



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

**Obtención de nanofibras de carbono mediante el procesamiento térmico de fibras de poliacrilonitrilo sintetizadas por electrohilado, usando DMSO como disolvente.**

Tesis para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de  
**Ingeniero en Nanotecnología**

**Presenta**

**José Luis Zamora Ramírez**

**Director**

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Programa de Ingeniería en Nanotecnología Facultad de Ingeniería,  
Arquitectura y Diseño (FIAD)-UABC

**Codirector**

Dr. Hugo Tiznado Vázquez

Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN)-UNAM

**Mayo, 2024**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE INGENIERIA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO MEDIANTE EL PROCESAMIENTO  
TÉRMICO DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILLO SINTETIZADAS POR  
ELECTROHILADO, USANDO DMSO COMO DISOLVENTE”**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA


**JOSÉ LUIS ZAMORA RAMÍREZ**  
357139

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal, después de haber efectuado una revisión minuciosa del mismo y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, las y los señores profesores emiten los siguientes votos aprobatorios mediante rubrica:

  
Dr. Franklin David Muñoz Muñoz  
**DIRECTOR**

  
Dr. Hugo Tijznado Vázquez  
**CODIRECTOR**

  
Dra. Yasmín Esqueda Barrón  
**SINODAL**

  
Dra. Haydee López Rodríguez  
**SINODAL**

  
Dr. Cesar Alberto Lopez Mercado  
**SINODAL**

**“Por la Realización Plena del Ser”**

C.c.p.- Archivo  
C.c.p.- Minutario

## DEDICATORIA

A mi amada familia, cuyo incondicional apoyo y cariño han sido mi fuente de fortaleza a lo largo de este viaje.

A mis leales amigos, quienes han compartido risas, lágrimas y momentos inolvidables a lo largo de este camino. Su amistad ha sido un regalo invaluable.

Y a mi futuro, lleno de promesas y desafíos emocionantes, dedico este logro con la esperanza de seguir creciendo, aprendiendo y construyendo un camino lleno de éxitos y realizaciones.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la FIAD-UABC, mi alma máter, quiero expresar mi profundo agradecimiento por su invaluable contribución al desarrollo de mi conocimiento. Las instalaciones de primer nivel y el equipo humano excepcional de la institución fueron fundamentales para convertir mi sueño profesional en una realidad.

Al CNyN-UNAM, agradezco sinceramente por abrirme las puertas de sus instalaciones y permitirme beneficiarme de su capital humano de excelencia. Su generosidad ha sido fundamental en mi camino académico y profesional.

A el apoyo financiero proporcionado por la DGAPA-UNAM a través de los proyectos de investigación PAPIIT: IN108821 e IN119023. Además, se recibió apoyo financiero por parte de CONACyT a través de FORDECyT 272894, SENER-CONACyT 117373. También se agradece a CONACyT A1-S-21323 y 21077, así como a las Cátedras CONACyT 146.

Quiero expresar mi gratitud al Dr. Franklin David Muñoz Muñoz, mi asesor, director, profesor y guía, por su apoyo incondicional, confianza y paciencia. Su motivación constante fue el impulso necesario para la realización exitosa de este proyecto. La generosidad y humanidad que demostró fueron factores determinantes para su conclusión.

Al Dr. Hugo Tiznado Vázquez, mi codirector, le agradezco su apoyo, confianza y contribución en la revisión y codirección de esta propuesta. Su participación fue crucial para enriquecer y fortalecer el trabajo.

Mi reconocimiento especial a la Dra. Haydee López Rodríguez y a la Dra. Eunice Vargas Viveros por su motivación constante a lo largo de mi carrera y su incesante impulso que despertó en mí el deseo de aprender y mejorar. Las conversaciones en el laboratorio siempre dejaron en mí la convicción de seguir avanzando.

Agradezco al M. C. Cristian Covarrubias Cerda por su apoyo y contribución en el maquinado de piezas para el equipo de electrohilado y los tratamientos térmicos, así como al Dr. Cesar Alberto López Mercado por su valioso respaldo con el equipo de electrohilado.

La Dra. Yasmín Esqueda Barrón merece mi reconocimiento por su apoyo y orientación en la caracterización y análisis de resultados de la técnica Raman. Su disponibilidad y dedicación fueron clave para mi aprendizaje.

Un gran agradecimiento y reconocimiento a D. Domínguez, F. Ruiz, J. Mendoza, J. A. Díaz, I. Gradilla, E. Murillo, E. Medina, L. Arce y E. Aparicio por su asistencia técnica.

Agradezco la contribución del M. C. Luis Enrique Lopez y del Dr. Jorge Vázquez en el análisis de FTIR de los materiales sintetizados en este proyecto, así como al M. C. Humberto Fabian Alonso Cordero, por su respaldo en la caracterización morfológica de los materiales a través de la microscopía electrónica de barrido SEM.

Mi profundo agradecimiento al comité evaluador, compuesto por la Dra. Yasmín Esqueda Barrón, el Dr. Cesar Alberto López Mercado y la Dra. Haydee López Rodríguez, por su tiempo, disposición y valiosos consejos.

A la M. C. Norma Alicia Cota López, mi agradecimiento por su contribución y enseñanzas en el uso del equipo de electrohilado, los procesos de tratamientos térmicos y su constante apoyo en los inicios de este proyecto.

A mis amigos, les agradezco sinceramente por su apoyo constante, comprensión y ánimo que me permitieron avanzar. Su amistad ha sido un pilar fundamental en este viaje.

A mi pareja, gracias por estar presente en mis mejores y peores momentos. Tus consejos, paciencia y motivación siempre me impulsaron a aspirar más alto. No puedo expresar lo agradecido que estoy por tenerte en mi vida.

A mis padres y hermanos, les dedico un profundo agradecimiento por su apoyo incondicional y cariño. Sus enseñanzas y valores han sido la base de mis logros. La paciencia, confianza y amor que me brindan hacen posible cada uno de mis proyectos.

***“Por la realización plena del Ser”***

## TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	4
TABLA DE CONTENIDOS.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS.....	9
RESUMEN.....	10
ABSTRACT.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. JUSTIFICACIÓN.....	14
3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	16
3.1. Fibras de Carbono.....	16
3.1.1. Historia y Origen de las fibras de carbono.....	16
3.1.2. Producción industrial de las fibras de carbono.....	17
3.2. Nanofibras de Carbono.....	19
3.3. Poliacrilonitrilo (PAN).....	21
3.3.1. PAN como precursor de Fibras de Carbono.....	22
3.4. Técnica de Electrohilado.....	24
3.4.1. Variables de control en la técnica.....	25
3.4.2. Disolución Polimérica.....	25
3.4.3. Peso molecular y Viscosidad.....	25
3.4.4. Tensión Superficial.....	26
3.4.5. Conductividad de la Disolución.....	26
3.4.6. Efecto dieléctrico del disolvente.....	27
3.4.7. Condiciones del Proceso.....	27
3.4.8. Voltaje.....	28
3.4.9. Tasa de Alimentación.....	28
3.4.10. Temperatura.....	28
3.4.11. Tipo de Colector.....	29
3.4.12. Diámetro de la Punta del Capilar.....	30
3.4.13. Distancia entre la Punta y el Colector.....	30
3.4.14. Las condiciones ambientales.....	30

3.4.15.	Humedad.....	31
3.5.	Nanofibras de Carbono a partir de PAN electrohilado .....	31
3.6.	Principales antecedentes de PAN electrohilado usando DMSO como disolvente 32	
4.	HIPÓTESIS.....	34
5.	OBJETIVOS.....	35
5.1.	Objetivo General.....	35
5.2.	Objetivos específicos.....	35
6.	METODOLOGÍA.....	36
6.1.	Materiales e instrumentos.....	36
6.2.	Preparación de la disolución PAN/DMSO.....	36
6.3.	Electrohilado de PAN.....	36
6.4.	Tratamiento térmico de las fibras de PAN .....	37
6.5.	Caracterización y análisis de los materiales .....	37
6.5.1.	Microscopía Óptica.....	37
6.5.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
6.5.3.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	38
6.5.4.	Espectroscopía Raman.....	38
6.5.5.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	39
6.5.6.	Difracción de Rayos X (XRD) .....	39
6.5.7.	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	39
7.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	40
7.1.	Electrohilado de Nanofibras PAN .....	40
7.2.	Tratamiento térmico de las fibras de PAN .....	42
7.3.	Análisis comparativo entre fibras de PAN y fibras de carbono.....	44
7.3.1.	Microscopía SEM.....	44
7.3.2.	Análisis FTIR de las fibras.....	48
7.3.3.	Análisis Raman de las fibras .....	51
7.3.4.	Análisis XRD .....	55
7.3.5.	Análisis XPS.....	59
8.	CONCLUSIONES.....	69
9.	PROYECCIONES FUTURAS.....	70

10. REFERENCIAS .....	71
-----------------------	----

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Tendencias del mercado de fibras de carbono y tasa de crecimiento anual compuesta (TCAC) de las aplicaciones de fibra de carbono (Toray) (Park, 2018). .....	18
<b>Figura 2.</b> Ilustraciones esquemáticas de los tres tipos de NFC con diferentes proporciones de área de superficie basal a borde: (a) NFC tipo plaquetario, (b) NFC tipo tubular y (c) NFC tipo espina de pescado (Yadav et al., 2020). .....	19
<b>Figura 3.</b> Comparación esquemática de las dimensiones del diámetro en una escala logarítmica para varios tipos de materiales fibrosos de carbono. Imagen adaptada de (Yoong A. Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, 2013) .....	20
<b>Figura 4.</b> Estructura molecular del poliacrilonitrilo: representación de una porción de cadena de PAN (a), y formula condensada del polímero (b) (Rahaman et al., 2007). ...	22
<b>Figura 5.</b> Proceso de conversión de fibras de PAN en fibras de carbono por tratamiento térmico. Imagen adaptada de Bajpai, 2021. ....	23
<b>Figura 6.</b> Esquema de formación de fibras por electrohilado. Imagen adaptada de Joanna Gatford, 2008. ....	24
<b>Figura 7.</b> Cambio de la distribución de la carga en la fibra a medida que ésta se seca durante el hilado. Imagen adaptada de Joanna Gatford, 2008. ....	27
<b>Figura 8.</b> Imagen obtenida por el microscopio digital Celestron® a una magnificación de 40X de las fibras de PAN obtenidas en experimentos preliminares, bajo las condiciones registradas en la Tabla 1. ....	41
<b>Figura 9.</b> Cambios de coloración de las fibras de PAN al ser sometidas al tratamiento térmico compuesto de la fase de oxidación y carbonización, para transformarse en nanofibras de carbono. La película de color blanco en el interior del tubo de cuarzo del horno tubular corresponde a las fibras de PAN, mientras que la película de color negra corresponde a su versión transformada en fibra de carbono.....	43
<b>Figura 10.</b> Micrografías SEM y distribución de tamaños de diámetro de las fibras PAN, a) E-90, b) E-95, c) E-100, y d) E-105.....	45
<b>Figura 11.</b> Micrografías SEM y distribución de tamaños de diámetro de las fibras de Carbono, a) C-90, b) C-95, c) C-100, y d) C-105.....	47
<b>Figura 12.</b> Espectros FTIR de Nanofibras electrohiladas de PAN (E-90, E-95, E-100, E-105.).....	49
<b>Figura 13.</b> Espectros FTIR de Nanofibras de Carbono (90C6, 95C1, 100C2, 105C2)....	50
<b>Figura 14.</b> Espectros Raman de Nanofibras de Carbono (C-90, C-95, C-100, C-105). ..	51
<b>Figura 15.</b> Deconvolución de Espectros Raman de Nanofibras de Carbono. ....	52
<b>Figura 16.</b> Difractogramas de las nanofibras de Carbono.....	56
<b>Figura 17.</b> Deconvolución de picos de difracción de nanofibras de Carbono.....	58

<b>Figura 18.</b> Espectro XPS de baja resolución de la muestra E-90.....	60
<b>Figura 19.</b> Espectros XPS C 1s de alta resolución de nanofibras de PAN a diferentes temperaturas de electrohilado. ....	60
<b>Figura 20.</b> Espectros XPS O 1s de alta resolución de nanofibras de PAN a diferentes temperaturas de electrohilado. ....	62
<b>Figura 21.</b> Espectros XPS N 1s de alta resolución de nanofibras de PAN a diferentes temperaturas de electrohilado. ....	63
<b>Figura 22.</b> Espectro XPS de la muestra C-90.....	64
<b>Figura 23.</b> Espectros XPS C 1s de alta resolución de nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de electrohilado.....	65
<b>Figura 24.</b> Espectros XPS O 1s de alta resolución de nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de electrohilado.....	66
<b>Figura 25.</b> Espectros XPS N 1s de alta resolución de nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de electrohilado.....	68

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparativa de condiciones de electrohilado de diferentes autores en la producción de fibras de PAN usando DMSO como disolvente. ....	33
<b>Tabla 2.</b> Resumen de los ajustes preliminares de los parámetros del proceso de electrohilado de PAN en DMSO en los que se formaron fibras del polímero. ....	40
<b>Tabla 3.</b> Materiales obtenidos por el electrohilado de una disolución de 10 % de PAN en DMSO (con 1 mg/mL de NaCl), a un voltaje de 28 KeV, una distancia de 15.5 cm, y bajo cuatro temperaturas diferentes de inyección. El código de las muestras está representado por E-X, donde “E” indica que el material fue Electrohilado y “X” representa la temperatura de inyección. ....	42
<b>Tabla 4.</b> Fibras de carbono obtenidas por el tratamiento térmico de las fibras de PAN electrohiladas. El código de las muestras está representado por C-X, donde “C” indica que el material corresponde a fibra de Carbono y “X” representa la temperatura a la que fue electrohilado el PAN.....	44
<b>Tabla 5.</b> Intensidad y posición de bandas D y G de nanofibras de carbono.....	54
<b>Tabla 6.</b> Valores calculados mediante la ecuación de Bragg y de Scherrer para nanofibras de carbono.....	57
<b>Tabla 7.</b> Porcentaje de concentración atómica para los picos de la región C 1s de las muestras de nanofibras de carbono.....	65
<b>Tabla 8.</b> Porcentaje de concentración atómica para los picos de la región O 1s de las muestras de nanofibras de carbono.....	67

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta un avance significativo en la síntesis de nanofibras de carbono (NFC) a partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN) procesadas mediante la técnica de electrohilado en presencia de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente. Para el proceso de electrohilado, la disolución polimérica de PAN/DMSO se inyectó bajo condiciones fijas de voltaje, distancia y tiempo, para lograr explorar la influencia que presenta la variación de la temperatura de inyección sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las fibras resultantes. Las temperaturas evaluadas fueron 90, 95, 100 y 105 °C. Luego, las fibras electrohiladas de PAN fueron sometidas a un tratamiento térmico oxidativo (hasta 250 °C) y de carbonización (hasta 1100 °C), lo que permitió su conversión en estructuras de carbono altamente purificadas. La caracterización de estas NFC se llevó a cabo a través de diversas técnicas analíticas. Se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar la morfología de las fibras de carbono, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para analizar su composición elemental, la espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para determinar grupos funcionales específicos y la espectroscopía Raman para estudiar los modos vibracionales en los materiales de carbono. Los resultados revelaron propiedades típicas de los compuestos de carbono altamente ordenados en las NFC sintetizadas a partir del electrohilado de PAN a 100 y 105 °C, conformando fibras con diámetros entre 200-500 nm. La morfología y propiedades estructurales de las fibras obtenidas las hacen potencialmente adecuadas para su aplicación en el refuerzo mecánico de materiales y almacenamiento de energía.

Este trabajo también destaca la importancia de usar un disolvente como el DMSO para la producción de NFC, lo que promete un impacto positivo en la industria de nanomateriales y abre nuevas perspectivas para la fabricación de nanomateriales de manera respetuosa con el ambiente.

**Palabras clave:** *electrohilado, DMSO, PAN, nanofibras de carbono.*

## **ABSTRACT**

This research work presents a significant advancement in the synthesis of carbon nanofibers (CNFs) using polyacrylonitrile (PAN) fibers processed through the electrospinning technique in the presence of dimethyl sulfoxide (DMSO) as the solvent. For the electrospinning process, the PAN/DMSO polymeric solution was injected under fixed voltage, distance, and time conditions to explore the influence of varying the injection temperature on the morphological and structural properties of the resulting fibers. The temperatures evaluated were 90, 95, 100, and 105 °C. Subsequently, these PAN fibers underwent oxidative heat treatment (up to 250 °C) and carbonization (up to 1100 °C), leading to their conversion into highly purified carbon structures. The characterization of these CNFs was carried out through various analytical techniques. Scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the morphology of the carbon fibers, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to analyze their elemental composition, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to identify specific functional groups, and Raman spectroscopy to study vibrational modes in the carbon materials. The results revealed typical properties of highly ordered carbon compounds in the CNFs synthesized from PAN electrospinning at 100 and 105 °C, forming fibers with diameters ranging from 200-500 nm. The morphology and structural properties of the obtained fibers make them potentially suitable for applications in mechanical reinforcement of materials and energy storage.

This work also underscores the importance of using a solvent like DMSO for CNF production, promising a positive impact on the nanomaterial industry and opening new perspectives for the environmentally friendly manufacturing of nanomaterials

**Key words:** *electrospinning, DMSO, PAN, carbon nanofibers.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Las fibras de carbono, presentan excepcionales propiedades mecánicas, tales como alta resistencia, flexibilidad y baja expansión térmica, combinado con una baja densidad masa baja, han revolucionado numerosas industrias, desde la automoción hasta la aeroespacial. Su resistencia y versatilidad las han convertido en un componente esencial en la fabricación de productos de alto rendimiento, pero, lamentablemente, este avance tecnológico no ha estado exento de consecuencias ambientales perjudiciales (Feng et al., 2021).

La producción convencional de fibras de carbono ha generado un impacto negativo en el ambiente debido a los procesos contaminantes que implica. La obtención de estas fibras involucra temperaturas extremadamente altas y gases tóxicos, contribuyendo al deterioro de la calidad del aire y al calentamiento global. Como resultado, la necesidad de encontrar métodos más sostenibles y respetuosos con el entorno se ha vuelto imperativa (L. Chen et al., 2019).

En este contexto, la síntesis de fibras de carbono a partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN) se presenta como una alternativa prometedora. El PAN es un polímero ampliamente disponible y relativamente asequible que, cuando se somete a tratamientos térmicos controlados, puede transformarse en fibras de carbono de alta calidad. Sin embargo, el proceso tradicionalmente utilizado para obtener estas fibras de PAN todavía plantea desafíos en términos de eficiencia y sostenibilidad (Gupta et al., 1998).

En este punto, entra en juego una técnica innovadora: el electrohilado. Esta técnica permite la formación de fibras de PAN a través de la inyección de una disolución polimérica a voltajes específicos y bajo la influencia de un campo eléctrico. Además de un control preciso sobre el diámetro de las fibras, se puede minimizar la cantidad de desechos y energía requerida en comparación con los procesos convencionales (Ding et al., 2018).

Un aspecto crucial en este proceso de síntesis es la elección del disolvente. En esta investigación, se ha optado por el dimetilsulfóxido (DMSO), un disolvente que, además de su eficacia en la formación de fibras, se destaca por ser menos perjudicial para el ambiente en comparación con otras alternativas más tóxicas y volátiles .

Por tanto, una tarea crucial en esta investigación es determinar las condiciones óptimas para el electrohilado del PAN utilizando DMSO como disolvente. Este trabajo busca maximizar la calidad y el rendimiento de las fibras de carbono resultantes, y promover una metodología más amigable con el entorno en la producción de nanomateriales.

En resumen, esta tesis se enfoca en un proceso innovador y sostenible para la síntesis de fibras de carbono a partir de fibras de PAN mediante electrohilado, con énfasis en la influencia del disolvente DMSO, evaluado a diferentes temperaturas de inyección, sobre las propiedades morfológicas de las fibras. Esta investigación promete avanzar en la producción de nanofibras de carbono de alta calidad, y contribuye a la búsqueda de soluciones más respetuosas con el ambiente.

## 2. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, las fibras de carbono poseen un inmenso potencial de innovación tecnológica en diversas aplicaciones industriales, desde la fabricación de vehículos ligeros y resistentes, hasta en componentes aeroespaciales de alto rendimiento (Olabi et al., 2021). Sin embargo, su producción tradicional se asocia con impactos ambientales negativos considerables debido a los procesos contaminantes involucrados. Por lo tanto, existe una necesidad apremiante de desarrollar métodos más sostenibles y respetuosos con el ambiente para la obtención de fibras de carbono de alta calidad (Pakdel et al., 2021).

La justificación de esta tesis radica en la importancia de abordar dos desafíos interconectados: la búsqueda de una alternativa ambientalmente amigable para la síntesis de fibras de carbono, y la mejora de la eficiencia en la producción de nanomateriales. A continuación, se exponen los motivos clave que respaldan esta investigación:

***Impacto ambiental negativo de la producción de fibras de carbono:*** La producción convencional de fibras de carbono implica altas temperaturas, uso de gases tóxicos y emisiones de carbono, lo que contribuye al cambio climático y la contaminación ambiental. La necesidad de reducir estos impactos negativos es evidente en un contexto de conciencia ambiental creciente y regulaciones más estrictas.

***Síntesis de fibras de carbono a partir de PAN:*** El uso de PAN como polímero precursor de fibras de carbono presenta ventajas en términos de disponibilidad y costo. Sin embargo, el proceso de obtención de fibras de PAN todavía plantea retos en cuanto a eficiencia y sostenibilidad.

***Potencial del electrohilado:*** La técnica de electrohilado ha demostrado ser altamente prometedora para la formación de fibras de PAN. Ofrece un control preciso sobre el diámetro de las fibras y reduce la generación de residuos y el consumo energético en comparación con los procesos tradicionales.

***Elección del disolvente:*** La elección del disolvente en el proceso de electrohilado es un factor crítico. El uso de DMSO como disolvente presenta ventajas en términos de rendimiento y minimiza el impacto ambiental en comparación con disolventes más tóxicos y volátiles.

***Optimización de condiciones de electrohilado:*** La determinación de las condiciones óptimas para el electrohilado del PAN con DMSO es un paso esencial para maximizar la calidad y el rendimiento de las fibras de carbono resultantes.

En este contexto, esta investigación se presenta como una oportunidad para abordar estos desafíos críticos. La síntesis y caracterización de nanofibras de carbono a partir de PAN mediante electrohilado y tratamiento térmico promete producir nanomateriales de alta calidad con aplicaciones industriales significativas, y contribuye a la búsqueda de soluciones sostenibles y respetuosas con el ambiente en la producción de fibras de carbono.

### 3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

#### 3.1. Fibras de Carbono

Las fibras de carbono son fibras sintéticas negras de decenas de micras de espesor, ligeras, resistentes y flexibles, con largas cadenas moleculares aromáticas, principalmente de carbono. Estas fibras son capaces de mantener esta estructura en condiciones extremas de temperatura y presión. Se pueden usar para reforzar una amplia variedad de matrices, tales como polímeros, cerámicas o metálicas, donde se emplean diferentes técnicas de procesamiento (Watts, 1993).

Los materiales reforzados de fibra de carbono (CFRM, del inglés *Carbon fiber reinforced materials*) han sido toda una revolución en las últimas décadas, debido a sus excelentes propiedades y su uso como materiales estructurales en vehículos como automóviles, motocicletas, bicicletas e incluso aeronaves. Estos materiales son característicos por su gran resistencia y bajo peso, permitiendo remplazar y reducir el consumo de metales (Kwon et al., 2021).

##### 3.1.1. Historia y Origen de las fibras de carbono

El primer uso comercial conocido de las fibras de carbono fue la carbonización de fibras de algodón y filamentos de bambú para lámparas incandescentes. En 1879, Thomas Alva Edison usó filamentos de fibra de carbono en sus experimentos con bombillas incandescentes, que usaban electricidad para calentar una tira delgada de material, llamada filamento, hasta que ésta brillase (Park, 2018).

El algodón y el bambú están formados principalmente por celulosa, un polímero lineal natural compuesto por unidades repetitivas de glucosa. Cuando se calentaba, el filamento se carbonizaba en ausencia de aire en un horno de gas caliente y entonces formaba una copia exacta de carbono de los materiales de partida con tamaños y formas exactas.

