

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**TEMA.**

**Síntesis y caracterización de material nano-hibrido  
mediante el uso de nano-fibras de carbón y  
maghemita.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA**

*M.C. NICOLÁS DÍAZ SILVA*

**DIRECTOR DE TESIS:**

*DR. BENJAMÍN VALDEZ SALAS*

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

*DR. NICOLA RADNEV NEDEV*

**MEXICALI, B. C.**

**NOVIEMBRE 2017**

## **DEDICACIÓN**

A mi esposa por siempre brindarme apoyo y consejo en momentos difíciles, a mis padres, responsables de la persona en la que me he convertido espiritual e intelectualmente, de mi manera de pensar y a los cuales llevo siempre en mis recuerdos el cual me llena de un enérgico optimismo para seguir adelante, a mis hermanos aliados incondicionales, a mis suegros en los cuales he encontrado una relación “padre/madre-hijo” y a mis amigos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco el apoyo brindado por el Dr. Benjamin Valdez Salas como asesor de tesis y facilitador de recursos que hicieron posible llevar a cabo esta investigación. Así mismo, agradezco al Dr. Nicola Nedev y al Centro de Nano ciencia y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la ayuda brindada con el análisis XPS y TEM. Por último, me gustaría dar gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) por apoyar esta investigación a través del programa de becas MYDCI (N ° 257875).

## RESUMEN

El material nano-híbrido de carbón (NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se obtuvo a través del uso de una técnica conocida como “sol-gel modificada”, esta técnica consiste en dos etapas: La etapa de funcionalización de nano-fibras de carbón también conocida como etapa de oxidación (NFC-COOH) y la etapa de síntesis. La etapa de oxidación se llevó a cabo mediante el uso de una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>) con una relación por volumen de 3:1 respectivamente. Posteriormente se lavaron las NFC con agua desionizada hasta obtener ser neutralizadas. Como siguiente paso, se realizó la etapa de síntesis del NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezclando NFC oxidadas (NFC-COOH) las cuales fueron preparadas en la etapa inicial con nitrato de hierro III nona hidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O) en una relación en masa de 4:1. Posteriormente, la mezcla se sometió a un proceso de secado a 100 °C durante 72 horas, una vez secada la mezcla, se colocó en un horno bajo una atmósfera de argón a 500 °C y 600 °C considerando dos horas mínimo en cada punto de temperatura.

Como resultado, el contenido de hierro en nuestro material NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementó con un porcentaje en masa por más del 200%. Acorde a los resultados obtenidos por el análisis de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva, el incremento del hierro mostrado para la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 87% en porcentaje en masa, en comparación con las muestras NFC puras y NFC oxidadas donde se obtuvo un porcentaje en masa de 40%. Por otro lado, en las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observó la formación de "cúmulos" de material en la superficie externa de la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las cuales tuvieron el mayor porcentaje en masa de hierro acorde a los resultados de espectroscopía de energía dispersiva

de rayos-X. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión mostraron que la formación de cúmulos de material se dio tanto en las superficie interna como externa de las paredes del NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con la finalidad de confirmar el estado de oxidación del hierro se hicieron análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X para la muestra NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en donde se observaron los picos característicos de Fe2p<sub>3/2</sub> y Fe2p<sub>1/2</sub> con energías que corresponden a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de difracción de rayos-X mostraron la formación de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con picos en (5 1 1) y (4 0 0) a 57.3° y 62.8°, respectivamente. El espectro Raman de la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostro picos con posiciones cercanas a los picos característicos de nano-cristales de maghemita. La síntesis de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la dispersión en medio acuoso de la NFC y así como sus propiedades magnéticas a temperatura ambiente.

## Tabla de contenido.

| Capitulo  | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUCCION .....   | 1      |
| 1.1 Planteamiento del problema .....  | 2      |
| 1.2 Justificación.....  | 5      |
| 1.3 Hipótesis.....  | 7      |
| 1.4 Objetivos. ....   | 7      |
| 2. MARCO TEÓRICO.....   | 8      |
| 2.1 Antecedentes sobre los nano-materiales de carbón (NMC).....   | 9      |
| 2.2 Estructura, síntesis y propiedades de NMC. ....   | 10     |
| 2.2.1 Estructura de NMC. ....   | 10     |
| 2.2.2 Síntesis de NMC. ....   | 14     |
| 2.2.3 SOL-GEL Modificado como método de síntesis.....   | 16     |
| 2.2.4 Propiedades Físicas y mecánicas de NMC. ....  | 18     |
| 2.2.4.1 Propiedades mecánicas de NMC. ....  | 19     |
| 2.2.4.2 Propiedades eléctricas de NMC.....  | 21     |
| 2.2.4.3 Procesamientos posteriores de NMC.....  | 22     |
| 2.2.4.4 Métodos de caracterización mas comunes en NMC.....  | 25     |
| 2.2.4.5 Usos de NMC en la industria.....  | 36     |
| 2.2.4.6 Resumen. ....   | 37     |
| 3. SÍNTESIS DE NANO-FIBRAS DE CARBÓN MEDIANTE EL USO DE MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO .....                         | 38     |
| 3.1 Introducción. ....  | 39     |
| 3.2 Materiales y métodos. ....  | 41     |
| 3.2.1 Materiales.....   | 41     |
| 3.2.2 Funcionalización.....   | 42     |
| 3.2.3 Síntesis.....   | 43     |
| Metodología de caracterización de NFC/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilizadas en este estudio..... | 46     |
| 3.3.....  | 46     |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 48     |
| 6. CONCLUSIONES.....  | 60     |
| 7. RECOMENDACIONES.....   | 62     |
| 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 63     |
| 9. APENDICE A.....  | 78     |
| 10. APENDICE B .....  | 81     |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| <i>Tabla 1 Comparación de dimensiones de NFC y NTC.</i> .....            | 13 |
| <i>Tabla 2 Propiedades mecánicas, eléctricas y físicas de NMC.</i> ..... | 18 |
| <i>Tabla 3 Propiedades de NFC.</i> .....                                 | 41 |
| <i>Tabla 4 Resultados SEM-EDS.</i> .....                                 | 51 |

