ingeniería petroquímica, análisis de alimentos, industria farmacéutica, ciencia de los polímeros etc.[66]. En la figura 11, se muestra una representación del funcionamiento de la técnica FT-IR, que operan en un rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$  en forma regular [67].

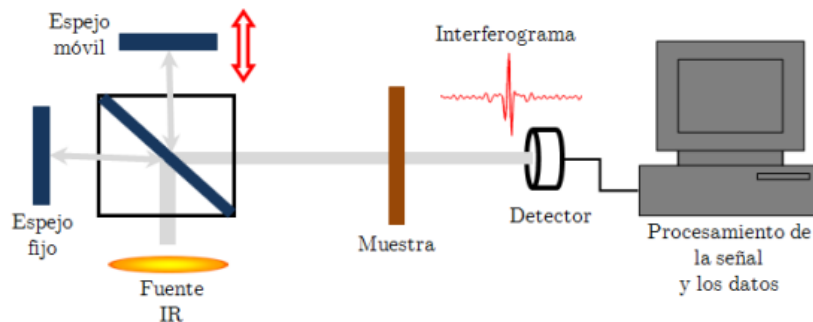


Figura 11, Principio del funcionamiento de la técnica de FT-IR [67]

## 2.7 Técnicas electroquímicas para caracterización en supercapacitores

A continuación, se describen las técnicas electroquímicas a utilizar en el desarrollo del proyecto con tal de proporcionar información valiosa como: el valor de capacitancia, es decir, la cantidad de carga que almacena los electrodos del SC. Las técnicas más utilizadas en el campo de caracterización de los capacitores y SC se encuentran la voltametría cíclica (VC), carga-descarga galvanostática (GCD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

### 2.7.1 Voltametría cíclica

La VC es una técnica electroquímica poderosa y popular comúnmente empleada para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies y de las reacciones químicas en las que participan [49], también es invaluable para estudiar el principio de un proyecto de desarrollo de capacitores, la VC proporciona información básica sobre una celda electroquímica capacitiva que incluye: ventana de voltaje, capacitancia y ciclo de vida.

La VC, es una técnica de análisis fundamental en la que la corriente que fluye a través de una celda electroquímica se mide a medida que el voltaje se cicla en un rango específico, la gráfica resultante de corriente contra voltaje se llama voltamperograma y es aproximadamente rectangular para un supercapacitor[68]. El Voltamperograma cíclico parece un rectángulo simétrico con respecto a la abscisa (Figura 8a) y para el circuito equivalente que consiste en la combinación en paralelo de la capacitancia y la resistencia, el voltamperograma cíclico parece un paralelogramo (Figura 12, b). En la práctica, incluso si no aparecen procesos redox con el potencial redox fijo durante el funcionamiento del supercapacitor, el voltamograma cíclico representa una curva lenticular distorsionada o una curva inclinada con forma de vaina. Los voltamogramas cíclicos reales difieren de los rectángulos simétricos con respecto al eje de voltaje, y esta distinción es principalmente determinado por la presencia de los componentes resistivos del circuito equivalente (Figura 12, c) [69] .

A partir de los voltamperogramas cíclicos, se puede obtener información del mecanismo de almacenamiento de carga de un SC, una curva de VC en forma rectangular es debida a procesos de doble capa electroquímica (DCE) ya que no presentan procesos farádicos, en consecuencia, la corriente faradaica no estará presente en el resultado de voltamperometría cíclica.

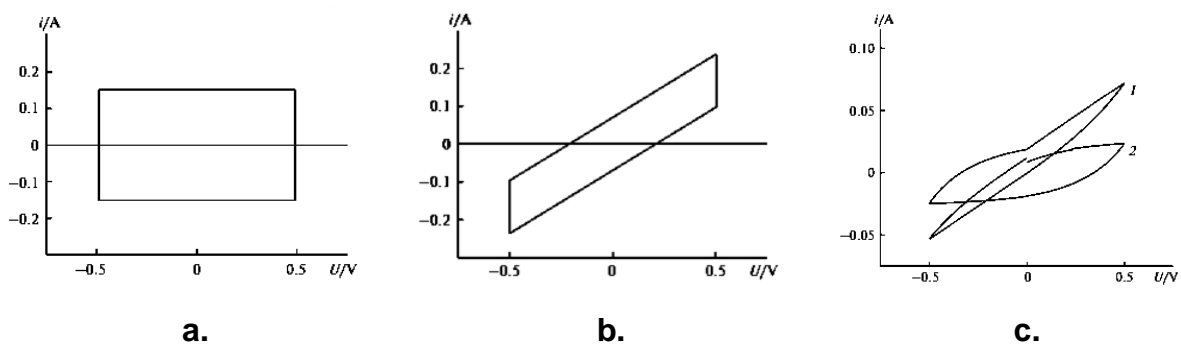


Figura 12 (a) voltamperograma cíclico para un capacitor ideal, (b) voltamperograma cíclico para la conexión en paralelo de la capacitancia y la resistencia y (c) voltamperograma cíclico real de un capacitor con electrodos de carbón en 0.1 M de KCl como electrolito [69]

Hay tres regiones en las direcciones de exploración hacia delante y hacia atrás. Estas regiones son corriente capacitiva, corriente faradaica y corriente de oxidación. Cuando el dispositivo está en la región de corriente capacitiva, la corriente de salida del dispositivo aumenta a medida que aumenta el potencial aplicado. Esto se debe a la formación de la doble capa del electrodo y/o al reordenamiento de los iones del electrolito en la interfase electrodo/electrolito. Por tanto, la capacitancia dependerá del área del material del electrodo, la resistencia equivalente del electrodo/electrolito y el cambio del voltaje de entrada. En la siguiente etapa, se producirá una reacción faradaica que revierte los iones a un estado neutro carga que existe en el electrolito. En esta etapa, la corriente del dispositivo aumentará drásticamente hasta el "punto máximo anódico" a medida que el voltaje de entrada continúe aumentando. A medida que el voltaje de entrada aumenta hasta el máximo, menos material del electrodo puede estar en contacto con la solución electrolítica debido a la pasivación del material, por lo que la corriente caerá a un valor constante, ligeramente menor que la corriente en el 'punto máximo anódico'. Luego, a medida que el voltaje de entrada se reduce y luego cambia su polaridad, la corriente comenzará a caer y revertirá su dirección hasta el "punto máximo de reducción negativa". Esto se debe a una reacción de reducción que ocurre en el electrodo y la interfaz electrolítica. Finalmente, cuando la tensión de entrada vuelve al valor inicial, no se producirá ninguna reacción y el dispositivo volverá a su comportamiento capacitivo. Estas observaciones indican la reversibilidad de las reacciones electroquímicas con materiales faradaicos y explican el comportamiento de la mayoría de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, incluidas las baterías y algunos supercondensadores. En la Figura 13, se observa la influencia de fenómenos farádicos que son relacionados a un incremento de la corriente (transferencia de electrones) ya sea anódica o catódica, presentando picos o jorobas en la curva VC.

A partir de las curvas de VC, se pueden obtener los valores de capacitancia como se aprecia en la Ecuación 3

$$C = \frac{1}{2} \frac{\int I dv}{vmV} \quad \text{Ec.3 [23]}$$

Donde  $I$ , es la corriente media correspondiente resultante del barrido de potencial,  $\Delta V$ , es la velocidad de barrido de potencial y  $m$ , es la masa por electrodo. Un comportamiento capacitivo ideal de un SC típico es expresado en forma de una forma rectangular de la tensión características, donde la corriente es proporcional a la capacitancia ( $C$ ) y la velocidad de exploración de tensión ( $\Delta V$ ). El signo de la corriente se revierte inmediatamente tras la inversión del potencial barrido, lo que indica que el dispositivo exhibe un equivalente bajo resistencia en serie (ESR).[46]

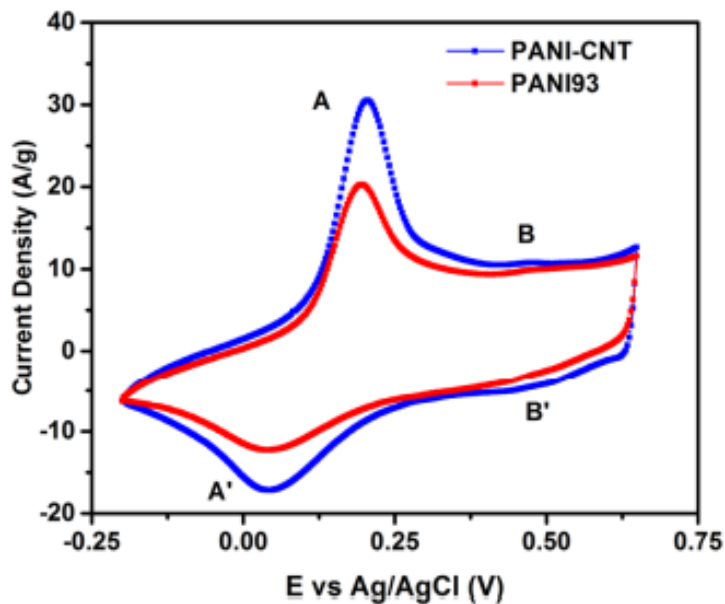


Figura 13. Voltamperograma cíclico de un SC basado en polianilina [2]



### 2.7.2 Carga – descarga galvanostática (GCD)

La carga-descarga galvanostática (GCD) es una técnica electroquímica basada en la aplicación de una intensidad de corriente ( $I$ ) constante para excitar al sistema electroquímico y medir el cambio de potencial ( $\Delta E$ ) en función del tiempo ( $t$ ) [46]. Se puede conocer dos parámetros con esta técnica, uno de ellos es la capacitancia ( $C$ ), es decir, la técnica prueba el rendimiento y la vida útil de los EDLC y las baterías, el valor de la capacitancia específica se obtiene de la Ec.4

$$C_s = \frac{\Delta t I}{\Delta V} m \quad \text{Ec. 4 [23]}$$

Donde  $C_s$ , es la capacitancia específica ya que involucra la masa del material activo (F/g), ( $I$ ) es la corriente de carga constante, ( $m$ ) es la masa del electrodo, ( $\Delta t$ ) es el tiempo de descarga, ( $\Delta V$ ) es la ventana de potencial. De esta ecuación se pueden también obtener los valores de densidad de energía y densidad de potencia.

Un segundo parámetro que se puede obtener de esta técnica es la resistencia equivalente en serie (ESR), esta es la resistencia interna de un SC la cual puede ocurrir de la resistencia entre los electrodos y colectores de corriente, resistencia iónica del electrolito y/o resistencia del electrolito en el interior de los poros del electrodo. La ESR puede ser calculada mediante la ecuación 5 [46].

$$ESR = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad \text{Ec. 5 [46]}$$

$ESR$  se expresa en ohms,  $\Delta V$ , corresponde con la caída óhmica expresada en voltios,  $\Delta I$  es la intensidad de corriente. La ESR es un valor mucho más pequeño que la IR, que puede llegar a limitar la velocidad a la que un SC puede iniciar el proceso de carga o descarga por ende cuanto mayor sea el valor de ESR menor será la eficiencia energética y densidad de

potencia. La Figura 14 muestra un ciclo de carga-descarga galvanostática típico de un supercapacitor.

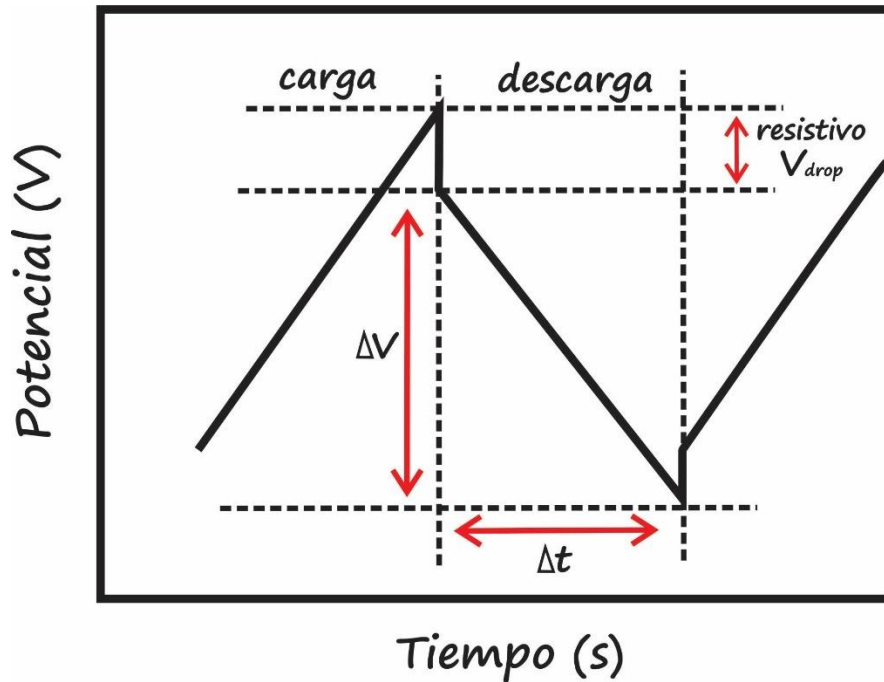


Figura 14. Curva galvanostática de carga y descarga ( $I = 1\text{ mA}$ ) [33]

### 2.7.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La EIS es el método preferido para medir la ESR de supercapacitores. EIS también puede medir la capacitancia y la no idealidad del capacitor. En la EIS, un dispositivo electroquímico, como una batería o un supercapacitor, es perturbado del funcionamiento en estado estable por una señal de excitación potencioestática (voltaje constante) o galvanostática (corriente constante) en el rango de frecuencia deseado.

La EIS de electrodos porosos se puede considerar un modelo de un SC que tiene la combinación de modelos resistivos y capacitivos. Donde el principal elemento resistivo es la ESR la cual es la responsable de la disipación de la energía almacenada, se puede calcular obteniendo la extrapolación de la línea vertical a frecuencias media-baja del diagrama de Nyquist y su corte con la abscisa.

El autor Tyler et al. menciona que los verdaderos SC<sub>s</sub> con electrodos tipo carbonoso no muestran un semicírculo en la región de altas frecuencia debido a que en los electrodos porosos almacenan carga de manera física sin ninguna transferencia de carga por lo que podría apreciarse solamente una línea de 45 grados que inicie desde la ESR [70]. Sin embargo, un semicírculo que aparece en altas frecuencia lo atribuyen a materiales pseudocapacitivo y EDCL por lo cual el semicírculo podría deberse a grupos funcionales en la superficie de los materiales que contribuyen a la transferencia de carga o reacciones faradaicas, también se menciona que puede observarse un semicírculo por la parte interfacial es decir entre el colector de corriente y el material activo. Por otra parte, en sistemas donde aparece una pendiente cerca de los 45 grados también llamada impedancia de Warburg es debido a una resistencia IR y la capacitancia esto producido en los poros o microporos de los electrodos.

En la figura 15, se muestra un diagrama típico de Nyquist representando un capacitor de EDCL, donde el punto A es atribuido a resistencia del electrolito o la ESR, se sabe que la resistencia interna también es definida por la suma de resistencia del electrolito, electrodos, colectores de corriente, esto definido en  $R_{AB}$ , asumida a la resistencia de transferencia de carga. Del punto B a C a frecuencias intermedias se observa una línea que puede deberse al transporte de iones en el electrolito, este transporte puede ser limitado cuando el electrodo es demasiado poroso, limitación de iones por parte del electrolito (concentración), electrodos no uniformes o rugosos. por último, se observa una línea vertical en el rango de frecuencias bajas que es debido al comportamiento capacitivo de la doble capa electroquímica del electrodo – electrolito. Sin embargo, existen muchas interpretaciones y contradicciones en cuestión a un diagrama de Nyquist en supercapacitores por lo cual necesitan atenderse en una investigación profunda.

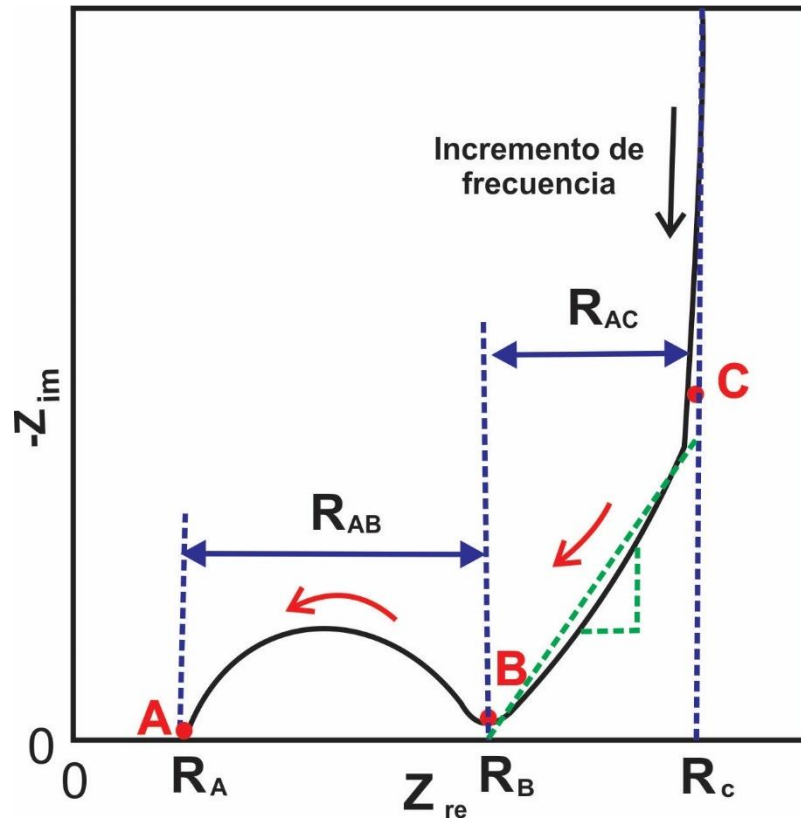


Figura 15. representación de un diagrama de Nyquist para un sistema de EDCL y pseudocapacitancia

## CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Reactivos, Materiales y Equipos

A continuación, se muestran los reactivos, materiales y equipos utilizados en esta investigación.

#### Reactivos

- Polianilina (sal emeraldina), Sigma -Aldrich PM:15000
- Oxido de polietileno, Sigma-Aldrich PM:150,000
- Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ )
- N, N–dimetilformamida. (DMF)
- Ácido sulfúrico (1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Poliéster sulfona (PES), Sigma -Aldrich
- Poliacrilonitrilo (PAN) Sigma -Aldrich

#### Materiales

- Viales
- Jeringa de 3ml
- Pipeta de 1 y 5 ml
- Aluminio
- Micropipeta

#### Equipo

- Balanza analítica
- Parrilla eléctrica
- Punta sonicadora
- Equipo de electrohilado
- Potenciostato
- Celda a dos electrodos
- FT-IR

### **3.2 Desarrollo Experimental**

A partir de la búsqueda y aplicación experimental exhaustiva de los parámetros para realizar fibras PAni-PEO y membranas PES-PAN mediante la técnica de electrohilado se realizó la caracterización morfológica mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), caracterización química mediante FT-IR, además de caracterización eléctrica por medio de la técnica de cuatro puntas o también llamado método de Kelvin y por último la caracterización electroquímica mediante una celda a dos electrodos con las técnicas de voltametría cíclica, Carga-descarga galvanostática (GCD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La Figura 16, expresa el camino de diseño experimental seguido para este proyecto.

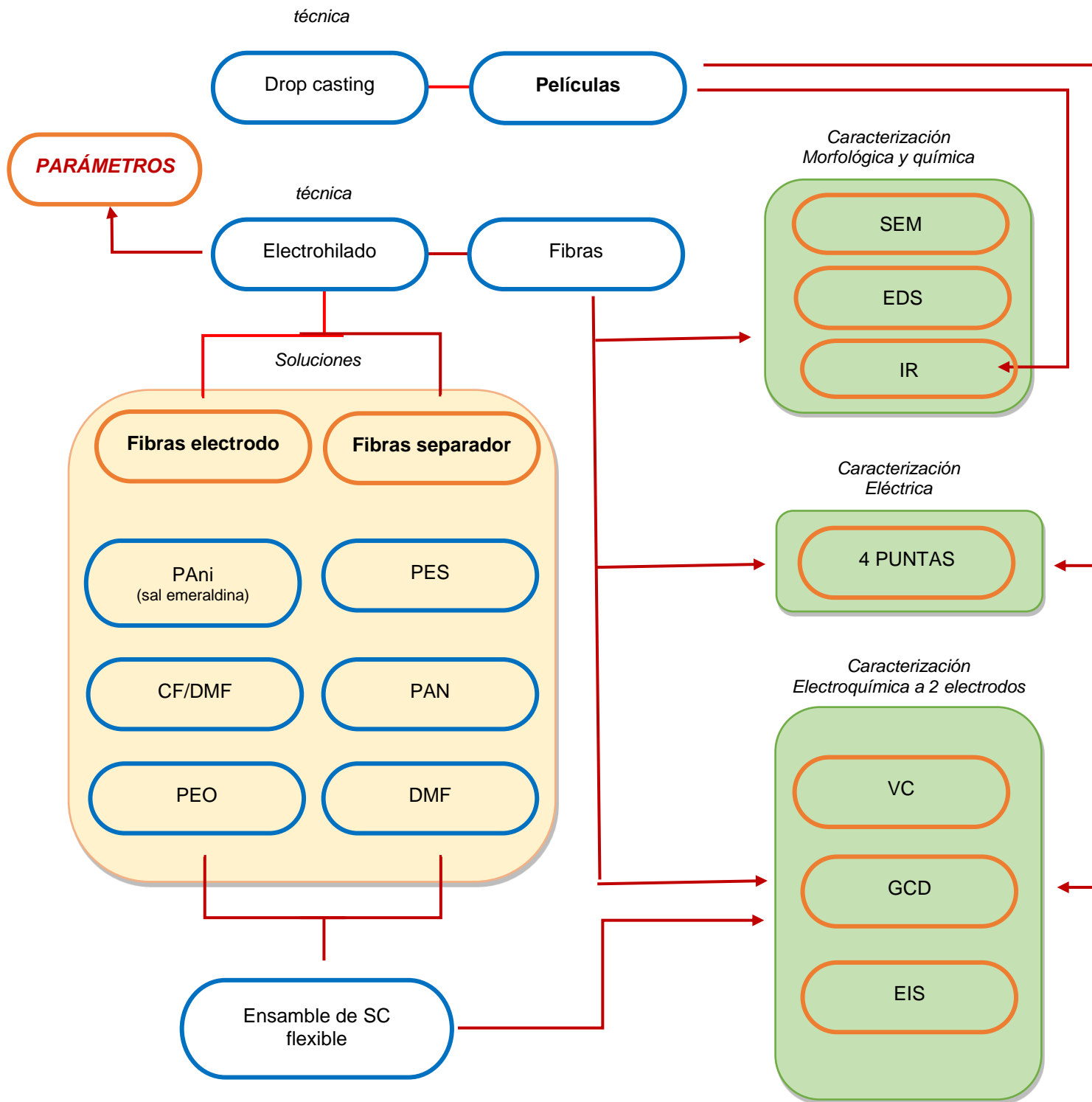


Figura 16. Diagrama de Desarrollo experimental

Antes de obtener las soluciones finales para el proceso de electrohilado, se realizaron pruebas de PAni-PEO con diferentes solventes orgánicos el cual como se explicó en la sección 2.5.1 este debe poseer características que permitan la solubilidad del polímero y que este sea volátil al momento de electrohilar permitiendo llegar seca la fibra al colector de lo contrario podría haber defectos, entre los solventes que se evaluaron fue: CF, DMF, DMSO en muestras de películas PAni (ver Figura 17) donde se puede apreciar que el solvente CF muestra grietas en la película, con DMF y DMSO muestra una película uniforme sin grietas pero el solvente DMSO tardo más tiempo en volatilizar es por ello que se descartó y se decidió probar una segunda evaluación con una combinación de CF+DMF. Teniendo el solvente optimo se procedió a realizar muestras de películas de PAni-PEO con diferentes concentraciones de CF-DMF (80-20), (90-10) y (95-5) de los cuales con apoyo de la técnica a 4 puntas se eligió la óptima de acuerdo a la resistencia obtenida , (358.14, 170.12 y 84.55) de esta manera se consiguió tener la concentración de solvente optimo y con respecto a la concentración PAni-PEO se revisó la literatura lo cual nos permitiera una visión amplia de las concentraciones que se manejan de ello se observó que el Mw del polímero de trabajo como del binder eran importantes ya que dependía ese factor como un aspecto importante en el electrohilado teniendo en cuenta que el Mw del PEO entre mayor sea , menor debería ser la cantidad que se puede utilizar en la solución, así que se precedió a realizar combinaciones de 70-30 y 80-20 de los cuales por medio de la técnica a cuatro puntas se observaba una resistencia muy alta ( ver sección 4.2) por lo cual se decidió trabajar nuevamente en una concentración diferente llegando a la concentración (93-7) del cual nuevamente se llevó a cabo su valor de resistencia mostrando valores bajos en conjunto con los solventes antes mencionados. De las muestras resultantes se obtuvo que la muestra PAni-PEO (93-7) en combinación de CF+DMF (90-10) fue la óptima permitiendo un electrohilado repetible con baja humedad (22%) permitiendo que la solución pudiera permanecer más tiempo en la jeringa sin secarse por más tiempo y que el binder es tan pequeño su cantidad en la solución que no afecta los valores de capacitancia en películas y fibras (ver sección de resultados) permitiendo no realizar un segundo proceso para eliminar el PEO.