Posteriormente, en 1880, se descubrieron las fibras de carbono y el mismo Edison patentó su uso como material de filamento para su lámpara eléctrica (Edison, 1880). Las fibras de carbono que Edison fabricó utilizando las fibras naturales de bambú o los hilos de algodón eran resistentes al fuego, lo que las hacía ideales para sus primeros filamentos incandescentes.

Sin embargo, el uso de filamentos de carbono para lámparas eléctricas fue relativamente efímero, ya que el hilo de tungsteno pronto desplazó a estos filamentos de carbono. Sin embargo, los filamentos de carbono se utilizaron en los barcos de la Armada Estadounidense hasta 1960 debido a que soportaban las vibraciones del barco mejor que el tungsteno (Park, 2018).

En particular, la naturaleza fibrosa resultó ser de gran importancia para los desarrollos estructurales que se dieron más adelante en los campos aeroespacial y automovilístico. Con el paso de tiempo, las fibras de carbono fueron sustituyendo a las de vidrio en varios campos, como el transporte, la construcción de edificios, el aislamiento eléctrico y térmico, y los productos industriales.

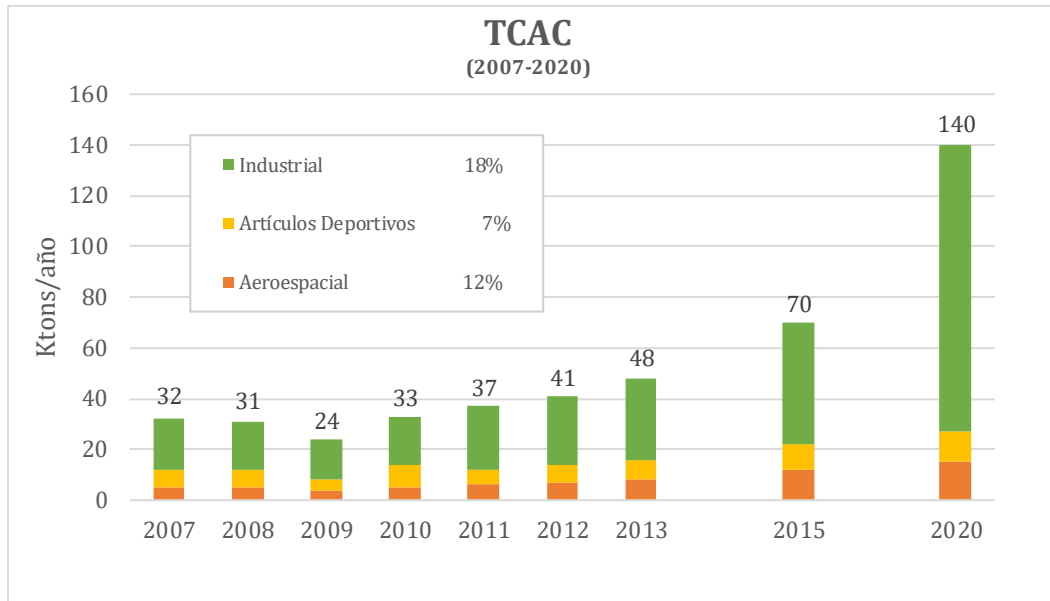
Los usos comerciales prácticos de las fibras de carbono, para actuar como material de refuerzo, surgieron a partir de la década de 1960, cuando se hizo evidente que las fibras de carbono, que contribuían significativamente a la resistencia y rigidez de los productos estructurales, podían desarrollarse (Park, 2018).

### **3.1.2. Producción industrial de las fibras de carbono**

Las fibras de carbono se han utilizado para fabricar autos deportivos, así como equipamiento deportivo como cañas de pescar, palos de golf y raquetas de tenis. Actualmente, se está prestando mucha atención a reducir el peso de los vehículos de pasajeros para aumentar la economía de combustible de los vehículos y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, las fibras de carbono se utilizan ahora en aplicaciones aeronáuticas e industriales, como recipientes presurizados, molinos de viento, usos relacionados con la construcción/ingeniería civil, automóviles y yates (Park, 2018).

Sin embargo, debido a los complicados y múltiples procesos de fabricación de fibras de carbono, hasta la actualidad solo ocho empresas, incluidas Toray, Toho Tenax, Mitsubishi Chemical, Hexcel y Zoltek, han tenido éxito en la producción en masa de fibras de carbono. Toray lidera el desarrollo de fibras de carbono de alto rendimiento.

La Figura 1 muestra las tendencias y las tasas de crecimiento anual compuesto (TCAC) de las aplicaciones de fibra de carbono hasta 2020. En esta se observa que después de la crisis financiera en 2009, el mercado de fibras de carbono aumentó gradualmente. En general, la demanda de fibras de carbono se clasifica en aplicaciones industriales, deportivas y aeroespaciales. Los artículos deportivos son una de las aplicaciones más antiguas de las fibras de carbono, por eso está experimentando un crecimiento modesto, ya que no se esperan nuevas aplicaciones significativas en este sector (Park, 2018).



**Figura 1.** Tendencias del mercado de fibras de carbono y tasa de crecimiento anual compuesta (TCAC) de las aplicaciones de fibra de carbono (Toray) (Park, 2018).

La amplitud del mercado en el sector industrial ha llevado también a la expansión del mercado de las fibras de carbono. El sector industrial representa más del 75% del uso total de fibra de carbono tan solo en 2020 (Park, 2018). Entre estos se destacan:

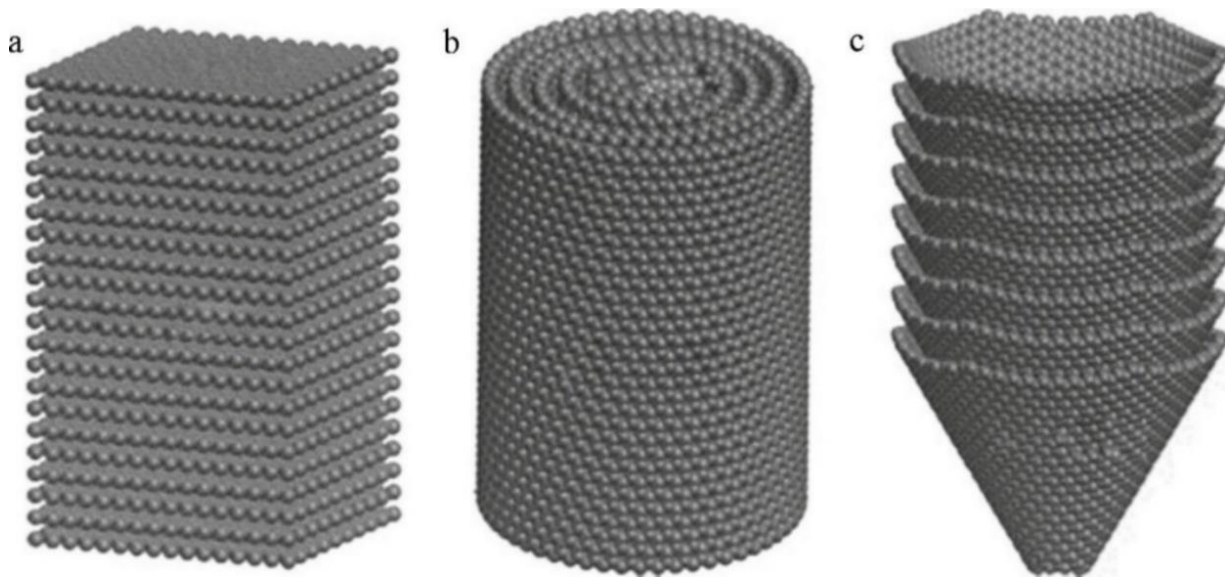
- Energía:
  - Aspas para energía eólica.
  - Recipientes presurizados.
  - Capas de difusión de gas de electrodos para pilas de combustible.
- Transporte:
  - Partes de vehículos (para reducción de peso, seguridad y reducción de emisiones al ambiente).
  - Partes marinas (cubiertas, cascos y mástiles).
- Ingeniería civil:
  - Placa antivibración.
  - Puentes.
  - Construcciones ligeras.
- Equipos industriales:
  - Rodillos para máquinas de impresión.
  - Componentes de máquinas.
  - Componentes médicos.

### 3.2. Nanofibras de Carbono

Las nanofibras de carbono (NFC) son nanomateriales 1D con una estructura más complicada que la de los nanotubos de carbono (CNT). Las NFC tienen propiedades únicas que permiten diversas aplicaciones, incluida la adsorción selectiva, el refuerzo de polímeros, la catálisis electroquímica y el almacenamiento de hidrógeno (Yadav et al., 2020).

La orientación de las capas de carbono en las NFC influye en sus propiedades mecánicas. Las NFC se organizan como filamentos lineales basados en enlaces  $sp^2$ , presentan diámetros de  $\sim 100$  nm, se caracterizan por su flexibilidad y su relación de aspecto (superior a 100) (Rauti et al., 2019). Las capas de planos de grafeno de la mayoría de las NFC no están alineadas a lo largo del eje de la fibra. Las NFC pueden mostrar diferentes formas, según el ángulo de las capas de grafeno.

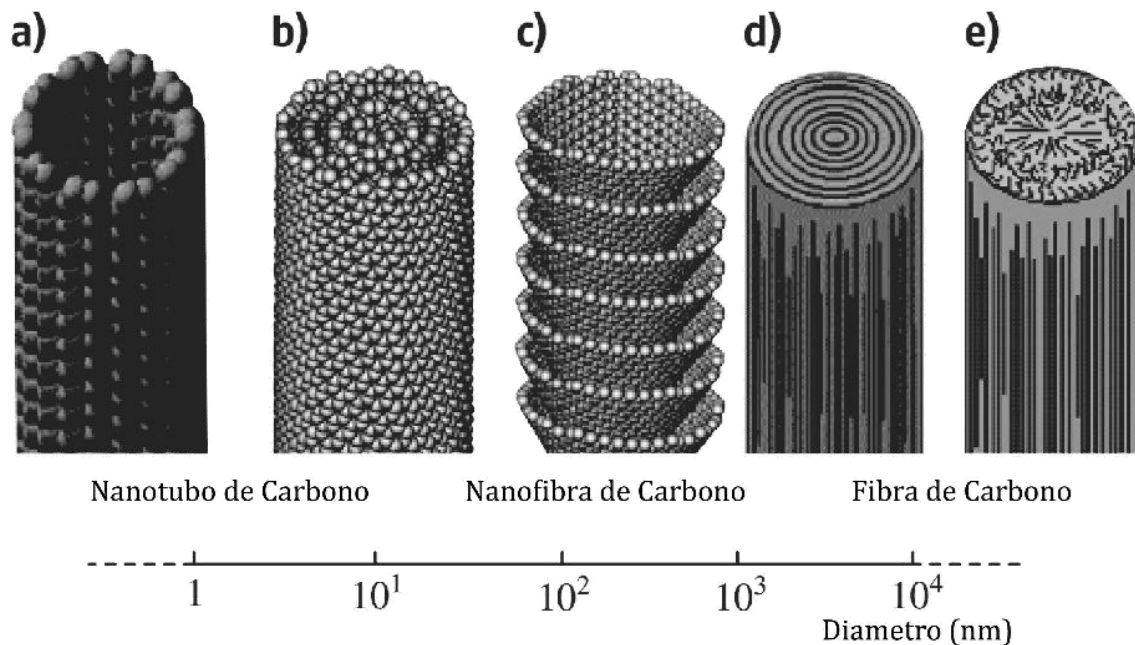
Las NFC se clasifican en tres categorías, como se representa esquemáticamente en la Figura 2: tipo plaquetario (p- NFC), tubular (t- NFC) y espina de pescado (f- NFC), con las capas de grafeno perpendiculares, paralelas e inclinadas al eje principal, respectivamente (Rodríguez et al., 1995).



**Figura 2.** Ilustraciones esquemáticas de los tres tipos de NFC con diferentes proporciones de área de superficie basal a borde: (a) NFC tipo plaquetario, (b) NFC tipo tubular y (c) NFC tipo espina de pescado (Yadav et al., 2020).

Sin embargo, las NFC deben distinguirse de las fibras de carbono convencionales en su diámetro. Las fibras de carbono convencionales tienen diámetros de varios micrómetros. Además, las NFC son diferentes de los conocidos nanotubos de carbono. En la Figura 3 se pueden observar las diferencias estructurales y en escala entre las fibras de carbono, las NFC y los nanotubos de carbono.

Las nanofibras de carbono se pueden formar por procesos de pirólisis, pasando materia prima rica en carbono sobre partículas metálicas de tamaño nanométrico a alta temperatura, lo que resulta muy similar a las condiciones de crecimiento de los nanotubos de carbono. Sin embargo, la geometría de las NFC es diferente de la de los nanotubos de carbono concéntricos, los cuales contienen un núcleo hueco completo. En su lugar, las NFC pueden asemejarse a estructuras formadas por capas cónicas o planas truncadas, apiladas regularmente a lo largo de la longitud del filamento (ver Fig. 3.c) (Yoong A. Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, 2013).



**Figura 3.** Comparación esquemática de las dimensiones del diámetro en una escala logarítmica para varios tipos de materiales fibrosos de carbono. Imagen adaptada de (Yoong A. Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, 2013)

Entre las materias primas para la fabricación de fibras de carbono de alto rendimiento sobresalen la brea y el rayón, entre otros. Sin embargo, se ha descubierto que las fibras a base de poliacrilonitrilo (PAN) funcionan también como precursores eficientes para

su producción. Su destacado desempeño se debe a que PAN es un polímero con mayor punto de fusión y genera un rendimiento de carbono mayor al 50% de su masa original, lo que resulta superior a otras fuentes de carbono (Rahaman et al., 2007). Además, la síntesis de NFC a partir de otros precursores generalmente requieren de un tratamiento adicional de purificación, lo que aumenta los costos de producción. En ese sentido, la eficiencia de conversión de PAN en NFC altamente purificadas, lo ha afianzado como una de las materias primas más usada en la síntesis de NFC.

### **3.3. Poliacrilonitrilo (PAN)**

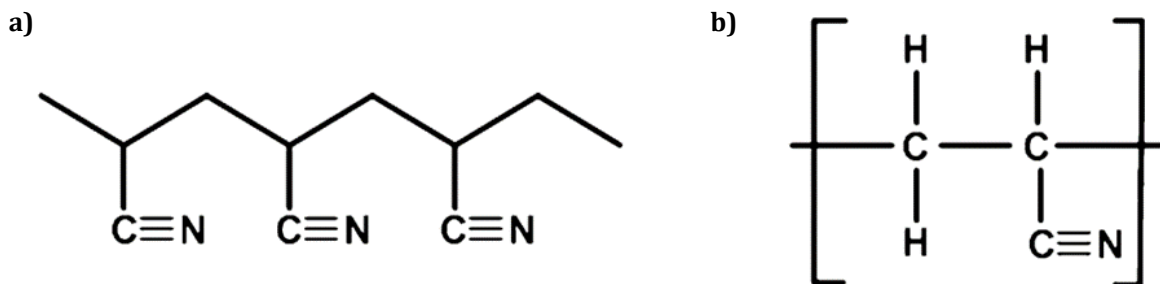
El poliacrilonitrilo (PAN) emerge como un polímero orgánico de notable interés en diversas aplicaciones, gracias a su estructura molecular distintiva. Este polímero, un derivado del polietileno, presenta un grupo nitrilo (-CN) en su unidad estructural (ver Fig. 4), siendo denominado poli(1-acrilonitrilo) según la nomenclatura de la IUPAC.

La fórmula química del PAN,  $(C_3H_3N)_n$ , revela su naturaleza semicristalina. La presencia del grupo funcional nitrilo confiere propiedades particulares al polímero. Este grupo actúa como aceptador de enlace de hidrógeno, generando interacciones intermoleculares significativas debido a su momento dipolar pronunciado. Esta característica contribuye a la alta resistencia del PAN, y a su capacidad para resistir diversos solventes orgánicos (Sada et al., 2015).

Aunque el PAN exhibe propiedades termoplásticas y su estructura es parecida a la del polietileno, su comportamiento difiere en condiciones normales. A temperaturas superiores a 250 °C, el PAN no funde de manera convencional; en cambio, presenta un oscurecimiento debido a la degradación. Con una temperatura de transición vítrea alrededor de 100 °C, el PAN muestra baja plasticidad térmica, limitando su aplicación como material plástico convencional. Además, su alto punto de fusión cristalizado (317 °C) impone restricciones en su procesamiento (Beevers, 1964).

La solubilidad limitada del PAN en solventes orgánicos comunes se ve contrarrestada por las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero, lo que confiere propiedades mecánicas superiores a sus fibras (Brandrup et al., 1999). No obstante, durante el proceso de secado, el PAN exhibe fragilidad, lo que puede limitar su manipulación en ciertos contextos.

Es crucial destacar que la estabilidad química del PAN frente a reactivos químicos se debe en parte a la baja reactividad del grupo nitrilo. Sin embargo, se debe tener precaución, ya que la oxidación térmica puede inducir la degradación del PAN, transformándolo en fibras de carbono (Reyes et al., 1966).



**Figura 4.** Estructura molecular del poliacrilonitrilo: representación de una porción de cadena de PAN (a), y fórmula condensada del polímero (b) (Rahaman et al., 2007).

### 3.3.1. PAN como precursor de Fibras de Carbono

El poliacrilonitrilo (PAN) desempeña un papel central en la producción de fibras de carbono, siendo un componente esencial en más del 90% de las fibras comerciales (Liu & Kumar, 2012). Estas fibras, derivadas del PAN, poseen propiedades notables que las hacen extremadamente atractivas en diversas aplicaciones. En términos más específicos, la resistencia a la tracción de estas fibras oscila entre 2.5 y 3.8 GPa, mientras que el módulo de tracción se sitúa entre 227 y 405 GPa. Además, presentan una deformación mínima en el rango de 0.8–1.76% (Rahaman et al., 2007).

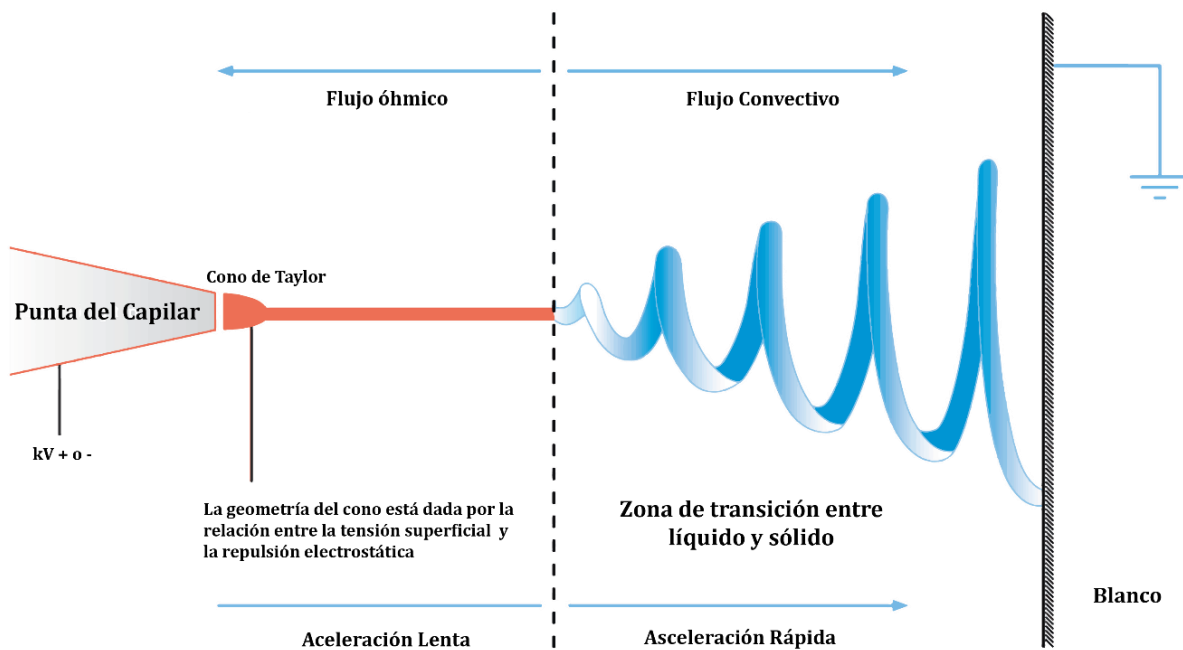
El proceso de fabricación de fibras de carbono a partir de PAN se compone de cuatro etapas esenciales, como se ilustra en la Figura 5. Primero, las fibras se forman mediante procesos de hilado. Luego, se lleva a cabo la estabilización a temperaturas entre 180 ~ 300 °C, en atmósfera oxidante, con el propósito de mejorar la estabilidad térmica y aumentar el rendimiento de carbono. Posteriormente, se realiza la carbonización en una atmósfera inerte, eliminando la mayoría de los átomos no carbono en el rango de temperatura de 400 a 1,300 °C. Finalmente, se produce un reacomodo a temperaturas superiores a 2000 °C para formar una estructura gráfica, mejorando el orden y la orientación de los cristales en la dirección del eje de la fibra (Rahaman et al., 2007).



### 3.4. Técnica de Electrohilado

El electrohilado es simple y potencialmente la técnica más efectiva para la producción de fibras continuas con diámetros de algunos nanómetros. Comparte características de dos procesos convencionales, que son electropulverización e hilado convencional en seco o fundido. El procedimiento, como su nombre indica, implica el uso de un alto voltaje para inducir la formación de un chorro de líquido, que al evapora el disolvente, solidifica la masa fundida del polímero para asegurar la fabricación de las nanofibras (Ding et al., 2018).

Por lo regular, el sistema de electrohilado, se compone de tres partes principalmente: (1) capilar extrusor de la disolución; (2) un colector de las fibras, el cual puede ser una lámina, un cilindro rotatorio, entre otros; y (3) una fuente de alimentación de alto voltaje que cuenta con dos electrodos, los cuales deberán estar conectados, uno al capilar donde saldrá la disolución y otro al recipiente colector de las fibras (Fang et al., 2008).



**Figura 6.** Esquema de formación de fibras por electrohilado. Imagen adaptada de Joanna Gatford, 2008.

En esta técnica, como se muestra en la Figura 6, la fuerza electrostática producida por el suministro del alto voltaje es la que impulsa el proceso de hilado. Este campo se aplica a las gotas de disolución del polímero que pasan por la punta de un capilar fino. Esta carga electrostática se acumula en la punta de la gota. En consecuencia, la repulsión de cargas actúa en contra de la tensión superficial de la disolución, lo que hace que la forma

de la superficie cambie de ser ampliamente esférica a una forma de cono alargado (conocido también como Cono de Taylor). Posteriormente, se libera un chorro proveniente del capilar. Este chorro puede tener una forma compleja ya que está sujeto a las inestabilidades inducidas por las cargas eléctricas. Debido a que la disolución contiene un polímero como soluto, éste le confiere cierta viscosidad al medio. Por consiguiente, cuando la concentración del polímero es suficientemente alta, la viscosidad de la disolución se opone a la ruptura del corcho en gotas. Esto induce a la formación de un hilo formado por el polímero que, de igual manera, está sujeto a las inestabilidades eléctricas que se notan en el líquido puro. Como resultado, la disolución polimérica puede tomar un camino complejo y, como consecuencia del movimiento y estiramiento, se elimina el disolvente y se alarga el hilo de polímero. Existen diferentes procesos de colección de las fibras, los cuales pueden permitir el ordenamiento de las fibras, siendo posible el control de su dirección de una forma sencilla, gracias a las tecnologías aplicadas actualmente en los sistemas de producción (Geoffrey R. Mitchell, 2015).

#### **3.4.1. Variables de control en la técnica**

Existen diferentes factores que afectan el proceso de electrohilado. Los parámetros que afectan el electrohilado y las fibras pueden clasificarse ampliamente en distintos parámetros de la disolución polimérica, condiciones del proceso y condiciones ambientales. Los parámetros de la disolución polimérica incluyen el peso molecular y viscosidad de la disolución, la tensión superficial, conductividad de la disolución y el efecto dieléctrico del disolvente. Las condiciones del proceso incluyen el voltaje, tasa de alimentación, temperatura, el tipo de colector, diámetro de la punta del capilar y la distancia entre la punta y el colector. Las condiciones ambientales incluyen la humedad, tipo de atmosfera y la presión. Estos parámetros afectan directamente a la formación de las fibras, por lo que, con su comprensión, es posible obtener configuraciones para producir fibras de diversas formas y morfologías, al variar estos parámetros (Ramakrishna et al., 2005).