## Índice de figuras.

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 1. Uso de Materiales en Boeing 787 (% en peso).</i> .....  | 3  |
| <i>Figura 2. Alineación de Nano-tubos de Carbón en Laminado de material compuesto.</i> .....   | 4  |
| <i>Figura 3. Imagen TEM de NFC [38].</i> .....   | 11 |
| <i>Figura 4. Representación de estructura de NFC e imagen TEM de alta resolución (HR-TEM) de la pared real de los NFC bajo estudio [41].</i> ..... | 12 |
| <i>Figura 5. Estructura de nano-tubos de carbón de pared sencilla (arriba) y de pared múltiple (abajo).</i> .....                                  | 13 |
| <i>Figura 6. Esquema del proceso de deposición química de vapor (CVD)</i> .....  | 14 |
| <i>Figura 7. Esquema del proceso de electrohilado.</i> .....   | 15 |
| <i>Figura 8. Sistema micro electromecánico para medición de esfuerzo y modulo a la tensión de NFC.</i> .....                                       | 19 |
| <i>Figura 9. Representación de montaje de NFC en prueba de 3 puntos.</i> .....   | 20 |
| <i>Figura 10. Representación esquemática de microscopio electrónico de barrido (SEM).</i> .....  | 26 |
| <i>Figura 11. Representación de microscopio electrónico de transmisión (TEM).</i> .....  | 28 |
| <i>Figura 12. Representación esquemática de espectroscopía Raman.</i> .....  | 30 |
| <i>Figura 13. Representación esquemática de espectroscopía XPS.</i> .....  | 32 |
| <i>Figura 14. Representación esquemática de espectroscopía EDXRF.</i> .....  | 34 |
| <i>Figura 15. Representación esquemática de XRD.</i> .....   | 36 |
| <i>Figura 16. Representación del método de síntesis de nano-hibrido de carbón.</i> .....   | 40 |
| <i>Figura 17. Lavado de NFC-COOH mediante filtración asistida con vacío.</i> .....   | 42 |

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 18. Solución de nitrato de hierro sódico nona-hidratado.</i> .....   | 43 |
| <i>Figura 19. Mezcla de NFC-COOH en solución de sal de hierro.</i> .....   | 44 |
| <i>Figura 20. Lavado con alcohol etílico de mezcla de NFC/Sal de hierro (izquierda) y separación de aglomeraciones con mortero (derecha).</i> .....  | 45 |
| <i>Figura 21. Grafica de proceso de calcinación de material Nano-hibrido.</i> .....  | 45 |
| <i>Figura 22. Grafica análisis elemental EDXRF.</i> .....  | 49 |
| <i>Figura 23. (a) Análisis EDS de NFC, (b) NFC-COOH y (c) NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los círculos rojos muestran imagen de SEM de la zona analizada respectivamente.</i> .....   | 51 |
| <i>Figura 24. (a) Imagen TEM de muestra de NFC pura y, (b) NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Recuadro en imagen (b) muestra una imagen de alta resolución de NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i> .....                               | 52 |
| <i>Figura 25. (a) Espectros de XPS de muestras NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NFC-COOH y NFC; alta resolución de espectro de XPS son mostrados en (b) para las regiones Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> y en (c) para región O 1s.</i> ..... | 54 |
| <i>Figura 26. Espectro XRD de NFC (curva 1), NFC-COOH (curva 2) and NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva 3). El recuadro muestra un ajuste del pico (4 0 0) con un pico simétrico con un máximo a 62.8°...</i> 55                                      |    |
| <i>Figura 27. Espectro Raman de NFC (curva 1), NFC-COOH (curva 2) y NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva 3).</i> .....   | 57 |
| <i>Figura 28. (a) CNM dispersos, y (b) después de 24 h.</i> .....  | 58 |
| <i>Figura 29. Comparación de contraste para muestras SEM de muestras de CNF.</i> .....   | 58 |
| <i>Figura 30. (a) Espécimen de NFC, (b) NFC-COOH y (c) espécimen NFC/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i> .....  | 59 |

## **Lista de abreviaciones y nomenclaturas.**

- ASI Applied Sciences, Inc.
- BE: Energía de unión.
- CVD Deposición química de vapor.
- EDS Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X.
- EDXRF Fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva.
- FIB Focused ion beam
- MWCNT Nano-tubos de carbón de pared múltiple.
- NFC Nano-fibras de carbón.
- NMC Nano-materiales de carbón.
- NTC Nano-tubos de carbón.
- PAN Poliacrilonitrilo.
- SEM Microscopía electrónica de barrido.
- SWCNT Nano-tubos de carbón de pared sencilla.
- TEM Microscopía electrónica de transmisión.
- Tg Temperatura de transición vítrea.
- VGCF Crecimiento por vapor de fibras de carbón.
- VG Crecimiento por vapor.
- XPS Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X.
- XRD Difracción de rayos-X.

## **Lista de símbolos.**

°: Grados

μ: Micro

n: Nano

h: Hora

g: gramos

min: Minutos

ml: Mililitros

Pa: Pascales

mA: Mili amperes

Kv: Kilovoltios

eV: Electronvoltios

mM: Milimolar

mW: Miliwatts

# **CAPITULO 1**

## **INTRODUCCION**

El presente capítulo de introducción comienza haciendo una breve descripción de la historia de los nano-materiales de carbón, así como las aplicaciones que estos han tenido desde su origen hasta la actualidad y una breve descripción del desarrollo del proyecto de investigación doctoral. Adicionalmente, se presenta una breve discusión de previas investigaciones que dan soporte a la comparación en específico de las nano-fibras de carbón las cuales son el elemento central de esta investigación contra otros nano-materiales de carbón. El segundo capítulo muestra de una manera más amplia lo que conocemos como “historia del arte” de los nano-materiales de carbón desarrollando temas como antecedentes, propiedades, métodos de caracterización y aplicaciones en la industria. Finalmente, los últimos dos capítulos muestran los detalles de la investigación realizada, tales como: materiales, funcionalización, síntesis, métodos de caracterización, resultados, discusión y conclusiones.

