

*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.*



POSGRADO

Caracterización de nanopartículas de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  
sintetizadas por el método de electrospinning

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de  
Maestro en Nanotecnología presenta:

Felix Astivia Arellano

Directores:

Dr. Francisco Espinosa Magaña

Dra. Diana María Carrillo Flores

2 de Mayo 2017.

## ÍNDICE.

RESUMEN .....	2
ABSTRACT .....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
2. ANTECEDENTES .....	8
2. JUSTIFICACIÓN.....	9
4. HIPÓTESIS .....	9
5. OBJETIVO PRINCIPAL.....	9
6. OBJETIVOS PARTICULARES .....	9
7. PRECURSORES Y MÉTODOS.....	10
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
9. CONCLUSIONES.....	38
10. Referencias .....	39

## Lista de Figuras

Figura 1. Fotografía del agitador empleado para Preparar la solución. ....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 2. Representación esquemática del sistema de electrohilado<sup>8</sup>. .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3. Sistema de electrohilado. (Electrospining). ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. Fotografía de un menisco de polivinilo en solución acuosa, mostrando el cono de Taylor en la producción de la fibra por la técnica de electrohilado. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5. Placa de papel Aluminio como colector de aglomerado. ....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 6. Comportamiento en la formación del cono de Taylor conforme al aumento de voltaje aplicado<sup>10</sup>. ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 7. Distancia entre el colector y la aguja. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 8. Diagrama del microscopio electrónico de barrido. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 9. Diagrama de un equipo para gravimetría. .... 20

Figura 10. Lugar donde se lleva a cabo la reflexión, la refracción, la dispersión y la polaridad de la luz ..... 22

Figura 11. Panalytical, Modelo: Xpert Pro. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 12. Esquema de los principales componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 13. Micrografía sintetizada en SEM del compuesto polímero-acetato de litio y acetato de manganeso. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 14. Micrografía obtenida en SEM del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 15. *Micrografías obtenidas en SEM del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso con un voltaje de 2.0 kv.* ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 16. Micrografías obtenidas en SEM del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso con un voltaje de 2.0 kv ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 17. Morfología similar a una partícula entrelazada bien definida. Que Presenta un tipo de recubrimiento sobre la superficie a 2.0kv. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 18. *Morfología similar a una partícula entrelazada bien definida. Que Presenta un tipo de recubrimiento sobre la superficie a 2kv.***¡Error! Marcador no definido.**

Figura 19. *Característica de una muestra sólida conductora, sometida a 10kv en el método de electrospining.* ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 20. Característica es ser una muestra sólida conductora muestra sometida a 15kv en la síntesis con el método de electrospining.....	30
Figura 21. Muestra recubierta con una capa delgada de un metal sometido a 2.0kv. ....	30
Figura 22. Muestra recubierta con una capa delgada de un metal sometido a 2.0kv. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 23. Diagrama TGA de los materiales del compuesto .	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 24. Patrones de difracción de rayos-X en el material de Litio Manganeso .....	33
Figura 25. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ).....	34
Figura 26. <i>Nanopartículas de óxido de litio manganeso (<math>\text{Li}_2\text{MnO}_3</math>)</i> distribución de tamaños de longitud y diámetro A 10KV. ....	34
Figura 27. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) distribución de tamaños de longitud y diámetro A 15KV. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 28. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) y su distribución de diámetro de partículas homogéneo a 10 kv. ....	35
Figura 29. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) y su distribución de diámetro de partículas homogéneo a 15kv. .	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 30. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) y su distribución de diámetro de partículas homogéneo a 15kv.....	36
Figura 31. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ), formando cumulos.....	37

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó un estudio acerca de la síntesis y caracterización estructural de nanopartículas constituidas por óxido de Litio Manganeso.

El estudio de los materiales consta de un diseño experimental de dos niveles. Los niveles se refieren a la síntesis y preparación de la solución que se realiza a través de la obtención de masa - soluto del acetato de litio y el acetato de manganeso homogenizado con etanol y agua tridestilada mediante una agitación empleada en la síntesis.

Primero se obtienen nanofibras del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso, mediante el proceso de electrohilado, en el cual se utilizan fuerzas electrostáticas para generar fibras poliméricas, al aplicar un campo electrostático de alto voltaje. Las gotas del polímero son sometidas a una inestabilidad, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la solución polimérica. Una serie de parámetros deben ser optimizados, tal como es el voltaje, además de la distancia de la aguja al colector. El otro nivel es la caracterización estructural de los materiales. Esta es llevada a cabo mediante diferentes técnicas, entre las cuales se encuentran Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS). Con el método de electrohilado se pueden obtener fibras o partículas. En este trabajo, el material obtenido fue el óxido de litio manganeso en forma de nanopartículas.

## ABSTRACT

In the present research work was a study carried out on the synthesis and structural characterization of nanoparticles formed by  $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ . Nanoparticles of lithium manganese oxide are alkali metals they have great capacity to conduct electricity. Metallic powder reacts real ease and in some cases very vigorously. When it is heated in the presence of air or oxygen, manganese powder forms a red oxide,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . With water at a temperature form hydrogen manganese hydroxide (II),  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . In the case of acids, and because of that manganese is a reactive metal, hydrogen is released, and a salt of manganese (II) is formed. Manganese reacts to high temperatures with the halogens, sulfur, nitrogen, carbon, Silicon, phosphorus and boron. Lithium is the lightest solid metal, soft, low melting point and reactive. Many physical and chemical properties are as or more similar to the alkali earth metals which of its group. The study of materials consists of a two-tier design. The levels refer to the synthesis and preparation of solution which is done through the obtaining of mass - solute of lithium acetate and acetate of manganese homogenized with ethanol and water pre distilled, and with the turmoil in the synthesis (200 rpm and 1500 rpm). Using the electro spinning process using electrostatic forces to produce polymer fibers, by applying a high voltage electrostatic field. Polymer droplets are subjected to instability, forming fibers to overcome the surface tension of polymer solution  $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ . a number of parameters must be optimized including kV, in order to generate no drops in addition to the distance from the needle with the collector, another level the structural characterization of materials and fibers  $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ . It was taken out by, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (MET). technique in scanning mode (STEM). The characterization of thermal, electrical properties and electronic structure of  $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ . It is essential for the development of new features. The study of electrical conductivity in bulk using the technique of four-pointed and the Plasmon in volume is obtained through. Materials  $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ . Which are described as nano particles of halloysite, they have high electrical conductivity that classified them as conductive materials according to their technological application in the development of materials of electrostatic discharge.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de litio manganeso, cuyas fórmulas químicas son  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ), así como la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , han sido objeto de un intenso estudio como material para el cátodo de baterías secundarias comerciales de ion-Li. Los óxidos de Mn son buenos candidatos para el cátodo de estas baterías debido a su bajo costo, abundancia y no tóxicos.

Los estudios enfocados hacia el perfeccionamiento de dispositivos que faciliten el almacenamiento de energía, como las celdas de las baterías recargables son en nuestros días de incuestionable importancia.

Numerosas investigaciones han sido realizadas en estos tiempos con vistas a mejorar la calidad de las baterías de estado sólido, especialmente las llamadas baterías de Ion de litio. Dentro de ellas se destacan los estudios que van hacia la búsqueda de materiales que se encuentren enmarcados dentro de los denominados conductores iónicos sólidos (CIS) con características estructurales que facilitan la difusión del ión litio, lo cual permite emplear este tipo de compuestos en la preparación de cátodos y como electrolitos sólidos en baterías de litio<sup>1</sup>. Las nanopartículas de óxidos metálicos presentan características únicas, que las convierte en candidatos en la fabricación de componentes electrónicos, ópticos, magnéticos, químicos y mecánicos. Presentan también excelentes propiedades catalíticas, debido a la gran relación superficie/volumen y efectos cuánticos debido al tamaño.

Los nanomateriales están siendo aplicados a través de una serie de industrias de alta tecnología debido a sus excelentes propiedades magnéticas, ópticas, catalíticas y electrónicas, que dependen en gran medida de su tamaño, estructura y forma. De esta forma, se espera que las nanopartículas de óxido de litio manganeso presenten propiedades mejoradas en la construcción de baterías de Ion- Litio<sup>2</sup>.

El movimiento de carga que se genera en este tipo de compuestos al aplicar una diferencia de potencial se debe principalmente a los iones, por lo que el

valor de conductividad electrónica es prácticamente despreciable y el número de transporte iónico es cercano a la unidad.

Es por ello que este tipo de compuestos suele ser empleado como electrolitos sólidos, sustituyendo a los tradicionales electrolitos líquidos y permitiendo mayor estabilidad térmica, bajos niveles de auto-descarga, alta densidad de energía, la posibilidad de permitir la miniaturización de las baterías y su inclusión dentro de las nanotecnologías.

También se pueden emplear este tipo de materiales como base inorgánica en la preparación de compósitos de conductividad mixta los cuales se utilizan en la conformación de electrodos en baterías de litio en conjunto con óxido de litio manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), por ser dos elementos con propiedades de conductividad eléctrica y térmica.

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar óxidos nanométricos perteneciente a la familia óxido de litio manganeso con fórmula global  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Para la síntesis de las nanoestructuras se empleó la técnica de electrohilado (electrospinning), utilizando dos voltajes diferentes, uno de 10 kilovoltios y otro de 15 kilovoltios. Los precursores utilizados fueron el acetato de litio ( $\text{LiOOCCH}_3$ ) y el acetato de Manganeso ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$ ), creando una solución soluto-solvente. El solvente utilizado fue etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) y agua tridestilada. Se sabe que el tipo de precursor puede decidir las temperaturas de síntesis y los tamaños de partícula del producto final por lo que su caracterización es también una tarea importante para entender los mecanismos de obtención del producto final.



## 2. ANTECEDENTES

Los óxidos de litio manganeso se pueden presentar en tres estequiometrías diferentes,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (cúbica,  $Fd\ 3m$ ),  $\text{LiMnO}_2$  (ortorómbica, monoclinica,  $Pm2m$ ) y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (monoclinica,  $C2/m$ ). El estado de oxidación del Mn en el  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  se mantiene fijo en +4, por lo que no presenta una reacción electroquímica, ya que el ion Mn +4 no puede oxidarse fácilmente al estado Mn +5, a diferencia de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , donde el estado medio de oxidación del manganeso es +3.5 esto porque existen igual número de  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+4}$  distribuidos en los lugares octaedrales de la espinela.

Para la síntesis de la espinela se han empleado diferentes métodos, como Reacción de estado sólido a altas temperaturas, Proceso Pechini, Sol-Gel, Técnica de emulsión-secado, entre otras. Recientemente, se ha desarrollado una nueva ruta de síntesis, llamada solución de combustión, donde existen varios tipos de agentes de combustión, en los cuales están incluidos la urea, el ácido acrílico, diformylhydrazine y ácido cítrico<sup>3</sup>.