#### **3.4.2. Disolución Polimérica**

Las propiedades de la disolución polimérica son determinantes en el proceso de electrohilado y en la morfología de la fibra resultante, mientras que la tensión superficial tiene un papel importante en la formación de perlas (aglomeraciones de polímero) en las fibras. La viscosidad y las propiedades eléctricas determinan entonces el grado de alargamiento y, a su vez, afecta en el diámetro de la fibra

#### **3.4.3. Peso molecular y Viscosidad**

Uno de los factores que afectan a la viscosidad de la disolución es el peso molecular del polímero. Por lo general, cuando un polímero de alto peso molecular es disuelto, su viscosidad es mayor que la disolución del mismo polímero con menor peso molecular. Así, una de las condiciones necesarias para que se produzcan fibras por electrohilado consiste en que la disolución debe estar formada por un polímero de peso molecular suficiente, y, además, ésta debe tener una viscosidad determinada. Cuando el chorro sale de la punta de la aguja durante el electrohilado, la disolución de polímero se estira

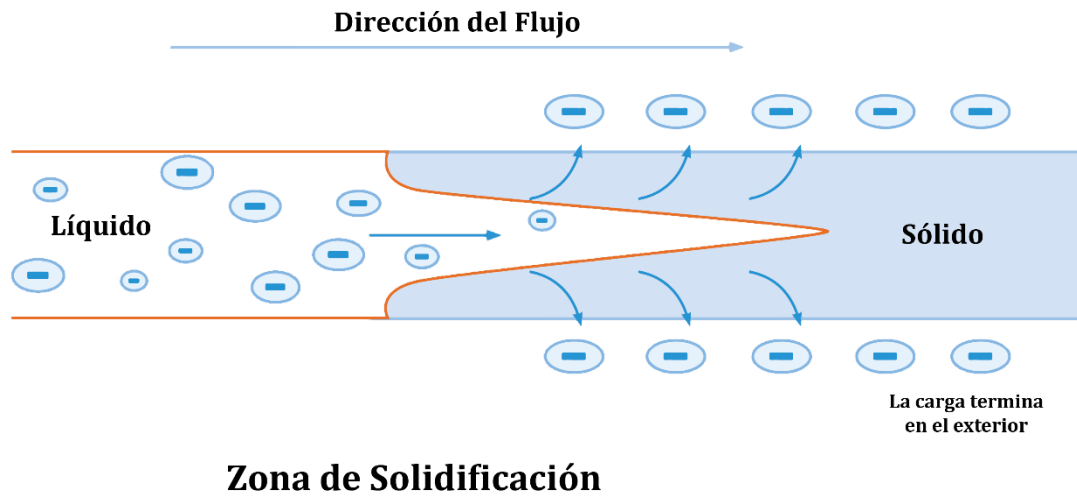
mientras se desplaza hacia el colector. Durante el estiramiento, es el enredo de las cadenas de moléculas lo que impide que el chorro accionado eléctricamente se rompa, manteniendo así un chorro de disolución continuo. (Buchko et al., 1999). Si bien, la viscosidad es necesaria para llevar a cabo el electrohilado, pero una viscosidad demasiado alta hace que sea muy difícil bombear la disolución a través del capilar de extrusión.

#### **3.4.4. Tensión Superficial**

El inicio del electrohilado requiere que la disolución cargada supere su tensión superficial. Sin embargo, a medida que el chorro viaja hacia el colector, la tensión superficial puede causar la formación de perlas a lo largo del chorro. La tensión superficial tiene el efecto de disminuir el área de superficie por unidad de masa de un fluido. En este caso, cuando hay una alta concentración de moléculas de disolvente libres, existe una mayor tendencia a que las moléculas de disolvente se congreguen y adopten una forma esférica debido a la tensión superficial. Una viscosidad más alta significará que hay una mayor interacción entre el disolvente y las moléculas de polímero, por lo tanto, cuando la disolución se estira bajo la influencia de las cargas, las moléculas de disolvente tenderán a extenderse sobre las moléculas de polímero entrelazadas, reduciendo así la tendencia de las moléculas de disolvente que se unen bajo la influencia de la tensión superficial (Ramakrishna et al., 2005).

#### **3.4.5. Conductividad de la Disolución**

El electrohilado implica el estiramiento de la disolución causado por la repulsión de las cargas en su superficie. Por tanto, si aumenta la conductividad de la disolución, el chorro de electrohilado puede transportar más cargas. La conductividad de la disolución se puede aumentar mediante la adición de iones. Además, la mayoría de los fármacos y proteínas forman iones cuando se disuelven en agua. Como se mencionó anteriormente, la formación de perlas se producirá si la disolución no se estira completamente. Por lo tanto, cuando se agrega una pequeña cantidad de sal o polielectrolito a la disolución, el aumento de las cargas transportadas por la disolución aumentará el estiramiento de la disolución (Figura 7). Como resultado, se forman fibras lisas que de otro modo pueden producir fibras con perlas (Zong et al., 2002). El aumento del estiramiento de la disolución también tenderá a producir fibras de menor diámetro. Sin embargo, existe un límite para la reducción del diámetro de la fibra. A medida que se estira la disolución, habrá una fuerza viscoelástica mayor actuando contra las fuerzas coulombicas de las cargas (Ramakrishna et al., 2005).



**Figura 7.** Cambio de la distribución de la carga en la fibra a medida que ésta se seca durante el hilado. Imagen adaptada de Joanna Gatford, 2008.

### 3.4.6. Efecto dieléctrico del disolvente

La constante dieléctrica de un disolvente tiene una influencia significativa en el electrohilado. Generalmente, una disolución con una constante dieléctrica mayor reduce la formación de perlas y el diámetro de la fibra electrohilada resultante. Pueden adicionarse disolventes como N, N-dimetilformamida (DMF) a una disolución para aumentar su propiedad dieléctrica y mejorar la morfología de la fibra. La inestabilidad de flexión del chorro de electrohilado también aumenta con una constante dieléctrica más alta, lo cual puede ser identificado por el aumento del área de deposición de las fibras. Esto también puede facilitar la reducción del diámetro de la fibra, debido al aumento de la trayectoria del chorro (Hsu & Shivkumar, 2004).

En adición, si se agrega un disolvente de una constante dieléctrica más alta a una disolución para mejorar la capacidad de electrohilado, la interacción entre las mezclas, como la solubilidad del polímero, también tendrá un impacto en la morfología de las fibras resultantes. Cuando se agrega DMF a la disolución de poliestireno (PS), se forman perlas, aunque la capacidad de electrohilado debería mejorar debido a la mayor constante dieléctrica de DMF. Esto podría ser el resultado de la retracción de la molécula de PS debido a la escasa interacción entre la PS y las moléculas de disolvente (Wannatong et al., 2004).

### 3.4.7. Condiciones del Proceso

Otro parámetro importante que afecta el proceso de electrohilado son los diversos factores externos que ejercen sobre el chorro de electrohilado. Esto incluye el voltaje suministrado, la tasa de alimentación, la temperatura de la disolución, el tipo de

colector, el diámetro del capilar y la distancia entre la punta del capilar y el colector. Estos parámetros tienen cierta influencia en la morfología de la fibra, aunque son menos significativos que los parámetros de la disolución.

#### **3.4.8. Voltaje**

Un elemento crucial en el electrohilado es la aplicación de un alto voltaje a la disolución. El alto voltaje inducirá las cargas necesarias en esta y, junto con el campo eléctrico externo, iniciará el proceso de electrohilado cuando la fuerza electrostática en la misma supere su tensión superficial. Generalmente, tanto el alto voltaje negativo como el positivo de más de 6 kV pueden hacer que la gota de disolución en la punta de la aguja se distorsione en la forma de un cono de Taylor durante la iniciación del chorro (Taylor & A, 1964). Dependiendo de la velocidad de avance de la disolución, es posible que se requiera un voltaje más alto para que el cono de Taylor sea estable. La fuerza repulsiva coulombica en el chorro entonces estirará la disolución viscoelástica. Si el voltaje aplicado es mayor, la mayor cantidad de cargas hará que el chorro se acelere y se extraerá más volumen de disolución de la punta de la aguja. Esto puede resultar en un cono de Taylor más pequeño y menos estable (Zong et al., 2002).

#### **3.4.9. Tasa de Alimentación**

La tasa de alimentación o de inyección determinará la cantidad de disolución disponible para el electrohilado. Para un voltaje dado, existe una velocidad de avance correspondiente si se quiere mantener un cono de Taylor estable. Cuando se aumenta la velocidad de avance, hay un aumento correspondiente en el diámetro de la fibra o el tamaño de las perlas. Esto es evidente porque hay un mayor volumen de disolución que se extrae de la punta de la aguja (Hohman et al., 2001; Zong et al., 2002).

No obstante, es importante señalar que existe un límite para el aumento del diámetro de la fibra cuando se incrementa la tasa de alimentación (Hohman et al., 2001). Cuando la tasa de alimentación coincide con la velocidad a la que la disolución es arrastrada por el chorro de electrohilado, cualquier aumento adicional en la tasa de alimentación conlleva un incremento proporcional en las cargas. Este aumento en las cargas, a su vez, provoca un estiramiento adicional de la disolución, contrarrestando así el aumento en el diámetro debido al incremento en el volumen.

#### **3.4.10. Temperatura**

La temperatura de la disolución tiene el efecto de aumentar su velocidad de evaporación y reducir la viscosidad de la disolución de polímero. Por ejemplo, cuando el poliuretano se electrohila a una temperatura más alta, las fibras producidas tienen un diámetro más uniforme (Demir et al., 2002). Esto puede deberse a la menor viscosidad de la disolución y la mayor solubilidad del polímero en el disolvente, lo que permite un estiramiento más uniforme de la disolución. En general, con una viscosidad más baja, las fuerzas coulombicas son capaces de ejercer una mayor fuerza de estiramiento sobre la disolución, dando como resultado fibras de menor diámetro (Mittal et al., 2004).

El aumento de la movilidad de las moléculas de polímero debido al aumento de la temperatura también permite que la fuerza coulombica estire aún más la disolución. Sin embargo, en los casos en los que se añaden sustancias biológicas como enzimas y proteínas a la disolución para el electrohilado, el uso de temperaturas elevadas puede hacer que la sustancia pierda su funcionalidad (Ramakrishna et al., 2005).

#### **3.4.11. Tipo de Colector**

Debe haber un campo eléctrico entre la fuente y el colector para que se inicie el electrohilado. Por lo tanto, en la mayoría de las configuraciones de electrohilado, el colector está hecho de un material conductor, como papel aluminio, que está con conexión eléctrica aterrizada, para que haya una diferencia de potencial estable entre la fuente y el colector. En el caso de que se utilice un material no conductor como colector, las cargas en el chorro de electrohilado se acumularán rápidamente en el colector, lo que resultará en menos fibras depositadas (Kessick et al., 2004; Liu & Hsieh, 2002).

Las fibras que se acumulan en el material no conductor suelen tener una densidad de empaquetamiento más baja en comparación con las que se acumulan en una superficie conductora. Esto es causado por las fuerzas repulsivas de las cargas acumuladas en el colector a medida que se depositan más fibras. Para un colector conductor, las cargas sobre las fibras se disipan, lo que permite atraer más fibras. Como resultado, las fibras pueden compactarse en un mayor grado (Liu & Hsieh, 2002).

El control en la estructura de las fibras tiene fuertes implicaciones en el rendimiento de ensamble de la fibra. Por ejemplo, se ha demostrado que células cultivadas con nanofibras usadas como andamio proliferan en la dirección de orientación de la fibra (Xu et al., 2004). Debido a esto, a modo de incrementar las aplicaciones de las fibras electrohiladas mediante el control de la alineación y disposición de estas, se han desarrollado distintos tipos de colectores, como los rotatorios, estáticos, de deposición precisa, entre otros.

Para electrohilar fibras alineadas, el método más común es el uso de un colector rotatorio a cierta velocidad (Ding et al., 2018). Mientras el chorro de electrohilado viaja hacia el colector, las nanofibras se colectan alrededor de la circunferencia del colector. En este tipo de colector se ha demostrado el efecto de la velocidad de rotación en el grado de alineamiento de fibras de colágeno electrohiladas (Matthews et al., 2002). En ese trabajo, a una velocidad inferior a las 500 revoluciones por minuto (rpm), lograron coleccionar una mezcla aleatoria de fibras de colágeno, mientras que, al aumentar la velocidad de rotación del colector a 4500 rpm, las fibras mostraron una alineación significativa a lo largo del eje de rotación del colector.

Además, también se ha demostrado que la velocidad de rotación del colector afecta al diámetro de la fibra, con una relación inversa entre la velocidad de rotación y el diámetro de la fibra (Becker et al., 2015). Esto se debe al estirado mecánico a medida que la fibra se deposita sobre el colector. Sin embargo, se ha probado que un estirado

excesivo da como resultado la formación de estrangulamientos y de rotura de las fibras (Zussman et al., 2003).

#### **3.4.12. Diámetro de la Punta del Capilar**

El diámetro interno de la punta del capilar tiene un cierto efecto sobre el proceso de electrohilado. Se encontró que un diámetro interno más pequeño reduce la obstrucción, así como la cantidad de perlas en las fibras electrohiladas (Mo et al., 2004). La reducción de la obstrucción podría deberse a una menor exposición de la disolución a la atmósfera durante el electrohilado. También se encontró que la disminución del diámetro interno provocaba una reducción del diámetro de las fibras electrohiladas. Cuando se reduce el tamaño de la gota en la punta del capilar, como en el caso de un diámetro interno más pequeño del orificio, aumenta la tensión superficial de la gota. Para el mismo voltaje suministrado, se requiere una fuerza coulombica mayor para provocar la iniciación del chorro. Como resultado, la aceleración del chorro disminuye y esto brinda un mayor tiempo para que la disolución se estire y alargue antes de que llegue al colector. Sin embargo, si el diámetro de la punta del capilar es demasiado pequeño, puede que no sea posible extruir una gota de disolución en la punta del orificio (Zhao et al., 2004).

#### **3.4.13. Distancia entre la Punta y el Colector**

En varios casos, el tiempo de vuelo y la intensidad del campo eléctrico afectarán el proceso de electrohilado y las fibras resultantes. La variación de la distancia entre la punta del capilar y el colector tendrá una influencia directa tanto en el tiempo de vuelo como en la intensidad del campo eléctrico. Para que se formen fibras independientes, se debe dejar tiempo al chorro de electrohilado para que se evapore la mayoría de los disolventes. Cuando se reduce la distancia entre la punta y el colector, el chorro tendrá una distancia más corta que recorrer antes de llegar a la placa colectora. Además, la intensidad del campo eléctrico también aumentará al mismo tiempo y esto aumentará la aceleración del chorro hacia el colector. Como resultado, es posible que no haya tiempo suficiente para que los disolventes se evaporen cuando golpean el colector. Cuando la distancia es demasiado baja, el exceso de disolvente puede hacer que las fibras se fusionen donde entran en contacto para formar uniones, lo que da como resultado una unión entre capas (Buchko et al., 1999). Esta malla de fibra interconectada puede proporcionar resistencia adicional al andamio resultante.

#### **3.4.14. Las condiciones ambientales**

El efecto del ambiente en el electrohilado es un área muy importante ya que se ha informado recientemente que estos factores pueden influir en la estructura de las fibras. Cualquier interacción entre el entorno y la disolución de polímero puede tener un efecto sobre la morfología de la fibra electrohilada. Se encontró, por ejemplo, que la alta humedad provoca la formación de poros en la superficie de las fibras (Casper et al., 2004). Dado que el electrohilado está influenciado por un campo eléctrico externo, cualquier cambio en el entorno del electrohilado también afectará al proceso.

#### **3.4.15. Humedad**

La humedad del entorno de electrohilado puede influir en la disolución de polímero durante el electrohilado. A alta humedad, es probable que el agua se condense en la superficie de la fibra cuando el electrohilado se lleva a cabo en una atmósfera normal. Como resultado, esto puede influir en la morfología de la fibra, especialmente cuando el polímero es disuelto en disolventes volátiles (Megelski et al., 2002; Starke, 2001). Los experimentos que utilizan polisulfona (PS) disuelta en tetrahidrofurano (THF) muestran que a una humedad inferior al 50%, las superficies de las fibras son lisas. Sin embargo, un aumento de la humedad durante el electrohilado hará que se formen poros circulares en las superficies de las fibras. El tamaño de los poros circulares aumenta con el aumento de la humedad hasta que se fusionan para formar estructuras grandes y de forma no uniforme. La profundidad del poro también aumenta al aumentar la humedad según lo determinado por microscopía de fuerza atómica. Sin embargo, por encima de cierta humedad, la profundidad de los poros, su diámetro y su número comienzan a saturarse (Casper et al., 2004).

### **3.5. Nanofibras de Carbono a partir de PAN electrohilado**

El electrohilado de PAN ha surgido como una técnica de vanguardia en la fabricación de nanofibras de carbono, desempeñando un papel crucial en la evolución de esta área de investigación. En general, la primera patente de este proceso fue otorgada en 1934. Sin embargo, a excepción de la industria de filtros, en un inicio se registró muy poco interés en la técnica de electrohilado o en las nanofibras electrohiladas. Fue hasta mediados de la década de 1990, en donde se presentó una transición significativa hacia su aplicación en la formación de nanofibras de carbono, impulsada por el potencial revolucionario de este tipo de estructuras y su impacto en diversos campos de aplicación (Dzenis, 2004).

La elección de PAN como polímero precursor para la fabricación de nanofibras de carbono se ha visto impulsada por las propiedades únicas de este polímero termoplástico. En un inicio, la solubilización de PAN presentaba grandes desafíos, pero, con el descubrimiento de solventes aprotónicos polares como N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilacetamida (DMAc) y dimetilsulfona, se logró superar esta barrera. Estos solventes han proporcionado una base efectiva para el electrohilado de PAN, permitiendo la obtención de nanofibras continuas con diámetros que abarcan desde unos pocos nanómetros hasta micrómetros (Sada et al., 2015).

Aunque comúnmente se han usado disolventes convencionales como DMF y DMAc, el DMSO surge como una opción de disolvente más adaptable a las necesidades de sostenibilidad, en términos ecológicos y ambientales. En ese sentido, una gran mayoría de los disolventes tradicionales que se utiliza para electrohilado presentan problemas como alta inflamabilidad, toxicidad, difícil eliminación y una síntesis energéticamente intensiva. Es por ello que la elección del DMSO como disolvente para la fabricación de

fibras por electrohilado de PAN se identifica como una alternativa más sostenible, alineándose con los esfuerzos actuales que se orientan hacia la ecoeficiencia, reduciendo así el impacto ambiental y sobre la salud (Avossa et al., 2022).

### **3.6. Principales antecedentes de PAN electrohilado usando DMSO como disolvente**

En su rol como disolvente para electrohilado, se destaca que el DMSO ya ha sido utilizado con éxito en la formación de diferentes tipos de fibras poliméricas (Sabantina et al., 2020; Shao et al., 2021). No obstante, en el trabajo reportado por Kotomin y colaboradores se aborda el tema del fenómeno mecanotrópico, lo cual se define como un proceso de separación de fases inducido por el flujo en una solución polimérica sometida a una fuerte elongación (Kotomin et al., 2020). En dicho proceso, el disolvente es desplazado a la superficie de la fibra, resultado de una separación de fases causada por la orientación y la autoorganización de las moléculas del polímero. Este mecanismo es de crucial importancia para el electrohilado de soluciones poliméricas en disolventes con baja presión de vapor y alta temperatura de ebullición, como es el caso del DMSO.

El estudio llevado a cabo por Chen & Yu resalta la importancia crítica de la temperatura en el procedimiento de electrohilado de PAN, específicamente empleando DMSO a una temperatura de inyección de 80 °C (H. M. Chen & Yu, 2010). Este procedimiento fue realizado con el propósito de optimizar la presión de vapor del DMSO. Este enfoque facilitó la formación de fibras uniformes, evitando la generación de acumulados o perlas sobre el material. Para efectos comparativos, los resultados de la investigación llevada a cabo por Yang et al., (Yang et al., 2017) aportó en el impacto que ejerce la temperatura de electrohilado sobre la formación de nanofibras de PAN, utilizando en este caso N,N-dimetilacetamida como disolvente. Estos estudios se han convertido entonces en los principales referentes sobre la influencia de la temperatura en el proceso de electrohilado. Sin embargo, se destaca que para el procesamiento de PAN por esta técnica, aún es escasa la información que relacione estrechamente la influencia de la temperatura sobre la morfología y funcionalidad de las nanofibras.

Según las conclusiones de Yang y colaboradores, el aumento de la temperatura durante el proceso de electrohilado, tiene un impacto significativo en la morfología de las nanofibras resultantes. A medida que la temperatura aumenta, la viscosidad de las soluciones poliméricas disminuye, facilitando el proceso de electrohilado y dando como resultado diámetros de fibra más pequeños. Además, señalan estos autores que la temperatura óptima para obtener las nanofibras más delgadas de PAN es alrededor de 69°C (Yang et al., 2017). Sin embargo, también destacan que a temperaturas más altas se acelera la evaporación del disolvente, interrumpiendo de forma prematura el estiramiento de los chorros de fluido, resultando así en diámetros de fibra más grandes. Por lo tanto, la presencia de una capa de Knudsen, es decir, de una delgada capa de vapor cerca del líquido, afecta la tasa de evaporación de los solventes de los chorros de

fluido. Entonces, a medida que la temperatura aumenta, la capa de Knudsen se vuelve más delgada, lo que resulta en una evaporación más rápida y solidificación prematura de los chorros de fluido, afectando negativamente el diámetro de las fibras producidas.

**Tabla 1.** Comparativa de condiciones de electrohilado de diferentes autores en la producción de fibras de PAN usando DMSO como disolvente.

Referencia	Condiciones de Electrohilado		Temperatura de la solución (°C)	Diámetro promedio de las fibras (nm)	Conclusiones
	Voltaje (keV)	Distancia (cm)			
(H. M. Chen & Yu, 2010)	15	12	80	400 – 700	Estructura homogénea sin la presencia de perlas, facilitado por el electrohilado a temperaturas elevadas.
(Kurban et al., 2010)	7.7 – 9.8	30	N/A	130	Adicionando NaCl a la solución y agentes surfactantes se reduce la presencia de perlas y permite obtener fibras delgadas a bajas concentraciones de polímero.
(Sidorina & Druzhinina, 2012)	25 -30	—	N/A	N/A	Es posible la producción de las fibras, pero estas presentan poca resistencia mecánica y defectos estructurales.
(Sabantina et al., 2020)	80	24	21	—	Las fibras electrohiladas presentan perlas típicas de soluciones de PAN/DMSO con relativamente bajo contenido de sólidos.
(Shao et al., 2021)	11 -13	10	N/A	163	A concentraciones bajas del polímero, se presentan perlas, mientras que a concentraciones más altas, las fibras se entrelazan debido a una menor eliminación del solvente.

En la Tabla 1 se muestran diversas investigaciones relacionadas con la formación de fibras de PAN a través de la técnica de electrohilado, utilizando DMSO como disolvente. Podemos observar que la variación en la temperatura de la solución es un parámetro que no es tomado en cuenta por la mayoría de los autores, a excepción del caso de Chen & Yu, donde nos presentan el efecto que tiene la temperatura en las propiedades y características de las fibras electrohiladas (H. M. Chen & Yu, 2010). Esta información marca un precedente importante, ya que actualmente es escasa la información relacionada con la influencia de la temperatura en el electrohilado de soluciones de PAN/DMSO, la cual presenta una gran área de oportunidad debido a los resultados obtenidos durante el análisis de este parámetro para otros sistemas poliméricos (Yang et al., 2017).

#### **4. HIPÓTESIS**

El procesamiento de poliacrilonitrilo (PAN) mediante la técnica de electrohilado, en presencia de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, ofrece la posibilidad de obtener nanofibras que después de un tratamiento térmico se transforman a nanofibras de carbono (NFC) con propiedades estructurales y funcionales óptimas. Sin embargo, la variación de la temperatura de inyección durante el proceso de electrohilado tendrá un impacto significativo en las características morfológicas y estructurales de las NFC resultantes.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. Objetivo General

Sintetizar nanofibras de carbono (NFC) a partir de poliacrilonitrilo (PAN) mediante la técnica de electrohilado, en presencia de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, y evaluar las propiedades morfológicas y estructurales de las NFC resultantes, con el fin de contribuir al desarrollo de un método más sostenible para la producción de nanomateriales con aplicaciones potenciales en el refuerzo mecánico de materiales y el almacenamiento de energía.