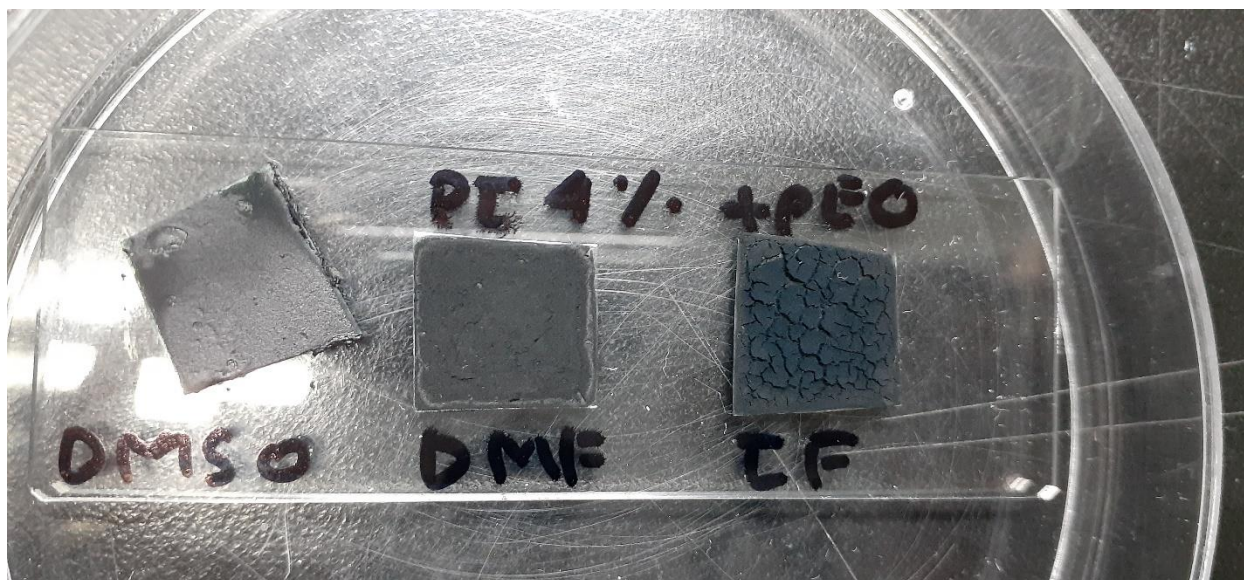


Figura 17. Películas de PANi-PEO con diferentes solventes

### 3.3 síntesis de películas por técnica drop casting

Para la obtención de soluciones tanto para películas como para fibras tuvieron las mismas condiciones y concentraciones: PANi Comercial (sal emeraldina) con un Mw:15000 y una mezcla de Cloroformo (CF) y N, N-dimetilformamida (DMF) en una relación (90-10) fueron mezclados simultáneamente en un vial y agitados por 12 horas, la concentración de la PANi fue al 4%; después de la agitación de 12 horas la solución fue llevada a la punta ultrasónica por 1min, el óxido de polietileno (PEO) fue añadido después de sonicar en una relación PANi-PEO (93-7). El resultado de la solución fue llevado a agitar por 12 horas más (ver Figura 18). En el caso de las películas después de obtener la solución anterior, con apoyo de una micropipeta se colocó 250 $\mu$ l de solución para formar una película sobre un sustrato de acero inoxidable de 2.0 cm, gota a gota fue añadida la solución sobre el sustrato se dejó secar a temperatura ambiente dentro la campana por un tiempo de 2 horas, esto para asegurar que el solvente se evaporara por completo. Lo anterior se repitió 2 veces para asegurar una película

uniforme. La Figura 19 muestra las películas sobre el sustrato de acero inoxidable depositado por la técnica de drop casting.

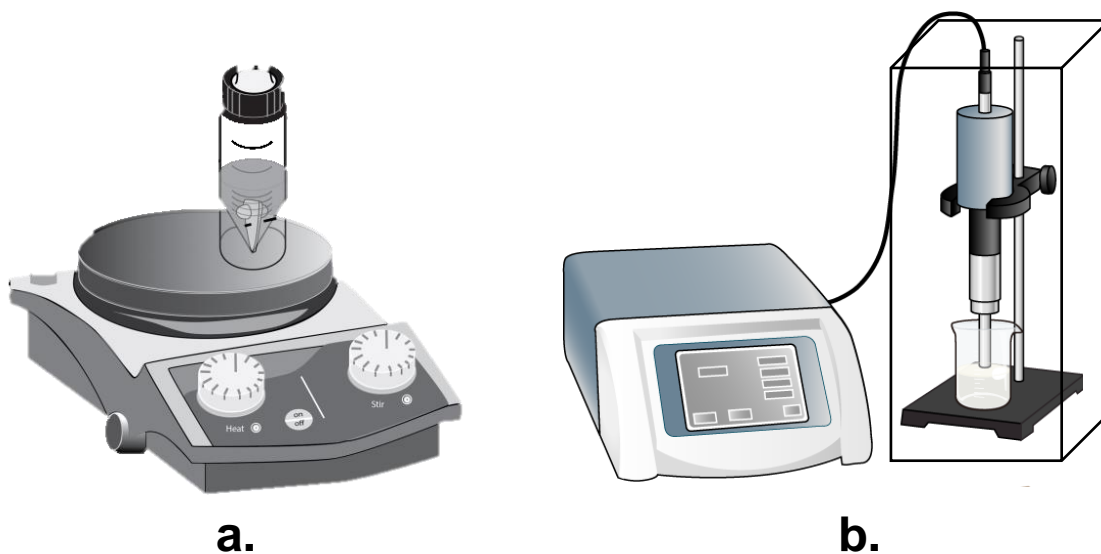


Figura 18. (a) solución en agitación de PANi sal emeraldina, CF y DMF (90-10) y (b) proceso de sonicado de solución por medio de punta ultrasónica dentro de una cabina aislante de sonido.

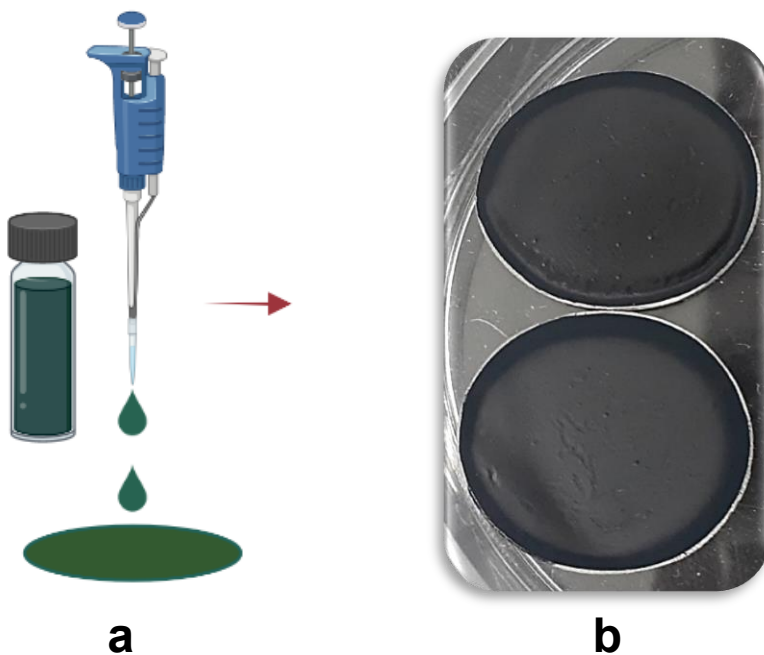


Figura 19. (a) Técnica drop casting para formación de película PANi-PEO (93-7) y (b) vista de películas formadas por medio de técnica de drop casting.

### **3.4 Síntesis de fibras por técnica de electrohilado**

Como se comentó en la sección 2.5 del Capítulo II, la técnica de electrohilado es una técnica en la que se puede tener control sobre la estructura y el tamaño de las fibras y la versatilidad con la que se puede utilizar con varios polímeros. Una vez afinada las condiciones óptimas a través de un previo estudio; se procedió a obtener las fibras de electrodo PANi-PEO. La solución mencionada en el apartado 3.1.1 se colocó en una jeringa, esta fue montada en la bomba del equipo de electrohilado, previamente se colocó en colector una hoja de aluminio para coleccionar las fibras. Los parámetros para el desarrollo de la fibra electrodo fueron los siguientes: 1000 $\mu$ l/h; 5Kv; 10cm de distancia del colector a la aguja; 1500rpm.

### **3.5 síntesis de fibras membrana PES-PAN por técnica de electrohilado**

La función de la membrana en el dispositivo de un SC es que sea permeable a los iones de un electrolito que conectará iónicamente a los electrodos, es decir, que separe físicamente a los electrodos para evitar un corto circuito por contacto directo. Para esta investigación se utilizaron dos polímeros PES y poliacrilonitrilo PAN cuyas propiedades físicas y químicas dan el aporte adecuado para formar una membrana capaz de resistir un electrolito ácido en la formación de los componentes de un supercapacitor.

Para la obtención de la solución se pesó 1g de PES y 0.5g de PAN fueron disueltos en 5ml de DMF, la solución fue agitada por 24 horas por 80°C a 300 rpm. Pasado el tiempo la solución fue depositada en una jeringa de 3 ml. Una vez que se tiene la solución en la jeringa se procedió a ser montada en la bomba del equipo de electrohilado, los parámetros para el desarrollo de la membrana electrohilado fueron los siguientes: 0.5 ml/h; 12kv; 10 cm de distancia del colector a la aguja; 220 rpm.

### **3.6 Caracterización morfológica y análisis estructural de películas y fibras**

#### **3.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

Para observar la naturaleza de las fibras y membrana PES-PAN (forma y tamaño) se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) las cuales se obtuvieron con el modelo JEOL JSM-6610LV in SEI Para esta caracterización se tomaron muestras de fibras de 1 cm x 1 cm con una amplificación de 500x, 1500x para fibras PAni-PEO.

### **3.6.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)**

Para investigar la naturaleza de los grupos funcionales generados en las películas y fibras se utilizó la técnica de IR, Estas mediciones se realizaron en un equipo Espectrofotómetro de infrarrojo marca Penkin Elmer Spectrum Two en un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para la caracterización morfológica de las películas mediante espectroscopia infrarroja (IR) se procedió a obtener la película en sustrato de acetato tal como se describió en el apartado 3.3.1, la muestra se prensa para una mejor estabilidad y que el equipo pueda leerla, para la obtención del IR se utilizó el software Penkin Elmer Spectrum V.10.4.2, donde se hace un primer barrido para detectar lo hay en el ambiente y un segundo barrido para la muestra colocada, con una fuerza de 80. Para la caracterización de fibras mediante la técnica de electrohilado se procedió por obtener una pequeña muestra de medio centímetro cuadrado ( $0.5 \text{ cm}^2$ ) de fibra electrohilado tanto de la mezcla PAni-PEO como de la membrana PES-PAN electrohilada y se siguió el mismo procedimiento que el de la película colocando en el equipo una pequeña prensa para mejor estabilidad y que el equipo lea la muestra.

### **3.8 Caracterización de resistencia eléctrica a 4 puntas o método de Kelvin para películas y fibras**

Para la obtención de valores de resistencia eléctrica se prepararon pequeñas muestras de 1cm x 1cm tanto de películas en sustrato de acetato como de fibras sin sustrato. Para las películas se utilizó la técnica drop casting descrita en el apartado 3.3, en tanto para las fibras después de la técnica de electrohilado se hizo un doblado en tres partes esto se realizó con el fin de que las agujas del dispositivo no traspasasen o corten el espécimen. Cada muestra se colocó en un portaobjetos (películas y fibras) de tal manera

que quedaran al nivel de las puntas (agujas) de modo que el contacto de la muestra con las agujas hiciera presión vertical, la presión debe ser la suficiente para que lea la muestra pero que no sufra daño el espécimen. Las mediciones se realizaron en el equipo Keysight Technologies B2900A y software Keysight B2900A Quick I/V Measurement. La Figura 20, muestra el dispositivo y equipo utilizado para esta medición, además de una captura de la ventana del software donde se aprecian los valores ingresados para la medición.

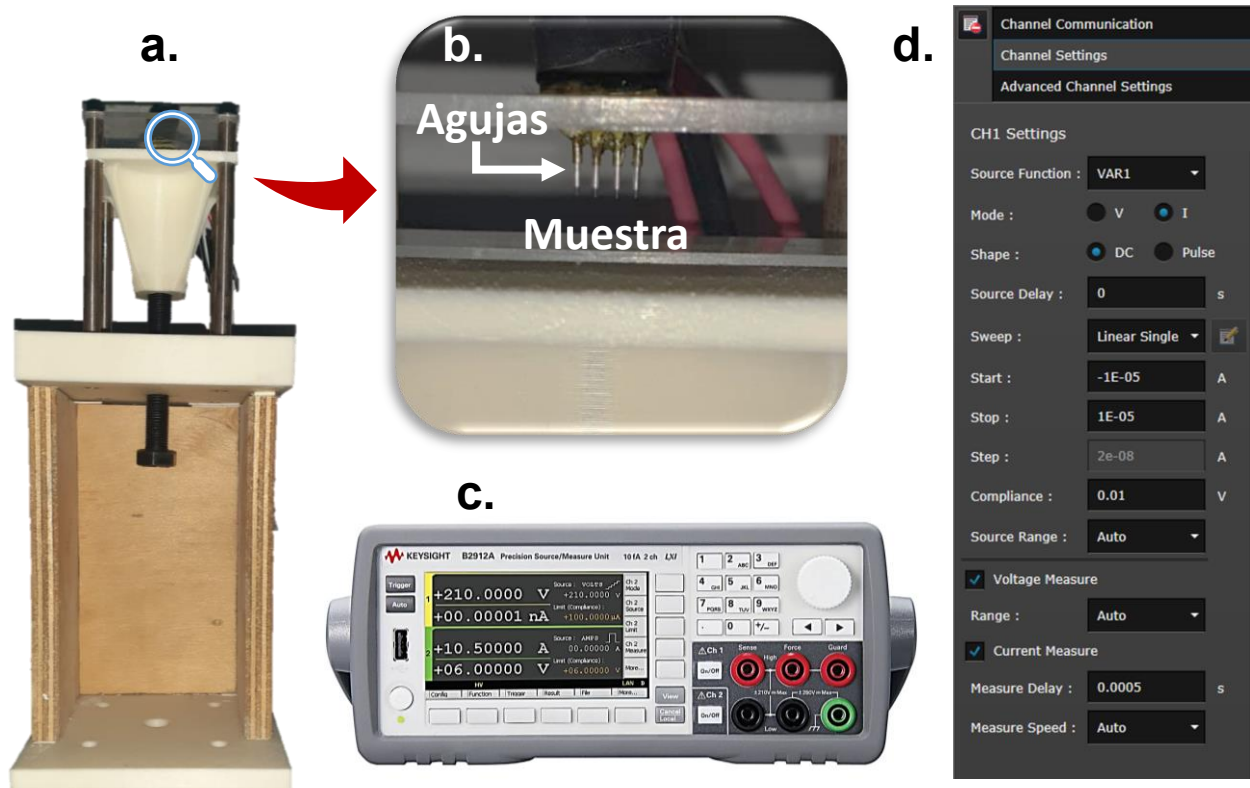


Figura 20. (a) dispositivo para medición a cuatro puntas (b) vista del dispositivo de las 4 agujas y posición del espécimen (c) equipo Keysight Technologies B2900A utilizado para la medición a cuatro puntas y (d) ventana de software Keysight B2900A Quick I/V Measurement con los parámetros utilizados para la medición.

### 3.9 Caracterización Electroquímica a dos electrodos de Películas y Fibras (PAni-PEO)

La capacitancia específica de los materiales PAni-PEO tanto de las fibras como de las películas fueron evaluados mediante las curvas de voltametría cíclica (VC), los gráficos de carga-descarga galvanostática (GCD) y gráfico de Nyquist mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Tanto para películas como fibras se utilizaron MC y MF electrohilada PES-PAN, en el sistema se utilizó un electrolito ácido (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

El ensamble de los electrodos, membrana y electrolito se observan en la Figura 21, en donde se utiliza una celda de dos electrodos realizada de acero inoxidable, en el interior de la celda se coloca la primera ficha, cuyo material es de acero inoxidable y que funge

como colector de corriente y cuyas dimensiones fueron de dos centímetros de diámetro, en donde se recubrió la ficha de fibra PANi-PEO con mucho cuidado con el apoyo de pinzas finas esto debido a que la fibra es muy delgada y puede llegar a romperse , en el caso de las películas estas fueron recubiertas por el método drop casting expuestas en la sección 3.3 , seguido de esto se colocó una membrana de dos centímetros de diámetro, las mediciones se realizaron tanto con MF como de MF . El uso de una membrana es este sistema es debido a que actúa como un aislante evitando un corto circuito en la celda.

Las membranas fueron previamente sumergidas en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 1M, el tiempo de remojo de la membrana fue de 30 minutos, en el caso MF se utilizaron varias capas debido a que una sola capa no era suficiente para actuar como membrana cuyo objetivo fuera que no dejara en contacto a los dos electrodos.

Teniendo colocado el colector de corriente de acero inoxidable, el primer electrodo y la membrana, se procede a colocar el segundo electrodo sea de película o fibra (los dos electrodos deben ser del mismo tipo), seguido de su respectivo colector de corriente (ficha de acero inoxidable) para finalizar se coloca la segunda mitad de la celda y se cierra a presión mediante cuatro tornillos. Las conexiones de la celda hacia el potencióstato fueron las siguientes: cable electrodo de trabajo (WE) a una de las puntas de la celda y una conexión de cable electrodo auxiliar (AE) y cable de electrodo de referencia (RE), esta conjugación se conectó a la segunda punta de la celda.

Este sistema de ensamble y conexión se utilizó para las tres mediciones electroquímicas: voltametría cíclica, carga-descarga galvanostática y espectroscopia de impedancia electroquímica. El modelo del potencióstato utilizado fue Biologic, Mod SP150 y software Ec-Lab, cuyos valores para cada técnica fueron se muestran en la Figura 22, donde la ventana de barrido para voltametría cíclica fue de (5,10,20,50,80 y100) mV/s, la ventana de potencial para voltametría cíclica y carga-descarga galvanostática fue de (0,4 a -0,4) y la frecuencia para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica fue de 200 kHz a 10mHz con 30 puntos por década en un sistema de circuito abierto.

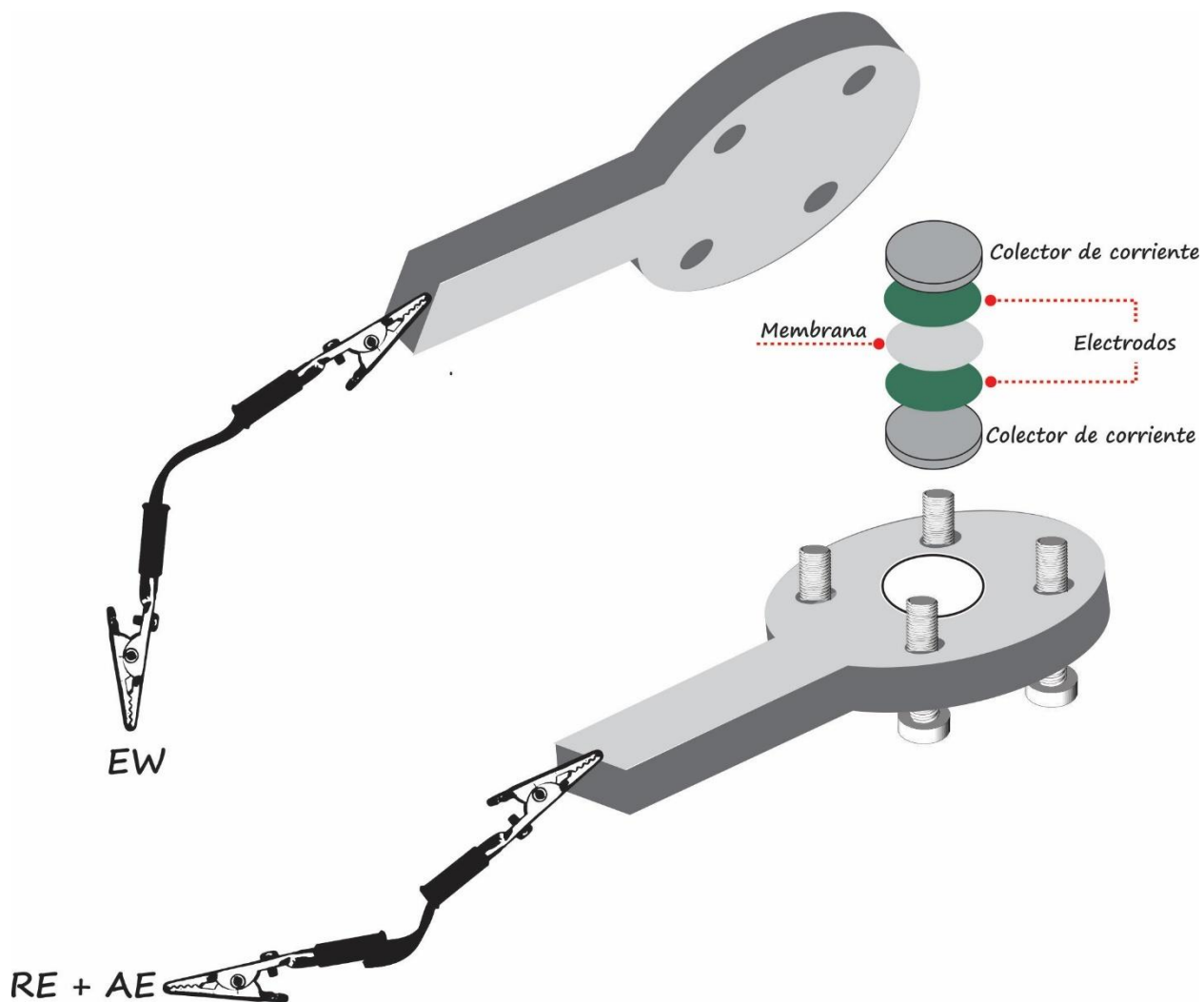


Figura 21. Esquema representativo de electrodos y membrana en el interior de la celda a dos electrodos y conexión de cables de potenciostato a la celda a dos electrodos, electrodo de trabajo (EW) a una punta de la celda a dos electrodos y la combinación de electrodo auxiliar (AE) más electrodo de referencia (RE) a la otra punta de la celda a dos electrodos.