La solución de combustión ha demostrado que los componentes pueden ser distribuidos en forma homogénea a nivel molecular en el proceso de preparación y los agentes de combustión pueden liberar enormes cantidades de calor durante la calcinación y en consecuencia la síntesis debe ser llevada a cabo a bajas temperaturas por tiempos cortos, con el fin de disminuir la temperatura de calcinación<sup>4</sup>.

Por otro lado, en las últimas décadas se ha popularizado un método de síntesis conocido como electrohilado (electrospinnig), el cual representa una alternativa económica para obtener nanofibras de muy diversos materiales, entre ellos, óxidos metálicos, formadas por nanopartículas cuyo tamaño es controlable a través de voltaje, distancia del inyector a la placa recolectora. Bajo ciertas condiciones de intensidad de kilovoltios, es posible obtener directamente

nanopartículas, con el método de electrospinning<sup>5</sup>.

Se sintetizaron nanofibras de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por el método de electrospinning, mientras que Jayaraman, logró sintetizar nanofibras huecas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>6</sup>. La lista es muy grande para trabajos de síntesis de esta estructura, sin embargo, para el compuesto  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , el número de artículos en la literatura es considerablemente menor por lo cual se decidió hacer un Proyecto para obtener nanopartículas con esta estructura, por el método de electrospinning<sup>7</sup>.

## **2. JUSTIFICACIÓN**

Los estudios enfocados al perfeccionamiento de dispositivos, que faciliten el almacenamiento de energía, como las celdas de combustible y las baterías recargables, son de importancia por el ahorro de energía. El estudio de material nanoestructurado del compuesto  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , es la base del material del cátodo de las baterías de Ion de Li y, por medio de la síntesis, puede dar lugar a nuevos desarrollos tecnológicos.

## **4. HIPÓTESIS**

Es posible sintetizar nanopartículas de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  mediante el método de electrospinning, las cuales tendrán las características necesarias para ser aplicadas como material anódico en las celdas de las baterías recargables.

## **5. OBJETIVO PRINCIPAL**

Llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ), por el método de electrospinning y emplear diferentes técnicas experimentales de caracterización, tales como, XRD, MET, TGA, SEM.

## **6. OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Utilizar el método de electrohilado para sintetizar el compuesto de óxido de litio manganeso.

2. Determinar las propiedades térmicas mediante Análisis termogravimétrico (TGA).
3. Determinar la fase cristalina del material óxido de Litio Manganeso mediante la técnica de Difracción de Rayos-X.
4. Caracterización morfológica del material óxido de Litio Manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) mediante microscopía electrónica MEB y TEM.

## 7. PRECURSORES Y MÉTODOS

### 7.1 Materiales Estudiados

El material estudiado fue el óxido de litio-manganeso,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  en forma de nanopartículas.

### 7.2 Metodología

Las nanopartículas de Óxido de Litio Manganeso fueron sintetizadas por el método de electrospinning, utilizando como precursores acetato de Litio y acetato de Manganeso, designados por la relación del soluto, que lo formaría Acetato de Litio 0.51 g/mol y Acetato de Manganeso de 1.22 g/mol y con Alcohol etílico (5 mL) junto con agua tridestilada (5 mL), adicionado con el polímero Polyvinylpyrrolidone. (pvp).

La caracterización estructural del óxido de Litio Manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ), se llevó a cabo utilizando varias técnicas experimentales, como se describe a continuación.

#### 7.2.1. Síntesis de óxido de Litio Manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) por el método de electrospinning

Para obtener la masa soluto se encontró la cantidad de los precursores que son el Acetato de Litio y el Acetato de Manganeso mediante la relación.

El peso molecular es:

$P_m$  del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 = 180.821$  gr/mol.

Para preparar medio gramo.

$0.5 \text{ gr LiMn}_2\text{O}_4 (1 \text{ mol LiMn}_2\text{O}_4 / 180.821 \text{ gr/mol LiMn}_2\text{O}_4) = 0.002765$  moles de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

El acetato de manganeso  $(C_2H_3O_2)_2 Mn \cdot 4H_2O$ . Tiene un peso molecular.

Pm del  $C_2H_3O_2 Mn \cdot 4H_2O = 245.09$  gr/mol.

Para realizar la solución se requiere  $Mn (Ac)_2$ .

$2 C_2H_3O_2 Mn \cdot 4H_2O$

Entonces el peso (w) se determina.

$W C_2H_3O_2 Mn \cdot 4H_2O = 2 \cdot 0.002765 \text{ moles} = 0.00553 \text{ moles } Mn (Ac)_2 \cdot 4H_2O$

Convirtiendo en gramos  $0.00553 \text{ mol } C_2H_3O_2 Mn \cdot 4H_2O (245.09 \text{ gr } C_2H_3O_2 Mn \cdot 4H_2O / 1 \text{ mol}) = 1.355 \text{ gr } C_2H_3O_2 Mn \cdot 4H_2O$ .

En tanto el acetato de Litio

$(C_2H_3Li O_2 \cdot 2H_2O)$  tiene un Peso Molecular

Pm  $(C_2H_3Li O_2 \cdot 2H_2O) = 102.02$  gr/mol

M= masa soluto/PM. de soluto/volumen del solvente.

M= .5 M

Masa molar de Litio= 102.02 gr.

Masa molar de Manganeso= 245.09 gr.

Por lo tanto para obtener la cantidad de precursor de acetato de Litio y Manganeso queda.

$M = (Mol) (PM. \text{ del soluto}) / (V)$

Para preparar la solución se consideró 50% etanol y 50% de agua tridestilada utilizando un volumen de 10mL. Se homogenizó uniformemente durante un periodo de tiempo de 2 horas aproximadamente, (Figura 1) posteriormente se agregó el dihidratado acetato de Litio y el tetrahidratado acetato de Manganeso; se diluyó con un agitador magnético utilizando 500 rpm.

Posteriormente se agregó a la solución Polyvinylpyrrolidone, para así obtener una solución con las características adecuadas como la concentración de la solución, la volatilidad del solvente y la conductividad y ser sometida a Electrohilado por el método de electrospining.

Se consideró 50% etanol y 50% de agua tridestilada para formar una solución polimérica que tenga propiedades viscosas así como la tensión superficial de la solución, si la solución está demasiado diluida, entonces la fibra polimérica se divide en gotas antes de llegar al colector, debido a los efectos de la tensión superficial.

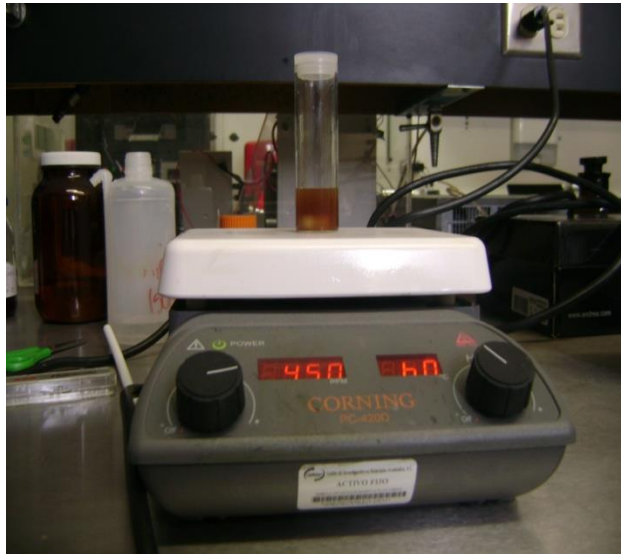


Figura 1. Fotografía del agitador empleado para Preparar la solución.

El proceso de electrohilado utiliza fuerzas electrostáticas para formar fibras poliméricas, al aplicar un campo eléctrico a través de un voltaje 10 kv (Figura 2), en el cual las gotas de la solución formada por los acetatos de Litio, Manganeso y el polímero, son sometidas a una inestabilidad formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica. En este trabajo el polímero utilizado fue Polyvinylpyrrolidone, con el fin de generar fibras en lugar de gotas.

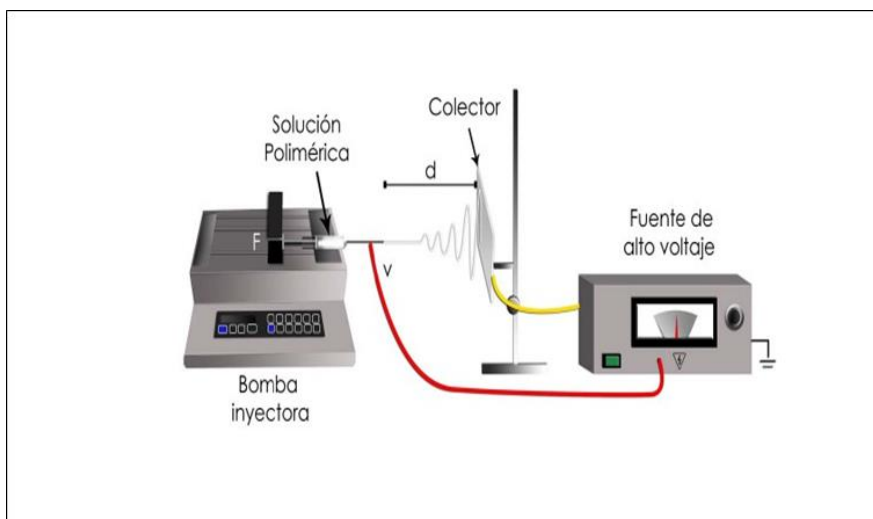


Figura 2. Representación esquemática del sistema de electrohilado<sup>8</sup>.

El sistema de electrospinning típico puede ser utilizado para formar las fibras en función de parámetros tales como la distancia entre la aguja y el colector el

voltaje aplicado (Figura 3). En este trabajo se utilizaron dos voltajes, uno de 10 kV y otro de 15 kV.