### 5.2. Objetivos específicos

- Mediante pruebas experimentales, establecer las condiciones óptimas de electrohilado tales como voltaje, composición de la disolución, distancia y velocidad de inyección, que faciliten la formación continua de fibras de poliacrilonitrilo (PAN) en la presencia de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente.
- Procesar la disolución de PAN/DMSO mediante electrohilado a diferentes temperaturas de inyección (90, 95, 100 y 105 °C) para evaluar la influencia de la temperatura de electrohilado sobre las propiedades morfológicas y estructurales de las fibras de carbono.
- Someter las fibras de PAN a tratamientos térmicos oxidativos y de carbonización mediante el uso de hornos eléctricos, con el propósito de convertirlas en estructuras de carbono altamente purificadas.
- Realizar la caracterización de las fibras de PAN y NFC obtenidas a través de técnicas analíticas, como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman, para evaluar sus propiedades morfológicas, composición elemental, grupos funcionales específicos y modos vibracionales, respectivamente.
- Destacar la relevancia del uso de DMSO como disolvente en la producción de NFC en términos de sostenibilidad y promover su adopción en la industria de nanomateriales.

## **6. METODOLOGÍA**

### **6.1. Materiales e instrumentos.**

Poliacrilonitrilo (PAN) con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de 150,000 g/mol, dimetilsulfóxido (DMSO) y cloruro de Sodio (NaCl) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich México y fueron utilizados sin purificación previa. Los tratamientos térmicos de las fibras se llevaron a cabo en un horno tubular modelo CY-O1200X-RTP con una velocidad de calentamiento ajustada a 5 °C/min. Este horno puede operar en presencia de aire o bajo atmósfera inerte. El horno se encuentra equipado con un tubo de cuarzo, el cual actúa como una cámara cerrada para mantener una atmósfera controlada alrededor de la muestra. Los instrumentos o equipos utilizados para la caracterización de los materiales se describen más adelante, en la sección 6.5.

### **6.2. Preparación de la disolución PAN/DMSO**

La disolución polimérica de PAN en DMSO se preparó siguiendo la metodología descrita por (Kurban et al., 2010). Para ello se adicionó PAN en una concentración de 10% (w/w) y NaCl a una concentración de 1mg/mL en DMSO. La mezcla se agitó durante 24 horas hasta obtener una solución homogénea. Se eligió una concentración del 10% de PAN (con un peso molecular de 150,000 g/mol) ya que se encuentra dentro del intervalo reportado previamente por Kurban et al., 2010; Shao et al., 2021; y Sidorina & Druzhinina, 2012.

### **6.3. Electrohilado de PAN**

Para la síntesis de nanofibras de PAN se utilizó un instrumento de electrohilado implementado en los Laboratorios de Nanotecnología de FIAD-UABC. Este consta de una fuente de alto voltaje con variación de 1 a 30 kV, una bomba de inyección de jeringa con control de volumen desde 0.01 a 10 mL/h, un colector rotatorio, un medidor de temperatura y humedad, y una cámara aislante construida con acrílico. Al instrumento se le implementó una pistola industrial de aire caliente, ubicada en el exterior de la cámara aislante, sobre la jeringa de vidrio Pyrex que contiene la disolución polimérica para inyectar durante el proceso de electrohilado. La pistola fue conectada a un controlador de temperatura para lograr mantener valores fijos de esta variable sobre la superficie de la jeringa.

La metodología de operación se llevó a cabo de la siguiente manera: primero, se ajustó la humedad de la cámara del equipo de electrohilado en un rango del 37-43% con la ayuda de un aire acondicionado equipado con la función de deshumidificación. Luego, se cargaron las soluciones poliméricas en jeringas de 5 mL con agujas de calibre 18

(1.29 x 0.86 mm) y se conectaron a la terminal positiva del suministro DC de alta tensión. Luego se ajustó la temperatura de la pistola de aire para calentar solución en un intervalo de 90-105 °C a incrementos de 5°C. Se fijó también la velocidad de inyección a 4 mL/h, y el voltaje a un valor de 28 keV.

Una vez encendido el inyector y el voltaje, las nanofibras se depositaron sobre un colector rotatorio de metal recubierto con cinta adhesiva de aluminio, ubicado a una distancia de 15.5 cm, comprendida entre la punta de la aguja y el colector. El material formado se colectó durante 75 minutos. Terminado el proceso las fibras depositadas en la cinta de aluminio fueron secadas por exposición al aire durante 48 horas, con la finalidad de remover el exceso de solvente presente. Luego, fueron trasladadas a un horno de vacío para completar el proceso de secado a 60°C durante 24 horas. Finalmente, las fibras fueron separadas de la superficie de la cinta de aluminio y fueron almacenadas en recipientes de plástico o vidrio para prevenir su contaminación.

#### **6.4. Tratamiento térmico de las fibras de PAN**

El tratamiento térmico para transformar las fibras de PAN en nanofibras de carbono se llevó a cabo adaptando la metodología propuesta por Rahaman et al., 2007. Primero las fibras fueron sometidas a 250 °C, en aire, durante 3 horas. Luego, las fibras fueron sometidas a una temperatura de 1100 °C, bajo una atmosfera de nitrógeno, durante 3 horas.

#### **6.5. Caracterización y análisis de los materiales**

Las fibras de PAN sintetizadas por electrohilado, así como las NFC obtenidas posterior al tratamiento térmico, se caracterizaron como se describe a continuación.

##### **6.5.1. Microscopía Óptica**

Como primera medición de control, se utilizó un microscopio digital de la marca Celestron®. Para realizar las observaciones preliminares de los materiales obtenidos por la técnica de electrohilado, se colocaron sobre un portamuestras de vidrio, pequeños fragmentos de las películas extraídas de la cinta adhesiva de metal en la que fueron colectadas. Luego de ajustar la magnificación del lente, la distancia entre lente y muestra, y la intensidad de luz incidente, se procedió a realizar la captura de imágenes mediante la pantalla LCD del microscopio, con la finalidad de confirmar la presencia o ausencia de fibras de PAN en la película formada.

Se realizó una observación complementaria de uno de los materiales conformado por fibras de PAN y otro conformado con NFC, con la ayuda del microscopio digital VHX 7000N de la marca Keyence.

### 6.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para observar la morfología de las fibras se utilizó un microscopio *HITACHI-SU3500*. Antes del análisis, las fibras de PAN fueron recubiertas con oro durante 20 segundos utilizando el pulverizador catódico *SPI Module Sputter/Carbon Coater Systems* para aumentar su conductividad eléctrica. Las fibras de carbono se analizaron sin ningún tratamiento previo. Para las fibras de PAN se utilizó el detector BSE-COMP, mientras que para las fibras de carbono se utilizó el detector SE. En ambos casos, el análisis se realizó en un ambiente de alto vacío y se utilizó un voltaje de 5.00 y 10.00 kV.

Durante el análisis, se examinaron las muestras a tres niveles diferentes de magnificación: x320, x3200 y x9000. Esto permitió obtener imágenes detalladas de las fibras a diferentes escalas.

### 6.5.3. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó la espectroscopía FTIR utilizando un espectrómetro óptico *Bruker GMBH Tensor 27*. Las fibras PAN y NFC fueron preparadas para el análisis mediante la formación de pastillas. Para ello, se trituraron junto con Bromuro de Potasio (KBr) en una proporción de 1:150 (muestra:KBr) en un mortero de Agatha. Posteriormente se utilizó una prensa hidráulica y un molde para conformar las pastillas bajo una presión de 7 toneladas (7,000 kg), aplicada durante un minuto. Los espectros de todas las muestras se obtuvieron en un rango de número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y un barrido de 100 escaneos por análisis.

### 6.5.4. Espectroscopía Raman

Se realizó el análisis Raman empleando un Lambda Solutions Dimension P2. Para el análisis, se utilizó un láser con una longitud de onda de 532 nm y una potencia de 0.7 mW. El tiempo de integración fue establecido en 5 segundos y se promediaron 20 mediciones. Cabe destacar que únicamente se analizaron las fibras de carbono, debido a que las fibras de PAN presentan fluorescencia a la longitud de onda utilizada.

De igual manera, fue necesario el uso de la Ecuación (1), que se define como la Ecuación de dispersión Raman para el análisis de resultados.

$$I(\nu)_R = \frac{2^4 \pi^3}{45 \cdot 3^2 \cdot c^4} \cdot \frac{h I_L N (\nu_0 - \nu)^4}{\mu \nu (1 - e^{-h\nu/kT})} \times [45(\alpha'_a)^2 + 7(\gamma'_a)^2] \quad (1)$$

Donde:

- $c$ : Velocidad de la luz.
- $h$ : Constante de Planck.
- $I_L$ : Intensidad de excitación.
- $N$ : Número de moléculas dispersoras.
- $\nu$ : Frecuencia de vibración molecular en Hertz.

- $\nu_0$ : Frecuencia de excitación del láser en Hertz.
- $\mu$ : Masa reducida de los átomos vibrantes.
- $k$ : Constante de Boltzmann.
- $T$ : Temperatura absoluta.
- $\alpha'_a$ : Invariante del valor medio del tensor de polarizabilidad.
- $\gamma'_a$ : Invariante de anisotropía del tensor de polarizabilidad.

#### **6.5.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Se llevó a cabo la espectroscopía XPS utilizando un espectrómetro *SPECS* equipado con un analizador de energía hemisférico *PHOIBOS 150 WAL* con una resolución angular inferior a  $0.5^\circ$ . El equipo también contaba con un monocromador de rayos X  *$\mu$ FOCUS 500* (línea de excitación de Al). El análisis se realizó en una cámara de alto vacío después de 24 horas de desgasificación de los materiales.

#### **6.5.6. Difracción de Rayos X (XRD)**

Se realizó el análisis de Difracción de Rayos X (XRD) empleando un equipo *Panalytical X'pert Pro MRD*. El análisis se llevó a cabo en un rango de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ . Las muestras se analizaron en su forma de película, sin involucrar algún tipo de manipulación o preparación previa.

#### **6.5.7. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un analizador térmico modelo *SDT Q600*. Para realizar los análisis térmicos, se tomaron muestras de PAN de aproximadamente 7 mg y se dispusieron en una bandeja cerámica. Luego, se realizaron dos análisis diferentes para replicar las condiciones presentes en los tratamientos térmicos. En el primer análisis, se calentó la muestra hasta  $250^\circ\text{C}$  con una tasa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y bajo un flujo de oxígeno de  $100\text{ mL}/\text{min}$ . En el segundo análisis, utilizando la misma muestra, se calentó hasta  $1100^\circ\text{C}$  con una tasa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y bajo un flujo de nitrógeno de  $100\text{ mL}/\text{min}$ .

## 7. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

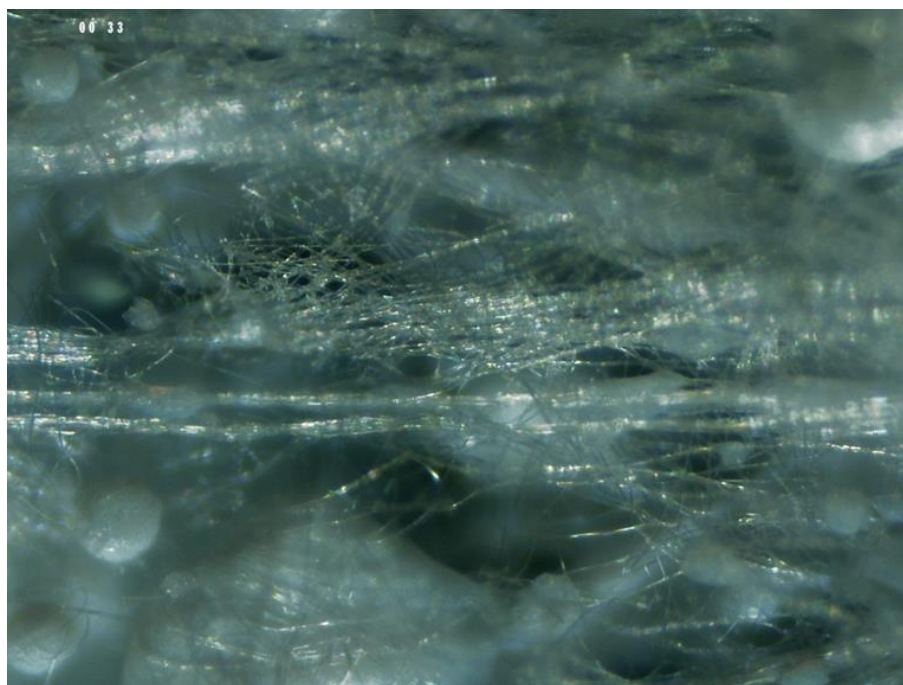
### 7.1. Electrohilado de Nanofibras PAN

En la Tabla 2 se encuentran resumidas las condiciones experimentales a las que se consiguió recuperar una película conformada específicamente por fibras de PAN, después del procesamiento por la técnica de electrohilado de una disolución de dicho polímero en dimetilsulfóxido (DMSO). Cabe resaltar que estas películas sólidas se caracterizaron por presentar un color blanco, que se diferencia significativamente de la apariencia traslúcida con la tonalidad amarilla de la disolución de PAN/DMSO. Adicionalmente, la intensidad del color de las películas resultó proporcional a la cantidad de material acumulada por unidad de área, lo cual, a su vez, dependió directamente del tiempo de inyección y del enrollado homogéneo de la fibra a lo largo del cilindro colector durante el proceso electrohilado. También es importante destacar que para el desarrollo de esta investigación se realizaron varios experimentos preliminares en los que se usaron diferentes ajustes en parámetros propios de la técnica de electrohilado, tales como voltaje, distancia de inyección, concentración PAN o NaCl de la disolución, humedad y temperatura, entre otros. En principio, algunos de estos parámetros fueron fijados tomando como referencia los intervalos reportados en otros trabajos de investigación. Sin embargo, los valores definitivos surgieron como el resultado de las pruebas de ensayo y error no sistemáticas, en el que se definió como factor prioritario el lograr la visualización de hilos ultradelgados viajando desde el extremo de la aguja de inyección hacia el colector rotatorio. En consecuencia, los parámetros antes mencionados se variaron hasta lograr dicho objetivo. De esta manera, en términos de resultados, se resalta que en algunos de estos ensayos no se formó fibra o la cantidad formada no fue recuperable; en otros casos se formaron recubrimientos con alta adherencia sobre la superficie del aluminio y, en efecto, presentaron una baja predominancia de fibras; y en otros casos, se observó a simple vista la formación de un exceso de burbujas o perlas sobre el material colectado, lo cual surge como consecuencia del arrastre de disolvente en el material. Por consiguiente, esos resultados, considerados como fallidos, fueron descartados para su publicación en este trabajo.

**Tabla 2.** Resumen de los ajustes preliminares de los parámetros del proceso de electrohilado de PAN en DMSO en los que se formaron fibras del polímero.

Parámetro	Valor fijo
Concentración de PAN (% w/w)	10
Voltaje (KeV)	28
Velocidad de inyección (mL/h)	4
Distancia (cm)	15.5
Humedad (%)	37-43
Temperatura (°C)	Ambiente

La microscopía digital resultó fundamental para confirmar la presencia de fibras en los materiales que después del procesamiento por la técnica de electrohilado fueron clasificados como aptos para continuar con su exploración. En efecto, en la Figura 8 se presenta la imagen de una pequeña porción extraída de uno de los materiales obtenidos a bajos tiempos de inyección ( $\sim 10$  min). En ella se observa la presencia de fibras delgadas, con dimensiones uniformes, formando un entramado aparentemente libre de acumulaciones de polímero (perlas) o gotas de disolvente.



**Figura 8.** Imagen obtenida por el microscopio digital Celestron® a una magnificación de 40X de las fibras de PAN obtenidas en experimentos preliminares, bajo las condiciones registradas en la Tabla 1.

En una etapa siguiente, ante la necesidad de optimizar los parámetros de electrohilado, se procedió a aumentar el tiempo de inyección, para lograr con ello, acumular una mayor cantidad de fibras por unidad de área. Como resultado se obtuvo la formación de películas integradas por fibras, pero con una alta tendencia a absorber y retener una parte del disolvente. Como consecuencia, las fibras presentaron zonas de disolución que afectaron significativamente las propiedades de manipulación del material. Sin embargo, se logró reducir este efecto con la incorporación de NaCl en baja concentración (1 mg/mL), y se logró mejorar también la homogeneidad del material con el aumento en la temperatura. Así, se presenta en la Tabla 3 la clasificación de los materiales fibrosos de PAN que integran este trabajo de investigación, los cuales fueron obtenidos bajo condiciones experimentales similares a las mostradas en la Tabla 2, con la diferencia de que se adicionó NaCl, se aumentó el tiempo de inyección a 75 minutos, y se exploraron cuatro temperaturas de inyección: 90, 95, 100 y 105 °C. En efecto, como se verá en apartados posteriores, este trabajo logró contribuir en aspectos relacionados

con la influencia que puede ejercer la temperatura de electrohilado en los intervalos de 90-105 °C, sobre los cambios estructurales que pueden tener estas fibras después de un subsecuente tratamiento térmico para tratar de convertirlas en fibras de carbono.

**Tabla 3.** Materiales obtenidos por el electrohilado de una disolución de 10 % de PAN en DMSO (con 1 mg/mL de NaCl), a un voltaje de 28 KeV, una distancia de 15.5 cm, y bajo cuatro temperaturas diferentes de inyección. El código de las muestras está representado por E-X, donde “E” indica que el material fue Electrohilado y “X” representa la temperatura de inyección.

Código de muestra	Temperatura de electrohilado (°C)
E-90	90
E-95	95
E-100	100
E-105	105

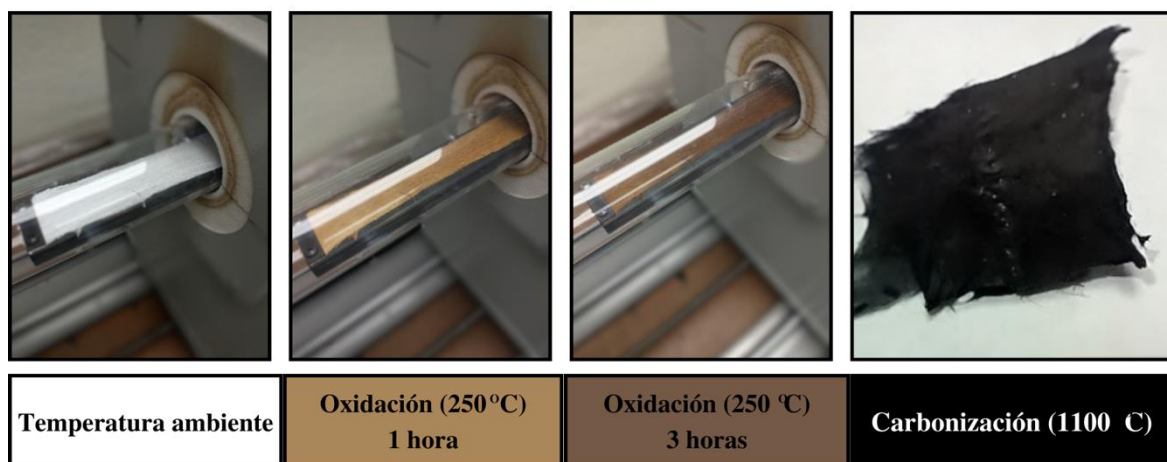
## 7.2. Tratamiento térmico de las fibras de PAN

Tal como lo ha reportó Li et al., en 2008, el tratamiento térmico de fibras de PAN producidas por electrohilado conducen a su transformación en fibras de carbono. Por lo general, este tratamiento térmico consta de tres fases: oxidación, carbonización y grafitización (Kurban et al., 2010; Rahaman et al., 2007). La primera implica una estabilización debida al proceso de oxidación en aire de las fibras de PAN cuando son sometidas a temperaturas entre 200-300 °C, durante 3 horas o más. La fase de carbonización ocurre cuando el material es sometido a una temperatura entre 500-1500 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno y por un tiempo igual o superior a 3 horas. Finalmente, la fase de grafitización implica que el material debe ser sometido a una temperatura entre 1500-3000 °C, bajo atmósfera inerte o vacío. Ahora, para facilitar la comprensión del efecto térmico, si se tienen en cuenta estas tres fases, los cambios a nivel de la estructura química implícitos en la transformación de fibras de PAN hacia fibras de carbono, son como los que se encuentran esquematizados en la Figura 5 (*ver sección 3.3.1*). Los mecanismos detallados de esta transformación han sido reportados desde los años 70 y 80 por (Clarke & Bailey (1973) y por Jain & Abhiraman (1987).

En este punto, es importante destacar que el alcance de este proyecto de investigación se enfoca en determinar la influencia de la temperatura de electrohilado de PAN en DMSO sobre los cambios estructurales que presenta el material al ser expuesto a un tratamiento térmico, especialmente, uno que incluya las dos primeras fases: oxidación y carbonización. Esto debido a que estas son las dos fases en las que se presenta una mayor transformación química en la estructura del PAN. Aunque con esto no se

pretende restar importancia a la etapa final, la grafitización, la cual es necesaria para que el material se transforme totalmente en fibra de carbono libre de nitrógeno, sí resulta importante precisar que, a nivel experimental, esta tercera fase del tratamiento requiere de infraestructura especializada cuyo acceso es más limitado para el trabajo a escala de laboratorio. Sin embargo, como se verá más adelante durante la sección dedicada al análisis de caracterización, el tratamiento térmico elegido, con un límite de temperatura máxima de 1100 °C, sí resultó suficiente para cumplir con el alcance y objetivo de esta investigación. Por lo tanto, se remarca que al material que se obtuvo experimentalmente después de la fase de carbonización, se le denominó fibra de carbono, teniendo en cuenta que su componente mayoritario es el carbono con hibridación  $sp^2$ .

Con relación a lo anterior, el proceso de transformación de fibras de PAN a fibras de carbono siguiendo nuestra metodología (*ver sección 6.4*), se caracteriza también por evidenciar cambios físicos en el material. En la Figura 9 se muestran los cambios de coloración de las fibras durante las dos fases del tratamiento térmico. Durante la etapa de oxidación, las fibras de PAN experimentaron una transición de un color blanco a una tonalidad cobriza. En la fase de carbonización, se observó una transformación adicional de las fibras, cambiando de un tono cobrizo a un negro intenso. Estos cambios visuales son un indicativo de las transformaciones químicas y estructurales que ocurren durante el tratamiento térmico. Cabe resaltar que este tipo de cambios resultó similar para toda la serie de fibras de PAN sintetizadas, por lo que se recurrirá al análisis morfológico y espectroscópico para estudiar con más detalle los cambios estructurales.



**Figura 9.** Cambios de coloración de las fibras de PAN al ser sometidas al tratamiento térmico compuesto de la fase de oxidación y carbonización, para transformarse en nanofibras de carbono. La película de color blanco en el interior del tubo de cuarzo del horno tubular corresponde a las fibras de PAN, mientras que la película de color negra corresponde a su versión transformada en fibra de carbono.

De forma similar a como fueron clasificados los materiales de PAN obtenidos por la técnica de electrohilado, sus correspondientes fibras de carbono fueron nombradas con una variación mínima en sus códigos de identificación, tal como aparecen registrados en la Tabla 4.