Set  $E_{we}$  to  $E_i = 0,000$  V vs.  $E_{oc}$

Scan  $E_{we}$  with  $dE/dt = 5$  mV/s  
to vertex potential  $E_1 = 0,4$  V vs. Ref  
Reverse scan to vertex  $E_2 = -0,4$  V vs. Ref  
Repeat  $n_c = 1$  time(s)

Measure  $\langle I \rangle$  over the last 50 % of the step duration  
Record  $\langle I \rangle$  averaged over  $N = 10$  voltage steps

E Range = -2,5V; 2,5V  
Resolution = 100  $\mu V$   
I Range = Auto  
Bandwidth = 5 - medium

End scan to  $E_f = 0,000$  V vs.  $E_{oc}$

Force E1 / E2 (dE/dt ~ 100  $\mu V$  / 20 ms)  
(dEN ~ 1,0 mV)  
(1000 points per cycle)

a.

Apply  $I_s = 0,100$  A vs. <None>  
for  $t_s = 0$  h 10 mn 10,000 0 s

Limits  $E_{we} > E_M = 0,400$  V  
 $|\Delta Q| > \Delta Q_M = 16,944$  mA.h

Record <Ewe>  
every  $dE_s = 0,0$  mV  
or  $dt_s = 0,100 0$  s average on 500 points

E Range = -2,5V; 2,5V  
Resolution = 100  $\mu V$   
I Range = 1 A  
Bandwidth = 5 - medium

Go back to sequence  $N_s' = 0$  (9999 ends technique)  
for  $n_c = 1$  time(s) (0 for next sequence)

b.

Excitation signal mode Single sine

Set  $E_{we}$  to  $E = 0,000 0$  V vs.  $E_{oc}$   
for  $t_E = 0$  h 0 mn 0,000 0 s  
 Record every  $dt = 0,000$  mA  
or  $dt = 0,000$  s

Scan from  $f_1 = 200,000$  kHz  
to  $f_2 = 10,000$  mHz  
with  $N_d = 30$  points per decade  
in Logarithmic spacing  
sinus amplitude  $V_a = 10,0$  mV (Vrms ~ 7,07 mV)  
wait for  $p_w = 0,10$  period before each frequency  
average  $N_a = 2$  measure(s) per frequency  
dift correction   
Repeat  $n_c = 0$  time(s)

Limits  
E Range = -10V; 10V  
Resolution = 325,10  $\mu V$   
I Range = Auto  
Bandwidth = 5 - medium (~ 49m30s / scan)

Go back to seq  $N_s' = 0$  (9999 ends technique)  
for  $n_c = 0$  time(s) (0 for next sequence)  
 increment cycle number

d.

Apply  $I_s = -0,100$  A vs. <None>  
for  $t_s = 0$  h 10 mn 10,000 0 s

Limits  $E_{we} < E_M = 0,400$  V  
 $|\Delta Q| > \Delta Q_M = 16,944$  mA.h

Record <Ewe>  
every  $dE_s = 0,0$  mV  
or  $dt_s = 0,100 0$  s average on 500 points

E Range = -2,5V; 2,5V  
Resolution = 100  $\mu V$   
I Range = 1 A  
Bandwidth = 5 - medium

Go back to sequence  $N_s' = 0$  (9999 ends technique)  
for  $n_c = 0$  time(s) (0 for next sequence)

c.

Figura 22 Ventanas del software Ec-Lab para cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas para medición de películas y fibras en un diseño experimental a dos electrodos (a) parámetros para la técnica de voltametría cíclica, (b) y (c) parámetros para la técnica carga-descarga galvanostática y (d) parámetros para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

### 3.10 Ensamble de un SC flexible

Después de obtener los valores por técnicas electroquímicas y caracterización morfológica y química, se procedió a la obtención de armar un SC flexible con las fibras PAni-PEO más membranas de fibras PES-PAN capaz de obtener valores de capacitancia similares a los obtenidos en la técnica electroquímica en celda a dos electrodos y además que el dispositivo sea capaz de ser flexible. La Figura 23, muestra el esquema representativo del ensamble del SC flexible, del cual después de obtener las fibras por medio del electrohilado (ver figura 23b) se procedió a realizar cortes de las fibras del mismo tamaño de 2cm x 0.5 cm, teniendo un total de 2 electrodos de fibras PAni-PEO y 15 rectángulos de fibras de PES-PAN (ver Figura 23c), posteriormente se armó los colectores de corriente del cual el sustrato base fue acetato y en una de las caras se colocó un poco de soldadura de plata (en forma pasta) la cual se distribuyó cuidadosamente y en la puntas se colocó un cable de cobre (ver Figura 23d). La pasta de soldadura de Ag se dejó secando completamente, mientras en una caja Petri de vidrio se dejó remojando la membrana de PES-PAN por 30 min para que el electrolito tipo gel remojara completamente la membrana, teniendo estos elementos preparados se empezó por ensamblar cuidadosamente el SC flexible (ver Figura 23a) colocando primero un rectángulo de 3cm x 2cm de película de poliuretano flexible se desprende la parte del adhesivo y se coloca el primer colector de corriente con la cara de soldadura de Ag hacia arriba, cuidadosamente y con ayuda de unas pinzas de punta fina se pone uno de los electrodos de fibra PAni-PEO y enseguida la membrana previamente remojada y quitando el exceso de electrolito que pudiera quedar, nuevamente se coloca otro electrodo y colector, este ahora se colocara boca abajo quedando en contacto las fibras con la soldadura de Ag y por último la segunda película de poliuretano flexible, el ensamble final antes mencionado se muestra en la Figura 23f. El dispositivo se evaluó de manera electroquímica por las técnicas de VC, GCD y EIS, además se comprobó su comportamiento de doblado a 150 y 90 grados mediante la técnica de VC (ver figura 24).

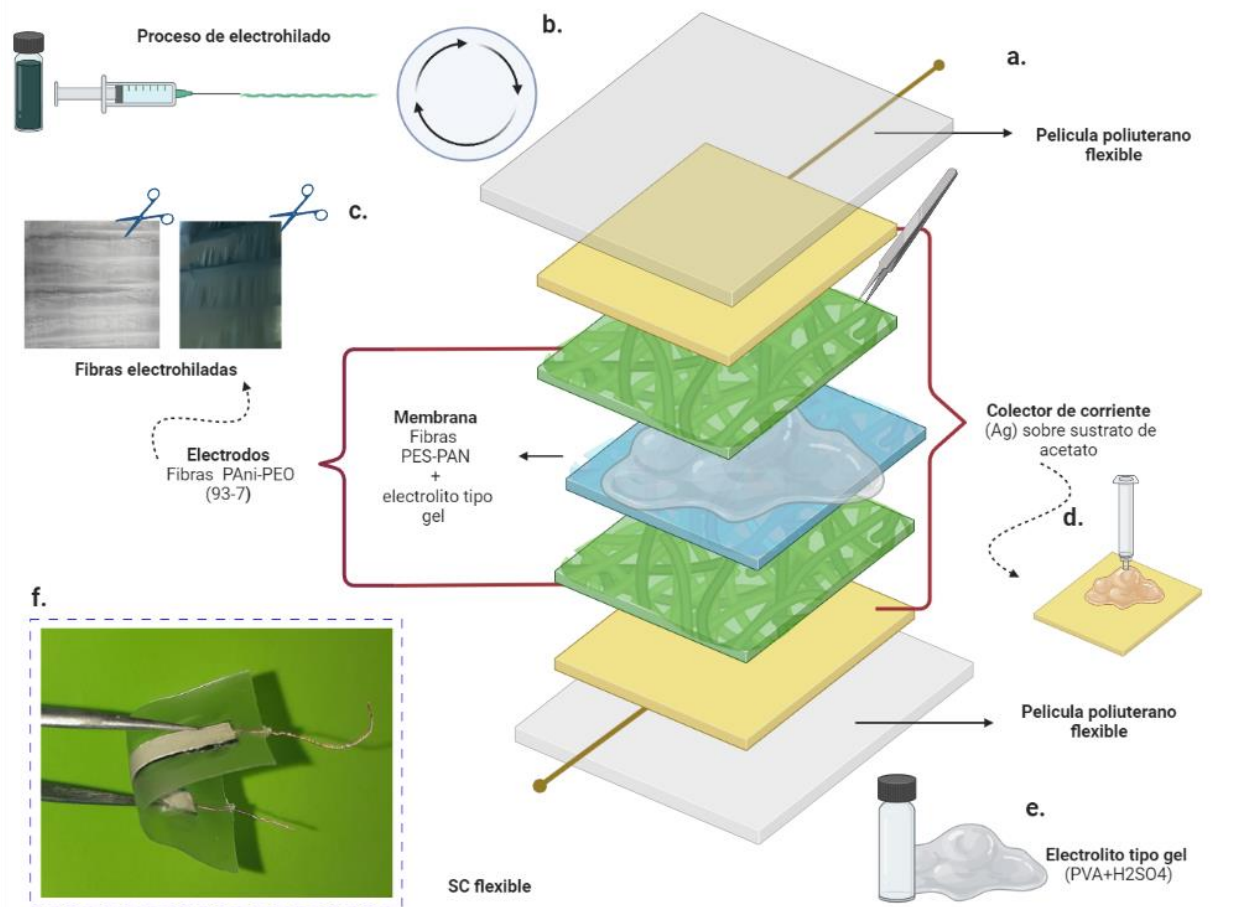


Figura 23. Esquema representativo de un SC flexible (a) elementos que componen al dispositivo flexible, (b) técnica usada para la fabricación de fibras, (c) fibras membrana PES-PAN (derecha) y fibras electrodo PANi-PEO (izquierda), (d) sustrato de acetato y pasta de soldadura de Ag como colector de corriente, (e) electrolito utilizado en ensamble de SC flexible y (f) SC flexible armado.

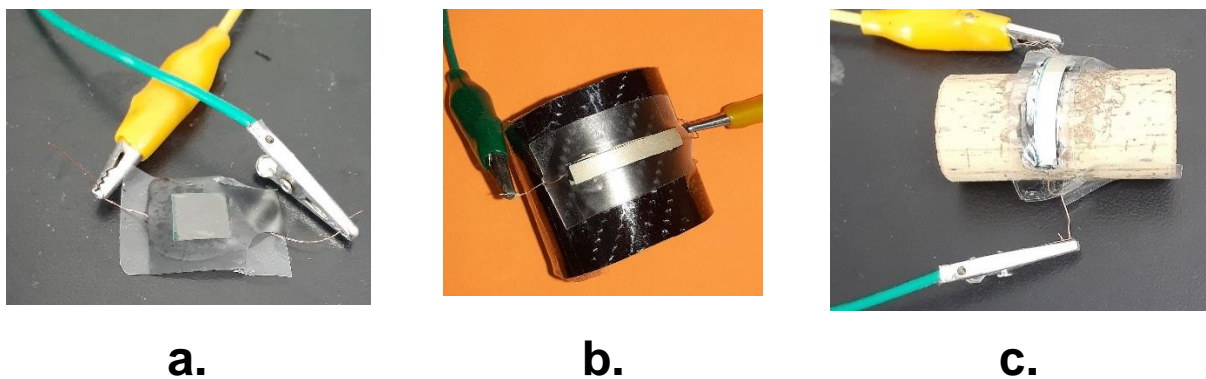


Figura 24. Evaluación electroquímica por VC del SC flexible (a) sin doblar, (b) 150 grados, (c) 90 grados

## CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

### 4.1 Estudio de la caracterización morfológica y análisis estructural de elementos de un SC (electrodo y membrana electrohilada)

#### 4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Figura 25, muestra las fotografías de fibras (a) y (b) fibras Pani-PEO, (c) y (d) fibras PES-PAN. El electrohilado de las fibras resulta reproducible dado que se pueden depositar sin necesidad de utilizar aluminio (solo en colector pequeño), además que en un tiempo de dos horas se recubre perfectamente todo el colector proporcionando una versatilidad en las muestras por tiempo (ver Figura 25a).

Las fibras muestran que los niveles de humedad relativa deben ser bajos (menor a 22%) para poder electrohilar este tipo de material, si la humedad relativa es mayor a 25% las fibras pueden llegar a romperse y formar superficies irregulares y si el valor de la humedad relativa incrementa el electrohilado ya no será factible[71]. La elección de solventes orgánicos, en este caso (CF-DMF) en una concentración 95:5, es necesaria para que el solvente se evapore de la fibra y esta llegue seca antes de que llegue al colector en el caso del CF. Por otra parte, el DMF contribuye a manejar la solución por más tiempo en el traspaso de la solución contenida en el vial a la aguja que es colocada en la bomba del equipo de electrohilado.

El flujo aplicado fue de  $10\mu\text{l}/\text{min}$  el cual dio como resultado fibras un tanto delgadas como se puede apreciar en la Figura 25a [71], Moayeri, A. y colaboradores menciona que la presencia del oxido de polietileno (PEO) en la PANi favorece en la parte electrohizable sin embargo en grandes cantidades de este polímero puede provocar una disminución en la conductividad de las fibras [72][73].

Por otra parte, el PEO lo podemos conseguir en pesos moleculares muy altos esto es favorecedor en el electrohilado ya que, a mayor peso molecular, más se enredan las

cadenas de polímero facilitando la obtención de fibra. Por tanto, se necesita menos cantidad de PEO en la mezcla, lo que permite mayor proporción de PANi en la solución final, lo anterior favorece en la relación expuesta en la experimentación PANi-PEO (93-7) así resulta accesible electrohilar la solución y favoreciendo que no aumente la resistividad en las fibras, por tanto, no necesitan un tratamiento secundario. El valor de espesor para las fibras mostro un valor de  $85.82 \mu\text{m}$  y en dos piezas el espesor fue de  $199.96 \mu\text{m}$

En la Figura 25c se observa colector grande con fibras de membrana PES-PAN, este tipo de polímeros son muy versátiles al momento de electrohilar, la humedad relativa no es de cuidado como en el electrohilado de (a), además su solvente es agua por lo que lo hace más fácil de manejar en el equipo y traslado desde la jeringa a la bomba. En (d) se observa las fibras desmontadas del colector en un tiempo de 13 horas con un espesor de  $85.6 \mu\text{m}$ . y en membrana con 20 piezas del mismo tamaño el espesor dio un valor de  $439 \mu\text{m}$ .

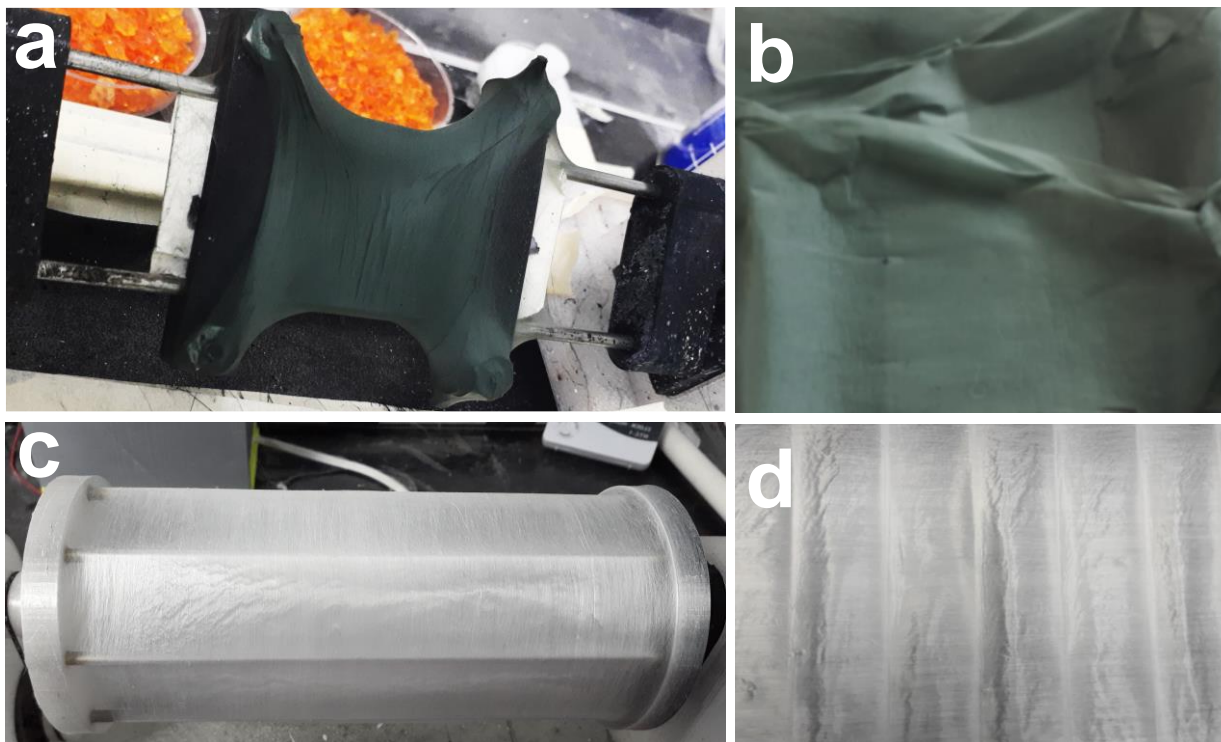


Figura 25 (a) fibras electrohiladas de PAni-PEO (93-7) en un tiempo de dos horas, (b) fibras PAni-PEO (93-7) finales (c) Fibras membrana PES-PAN 13 horas electrohilada, (d) fibras PES-PAN finales

La Figura 26, muestra los SEM de las fibras de PAni-PEO (a) 500x, (b) 1500x, en (c) se muestra SEM de fibras PES-PAN a 500x. En (a) se puede observar fibras de PEO homogéneas, pero con material disperso de PAni la forma del material se observa más compactada, típica de condiciones de electrohilado no adecuadas. Las fibras de PAni-PEO en (b) se observan con mayor material dentro del binder (PEO) portador de fibra que a pesar de que no se ven tan homogéneas como en (b) se puede observar las fibras con mayor cantidad de material de PAni, el efecto de la fibra un poco comprimida se debe al efecto del solvente DMF por su volatilidad y la distancia que se aportó entre la bomba y el colector de 10 cm. En (c) se muestra gránulos del material de aspecto esponjoso o también llamados monolitos [74], [75].

La Figura 26d muestra una membrana de polímeros PES y PAN fabricada por la técnica de electrohilado en un tiempo de 13 horas y un espesor promedio de 85.6  $\mu\text{m}$ , su función dentro del ensamble en un SC es ser aislante para evitar un corto circuito de los electrodos que están juntos entre sí, pero también deben auxiliar con una resistencia química en los materiales de electrodo, en particular de los electrolitos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) inmersos en la celda[76]. Las membranas fabricadas por técnica de electrohilado poseen una estructura de poros interconectados que pueden facilitar la absorción de electrolitos y el transporte de iones [77], del cual el polímero PES tiene menor resistencia química pero altas propiedades hidrofóbicas (repelen el agua), además de tener la capacidad de hilarse y mezclarse sin el problema de aglomeración[53], que al ser combinado con el polímero PAN incrementa su resistencia química del PES y reduce sus propiedades hidrofóbicas a hidrofílicas (afinidad al agua)[78][79]. Reddy et al, comenta que dependiendo del porcentaje de PAN que se agregue a la solución podrá aumentar o disminuir la presencia hidrofílica de la superficie de la membrana, así mismo de la heterogeneidad, aspereza en la fabricación de la membrana[80].

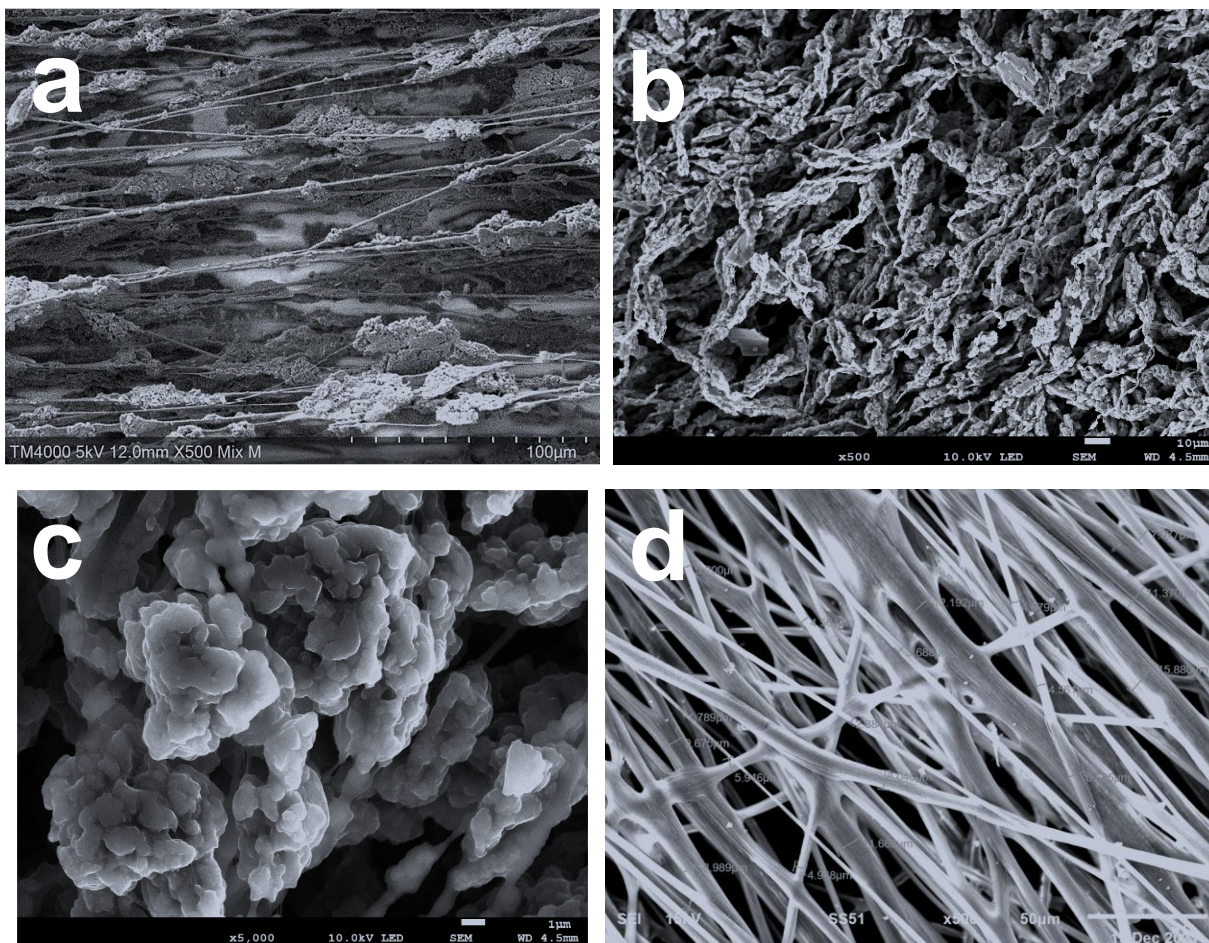


Figura 26 (a) SEM fibras PANi-PEO (70-30) 500x, (b) SEM fibras PANi-PEO (93-7) 500x, (c) fibras PANi-PEO (93-7) 1500x (d) SEM fibras membrana PES-PAN 500x

A continuación se presentan las micrografías de las fibras electrohiladas con diferentes concentraciones de solvente de CF-DMF. Se observó en una primera instancia con las películas del mismo material la solución con solamente con solvente de CF presentaba grietas y no uniformidad (ver sección 3.2) de lo cual en las fibras se muestra filamentos de PEO sin la PANi que puede deberse a la solubilidad del polímero en el solvente, en b, c y d se observan las fibras en concentraciones diferentes de CF-CMF del cual se puede apreciar filamentos más recubiertos por el polímero en c y d, el efecto de incrementar el DMF en caso de b afecta a la fibra haciéndola más aplanada y húmeda esto debido a que el DMF como es un solvente de media volatilidad en ese porcentaje (20%) no deja

que se evapore el solvente en el proceso de electrohilado desde la aguja hacia el colector dando este aspecto de fibra húmeda. Esta parte fue mejorada en la concentración de (c) (90-10) permitiendo una buena solubilidad en la mezcla del polímero. En todas las muestras se aprecia pequeñas aglomeraciones alrededor de la fibra esto debido a las propiedades de la PANi y debido a sus cadenas cortas (PM de 15,000) frente a las cadenas del polímero PEO (PM 150,000) es por ello que la concentración de PEO en la formación de fibra es baja (7%).

