

FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ
Ayuda a la Investigación 2013

RESUMEN

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Edgar M. Muñoz de Miguel

TÍTULO DEL PROYECTO: Fibras de nanotubos y nanofibras de carbono y grafeno: procesado, funcionalización y aplicaciones como supercondensadores y músculos artificiales

En este Proyecto se han acometido con éxito distintas estrategias para el hilado de fibras multifuncionales de nanotubos de carbono y grafeno. Se ha conseguido la primera fabricación de fibras de un material compuesto de un líquido iónico polimérico y nanotubos de carbono, que presentan unas formidables propiedades de conductividad eléctrica ($\sim 100\text{-}120 \text{ S cm}^{-1}$), unos valores similares a los de los *composites* de nanotubos de carbono más conductores conocidos. Estas fibras presentan un comportamiento altamente capacitivo, proporcionando valores de capacitancia de $1,5\text{-}2,6 \text{ F g}^{-1}$. Se ha corroborado experimentalmente que en el mecanismo de hilado de estas fibras está implicado la formación de polielectrolitos entre el líquido iónico polimérico (agente floculante) y los tensoactivos, que incluso permiten el hilado de fibras de polielectrolito en ausencia de nanotubos de carbono. Este resultado abre la posibilidad de la síntesis "a la carta" de polielectrolitos en arquitecturas fibrilares por medio de la adecuada elección de la composición química tanto del líquido iónico polimérico como del surfactante. Igualmente, se han fabricado fibras altamente conductoras ($\sim 120\text{-}200 \text{ S cm}^{-1}$) de nanotubos de carbono monocapa (SWCNTs) y SWCNT/óxido de grafeno (GO) sin polímero por floculación en HCl. Estos estudios han puesto además de manifiesto lo crítico que es disponer de buenas dispersiones de los nanomateriales carbonosos investigados para el éxito en los procesos de hilado de fibras.

Esta Ayuda a la Investigación ha permitido además la puesta a punto de una técnica de hilado de fibras de GO a partir de dispersiones acuosas de GO que forman fases cristal líquido. Estas fibras de GO pueden ser funcionalizadas a fibras de GO reducido por procesado térmico y por exposición a vapores de hidrazina, lo cual da lugar a un muy importante aumento en la conductividad eléctrica del material.

Las fascinantes propiedades estructurales y químico-físicas de estas fibras hacen que sean muy prometedoras de cara a su empleo como electrodos en supercondensadores y componentes de textiles electrónicos, y que además presenten interesantes funcionalidades como músculos artificiales electromecánicos.

FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ
Ayuda a la Investigación 2013

MEMORIA FINAL

INVESTIGADOR PRINCIPAL: **Edgar M. Muñoz de Miguel**

TÍTULO DEL PROYECTO: Fibras de nanotubos y nanofibras de carbono y grafeno: procesado, funcionalización y aplicaciones como supercondensadores y músculos artificiales

En la presente Memoria se detallan los resultados obtenidos en la ejecución de la Ayuda a la Investigación 2013 de la Fundación Domingo Martínez. Tanto los objetivos y metodologías empleados se expusieron en la Memoria de Solicitud de esta Ayuda a la Investigación, siguiéndose el cronograma allí propuesto. El progreso en la realización del proyecto ha permitido además la exploración de nuevos y fascinantes campos de investigación.

1. Producción y funcionalización de nanofibras y grafeno

Se realizó la producción de nanofibras de carbono (CNFs) por el método de deposición química en fase vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) utilizando etileno y etano como fuentes de carbono. Cuando se empleó etileno, las CNFs se crecieron sobre monolitos de cordierita recubiertos de γ -alúmina (por impregnación en una mezcla 2:1:5 de AlOOH, urea y una disolución 0.5 M de ácido nítrico y posterior calcinación a 600°C)[1,2], empleando Ni (depositado por inmersión del soporte en una mezcla de $\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 y amoníaco) como catalizador. Una vez terminada la impregnación, el soporte se lavó en agua desionizada, se secó durante una hora a 100°C para a continuación calcinarlo a 600°C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno. También se ha acometido el crecimiento de CNFs con níquel depositado en soportes de alúmina con una mezcla 1:1 de etano e hidrógeno. A las CNFs producidas se les somete a continuación a un proceso de purificación de las nanopartículas de Ni (que han nucleado su crecimiento) y del soporte primero bajo reflujo en 5M NaOH y posteriormente con ácido nítrico en procesos de 4 h. Para la producción de nanofibras de carbono dopadas con N (N-CNFs) se emplearon mezclas que contenían un 25% de amoníaco o bien etilendiamina. La producción de las N-CNFs se llevó a cabo en soportes de alúmina sobre los que se les depositó hierro por impregnación con nitrato de hierro y posterior reducción y calcinación a 600°C durante una hora pasando 100 mL min⁻¹ de una mezcla 1:1 de hidrógeno y nitrógeno. Las N-CNFs se separaron del soporte bajo reflujo en 5 M NaOH durante 4 horas, y luego en reflujo de HCl por otras 4 horas. Estos procesos de purificación dan lugar a la casi completa eliminación del catalizador empleado durante los crecimientos aquí descrito, como pudo determinarse por estudios de termogravimetría (TGA) en atmósferas oxidantes.

Las CNFs y N-CNFs poseen importantes diferencias estructurales más allá del dopado o no con nitrógeno, como se corrobora por microscopía TEM (FEI TECNAI F30). Así, los planos grafénicos de las paredes de las CNFs se organizan formando estructuras tipo *fishbone* (Fig. 1.a,b). Por el contrario la presencia de nitrógeno en la mezcla de gases no sólo da lugar a la inserción de N en las capas grafénicas de las nanofibras de carbono, sino que además altera el mecanismo de crecimiento de los éstas, de manera que las N-CNFs tienen estructuras más similares a la de nanotubos de carbono multicapa “tipo bambú” que propiamente a la de las CNFs (Fig. 1.c,d), y que de hecho podrían considerarse nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) dopados con nitrógeno.[2] Las metodologías de producción de CNFs y N-CNFs por CVD aquí descritas permiten la producción decenas de miligramos de estos nanomateriales de carbono, de varias micras de longitud y de diámetros variables, comprendidos entre los 40 y 100 nm (Fig. 1).