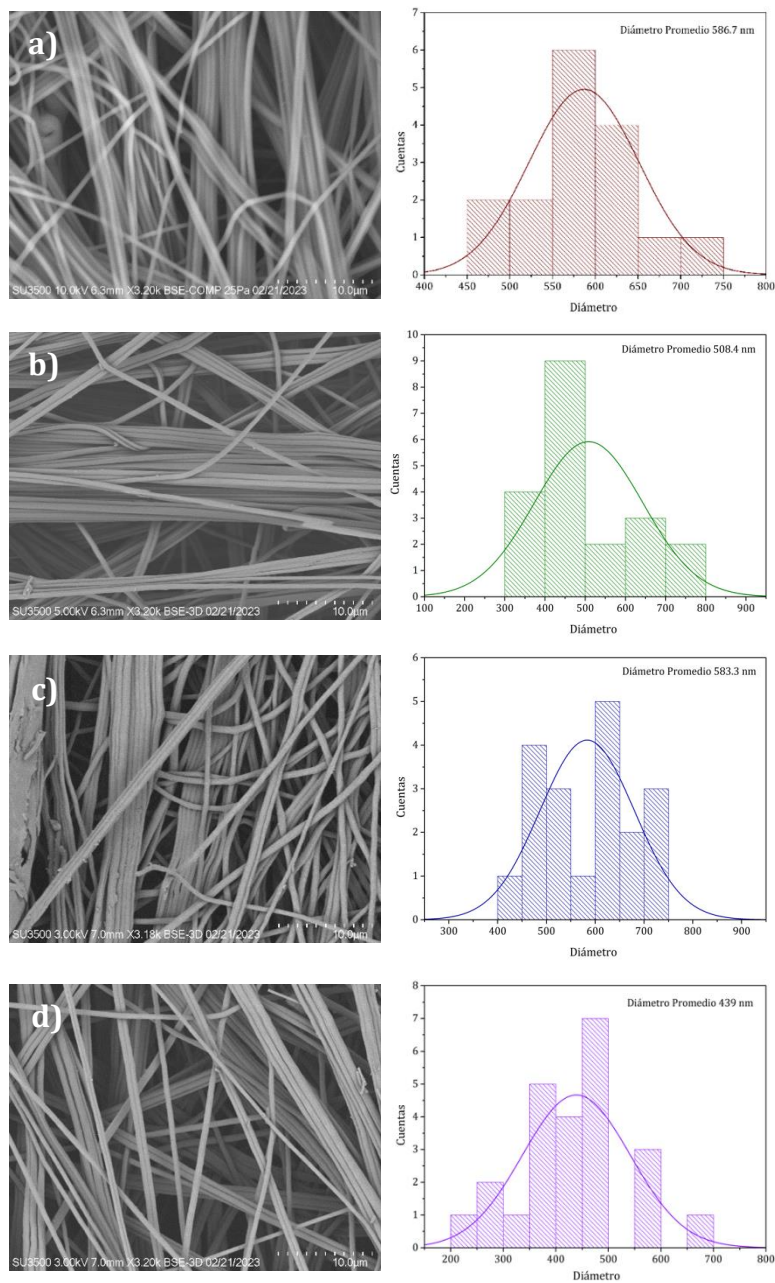
**Tabla 4.** Fibras de carbono obtenidas por el tratamiento térmico de las fibras de PAN electrohiladas. El código de las muestras está representado por C-X, donde “C” indica que el material corresponde a fibra de Carbono y “X” representa la temperatura a la que fue electrohilado el PAN.

Código de muestra de fibra de carbón	Código de muestra de fibra de PAN	Temperatura de electrohilado (°C)
C-90	E-90	90
C-95	E-95	95
C-100	E-100	100
C-105	E-105	105

### 7.3. Análisis comparativo entre fibras de PAN y fibras de carbono.

#### 7.3.1. Microscopía SEM

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) fue usada para analizar las características morfológicas de las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) producidas por electrohilado y las fibras de carbono resultantes después del tratamiento térmico. Esta técnica nos permitió identificar cambios significativos en estas características en función de la temperatura de electrohilado. La Figura 10 muestra las micrográficas SEM y los histogramas de los diámetros medidos de las fibras de PAN. En ellas se evidencia una variación en el diámetro promedio de las fibras como función de la temperatura de electrohilado. En resumen, la muestra E-105 (Fig. 10e), es decir, las fibras de PAN producidas a 105°C, presentaron un diámetro promedio de 439 nm, y resultaron más delgadas comparadas con los demás materiales producidos a temperaturas más bajas, a pesar de que E-105 presenta una distribución amplia, con la contribución de fibras con diámetros en el intervalo de 550-700 nm. En general, el cambio producido en el diámetro como función de la temperatura de electrohilado, está relacionado con el cambio de viscosidad de la solución durante el proceso de inyección. Se ha reportado que con el aumento de la temperatura se reduce la viscosidad de la disolución polimérica, facilitando la formación de fibras más delgadas (C. Wang et al., 2007).

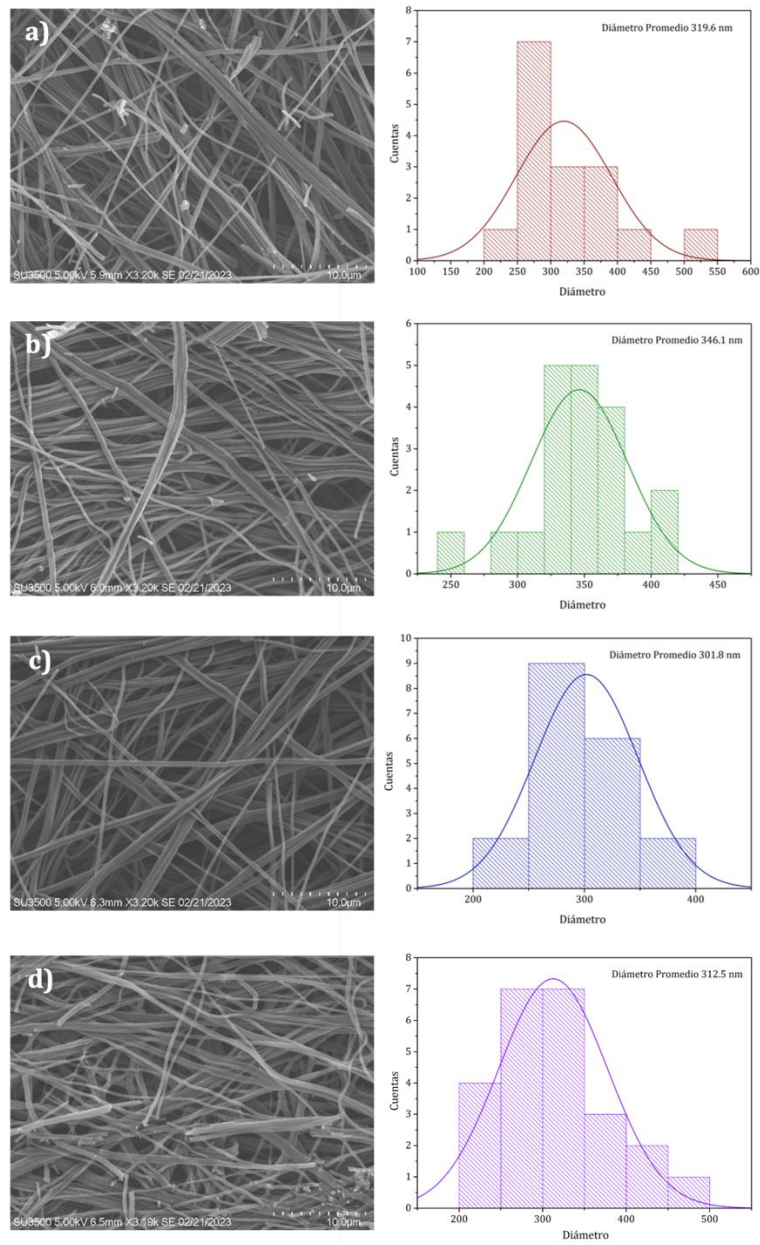


**Figura 10.** Micrográficas SEM y distribución de tamaños de diámetro de las fibras PAN, **a)** E-90, **b)** E-95, **c)** E-100, y **d)** E-105.

En adición, en las micrográficas de la Figura 10 también se observa una tendencia en la orientación de las fibras, ya que las muestras producidas a temperaturas más bajas (E-95; Fig. 10b) se presenta una orientación más estocástica en la distribución de algunas fibras, es decir, que la muestra se compone de algunas fibras orientadas hacia diferentes ejes del plano. En contraste, las fibras producidas a 105 °C (E-105; Fig. 10) muestran una orientación mayoritaria sobre un eje, lo que sugiere que a esta temperatura se

presentó una distribución más uniforme de las fibras en el colector. Este mejor ordenamiento, influenciado por la menor viscosidad (debido a la temperatura), se debe también a que la solidificación del polímero ocurre rápida y uniformemente cuando el disolvente se encuentra a una temperatura más alta. Bajo estas condiciones, el disolvente requiere de menor energía extra para lograr su evaporación. Efectos similares han sido observados en otros estudios en donde ha prevalecido la alineación de las fibras durante su depósito (Williams et al., 2018).

La Figura 11 muestra las micrografías SEM y los histogramas de distribución de diámetro de las fibras de carbono. Comparadas en las fibras de PAN (Fig. 10), presentan una disminución significativa en el diámetro de fibra, promovida por el tratamiento térmico. El diámetro medido se encuentra en el intervalo de 300 a 350 nm, 30-50 % menor que las fibras de PAN. Resultado típico de la transformación de PAN a fibras de carbono, debido a los procesos de descomposición, carbonización, y conformación de nuevos arreglos cristalinos en la estructura (Meinl et al., 2016). La muestra C-100 (Fig. 11c) tiene el menor diámetro promedio (301.8 nm) y, además, presenta una distribución más homogénea de las fibras. En contraste, la muestra C-90 (Fig. 11a) se compone de fibras fracturadas. En C-95, la prevalencia de cortes o fracturas se ve reducida. A pesar de que el nivel de fracturas desaparece en C-100, se hacen nuevamente presentes en C-105 (Fig. 11d). En ese sentido, se ha encontrado en otros reportes, que la formación de estas fracturas está directamente relacionada con la temperatura durante el proceso de electrohilado y su influencia en la volatilidad del solvente contenido en las fibras (Shokrani Havigh & Mahmoudi Chenari, 2022a). Por consiguiente, las características logradas en la muestra C-100 pueden considerarse como un indicativo de que cuando la temperatura de inyección en el electrohilado se ajusta a 100 °C, se puede alcanzar un mayor equilibrio entre la viscosidad y velocidad de solidificación del polímero, facilitando así la formación de fibras con un diámetro reducido y mayor homogeneidad entre ellas. En cambio, cuando el proceso de electrohilado se efectúa a temperaturas menores, como en C-90 y C-95, la velocidad de solidificación resulta insuficiente para eliminar completamente el disolvente absorbido en las fibras, ya que, bajo esas condiciones, la presión de vapor del disolvente es menor. Esto conduce a la retención de una mayor fracción del disolvente en el interior de las fibras, provocando la formación de estructuras con defectos y una morfología menos homogénea cuando el proceso térmico para lograr la conversión a fibras de carbono es iniciado. Es por ello que cuando se ajusta la temperatura de electrohilado a un valor superior, como a 105 °C, la solidificación de las fibras ocurre de manera tan rápida, que no permite la eliminación total del disolvente y, en consecuencia, una fracción del mismo es encapsulada en el interior de las fibras. Esta retención de disolvente hace que las fibras sean menos resistentes a los tratamientos térmicos necesarios para la conversión de fibras de PAN a fibras de carbono (Williams et al., 2018). En resumen, la temperatura de electrohilado influye en la volatilidad del disolvente y, por lo tanto, afecta la calidad y la resistencia de las fibras de carbono resultantes durante el proceso de tratamiento térmico.



**Figura 11.** Micrografías SEM y distribución de tamaños de diámetro de las fibras de Carbono, **a)** C-90, **b)** C-95, **c)** C-100, y **d)** C-105.

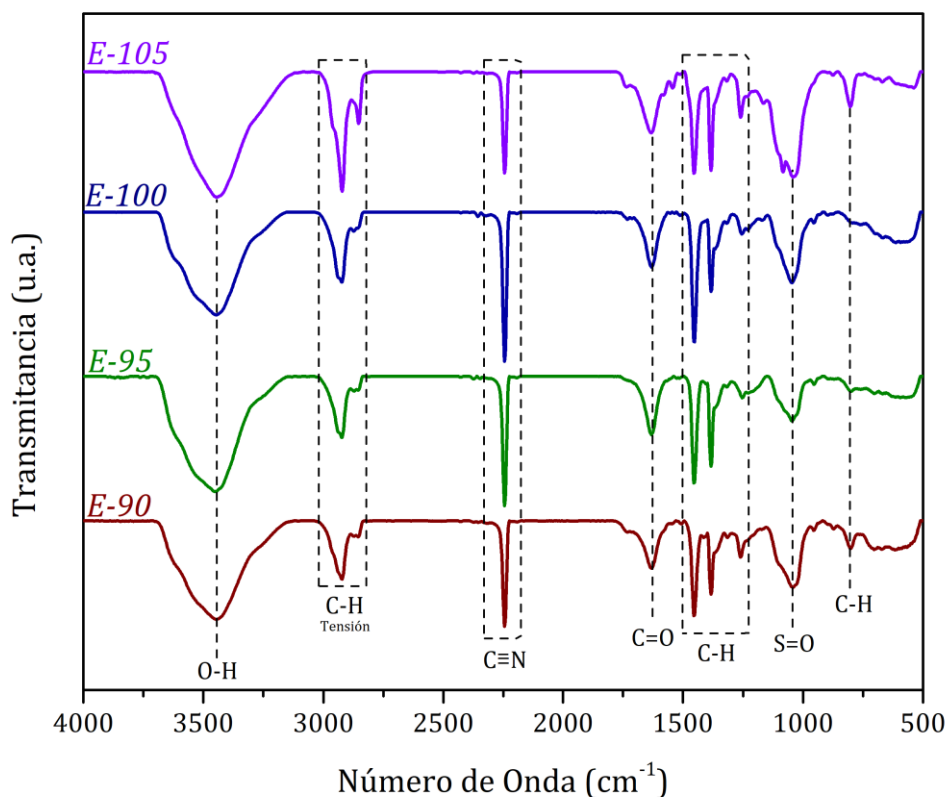
### 7.3.2. Análisis FTIR de las fibras

La caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) reveló información crucial sobre los cambios estructurales en las fibras de PAN tras su tratamiento térmico. Los análisis FTIR, fundamentales para nuestro estudio, nos permitieron discernir cómo las modificaciones térmicas afectan la estructura molecular de las fibras, crucial para entender su evolución hacia nanofibras de carbono.

En los espectros FTIR de las fibras de PAN mostrados en la Figura 12, observamos picos característicos que reflejan la composición química de las fibras. Por ejemplo, el pico a  $3445\text{ cm}^{-1}$ , asociado a las vibraciones de estiramiento O-H, sugiere la presencia de agua quimisorbida y grupos hidroxilo. Este fenómeno es indicativo de la interacción de las fibras con la humedad ambiental, un aspecto relevante para la estabilidad y durabilidad de las nanofibras. La presencia de picos entre  $2922$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$ , atribuidos a las vibraciones de los grupos CH alifáticos, resalta la estructura alifática del PAN, que se conserva en gran medida tras el tratamiento térmico. La observación de un pico a  $1044\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace S=O, apunta a la retención del solvente DMSO en las fibras. La intensidad de esta señal es menor en E-95 y E-100, lo que enfatiza el impacto que tienen las condiciones de procesamiento sobre la posibilidad de retener más residuos de disolvente en las fibras. Notablemente, el aumento en la intensidad de estos picos con la elevación de la temperatura de electrohilado señala no solo cambios en la viscosidad y volatilidad del solvente, sino también una solidificación más eficiente de las fibras. En los escenarios en los que la velocidad de solidificación es muy alta, el disolvente no es capaz de evaporarse completamente antes de que las fibras lleguen a la superficie del colector. Como resultado, una fracción del solvente queda atrapada dentro de las fibras en forma de burbujas o pequeñas porciones disueltas en la matriz polimérica (Williams et al., 2018). Es por esta razón en la que la muestra electrohilada a  $105\text{ °C}$  presenta un incremento de la señal S=O. Este comportamiento subraya cómo las condiciones de procesamiento influyen directamente en la morfología y composición química final de las fibras.

La presencia del pico a  $2245\text{ cm}^{-1}$  en los espectros FTIR de las fibras de PAN, atribuido al grupo nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), es particularmente reveladora. Este grupo, característico del PAN, juega un papel crucial en la transformación de las fibras de PAN en nanofibras de carbono, ya que su conversión a estructuras grafiticas es fundamental para las propiedades mecánicas y térmicas de las nanofibras de carbono. La observación de cambios en este pico podría indicar el inicio de la ciclación y formación de estructuras grafiticas, un aspecto clave en la conversión del PAN a nanofibras de carbono.

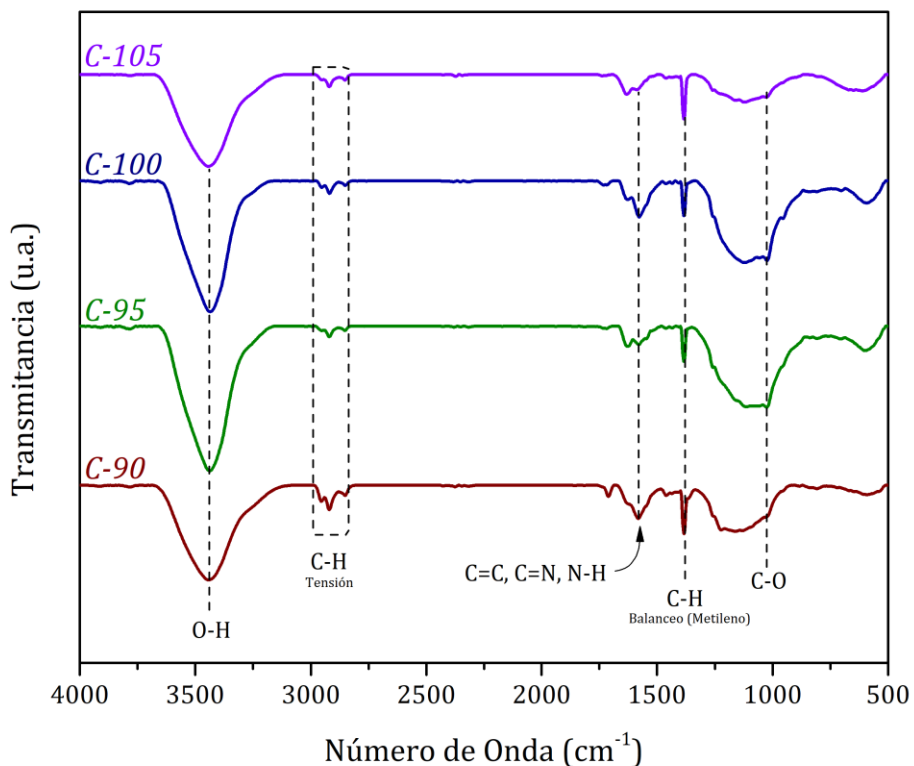
Finalmente, la señal observada a  $1630\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración de estiramiento C=O, tal como lo reportaron Shokrani y Mahmoudi para fibras de PAN (Shokrani Havigh & Mahmoudi Chenari, 2022a). Este grupo funcional podría provenir de los grupos terminales de las cadenas del polímero.



**Figura 12.** Espectros FTIR de Nanofibras electrohiladas de PAN (E-90, E-95, E-100, E-105).

Después del tratamiento térmico para convertir las fibras de PAN en fibras de carbono, podemos evaluar los cambios estructurales y químicos utilizando los espectros FTIR presentados en la Figura 13. Inicialmente, se puede apreciar la banda ancha a  $3445\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a la presencia de agua quimisorbida y grupos hidroxilo. En este caso, se observa para todas las muestras una disminución en la relación de intensidades de esta banda con los picos de  $2922\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a las vibraciones de los grupos CH del metileno. Esta variación en la intensidad de estos últimos confirma la carbonización del PAN e indica la conversión del hidrocarburo en una estructura grafitica (Shokrani Havigh & Mahmoudi Chenari, 2022a). Es importante destacar que, al aumentar la temperatura de electrohilado, la intensidad de estos picos disminuye, lo que destaca una mayor presencia de la estructura grafitica en la muestra C-105. El pico a  $1547\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a una mezcla de los grupos C=C, C=N y N-H, donde la aparición del grupo C=C se debe principalmente a la reacción de deshidrogenación. El cambio estructural más relevante es la conversión del C≡N en C=N, resultado de reacciones de ciclación y enlace cruzado (Shokrani Havigh & Mahmoudi Chenari, 2022a). Por otro lado, la banda de tensión a  $1025\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-O,

característico de anhídridos de cadena abierta (Zuluaga Corrales et al., 2000), los cuales se producen en el proceso de oxidación térmica.



**Figura 13.** Espectros FTIR de Nanofibras de Carbono (90C6, 95C1, 100C2, 105C2).

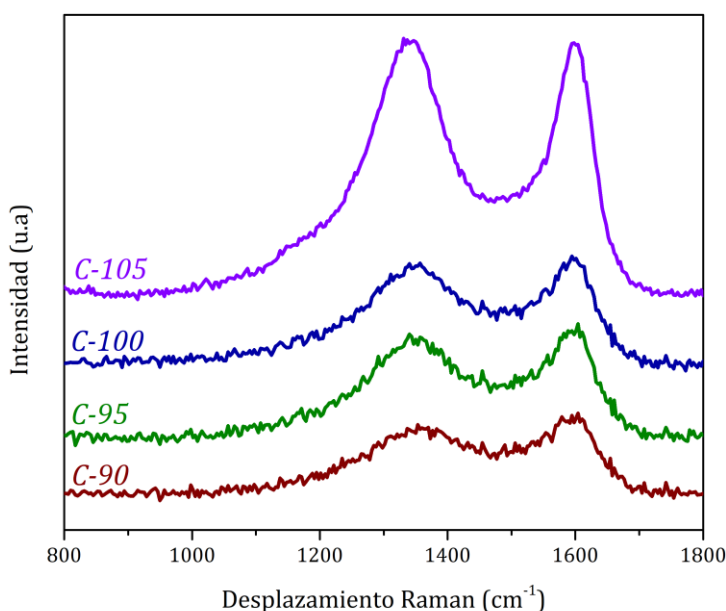
Finalmente, podemos observar que, a diferencia de las fibras de PAN, las fibras de carbono no presentan la banda correspondiente al enlace S=O, lo que nos permite inferir que el remanente del disolvente presente en las fibras fue completamente eliminado tras el tratamiento térmico, sin alguna consecuencia aparente en la composición química de las fibras de carbono. Sin embargo, se analizará en secciones posteriores los resultados de la espectroscopía Raman y XPS, para llegar a conclusiones más definitivas.

A través de la comparación de las Figuras 12 y 13, observamos que la transformación de fibras de PAN a fibras de carbono está bien caracterizada por los cambios observados en los espectros FTIR. La disminución de la intensidad de la banda a 3445 cm<sup>-1</sup> en las fibras de carbono, es un indicativo de la pérdida de hidroxilo, lo cual es coherente con la eliminación de agua y otros compuestos volátiles durante la carbonización. La reducción en los picos asociados a los grupos CH sugiere una disminución de estos grupos alifáticos y la formación de una estructura más aromática y gráfica, especialmente para los materiales electrohilados a temperaturas más altas.

### 7.3.3. Análisis Raman de las fibras

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva y altamente sensible que permite estudiar los modos vibracionales de las moléculas presentes en las muestras. En el contexto de fibras de carbono, esta técnica es especialmente relevante debido a su capacidad para proporcionar información valiosa sobre la estructura cristalina y la presencia de defectos en el material.

En la Figura 14, podemos observar una comparativa de las señales Raman obtenidas de cada una de las muestras de fibras de carbono. Al comparar los espectros de las diferentes muestras, podemos observar que a medida que la temperatura de electrohilado aumenta, las intensidades de las señales también incrementan. Este aumento en la intensidad de la señal Raman está estrechamente relacionado con el incremento en la concentración de carbono en la muestra (Pelletier, 2003).