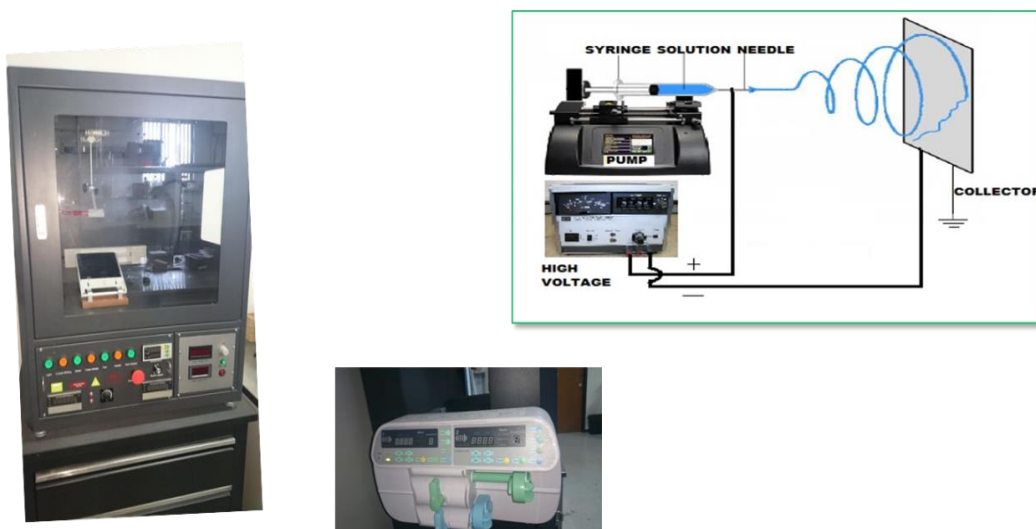


Figura 3. Sistema de electrohilado. (Electrospinning).

Por medio de una bomba infusora la solución polimérica se hace pasar a través del capilar formando una gota colgante en la punta. Un electrodo de la fuente de alto voltaje es conectado a la aguja o capilar. Al aplicar el alto voltaje, la solución se carga, lo que provoca un aumento de la intensidad del campo eléctrico por lo que las fuerzas de repulsión entre las cargas iguales presentes en el líquido y las fuerzas de atracción entre las cargas opuestas del líquido y el colector, generen fuerzas de tensión sobre el líquido, alargando la caída de la gota colgante en la punta del capilar.

La intensidad de campo eléctrico se incrementa hasta que alcance el equilibrio entre las fuerzas electrostáticas, lo que provoca un valor de la tensión superficial en el líquido que conduce a la formación del cono de Taylor<sup>9</sup>.

Si el voltaje aplicado se continúa incrementando producirá un chorro de fibras acelerado desde el vértice del cono hacia el colector, (Figura 4), que está conectado a tierra. Mientras que el chorro de la fibra es dirigido hacia el colector, se somete a una inestabilidad en la solución polimérica, lo que aumenta el tiempo de tránsito en la longitud del camino al colector y ayuda en el adelgazamiento de las fibras y a la evaporación de los disolventes.

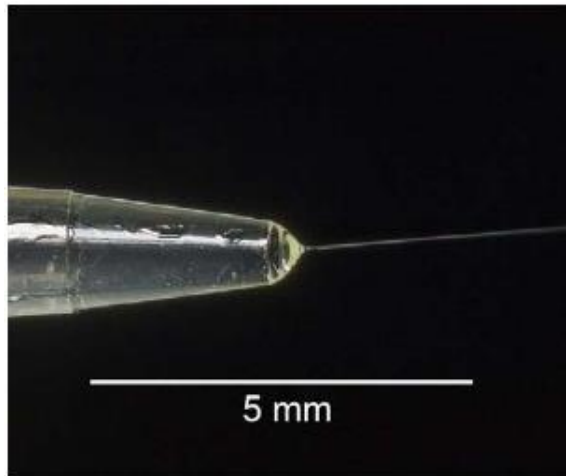


Figura 4. Fotografía de un menisco de polivinilo en solución acuosa, mostrando el cono de Taylor en la producción de la fibra por la técnica de electrohilado.

Las fibras poliméricas se depositan en un colector conectado a tierra y estos colectores pueden ser de gran variedad, incluyendo una placa fija, carrete con movimiento, en agua o en cualquier otro disolvente, normalmente, el uso de un colector fijo dará como resultado una formación de una capa de fibras orientadas al azar.

Un carrete con rotación puede ser usado para generar capas con fibras alineadas, un papel importante para determinar el grado de anisotropía.

Las fibras de los acetatos de Litio y de Manganeso se recopilaron mediante una placa de acero, recubierta de papel aluminio como se observa en la (Figura 5). Cabe mencionar que los colectores no conductores tienen una estructura más porosa, los colectores conductores son capaces de disipar la carga residual de las fibras. Por tanto, los colectores más porosos resultan con una baja densidad de embalaje de las fibras. Por otra parte, la geometría del colector puede ser seleccionado en función de la forma que se solicite, en este caso fue en forma de hoja. Esta facilidad de uso y adaptabilidad es una de las razones principales del uso del electrohilado.



Figura 5. Placa de papel Aluminio como colector de aglomerado.

A pesar de que la técnica de electrohilado es relativamente fácil de usar, hay una serie de variables en el procesamiento que pueden afectar significativamente la formación de las fibras. Las variables principales en el proceso de electrohilado son el voltaje aplicado (en este caso se utilizaron dos voltajes uno de 10 kV y otro de 15 kV), la velocidad de flujo del polímero y la distancia entre la aguja y el colector de aproximadamente 15 cm. Como se puede observar en su comportamiento (Figura 6), estas variables son de gran importancia ya que pueden influir en la formación de defectos (aglomerados) en las fibras. Se optó por utilizar los 15 kV porque a este voltaje la forma de la superficie en la que el cono de Taylor y el chorro de fibra se formaron tuvo mejor control en la formación de fibra.

En los 10 kV el cono de Taylor se formó en la punta de la gota una pendiente, sin embargo, conforme el voltaje se fue aplicando hasta llegar a 15 kV se iba incrementando el volumen de la caída hasta que el cono de Taylor se formó en la punta del capilar una fibra, esto se asocia con un aumento de los voltajes y producción de fibras producidas por electrohilado.



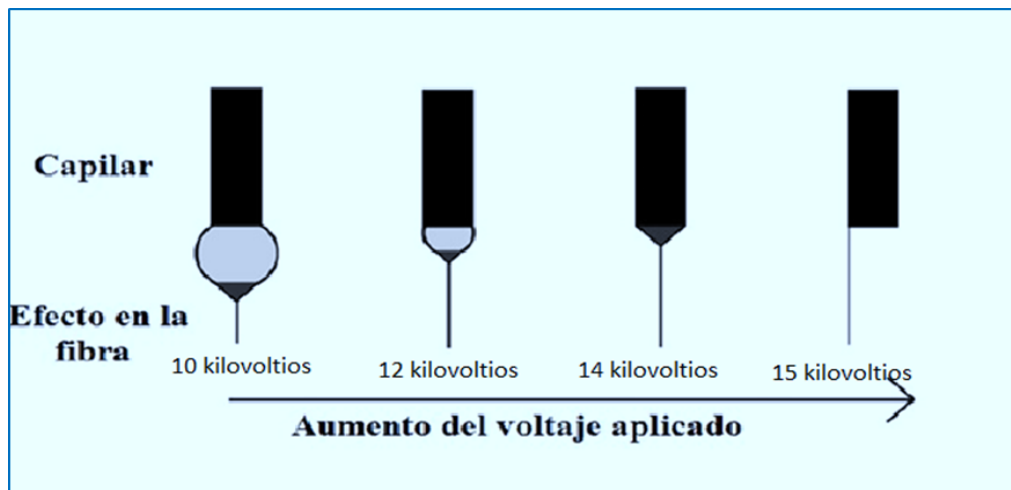


Figura 6. Comportamiento en la formación del cono de Taylor conforme al aumento de voltaje aplicado<sup>10</sup>.

La intensidad del campo eléctrico aplicado controla la formación de fibras con diámetros de varias micras a decenas de nanómetros. La fuerza inferior a la fuerza óptima del campo podría llevar a causar defectos en las fibras o incluso el fracaso en la formación del chorro.

Se observó que los aumentos de voltaje aplicado alteran la forma de la superficie en la que el cono de Taylor y el chorro de fibra se formaron. Si el voltaje aplicado es de 10 a 14 kV, el cono de Taylor forma en la punta de la gota una pendiente, sin embargo, conforme el voltaje aplicado se incrementa hasta 15 kV, el volumen de la caída disminuye hasta que el cono de Taylor se forma en la punta del capilar, esto se asocia con un aumento de los defectos en las fibras producidas por electrohilado.

El aumento en la intensidad del campo eléctrico está relacionado con la formación del conglomerado, conforme se incrementó la intensidad del campo desde 10 hasta 15 kV a 15 cm, aumentó el diámetro de la fibra media de 1.9 a 2.2 mm.

En este trabajo se obtuvieron fibras uniformes con una intensidad de campo eléctrico de 15 kV, a una distancia entre la aguja y la placa colectora de 15 cm, la distancia de la aguja con el colector se fue dando de acuerdo a la formación de fibras, cuando la distancia fue de 20 cm el diámetro de la fibra disminuyó y cuando se fijó a una distancia de 15 cm se obtuvo una morfología con

aglomerados, se atribuye a la evaporación incompleta del solvente en la fibra polimérica antes de llegar al colector, alrededor de 5.4 mm a 15 kV, es evidente que hay un intervalo óptimo de intensidad en el voltaje aplicado para una solución polimérica, ya sea demasiado débil o demasiado fuerte el voltaje aplicado, dará lugar a la formación de fibras con distinta calidad.

La velocidad de flujo de la solución polimérica también tiene un impacto en el tamaño de las fibras y además, puede influir en la porosidad de las fibras, así como su forma.

La forma de cono en la punta del capilar no se puede mantener si el flujo de solución polimérica a través de los capilares es insuficiente, la solución expulsada en el chorro de fibra y el diámetro de las fibras y aumento del tamaño de los poros incrementa al aumentar la velocidad de flujo.

Además, se observó que, al utilizar altas velocidades de flujo, se formaron importantes cantidades de aglomerados, debido a la incapacidad de las fibras para secarse completamente antes de llegar al colector (no lograba evaporarse todo el solvente). El no secarse por completo las fibras, conduce a la formación de fibras con morfología similar a listones planos, en comparación con las fibras con una morfología cilíndrica.

Mientras que la distancia entre la punta del capilar o aguja y el colector, juega un papel mucho más pequeño, también puede influir en el tamaño de la fibra por 1 y 2 órdenes de magnitud. Además, la distancia influye si el resultado final del electrohilado es (una sola fibra) o electrospray (la fibra se subdivide en pequeñas fibras rociadas a la vez). La distancia que se utilizó fue de 15 cm ideal para la formación de fibras con los respectivos acetatos de litio y manganeso. Como se puede observar en la Figura 7.



Figura 7. Distancia entre el colector y la aguja.

### 7.3. Caracterización

La caracterización de las nanopartículas de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  se llevó a cabo con las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis termogravimétrico (TGA), Difractometría de Rayos-X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

#### 7.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. (Figura 8).

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

La Microscopía Electrónica de Barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características micro y nanoestructurales de objetos sólidos. Adicionalmente; esta técnica permite observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales biológicos<sup>11</sup>.