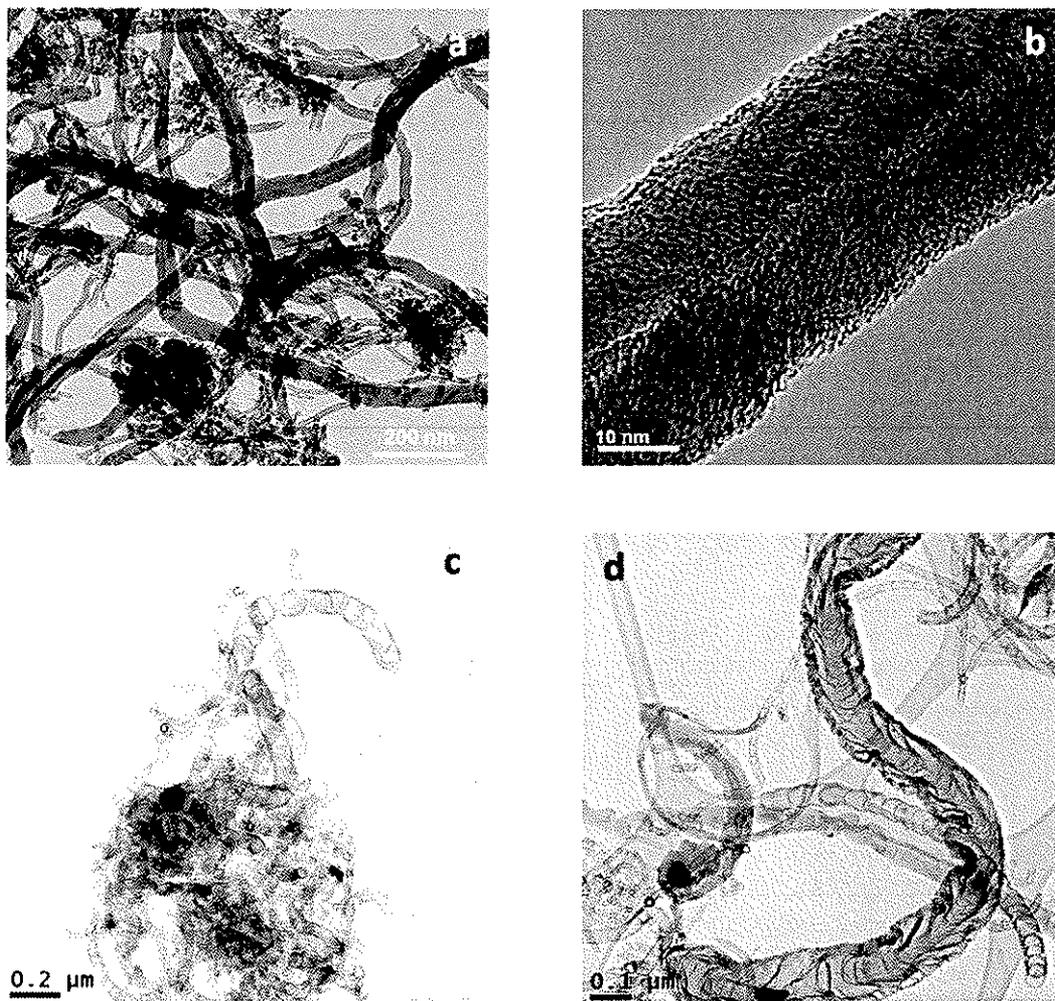


Figura 1. Micrográficas de TEM que muestra CNFs (a,b) y N-CNFs (b) producidas con nuestro sistema CVD.

La inserción de N se comprobó por estudios de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y, más claramente, por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, ESCAPlus Omnicrom, Al K_{α} , Fig. 2). En la Fig. 2 se pueden ver las bandas características de N (piridínico, pirrólico, cuaternario a 398,5, 400,4,

y 401,7 eV, respectivamente) de las N-CNFs producidas en presencia de amoníaco. Este dopado con nitrógeno tiene interés en sistemas electroquímicos [3] así como en catálisis.

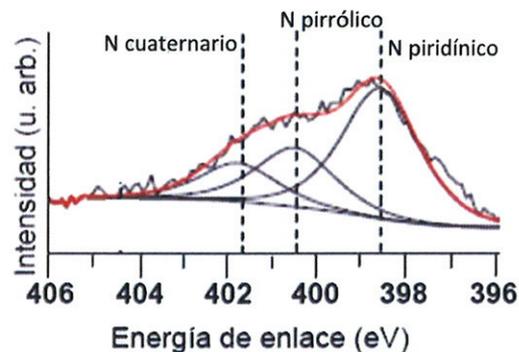


Figura 2. Espectro XPS deconvolucionado que muestra los distintos picos de N (piridínico, pirrólico y cuaternario) de N-CNFs producidas en presencia de amoníaco.

Se puso igualmente en marcha un método para la producción de óxido de grafeno (GO, *graphene oxide*) a partir de lo que se da en llamar “método Hummers” [4]: se oxida grafito en polvo con NaNO_3 , H_2SO_4 y KMnO_4 en un baño de hielo, y el óxido de grafito resultante fue a continuación lavado con agua desionizada, y redispersado en agua en un baño de ultrasonidos, lo cual da lugar a la exfoliación de las capas de GO. Esta dispersión fue entonces filtrada y el GO recogido fue secado suavemente al aire a $\sim 80^\circ\text{C}$.

2. Hilado de fibras

2.1. Preparación de dispersiones de nanotubos de carbono y CNFs

El hilado de fibras se llevó a cabo a partir de la técnica de coagulación, por la cual una dispersión acuosa de nanomateriales de carbono se inyecta en un baño rotatorio que contiene un coagulante, ya sea una disolución de un polímero [5] o un ácido fuerte [6], que producen la floculación de los nanomateriales de carbono en forma de geles elastoméricos que se convierten en fibras al ser secados.

La “calidad” de estas dispersiones (cantidad de nanomaterial de carbono dispersada por unidad de volumen y su estabilidad con el tiempo) es clave para conseguir buenos hilados de fibras. Por ello se han dedicado muchos recursos y tiempo en la preparación de dispersiones acuosas de nanomateriales de carbono, en especial de nanotubos de carbono monocapa (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) que ya habían sido empleados con éxito en la fabricación de otros *composites* y también de las CNFs y N-CNFs producidas con nuestro sistema de CVD. Los SWCNTs, CNFs y N-CNFs aquí empleados son muy hidrofóbicos y por lo tanto requieren de tensoactivos para su dispersión en agua. Los distintos tensoactivos empleados así como su capacidad para dispersar SWCNTs en agua se detallan en la Tabla 1:

Tabla 1. Los distintos surfactantes empleados y su capacidad de dispersar SWCNTs en agua.

Surfactante	Dispersión de SWCNTs
Dodecilsulfato de litio (LDS)	1,0-4,5 mg/mL
Dodecylbencenosulfonato de sodio (SDBS)	1,0-4,0 mg/mL
Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)	1,0-3,5 mg/mL
Triton X-100	1,0-2,0 mg/mL
Pluronic F127	1,0-5,0 mg/mL
Péptido AAV	0,1-1,0 mg/mL
Péptido EVHHQKL	0,1-1,0 mg/mL
Oligopéptido lámina β	<0,1 mg/mL

Para la dispersión de SWCNTs se emplearon surfactantes aniónicos - dodecilsulfato de litio (LDS), y dodecylbencenosulfonato de sodio (SDBS)-, catiónicos -bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)-, así como no iónicos como Triton X-100 y Pluronic F127. Recientemente nuestro grupo ha publicado un estudio sobre la dispersión de SWCNTs con un péptido amiloide que forma estructuras tipo lámina β [7], de ahí que también hayamos investigado este tipo de péptidos anfifílicos (AAV, EVHHQKL y oligopéptido lámina β) en la línea de los trabajos de Razal y col. [8]. Todos estos surfactantes, salvo el oligopéptido lámina β empleado, proporcionaron excelentes dispersiones de SWCNTs, sin embargo se optó por concentrar nuestros esfuerzos en el hilado de fibras usando los surfactantes LDS y SDBS dada su mayor capacidad para la dispersión de los SWCNTs, así como por su menor coste. Sin embargo, nuestros estudios sobre la interacción de los péptidos lámina beta con nanotubos de carbono y CNFs nos ha permitido adentrarnos en un nuevo y prometedor campo de investigación, ya que estos materiales suelen autoensamblarse formando microfibras [9] y a su vez pueden controlar su ensamblaje e interacción con los nanotubos cambiando su secuencia, pH del medio, etc. [8] (Fig. 3) lo cual los hace prometedores para su incorporación a sistemas biológicos y para procesos de *drug delivery*.

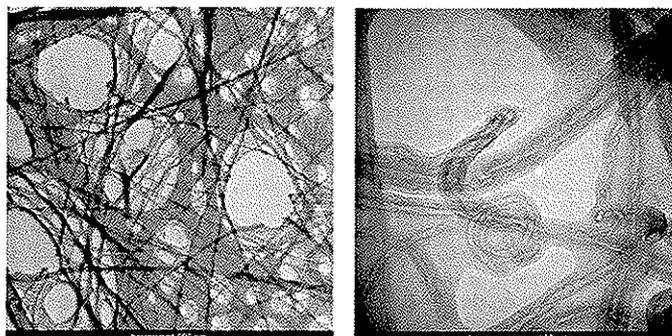


Figura 3. Micrografías de TEM que muestran la capacidad ensamblaje de los péptidos empleados en forma de microfibras (izquierda) y su fuerte interacción con nanotubos de carbono (derecha).