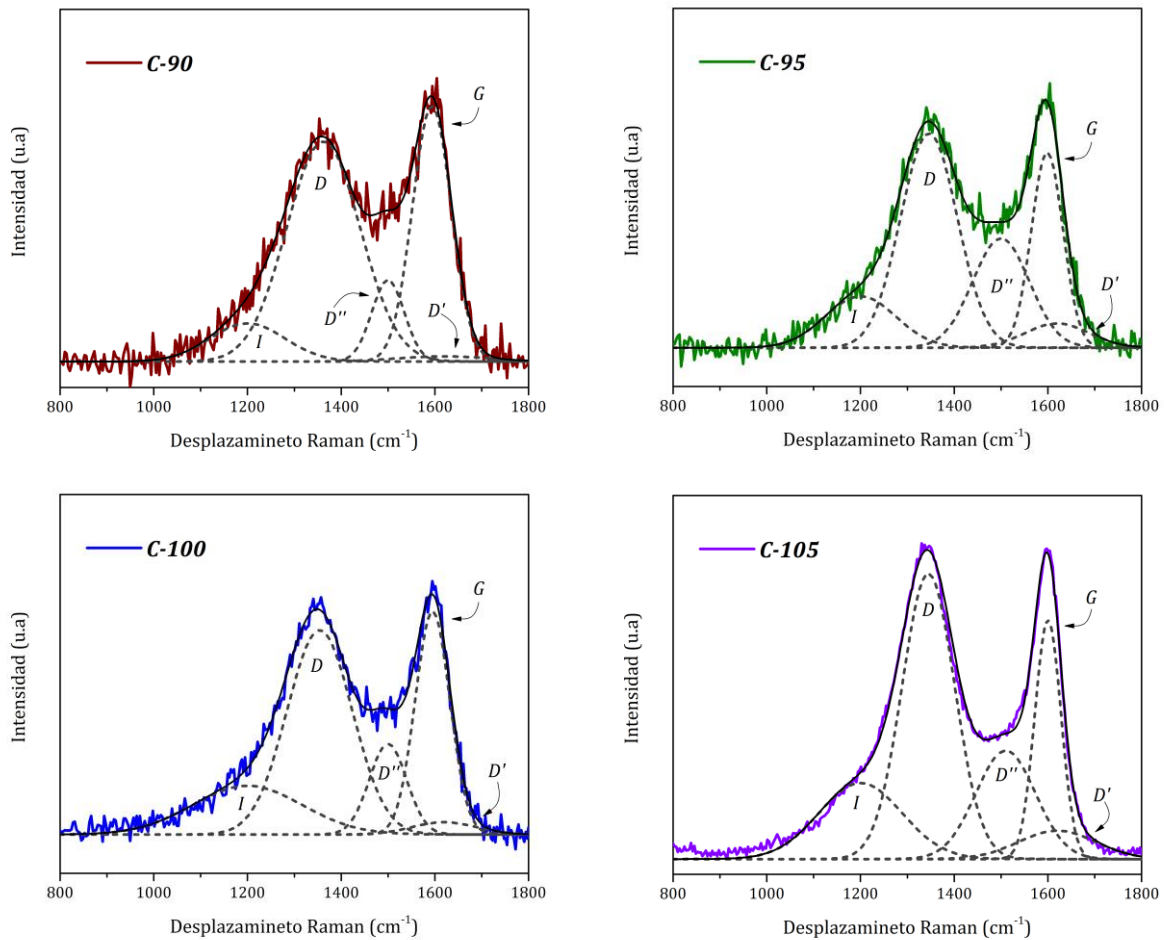


**Figura 14.** Espectros Raman de Nanofibras de Carbono (C-90, C-95, C-100, C-105).

Esta relación entre la intensidad Raman y la concentración de carbono puede explicarse mediante la ecuación de dispersión Raman (Ecuación 1; ver sección 6.5.4), la cual indica que la intensidad Raman es directamente proporcional a la densidad de número de moléculas del material. A medida que la concentración de carbono aumenta en la muestra, también lo hace la densidad de número de moléculas, lo que a su vez resulta en un aumento en la intensidad Raman observada. Esto se debe a que, durante el proceso de formación de las fibras en electrohilado, al aumentar la temperatura de la solución y aumentar la volatilidad del solvente, se consigue obtener fibras más finas y con un ordenamiento general más denso, lo que se traduce en un aumento en la

densidad de las fibras por unidad de área (C. Wang et al., 2007). En esencia, un mayor número de moléculas contribuyen a una mayor dispersión Raman, lo que se traduce en un aumento en la intensidad de la señal (Pelletier, 2003).

En la Figura 15, se presentan los espectros Raman para nanofibras de carbono de manera individual con sus respectivas deconvoluciones, utilizando 5 bandas conocidas como I, D, D'', G y D'. El ancho y la intensidad de estas bandas proporciona información sobre las características estructurales presentes en cada muestra.



**Figura 15.** Deconvolución de Espectros Raman de Nanofibras de Carbono.

Las bandas en el espectro Raman proporcionan información detallada sobre la estructura y composición de las nanofibras de carbono (Langner et al., 2016). La banda G, que se encuentra alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , refleja la estructura ideal del grafeno, con átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal y se asocia principalmente con la hibridación  $sp^2$  de los enlaces carbono-carbono en una disposición planar hexagonal.

Por otro lado, la banda D, situada alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , es indicativa de la presencia de defectos en la red cristalina de carbono, especialmente en los bordes del grafeno, debido a la hibridación  $sp^3$  de los enlaces carbono-carbono y la existencia de defectos estructurales, como desorden y discontinuidades en la red hexagonal del grafeno (Y. Wang et al., 1990). No obstante, es importante destacar que la banda D no se limita exclusivamente a los enlaces  $sp^3$  del enlace carbono-carbono, sino que también puede hacer referencia a los enlaces  $sp^3$  de cualquier otro compuesto presente en la muestra. En otras palabras, su detección en el espectro no solo sugiere la presencia de defectos en los enlaces carbono-carbono, sino que también podría indicar la existencia de enlaces  $sp^3$  en otros compuestos dentro de la muestra. La banda D' a  $1620\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con grupos funcionales en la superficie, como hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOH), que pueden introducir enlaces carbono-oxígeno (C-O) en la superficie de las nanofibras de carbono, perturbando la estructura tetraédrica de los enlaces carbono-carbono cercanos. La banda D'', cercana a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , se genera por grupos funcionales que contienen oxígeno (O), como grupos carboxilo (-COOH) o ésteres (-COOR), y su presencia introduce enlaces carbono-oxígeno (C-O) en la estructura, perturbando la disposición planar de la red cristalina y dando lugar a la hibridación  $sp^2$  de los enlaces carbono-carbono. Finalmente, la banda I, ubicada en torno a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , refleja la presencia de impurezas químicas y grupos funcionales diversos en las nanofibras de carbono, como hidroxilos (-OH), carboxilos (-COOH), aminos (-NH<sub>2</sub>), entre otros. La detección de grupos funcionales en la banda I se basa en sus enlaces específicos, como los enlaces carbono-oxígeno (C-O), carbono-nitrógeno (C-N), y otros, que interrumpen la estructura tetraédrica de la red cristalina (Sadezky et al., 2005).

El análisis detallado de la hibridación de enlaces a través de las bandas Raman ofrece una visión más detallada de la estructura química y la composición de las nanofibras de carbono, un aspecto crucial para comprender su comportamiento y sus posibles aplicaciones. Cada banda Raman proporciona datos esenciales sobre la naturaleza y la calidad de los enlaces carbono-carbono presentes en el material, lo que desempeña un papel fundamental en la optimización de sus propiedades para diversas aplicaciones (Z. Li et al., 2023).

La Tabla 5 proporciona un resumen detallado de los resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman. Su importancia radica en que recopila datos fundamentales sobre las bandas D y G en cada una de las muestras sujetas a análisis. Los datos incluidos en la tabla abarcan las intensidades de estas bandas, su posición en el espectro, la relación  $I_D/I_G$  y la tensión residual de cada una de las muestras.

La relación  $I_D/I_G$ , que compara la intensidad de las bandas D y G en el espectro Raman, desempeña un papel crucial en la evaluación de la calidad estructural de las nanofibras de carbono. Un valor elevado de  $I_D/I_G$  indica una mayor presencia de defectos y desorden en el material, lo que afecta negativamente sus propiedades y limita su utilidad en aplicaciones específicas. Por otro lado, un valor bajo de  $I_D/I_G$  indica una estructura más cristalina y, por consiguiente, una mayor calidad del material, lo que es

altamente deseable en términos de rendimiento y durabilidad. Por otro lado, la tensión residual, proporciona información valiosa sobre las fuerzas internas en el material. Una tensión residual elevada puede ser un indicativo de la existencia de defectos significativos o tensiones internas que pueden influir en la estabilidad y las propiedades mecánicas del material (Zhang et al., 2019).

**Tabla 5.** Intensidad y posición de bandas D y G de nanofibras de carbono.

Muestra	Banda D		Banda G		$I_D/I_G$	Tensión Residual (GPa)
	Int. (u.a.)	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Int. (u.a.)	Posición (cm <sup>-1</sup> )		
<b>C-90</b>	169	1362	196	1594	0.86	17.09
<b>C-95</b>	249	1346	230	1599	1.09	8.076
<b>C-100</b>	237	1354	259	1595	0.92	12.55
<b>C-105</b>	640	1345	535	1600	1.20	7.371

En el caso de la muestra C-90, se observa una relación  $I_D/I_G$  de 0.86, lo que sugiere una estructura más ordenada entre las diferentes muestras de nanofibras de carbono. Este resultado se puede atribuir a la presencia del solvente durante el proceso de electrohilado, que permitió la organización ordenada de las cadenas de PAN debido a la estabilidad proporcionada por el solvente (D'Amato et al., 2018). Como resultado, se formó una estructura cristalina, y la formación de defectos se previno en gran medida. No obstante, durante los tratamientos térmicos posteriores, la presencia del solvente atrapado contribuyó a una alta tensión residual, ya que los gases generados durante la carbonización, incluyendo los provenientes de la evaporación del solvente, crearon presión interna dentro de las fibras.

En contraste, en la muestra C-95, la relación  $I_D/I_G$  muestra un ligero aumento, a 1.09, indicando una mayor presencia de defectos y desorden en la estructura de las nanofibras de carbono. Aunque la volatilidad del solvente es mayor en comparación con temperaturas más bajas, todavía se retuvo algo de solvente en el interior de las fibras durante el proceso de electrohilado, lo que contribuyó a una menor tensión residual en comparación con la muestra C-90. Durante los tratamientos térmicos, la presencia del solvente atrapado influyó en la tensión residual de manera similar a la muestra C-90.

En la muestra C-100, se destaca una relación  $I_D/I_G$  de 0.92, la cual es notablemente similar a la de la muestra C-90. Este valor sugiere una estructura más ordenada que la muestra C-95. La clave para esta estructura se encuentra en la velocidad de solidificación, que fue muy equilibrada. Esta velocidad permitió mantener un alto grado de ordenamiento después del proceso de electrohilado, y preservarlo durante los tratamientos térmicos posteriores. Esto demuestra la calidad de las propiedades estructurales de la muestra C-100. Sin embargo, es importante señalar que, al igual que en la muestra C-90, aún se registra una tensión residual relativamente alta. Esta tensión residual, aunque menor en comparación con la muestra C-90, es un indicio de la

presencia de tensiones internas que, aunque no afectan de manera significativa la calidad estructural, siguen siendo una consideración importante en el análisis de las propiedades mecánicas de la muestra (Zhang et al., 2019).

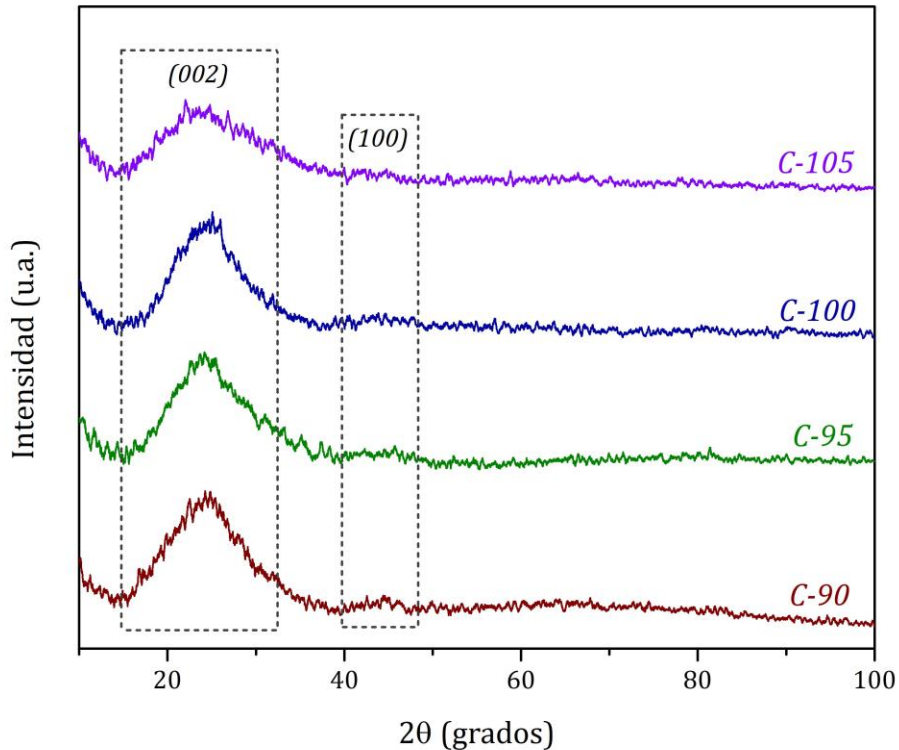
Finalmente, en la muestra C-105, se observa la relación  $I_D/I_G$  más alta de todas las muestras, de 1.20, lo que indica una mayor cantidad de defectos y desorden en la estructura de las nanofibras de carbono. La temperatura más alta resultó en una velocidad muy alta de evaporación del solvente, lo que dificultó la formación de una estructura cristalina (Williams et al., 2018). La alta energía térmica también contribuyó al desorden y la formación de defectos. Sin embargo, es importante destacar un aspecto notable: a pesar de la alta relación  $I_D/I_G$  y del mayor desorden estructural, esta muestra exhibió la tensión residual más baja de todas las muestras. Este resultado sugiere una eliminación más efectiva del solvente durante el proceso de electrohilado a esta temperatura particular. Esta baja tensión residual es un indicio prometedor de posibles buenas propiedades mecánicas en esta muestra, a pesar de la presencia de defectos estructurales.

Estos resultados destacan una interacción compleja entre la temperatura de procesamiento, la presencia del disolvente y la tensión residual en las nanofibras de carbono. La temperatura influye en la organización de las cadenas de PAN, la volatilidad del disolvente y la formación de defectos, y estos factores a su vez impactan en la calidad estructural y la tensión residual de las nanofibras. Comprender esta interacción es esencial para optimizar las condiciones de procesamiento y diseñar nanofibras de carbono con propiedades específicas para diversas aplicaciones.

#### **7.3.4. Análisis XRD**

El análisis de difracción de rayos X (XRD) desempeña un papel fundamental en la caracterización de materiales cristalinos, permitiendo una exploración detallada de la disposición espacial de los átomos en una red cristalina. En el contexto de las fibras de carbono, esta técnica puede proporcionar información valiosa sobre la estructura cristalina de estos materiales y cómo esta evoluciona en respuesta a diferentes condiciones de procesamiento.

En nuestros patrones de difracción de rayos X (XRD) de las fibras de carbono en la Figura 16, observamos un pico distintivo a  $2\theta = 24^\circ$ , el cual corresponde al plano cristalográfico (002) de los cristallitos de grafito. Este pico (002) es una característica clave que revela la organización de los átomos de carbono en capas paralelas dentro de la estructura de las fibras. Su presencia indica que, en promedio, los átomos de carbono en las fibras de carbono están dispuestos de manera ordenada, siguiendo una estructura similar a la del grafito (Shokrani Havigh & Mahmoudi Chenari, 2022b).



**Figura 16.** Difractogramas de las nanofibras de Carbono.

De manera similar, observamos otro pico, este menos pronunciado a  $2\theta = 43^\circ$ , correspondiente al plano cristalográfico (100) de los cristalitas de grafito. Su presencia refleja una orientación preferencial de algunas capas de carbono en la dirección axial de la fibra. Este hallazgo sugiere que, a pesar del desorden general en la estructura turbostática de las fibras de carbono, algunas capas tienen una alineación relativa en esta dirección particular, lo que se traduce en la aparición del pico (100). Este fenómeno señala la coherencia en la orientación de las capas de carbono en medio del contexto turbostático más amplio (Shokrani Havigh & Mahmoudi Chenari, 2022b).

La intensidad y el ancho de los picos en un patrón de difracción XRD contienen información valiosa sobre la estructura cristalina de las muestras. En el caso de las fibras de carbono, el análisis de estos picos nos permite determinar el espacio interplanar ( $d$ ), el tamaño de los cristalitas ( $L_c$ ) y el tamaño del plano cristalino ( $L_a$ ), lo cual es esencial para comprender cómo las condiciones de procesamiento impactan en la estructura del material.

Para obtener información cuantitativa sobre los parámetros estructurales, utilizaremos dos ecuaciones, la de Bragg y la de Scherrer. La ecuación de Bragg nos permite calcular el espacio interplanar:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

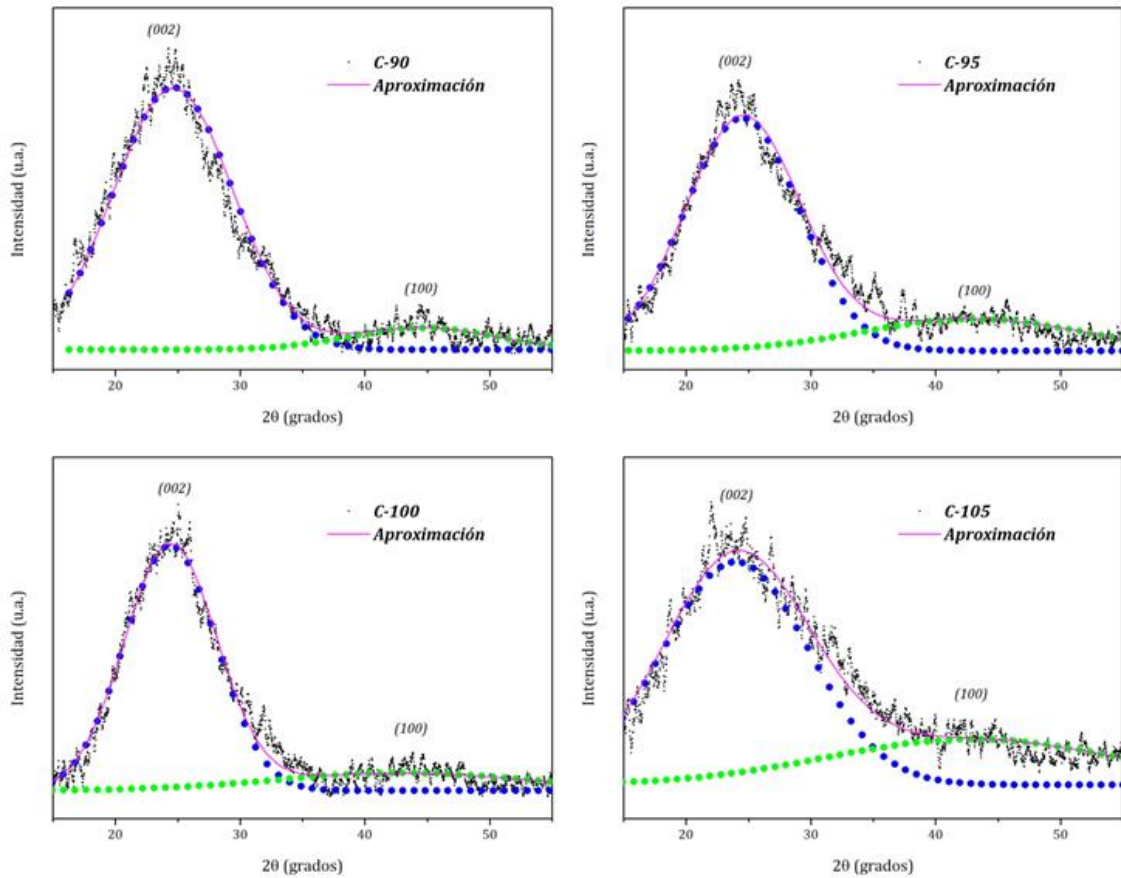
El tamaño del cristalito y el tamaño del plano cristalino fueron estimados por la ecuación de Scherrer, a partir de las posiciones del máximo y el ancho a altura media de los picos (002) y (100):

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}}; \quad L_a = \frac{k\lambda}{\beta_{100} \cos \theta_{100}}$$

Donde  $k$  es la constante de forma (0.91 para  $L_c$  y 1.84 para  $L_a$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo X utilizado (1.5406 Å para la línea de  $K\alpha$  del cobre),  $\beta$  es el ancho a altura media del pico en radianes (calculado a partir del ancho en grados) y  $\theta$  es el ángulo de difracción correspondiente al pico (Ryu et al., 2002). De este modo, y con el fin de obtener parámetros precisos de los picos, se realizó un proceso de ajuste de curvas para cada uno de los difractogramas, en la Figura 17. Los valores calculados de  $d_{002}$ ,  $L_c$ , y  $L_a$  se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Valores calculados mediante la ecuación de Bragg y de Scherrer para nanofibras de carbono.

Muestra	$2\theta_{002}$ (°)	$2\theta_{100}$ (°)	$\beta_{002}$ (radianes)	$\beta_{100}$ (radianes)	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)
C-90	24.654	44.636	0.196	0.238	0.167	0.807	1.503
C-95	24.522	43.000	0.189	0.355	0.134	0.907	1.438
C-100	24.422	43.104	0.151	0.416	0.118	1.223	1.068
C-105	24.000	43.000	0.240	0.478	0.085	1.378	1.069



**Figura 17.** Deconvolución de picos de difracción de nanofibras de Carbono.

A medida que aumenta la temperatura durante el proceso de electrohilado, podemos observar que se producen cambios notables en la estructura de las nanofibras de carbono. En primer lugar, observamos una marcada reducción en el espacio interplanar, acompañado de un aumento en el tamaño promedio de los cristales. Este fenómeno se debe al efecto del aumento de la temperatura durante el electrohilado, la cual facilita la evaporación más rápida del disolvente. Como consecuencia, las cadenas de PAN se compactan de manera más efectiva durante los tratamientos térmicos posteriores, lo que resulta en una mejor alineación de los planos cristalinos (Williams et al., 2018).

Por otro lado, notamos que a medida que la temperatura aumenta, la longitud de los planos cristalinos disminuye. Esta tendencia se puede explicar de manera similar a los casos anteriores, ya que en las muestras electrohiladas a temperaturas más bajas, la presencia abundante del solvente proporciona una mayor estabilidad a las cadenas de

polímero, lo que resulta en planos más largos. Sin embargo, este proceso también conlleva una menor compactación entre los planos cristalinos, como se mencionó anteriormente (D'Amato et al., 2018).

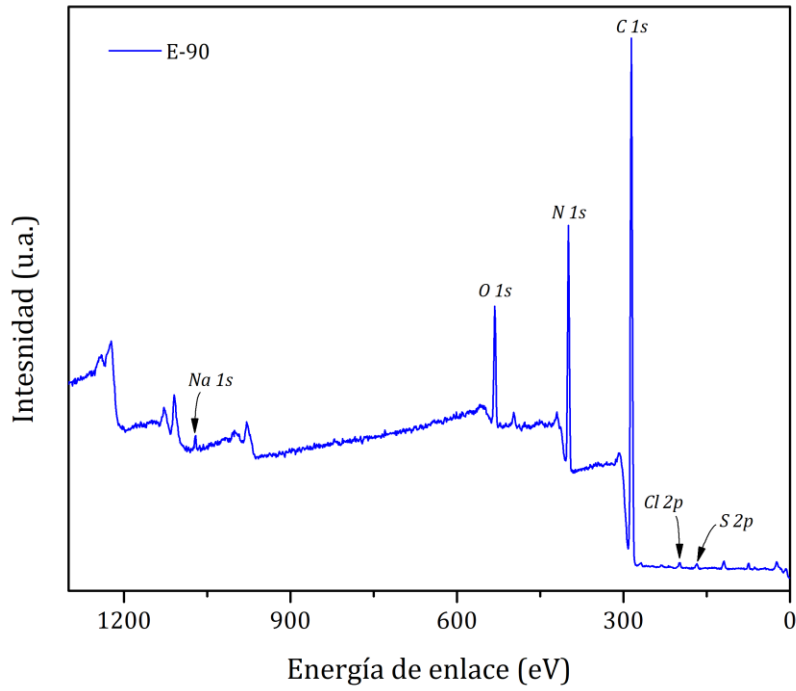
En resumen, el análisis de difracción de rayos X (XRD) revela que la temperatura afecta la estructura de las fibras de carbono, reduciendo el espacio interplanar y aumentando el tamaño de los cristalitos. Esto se debe a la evaporación más rápida del disolvente a temperaturas más altas, mientras que, a temperaturas más bajas, las cadenas de polímero son más estables, lo que resulta en una longitud de planos cristalinos mayor. Estos cambios son esenciales para comprender el impacto de la temperatura en estas fibras.