La observación microscópica de las nanopartículas del Óxido de Litio Manganeso, permite hacer una comparación con las imágenes de los

materiales que han sido sometidos a las condiciones de reacción. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de los materiales<sup>12</sup>.

Un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de un sólido. Otras técnicas importantes para la caracterización de los sólidos son el análisis térmico, la determinación de las propiedades mecánicas del material.

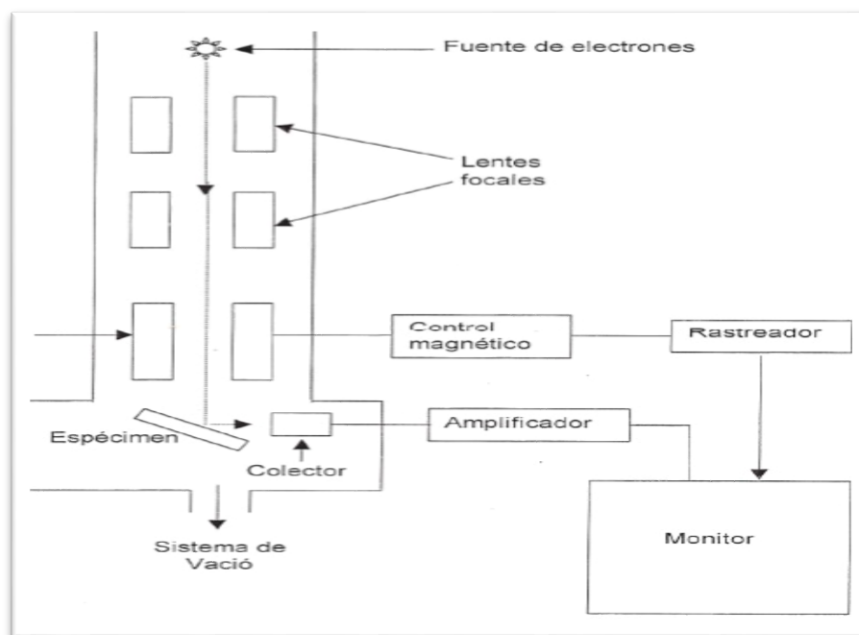


Figura 8. Diagrama del microscopio electrónico de barrido<sup>13</sup>.

### 7.3.2. Termogravimetría. (TGA)

Evalúa el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmica o dinámica. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura se va aumentando y se varía la velocidad de calentamiento o el perfil de incremento (generalmente este último es lineal); así mismo es posible cambiar la atmósfera<sup>14</sup>.

La técnica se aplica principalmente, para conocer la estabilidad térmica, así como en la determinación de compuestos volátiles y cinéticas de reacción. El equipo consiste fundamentalmente, de un horno programable y una balanza

para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura. (Figura 9).

En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada. Por ejemplo la degradación térmica de polímeros, Estabilidad térmica en atmósfera inerte, Estudios de cinética de degradación y análisis de los productos<sup>14</sup>.

El equipo consiste fundamentalmente, de un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura, se basa en la pérdida de masa asociada con los cambios de temperatura en una atmósfera controlada. Una vez obtenido el compuesto Acetato de Litio-Acetato de Manganeso-Polímero, es necesario conocer la temperatura de calcinación adecuada para lograr la síntesis del material buscado, para lo cual se utiliza el análisis termogravimétrico.

El TGA del material oxido de Litio Manganeso se llevó a cabo en el equipo TGA Q500 (versión 20.10 Build 36) empleando una rampa de calentamiento de 10.00 °C/min hasta 800.00 °C en una atmósfera de controlada.

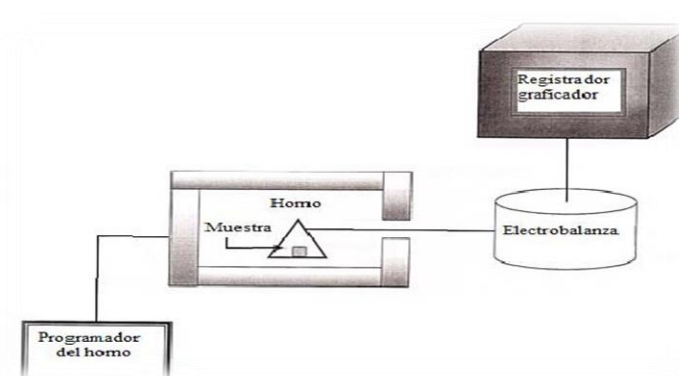


Figura 9. Diagrama de un equipo para gravimetría<sup>15</sup>.

### 7.3.3. Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los

metales, cerámicos, intermetálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

La técnica de rayos X puede ser utilizada para identificar las fases presentes en la muestra, desde materia prima de partida hasta un producto final. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra. Dado que muchos materiales sólo pueden ser preparados en una forma policristalina, la técnica de difracción de rayos X se convierte en la única opción realista para una determinación de la estructura cristalina de estos materiales<sup>17</sup>.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas de alta energía (200 eV - 1 MeV) que se producen al desacelerar rápidamente partículas cargadas negativamente. (Figura 10). Esta interacción inelástica promueve una transición electrónica que origina rayos-X característicos del material<sup>18</sup>.

Una vez alcanzada la síntesis, se analiza el material obtenido, en el difractómetro de Rayos-X, para ver si se logró la fase buscada.

El análisis de difracción de rayos-X (DRX) de los materiales se llevó a cabo en un difractómetro automático Panalytical (modelo Xpert' Pro), (Figura 11), equipado con un monocromador de cuarzo (Cu-K $\alpha$   $\lambda$ = 1.54056 Å).

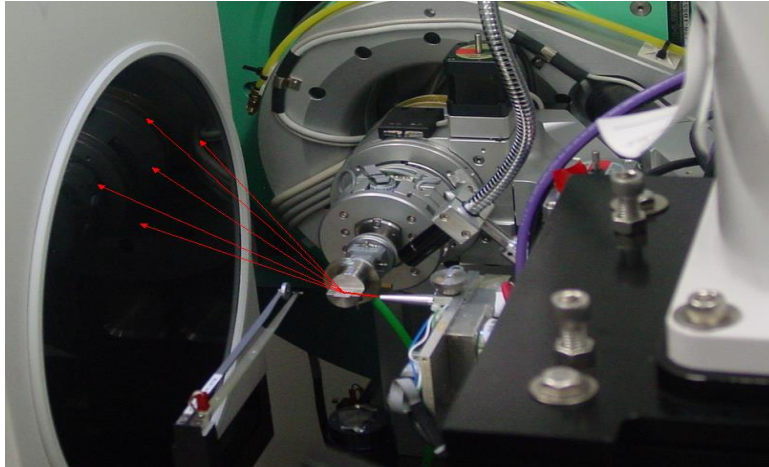


Figura 10. Lugar donde se lleva a cabo la reflexión, la refracción, la dispersión y la polaridad de la luz<sup>19</sup>.



Figura 11. Panalytical, Modelo: Xpert Pro<sup>20</sup>.

#### **7.3.4. Microcopia Electrónica de Transmisión (MET).**

El microscopio de transmisión utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado.

Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos.

En el MET los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencional, de campo oscuro y alta resolución,

revelando la estructura interna de las muestras, tamaño, distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso a nivel nanométrico. Finalmente, mediante la difracción de electrones puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado.

Los microscopios de transmisión tienen una capacidad de resolución de hasta 0.23 nanómetros, entre 0.14 nanómetros entre líneas, lo que permite aplicarlo en múltiples campos de investigación: biología vegetal, nuevos materiales, medicina, farmacología, arqueología, control de calidad, investigación forense, catálisis, combustibles fósiles, energía solar, biodegradación de materiales, etc. Es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible<sup>21</sup>.

Las imágenes de los materiales fueron obtenidas en el entorno del Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS CM-200, que opera con un voltaje máximo de 200 Kilovoltios y una resolución máxima de 0.25 nm. (Figura 12). También se obtuvieron imágenes en el Microscopio Electrónico de Transmisión de emisión de campo, marca JEOL, modelo JEM-2200FS, que trabaja a un voltaje máximo de 200 kolovoltios y resoluciones de 0.19nm, en modo TEM y 0.10 nm, en modo STEM, respectivamente.



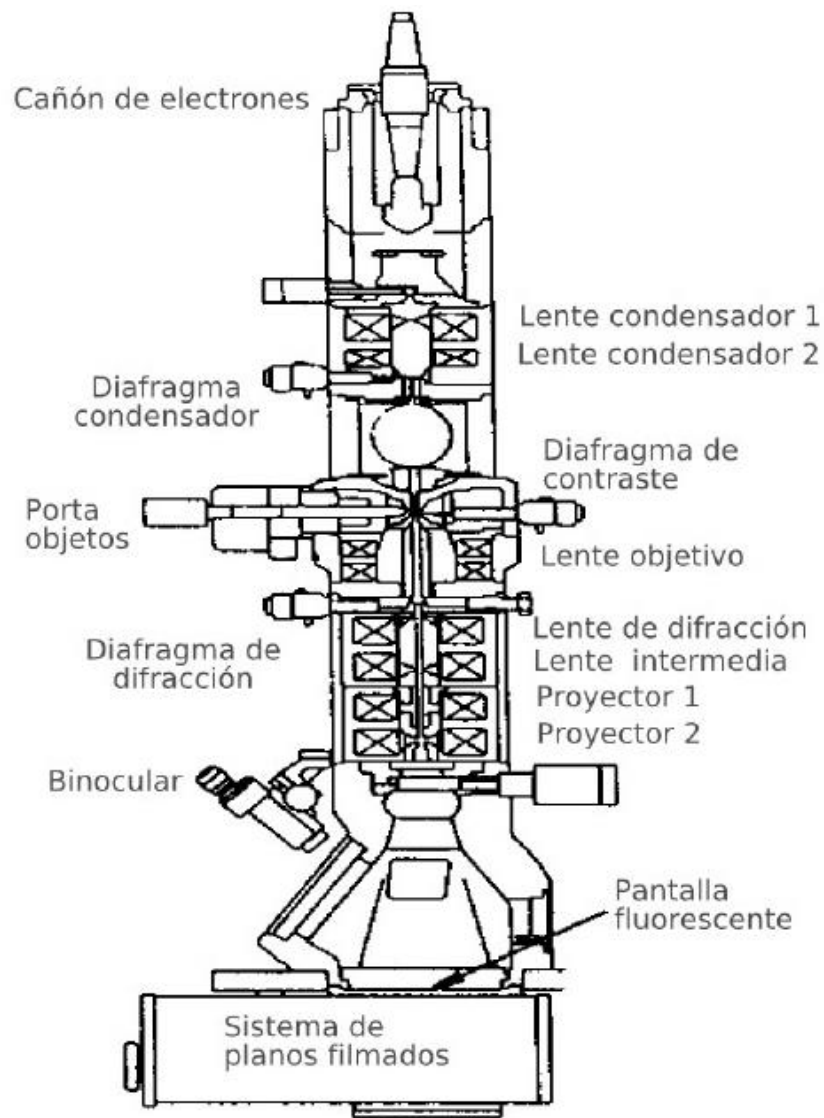


Figura 12. Esquema de los principales componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

### **8.1 Caracterización estructural.**

#### **8.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

En esta etapa aún no se tiene el compuesto que se busca ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ), hasta en esta etapa sólo son fibras de un nanocompósito de Polímero Acetato de litio - manganeso debido a que el compuesto se obtiene posteriormente en la calcinación.