Se están explorando formas de flocular estos sistemas basados en biomoléculas en forma de geles elastoméricos ya que es conocido que sistemas similares a éstos pueden proporcionar además interesantes funcionalidades electroquímicas.[8]

Por el contrario, la dispersión de CNFs y N-CNFs fue mucho más difícil y rara vez se consiguieron preparar dispersiones estables de concentraciones $\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$. Ello es debido, en gran parte, a que estos materiales experimentan una considerable disminución en su área superficial al ser purificados tras su producción, que complican su disgregación. Dadas estas dificultades, se decidió centrar la mayor parte de nuestro esfuerzo en el hilado de fibras empleando dispersiones de SWCNTs.

2.2. Hilado de fibras

Para el hilado de fibras se han empleado como agentes floculantes disoluciones acuosas de un líquido iónico polimérico (LIP), disoluciones de polietilenimina (PEI) en metanol, y HCl. El empleo los dos primeros dio lugar a al hilado de fibras de *composites* polímero/nanomaterial de carbono, mientras que la utilización de HCl como floculante proporciona fibras consistentes únicamente de los nanomateriales de carbono inyectados en el baño de coagulación [6]. Además, se ha puesto en marcha un nuevo sistema de hilado de fibras de GO.

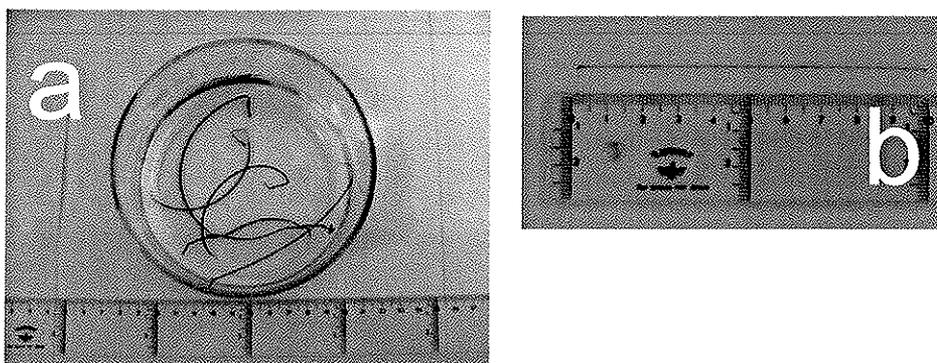


Figura 4. Geles elastoméricos de LIP/SWCNT producidos al inyectar una dispersión acuosa de SWCNT/LDS en una disolución de LIP (a); al secarse, estos geles elastoméricos se convierten en fibras sólidas de $\sim 10 \text{ cm}$ de longitud (b).

Se eligió el LIP bromuro de poli(1-vinil-3-etilimidazolio) (poli(ViEtImBr)) como agente floculante para el hilado de fibras de LIP/nanomateriales de carbono debido a que miembros de nuestro equipo investigador demostraron que presenta una elevada afinidad por los nanotubos de carbono.[10] Los LIP no se habían empleado hasta el momento para el hilado de fibras de nanomateriales de carbono. Además, los LIP aportarían interesantes funcionalidades químicas y

electroquímicas a esas fibras, de ahí el interés y novedad de estos experimentos. Poli(ViEtImBr) fue sintetizado según se describe en la ref. 11. Se pudo demostrar cómo, en efecto, la alta afinidad de los LIP por los nanotubos de carbono se puede usar para el eficaz hilado de fibras de LIP/SWCNT (Fig. 4).

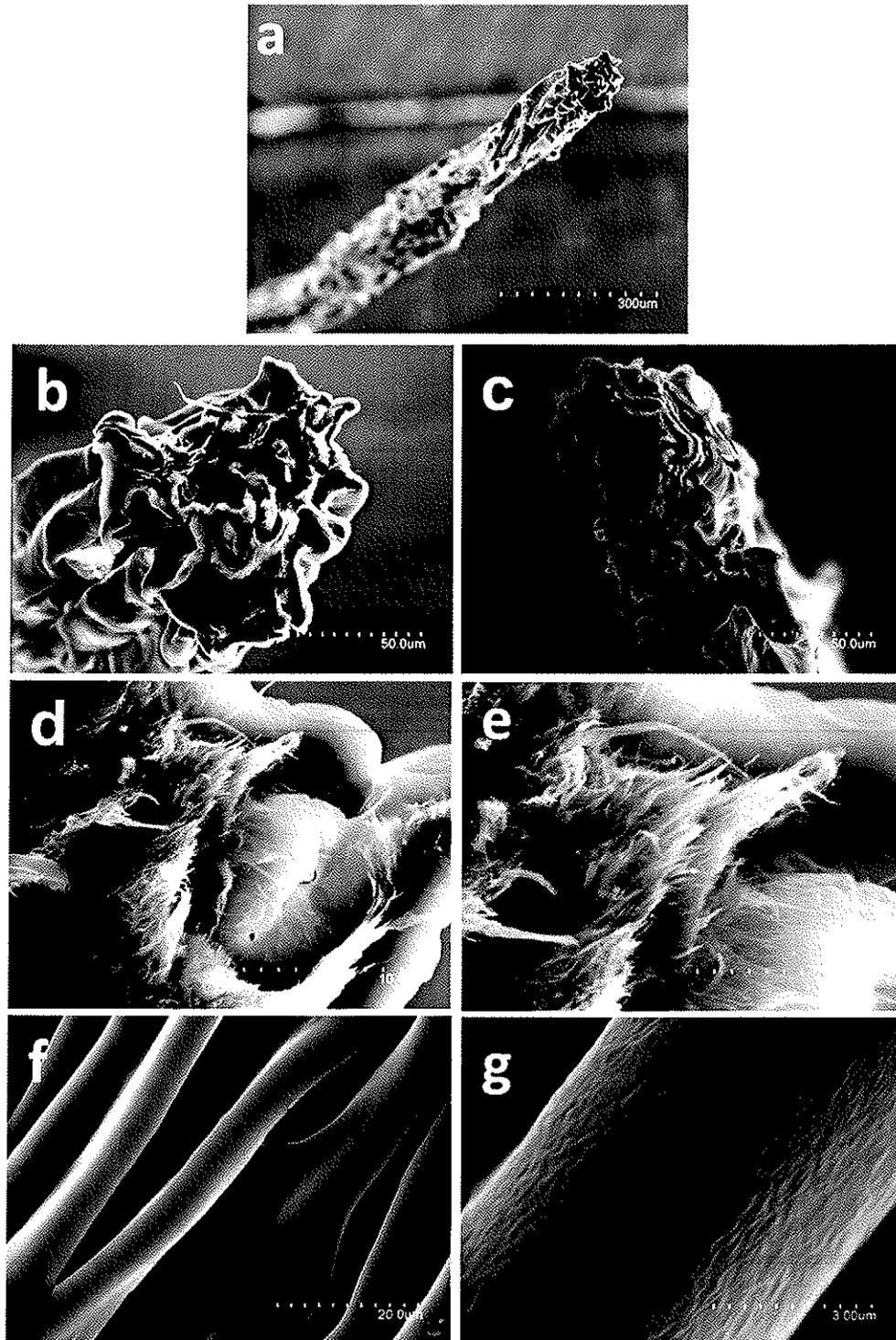


Figura 5. Imágenes de SEM de una fibra de LIP/SWCNT, a baja resolución (a) y de secciones transversales de estos *composites* (b,c). Imágenes obtenidas a mayor resolución de estas secciones transversales, que permiten la observación de la corteza de LIP así como de haces de SWCNTs recubiertos de LIP en su

interior (d,e). Imágenes de SEM de corrugaciones que se observan longitudinalmente a las fibras (f,g).