### 7.3.5. Análisis XPS

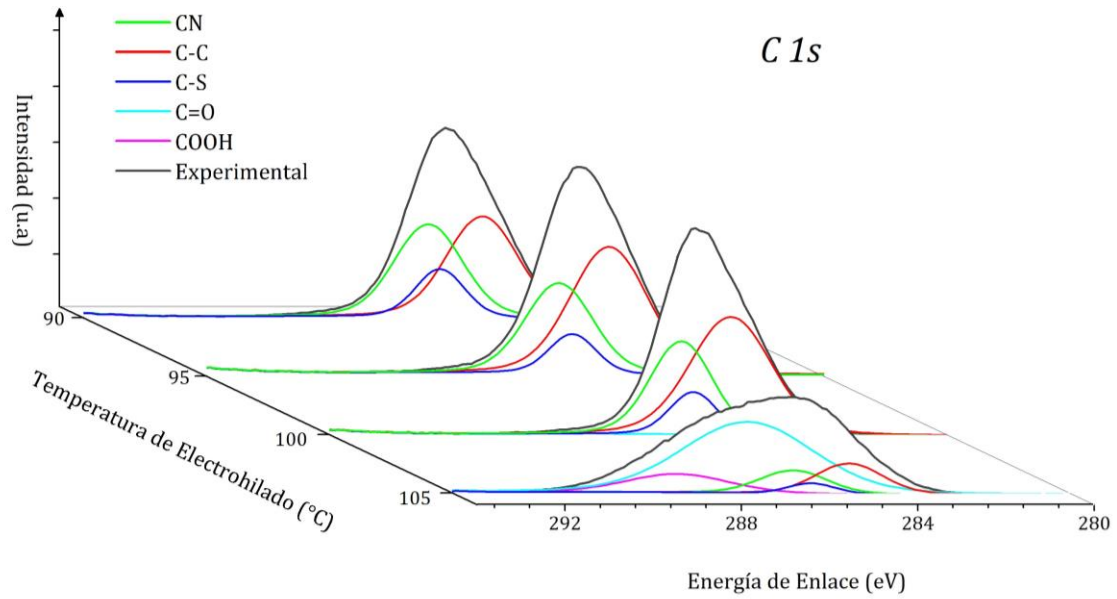
La Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es una herramienta esencial en la caracterización de materiales, ya que nos permite profundizar en la composición química y en las propiedades superficiales de las muestras. En el contexto de las nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) que se utilizan como precursoras en la producción de nanofibras de carbono, la técnica XPS desempeña un papel fundamental, ya que permite una exploración detallada de cómo la temperatura afecta la química superficial de las fibras de PAN y cómo esta evolución está relacionada con las características finales de las nanofibras de carbono resultantes.

En el espectros XPS de las muestras de PAN (Figura 18), se identifican las bandas características correspondientes a diversos elementos presentes en la composición química de las nanofibras. En particular, observamos picos en las siguientes energías de enlace: los picos de *Na 1s* a aproximadamente 1072 eV, y *Cl 2p* a aproximadamente 198 eV, que se atribuyen a la presencia de cloruro de sodio (NaCl), adicionado previamente a la disolución polimérica para lograr aumentar la conductividad eléctrica; los picos de *O 1s* a alrededor de 532 eV y el *S 2p* a cerca de 168 eV, que se relacionan con la cantidad remanente del disolvente DMSO presente en las fibras; y los picos de *N 1s* a cerca de 399 eV y el de *C 1s* en torno a 285 eV, los cuales son propios de la estructura química del PAN (Cui et al., 2023; Mahato et al., 2020; Savintsev et al., 2016).

Los espectros de XPS de alta resolución (Figura 19), en la región *C 1s*, muestran distintas especies de carbono que se encuentran presentes en las muestras de PAN. La deconvolución de la región *C 1s* nos muestra cinco diferentes picos, que representan: el enlace Carbono - Carbono (pico C-C, 284.6 eV), carbono presente en los grupos C=N (pico CN, 286.1–286.3 eV), carbono presente en los grupos C-S (pico C-S, 286.0–285.8), grupos carbonilo (pico C=O, 287.3–287.6 eV) y grupos carboxilo (pico COOH, 288.4–288.9 eV) (Mahato et al., 2020; Yue et al., 1999).



**Figura 18.** Espectro XPS de baja resolución de la muestra E-90.



**Figura 19.** Espectros XPS C 1s de alta resolución de nanofibras de PAN a diferentes temperaturas de electrohilado.

Evidentemente, la disminución del pico C-S por acción del aumento de la temperatura sugiere una mayor eficiencia en la evaporación del disolvente. En particular, en las muestras E-100 y E-105, se evidencia también la aparición de los picos C=O y COOH, indicando una clara oxidación durante el electrohilado a temperaturas superiores a 100 °C. Estos fenómenos reflejan una mayor eficiencia en la eliminación del disolvente, y cambios químicos sustanciales en las nanofibras (Mahato et al., 2020; Yue et al., 1999).

La presencia del pico C=O en ambas muestras sugiere una modificación química evidente durante el proceso de electrohilado a temperaturas superiores a 100 °C. Sin embargo, se destaca una manifestación más marcada en la muestra E-105 debido a la aparición de grupos -COOH. Este hallazgo subraya la sensibilidad del proceso a variaciones de temperatura, lo que da lugar a una variabilidad en la composición química de las nanofibras de PAN (Yue et al., 1999).

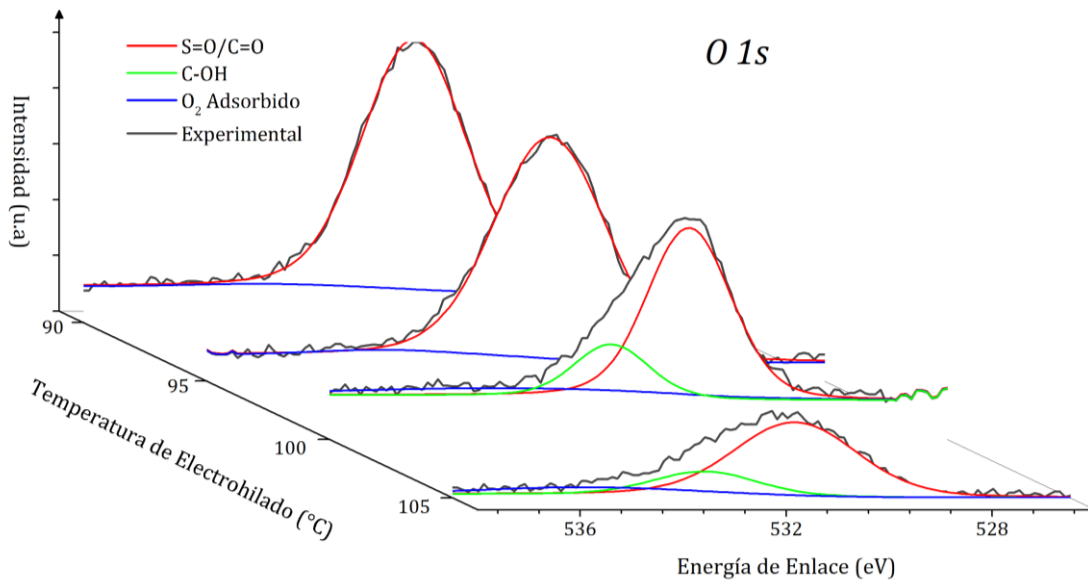
A medida que aumenta la temperatura, especialmente alcanzando los 105 °C, se observa una disminución discernible en la intensidad de la banda. Este fenómeno se atribuye a un cambio significativo en la estructura molecular de las nanofibras de PAN, específicamente relacionado con la mayor asociación de los enlaces nitrilo de la cadena del polímero a temperaturas más elevadas. En un nivel molecular, el aumento de la temperatura incita una mayor repulsión electrostática entre los grupos nitrilo a lo largo de la cadena del polímero. Este incremento en la repulsión electrostática conduce a una reorganización estructural, pasando de una conformación inicialmente planar-zigzag a una más torsionada y helicoidal (Eom et al., 2017).

Esta reorganización molecular también afecta la intensidad de las señales de los grupos funcionales relacionados con la oxidación. Debido a la conformación más cerrada de la cadena de polímero, los grupos nitrilo experimentan una mayor asociación, disminuyendo la accesibilidad de los grupos superficiales durante el análisis de XPS. En consecuencia, los grupos vinculados con la oxidación, como los presentes en los picos C=O y COOH, exhiben una señal más intensa en los espectros de XPS de la muestra E-105. Estos grupos, al estar más presentes en la superficie de la muestra, se vuelven más accesibles para la técnica de análisis, contrastando con la disminución en la intensidad de la señal asociada a la mayor asociación de los enlaces nitrilo (Eom et al., 2017).

De la misma forma, los espectros de XPS de alta resolución para las fibras de PAN (Figura 20), en la región *O 1s*, muestran distintas especies de oxígeno que se encuentran presentes en las muestras de PAN. La deconvolución de la región *O 1s* revela la presencia de tres picos principales: el pico de S=O/C=O, con energías de enlace en el rango de 531.6 a 531.2 eV, el pico de C-OH, con energías de enlace en el rango de 533.4 a 532.2 eV, y el pico de O<sub>2</sub> adsorbido, con energías de enlace en el rango de 535.4 a 534.6 eV (Eom et al., 2017).

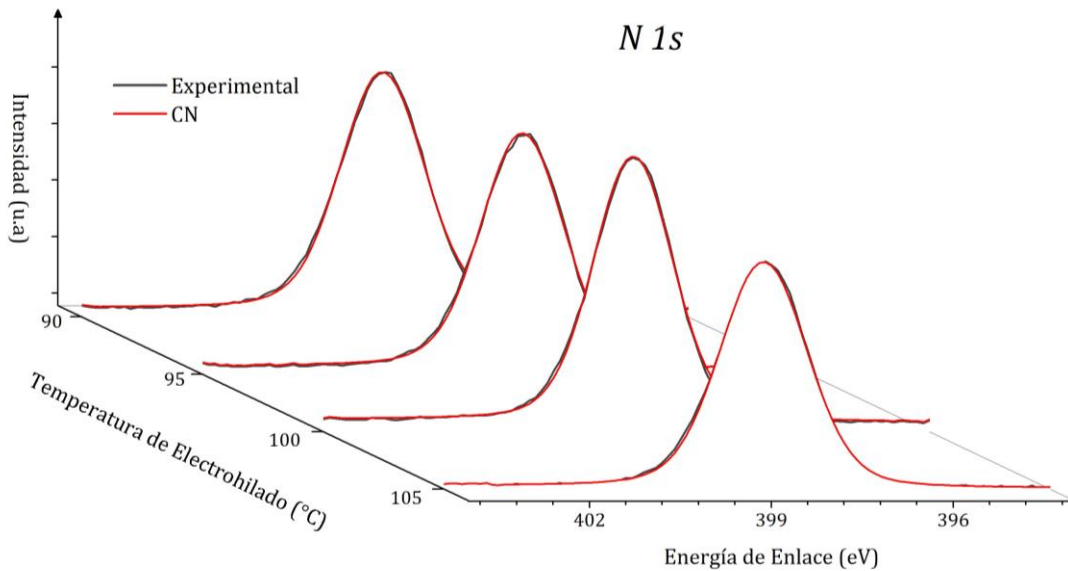
Podemos observar que en todas las muestras contamos con la banda S=O/C=O, esta banda está compuesta por las contribuciones del enlace S=O del disolvente y el enlace C=O característico de la oxidación del polímero. Es importante destacar que, como se

mencionó anteriormente, la intensidad de la señal del enlace S=O disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que la del enlace C=O aumenta, solo que esta última, a un ritmo menor. De la misma forma, también podemos observar una disminución en la intensidad, atribuido a la formación de una estructura más compacta (Eom et al., 2017; Mahato et al., 2020).



**Figura 20.** Espectros XPS O 1s de alta resolución de nanofibras de PAN a diferentes temperaturas de electrohilado.

Adicionalmente, los espectros de XPS de alta resolución en la región N 1s (Figura 21), muestran un único pico, el C≡N, característico del poliacrilonitrilo, siendo consistente para todas las muestras. Tal como se ha observado en los resultados de otras caracterizaciones discutidos anteriormente, se puede observar aquí que la disminución de la intensidad de esta señal es mayor cuando la temperatura aumenta hasta 105 °C (Fellah et al., 2021).

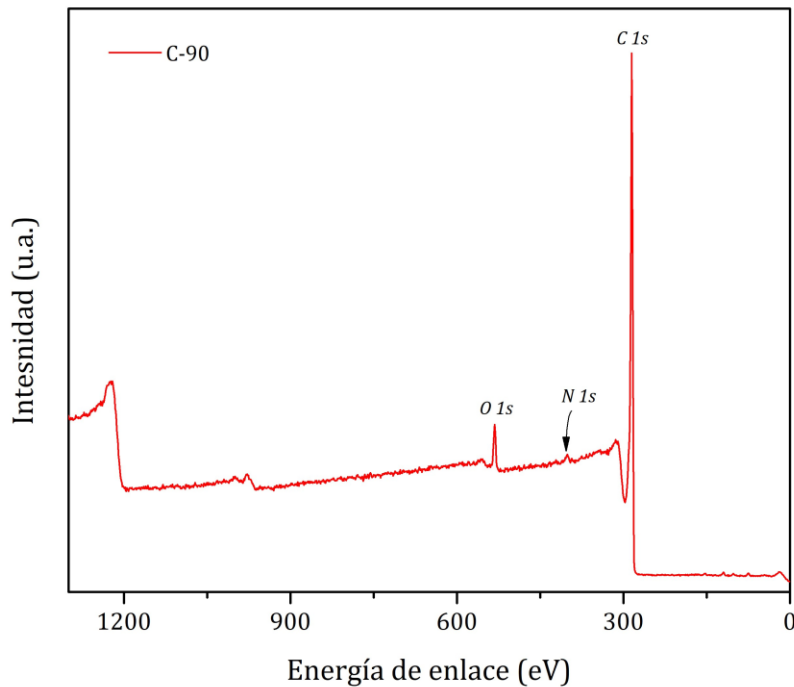


**Figura 21.** Espectros XPS N 1s de alta resolución de nanofibras de PAN a diferentes temperaturas de electrohilado.

Por otro lado, al analizar el espectro XPS de baja resolución de las nanofibras de carbono resultantes después del tratamiento térmico (Figura 22), observamos un cambio notable en la composición de las muestras. Ahora solo se presentan los picos de O 1s, N 1s y C 1s. Esto se debe a la eliminación de compuestos no carbonosos durante los tratamientos térmicos. El calor aplicado promueve la descomposición y la eliminación de elementos no deseados, como cloruro de sodio y residuos de solvente (S. Wang et al., 2006).

Los espectros de XPS de alta resolución en la región C 1s, en la Figura 23, muestran distintas especies de carbono que se forman con el tratamiento térmico del PAN. La deconvolución de la región C 1s nos muestra cinco diferentes picos, que representan: carbono gráfico (pico C-C, 284,6 eV), carbono unido a grupos hidroxilo, éter o C=N (pico C-OH, C-O-C o -C=N, 286,1-286,3 eV), grupos carbonilo (pico C=O, 287,3-287,6 eV), grupos carboxilo (pico COOH, 288,4-288,9 eV) y carbono presente en grupos carbonato y/o CO y CO<sub>2</sub> adsorbido (pico CO, CO<sub>2</sub>, 290,4-290,8 eV) (Yue et al., 1999).

La formación de los distintos enlaces observados en los espectros de XPS está intrínsecamente ligada a estos procesos de tratamiento térmico. El pico de carbono gráfico sugiere la conservación de la estructura de carbono en capas, indicando la persistencia de la ordenación planar de átomos de carbono característica de los materiales gráficos (Yao et al., 2019).



**Figura 22.** Espectro XPS de la muestra C-90.

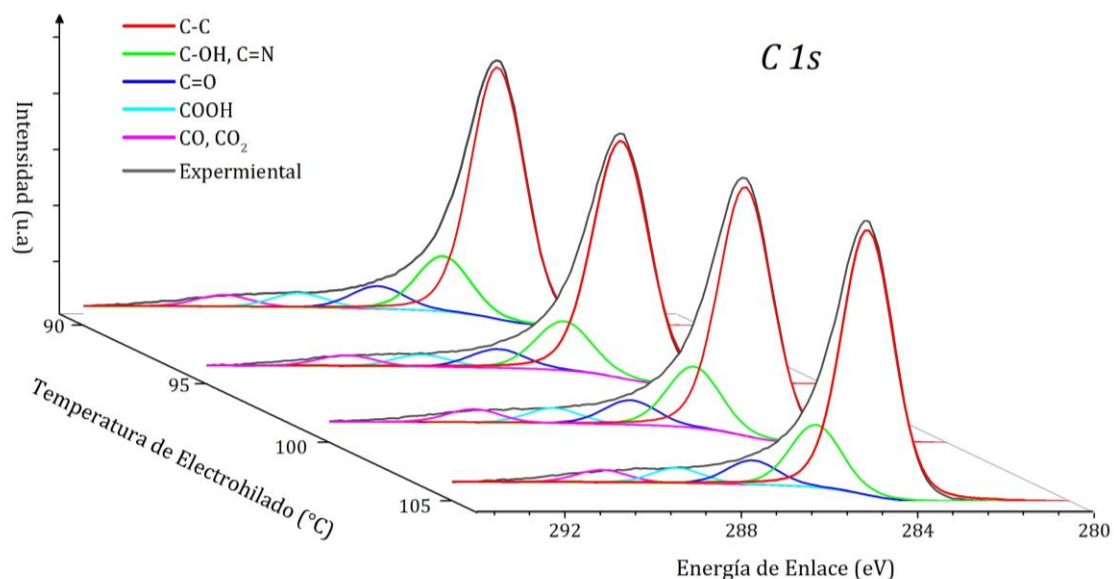
El pico asociado a grupos fenólicos, alcohol, éter o C=N revela la incorporación de enlaces químicos específicos durante los tratamientos térmicos. La presencia de grupos C=N se deriva de la reorganización de los grupos nitrilo presentes en la estructura original de la PAN. Este proceso implica la formación de enlaces C=N y esta asociado con la evolución de la cadena polimérica hacia estructuras más complejas y funcionales (Kabir et al., 2016).

La generación de grupos carbonilo y grupos carboxilo en los espectros evidencia procesos de oxidación durante los tratamientos térmicos. La ruptura de enlaces en la cadena polimérica da lugar a la formación de nuevos enlaces carbono-oxígeno, resultando en la introducción de grupos funcionales oxigenados en la estructura de las nanofibras. Estos enlaces desempeñan un papel crucial en la modificación química de las nanofibras y pueden influir en sus propiedades finales (Yue et al., 1999).

El pico correspondiente a carbono en grupos carbonato y/o CO y CO<sub>2</sub> adsorbido, sugiere la interacción de las nanofibras con especies gaseosas durante el proceso térmico (Yue et al., 1999).

Todos estos picos se encuentran presentes en cada una de las muestras, resultado de los tratamientos térmicos a los que las nanofibras de PAN fueron sometidas. Podemos

observar que, en general, todas las muestras presentan una composición muy similar, como se muestra en la Tabla 6, donde se presenta un desglose general de la contribución de cada pico al total de la banda de la región C 1s, manteniendo proporciones similares, con variaciones de  $\pm 1\%$  como límite mayor y  $\pm 0.3\%$  como menor.

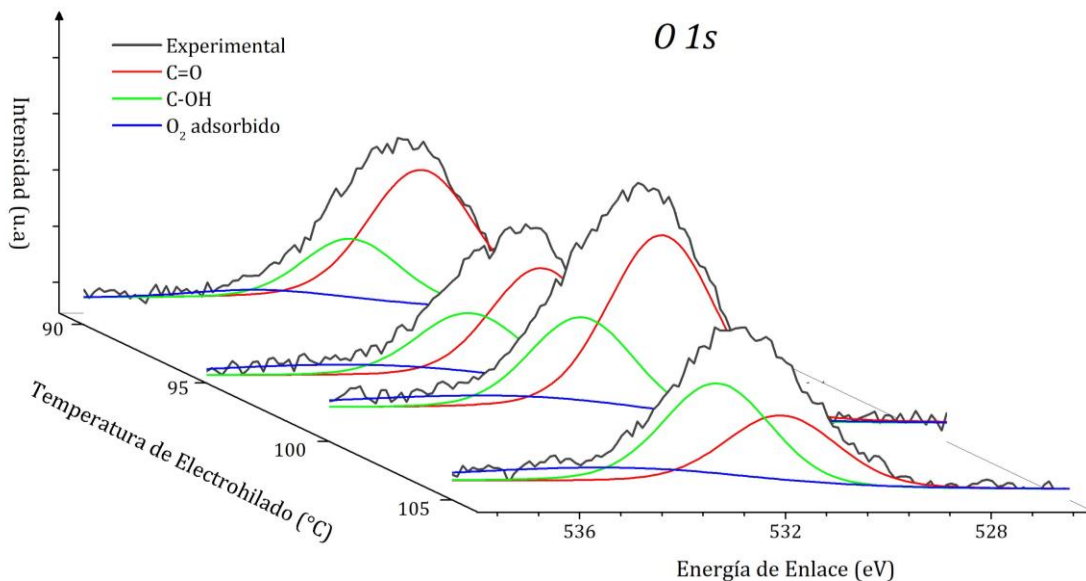


**Figura 23.** Espectros XPS C 1s de alta resolución de nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de electrohilado.

**Tabla 7.** Porcentaje de concentración atómica para los picos de la región C 1s de las muestras de nanofibras de carbono.

Pico	Concentración Atómica (%)			
	C-90	C-95	C-100	C-105
C-C	70.85	72.27	68.52	69.87
C-OH, C=N,	15.49	14.96	16.84	16.42
C=O	6.3	5.71	6.76	6.34
COOH	4.04	3.72	4.21	4.02
CO, CO2	3.32	3.34	3.67	3.35

De la misma forma, los espectros de XPS de alta resolución en la región O 1s (Figura 24), muestran distintas especies de oxígeno que se encuentran presentes en las nanofibras de carbono. La deconvolución de la región O 1s revela la presencia de tres picos principales que representan: grupo carbonilo (pico de C=O, con energías de enlace en el rango de 531.6 a 531.2 eV), alcoholes y/o ésteres (pico de C-OH, con energías de enlace en el rango de 533.4 a 532.2 eV), y oxígeno quimisorbido o agua adsorbida (pico de O<sub>2</sub> adsorbido, con energías de enlace en el rango de 535.4 a 534.6 eV) (Yue et al., 1999). Cada una de las muestras cuenta con la presencia de estos picos. La diferencia se encuentra en la proporción de intensidades de cada uno de ellos. Podemos ver una comparativa de estos en la Tabla 7, que desglosa la contribución de cada pico al total de la banda en la región O 1s. Se puede observar también una tendencia hacia la disminución de los grupos carbonilo y el aumento de alcoholes y/o ésteres con el incremento de la temperatura. Además, se evidencia un aumento en la contribución del oxígeno quimisorbido y agua adsorbida con el aumento de la temperatura. Estos fenómenos pueden explicarse en términos de la complejidad de las transformaciones moleculares durante el electrohilado a temperaturas elevadas. A temperaturas más altas, la cadena polimérica de PAN experimenta una mayor energía térmica, lo que propicia la ruptura de enlaces en la estructura original. En particular, los enlaces dobles presentes en los grupos carbonilo son sometidos a procesos de reducción, resultando en la formación de enlaces simples y contribuyendo así a la disminución de grupos carbonilo en las nanofibras de carbono (Eom et al., 2017).



**Figura 24.** Espectros XPS O 1s de alta resolución de nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de electrohilado.