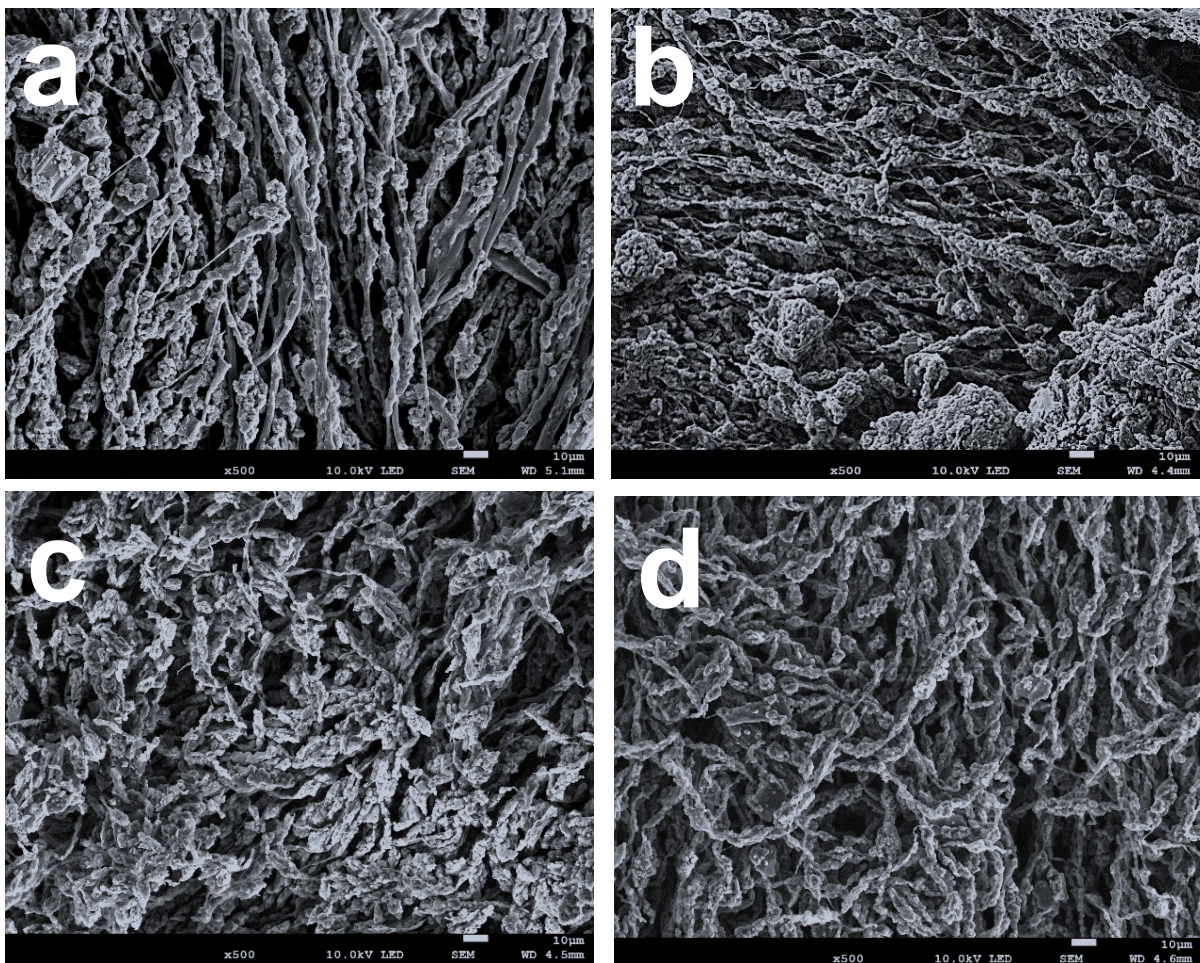


Figura 27 Muestras de SEM de fibras electrohiladas de PANi-PEO con diferentes concentraciones de solvente (a) 100% CF, CF-DMF (b) 80-20, (c) 90-10, (d) 95-5. Muestras a 500x



#### 4.1.2 Efecto de solvente en fibras PAni-PEO

La elección del solvente al momento de realizar la solución de electrohilado es importante, pues se deben reconocer aspectos como la volatilidad y solubilidad en contacto con el polímero de trabajo. Sin embargo, existe pocos trabajos en relación de los efectos que presentan los solventes en la formación de fibras [81]

Una primera vista de los efectos del solvente en fibras fue expuesta en el apartado anterior sin embargo un análisis de SEM-EDS se utilizó para identificar la composición elemental en las muestras de fibras de electrodo que en un principio se pensaría que no debería de cambiar la composición, en la Figura 28 se muestra el efecto del solvente en las fibras PAni-PEO desde utilizar solamente CF y diferentes concentraciones de solventes de CF-DMF en proporción (80-20), (90-10) y (95-5).

Se observa en todos los casos la presencia del Nitrógeno que puede deberse a la presencia del solvente DMF o propios de los átomos de los enlaces del monómero de anilina, el incremento de N es visible en la proporción 80-20 es decir mayor cantidad de DMF en la solución. La presencia del Oxígeno puede deberse a los grupos éter e hidroxilo del PEO que es el polímero reticulante para la fabricación de hilos PANI en la técnica de electrohilado, se observa en una concentración baja del total en todos los casos (3.35, 1.51, 6.80 y 3.14) del cual los valores más bajos se deben a la mayor concentración de CF en la solución. La presencia de una fuerte intensidad de C y S puede deberse a la presencia del agente dopante por el cual fue protonada la polianilina[82] fabricada comercialmente.

El efecto del solvente en las fibras contribuye en parte al comportamiento de la resistencia (ver sección 4.2) donde se aprecia que los valores de resistencia aumentan con la cantidad de concentración del solvente DMF, por tanto, esta evaluación de resistencia a cuatro puntas dio una pauta de inicio para la formación de fibras y elección de solvente, del cual la concentración final de solvente fue CF-DMF en proporción (90-10)

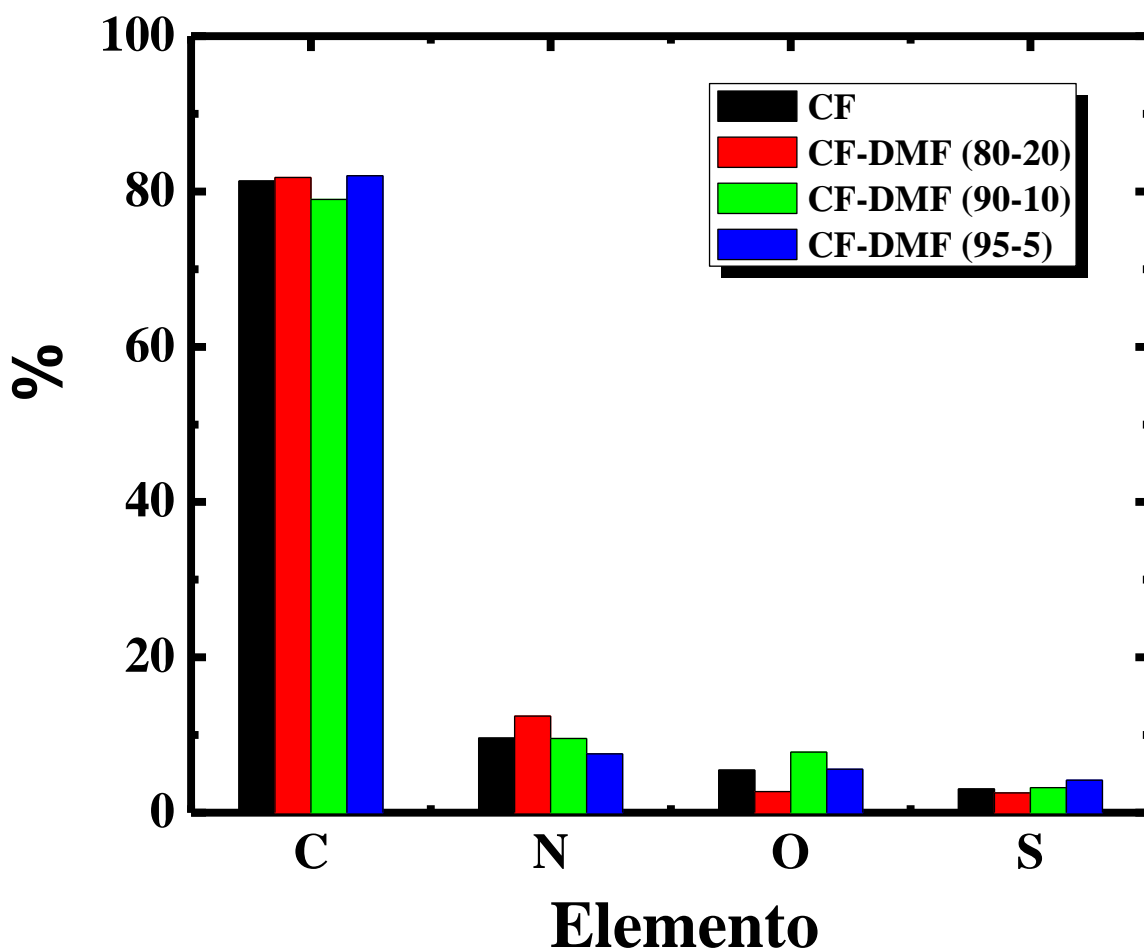


Figura 28. Composición porcentual de fibras PANi-PEO analizadas por EDS

#### 4.1.3 Efecto del porcentaje de PANi en fibras por EDS

En la Figura 29, se observa el efecto del porcentaje del reticulante en la formación de fibras electrohiladas por medio del uso de la técnica de EDS, se puede observar el valor de elemento de O mientras incrementa el valor de porcentaje de PEO en las muestras de fibra, disminuyendo un poco el C y S que son significativos elementos del dopante de la PANi, por lo que si se aumenta el valor de PEO favorece la formación de fibra pero puede aumentar la resistencia valor que no es tan favorable en la construcción de un SC.

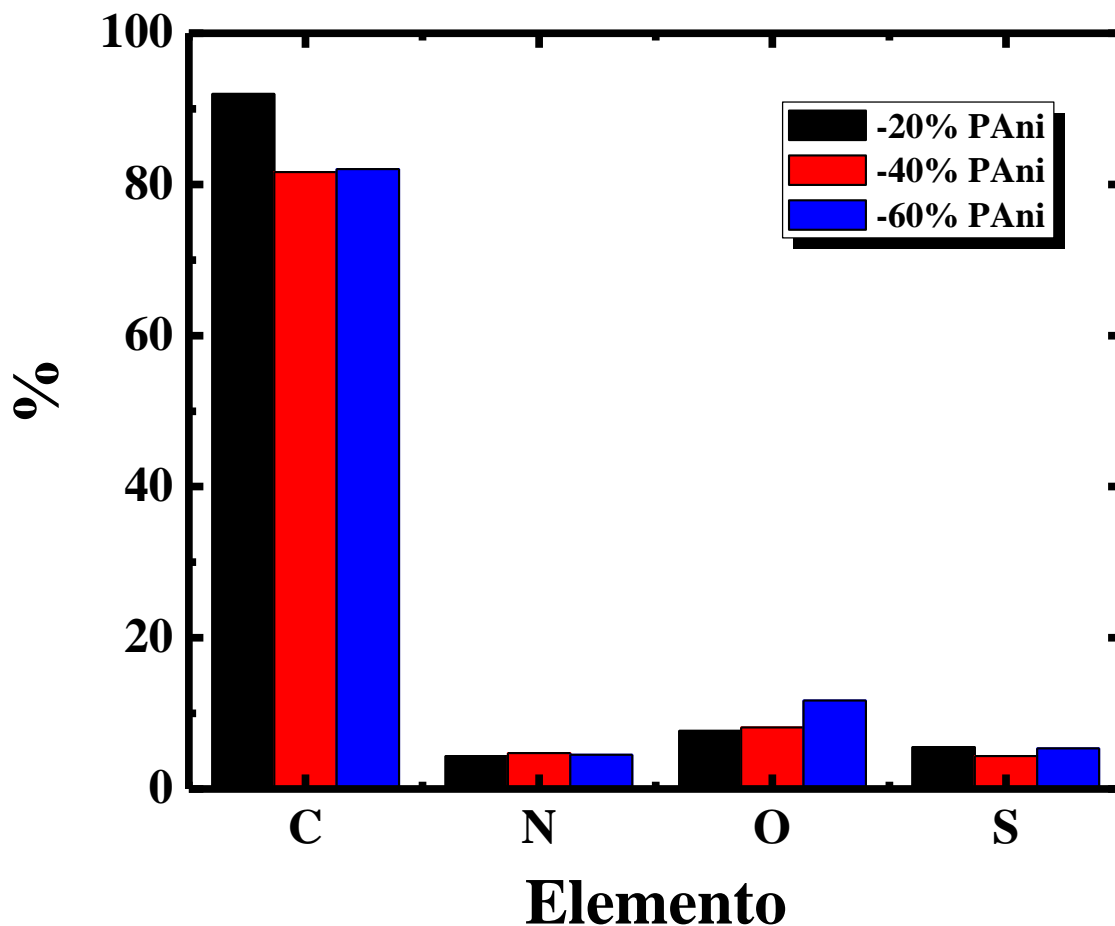


Figura 29. Composición porcentual de fibras con menor cantidad de Pani analizadas por EDS

#### 4.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 30, se observan los análisis de espectros IR del polvo PANi (SE), película PANi-PEO (93-7), fibra PANi-PEO (97-7) y membrana PES-PAN. Algunos espectros principales los comparten el polvo PANi, película y fibra (se muestran en tabla 4)

**Tabla 4 análisis de espectros IR de polvo, película y fibra**

Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )			Grupo funcional	Referencia
Polvo	Película	Fibra		
	3257	3246	vibraciones N-H	[75][83] [84]
2284			vibraciones de los grupos (O-H)	[75], [85] [83]
1555,1450	1579,1436	1579,1557	estiramientos para los anillos quinoide y benzoide (C=N y C=C)	[2] [86]
1284,1100,785	1269,1100,832	1238,1046,839	estiramiento secundario de la amina aromática C-N y deformación C-H	[87]
785	832	889	grupos de las sulfonas	[83]

Chaudhari et al. comentan que los valores de onda más bajos pueden atribuirse a la presencia de PEO en la solución, esto correspondiente a la película y fibra, ver Figuras 24 (b y c). Sin embargo, Gusain et al. Mencionan que en un valor de 400-412 cm<sup>-1</sup> se puede atribuir al plano del anillo de la forma protonada PAni sal emeraldina[83]. En (785, 832 y 839) cm<sup>-1</sup> polvo, película y fibra corresponde a los grupos de las sulfonas de las cuales puede deberse al dopante utilizado en el material de polianilina (PAni) comercial, es decir, al pico de protonación característico de este material, mayormente explicado, experimentado y difundido por Mc Diarmid en 1957[88]. Sin embargo, para Babu V. et al, el grupo de ácido sulfónico se encuentra en el pico 805 cm<sup>-1</sup> [86], Saravanan et al. menciona que es debido a que algunos hidrógenos de amina pueden interactuar con unidades de ácido sulfónico lo que mejora las propiedades eléctricas de los polímeros, además que el rango donde se aprecian este grupo de sulfónico se encuentra entre 792 a 1042 cm<sup>-1</sup> [85].

En Figura 31 (d) se observa el FT-IR de las fibras electrohiladas de los polímeros PES-PAN, en color negro son los picos predominantes del polímero PES, mientras que los picos en color rosa son los predominantes del polímero PAN, se puede observar que los

picos de absorción más predominantes son los del polímero PES, lo que indica que el polímero PAN no altera la estructura [53]. Los picos de PES en (1102 y 1148)  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentra el sulfato que es el grupo funcional más fuertes (O=S=O)[89].

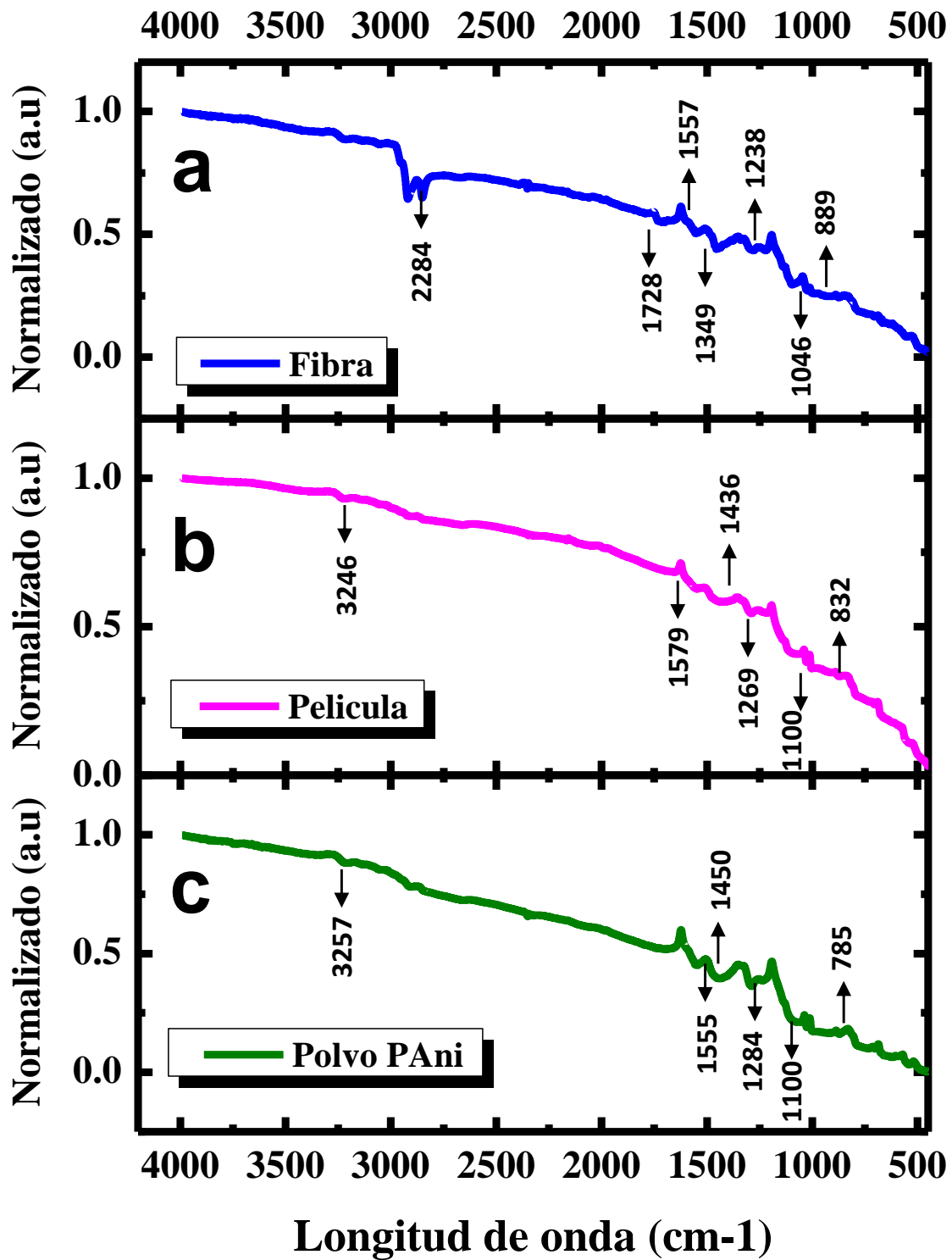


Figura 30. Espectros FT-IR de: (a) Fibra PANi-PEO (93-7), (b) Película PANi-PEO (93-7) y (c) polvo PANi comercial (sal emeraldina)

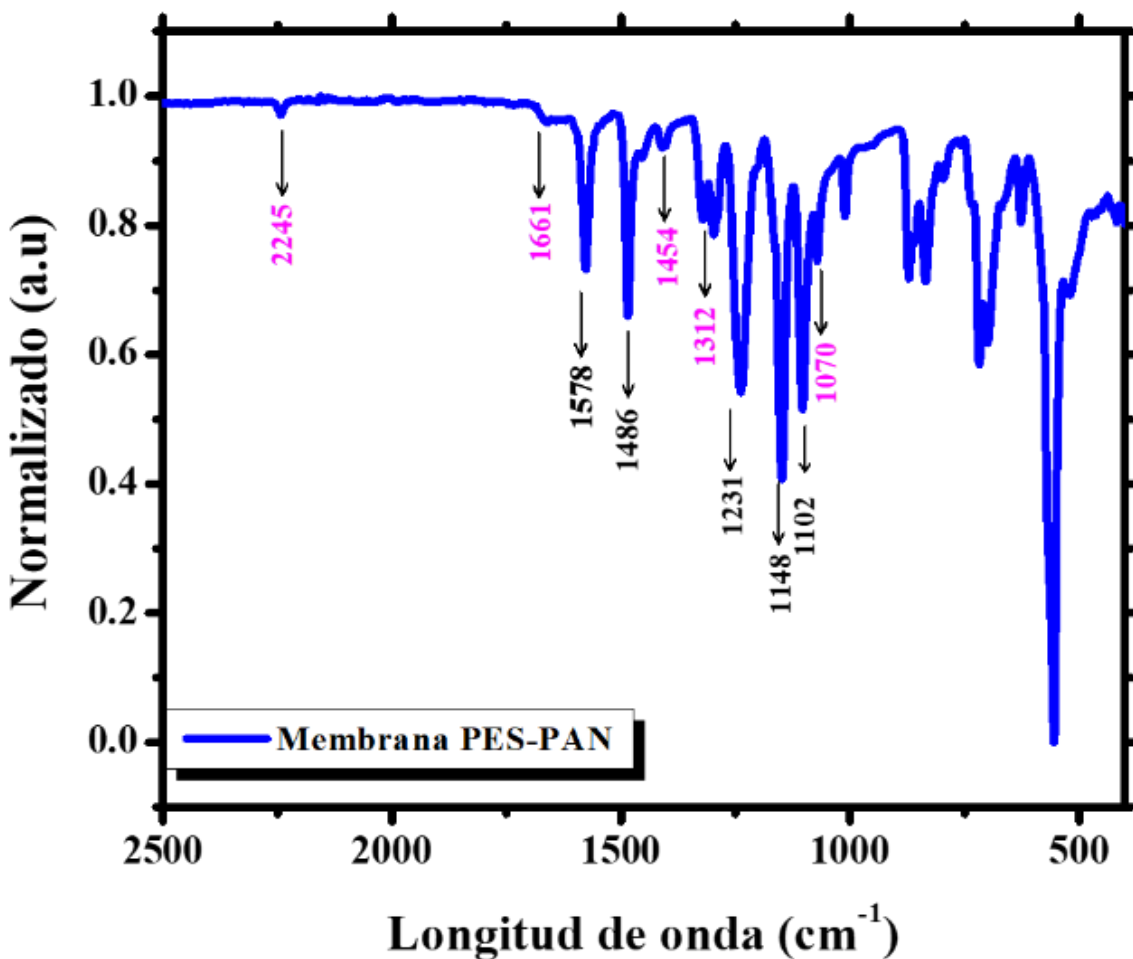


Figura 31. Espectros FT-IR de Fibra PES-PAN

#### 4.2 Evaluación de la resistencia eléctrica de películas y fibras

La tabla 5, muestra la comparación de películas con PANi frente al reticulante PEO y diferentes solventes, se puede observar que la resistencia tiene un cambio significativo en cada uno de los solventes orgánicos. Fang B et al. comentan que la polianilina es insoluble en muchos solventes por eso la elección del solvente para electrohilar este material debe ser de carácter orgánico como: CF, DMF, THF, DMSO, NMP [74] de los cuales la PANi es soluble en ellos teniendo en cuenta que el NMP puede causar un cambio en los estados de oxidación o reducción del material polianilina. El valor con

menor resistencia es  $29.4\Omega$  con solvente dimetilsulfóxido (DMSO) sin embargo al añadir el reticulante PEO a la solución este valor incrementa a  $69.6\Omega$  este fenómeno se puede atribuir a al aumento de viscosidad de la solución al añadir PEO debido a su gran peso molecular (150,000) en comparación si la solución se realiza con solo PAni (PM: 15,000), es decir, el incremento de la viscosidad incrementa el valor de la resistencia eléctrica; por otra parte el CF y DMF con valores de  $35.971\Omega$  y  $36.642\Omega$  se mantienen los valores al tener el reticulante en la solución sin embargo el CF como solvente orgánico es muy volátil por lo que al manipular la solución en su metodología tiende a evaporarse para evitar este caso, se puede realizar una combinación de CF + DMF para evitar el tiempo de evaporación, manejar está en el transporte de la aguja a la bomba inyectora y mantener la solución por más tiempo sin necesidad de desperdiciar material. En la tabla 6, se muestra los valores de resistencia para películas PAni-PEO (70-30) + CF donde se puede apreciar que entre mayor sea el valor de la concentración de polímero reticulante mayor se verá afectada la resistencia con un valor de  $600.25\Omega$ , por el contrario las mezclas de PAni-PEO con reticulante en menor proporción ayuda a mejorar la resistencia del material además la función de añadir en pequeñas cantidades el DMF mejora la resistencia y la solubilidad de la solución, como se puede apreciar los valores a una concentración de solventes en 90-10 y 95-5 son: ( $170.12$  y  $84.55$ )  $\Omega$ . En la tabla 7, se muestra esta relación de solventes CF frente a la combinación de CF+DMF en la fabricación de fibras, se observa que para los valores de las fibras con solvente CF va disminuyendo conforme el tiempo de hilado es mayor pasando de  $310.858\Omega$  a  $71.362\Omega$ , la combinación de solventes CF+DMF se puede ver que entre menor es el porcentaje de DMF más pequeño se vuelve los valores de resistencia en un tiempo de dos horas de electrohilado por lo que favorece una combinación de CF+DMF en una proporción de (95:5).