## **1.1 Planteamiento del problema.**

Los últimos aviones comerciales y de combate fabricados por dos de las empresas más importantes a nivel mundial (Airbus y Boeing) están hechos principalmente de materiales compuestos avanzados como fibra de carbono de matriz polimérica, los cuales son materiales extremadamente livianos y duraderos que reducen el peso total del avión hasta en un 20% en comparación con los aviones de carcasa o cuerpo hechos de aluminio (Ver **Figura 1**). El uso de materiales compuestos se traduce directamente en ahorro de combustible, que es un punto importante en favor de los materiales compuestos avanzados. Sin embargo, los materiales compuestos también son sorprendentemente vulnerables, mientras que el aluminio puede resistir impactos relativamente grandes antes del agrietamiento, el laminado en un material

compuesto de matriz polimérica puede romperse si se somete a impactos relativamente pequeños, un inconveniente el cual ha sido considerado como el *talón de Aquiles* del material [1].

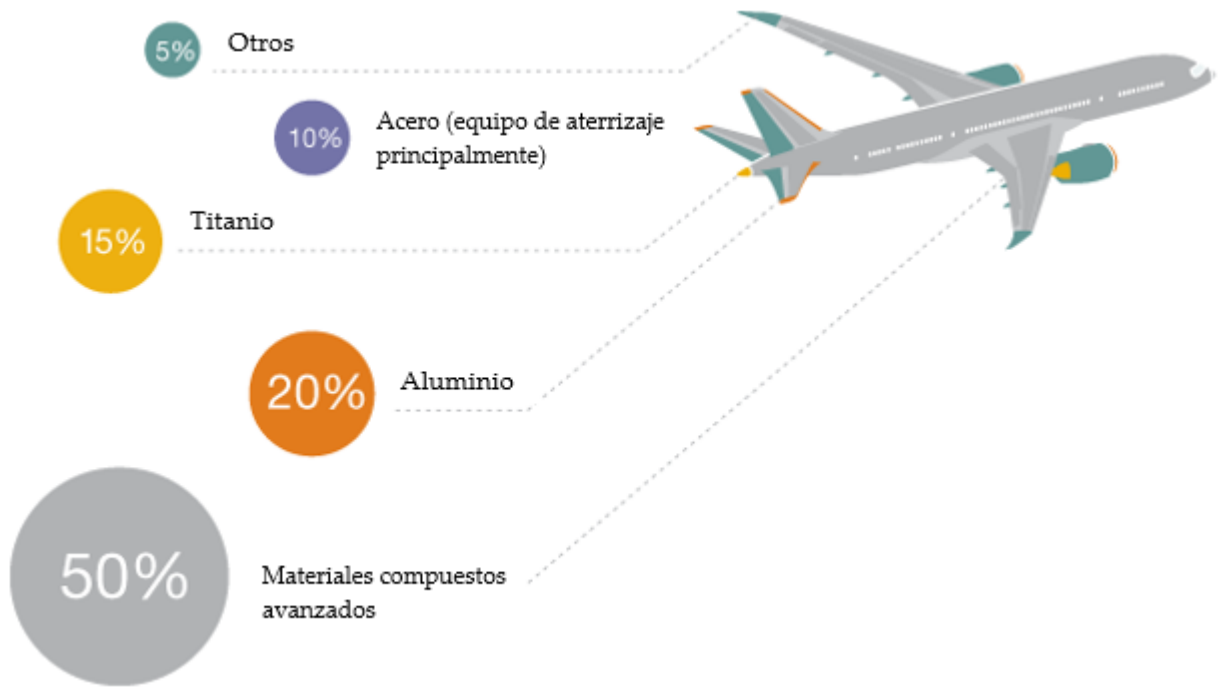


Figura 1. Uso de Materiales en Boeing 787 (% en peso)

En los últimos años se ha implementado el uso de nano-materiales de carbono (NMC) en una amplia variedad de aplicaciones de materiales aeroespaciales para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de materiales compuestos de matriz polimérica [2-17]. Por otra parte, se han realizado investigaciones por parte de ingenieros aeroespaciales del instituto de tecnología de Massachusetts (MIT, por sus siglas en inglés) los cuales han encontrado la manera de mejorar la unión entre capa de los materiales compuestos de matriz polimérica demostrando ser más resistente al daño que otros compuestos avanzados.

Los investigadores mejoraron la unión de las capas del laminado del material compuesto de matriz polimérica mediante el uso de nanotubos de carbono (NTC), insertándolos dentro de la matriz de polímero. Los nanotubos, asemejan estar alineados de manera transversal a la superficie del laminado de material compuesto sirviendo como refuerzo para mantener las capas unidas (Ver **Figura 2**).

En experimentos para probar la resistencia del material, el equipo descubrió que, en comparación con los materiales compuestos existentes, los compuestos conocidos eran 30% más resistentes, resistiendo fuerzas mayores antes de romperse. El método de inserción y alineación de los nanotubos de carbono sigue siendo un reto, además del alto costo asociado a los NTC en comparación con otros nano-materiales de carbono.