La inyección de dispersiones acuosas de SWCNTs en una disolución acuosa de 20 wt.% poli(VIeImBr) dio lugar a geles elastoméricos sólo al emplear LDS como surfactante. Estos geles elastoméricos se secan al aire obteniéndose fibras sólidas de LIP/SWCNT de unos 10 cm de longitud (Fig. 4). Por microscopia SEM (Fig. 5) se observa la estructura irregular de estas fibras, posiblemente como resultado del proceso de secado del gel elastomérico, cuya sección cuasi-rectangular los asemeja a un lazo. Estas fibras tienen unos diámetros de ~70-80 micras (Fig. 5 a-c). Una observación detallada de las secciones transversales permite distinguir que las fibras tienen en su exterior una "corteza" de un mayor contenido en polímero [12] y en su interior, pueden observarse cómo emergen haces de nanotubos recubiertos de polímero (Fig. 5 d,e). Un estudio de la sección longitudinal de las fibras permite observar la presencia de corrugaciones en su estructura, una característica típica de fibras hiladas por este método.[12]

El comportamiento térmico y el contenido relativo en polímero y SWCNTs de las fibras de LIP/SWCNT se midieron por TGA (experimentos realizados en N₂ con una rampa de temperaturas de 10°C/min). Estos estudios demuestran que el polímero es térmicamente estable hasta ~250°C y que el contenido en nanotubos es de ~50% en peso (Fig. 6).

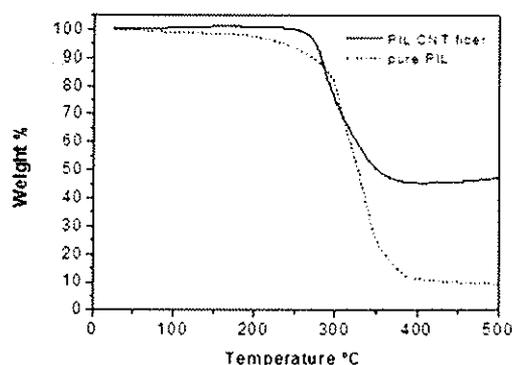


Figura 6. Análisis termogravimétrico del LIP y de una fibra de LIP/SWCNT.

Por otro lado, los desplazamientos medidos en la banda Raman ($\lambda = 541$ nm, Horiba Jobin Yvon HR800 UV) a ~ 1590 cm^{-1} (banda G) de los nanotubos de carbono se atribuyen a fenómenos de transferencia de carga entre el LIP y los nanotubos (Fig. 7.a).[9] Espectros de Raman polarizado a 0° (dirección longitudinal de la fibra) y 90° (perpendicular al eje longitudinal de la fibra) han permitido corroborar que los SWCNTs se hallan altamente alineados en las fibras de LIP/SWCNT producidas (Fig. 7.b).

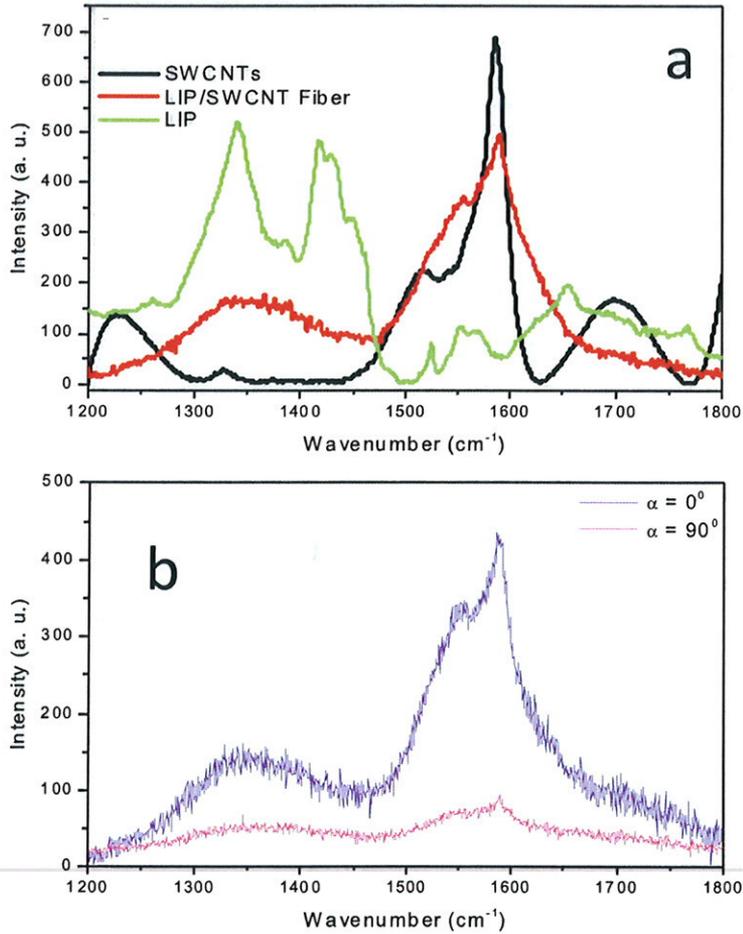


Figura 7. Espectros Raman que compara el rango espectral de la banda G de los SWCNTs y del *composite* LIP/SWCNT (a); espectros Raman polarizados de una fibra LIP/SWCNT medidos a 0° y 90° (b).

Un aspecto muy importante en el hilado de estas fibras fue establecer el mecanismo por el cual éstas se producen, en especial dada la naturaleza química singular y funcionalidades de los LIP. Un descubrimiento muy importante para nuestro equipo durante la realización de este trabajo consistió en comprobar cómo es posible el hilado de fibras *sin* nanotubos de carbono reajustando las concentraciones del surfactante LDS, algo que no se había acometido previamente en estudios similares de *wet spinning*. Así, se consiguió el hilado de fibras de varias decenas de centímetros de longitud aumentando tres veces la concentración del surfactante en la disolución inyectada al coagulante LIP (Fig. 8.izquierda). Estas fibras de polielectrolito se secaron al aire bajo tensión mecánica (Fig. 8.derecha), son bastante elásticas y de fácil manipulación.

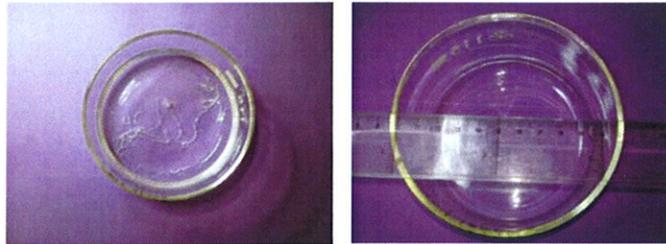


Figura 8. Geles elastoméricos de polielectrolito (izquierda); fibra de polielectrolito producida por secado.

Estudios de microscopia SEM (Fig. 9) demostraron que estas fibras tienen una sección rectangular (estructura tipo “lazo”), irregular en algunos puntos, de aproximadamente 90 micras x 20 micras. Se realizaron estudios combinados de SEM y EDS en la sección transversal y localmente en zonas de la fibra que presentaban discontinuidades. Nuevamente, se comprobó que estas fibras poseían una “corteza” externa y uniforme, así como un interior cuya microestructura es más rugosa.