**Tabla 5. comparación de películas PAni sin/con reticulante PEO respecto a diferentes solventes**

<b>RESISTENCIA (<math>\Omega</math>) RESPECTO AL SOLVENTE</b>					
PAni (SE)%	PEO	ACS	CF	DMF	DMSO
4	Sin	Sin	34.991	58.734	29.490
4	Con	Sin	35.642	36.642	69.609
4	Sin	Con	27.716	109.254	163.93

**Tabla 6. resistencia ( $\Omega$ ) de películas PAni - PEO en diferentes concentraciones CF-DMF**

	PAni-PEO (70-30)		PAni-PEO (93-7)		
CF	100	CF-DMF	80-20	90-10	95-5
$\Omega$	600.25	$\Omega$	358.14	170.12	84.55

**Tabla 7 comparación de fibras PAni-PEO (93-7) respecto a CF y combinación de solventes CF+DMF**

<b>PANI-PEO (93-7) solvente CF</b>		<b>PANI-PEO (93-7) solventes CF+DMF</b>			
Electrohilado					
Flujo:1000 $\mu$ l/h • kv:5 • Distncia:10 cm • 18-22% HR • 1500 rpm					
<b>Resistencia (<math>\Omega</math>)</b>		<b>Resistencia (<math>\Omega</math>)</b>			
1 hora	2 horas	70:30 2 hora	80:20 2 horas	90:10 2 horas	95:5 2 horas
269.208	83.442	405.171	377.856	231.818	79.842
248.645	68.720	405.171	319.856	141.233	79.193
310.858	71.362	571.754	377.537	137.327	93.533

### 4.3 Estudio electroquímico de SC's con electrodos de películas y fibras

Se usaron varias técnicas para caracterizar los electrodos en forma de películas y fibras de PANi-PEO (93-7) con dos diferentes membranas (celulosa y fibras de PES-PAN); primero se probaron utilizando la voltametría cíclica a velocidades de exploración de 5, 10, 20, 50, 80 y 100 mV/s y en voltaje de +0,4 V a -0,4 V. La técnica que se utilizó fue carga y descarga galvanostática (GCD) para probar la capacidad, resistencia y estabilidad de los materiales (fibras vs películas) el voltaje fue de +0,4 V a -0,4 V con una corriente de 0.1 A por unidad de gramo del electrodo, Finalmente se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con frecuencias de 200 KHz a 10 MHz en circuito abierto. Todas las mediciones se realizaron usando una celda a dos electrodos, el electrolito utilizado fue a 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La estabilidad cíclica de las fibras PANi-PEO (93-7) más membrana PES-PAN fue probado mediante la técnica de GCD en un voltaje de +0.4 a -0.4 por 1000 ciclos.

#### 4.3.1. Voltametría cíclica (VC)

En la Figura 32, se muestra los voltamperogramas cíclicos en unidades de densidad de corriente correspondientes (a) películas + MC, 32 (b) películas + MF, (c) fibras + MC y (d) fibras + MF, todos los voltamperogramas fueron realizados en una ventana de potencial de +0.4 a -0.4 V. Las curvas muestran un aspecto cuasi rectangular siendo el área encerrada un indicativo característico de un comportamiento capacitivo esto derivado de la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia [88] [23][90], Kulova et al, comenta que esta característica de supercapacitores de doble capa es debido a materiales porosos, esto ubica al material fibras PANi-PEO como sujeto de evaluación en esta tesis en comparación con la película fabricada del mismo material[91]. Se observa que a amplitud del área encerrada aumenta a medida que la ventana de barrido disminuye, Mahato et al. atribuye que en la interfaz electrodo-electrolito, la capa de difusión disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido [92]., por lo que el flujo iónico del electrolito llega más rápido al electrodo de trabajo, donde los sitios activos del

electrodo no tienen el tiempo suficiente para reaccionar con los iones, por ende se puede hacer exploraciones a velocidades de barrido más altas en un corto tiempo [93].

Si hablamos de área de superficie como lo comenta Soni et al, esta debería de ser grande lo que a su vez conllevaría una conductividad alta lo cual son esenciales para lograr una capacidad de velocidad alta en los polímeros conductores, esto es debido a que en un material EDCL o pseudocapacitivo está directamente relacionado con el área superficial electroquímicamente activa del material del electrodo que a su vez llega a depender de la humectabilidad (termino relacionado con un material hidrofílico) de la superficie, por lo que una estrategia para incrementar el área superficial electroquímicamente activa es modificando la morfología del material del electrodo. Sin embargo, las películas suelen ser a veces gruesas y desiguales lo que reduce su superficie electroquímica por lo que utilizar películas en un dispositivo SC no suele ser un buen camino además de no ser un material flexible, esto dependería mucho del sustrato en el cual se deposite[94].

En la Figura 32(a) se observa una máxima densidad de corriente de 4 A/g contra un valor máximo de 6 A/g en la Figura (b), esto puede atribuirse al uso diverso de las membranas donde en 32(a) se usa una membrana de celulosa que a pesar de ser buen material que funge como separador no genera el flujo iónico conveniente para el transporte de iones entre los electrodos, con respecto a la membrana de fibras PES-PAN, se le considera un material de alta superficie debido a la fabricación de las fibras por la técnica de electrohilado lo que contribuye a un mejor flujo de los iones del electrolito a través de los electrodos de trabajo y a su vez con la función que no aparezca un corto circuito entre ellos. [95]. La forma de los voltamperogramas tipo hoja, puede atribuirse a que los iones del electrolito se encuentran en la superficie del electrodo por lo que existe movimiento cuando se incrementa el potencial y da como resultado los valores de densidad de corriente. Si hubiera una saturación de iones del electrolito en la superficie del electrodo el movimiento de los iones sería más lento lo que provocaría densidades de corriente bajas a medida que se incrementa el potencial eléctrico, esto puede deberse a la cantidad de fibra utilizada pues esta fue de bajo peso en comparación al peso de las películas por lo que a pesar de tener una cantidad de masa pequeña arroja valores similares a las

películas , sin embargo esta masa de fibras será la responsable de tener un valor alto en capacitancia gracias a su morfología en forma de fibra, es decir, tiene a su favor mayor área superficial lo que permite mayor contacto con los iones del electrolito lo que permite una amplitud mayor vista en los VC[96].

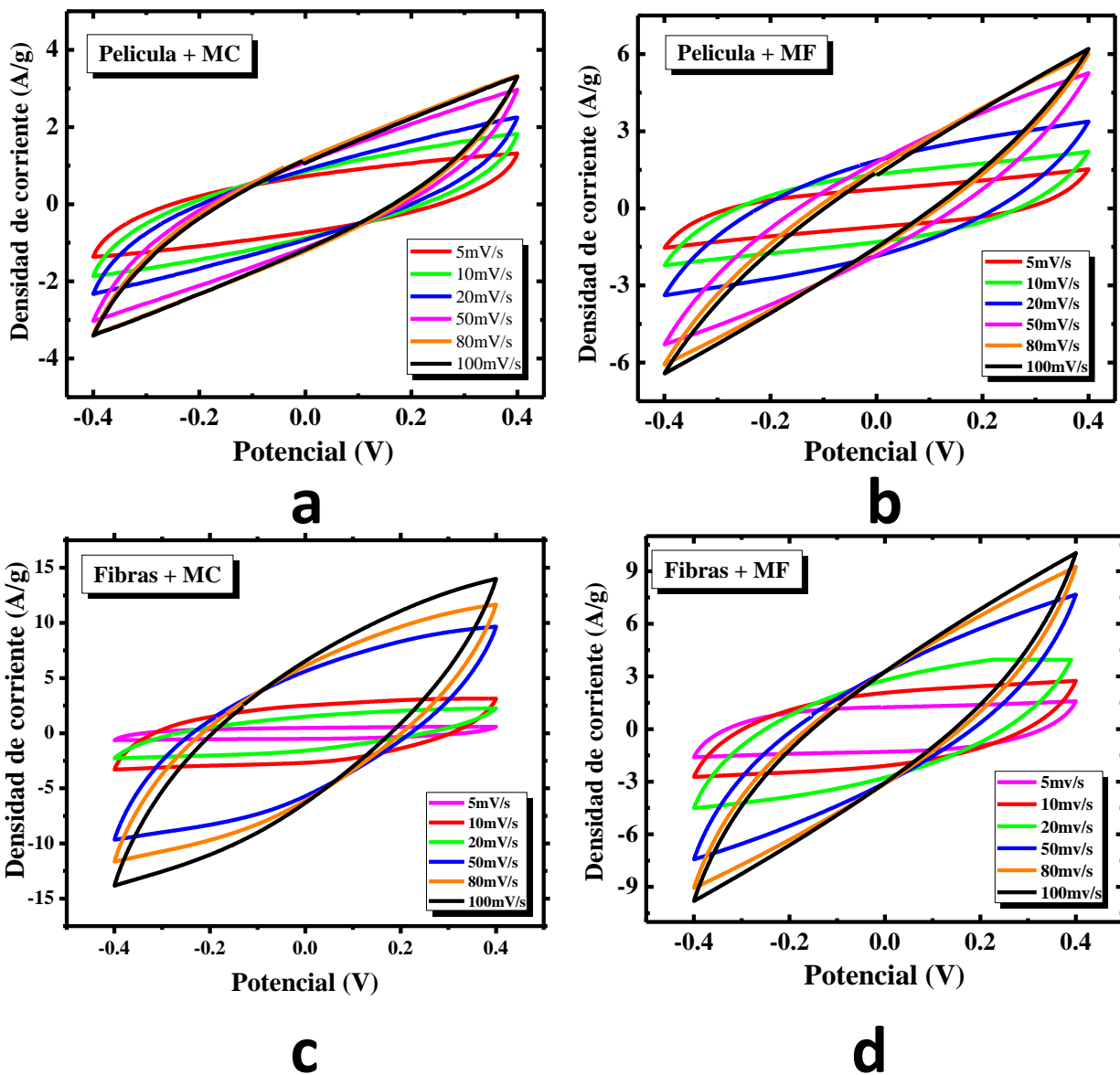


Figura 32 curva densidad de corriente – potencial (a) pelicula con MC y (b) pelicua con MF, (c) fibras con MC y (d) fibras con MF. Las muestras se realizaron en un ventana de potencial de +0.4 a -0.4 en una ventana de barrido de (5,10,20,50,80y100) mV/s, Todas las pruebas fueron realizas mediante una celda a dos electrodos, utilizando un electrolito a 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

En la Figura 33, se observa los valores de  $C_{esp.}$  para los SC's con electrodos de películas con (a) MC, (b) MF y electrodos de Fibras con (c) MC, (d) MF, se cree que los SC's que son basados en polímeros como la PAni pueden funcionar de manera correcta con bajas densidades de corriente, pero al incrementar estos valores el polímero podría llegar a degradarse un poco esto debido a dos factores (1) el diseño de fabricación de material electrodo (películas o fibras) y (2) la humectación desfavorable del electrolito con los electrodos de trabajo que dan como resultado una baja superficie electroquímica [94], con esto podemos explicar que la calidad de los materiales en el sistema de caracterización por lo que podría tener a su favor una alta o baja superficie electroquímica[94][97]. Esto debido principalmente a su área específica debida a la fabricación de la PAni por la técnica de electrohilado dando como resultado fibras con microporos que conducen a una mayor área superficial que por ende permite el mayor flujo de iones dentro de sus cavidades. Los valores de capacitancia para los SC con electrodos de películas de MC y MF son de 85 F/g Vs 100 F/g, mientras que para los electrodos de fibras con MC y MF los valores de capacitancia son de 225 F/g Vs 23 F/g. en los valores de capacitancias específicas para las películas se observa que el valor decrece de manera gradual dando inicialmente un porcentaje de retención del 80 al 82% hasta que en la velocidad de barrido máxima (100mV/s) la retención es del 17 al 18% que en valor de capacitancia sería de 23 F/g. Mientras que en los electrodos con morfología de fibras la retención es gradual con la membrana de fibras con 79% en una velocidad de barrido de 20mV/s y 69% a los 50mV/s, mientras que con la MC la retención parece gradual hasta que se nota un abrupto deceso 50mV/s con un 50% de retención.

Los valores son muy similares independientemente de la membrana que se utilizó por lo que utilizar una MC o de MF, pueden contribuir al mismo camino para un SC no flexible, también se puede observar que a medida que los valores de capacitancia específica aumentan los valores de velocidad de barrido disminuyen, Rose et al. Lo atribuye a que hay una gran cantidad de sitios activos en la superficie del electrodo y por ende las reacciones de transferencia de carga se ven afectadas de mejor manera a bajas velocidades de barrido[98].

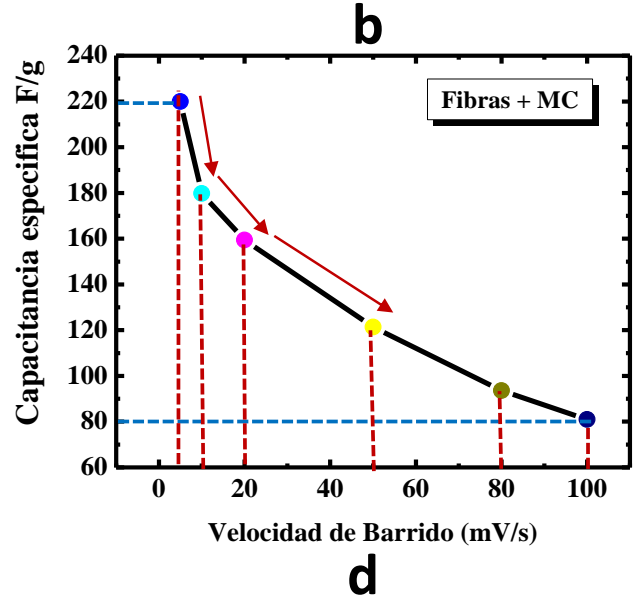
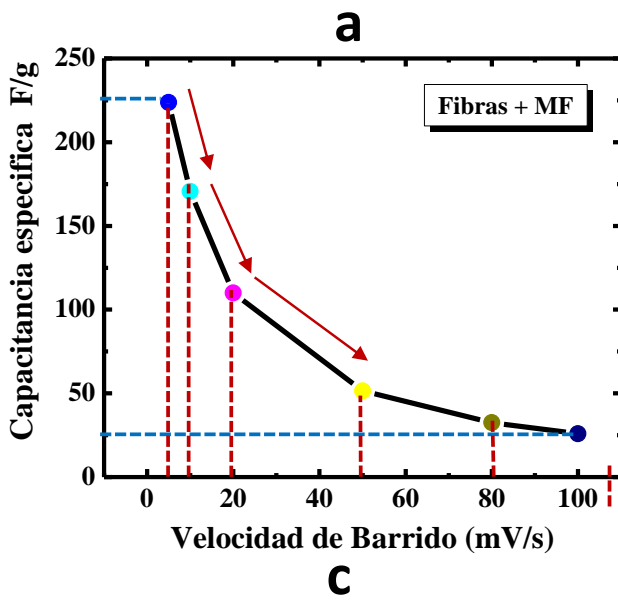
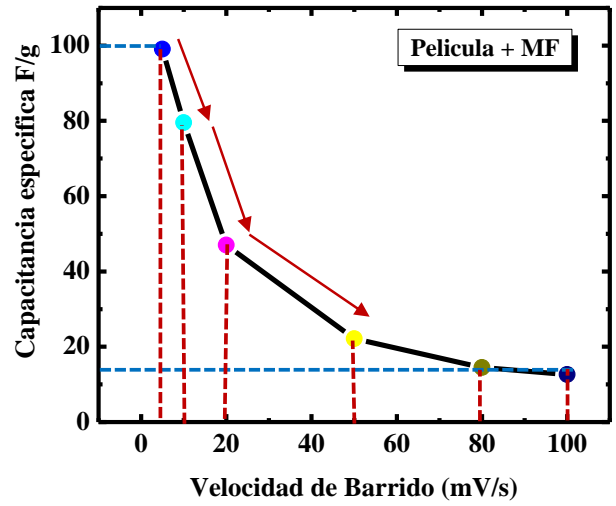
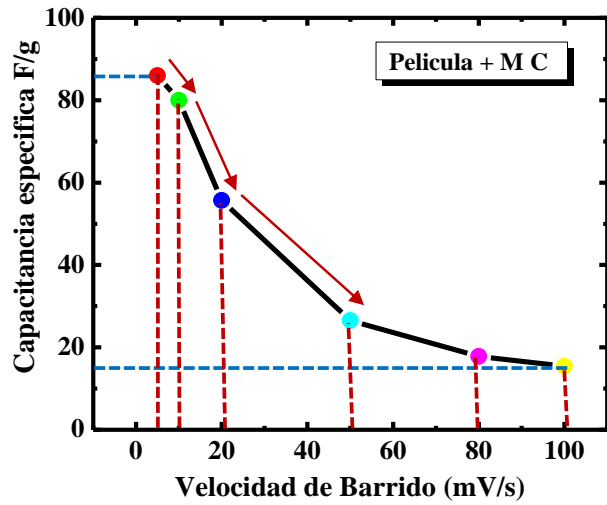


Figura 33 Curva de valores de capacitancia específica de SC's, electrodo de pelicula con (a) MC y (b) MF, electrodo de fibras con (c) MC y (d) MF.

### 4.3.2 Carga-Descarga Galvanostatica

La Figura 34, muestra los resultados de la prueba carga-descarga galvanostatica para SC's con electrodos de películas y fibras con MC y MF. Las condiciones de entrada de corriente cambian debido al peso de los electrodos (películas y fibras), mientras que rango de operación para evaluar el rendimiento del sistema del SC fue aplicado para no caer en tanta resistencia (v drop).

En la Figura 34 (a) y (c) se observa una magnitud del área es más grande a 800s con una densidad de corriente de 0.8 A/g y 0.5 A/g, en 34 (b) el tiempo disminuye a 550 (s) con una densidad de corriente de 0.8 A/g y 34 (c) la magnitud del área es de 850 (s) en una densidad de corriente de 0.25 A/g.

Durante el proceso de carga se observa un hombro, una distorsión debida a las reacciones faradaicas y durante el proceso de descarga muestra una variación lineal donde al final cae en una pequeña curva sin embargo a pesar de su forma muestra un comportamiento capacitivo característico de un mecanismo de almacenamiento de carga del material (procesos faradaicos y EDL). [99][92]. Mahato et al, menciona que puede deberse esta desviación a la atribución de un comportamiento pseudocapacitivo debidas a las reacciones redox desde la superficie [92].

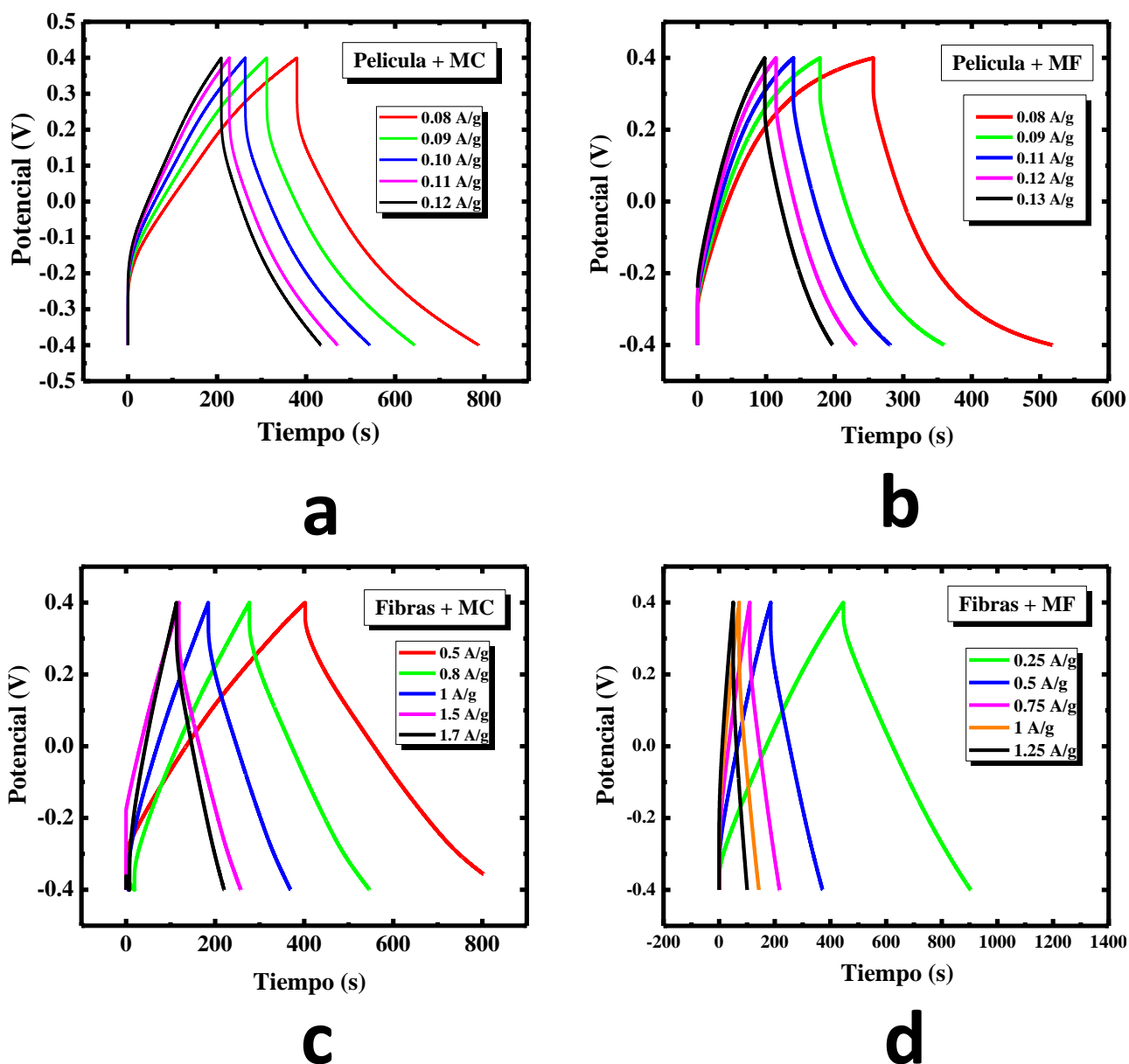


Figura 34. Resultados de la prueba carga-descarga galvanostatica para SC con electrodos de películas o fibras con (a) y (c) MC, (b) y (d) con MF.

En la Figura 35, se observa los valores de  $C_{esp.}$  para los SC's con electrodos de películas y fibras, La capacitancia muestra una tendencia de poder almacenar cargas eléctricas dentro del material esto con respecto al aumento en la densidad de corriente. Los valores de capacitancia para las películas son (172 y 168) F/g, mientras que para los electrodos



de fibras los valores de capacitancia son de (275 y 260) F/g. Se observa que los valores de capacitancia son mayores cuando se utilizan electrodos de fibras en comparación con electrodos de películas.