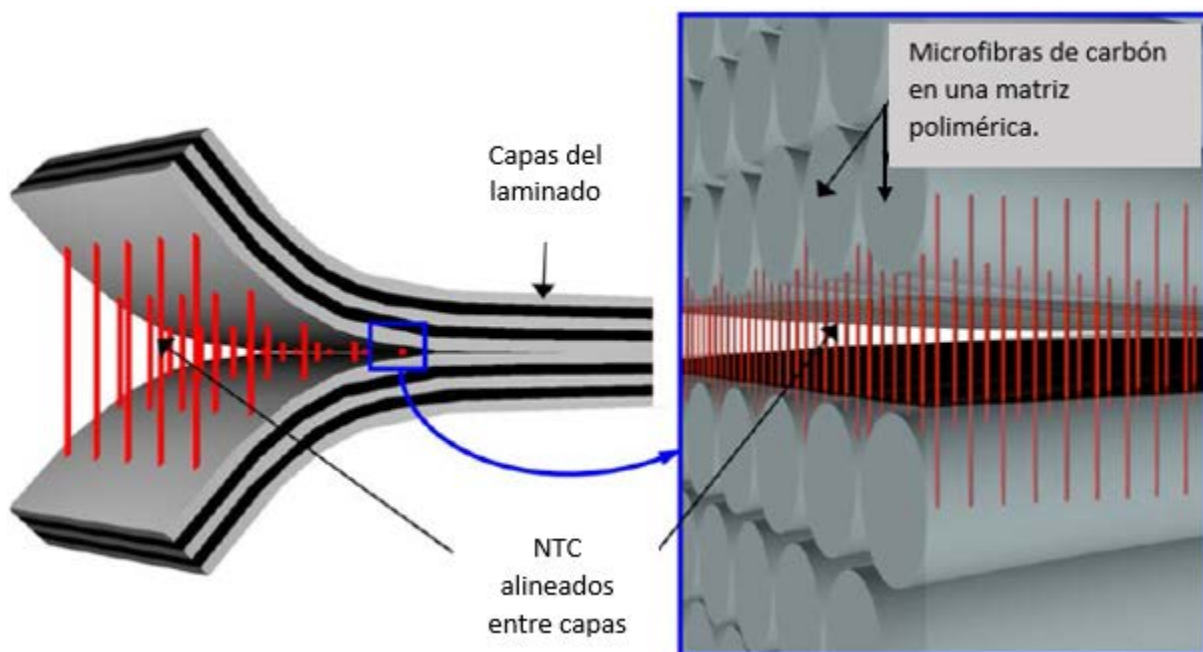


Figura 2. Alineación de Nano-tubos de Carbono en Laminado de material compuesto.

## 1.2 Justificación.

Las nano-estructuras de carbono anteriormente mencionadas, difieren considerablemente en cuanto a morfología, tamaño y precio. Una de las principales empresas privadas dedicadas a la fabricación de nano-materiales de carbón conocida como Applied Sciences, Inc. (ASI) realizó un estudio en el que se reporta las ventajas de utilizar NFC en lugar de nano-tubos de carbón (NTC). Las NFC tienen una estructura en forma de taza apilada que consiste en capas de grafeno apiladas en secciones cónicas con paredes inclinadas  $20^\circ$  a lo largo del eje de la nano-fibra. Esta estructura proporciona planos de borde expuestos en las superficies interior y exterior de la nano-fibra, lo que promueve la funcionalización química. En contraste, los NTC consisten en un conjunto de cilindros concéntricos de grafeno. En referencia a tamaño, Las NFC normalmente se obtienen en decenas de micras de longitud y diámetros de 30 a 100 nm. Por otra parte, los NTC presentan diámetros y longitudes más pequeñas en comparación con las NFC. Las NFC se encuentran comercialmente disponibles a un costo mucho menor (300% más barato) y altos volúmenes en comparación con los NTC. La NFC es un material fácil de manejar y supera todos los principales desafíos resultantes de la dispersión, procesamiento y manipulación normalmente asociados con otros nano-materiales de carbón (NMC) [18-21].

Por otra parte, la alineación y dispersión de las NFC en una matriz polimérica son uno de los principales desafíos para obtener propiedades deseadas en un material compuesto. Estos desafíos pueden ser superados cambiando la composición química de las NFC para crear un material nano-híbrido con características únicas, permitiendo un fácil manejo durante su uso.

Se ha reportado que las nano-fibras de carbón funcionalizadas pueden ser alineadas en materiales compuestos usando campo eléctrico AC, lo que conduce a una disminución significativa de la resistividad eléctrica en la dirección de los NFC alineados y al aumento del módulo de compresión y resistencia a la compresión. Es bien sabido que un campo magnético puede alinear objetos pequeños y ligeros con propiedades magnéticas paralelos a ese campo. Por lo tanto, el uso de material nano-híbrido con propiedades magnéticas en un compuesto de matriz polimérica puede mejorar significativamente las propiedades estructurales a través de la alineación del nano-material en la matriz polimérica por campo magnético durante su procesamiento. La fabricación de materiales nano-híbridos de carbón compuestos por óxidos metálicos ha sido ampliamente estudiada implementando el uso de diferentes técnicas como electrohilado seguida por un tratamiento térmico y sol-gel modificado. Investigaciones anteriores han informado de la aplicación de la técnica de electrohilado para fabricar NFC/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para baterías de iones de litio como material de ánodo de alto rendimiento. Por otra parte, también se ha informado el uso de la técnica modificada de sol-gel utilizando MWCNTs como la base para crear un material nano-híbrido con el fin de mejorar las propiedades de los materiales en polímeros [9-16, 22-26]. Sin embargo, no se han reportado investigaciones sobre la implementación de la misma técnica utilizando NFC, lo que podría resultar en mejores resultados de síntesis debido a la morfología de la NFC, además del bajo costo del material nano-híbrido. Investigaciones previas han informado que las NFC sintetizadas con magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por un método de precipitación pudieron ser alineadas en una matriz epóxica, resultando en una mayor conductividad eléctrica a lo largo de la dirección de la alineación [27]. La maghemita,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es un miembro de la misma familia de óxido de hierro que la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y no se puede oxidar en condiciones normales de operación y es más estable

que la magnetita; además, tiene propiedades ferromagnéticas y puede usarse para impartir propiedades magnéticas en las NFC.

### **1.3 Hipótesis**

El uso de metodología de Sol-gel modificado para la síntesis de un material nano-híbrido utilizando nano-fibras de carbón podría resultar en mejores resultados en síntesis debido a la morfología de la NFC, además del bajo costo del material nano-híbrido. La alineación del nano-híbrido dentro de la matriz polimérica del material compuesto puede ser alineada mediante el uso de magnetismo.