En la caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se muestran las fibras obtenidas inmediatamente después del proceso de electrospinning. (Figura 13-14)

El microscopio electrónico de barrido JSM-7401F opera con un voltaje máximo de 30 kV y una resolución máxima de 1.0 nm, el cual se basa en un haz de electrones que focaliza y rastrea la superficie de la muestra, de tal manera que los electrones no atraviesan la muestra, sino que son absorbidos por la superficie de la misma produciendo una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor similar a los empleados en la televisión convencional. En las micrografías obtenidas en MEB del compósito polímero-acetato de litio-acetato de manganeso se obtuvieron con un voltaje de 2 kilovoltios. (Figuras 15-16).

Se observa una morfología similar a una fibra entrelazada bien definida. (Figura 17-18). Para verificar el recubrimiento polimérico se utilizó el microscopio electrónico de barrido que está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de

composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar un análisis elemental semi-cuantitativo y de distribución de elementos en superficies. La preparación de la muestra es relativamente sencilla, estas deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado ha de llevarse a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra. Para ello tenemos dos alternativas: usar el método clásico de fijación y deshidratación química. La principal característica es ser una muestra sólida conductora. Y se demuestra la conducción por que se produce una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen (Figura 19-20).

En caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón para darle propiedades conductoras a la muestra. (Figura 21)

De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

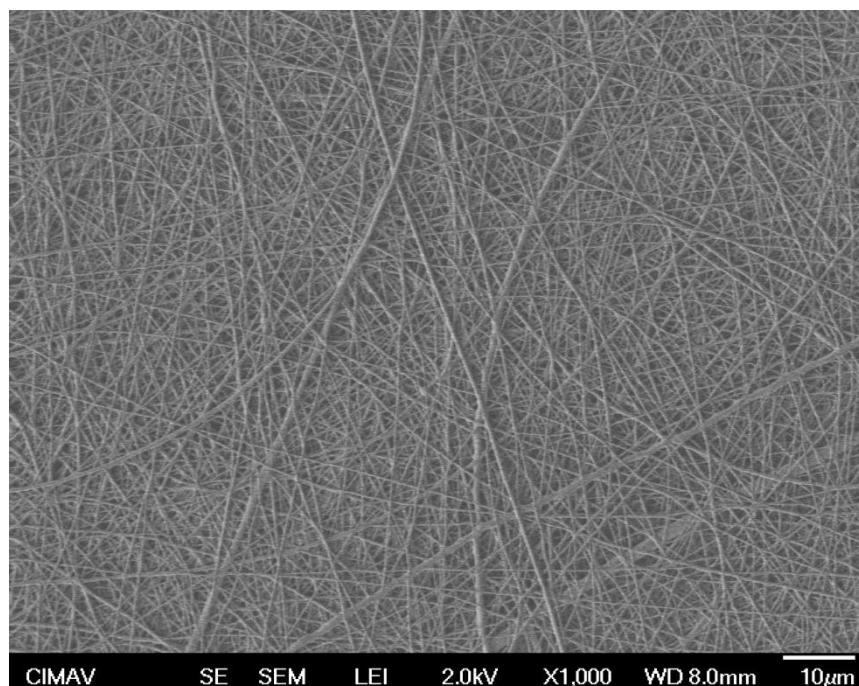


Figura 13. Micrografía sintetizada en SEM del compuesto polímero-acetato de litio y acetato de manganeso.

El compuesto polímero acetato de litio y acetato de manganeso a 2.0kv, muestra una morfología similar a una partícula entrelazada (Figura 14). Estas son inmediatamente obtenidas del sistema electrospinning, de esta muestra se tendrá información de su morfología y de su análisis elemental cualitativo y semicuantitativo.

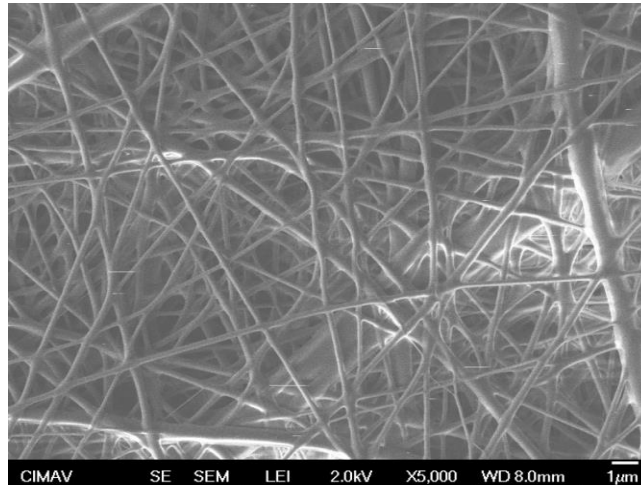


Figura 14. Micrografía obtenida en SEM del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso.

Un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido. (Figura 15).

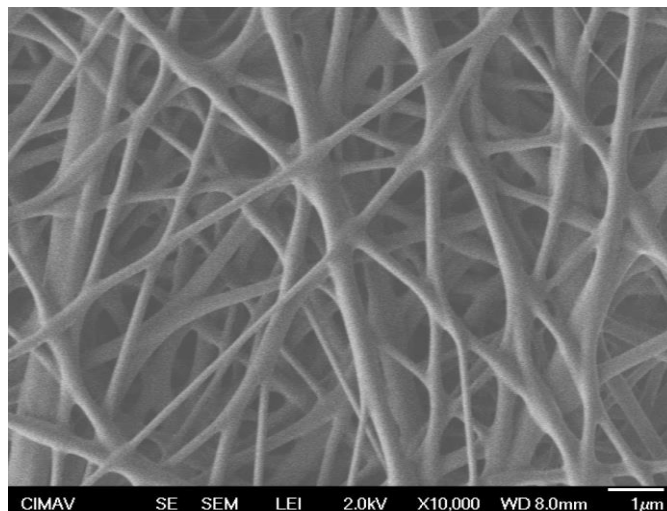


Figura 15. Micrografías obtenidas en SEM del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso con un voltaje de 2.0 kv.

Se observa que la superficie (topográfica) del compuesto polímero-acetato litio-acetato de manganeso, tiene una microestructura fibrosa (Figura 16).

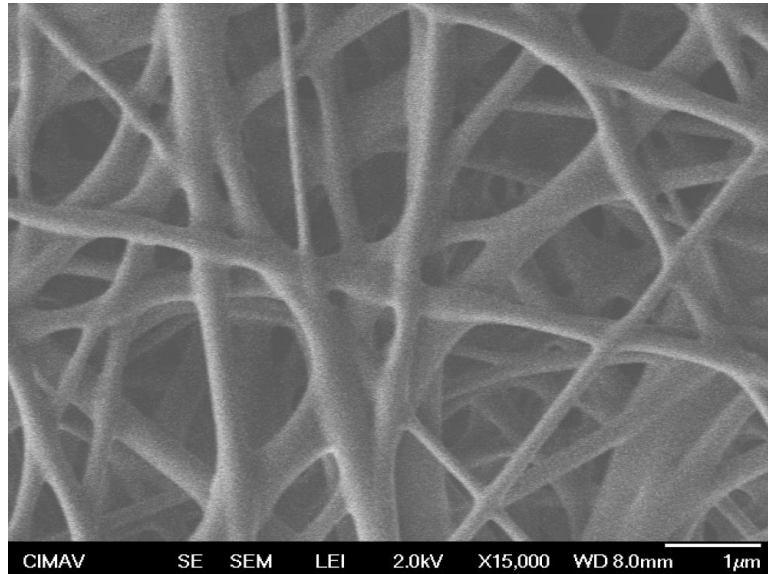


Figura 16. Micrografías obtenidas en SEM del compuesto polímero-acetato de litio-acetato de manganeso con un voltaje de 2.0 kv

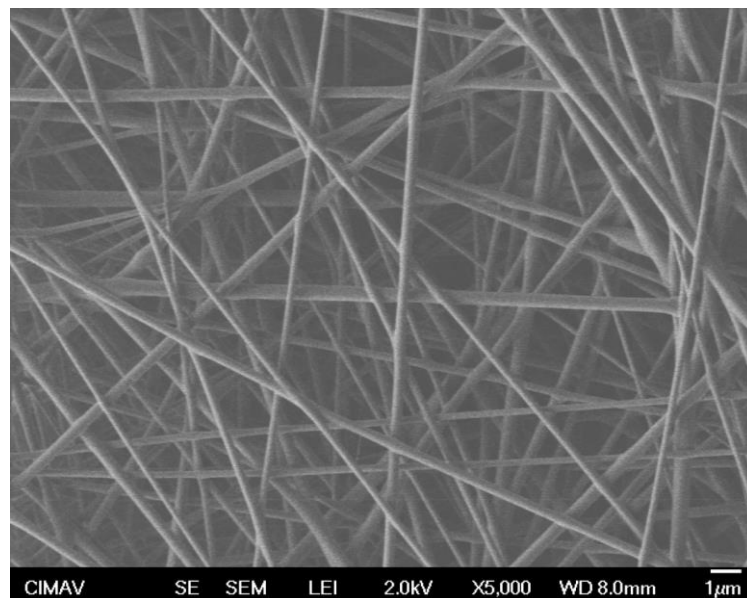


Figura 17. Morfología similar a una partícula entrelazada bien definida. Que Presenta un tipo de recubrimiento sobre la superficie a 2.0kv.