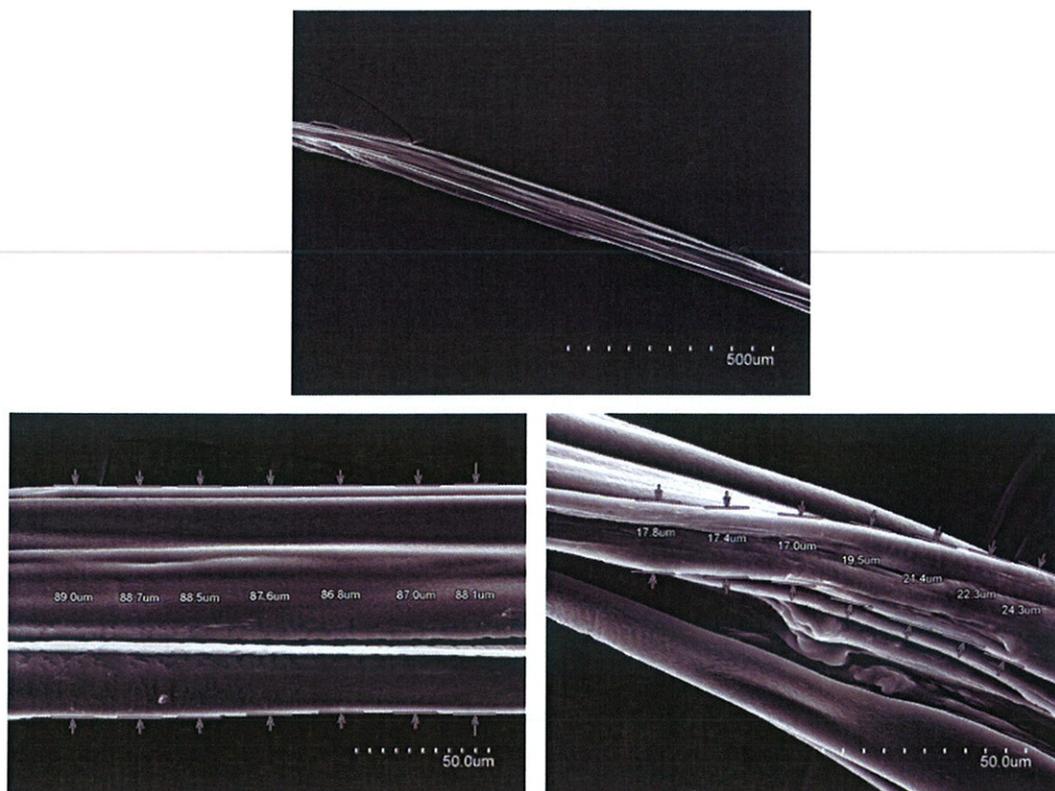


Figura 9. Micrografías de SEM de fibras de polielectrolito.

Los espectros de EDS mostraron picos característicos tanto del LIP (bromo, nitrógeno) como del surfactante empleado (azufre). Este resultado es sin duda muy relevante pues demostraría que el mecanismo de formación de estas fibras es por medio de lo que se da en llamar *polyelectrolyte complexation*, en vez de una floculación/coagulación que hasta entonces habíamos observado en

nuestros laboratorios en otros procesos de hilado. Es decir, tenemos evidencia experimental de la formación de un sulfato de poli(1-vinil-3-etilimidazolio). Este resultado es muy interesante porque revela el papel activo del surfactante en hilado de las fibras (no se detectó la presencia de azufre en los espectros de EDS de fibras con nanotubos de carbono hiladas por coagulación a partir de polietilenimina y LDS) y, muy importante, abre la posibilidad de la síntesis “a la carta” de fibras funcionales de fibras cuya composición se controlaría a partir de la adecuada selección de los correspondientes aniones y cationes de las dispersiones inyectadas así como del LIP empleado como coagulante. La relevancia de este resultado va aún más allá de lo que es la ciencia y tecnología de los nanotubos de carbono.

Por otro lado, la versatilidad química inherente de este *polyelectrolyte complexation* permite la producción de materiales compuestos con otros materiales de carbono con los que no había habido éxito en el hilado convencional de fibras debido a su limitada dispersión en disoluciones acuosas de tensoactivos. Un ejemplo de ello son las CNFs y N-CNFs. Se logró el hilado de fibras de LIP/CNF y LIP/N-CNF (Fig. 10, arriba), de alrededor de 130 x 40 micras de sección, aunque tanto su longitud como su contenido en los nanomaterial de carbono fue más pequeño que en el caso de las fibras de LIP/SWCNT, como se puede observar en la Fig. 10, izquierda y derecha, abajo.

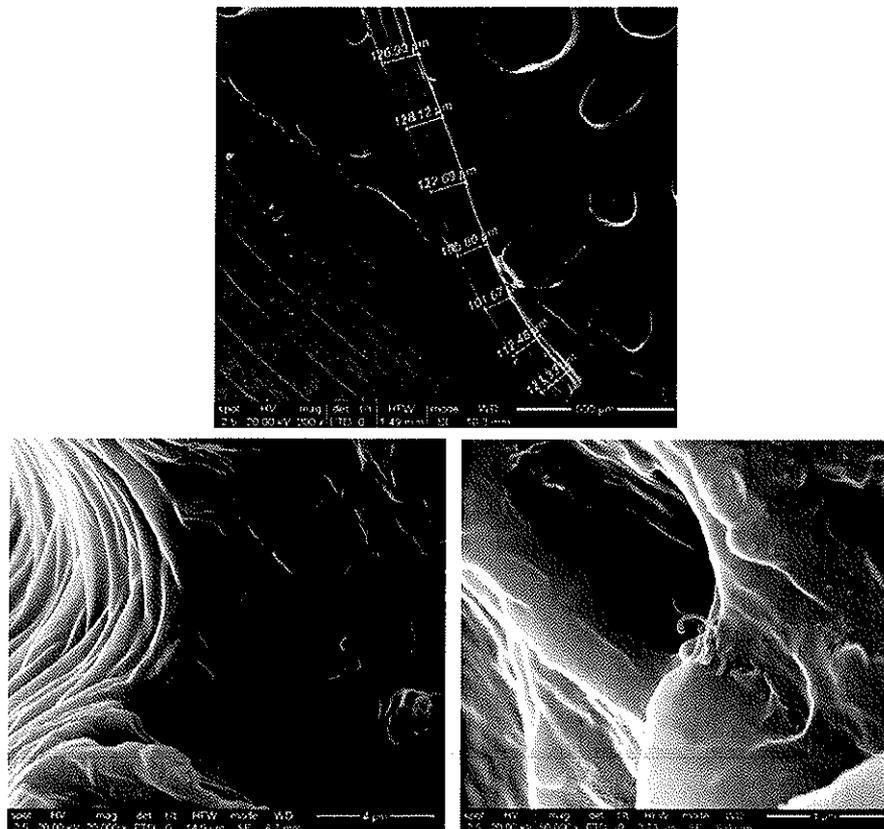


Figura 10. Fibra de LIP/CNF: arriba, estudio longitudinal; abajo: detalles de su sección transversal, que muestra la “corteza” de LIP (izquierda), y el bajo contenido en CNFs, totalmente recubiertas de LIP (derecha).

Se acometió también un nuevo estudio en el hilado de fibras de PEI/SWCNT empleando en disoluciones de 25 wt.% PEI en metanol (Fig. 11.izquierda). Aunque el proceso no era nuevo para nosotros,[12] hemos conseguido aumentar las longitudes de las fibras producidas y se ha profundizado en estudios novedosos de microscopia sobre la interacción entre el PEI y los nanotubos, que demuestran la capacidad de “mojado” de los SWCNT por parte del PEI (Fig. 11.derecha), posiblemente debido a la interacción fuerte que resulta de la afinidad por la donación de electrones de los grupos amino del PEI a los nanotubos de carbono.[13,14] Por otro lado, debido a la significativamente menor dispersibilidad de las CNFs y N-CNFs, no se logró en este caso la coagulación en forma de fibras de PEI/CNF y PEI/N-CNF.



Figura 11. Izquierda: geles elastoméricos de PEI/SWCNT, derecha: micrografía de TEM de un finísimo fragmento de una fibra de PEI/SWCNT.