### **1.4 Objetivos.**

El objetivo general de esta investigación es el de crear un material nano-híbrido de bajo costo mediante la implementación de la técnica sol-gel modificada con el fin de obtener un material que pueda ser utilizado para aplicaciones aeroespaciales en materiales compuestos de matriz polimérica. Los objetivos específicos de esta investigación es el de funcionalizar, sintetizar y caracterizar el material nano-híbrido obtenido (NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mediante el uso de técnicas de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDXRF), microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS) microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía Raman, dispersión en medio acuoso y exposición magnética a temperatura ambiente.

# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Antecedentes sobre los nano-materiales de carbón (NMC).

En 1886, un grupo de investigadores provenientes del condado de Middlesex en Inglaterra presentaron una patente relacionada a la síntesis de filamentos de carbón mediante la cual utilizaron una mezcla gaseosa de metano e hidrogeno haciendo crecer filamentos de carbón a través de pirolisis del gas, seguida de la deposición y crecimiento del filamento de carbón. Esta patente fue publicada en 1889 bajo número de publicación **US405480 A**. Sin embargo, la caracterización de las nano-fibras de carbón no se pudo llevar a cabo en aquel entonces debido a la falta de tecnología [28]. En la década de 1950, los científicos soviéticos Radushkevich y Lukyanovich, publicaron un artículo de investigación en la revista *Journal of Physical Chemistry*, en donde mostraron imágenes de microscopia electrónica de barrido de fibras de carbón huecas con 50 nanómetros de diámetro [29]. Durante años posteriores, científicos de Japón, EUA y Francia continuaron realizando investigación con la finalidad de perfeccionar la fabricación de las nano-fibras de carbón utilizando el proceso de crecimiento por vapor (VGCF). La motivación de la investigación realizada por estos científicos fue el de poder inhibir el crecimiento de las nano-fibras de carbón debido a problemas persistentes causado por la acumulación de material en diversos procesos comerciales relacionados a la industria del petróleo [30-33]. Para el año de 1991, el investigador japonés Sumio Iijima, considerado como pionero en el campo de investigación de nano materiales de carbón, realizaba un trabajo de síntesis de moléculas de carbón para determinar su estructura cristalina, descubriendo por primera vez lo que ahora conocemos como nano-tubos de carbón (NTC) [34]. En la actualidad, varias compañías en el mundo se dedican a la producción a escala

comercial de nano-materiales de carbón, siendo estas utilizadas en diversas aplicaciones mencionadas con más detalle en este capítulo (ver sección 2.2.3.5).

## **2.2 Estructura, síntesis y propiedades de NMC.**

Las nano-fibras de carbón y los nano-tubos de carbón (de pared múltiple o de pared sencilla) son considerados los nano-materiales de carbón (NMC) más comunes utilizados en la actualidad para diversas aplicaciones en la industria aeroespacial, médica, energía, entre otros. Los NMC varían entre sí en estructura, tamaño, precio, propiedades y pueden ser fabricadas con diversos métodos.

### **2.2.1 Estructura de NMC.**

Applied Sciences, Inc.'s (ASI's) realizó un estudio en el que se reporta diferencias en estructura de las NFC y los NTC. Como por ejemplo, las NFC cuentan con una estructura la cual consiste de capas de grafeno apiladas en secciones cónicas con paredes inclinadas aproximadamente con un ángulo de  $20^\circ$  a lo largo del eje de la fibra. Esta tipo de estructura proporciona planos de borde expuestos en la superficie interna y externa de la nano-fibra, lo que promueve la funcionalización química (ver **Figura 3** y **Figura 4**). En algunos casos, las NFC son conocidas como NTC apilados en copa, esto dependerá de la geometría de cómo se encuentran apilados los planos del grafeno. Debido a esto, la estructura de las NFC puede ser categorizada como paralela, tipo bamboo y taza apilada [35-37]. Debido a la nano-escala en diámetros y la micro-escala en longitud que presentan las NFC estas presentan una relación de

longitud/diámetro de aproximadamente 250-2000 siendo menor en comparación a los NTC [38,39].

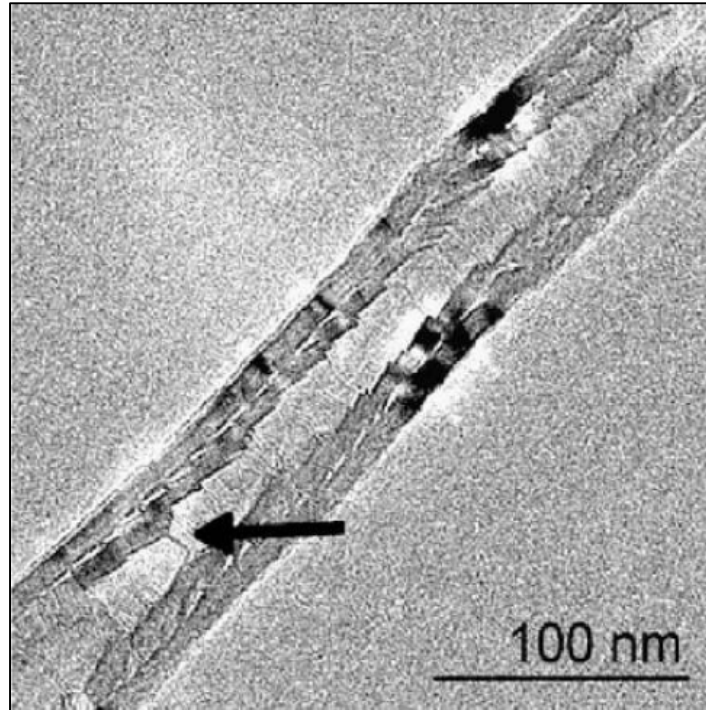


Figura 3. Imagen TEM de NFC [38].