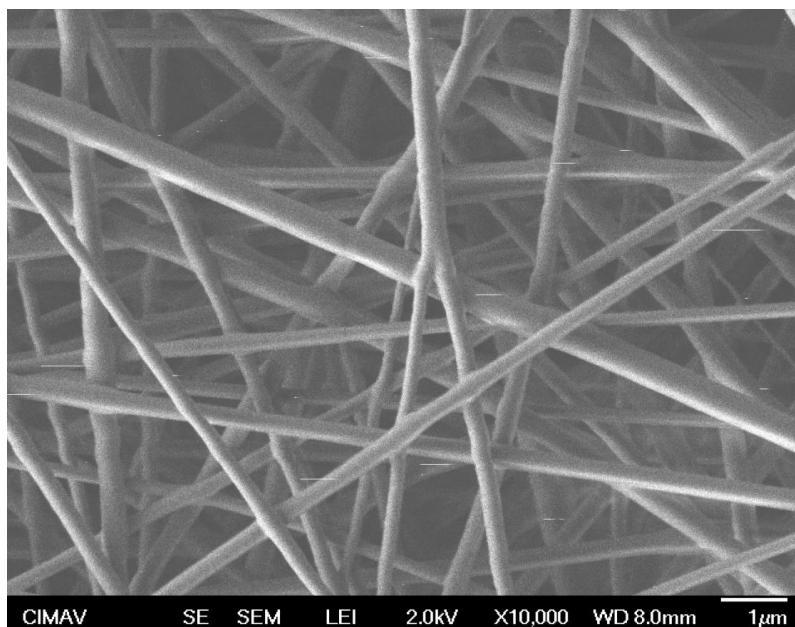


Figura 18. Morfología similar a una partícula entrelazada bien definida. Que Presenta un tipo de recubrimiento sobre la superficie a 2kv.

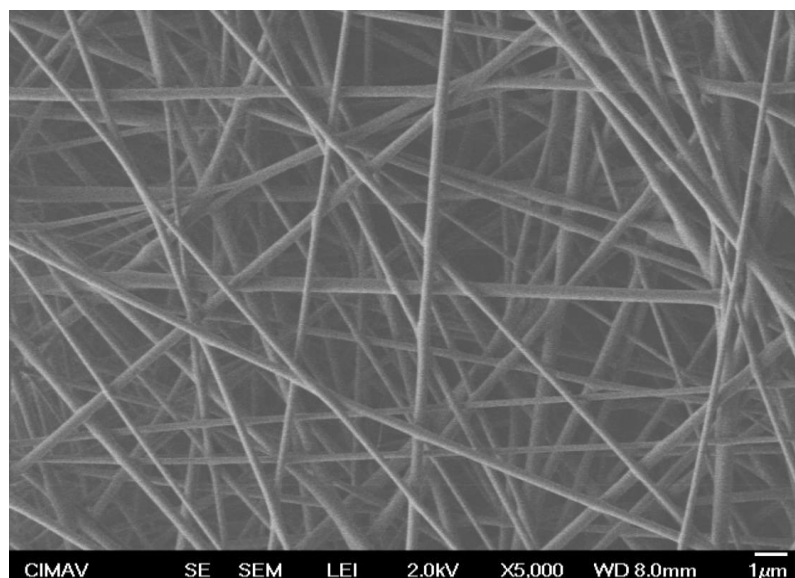


Figura 19. Característica de una muestra sólida conductora, sometida a 10kv en el método de electrospinning.

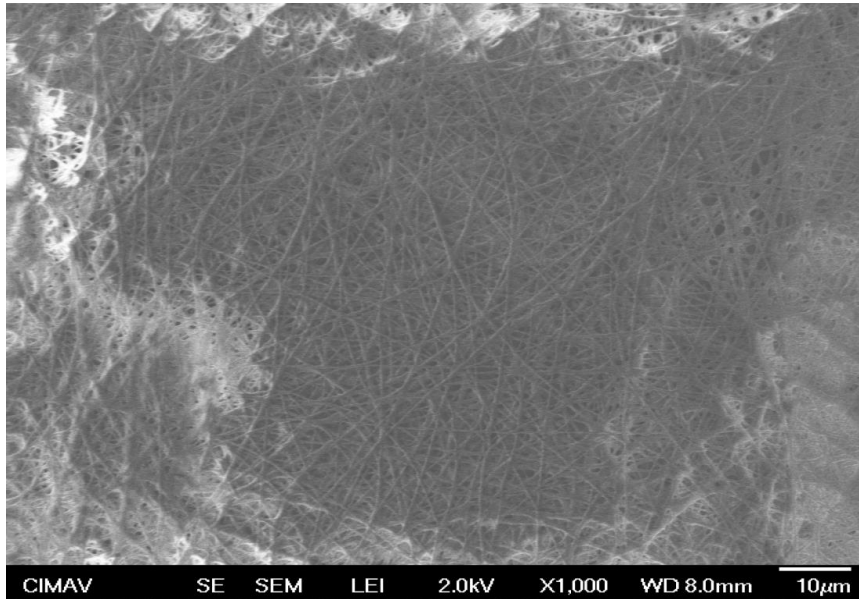


Figura 20. Característica es ser una muestra sólida conductora muestra sometida a 15kv en la síntesis con el método de electrospining.

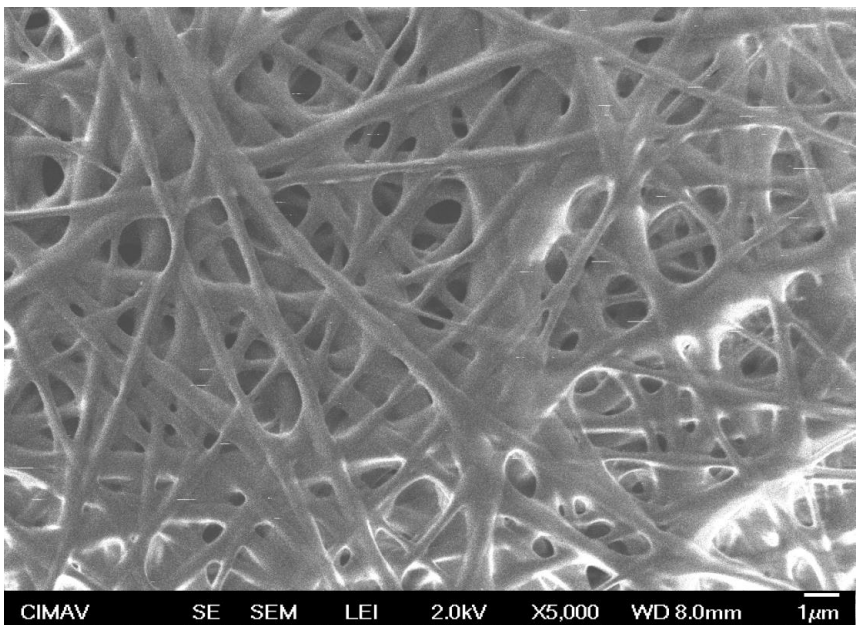


Figura 21. Muestra recubierta con una capa delgada de un metal sometido a 2.0kv.

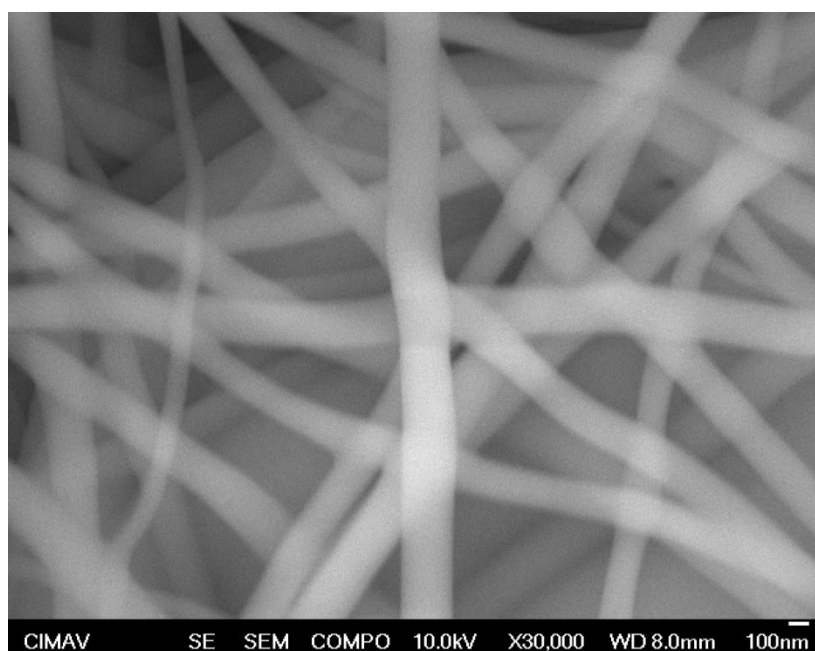


Figura 22. Muestra recubierta con una capa delgada de un metal sometido a 2.0kv.

### 8.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es utilizado para determinar la fracción másica con base en la estabilidad térmica de los materiales que integran los nanocompuestos<sup>22</sup>. Básicamente es una curva de peso contra temperatura y las diferentes caídas que tiene la curva indican que a esa temperatura se está evaporando un compuesto (primero los volátiles y al final el polímero).en ese momento se llevó a cabo la síntesis y quedó sólo el óxido metálico que se está buscando. Los diagramas TGA de los materiales de Oxido de Litio Manganeso son mostrados en la (Figura 22) que indican el porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura. La descomposición térmica de los materiales de Oxido de Litio Manganeso consta de varias etapas, la primera pérdida es debido a la humedad en la muestra, la siguiente es a causa de los polímeros formados y la última es por la descomposición de las nanopartículas. La pérdida de masa en un material está asociada con la naturaleza de la especie química; las nanopartículas de óxido de Litio Manganeso poseen alta estabilidad térmica debido a los enlaces Li-O y Mn-O. Se observa una pérdida importante cerca de 400 °C, generada por el rompimiento de los enlaces (O-H-



O) entre las capas<sup>23</sup> para la muestra obtenida de 15 kV, sintetizada en el método de electrospinning, estos datos son similares a lo reportado en otros trabajos de investigación. En base a estos resultados, se decidió llevar a cabo la calcinación a una temperatura de 600 °C.