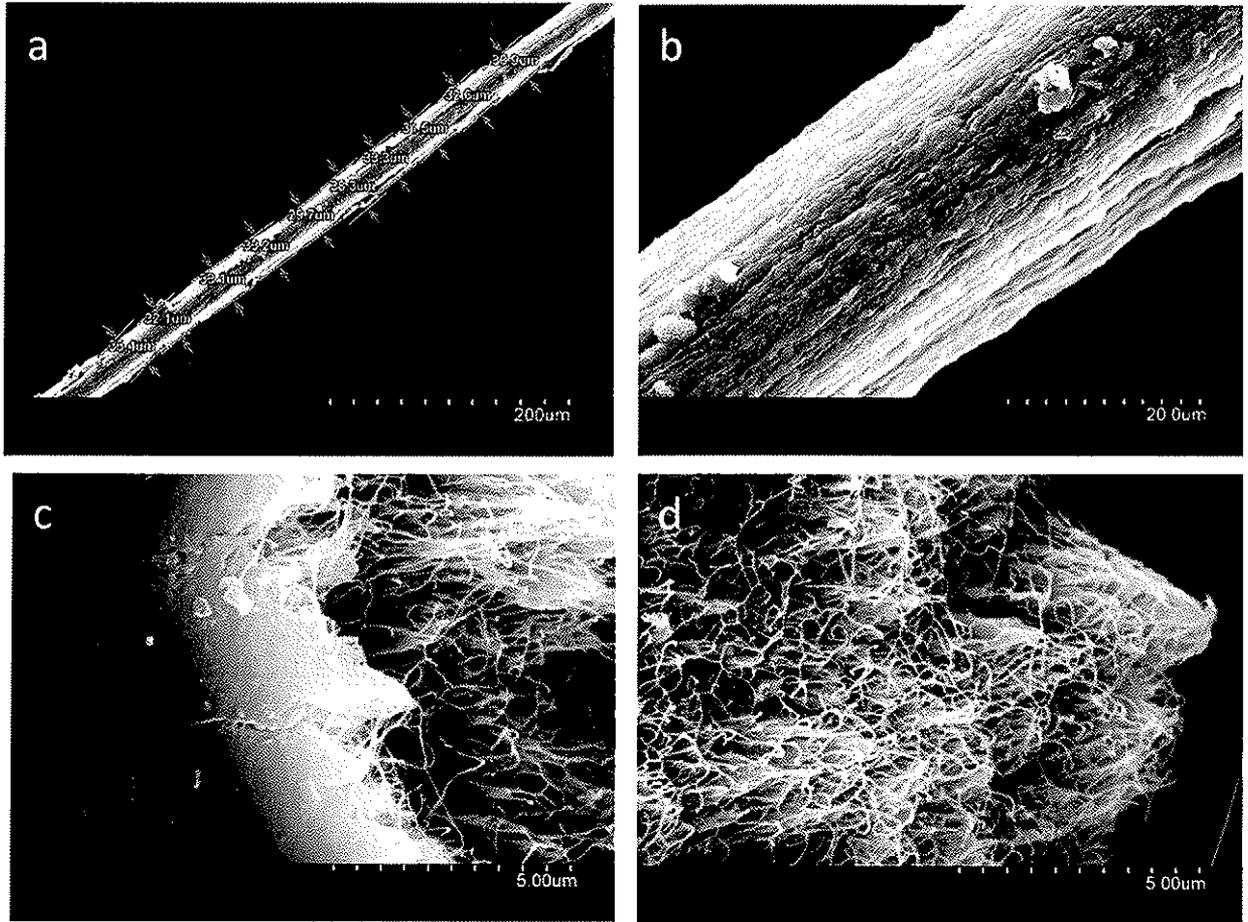


Figura 12. Sección longitudinal (a,b) y transversal (c,d) de fibras de SWCNTs sin polímero.

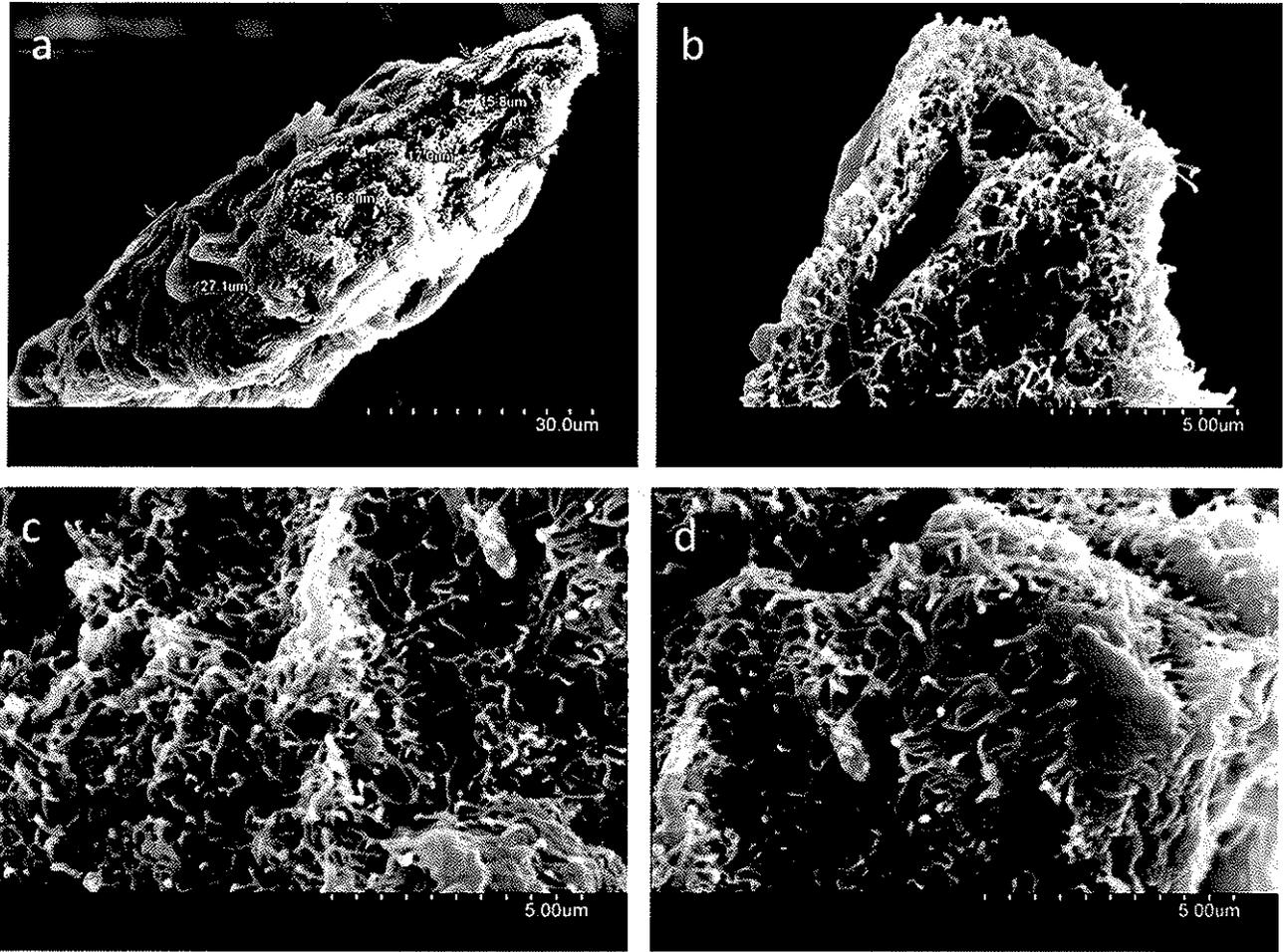


Figura 13. Micrografías de SEM de una fibra de SWCNT/GO 1:1 hilada utilizando HCl como floculante y LDS como surfactante.

Por otro lado, se hilaron fibras de SWCNT y SWCNT/GO sin polímero por floculación en HCl. Para ello se inyectaron dispersiones acuosas de 4 mg/mL de SWCNT y de una mezcla 1:1 de SWCNT y GO. Se obtuvieron así fibras de SWCNT (Fig. 12) y SWCNT/GO (Fig. 13) por secado al aire de los geles elastoméricos obtenidos al emplear los surfactantes LDS y SDBS. La caracterización por microscopia SEM permitió comprobar que dichas fibras tienen diámetros de unos de ~30 micras (Fig. 12 y 13). En las Figs. 12 y 13 se observan haces de SWCNT (Fig. 12 c,d y Fig. 13) y placas de GO (Fig. 13 c,d) que emergen de las secciones transversales de estas fibras.