Los valores de capacitancias de la Figura 33 con la técnica de voltametría cíclica en comparación con la Figura 35 utilizando la técnica de GCD nos muestra que los valores son más altos esto debido a que dependen en gran medida de los datos que se colocaron en el programa como la dependencia de la velocidad de exploración en el caso de (CV) y la densidad de corriente para (GCD) suponiendo tal caso los valores de capacitancia no serán los mismos pero si deben estar en el orden de los valores de ambas técnicas.

Las capacitancias observadas para GCD en el cada caso se aprecia una caída abrupta de valores esto puede ser debido a la contribución de la caída óhmica (ESR) autores como menciona Stoller M. [100] suponen que es debido a las reacciones faradaicas.

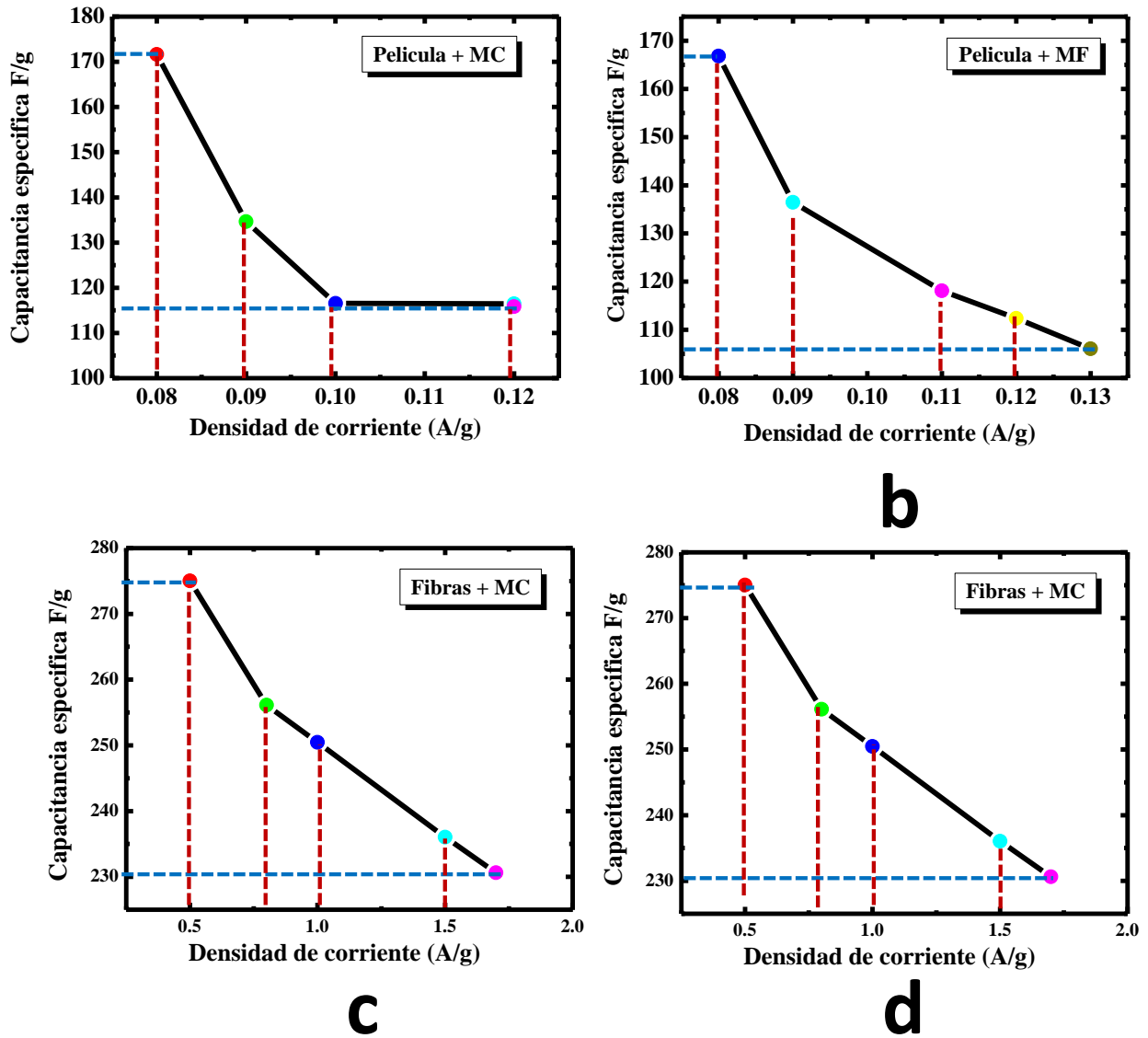


Figura 35. Valores de capacitancia de la prueba carga-descarga galvanostatica para SC con electrodos de películas o fibras con (a) y (c) MC, (b) y (d) con MF.

- *Estudio de ciclos para un SC con electrodos y membrana de fibras electrohiladas*

En la Figura 36, se muestran los resultados de la estabilidad cíclica de los electrodos de PANi-PEO (93-7) con MF, fue estudiada mediante carga-descarga cíclica a 5 mA a 1000 ciclos, se observa que a los 100 ciclos la tendencia del comportamiento de carga y descarga es muy similar siendo la resistencia de caída óhmica muy resistiva en todos los

ciclos, su tendencia de amplitud es de 75 (s) en todos los casos. Además, se presenta un aumento de resistencia esto debido al incremento de la resistencia interna. Los valores de capacitancia se observan en 36b donde el valor máximo a 100 ciclos es de 320 F/g, dando una tendencia de decremento conforma avanzan los ciclos, una pequeña tendencia constante en el ciclo 500 y 600 con 278 y 280 F/g para nuevamente decrecer hacia los 1000 ciclos con 245 F/g. La tendencia inicial y final de la capacitancia fue del 23.43%. lo que muestra que existe un deterioro muy pequeño a nivel molecular de las fibras PANI después de los 1000 ciclos sin embargo el potencial que puede llegar a tener la morfología de las fibras deja en perspectiva un gran avance.

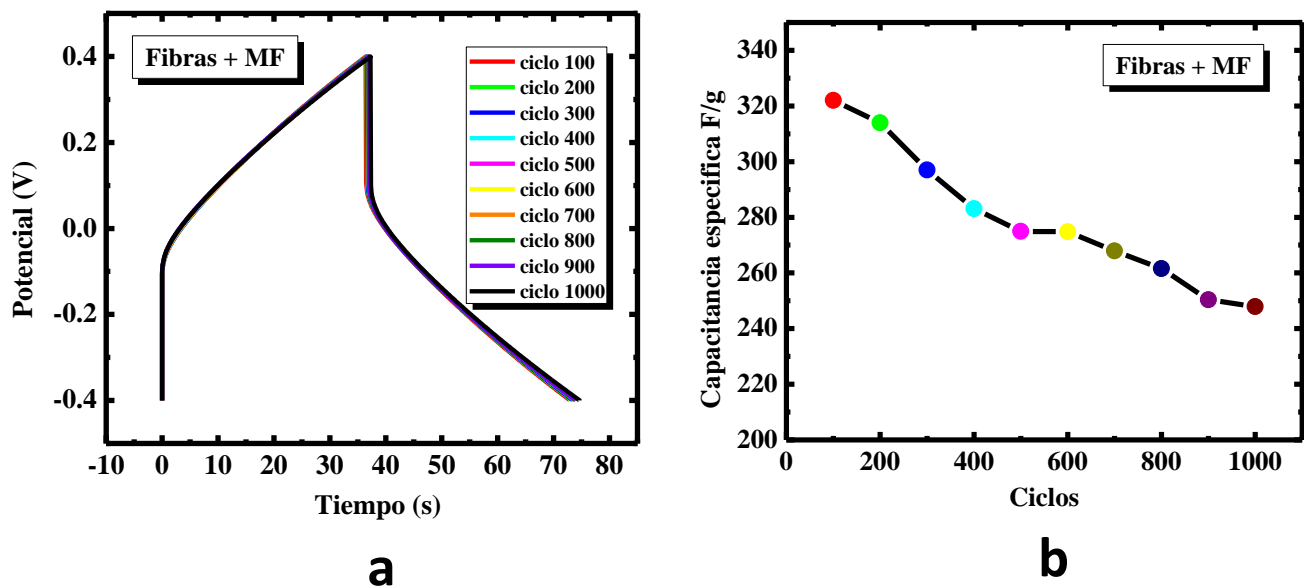
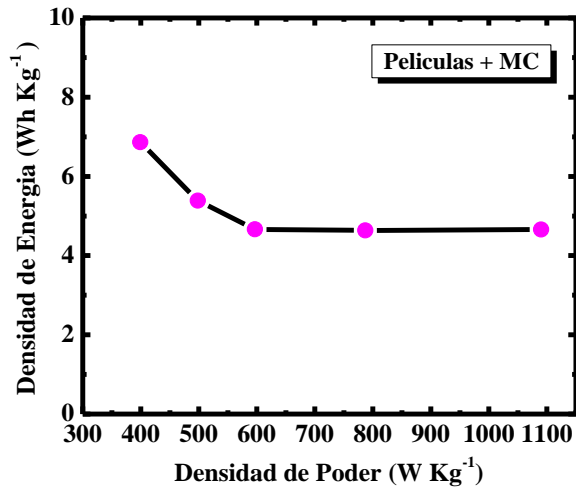


Figura 36. (a) prueba GCD con 1000 ciclos de SC con membrana de fibras y (b) valores de capacitancia específica de la estabilidad a 1000 ciclos

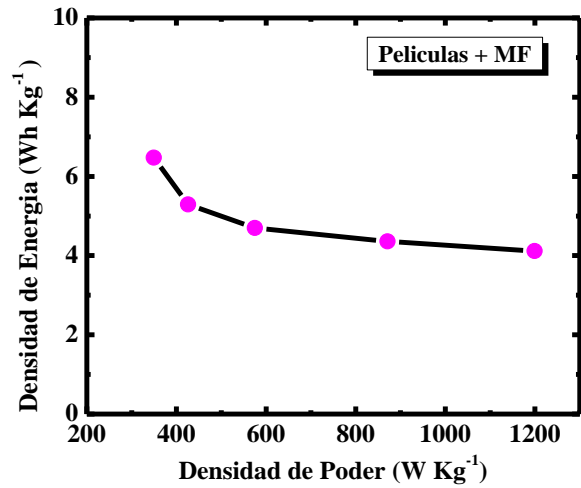
- *Estudio de curvas de Ragone para SC's con electrodos de películas y fibras*

Los valores de densidad de energía y la densidad de potencia fueron calculados mediante las ecuaciones de la sección 2.3.3 se observan en la Figura 37, también llamados diagramas de Ragone que representan donde están ubicados los SC's con electrodos de películas y fibras, los valores de densidad de energía para los SC's con electrodos de películas son de (7 y 6.8) Wh Kg<sup>-1</sup> mientras que para los electrodos de

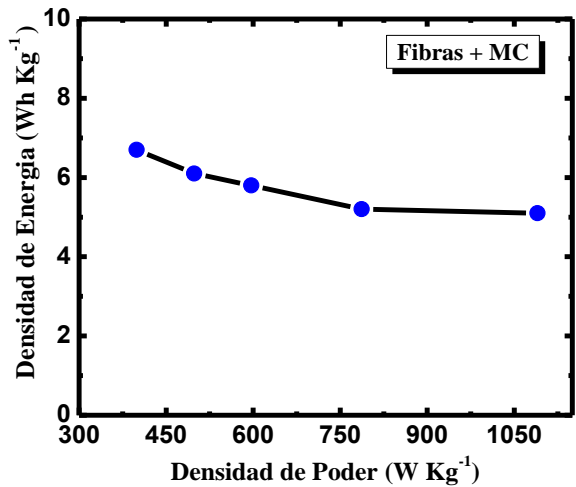
fibras los valores de densidad fueron de (6.8 y 6.7)  $\text{Wh Kg}^{-1}$ . Los valores de densidad de potencia tienen una tendencia desde 1100 hasta 1200  $\text{W Kg}^{-1}$  siendo la más alta en valor 1350  $\text{W Kg}^{-1}$  con electrodos de fibras. Simotwo et al, comenta que la baja densidad de energía puede deberse a la corta ventana de potencial aplicado (0.8V) siendo su valor máximo para ellos de 7.11  $\text{Wh Kg}^{-1}$ . Mientras que los valores de densidad de potencia máximos son de 1600  $\text{W Kg}^{-1}$  utilizando materiales electrohiladas de PANi-PEO combinados con nanotubos de carbono que explica les da mayor capacitancia a los materiales.



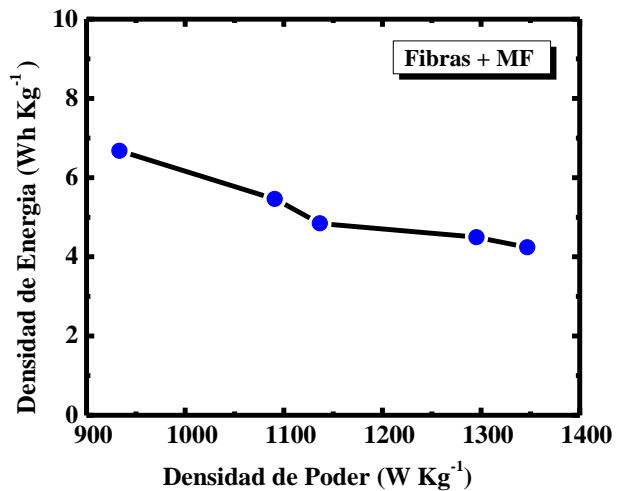
a



b



c



d

Figura 37. Valores de capacitancia de la prueba carga-descarga galvanostática para SC con electrodos de películas o fibras con (a) y (c) MC, (b) y (d) MF.

### 4.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La Figura 38, muestra los gráficos respectivos de Nyquist y bode phase para los SC's con electrodos de las películas y fibras (a) y (c) MC, (b) y (d)MF en todos los casos se observan un semicírculo en la zona de altas frecuencias, que puede ser atribuido a la suma de resistencias internas del sistema como: resistencia del electrolito, resistencia

de los electrodos, resistencia de los electrodos y colector de corriente. En esta zona puede estar presente las contribuciones de pseudocapacitancia (reacciones redox) presentes en la superficie de los poros de los electrodos[101].

El semicírculo en la Figura (a) tiene una amplitud de 1.5 a 4 en el eje de  $Z_{real}$  mientras que en la Figura (b) la amplitud del semicírculo es de 1 a 6 en el eje de  $Z_{real}$ , por lo que en la muestra (b) se presenta un semicírculo más amplio, lo cual puede estar asociado a una resistencia interna mayor debido a la estructura porosa de la membrana. En la región de frecuencias medias muestra nuevamente en (b) un proceso de difusión más amplio respecto a la muestra (a) que puede estar relacionado a la presencia de poros que permite una mejor difusión de los iones desde el electrolito hacia los electrodos, donde se puede formar la capa de difusión en la superficie del material del electrodo.[102].

En la zona de bajas frecuencias se observa una línea vertical que corresponde a un comportamiento capacitivo en la interfase electrodo-electrolito, donde los iones del electrolito se encuentran muy cerca de los poros de este dando así a la formación de la doble capa electroquímica. Se observa que una inclinación de la línea vertical que puede atribuirse a un comportamiento capacitivo considerado a un EDCL debido a la estructura porosa del material del electrodo.

En la Figura 38 (c) y (d) se muestran los comportamientos de impedancia en un SC con electrodos de fibras. El semicírculo en (a) tiene una amplitud de 1.8 a 7 en  $Z_{real}$  mientras que en (b) la amplitud del semicírculo es de 0.5 a 12 en  $Z_{real}$ , por lo que en la muestra (b) se presenta un semicírculo más amplio, lo cual puede estar asociado a una resistencia interna mayor debido a la estructura porosa de la membrana, es por ello que en el experimento se decidió colocar 20 piezas iguales de la membrana por lo que si solo se colocaba una, los electrodos se encontrarían muy cerca uno del otro provocando un corto circuito en el sistema. En la región de frecuencias medias en (d) se observa un proceso de difusión más amplio respecto a la muestra (c) que puede estar relacionado a la presencia de poros que permite una mejor difusión de los iones desde el electrolito

hacia los electrodos, donde se puede formar la capa de difusión en la superficie del material del electrodo.[102]. En la zona de bajas frecuencias se observa una línea vertical que corresponde a un comportamiento capacitivo en la interfase electrodo-electrolito.

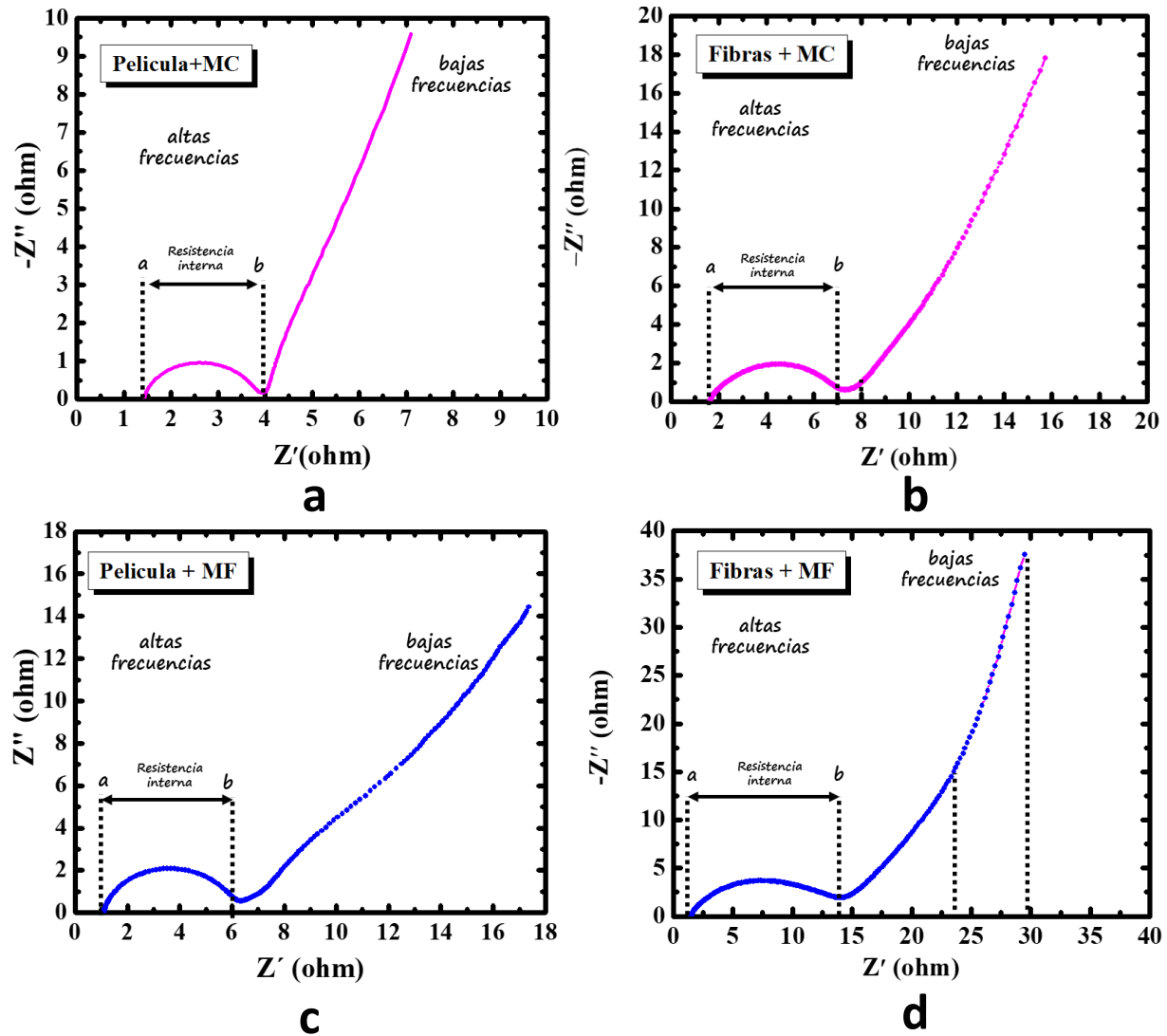


Figura 38 Diagramas de Nyquist de SC con electrodos de películas y Fibras (a) y (c) MC y (b) y (d) MF. Las frecuencias fueron en ambos casos desde 200 mHz hasta 10 mHz respectivamente.

La fenomenología de los gráficos de Nyquist presentados anteriormente se describe a continuación teniendo en cuenta como primera instancia un diagrama del sistema del SC y el circuito ajustado a este sistema utilizando el software Z-View.

El diagrama (ver Figura 39) representa el sistema de un SC con electrodos de películas PANi-PEO y MF y la figura 40 representa el sistema de un SC con electrodos de fibras y MF. En primera instancia se puede observar del lado de los electrodos una resistencia y capacitor que no es perfecto ya que los electrodos en caso de las fibras son de morfología rugosa teniendo en los electrodos llamemos a uno de ellos ánodo una  $R_{tc,a}$  y  $Q_{,a}$  (en paralelo) y del lado del cátodo una  $R_{tc,c}$  y  $Q_{,c}$  también en paralelo esto en el diagrama de Nyquist se puede apreciar en el semicírculo que solapa en él, todas la resistencias y capacitancias.

Entre cada electro y membrana se observa que existe el transporte de iones del electrolito donde se puede inferir una resistencia a la difusión anódica ( $R_{d,a}$ ) y una resistencia a la difusión catódica ( $R_{d,c}$ ) y evidentemente hay una resistencia de los cables ( $R_w$ ). Si nos imaginamos un corte de la membrana de fibras cargada positivamente (+) se observarían los sitios donde pasarían los cationes de derecha a izquierda que van a interaccionar con las cargas positivas que están en el electrodo hasta que logren pasar. En sentido contrario pasaría con la membrana de acetato de celulosa pues en ella estaría cargada negativamente mientras que el paso de los iones positivos (cationes) tratarían de interaccionar con las cargas positivas (+) de izquierda a derecha.

Si simulamos un corte de la membrana (ver figura 39) donde si se impone una diferencia de potencial en el sistema, también se va polarizar ese corte de poro de membrana por consiguiente podría haber una serie de capacitores (C) a lo largo de toda la fibra de la membrana, estos capacitores son debido a que se tienen cargas positivas en la superficie y los iones vana a ocupar los espacios , entonces cada que los iones (-) van saltando hacia la izquierda , los iones (+) saltan a la derecha, neutralizándose las cargan y formando una línea de corriente. Interpretando esta línea de resistencia como una



difusión ( $r_{d,m}$ ) esto dependiendo del tamaño de poro, generando este fenómeno una impedancia a la difusión ( $Z_d$ ).

En general el resultado promedio de todas las resistencias a la difusión ( $r_{d,m}$ ) en pequeños diferenciales de grosor de la membrana es el resultado de la pendiente en el gráfico de Nyquist. Sin embargo, en el diagrama de Nyquist (Figura 38d) se observa a bajas frecuencia una impedancia de warburg ( $W$ ), si se asume que los iones se introducen en los poros el efecto que se observaría es que se levantaría el ángulo de fase comportándose como una cotangente hiperbólica.