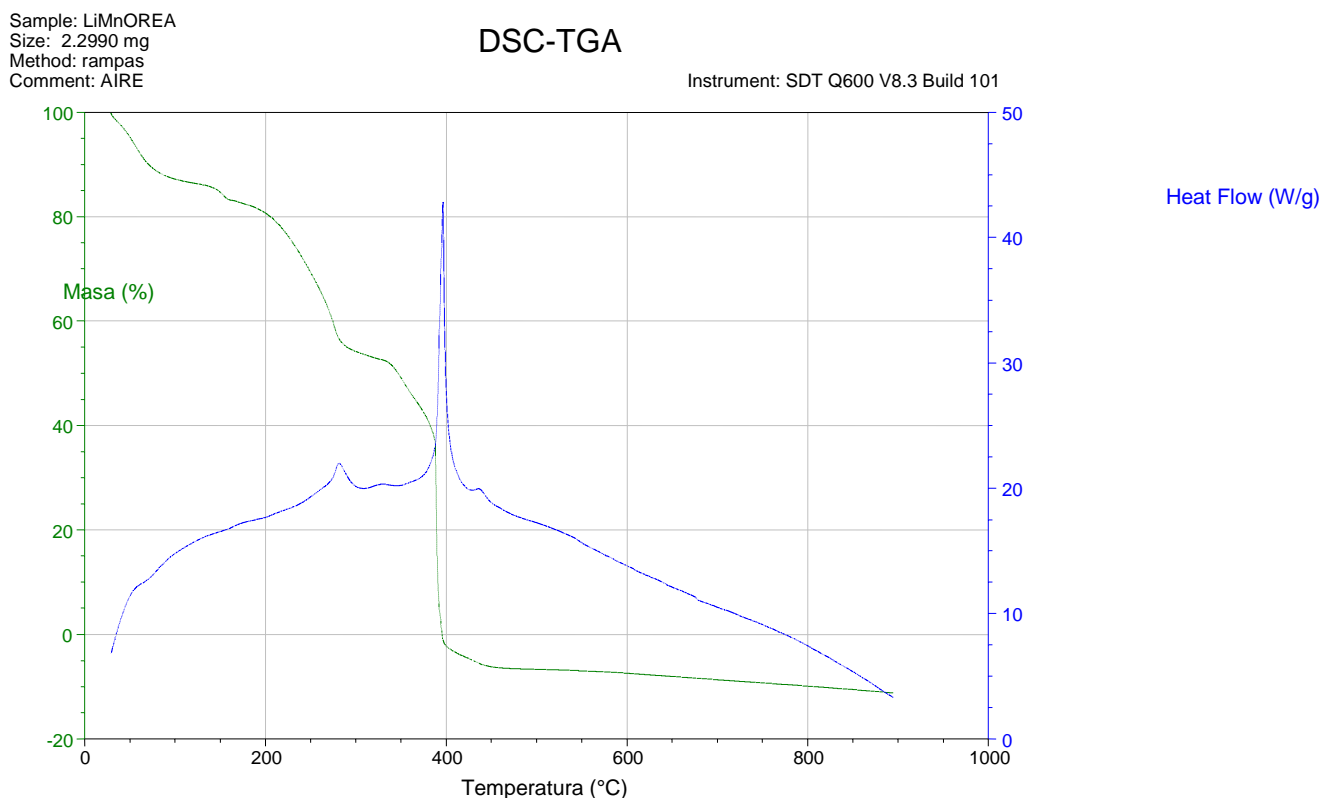


Figura 23. Diagrama TGA de los materiales del compuesto

### 8.1.3. Difracción de Rayos-X (DRX)

La estructura cristalina y la fase obtenida de los materiales estudiados, se determina mediante difracción de rayos-X. En los espectros DRX mostrados en la (Figura 23). Se observa que los principales picos en el material del Óxido de Litio Manganeso son similares entre sus componentes en el intervalo  $2\theta = 10^\circ$  a  $90^\circ$ . Los difractogramas de rayos-X evidencian la reflexión del pico agudo ubicado a  $19.326^\circ$  ( $2\theta$ ) cuyo plano (001) corresponde a un espacio interplanar de  $7.17 \text{ \AA}$ ; lo anterior es un indicativo de que las nanoparticulas de óxido de Litio Manganeso se encuentran en su forma no hidratada<sup>24</sup>. La figura xx muestra el difractograma, donde se observa que se alcanzó la fase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , aunque también se observan los picos en  $30.5^\circ$ ,  $31.7^\circ$  y  $34.1^\circ$  corresponden a una segunda fase generada durante el proceso de síntesis y es un carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

debido a su estructura periódica, a que se dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

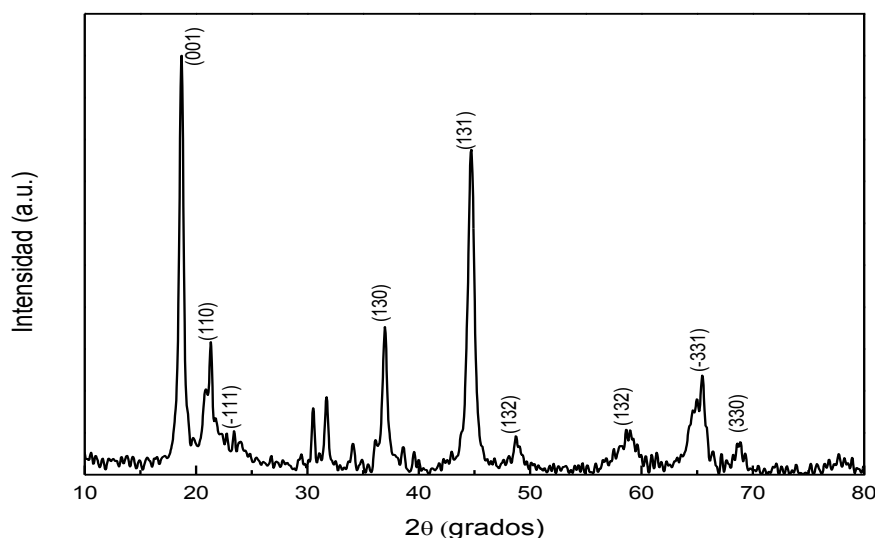


Figura 224. Patrones de difracción de rayos-X en el material de Litio Manganeso

#### 8.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Las nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) exhiben formas irregulares. (figura 24-25) y presentan una distribución de tamaños de longitud y diámetro (figura 26-27).

Las imágenes de MET para el producto óptimo de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sintetizado con carbonato de Manganeso (10kv y 15kv), muestra una distribución de diámetro de partículas homogéneo, en el orden de 4 – 10  $\mu\text{m}$  (Figura 28-29), este producto está en consistencia con los materiales comerciales.

Además, permiten identificar una alta homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas, de forma irregular, cuyos tamaños varían entre 100 y 200 nm aproximadamente. Las cuales están apiñadas formando cúmulos. Así mismo, (Figura 30), se observan planos y ángulos característicos del hábito cristalino de las partículas de este compuesto.

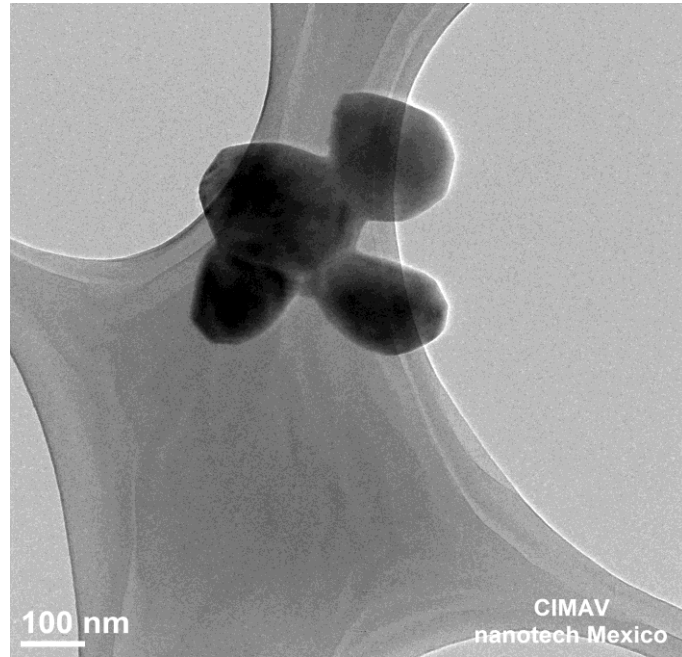


Figura 25. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ).

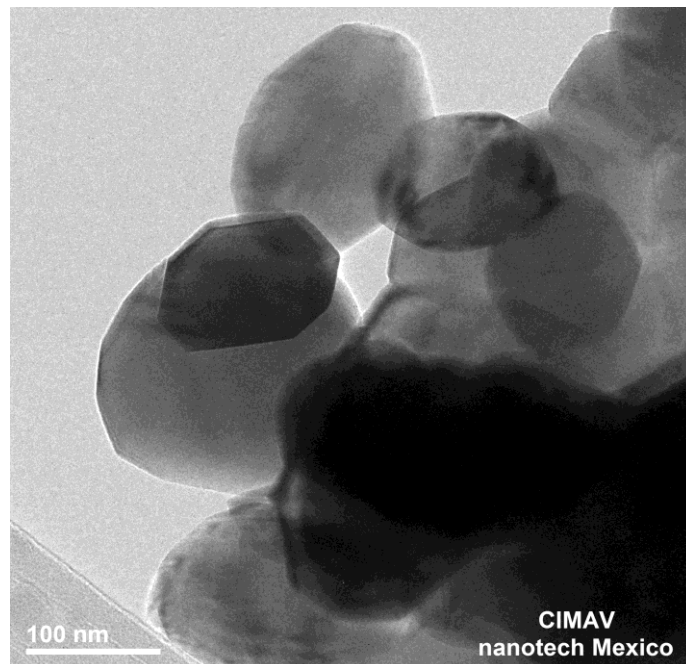


Figura 236. Nanopartículas de óxido de litio manganeso.

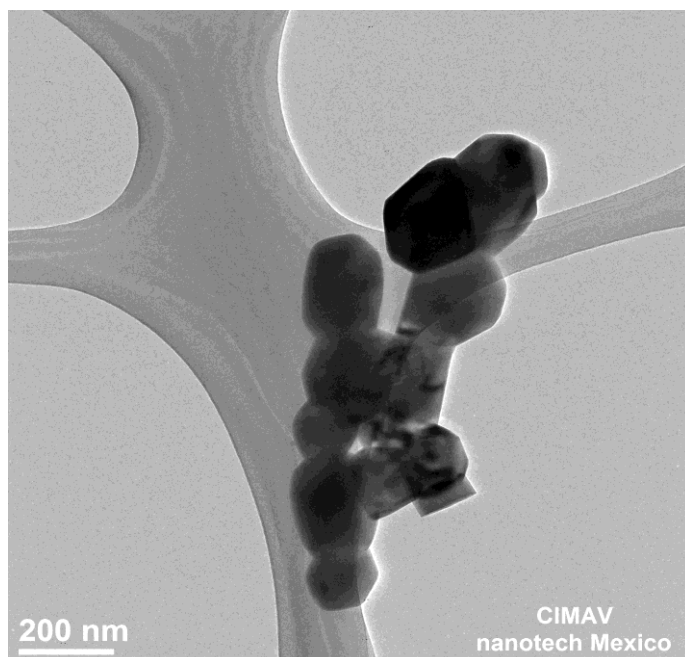


Figura 27. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) distribución de tamaños de longitud y diámetro A 15KV.