Por otro lado, no ha sido posible la fabricación de fibras que contuvieran únicamente GO por floculación en HCl, posiblemente por la alta solubilidad del óxido de grafeno en el propio HCl. En los últimos años se ha descrito la preparación de dispersiones acuosas de GO en una concentración suficientemente elevada para que el GO forme un cristal líquido.[15,16] En el 2013 se ha publicado cómo estos cristales líquidos de GO pueden incluso hilarse como fibras que retienen el orden del GO en su fase nemática pero en forma de un sólido macroscópico cuya producción podría incluso escalarse.[17] Por otro lado, los sistemas que contienen GO poseen el atractivo de poder modular sus propiedades de transporte electrónico realizando procesos de reducción de los grupos oxigenados del GO de forma que se pueden tener tanto sistemas aislantes como conductores eléctricos en función del procesado que se haga a las fibras. Nosotros hemos adaptado nuestros sistemas de hilado de fibras para la fabricación de fibras de GO. Se prepararon dispersiones de GO en una concentraciones entre 3 y 5 mg/mL en la que el GO forma una fase completamente nemática [17], que fueron inyectadas a una disolución coagulante de 1 wt.% CaCl₂ en 25 vol.% etanol.

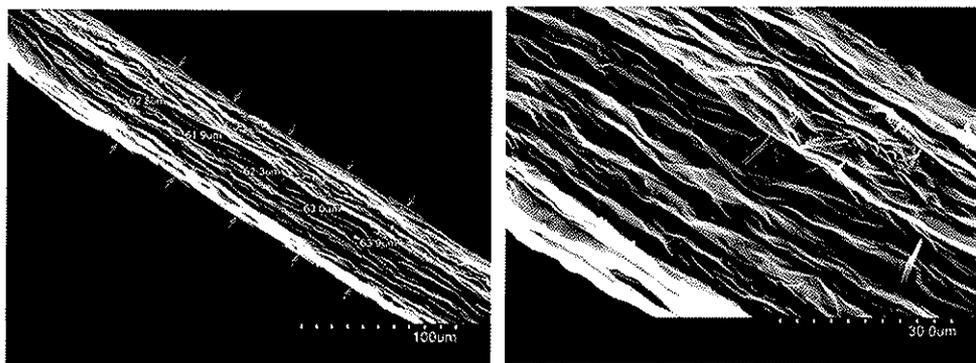


Figura 14. SEM de fibras de GO, que muestran cómo el orden del GO en el cristal líquido inyectado se preserva en gran medida en el sólido.

Se observó que en estas condiciones se formaron geles elastoméricos bastante fuertes y largos (de al menos decenas de centímetros de longitud en nuestro dispositivo experimental), más que los que se producen por coagulación en HCl, lo cual facilitaría el escalado de estos procesos de hilado para la producción de mayores longitudes de fibras. Estos geles fueron secados al aire bajo tensión

mecánica, obteniéndose fibras sólidas de GO. Micrográficas de SEM indican la disposición ordenada de las capas de GO (Fig. 14), lo cual demuestra que, efectivamente, el orden del GO en la fase nemática se conserva en estos materiales macroscópicos.

3. Medidas de conductividad eléctrica de las fibras

La conductividad eléctrica de las fibras producidas se midió por medio del método de 4 puntas con un Keithley 2400 SourceMeter así como con un multímetro Keithley 2000 usando la ecuación $\sigma = l/R \cdot A$, donde el área A se calcula a partir de imágenes de SEM de la sección transversal de las fibras.

Se han obtenido valores de conductividad eléctrica de ~ 100 - 150 S cm^{-1} para fibras de LIP/SWCNT y PEI/SWCNT, los cuales son similares a los de los *composites* de nanotubos de carbono más conductores conocidos [8,12], lo cual es un resultado excelente. Por otro lado, se han medido valores de $\sim 200 \text{ S cm}^{-1}$ y 120 - 140 S cm^{-1} en fibras SWCNTs y SWCNT/GO, respectivamente, hiladas en HCl. Los valores de conductividad en estas fibras son ligeramente mayores cuando se emplea el surfactante LDS, lo cual es indicativo del importante papel de los surfactantes en la floculación. Estos resultados sugieren que todas estas fibras son unos materiales muy interesantes de cara a su empleo como electrodos para dispositivos electroquímicos o para textiles electrónicos. De hecho, este éxito ha sido la base para iniciar una colaboración con un grupo de la Universidad de Surrey con quienes se ha solicitado conjuntamente un proyecto de la Royal Society sobre textiles electrónicos.

Por otro lado, las fibras de GO no son conductoras, pero se consiguió aumentar su conductividad por reducción a GO reducido (rGO) en vacío a 240°C durante 12 h o por exposición a vapores de hidrazina durante 3h a 80°C , [4,17] obteniéndose en ambos casos fibras de rGO con valores de conductividad eléctrica en torno a 1 - 4 S cm^{-1} .

4. Caracterización electroquímica de las fibras

La caracterización electroquímica (potenciostato Autolab PGSTAT302N, configuración de 3 electrodos, empleado un electrodo de Ag/AgCl como referencia, y una lámina de Pt como contraelectrodo) de las fibras de LIP/SWCNT ha demostrado su comportamiento predominantemente capacitivo (voltametrías cíclicas rectangulares en el rango de potenciales investigado, Fig. 15.a), obteniéndose valores de capacitancia comprendidos entre $1,5$ y $2,6 \text{ F g}^{-1}$ (Fig. 15.b). Estas medidas se han realizado en tampon fosfato (pH= 7,4), N-butil-N-metilpirrolidonio bis(trifluorometano sulfonil)imida (PYR₁₄TFSI) y 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometano sulfonil)imida (BMImTFSI). Se intentaron hacer los mismos estudios a partir de fibras de SWCNT y SWCNT/GO hiladas por floculación en HCl pero resultaron muy difíciles de manipular, imposibilitando tanto la realización de las medidas como la fabricación de supercondensadores fibrilares por trenzado de las fibras. Con todo, creemos que estas fibras son prometedoras como electrodos para dispositivos electroquímicos una vez se

solventen los problemas de manipulación (los cuales se acrecientan al realizar tratamientos térmicos), posiblemente a través del diseño de arquitecturas basadas en el ensamblaje de varias fibras.

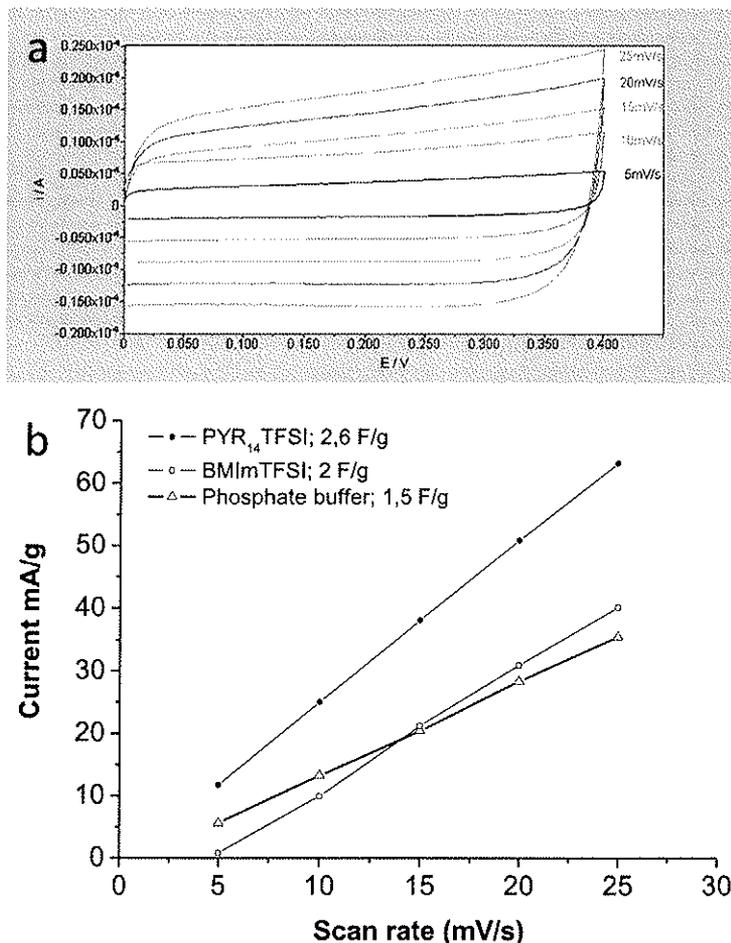


Figura 15. Voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una fibra de LIP/SWCNT, cuyas formas rectangulares son indicativas de su comportamiento capacitivo (a). Cálculo de los valores de capacitancia a partir de los diversos electrolitos empleados (b).