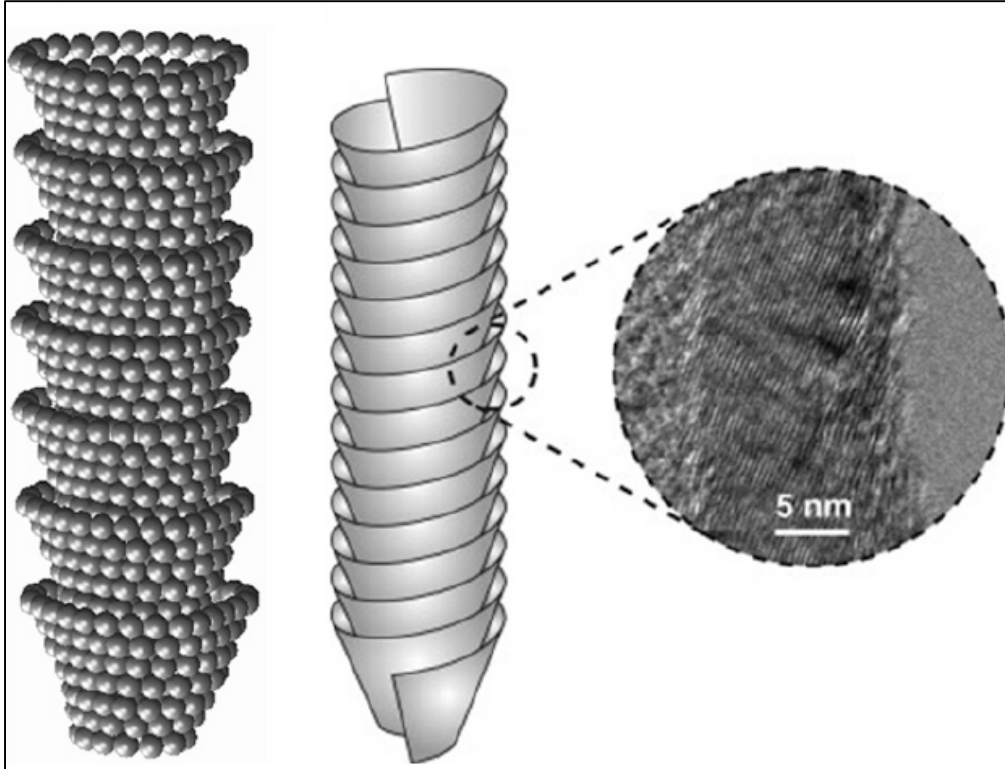


Figura 4. Representación de estructura de NFC e imagen TEM de alta resolución (HR-TEM) de la pared real de los NFC bajo estudio [41].

Por otro lado, los NTC contienen diámetros de tamaño nanométrico y longitudes micrométricas (donde la relación entre la longitud y el diámetro andan aproximadamente entre 100-10000), ver **tabla I**. Los átomos están ordenados en hexágonos, teniendo el mismo orden de átomos que encontramos en el grafito. La estructura de los NTC consiste en hojas de grafito cilíndricas (enrolladas en forma de cilindro con diámetros en el orden nanométrico, ver **Figura 5**). Se puede considerar que los NTC de pared sencilla (SWCNT) son formados por una sola hoja de grafito enrollada formando un cilindro, y los NTC de pared múltiple (MWCNT), vendría siendo un conjunto de NTC de pared sencilla que forma un cilindro con varias hojas de grafito una sobre otra [40-43].

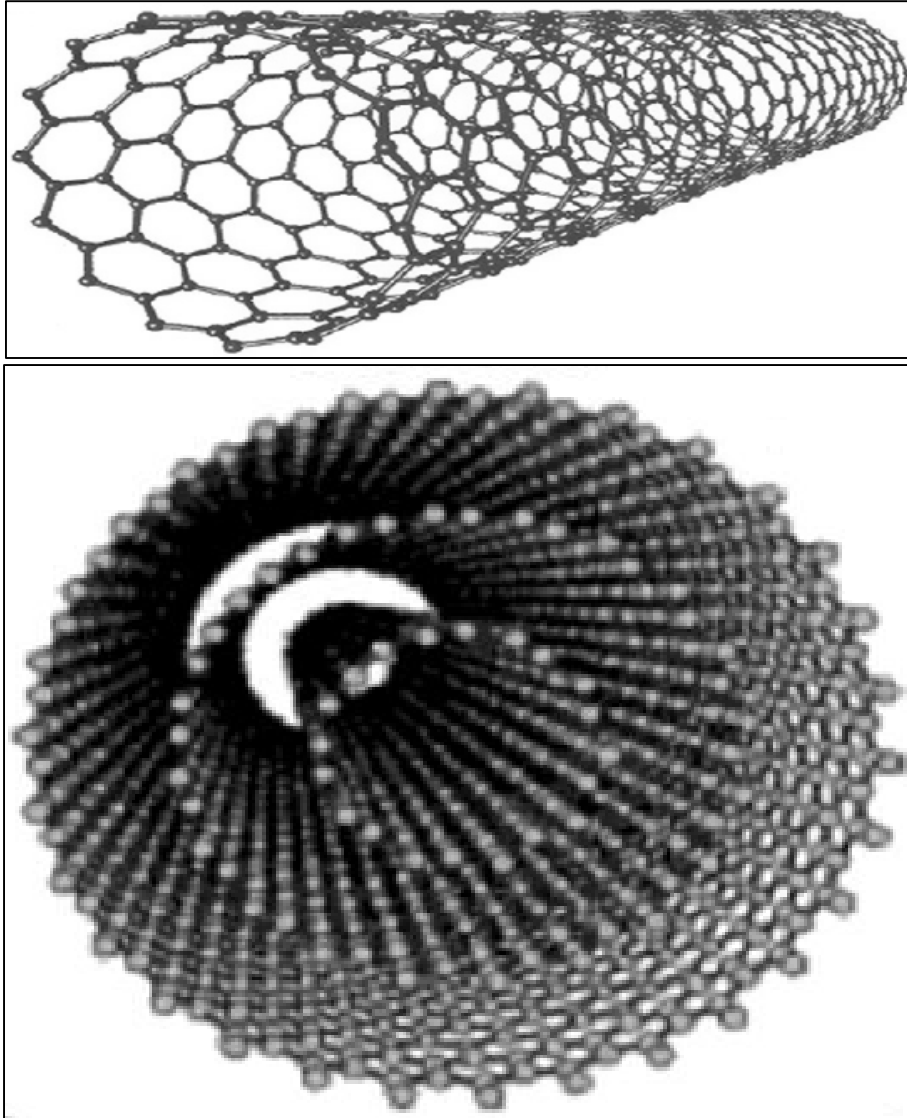


Figura 5. Estructura de nano-tubos de carbón de pared sencilla (arriba) y de pared múltiple (abajo).

| <b>Material</b>  | <b>Diámetro (nm)</b> | <b>Longitud (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Longitud/Diámetro</b> |
|------------------|----------------------|--|--------------------------|
| <b>NFC [38]</b>  | 60-200               | 30-100                                     | 250-2000                 |
| <b>SWCNT[37]</b> | 0.6-1.8              | 0.5-30                                     | 100-10000                |
| <b>MWCNT[37]</b> | 5-50                 | 10-50                                      | 100-10000                |

Tabla 1 Comparación de dimensiones de NFC y NTC.