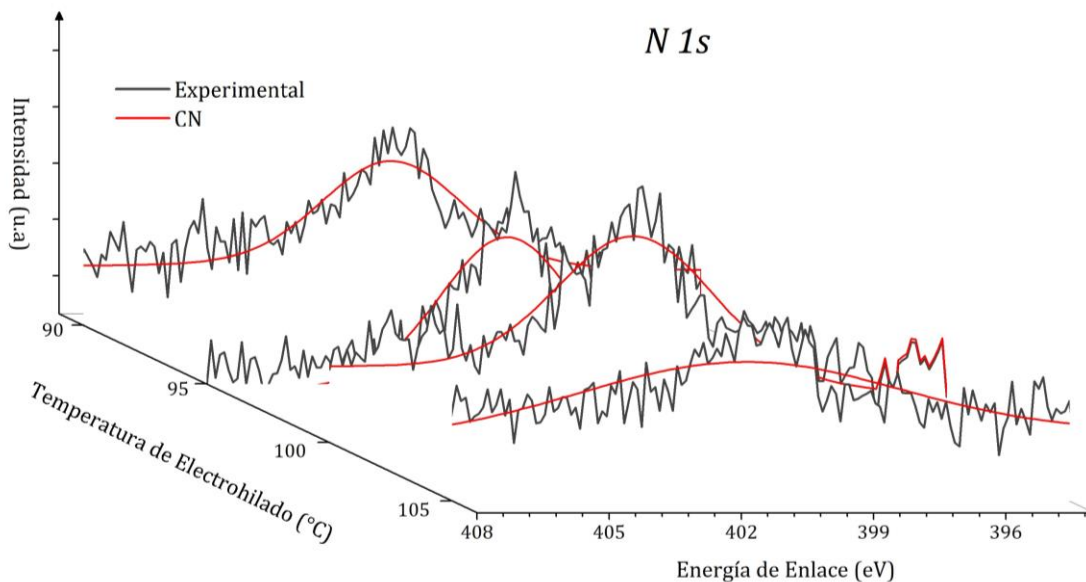
**Tabla 8.** Porcentaje de concentración atómica para los picos de la región O 1s de las muestras de nanofibras de carbono.

Pico	Concentración Atómica (%)			
	C-90	C-95	C-100	C-105
<b>C=O</b>	67.05	54.18	58.36	34.64
<b>C-OH</b>	27.61	31.58	29.01	46.82
<b>O<sub>2</sub> adsorbido</b>	5.34	14.24	12.64	18.54

Simultáneamente, la formación de alcoholes y/o ésteres está relacionada con la reorganización de los grupos funcionales preexistentes en la cadena de PAN. La mayor energía térmica a temperaturas elevadas facilita la reorganización de los grupos nitrilo presentes en la cadena del polímero, conduciendo a la formación de alcoholes y/o ésteres durante la carbonización (Eom et al., 2017).

En cuanto a la mayor eliminación de oxígeno quimisorbido y agua adsorbida, este fenómeno está vinculado a la mejora en la eficiencia de eliminación de impurezas y especies oxigenadas durante la carbonización. La energía térmica adicional proporciona la capacidad de descomponer y eliminar con mayor eficacia los grupos oxigenados superficiales, contribuyendo a la optimización de las propiedades de las nanofibras de carbono (Eom et al., 2017).

Los espectros de alta resolución de XPS de las fibras de carbono en la región N 1s, presentados en la Figura 25, exhiben un único pico correspondiente a C=N, que se produce tras la ciclación de los grupos nitrilo (Kabir et al., 2016). Sin embargo, esta señal se observa a muy baja intensidad, apenas discernible debido al ruido significativo en la señal. La forma y nivel de esta señal es similar en todas las muestras, aunque se destaca una disminución notable en la muestra C-105. Este hallazgo refuerza los resultados de la región O 1s, donde la alineación de los grupos nitrilo desempeñó un papel crucial en la eficiente eliminación de esta clase de especies químicas. Como consecuencia, se traduce en una menor presencia de estas especies a medida que aumenta la temperatura.



**Figura 25.** Espectros XPS N 1s de alta resolución de nanofibras de carbono a diferentes temperaturas de electrohilado.

En conclusión, el análisis detallado de los espectros de XPS proporciona una visión integral de las transformaciones químicas y estructurales que experimentan las nanofibras de PAN durante el proceso de electrohilado a diferentes temperaturas y su efecto en la producción de nanofibras de carbono. La presencia y evolución de los picos característicos, como los relacionados con grupos carbonilo, alcoholes, ésteres y enlaces nitrilo, desvelan la compleja dinámica molecular que se desarrolla en este proyecto. La variación en las intensidades de estos picos, junto con la observación de cambios en la composición superficial, apunta a una sensibilidad significativa de las nanofibras a las condiciones de procesamiento. La reducción de grupos oxigenados y la reorganización de la cadena polimérica a temperaturas más elevadas emergen como aspectos clave que afectan no solo la composición química, sino también las propiedades finales de las nanofibras de carbono. Estos hallazgos respaldan la idea de que el control preciso de los parámetros de procesamiento, especialmente la temperatura, es esencial para ajustar las propiedades deseadas de las nanofibras de PAN, ofreciendo perspectivas valiosas para su aplicación en diversas áreas, desde la fabricación de materiales avanzados hasta dispositivos electroquímicos de alto rendimiento.

## 8. CONCLUSIONES

- Este trabajo de investigación demuestra la importancia crítica de la optimización de las condiciones de electrohilado y tratamiento térmico para la fabricación de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN) y su conversión a nanofibras de carbono. Los resultados indican que la temperatura de procesamiento es un factor determinante en la estructura y las propiedades finales de las nanofibras, cuando estas son formadas por el electrohilado de una disolución de PAN usando dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente. Por lo tanto, se demostró que la temperatura afectó directamente la organización de las cadenas de PAN, la volatilidad del disolvente DMSO, y la formación de defectos estructurales.
- A través de técnicas avanzadas como la microscopía SEM, FTIR, Raman, XRD, y XPS, se revelaron cambios significativos en la morfología, estructura cristalina, y composición química de las nanofibras de PAN antes y después del tratamiento térmico, subrayando la transformación hacia una estructura más ordenada y grafitica, propia de las nanofibras de carbono de alto rendimiento.
- Por medio de la microscopía SEM se observó una variación en el diámetro promedio de las fibras de PAN en función de la temperatura de electrohilado. Las fibras producidas a 105°C presentaron un diámetro promedio de 439 nm, siendo más delgadas en comparación con las fibras producidas a temperaturas más bajas, lo cual se relaciona directamente con la viscosidad de la disolución de PAN en DMSO durante el electrohilado. A temperaturas más altas, la viscosidad se reduce, facilitando la formación de fibras más delgadas. Al comparar las fibras de PAN con las fibras de carbono post tratamiento térmico, se notó una disminución significativa en el diámetro de las fibras de carbono, con diámetros que oscilan entre 300 y 350 nm. Esta reducción de diámetro es consecuencia de los procesos de descomposición y carbonización, así como de la reorganización y formación de nuevos arreglos cristalinos en la estructura de las fibras. La muestra C-100 destacó por tener el menor diámetro promedio (301.8 nm) y por presentar una distribución más homogénea de las fibras sobre el área de muestra evaluada.
- La caracterización FTIR demostró la presencia de los grupos nitrilo, de los grupos alifáticos propios de la estructura de PAN, y también, de la presencia de disolvente DMSO en las fibras. También demostró la efectividad del tratamiento térmico en la transformación de las fibras de PAN hacia fibras de carbono, evidenciando cambios estructurales significativos como lo es la desaparición del grupo nitrilo y la eliminación del disolvente, así como la aparición de grupos que evidenciaron la oxidación y carbonización del material, lo que contribuyó a la formación de una estructura grafitica.

- En la caracterización por Raman se observó un aumento en la intensidad de las señales con el incremento de la temperatura de electrohilado. Este fenómeno se asocia directamente con el aumento en la concentración de carbono en las nanofibras, lo que indica una mayor carbonización y, por ende, una transformación más completa de las nanofibras de PAN a nanofibras de carbono. Sin embargo, la relación entre las intensidades de las bandas D y G (ID/IG) sirvió como un indicador crítico de la calidad estructural de las nanofibras de carbono. Valores más altos de ID/IG sugirieron un mayor grado de desorden y defectos, mientras que valores más bajos indicaron una estructura más ordenada y grafitizada, deseable para muchas aplicaciones tecnológicas. En este caso, las fibras de carbono C-100 muestran un mejor arreglo estructural, según las evidencias de este análisis.
- Los estudios XRD mostraron que el aumento de la temperatura durante el electrohilado en un intervalo de 95 a 105 °C, promueve una compactación efectiva de las cadenas de PAN y una mejor alineación de los planos cristalinos, resultando en una disminución del espacio interplanar y un aumento del tamaño de los cristalitas. Además, la caracterización XPS demostró cambios significativos en la composición superficial de las nanofibras de PAN, evidenciando procesos de oxidación y la formación de nuevos grupos funcionales con el aumento de la temperatura.
- El análisis XPS confirmó la presencia de señales características en las muestras de PAN relacionados con diversos elementos presentes en la composición química de las nanofibras, incluyendo Na, Cl, O, S, N, y C, que reflejan la presencia de cloruro de sodio, el solvente Dimetilsulfóxido (DMSO), y la estructura química del PAN. La deconvolución de la región C 1s reveló la presencia de diferentes especies de carbono, indicando cambios químicos sustanciales en las nanofibras, como la oxidación y la modificación química evidenciada por la aparición de picos C=O y COOH durante el electrohilado, especialmente a temperaturas superiores a 100 °C. Con esta técnica también se evidenció una mayor eficiencia en la eliminación del solvente y cambios químicos con el aumento de la temperatura, lo que sugiere una variabilidad en la composición química de las nanofibras de PAN influenciada significativamente por las condiciones de procesamiento.

## 9. PROYECCIONES FUTURAS

Los hallazgos presentados en este trabajo ofrecen perspectivas valiosas para la aplicación de las nanofibras de carbono en la fabricación de materiales avanzados y

dispositivos electroquímicos de alto rendimiento. La capacidad de controlar precisamente las propiedades de las nanofibras mediante el ajuste de los parámetros de procesamiento por la técnica de electrohilado, abre nuevas oportunidades para su uso en una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas.

## 10. REFERENCIAS

- Avossa, J., Herwig, G., Toncelli, C., Itel, F., & Rossi, R. M. (2022). Electrospinning based on benign solvents: current definitions, implications and strategies. *Green Chemistry*, 24(6), 2347–2375. <https://doi.org/10.1039/d1gc04252a>
- Bajpai, P. (2021). Carbon Fiber. In *Carbon Fiber*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-01857-8>
- Becker, A., Zernetsch, H., Mueller, M., & Glasmacher, B. (2015). A novel coaxial nozzle for in-process adjustment of electrospun scaffolds' fiber diameter Electrospun mats and their dependence on process parameters. *Current Directions in Biomedical Engineering*, 1(1), 104–107. <https://doi.org/10.1515/cdbme-2015-0027>
- Beevers, R. B. (1964). Dependence of the glass transition temperature of polyacrylonitrile on molecular weight. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2(12), 5257–5265. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100021221>
- Brandrup, J., Immergut, E. H., & Grulke, E. A. (1999). *Polymer handbook*. Wiley.
- Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), 7397–7407. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00866-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00866-0)
- Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2004). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(2), 573–578. <https://doi.org/10.1021/ma0351975>
- Chen, H. M., & Yu, D. G. (2010). An elevated temperature electrospinning process for preparing acyclovir-loaded PAN ultrafine fibers. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(12), 1551–1555. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.05.001>
- Chen, L., Liang, S., Liu, M., Yi, Y., Mi, Z., Zhang, Y., Li, Y., Qi, J., Meng, J., Tang, X., Zhang, H., Tong, Y., Zhang, W., Wang, X., Shu, J., & Yang, Z. (2019). Trans-provincial health

- impacts of atmospheric mercury emissions in China. *Nature Communications*, 10(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09080-6>
- CLARKE, A. J., & BAILEY, J. E. (1973). Oxidation of Acrylic Fibres for Carbon Fibre Formation. *Nature*, 243(5403), 146–150. <https://doi.org/10.1038/243146a0>
- Cui, J., Wan, M., Wang, Z., Zhao, Y., & Sun, L. (2023). Preparation of PAN/SiO<sub>2</sub>/CTAB electrospun nanofibrous membranes for highly efficient air filtration and sterilization. *Separation and Purification Technology*, 321. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124270>
- D'Amato, A. R., Bramson, M. T. K., Corr, D. T., Puhl, D. L., Gilbert, R. J., & Johnson, J. (2018). Solvent Retention in Electrospun Fibers Affects Scaffold Mechanical Properties. *Electrospinning*, 2(1), 15–28. <https://doi.org/10.1515/esp-2018-0002>
- Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., & Erman, B. (2002). Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43, 3303–3309.
- Ding, B., Yu, J., & Wang, X. (2018). Electrospinning: Nanofabrication and applications. In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01374-8>
- Dzenis, Y. (2004). Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology. *Science*, 304(5679), 1917–1919. <https://doi.org/10.1126/science.1099074>
- Edison, T. A. (1880). *Electric lamp, US Patent No. 223,898*. 223, 3.
- Eom, Y., Park, Y., Jung, Y. M., & Kim, B. C. (2017). Effects of conformational change of polyacrylonitrile on the aging behavior of the solutions in N,N-dimethyl formamide. *Polymer*, 108, 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.060>
- Fang, J., Niu, H. T., Lin, T., & Wang, X. G. (2008). Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 53(15), 2265–2286. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0319-0>
- Fellah, C., Braun, J., Sauder, C., Sirotti, F., & Berger, M. H. (2021). Impact of ex-PAN carbon fibers thermal treatment on the mechanical behavior of C/SiC composites and on the fiber/matrix coupling. *Carbon Trends*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100107>
- Feng, Y., Liu, G., Zhang, L., & Casazza, M. (2021). Review on pollution damage costs accounting. *Science of the Total Environment*, 783, 147074. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147074>
- Geoffrey R. Mitchell. (2015). *Electrospinning: Principles, Practice and Possibilities*. The Royal Society of Chemistry.

- Gupta, A. K., Paliwal, D. K., & Bajaj, P. (1998). Melting behavior of acrylonitrile polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(13), 2703–2709.  
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19981226\)70:13<2703::aid-app15>3.0.co;2-2](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19981226)70:13<2703::aid-app15>3.0.co;2-2)
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G., & Brenner, M. P. (2001). Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of Fluids*, 13(8), 2201–2220.  
<https://doi.org/10.1063/1.1383791>
- Hsu, C. M., & Shivkumar, S. (2004). N,N-dimethylformamide additions to the solution for the electrospinning of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(4), 334–340.  
<https://doi.org/10.1002/mame.200300224>
- Jain, M. K., & Abhiraman, A. S. (1987). Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres Part 1 A review of the physical and morphological aspects. In *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* (Vol. 22).
- Kabir, S., Artyushkova, K., Serov, A., Kiefer, B., & Atanassov, P. (2016). Binding energy shifts for nitrogen-containing graphene-based electrocatalysts - Experiments and DFT calculations. *Surface and Interface Analysis*, 48(5), 293–300.  
<https://doi.org/10.1002/sia.5935>
- Kessick, R., Fenn, J., & Tepper, G. (2004). The use of AC potentials in electrospaying and electrospinning processes. *Polymer*, 45(9), 2981–2984.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.056>
- Kotomin, S., Malkin, A., & Skvortsov, I. (2020). Electrospinning and Mechanotropic Phenomena in Polymer Solutions. *Macromolecular Symposia*, 389(1), 3–5.  
<https://doi.org/10.1002/masy.201900091>
- Kurban, Z., Lovell, A., Jenkins, D., Bennington, S., Loader, I., Schober, A., & Skipper, N. (2010). Turbostratic graphite nanofibres from electrospun solutions of PAN in dimethylsulphoxide. *European Polymer Journal*, 46(6), 1194–1202.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.03.015>
- Kwon, D. J., Kim, N. S. R., Jang, Y. J., Yang, S. B., Yeum, J. H., Jung, J. H., Nam, S. Y., Park, Y. Bin, & Ji, W. (2021). Investigation of impact resistance performance of carbon fiber reinforced polypropylene composites with different lamination to applicate fender parts. *Composites Part B: Engineering*, 215(March), 108767.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108767>
- Langner, J., Bruns, M., Dixon, D., Nefedov, A., Wöll, C., Scheiba, F., Ehrenberg, H., Roth, C., & Melke, J. (2016). Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 321, 210–218.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.128>

- Li, M., Han, G., & Yang, B. (2008). Fabrication of the catalytic electrodes for methanol oxidation on electrospinning-derived carbon fibrous mats. *Electrochemistry Communications*, 10(6), 880–883. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.002>
- Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. In *Progress in Materials Science* (Vol. 135). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>
- Liu, H., & Hsieh, Y. Lo. (2002). Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(18), 2119–2129. <https://doi.org/10.1002/polb.10261>
- Liu, Y., & Kumar, S. (2012). Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers. *Polymer Reviews*, 52(3), 234–258. <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.705410>
- Mahato, S., Puigdollers, J., Voz, C., Mukhopadhyay, M., Mukherjee, M., & Hazra, S. (2020). Near 5% DMSO is the best: A structural investigation of PEDOT: PSS thin films with strong emphasis on surface and interface for hybrid solar cell. *Applied Surface Science*, 499. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143967>
- Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G., & Bowlin, G. L. (2002). Electrospinning of collagen nanofibers. *Biomacromolecules*, 3(2), 232–238. <https://doi.org/10.1021/bm015533u>
- Megelski, S., Stephens, J. S., Bruce Chase, D., & Rabolt, J. F. (2002). Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35(22), 8456–8466. <https://doi.org/10.1021/ma020444a>
- Meinl, J., Kirsten, M., Cherif, C., & Michaelis, A. (2016). Influence of PAN-Fiber Stretching during Thermal Treatment on the Stabilization Reactions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 07(03), 282–293. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.73026>
- Mit-Uppatham, C., Nithitanakul, M., & Supaphol, P. (2004). Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(17), 2327–2338. <https://doi.org/10.1002/macp.200400225>
- Mo, X. M., Xu, C. Y., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2004). Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: A biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. *Biomaterials*, 25(10), 1883–1890. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.042>

- Olabi, A. G., Wilberforce, T., & Abdelkareem, M. A. (2021). Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. *Energy*, *214*, 118955. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118955>
- Pakdel, E., Kashi, S., Varley, R., & Wang, X. (2021). Recent progress in recycling carbon fibre reinforced composites and dry carbon fibre wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, *166*(December 2020), 105340. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105340>
- Park, S. J. (2018). History and structure of carbon fibers. *Springer Series in Materials Science*, *210*, 1–30. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-0538-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-13-0538-2_1)
- Pelletier, M. J. (2003). Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, *57*(1), 20A-42A. <https://doi.org/10.1366/000370203321165133>
- Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F., & Mustafa, A. (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, *92*(8), 1421–1432. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., & Ma, Z. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers. In *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. <https://doi.org/10.1142/5894>
- Rauti, R., Musto, M., Bosi, S., Prato, M., & Ballerini, L. (2019). Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come? In *Carbon* (Vol. 143, pp. 430–446). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.026>
- Reyes, Z., Rist, C. E., & Russell, C. R. (1966). Grafting vinyl monomers to starch by ceric ion. I. Acrylonitrile and acrylamide. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, *4*(5), 1031–1043. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040506>
- Rodriguez, N. M., Chambers, A., & Baker, R. T. K. (1995). Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures. *Langmuir*, *11*(10), 3862–3866. <https://doi.org/10.1021/la00010a042>
- Ryu, Z., Rong, H., Zheng, J., Wang, M., & Zhang, B. (2002). Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. In *Carbon* (Vol. 40).
- Sabantina, L., Klöcker, M., Wortmann, M., Mirasol, J. R., Cordero, T., Moritzer, E., Finsterbusch, K., & Ehrmann, A. (2020). Stabilization of polyacrylonitrile nanofiber mats obtained by needleless electrospinning using dimethyl sulfoxide as solvent. *Journal of Industrial Textiles*, *50*(2), 224–239. <https://doi.org/10.1177/1528083718825315>

- Sada, K., Kokado, K., & Furukawa, Y. (2015). Polyacrylonitrile (PAN). In S. Kobayashi & K. Müllen (Eds.), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 1745–1750). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2\\_249](https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2_249)
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, *43*(8), 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
- Savintsev, A. P., Gavasheli, Y. O., Kalazhokov, Z. K., & Kalazhokov, K. K. (2016). X-ray photoelectron spectroscopy studies of the sodium chloride surface after laser exposure. *Journal of Physics: Conference Series*, *774*(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012118>
- Shao, S., Ma, T., & Fernando, G. F. (2021). Electro-spinning of highly-aligned polyacrylonitrile nano-fibres with continuous spooling. *Scientific Reports*, *11*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99890-w>
- Shokrani Havigh, R., & Mahmoudi Chenari, H. (2022a). A comprehensive study on the effect of carbonization temperature on the physical and chemical properties of carbon fibers. *Scientific Reports*, *12*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15085-x>
- Shokrani Havigh, R., & Mahmoudi Chenari, H. (2022b). A comprehensive study on the effect of carbonization temperature on the physical and chemical properties of carbon fibers. *Scientific Reports*, *12*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15085-x>
- Sidorina, A. I., & Druzhinina, T. V. (2012). Composition and properties of polyacrylonitrile solutions for nanofibre electrospinning processes. *Fibre Chemistry*, *44*(4), 221–226. <https://doi.org/10.1007/s10692-012-9434-4>
- Starke, E. A. (2001). Aluminum Alloys: Properties and Applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 114–116. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00024-3>
- Taylor, G., & A, P. R. S. L. (1964). Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *280*(1382), 383–397. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151>
- Wang, C., Chien, H. S., Hsu, C. H., Wang, Y. C., Wang, C. T., & Lu, H. A. (2007). Electrospinning of polyacrylonitrile solutions at elevated temperatures. *Macromolecules*, *40*(22), 7973–7983. <https://doi.org/10.1021/ma070508n>
- Wang, S., Chen, Z. H., Ma, W. J., & Ma, Q. S. (2006). Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN-based carbon fiber. *Ceramics International*, *32*(3), 291–295. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.02.014>

- Wang, Y., Alsmeyer, D. C., & Mccreery, R. L. (1990). Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. In *Chem. Mater* (Vol. 2).
- Wannatong, L., Sirivat, A., & Supaphol, P. (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: Preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 53(11), 1851–1859. <https://doi.org/10.1002/pi.1599>
- Watts, J. F. (1993). Encyclopedia of materials characterization. *Materials & Design*, 14(2), 141. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(93\)90020-v](https://doi.org/10.1016/0261-3069(93)90020-v)
- Williams, G. R., Raimi-Abraham, B. T., & Luo, C. J. (2018). *Nanofibres in Drug Delivery* (1st ed., Vol. 1). UCL Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.14324/111.9781787350182>
- Xu, C. Y., Inai, R., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2004). Aligned biodegradable nanofibrous structure: A potential scaffold for blood vessel engineering. *Biomaterials*, 25(5), 877–886. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00593-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00593-3)
- Yadav, D., Amini, F., & Ehrmann, A. (2020). Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review. *European Polymer Journal*, 138(August), 109963. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109963>
- Yang, G. Z., Li, H. P., Yang, J. H., Wan, J., & Yu, D. G. (2017). Influence of Working Temperature on The Formation of Electrospun Polymer Nanofibers. *Nanoscale Research Letters*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1824-8>
- Yao, L., Zhang, C., Hu, N., Zhang, L., Zhou, Z., & Zhang, Y. (2019). Three-dimensional skeleton networks of reduced graphene oxide nanosheets/vanadium pentoxide nanobelts hybrid for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 295, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.134>
- Yoong A. Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, M. S. D. (2013). Carbon Nanofibers. *Springer Handbook of Nanomaterials*, 233–262. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>
- Yue, Z. R., Jiang, W., Wang, L., Gardner, S. D., & Pittman, C. U. (1999). Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. In *Carbon* (Vol. 37).
- Zhang, T., Qi, L., Li, S., Chao, X., Tian, W., & Zhou, J. (2019). Evaluation of the effect of PyC coating thickness on the mechanical properties of T700 carbon fiber tows. *Applied Surface Science*, 463, 310–321. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.195>
- Zhao, S., Wu, X., Wang, L., & Huang, Y. (2004). Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1), 242–246. <https://doi.org/10.1002/app.13196>

- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43(16), 4403–4412. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00275-6)
- Zussman, E., Rittel, D., & Yarin, A. L. (2003). Failure modes of electrospun nanofibers. *Applied Physics Letters*, 82(22), 3958–3960. <https://doi.org/10.1063/1.1579125>