5. Músculos artificiales

Se ha invertido bastante tiempo en optimizar nuestro sistema Dual mode level system de Aurora Scientific Inc. para medir los cambios dimensionales de las fibras al inyectarles electroquímicamente carga eléctrica por medio de un potenciostato-galvanostato Gamry 600 reference. Como se ha indicado en el apartado anterior, las fibras son muy delicadas y, por tanto, difíciles de manipular. Con todo, se han conseguido los primeros resultados que muestran la funcionalidad como músculos artificiales electromecánicos de fibras de SWCNT sin polímero, midiéndose inicialmente unos valores máximos de fuerza generada de unos 2-3 MPa entre 0 y +1 V con electrolitos orgánicos en

medio no acuosos, (Fig. 16) siendo estos valores similares a los medidos a partir de películas (*buckypapers*) de SWCNTs.[18]

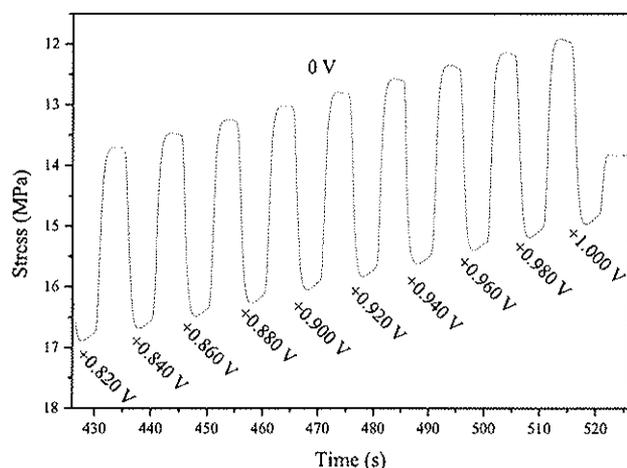


Figura 16. Generación de fuerza a distintos potenciales de una fibra de SWCNT.

6. Diseminación de resultados

Estos resultados se han presentado por nuestro equipo investigador en los siguientes congresos, en los que se hizo referencia y agradecimiento a la Ayuda a la Investigación 2013 de la Fundación Domingo Martínez:

R. Marcilla, E. Azaceta, J.A. Benedico, A. Seral-Ascaso, R. Garriga, E. Muñoz, "Fibras de Nanotubos de Carbono/Líquidos Iónicos Poliméricos", XII Reunión del Grupo Español del Carbón, 20-23 de octubre de 2013, Madrid.

J.A. Benedico, R. Marcilla, E. Azaceta, A. Seral-Ascaso, E. García-Bordejé, V.L. Cebolla, R. Garriga, E. Muñoz, "Wet-Spinning Multifunctional Carbon Nanotube/Polymer Composite Fibers", NanoSpain 2014, 10-14 de marzo de 2014, Madrid.

J.A. Benedico, R. Marcilla, E. Azaceta, A. Seral-Ascaso, E. García-Bordejé, V.L. Cebolla, R. Garriga, E. Muñoz, Multifunctional Carbon Nanotube Composite Fibers: Properties and Electronic Textile Applications, International Conference on Diamond and Carbon Materials, 7-11 de septiembre de 2014, Madrid.

Además, estamos en fase avanzada de redacción del artículo "Wet-spun Polymer Ionic Liquid/Carbon Nanotube Composite Fibers" por R. Marcilla, E. Azaceta, J.A. Benedico, A. Seral-Ascaso, E. García-Bordejé, M. Laguna, V.L. Cebolla, R. Garriga y E. Muñoz.

7. Agradecimientos

El equipo investigador de este Proyecto agradece al Patronato de la Fundación Domingo Martínez, a su Comité Técnico y asesores la concesión de esta Ayuda a la Investigación, así como su amabilidad y todas las atenciones que han tenido con nosotros. Ha sido muy importante para nosotros la concesión de este proyecto, cuya ejecución nos ha proporcionado además muy buenos momentos en nuestros laboratorios y unos resultados ciertamente fascinantes, permitiéndonos iniciar nuevas líneas de investigación. Nuestra felicitación a la Fundación Domingo Martínez por su decidida apuesta por financiar el desarrollo científico y técnico a través de estas Ayudas a la Investigación, así como por su formidable Obra Social.

Referencias bibliográficas:

1. E. García-Bordejé, I. Kvande, D. Chen, M. Rønning, *Adv. Mater.* (2006) **18**, 1589.
2. L. Roldán, S. Armenise, Y. Marco, E. García-Bordejé, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2012) **14**, 3568.
3. W.H. Shin, H.M. Jeong, B.G. Kim, J.K. Kang, J.W. Choi, *Nano Letters* (2012) **12**, 2283.
4. C. Vallés, P. Jiménez, E. Muñoz, A.M. Benito, W.K. Maser, , *J. Phys. Chem. C* (2011) **115**, 10468.
5. A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, , *Nature* (2003) **423**, 703.
6. M.E. Kozlov, R.C. Capps, W.M. Sampson, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, R.H. Baughman, *Adv. Mater.* (2005) **17**, 614.
7. E. Muñoz, A. Sreelatha, R. Garriga, R.H. Baughman, W.J. Goux, *J. Phys. Chem. B* (2013) **117**, 7593.
8. J.M. Razal, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.* (2008) **18**, 61.
9. G.R. Dieckmann, A.B. Dalton, P.A. Johnson, J. Razal, J. Chen, G.M. Giordano, E. Muñoz, I.H. Musselman, R.H. Baughman, R.K. Draper, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) **125**, 1770.
10. R. Marcilla, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, M.T. Martínez, I. Loinaz, H. Grande, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Small* (2006) **2**, 507.
11. R. Marcilla, J.A. Blázquez, J. Rodríguez, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, *J. Polymer Sci. A* (2004) **42**, 208.
12. E. Muñoz, D.-S. Suh, S. Collins, M. Selvidge, A.B. Dalton, B.G. Kim, J.M. Razal, G. Ussery, A.G. Rinzier, M.T. Martínez, R.H. Baughman, *Adv. Mater.* (2005) **17**, 1064.
13. A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner, *Nano Lett.* (2003) **3**, 459.
14. M. Shim, A. Javey, N.W.S. Kam, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 11512.
15. Z. Xu, C. Gao, *Nat. Comm.* (2011) **2**, 571.
16. Z. Xu, H. Sun, X. Zhao, C. Gao, *Adv. Mater.* (2013) **25**, 188.

17. R. Jalili, S.H. Aboutalebi, D. Esrafilzadeh, R.L. Shepherd, J. Chen, S. Aminorroaya-Yamini, K. Konstantinov, A.I. Minett, J.M. Razal, G.G. Wallace, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 5354.
18. E. Muñoz, A.B. Dalton, S. Collins, M. Kozlov, J. Razal, J.N. Coleman, B.G. Kim, V.H. Ebron, M. Selvidge, J.P. Ferraris, R.H. Baughman, *Adv. Eng. Mater.* (2004) 6, 801.