### 2.2.2 Síntesis de NMC.

La deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) es uno de los procesos más comunes usados para producir NFC. En este método se utilizan partículas catalíticas de metales de transición tales como hierro, níquel, cobalto y cobre junto con un suministro de carbón, tal como monóxido de carbono o un gas hidrocarbonado, a temperaturas que oscilan entre 500 y 1200 °C [44]. El tamaño de la partícula de catalizador determina el tamaño de la estructura de grafito de la NFC [45]. El tamaño de las partículas de catalizador está usualmente en el intervalo de 10-100 nm, lo que determina el diámetro exterior de las NFC producidas [46, 47], como se indica en la **Figura 6**.

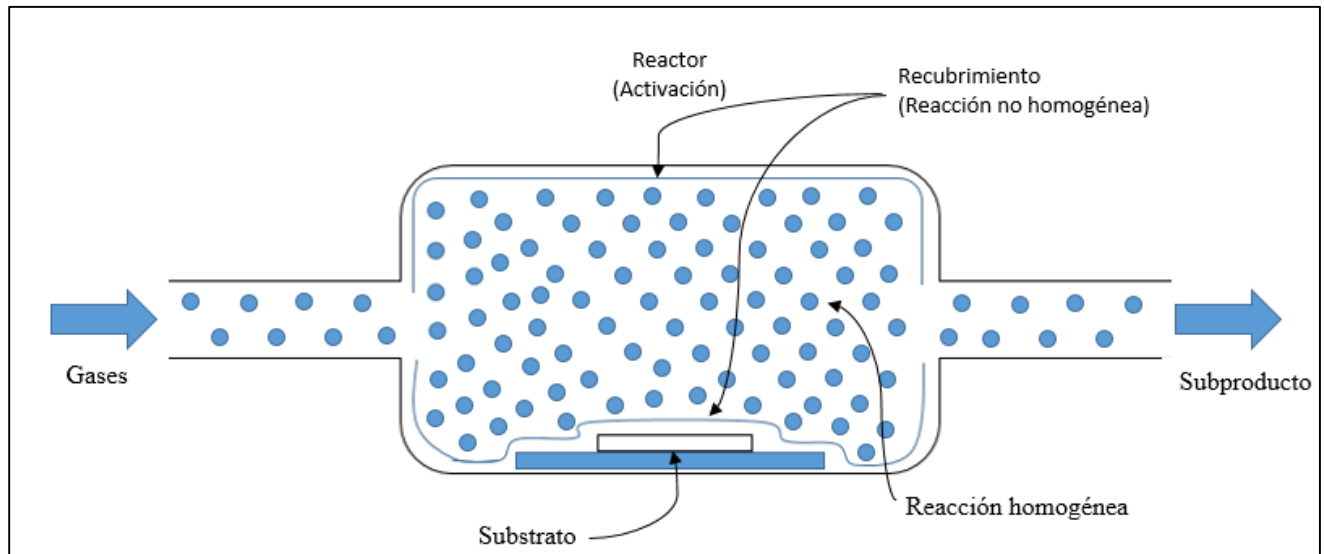


Figura 6. Esquema del proceso de deposición química de vapor (CVD)

El otro método utilizado para la producción de NFC es a través de electrohilado (electrospinning) [48]. En este método una jeringa con aguja de punta fina se utiliza en este proceso sol-gel. Se aplica alto voltaje a la gota que se encuentra en la punta de la aguja, lo que hace que la solución salga de la aguja al colector de las NFC, al efecto que forma la gota con el alto voltaje aplicado se le conoce como cono de Taylor [49] y que se describe gráficamente en la **Figura 7**.