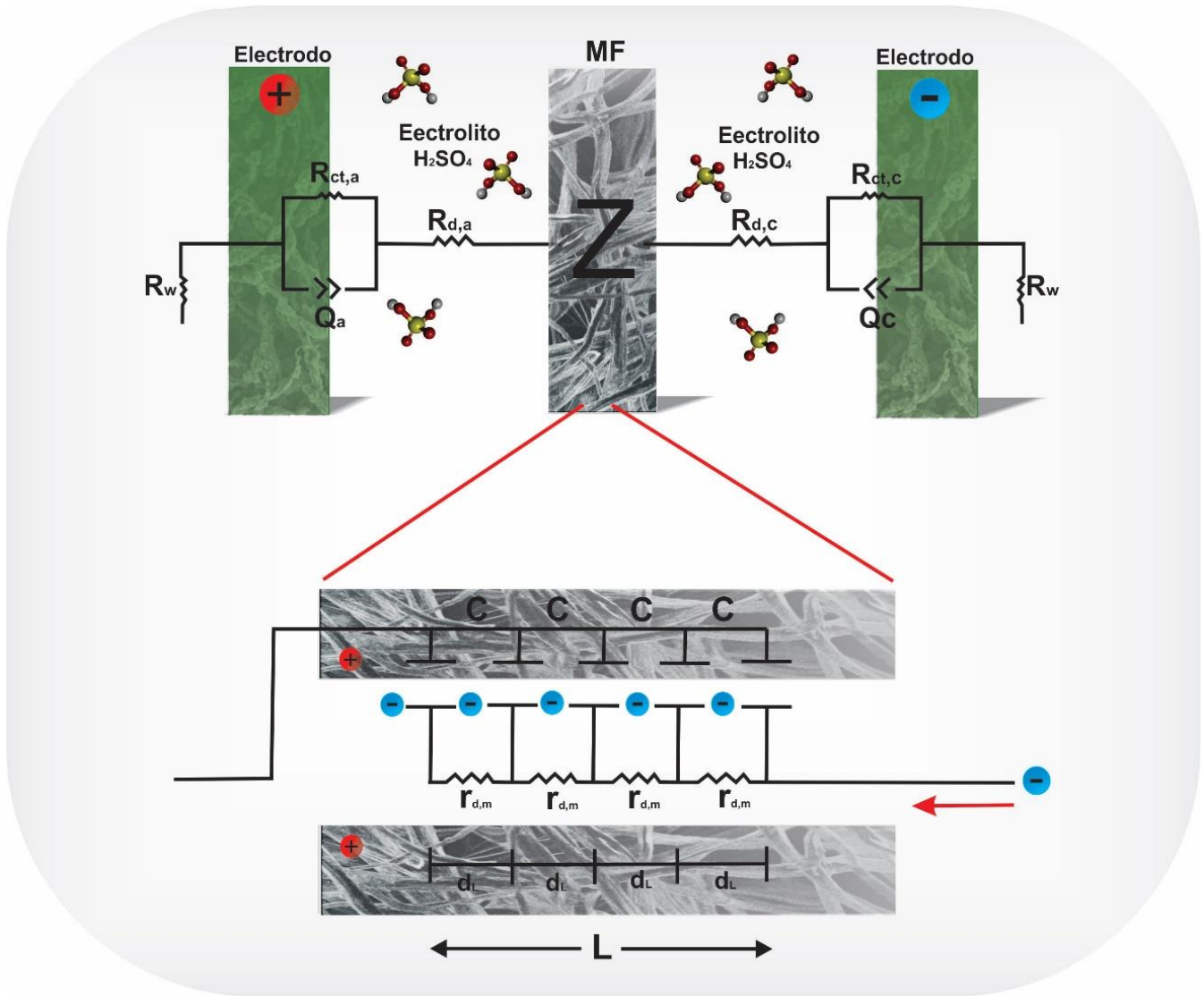


Figura 39 Representación del sistema de un SC con membrana de fibras mostrando su circuito equivalente.

## 4.4 Estudio electroquímico de un SC flexible

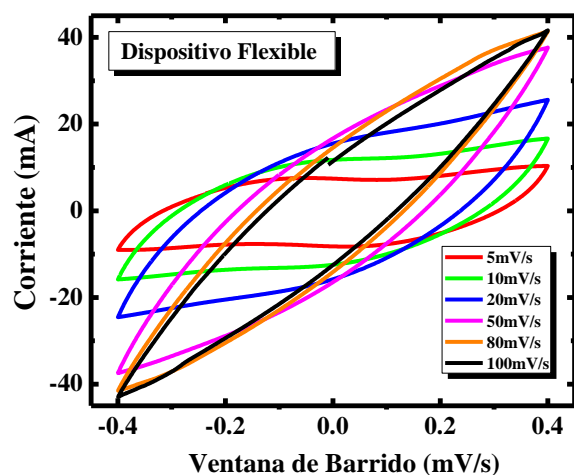
Después de la obtención del ensamble descrito en la sección 3.10 se procedió a evaluar el dispositivo con técnicas electroquímicas de voltametría cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (GCD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

### 4.4.1 Voltametría cíclica (VC)

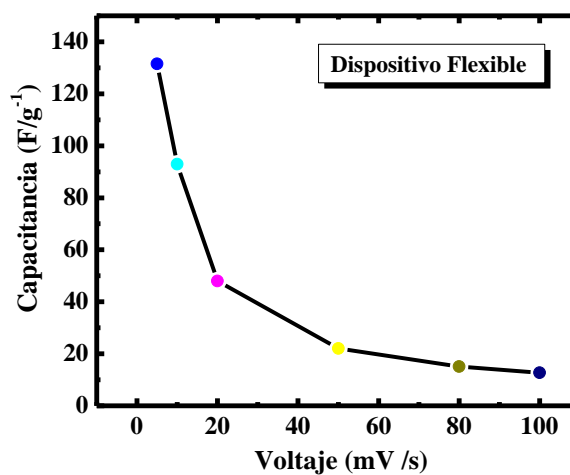
En la Figura 40, se muestra los voltamperogramas cíclicos correspondientes al SC flexible con electrodos de PAni-PEO (93-7) y MF, en una ventana de barrido de (5,10,20,50,80 y 100) mV/s correspondiente, la ventana de potencial fue de 0,4 a -0,4 V. Las curvas muestran un aspecto cuasi rectangular siendo el área encerrada un indicativo característico de un material con comportamiento capacitivo que pudiera ser derivado de la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia [29][23][90]. La variación de la  $C_{esp}$  frente a la corriente aplicada se observa en la Figura 39b, se observa que la  $C_{esp}$  disminuye al aumentar la velocidad de barrido (mV/s), los valores de  $C_{esp}$  para el potencial de 5 mV/s fue de 130 F/g y para 100 mV/s fue de 18 F/g.

- *Evaluación a diferentes ángulos de un SC flexible*

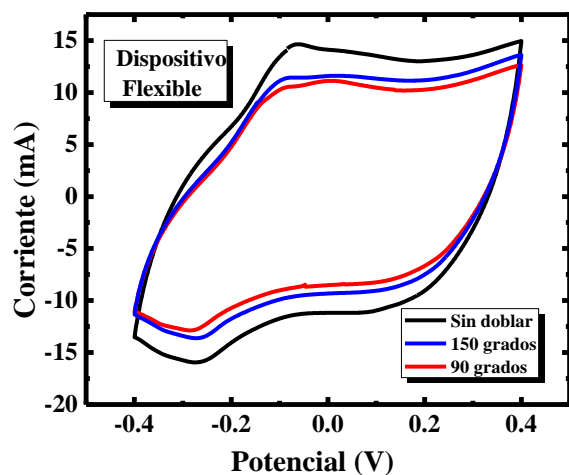
El SC flexible se evaluó a diferentes ángulos (90 y 150) por medio de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/s y una ventana de potencial de 0,4 a -0,4 V, los resultados se muestran en la Figura 39 (c) y los valores de capacitancia se pueden apreciar en la Figura 40 (d). En la Figura 40 (a) se puede apreciar que los tres voltamperogramas mantienen la misma forma de una hoja, el comportamiento de la corriente disminuye a medida que el ángulo de la muestra es menor, y el comportamiento del área encerrada expresa el comportamiento capacitivo del material. En 40 (b) se aprecian los valores de capacitancia del cual sin doblar el dispositivo muestra un valor de 185 F/g, a 150 grados un valor de 150 F/g y a 90 grados 130 F/g, se aprecia que el doblar el dispositivo flexible afecta el valor de la capacitancia en 29.72%.



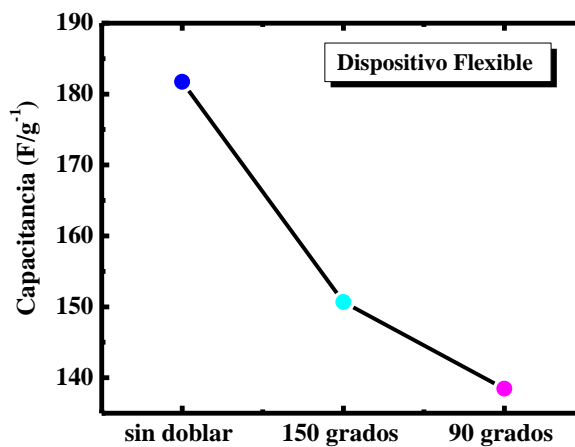
**a**



**b**



**c**



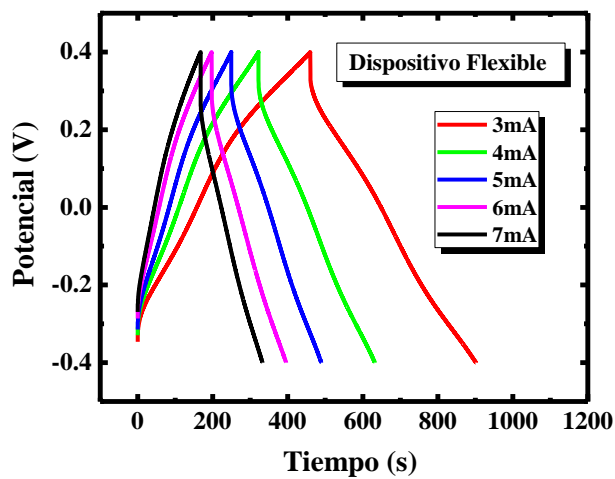
**d**

Figura 40 (a) Voltamperogramas cíclicos correspondientes al SC FLEXIBLE de electrodos fibras PANi-PEO (93-7) más membrana de fibras PANi-PEO (93-7) más membrana de PES-PAN obtenidas a diferentes velocidades de barrido (b) Valores de capacitancia en F/g a diferentes voltajes. Los voltamperogramas se realizaron a 5, 10 ,20, 50, 80 y 100 mV/s, en un electrolito tipo gel de PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, La muestra fue realizada en una celda a dos electrodos;

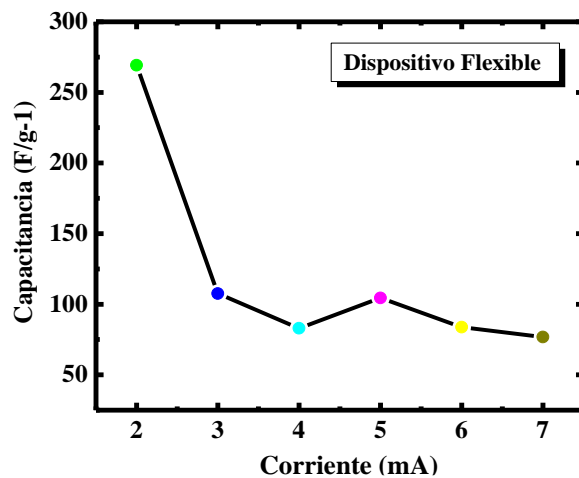
#### 4.4.2 carga-descarga galvanostatica (GCD)

En la Figura 41 (a) se muestra las curvas de carga y descarga galvanostatica a diferentes corrientes en una ventana de potencial de +0.4 a -0.4 para el SC flexible, donde se aprecia un rango de tiempo de 900 s. para la corriente más baja de 3mA, mientras incrementa la corriente el tiempo (s) va disminuyendo hasta llegar a una amplitud de 320s en 7mA. En la Figura 49 (b) se muestran los valores de capacitancia, se puede apreciar un descenso del valor un poco abrupto de 3mA con 270 F/g en seguida un descenso de valor a los 4mA con un valor de capacitancia de 100 F/g de este punto se mantiene parcialmente constante los valores de capacitancia.

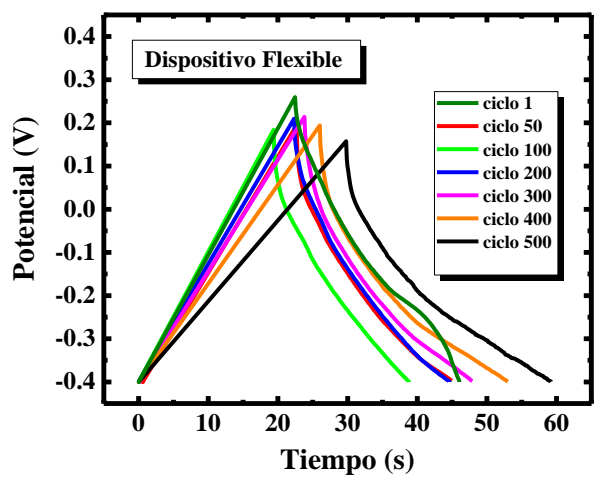
En la Figura 41 (c) se observa el comportamiento de la estabilidad cíclica por medio de la técnica carga-descarga galvanostatica donde nos muestra un interesante fenómeno donde los ciclos de 100 a 300 retroceden su valor de amplitud mientras que en el 400 empieza a incrementar, dando valores de capacitancias (ver Figura 41 (d)) de 170 F/g en el ciclo 1, hasta el ciclo 500 con un valor de capacitancia de 110 F/g.



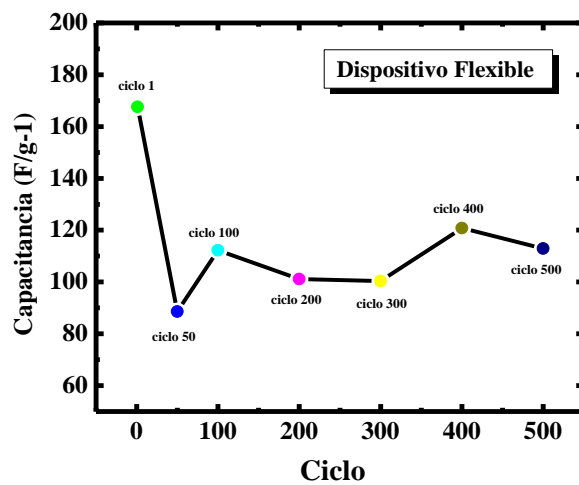
**a**



**b**



**c**



**d**

Figura 41 (a) Curvas de carga y descarga galvanostatica a diferentes densidades de corrientes para SC flexible operada bajo una ventana de potencial de 0,4 a - 0,4 V respectivamente., (b) Valores de capacitancia en (F/g) del dispositivo flexible, (c) rendimiento de un SC flexible a 500 ciclos por GCD y (d) capacitancia en F/g de los 500 ciclos para un SC flexible.

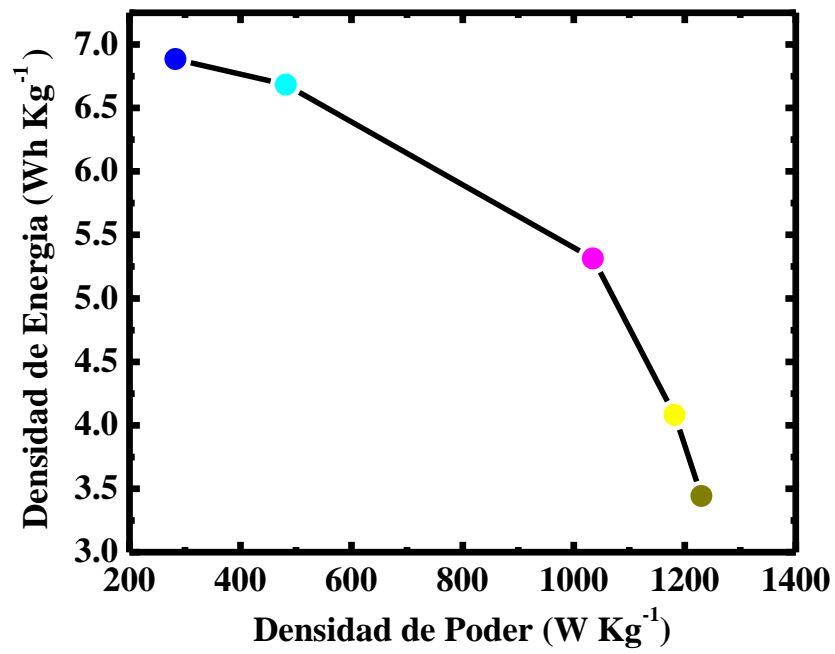


Figura 42. Curva de Ragone para un SC flexible de electrodos y membrana de fibras electrohiladas.

#### 4.4.3 espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 43, se muestra el diagrama de Nyquist de un SC flexible a altas frecuencias se observa un semicírculo achatado que puede ser característico de suma de las resistencias internas del sistema, después se encuentra a medianas frecuencias un proceso de difusión que cuando llega a frecuencias bajas puede aparecer un límite de bloqueo que simplemente sube a valores imaginarios dando como resultado una pendiente que puede ser significativa de un proceso capacitivo.

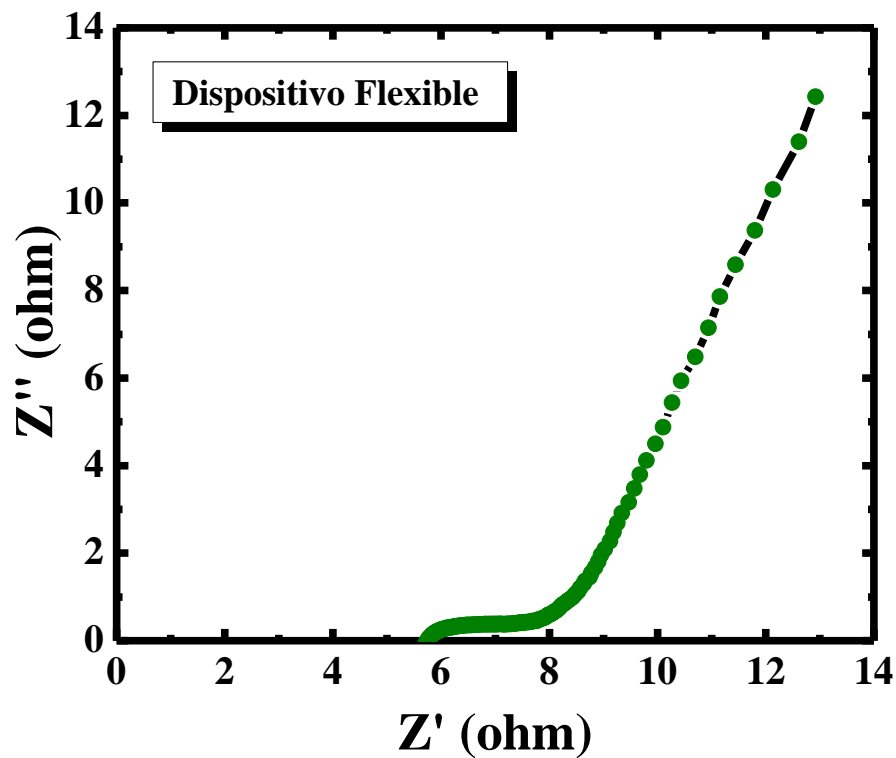


Figura 43. Medicion de espectroscopia de impedancia electroquímica un SC flexible en un rango de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz.



## CONCLUSIONES

---

La técnica de electrohilado ha demostrado ser efectivo para la fabricación de fibras de polianilina cuidando siempre los parámetros como humedad relativa igual o menor a un 20%, la relación entre el polímero base y el reticulante, un solvente orgánico capaz de ser soluble con la polianilina como lo son: Cloroformo (CF), Dimetil-formamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF). De los cuales una combinación de CF+DMF resulta ser óptimo su baja volatilidad del CF, que ayuda a las fibras a llegar secas antes de que llegue al colector en el equipo de electrohilado y el DMF para utilizar la solución por más tiempo en la fabricación de fibras. Así mismo la elaboración de películas con el mismo material a través de la técnica drop casting que a pesar de la elaboración en menor tiempo en comparación con la fabricación de filamentos obtuvieron bajos valores (85-95 F/g) a través de la caracterización electroquímica mientras que las fibras obtuvieron valores de (225-230 F/g), debido a que las fibras pueden llegar a tener una mayor área superficial en comparación con las películas. Por otra parte, los materiales con fibras pueden llegar a ser una mejor condición para la fabricación de supercapacitores flexibles que pueden llegar a ser funcionales en el ámbito tecnológico del campo eléctrico.

Los grupos funcionales que se obtuvieron en el polvo comercial, películas PAni-PEO y fibras PAni-PEO, donde (785, 832 y 839)  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los grupos de las sulfonas, dopante utilizado en el material de polianilina (PAni) comercial, es decir, al pico de protonación característico de este material (SE). Además del color característico del estado de oxidación más estable (color verde).

## RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

---

- Para incrementar los valores de capacitancia de las fibras se debe aumentar el Mw del polímero base en la solución, pero la relación entre el polímero base y el polímero reticulante debe mantenerse en una relación 93-7 para no afectar la calidad de la fibra y que no aumente el valor de resistencia.
- Una prueba que podría ser de apoyo en la solución es realizar una prueba de viscosidad para determinar su valor y poder tener una repetibilidad de esta.
- Realizar posibles estudios eléctricos en serie o paralelo con el diseño de dispositivo de SC flexible.
- Realizar posibles estudios del tamaño de poro de las fibras de polianilina
- Realizar posibles estudios de impedancia electroquímica a frecuencias más altas para observar el comportamiento más detallado de la membrana y electrodos.

## REFERENCIAS

---

- [1] G. Wee, O. Larsson, M. Srinivasan, M. Berggren, X. Crispin, and S. Mhaisalkar, "Effect of the ionic conductivity on the performance of polyelectrolyte- based supercapacitors," *Adv Funct Mater*, vol. 20, no. 24, pp. 4344–4350, 2010, doi: 10.1002/adfm.201001096.
- [2] S. Chaudhari *et al.*, "Electrospun polyaniline nanofibers web electrodes for supercapacitors," *J Appl Polym Sci*, vol. 129, no. 4, pp. 1660–1668, 2013, doi: 10.1002/app.38859.
- [3] B. E. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," vol. 138, no. 6, 1991.
- [4] J. Lim, N. Park, J. Park, and J. Choi, "Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water," *DES*, vol. 238, no. 1–3, pp. 37–42, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.01.033.
- [5] G. Liliana, "Obtención de carbón a partir de residuos de agave angustifolia para su potencial aplicación en supercapacitores.," Centro de investigación científica de yucatán, 2018.
- [6] M. Mastragostino, C. Arbizzani, and F. Soavi, "Polymer-based supercapacitors," vol. 98, pp. 812–815, 2001.
- [7] E. Mendez Garces, A. F. Morocho, and E. Arrobo, "Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico , análisis comparativo mediante herramientas computacionales d e simulación aplicadas," *Espacios*, vol. 41, no. 14, pp. 0–13, 2020.
- [8] A. Eftekhari, L. Li, and Y. Yang, "Polyaniline supercapacitors," *J Power Sources*, vol. 347, pp. 86–107, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.054.
- [9] C. Hernández, J. Olmedo, B. Farías, F. Pérez, and A. Vega, "Desarrollo De La Síntesis Y Caracterización De Nanocompuestos De Magnetita / Polianilina Tipo Núcleo-Coraza," *Congreso Internacional De Investigación Científica Multidisciplinaria*, 2013.

- [10] M. C. Palacios, E. Y. Gómez Pachón, J. A. Torres Pemberti, and E. de J. Muñoz Prieto, “Desarrollo De Un Equipo De Electrohilado Sin Aguja Para Preparacion De Nanofibras Polimericas Fase 1,” *Uptc*, pp. 1–6, 2015.
- [11] M. F. Suarez-herrera, “Conducting polymers.”
- [12] K. A. Zuravliova Sandra Varnaite, Savest Natalja, Abraitene Ausra, Balstusnikaite Julija, “Investigation of influence of conductivity on the polyaniline fiber mats , produced via electrospinning Investigation of in fl uence of conductivity on the polyaniline fi ber mats , produced via electrospinning,” *Materials Research Expresss*, p. 16, 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aac4ea.
- [13] N. Ayu, K. Umiati, K. Triyana, and K. Abraha, “Conductividad eléctrica de fibra de polianilina sintetizada por polimerización interfacial y electrohilado,” vol. 5, no. 1, pp. 85–89, 2017.
- [14] M. Zhang, X. Wang, T. Yang, P. Zhang, X. Wei, and L. Zhang, “Metales sintéticos,” vol. 268, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116484.
- [15] M. Zhang, X. Wang, T. Yang, P. Zhang, X. Wei, and L. Zhang, “Polyaniline / graphene hybrid fibers as electrodes for flexible supercapacitors,” *Synth Met*, vol. 268, no. June, p. 116484, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116484.
- [16] S. Bhattacharya *et al.*, “Fibras electrohiladas de alta conductividad y alta capacitancia para aplicaciones de supercondensadores,” pp. 19369–19376, 2020, doi: 10.1021/acsami.9b21696.
- [17] N. A. Ketut Umiati, K. Triyana, and K. Abraha, “Electrical conductivity of polyaniline fiber synthesized by interfacial polymerization and electrospinning,” *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, vol. 5, no. 1, pp. 85–89, 2017, doi: 10.11591/ijeecs.v5.i1.pp85-89.
- [18] L. M. Duque Sánchez, L. Rodriguez, and M. López, “Electrospinning: The Nanofibers Age,” *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen Iber. Polímeros*, vol. 14, no. 141, pp. 10–27, 2014.
- [19] N. J. Pinto *et al.*, “Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor,” *Appl Phys Lett*, vol. 83, no. 20, pp. 4244–4246, 2003, doi: 10.1063/1.1627484.