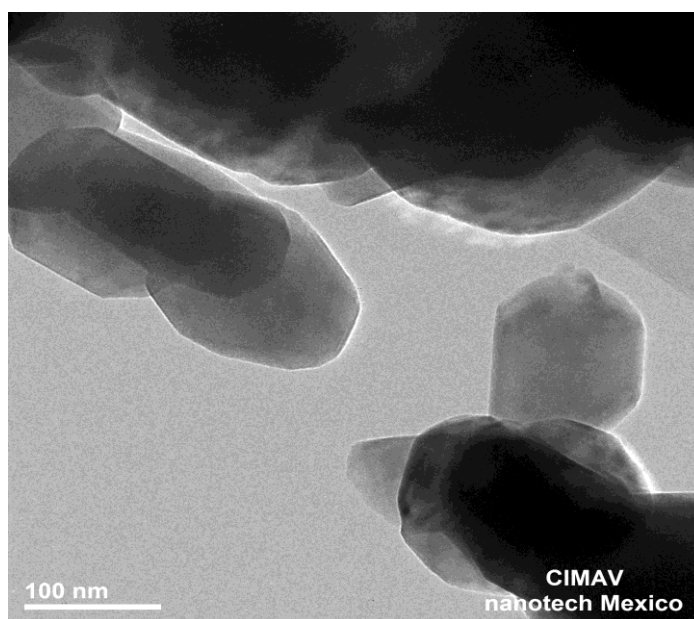


Figura 28. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) distribución de tamaños de longitud y diámetro A 10KV.

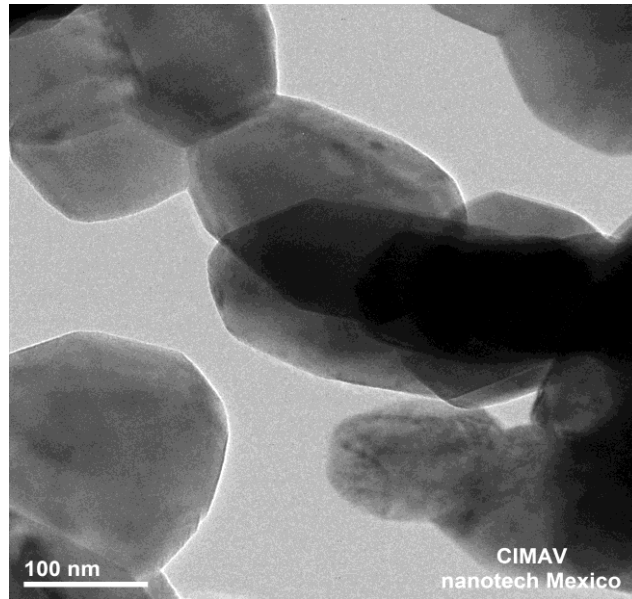


Figura 29. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) y su distribución de diámetro de partículas homogéneo a 15 kv.

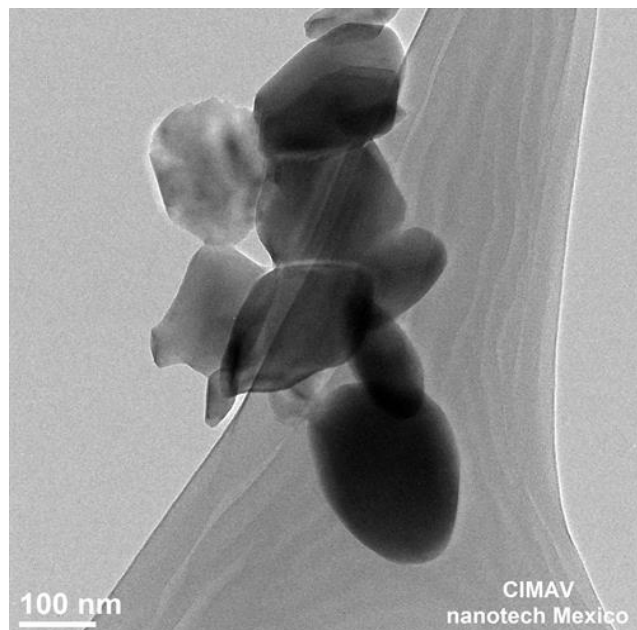


Figura 30. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) y su distribución de diámetro de partículas homogéneo a 15kv.

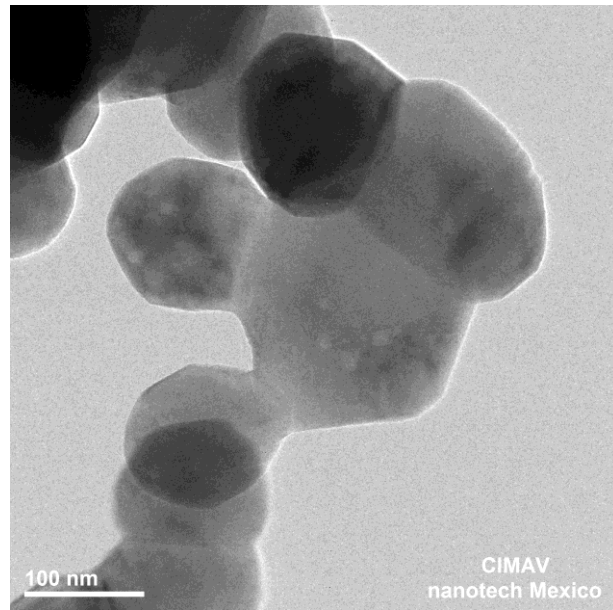


Figura 24. Nanopartículas de óxido de litio manganeso ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ), formando cúmulos.

## 9. CONCLUSIONES

- Electrospinning es un método económico y eficiente para la fabricación de fibras en escala micro y nanométrica, que permite ajustar las características que se desee en las fibras a través de modificaciones en los parámetros básicos de ejecución.
- Se obtuvieron nanofibras poliméricas del compuesto acetato de litio-acetato de manganeso-polímero.
- En la mayor parte de los experimentos hemos observado que al reducir el voltaje aplicado disminuye el diámetro de las fibras obtenidas, incluso llegando a la formación de gotas.

Al disminuir el flujo de disolución que llega a la aguja, también lo hace el diámetro de la microfibras.

- En una síntesis y empleando como medio de reducción agua, un solvente amigable con el ambiente, se sintetizaron nanofibras del compuesto acetato de litio-acetato de manganeso-polímero. con una polidispersidad muy baja y un tamaño de partícula de 100 nm de diámetro, empleando como agente reductor y protector PVP.
- Se estudió la morfología y tamaño de partícula para el compuesto obtenido.

## Referencias

- [1] J. Lannutti, M. T. Reneker D, T. D y F. D, *Electrospinning for Tissue Engineering, Scaffolds*, USA: MSE, 2007.
- [2] S. Liu, «Preparation and Electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers via electrospinning for lithium ion batteries,» *Advanced Material Research*, pp. 799-802, 2012.
- [3] E. Bernardo, P. Colombo y E. Manias, «SiOC glass modified by montmorilloniteclay.,» *CeramicsInternational*, pp. 679-686, 2006.
- [4] Aravindan y Vanchiappan, «A novel strategy to construct high performance lithium-ion cells using one dimensional electrospun nanofibers, electrodes and separators,» *Nanoscale* 5.21, pp. 10636-10645, 2013.
- [5] S. Liu, «Preparation and Electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers via electrospinning for lithium ion batteries,» *Advanced Material Research*, pp. 799-802, 2012.
- [6] Sundaramurthy y Jayaraman, «Synthesis of porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow nanofibers by electrospinning with extraordinary lithium storage properties.,» *Chemical Communications*, pp. 66-77, 2013.
- [7] P. Sang-Ho, S. Yuichi, K. Jae-KooK y S. Yun, «Powder property and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> material,» *Materials Chemistry and Physics* , pp. 225-230, 2007.
- [8] J. Doshi y D. H. Reneker, «Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers,» *Electrostatics*, pp. 145-160, 1995.
- [9] T. J. Sill y H. A. Von Recum, «Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering,» *Biomaterials*, pp. 25-36, 2008.
- [10] S. Liu, «Preparation and Electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers via electrospinning for lithium ion batteries,» *Advanced Material Research*, pp. 799-802, 2012.
- [11] A. Das, C. H. Lei, M. Elliott, J. E. Macdonald y M. L. Turner, «Non-lithographic fabrication of PEDOT nano-wiresbetween fixed Au electrodes,» *Organic Electronics*, p. 181–187, 2006.
- [12] P. Sang-Ho, S. Yuichi, K. Jae-KooK y S. Yun, «Powder property and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> material,» *Materials Chemistry and Physics* , pp. 225-230, 2007.
- [13] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao y Chu, «Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes,» *Polymer*, pp. 40-47, 2002.
- [14] Aravindan y Vanchiappan, «A novel strategy to construct high performance lithium-ion cells using one dimensional electrospun nanofibers, electrodes and separators,» *Nanoscale* 5.21, pp. 10636-10645, 2013.
- [15] P. Sang-Ho, S. Yuichi, K. Jae-KooK y S. Yun, «Powder property and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> material,» *Materials Chemistry and Physics* , pp. 225-230, 2007.
- [16] C. K. Chaing, C. R. Fincher, Y. W. Park y A. J. Heeger, «Electrical conductivity in doped polyacetylene,» *Physical Review Letters* , pp. 1098-1101, 1977.
- [17] Fan, B., Mei, X., & Ouyang, J. «Significant Conductivity Enhancement of



Conductive Poly» (3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution. . *Macromolecules* , 59-73, 2008.

- [18] Taylor, G. «Electrically Driven Jets». *Proc R Soc London* , 313-453, 1996.
- [19] Areias, A., Botelho, G., Fonseca, A. M., Neves, I. C., Gomez Ribelles, J. L., & Lanceros Mendez, S. «Determination of the Parameters Affecting Electrospun Chitosan Fiber Size Distribution and Morphology Carbohydr». *Polym* , 87, 2002.
- [20] S. Bordeepong, T. Pungrassami y T. Bhongsuwan, «Characterization of halloysite from ThungYai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand.,» *Songklanakarín J. SciTechnol*, pp. 599-607, 2011.
- [21] Barakat, N., Kanjwal, M., Sheikh, F., & Kim, H. Spider– «Net within the N6, PVA and Pu Electrospun Nanofiber Mats Using Salt Addition: Novel Strategy in the Electrospinning Process». *Polymer* , 43-89, 2009.
- [22] Tongh, H. W., Zhang, X., & Wang, M. A «New Nanofiber Fabrication Technique Based on Coaxial Electrospinning». *Mater. Lett*, 2012.
- [23] S. Bordeepong, T. Pungrassami y T. Bhongsuwan, «Characterization of halloysite from ThungYai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand.,» *Songklanakarín J. SciTechnol*, pp. 599-607, 2011.
- [24] S. Bordeepong, T. Pungrassami y T. Bhongsuwan, «Characterization of halloysite from ThungYai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand.,» *Songklanakarín J. SciTechnol*, pp. 599-607, 2011.