- [20] M. Olvera-Gracia and J. R. Aguilar-Hernandez, "Conductivity and crystallinity of polyethylene oxide/polyaniline microfibers obtained by electrospinning," *Journal of Applied Research and Technology*, vol. 12, no. 3, pp. 598–601, 2014, doi: 10.1016/S1665-6423(14)71638-4.
- [21] Y. Zhang, J. J. Kim, D. Chen, H. L. Tuller, and G. C. Rutledge, "Electrospun polyaniline fibers as highly sensitive room temperature chemiresistive sensors for ammonia and nitrogen dioxide gases," *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 25, pp. 4005–4014, 2014, doi: 10.1002/adfm.201400185.
- [22] X. Fu *et al.*, "Designing high electrochemical surface area between polyaniline and hydrogel polymer electrolyte for flexible supercapacitors," *Appl Surf Sci*, vol. 507, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145135.
- [23] S. K. Simotwo, C. Delre, and V. Kalra, "Supercapacitor Electrodes Based on High-Purity Electrospun Polyaniline and Polyaniline-Carbon Nanotube Nanofibers," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 33, pp. 21261–21269, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03463.
- [24] S. Chaudhari *et al.*, "Electrospun polyaniline nanofibers web electrodes for supercapacitors," *J Appl Polym Sci*, vol. 129, no. 4, pp. 1660–1668, Aug. 2013, doi: 10.1002/app.38859.
- [25] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L. C. Qin, "Polyaniline-coated electro-etched carbon fiber cloth electrodes for supercapacitors," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 47, pp. 23584–23590, Dec. 2011, doi: 10.1021/jp203852p.
- [26] J. Li, S. Qiu, B. Liu, H. Chen, D. Xiao, and H. Li, "Strong interaction between polyaniline and carbon fibers for flexible supercapacitor electrode materials," *J Power Sources*, vol. 483, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229219.
- [27] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, and S. Yang, "Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors," *J Power Sources*, vol. 176, no. 1, pp. 403–409, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.070.
- [28] C.-C. Hu and C.-H. Chu, "Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors-effects of film

- coverage/thickness and anions,” 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/jelechem](http://www.elsevier.nl/locate/jelechem)
- [29] C. Lu and X. Chen, “Electrospun Polyaniline Nanofiber Networks toward High-Performance Flexible Supercapacitors,” *Adv Mater Technol*, vol. 4, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.1002/admt.201900564.
- [30] “Supercapacitors Market Highlights | Global Demand Analysis & Opportunity Outlook 2021-2029.” <https://www.researchnester.com/reports/supercapacitors-market/106> (accessed Aug. 09, 2022).
- [31] “Tamaño del mercado de supercondensadores, participación, tendencias e informe de pronóstico para 2027.” <https://www.vynzresearch.com/semiconductor-electronics/supercapacitor-market> (accessed Aug. 09, 2022).
- [32] E. G. Calvo, A. Arenillas, J. A. Menéndez, M. González, and J. C. Viera, “Properties, advantages and disadvantages of materials used in supercapacitors,” *Afinidad*, vol. 66, no. 543, pp. 380–387, 2009.
- [33] A. K. Samantara and S. Ratha, “Components of Supercapacitor,” in *Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor.*, no. i, Springer, Singapore, 2018, pp. 11–39. doi: 10.1007/978-981-10-7263-5\_3.
- [34] M. M. Alejandro Giraldo and J. Iván Tobón, “Evolución Mineralógica Del Cemento Portland Durante El Proceso De Hidratación,” *Dyna (Medellin)*, vol. 73, no. 148, pp. 69–81, 2006.
- [35] C. An, Y. Zhang, H. Guo, and Y. Wang, “Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives,” *Nanoscale Adv*, vol. 1, no. 12, pp. 4644–4658, 2019, doi: 10.1039/C9NA00543A.
- [36] Aldama Amado Iván, “Electrodos para supercondensadores obtenidos por electrodeposición,” Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [37] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.
- [38] L. Bolaños and L. Alvarez, “Polímeros Conductores: Aplicaciones En Celdas Fotovoltaicas Y Dispositivos Electrónicos,” vol. 34, no. 1, pp. 18–38, 2019.

- [39] J. Banerjee, K. Dutta, A. Kader, and S. K. Nayak, “Una descripción general de los desarrollos recientes en supercondensadores basados en polianilina,” pp. 1–20, 2019, doi: 10.1002/pat.4624.
- [40] J. E. M. en C. Osorio Fuente, “Síntesis y caracterización de polianilina codopada nanofibrilada aplicando un sistema de oxidantes complementarios.,” Instituto Politecnico Nacional, 2013.
- [41] M.-P. Jiménez, “Materiales nanoestructurados basados en polianilina, nanotubos de carbono y grafeno,” Universidad de Zaragoza, 2011.
- [42] S. B. Yoon, E. H. Yoon, and K. B. Kim, “Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 24, pp. 10791–10797, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.107.
- [43] P. Kong *et al.*, “Conjugated HCl-doped polyaniline for photocatalytic oxidative coupling of amines under visible light †,” *Cite this: Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, p. 753, 2019, doi: 10.1039/c8cy02280a.
- [44] Yury. Simon, P.; Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat Mater*, vol. 7, pp. 845–854, 2008.
- [45] S. Rashidi, J. A. Esfahani, and F. Hormozi, “Classifications of Porous Materials for Energy Applications,” *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11739-4.
- [46] J. M. Baas López, “Síntesis y caracterización de un material híbrido triple bse de óxido grafeno para su aplicación en capacitores electroquímicos,” Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2015. [Online]. Available: [https://www.scoutsecuador.org/site/sites/default/files/%5Bbiblioteca%5D/5.1 Conservacion de alimentos y Recetas sencillas.pdf%0Ahttp://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/245180/245180.pdf%0Ahttps://hdl.handle.net/20.500.12380/245180%0Ahttp://dx](https://www.scoutsecuador.org/site/sites/default/files/%5Bbiblioteca%5D/5.1%20Conservacion%20de%20alimentos%20y%20Recetas%20sencillas.pdf%0Ahttp://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/245180/245180.pdf%0Ahttps://hdl.handle.net/20.500.12380/245180%0Ahttp://dx)
- [47] E. de Los Supercondensadores Y Su Viabilidad Como Sistema De, E. Clara Pérez Lobo Tutor, and D. Isidoro Lillo Bravo, “Equation Chapter 1 Section 1 Proyecto de Fin de Carrera Ingeniería Industrial.”

- [48] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, "Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review," 2019, doi: 10.1039/c9na00374f.
- [49] P. G. Wee, O. Larsson, M. Srinivasan, M. Berggren, X. Crispin, and S. Mhaisalkar, "Efecto de la conductividad iónica sobre el rendimiento de supercondensadores basados en polielectrolitos," pp. 4344–4350, 2010.
- [50] "Something about EDLC Supercapacitor' Structure |." <https://www.spscap.com/something-edlc-supercapacitor-structure.html> (accessed Jul. 26, 2022).
- [51] B. Szubzda, A. Szmaja, M. Ozimek, and S. Mazurkiewicz, "Polymer membranes as separators for supercapacitors," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 117, no. 4, pp. 1801–1809, Nov. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8674-y.
- [52] Y. E. Miao and T. Liu, "Electrospun polymer nanofiber separators and electrolyte membranes for energy storage and conversion applications," in *Nano-Size Polymers: Preparation, Properties, Applications*, Springer International Publishing, 2016, pp. 201–223. doi: 10.1007/978-3-319-39715-3\_7.
- [53] M. N. Pervez *et al.*, "Fabrication of polyethersulfone/polyacrylonitrile electrospun nanofiber membrane for food industry wastewater treatment," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 47, p. 102838, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.JWPE.2022.102838.
- [54] M. Danny Pratama Lamura, M. A. Pulungan, J. Jauhari, and I. Sriyanti, "The influence of control parameter on the morphology polyethersulfone/polyacrylonitrile (PES/PAN) fiber using electrospinning technique," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Mar. 2021, vol. 1796, no. 1. doi: 10.1088/1742-6596/1796/1/012084.
- [55] T. Brousse, O. Crosnier, D. Bélanger, and J. W. Long, "Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Devices," in *Metal Oxides in Supercapacitors*, Elsevier, 2017, pp. 1–24. doi: 10.1016/b978-0-12-810464-4.00001-2.
- [56] K. Kakaei, M. D. Esrafil, and A. Ehsani, "Graphene-Based Electrochemical Supercapacitors," *Interface Science and Technology*, vol. 27, pp. 339–386, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00009-5.



- [57] A. Javaid, "Activated carbon fiber for energy storage," 2017, pp. 281–303. doi: 10.1016/B978-0-08-100660-3.00011-0.
- [58] F. A. Permatasari, M. A. Irham, S. Z. Bisri, and F. Iskandar, "Carbon-based quantum dots for supercapacitors: Recent advances and future challenges," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 1, pp. 1–34, 2021, doi: 10.3390/nano11010091.
- [59] W. Hours and B. Voltage, "Battery technologies," in *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, B. Sundén, Ed. 2019, pp. 57–79. doi: 10.1016/B978-0-12-816950-6.00004-X.
- [60] N. García García, "Electrospinning: una técnica fascinante para la obtención de nanofibras poliméricas," *Revista de plásticos modernos*, vol. 105, pp. 166–173, 2013.
- [61] P. Picciani, E. S. Medeiros, and W. J. Orts, "Advances in Electroactive Electrospun Nanofibers," no. November, 2011, doi: 10.5772/23229.
- [62] S. Haider, A. Haider, A. A. Alghyamah, R. Khan, W. A. Almasry, and N. Khan, "Electrohydrodynamic Processes and Their Affecting Parameters," *Electrospinning and Electrospraying - Techniques and Applications*, pp. 1–25, 2019, doi: 10.5772/intechopen.89929.
- [63] R. Ramírez Segundo, "Obtención de fibras binarias electrohiladas de polianilina semisoluble con óxido de polietileno," p. 105793, 2019.
- [64] "▷ PARTES del microscopio electrónico | MICROSCOPIO ELECTRÓNICO." <https://www.microscopioelectronico.top/partes-del-microscopio-electronico/> (accessed Jul. 28, 2022).
- [65] "Conceptos básicos de FTIR | Thermo Fisher Scientific - MX." <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html> (accessed Jul. 28, 2022).
- [66] "Espectrometría FTIR." <https://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-ftir> (accessed Jul. 28, 2022).

- [67] "Fabricación y Caracterización de Sistemas Nanoestructurados (Ag-Cu) y (Ag-Au) Para Aplicaciones Biológicas." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/320175037>
- [68] Gamry Instruments, "CV , EIS and Leakage Current," 1999.
- [69] T. L. Kulova and A. M. Skundin, "Full Articles Cyclic voltammetry of supercapacitors with the simplest equivalent circuit\*," 2020.
- [70] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Energy Storage Data Reporting in Perspective-Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems," *Adv Energy Mater*, no. 39, p. 9, 2019, doi: 10.1002/aenm.201902007i.
- [71] P. Moutsatsou, K. Coopman, M. B. Smith, and S. Georgiadou, "Conductive PANI fibers and determining factors for the electrospinning window," *Polymer (Guildf)*, vol. 77, pp. 143–151, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.08.039.
- [72] S. I. Abd Razak, I. F. Wahab, F. Fadil, F. N. Dahli, A. Z. Md Khudzari, and H. Adeli, "A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends: Processing features, applications, and future directions," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015. Hindawi Publishing Corporation, 2015. doi: 10.1155/2015/356286.
- [73] A. Moayeri and A. Ajji, "Fabrication of polyaniline/poly(ethylene oxide)/non-covalently functionalized graphene nanofibers via electrospinning," *Synth Met*, vol. 200, pp. 7–15, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2014.12.020.
- [74] B. Fang *et al.*, "Scalable production of ultrafine polyaniline fibres for tactile organic electrochemical transistors," *Advanced Materials Thrust*, no. 6, p. 510000, doi: 10.1038/s41467-022-29773-9.
- [75] S. Abdulla Hasoon and S. Adel Abdul-Hadi, "Baghdad Science Journal Chemical Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline", doi: 10.21123/bsj.2020.17.1.0106.
- [76] B. Szubzda, A. Szmaja, M. Ozimek, and S. Mazurkiewicz, "Polymer membranes as separators for supercapacitors," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 117, no. 4, pp. 1801–1809, Nov. 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8674-y.

- [77] Y. E. Miao and T. Liu, "Electrospun polymer nanofiber separators and electrolyte membranes for energy storage and conversion applications," in *Nano-Size Polymers: Preparation, Properties, Applications*, Springer International Publishing, 2016, pp. 201–223. doi: 10.1007/978-3-319-39715-3\_7.
- [78] M. Danny Pratama Lamura, M. A. Pulungan, J. Jauhari, and I. Sriyanti, "The influence of control parameter on the morphology polyethersulfone/polyacrylonitrile (PES/PAN) fiber using electrospinning technique," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 1796, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1796/1/012084.
- [79] M. E. Pasaoglu, S. Guclu, and I. Koyuncu, "Polyethersulfone/polyacrylonitrile blended ultrafiltration membranes: Preparation, morphology and filtration properties," *Water Science and Technology*, vol. 74, no. 3, pp. 738–748, Aug. 2016, doi: 10.2166/WST.2016.252.
- [80] A. V. R. Reddy and H. R. Patel, "Chemically treated polyethersulfone/polyacrylonitrile blend ultrafiltration membranes for better fouling resistance," *Desalination*, vol. 221, no. 1–3, pp. 318–323, Mar. 2008, doi: 10.1016/J.DESAL.2007.01.089.
- [81] N. Kizildag *et al.*, "The effects of dopant and solvent on morphology, conductivity and mechanical properties of polyacrylonitrile / polyaniline composite nanofibers," *Tekstil ve Muhendis*, vol. 22, no. 97, pp. 1–6, 2015, doi: 10.7216/130075992015229701.
- [82] W. Liu, J. Zhang, and H. Liu, "Conductive bicomponent fibers containing polyaniline produced via side-by-side electrospinning," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, Jun. 2019, doi: 10.3390/polym11060954.
- [83] M. Gusain, R. Nagarajan, and S. K. Singh, "Highly ordered polyaniline: synthesis, characterization and electrochemical properties," *Polymer Bulletin*, vol. 77, no. 6, pp. 3277–3286, 2020, doi: 10.1007/s00289-019-02912-x.
- [84] G. M. Jorge, "Design of Nanocellulose- mediated hybrid polyaniline electrodes for high performance electronic devices Final master thesis."
- [85] S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, and P. v. Prabhakaran, "Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid," *Journal of Physics and Chemistry*

- of Solids*, vol. 67, no. 7, pp. 1496–1501, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.JPCS.2006.01.100.
- [86] V. J. Babu, S. Vempati, and S. Ramakrishna, “Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation,” *Materials Sciences and Applications*, vol. 04, no. 01, pp. 1–10, 2013, doi: 10.4236/msa.2013.41001.
- [87] T. Yonehara and H. Goto, “Synthesis of polyaniline/scarlet 3R as a conductive polymer,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, 2020, doi: 10.3390/polym12030579.
- [88] U. M. Chougale, J. v. Thombare, V. J. Fulari, and A. B. Kadam, “Synthesis of polyaniline nanofibres by SILAR method for supercapacitor application,” in *2013 International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability, ICEETS 2013*, 2013, pp. 1078–1083. doi: 10.1109/ICEETS.2013.6533537.
- [89] M. Rannany, S. Sousa, J. Lora-García, M.-F. López-Pérez, and M. Heran, “Identification of Foulants on Polyethersulfone Membranes Used to Remove Colloids and Dissolved Matter from Paper Mill Treated Effluent”, doi: 10.3390/w12020365.
- [90] M. Moussa, M. F. El-Kady, Z. Zhao, P. Majewski, and J. Ma, “Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 44. Institute of Physics Publishing, Sep. 30, 2016. doi: 10.1088/0957-4484/27/44/442001.
- [91] T. L. Kulova and A. M. Skundin, “Full Articles Cyclic voltammetry of supercapacitors with the simplest equivalent circuit\*,” 2020.
- [92] N. Mahato, D. Mohapatra, M. H. Cho, and K. S. Ahn, “Semi-Polycrystalline– Polyaniline Empowered Electrochemical Capacitor,” *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 6, Mar. 2022, doi: 10.3390/en15062001.
- [93] S. O. Ranaei Siadat, “Electrosynthesis and electrochemical properties of metal oxide nano wire/ P-type conductive polymer composite film,” *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 6, no. 3, pp. 81–87, Sep. 2015, doi: 10.5229/JECST.2015.6.3.87.
- [94] R. Soni, V. Kashyap, D. Nagaraju, and S. Kurungot, “Realizing High Capacitance and Rate Capability in Polyaniline by Enhancing the Electrochemical Surface Area through Induction of Superhydrophilicity,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no.

- 1, pp. 676–686, Jan. 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.7B15534/SUPPL\_FILE/AM7B15534\_SI\_002.AVI.
- [95] H. Wang and L. Pilon, “Author’s personal copy Electrochimica Acta Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances,” *Electrochim Acta*, vol. 64, pp. 130–139, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.118.
- [96] R. Kötz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” 2000. [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/electacta](http://www.elsevier.nl/locate/electacta)
- [97] X. Feng *et al.*, “Facile synthesis of shape-controlled graphene-polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials,” *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 3, pp. 2261–2268, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4nj01843e.
- [98] A. Rose, N. Raghavan, S. Thangavel, B. U. Maheswari, D. P. Nair, and G. Venugopal, “Investigation of cyclic voltammetry of graphene oxide/polyaniline/polyvinylidene fluoride nanofibers prepared via electrospinning,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 31, pp. 281–286, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.10.051.
- [99] P. Yang and W. Mai, “Flexible solid-state electrochemical supercapacitors,” *Nano Energy*, vol. 8. Elsevier Ltd, pp. 274–290, 2014. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.05.022.
- [100] M. D. Stoller and R. S. Ruoff, “Best practice methods for determining an electrode material’s performance for ultracapacitors”, doi: 10.1039/c0ee00074d.
- [101] R. Vicentini, L. M. da Silva, E. P. Cecilio, T. A. Alves, W. G. Nunes, and H. Zanin, “How to Measure and Calculate Equivalent Series Resistance of Electric Double-Layer Capacitors,” *Molecules 2019, Vol. 24, Page 1452*, vol. 24, no. 8, p. 1452, Apr. 2019, doi: 10.3390/MOLECULES24081452.
- [102] M. Lenz, J. Zabel, and M. Franzreb, “New Approach for Investigating Diffusion Kinetics Within Capacitive Deionization Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Front Mater*, vol. 7, p. 229, Jul. 2020, doi: 10.3389/FMATS.2020.00229/BIBTEX.

## A.1 Resultados de ajuste de espectros de EIS asociados a un sistema de un SC

En la Figura 44 se muestra el circuito asociado a un sistema de un SC el cual es obtenido mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). La tabla 8 se muestra los resultados de ajuste de espectros de cada uno de los sistemas evaluados con electrodos de fibras y películas utilizando membrana de acetato de celulosa o membrana de fibras de PES-PAN.

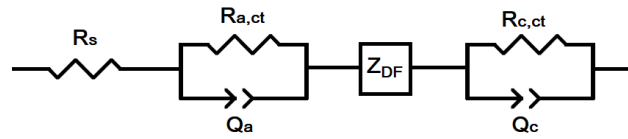


Figura 44. Circuito equivalente para un sistema de un SC

**Tabla 8 resultados de ajuste de espectros de EIS asociados a sistemas de SC**

Elemento	Dispositivo				
	ss F-MF-F ss	ss P-MF-P ss	ss F-MC-F ss	ss P-MC-P ss	sf F-MF-F sf
$R_s (\Omega)$	1.282 ± 0.006	1.078 ± 0.004	1.534 ± 0.008	1.444 ± 0.003	5.695 ± 0.022
$R_{ct.a} (\Omega)$	6.214 ± 0.135	3.998 ± 0.181	2.294 ± 0.014	1.855 ± 0.178	0.411 ± 0.021
$Q_a (mF s^{\alpha-1})$	1.637 ± 0.064	0.123 ± 0.004	0.322 ± 0.022	0.505 ± 0.001	30.851 ± 2.504
$\alpha$	0.746 ± 0.038	0.939 ± 0.006	0.909 ± 0.039	0.878 ± 0.008	0.756 ± 0.052
$R_{DF} (\Omega s^{-p})$	8.123 ± 0.664	4.232 ± 0.100	3.54 ± 0.09	0.754 ± 0.023	3.352 ± 0.045
$\tau_d (s)$	1.289 ± 0.006	1.002 ± 0.040	1.227 ± 0.054	0.677 ± 0.027	2.812 ± 0.056
$p$	0.319 ± 0.003	0.353 ± 0.006	0.344 ± 0.002	0.431 ± 0.002	0.384 ± 0.001
$R_{ct.c} (\Omega)$	4.344 ± 0.137	0.561 ± 0.002	2.855 ± 0.014	0.487 ± 0.001	1.103 ± 0.022
$Q_c (mF s^{\beta-1})$	0.609 ± 0.013	0.0875 ± 0.0005	0.764 ± 0.002	0.144 ± 0.001	4.320 ± 0.338
$\beta$	0.790 ± 0.031	1.067 ± 0.036	0.709 ± 0.015	1.055 ± 0.046	0.586 ± 0.007
$\chi^2$	1.332×10 <sup>-4</sup>	9.602×10 <sup>-5</sup>	1.3223×10 <sup>-4</sup>	2.0302×10 <sup>-4</sup>	4.1927×10 <sup>-5</sup>
$\sum (error)^2$	0.066465	0.026118	0.066514	0.1007	0.0089304
$L (cm)$	0.043		0.015		0.043

## A.2 Elemento de Fase Constante (Z<sub>CPE</sub>)

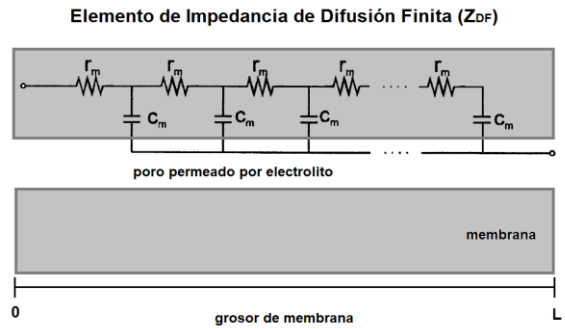
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_e(j\omega)^n} \quad \text{donde } e = a, c \quad n = \alpha, \beta \text{ y } 0 < n < 1$$

$$Z_{DF} = \frac{R_{DF}}{(j\omega\tau_d)^p} \coth(j\omega\tau_d)^p \quad \text{donde } \tau_d = \frac{L_d^2}{D_{eff}} \text{ y } p \rightarrow 0.5$$

$R_{DF}$  = resistencia a la difusión iónica en la membrana ( $\Omega$ )

$\tau_d$  = tiempo característico de difusión iónica (s)

$L_d$  = longitud efectiva de difusión (cm)





### A.3 Espectros ajustados con Zview 2.7