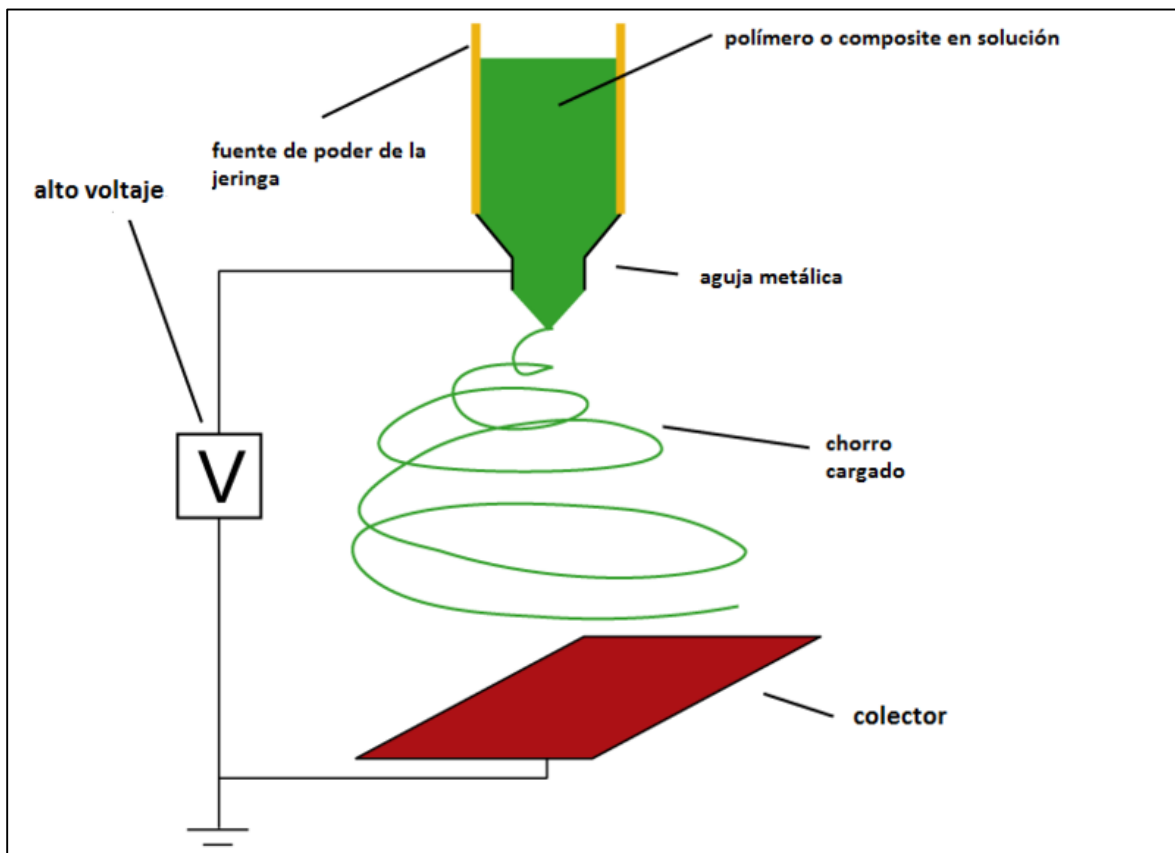


Figura 7. Esquema del proceso de electrohilado.

Por otro lado, los NTC son fabricados normalmente por tres técnicas principales: descarga de arco, ablación con láser y deposición química de vapor. En la técnica de descarga de arco, se crea un vapor por una descarga de arco entre dos electrodos de carbón con o sin catalizador. Los NTC se forman del vapor de carbón resultante.

En la técnica de ablación por láser, un haz de láser de alta potencia incide a un volumen de gas de alimentación que contiene carbón (tal como metano o monóxido de carbono). La ablación con láser produce una pequeña cantidad de NTC limpios, mientras que los métodos de descarga de arco generalmente producen grandes cantidades de material impuro.

Por otro lado, la deposición química de vapor (CVD) da como resultado NTC de mala calidad. Sin embargo, este método es muy fácil de escalar, lo que favorece la producción comercial [42].

### **2.2.3 SOL-GEL Modificado como método de síntesis**

Desde su uso inicial el término 'sol-gel' ahora se usa para una amplia gama de sustancias químicas. Este método cubre la síntesis de materiales sólidos, como óxidos metálicos, a partir de precursores de base metálicos o de carbón. Las moléculas del precursor forman redes que dan a la formación de un Gel. Una de los factores importantes a considerar durante la síntesis por medio de SOL-GEL es cómo la elección del precursor puede tener un impacto significativo en la estructura y la composición del producto sólido, desde la mezcla en la solución inicial (Sol), hasta la separación de fases durante el proceso de gelificación y finalmente a las transformaciones cristalográficas a altas temperaturas. Tradicionalmente, la formación de un

Gel se produce por hidrólisis y condensación de precursores de alcóxido metálico. Un Sol puede definirse más generalmente como una suspensión coloidal, que abarca una gama más amplia de sistemas. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define un sistema coloidal como una dispersión de una fase en otra donde, "las moléculas o partículas poli moleculares dispersas en un medio tienen al menos en una dirección una dimensión aproximadamente entre 1 nm y 1 mm ". Las etapas principales del método SOL-GEL son: formación de un Sol (partículas sólidas en solución) y posteriormente la obtención de un Gel vía hidrólisis y condensación [50]

Se han realizado investigaciones previas en donde implementan ciertas etapas definidas por el método SOL-GEL como vía para la síntesis de materiales nano-híbridos de carbón (NTC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a este método se le ha conocido como método SOL-GEL modificado. Este método consiste en la formación del Sol utilizando una solución salina de hierro (nitrato de hierro férrico nona hidratado disuelto en alcohol etílico) en donde posteriormente son agregados NTC previamente oxidado. El contenido en masa del precursor impacta directamente en la formación de las nano-partículas de hierro sobre los NTC. Posterior a haber realizado la mezcla, se emplea el uso de un surfactante (Dodecilsulfato sódico) como agente dispersor en la solución. A diferencia del método SOL-GEL convencional donde la etapa de gelificación se lleva a cabo mediante hidrólisis y condensación, en el método SOL-GEL modificado, la etapa de gelificación es realizada mediante el uso de óxido de propileno (agente de gelación) seguida por una etapa de secado en horno de vacío a temperatura moderada. En el caso del método SOL-GEL modificado, la transformación cristalográfica de las nano-partículas de hierro se

lleva a cabo con una última etapa conocida como calcinación en donde el material es sometido a altas temperaturas en una atmosfera de alto vacío [24].

## 2.2.4 Propiedades Físicas y mecánicas de NMC.

Para un mejor entendimiento de las propiedades de los NMC utilizados en materiales compuestos de matriz polimérica, es importante comparar las propiedades de cada material constituyente desde diferentes aspectos. Sin embargo, el hecho de medir directamente las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de un solo NMC lo convierte en una tarea complicada debido a la complejidad de la estructura derivada de espesores y ángulos de los planos de grafito así como los enlaces carbono-carbono. La tabla II resume las propiedades físicas típicas de NMC [51-57].

| <b>Materiales</b> | <b>Esfuerzo<br/>(GPa)</b> | <b>Módulo de<br/>elasticidad<br/>(GPa)</b> | <b>Conductividad<br/>eléctrica (S/m)</b> | <b>Densidad<br/>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Esfuerzo<br/>especifico<br/>(MPa·m<sup>3</sup>/Kg)</b> |
|-------------------|---------------------------|--|--|--|---|
| <b>NFC</b>        | 2.35-2.9                  | 6-285                                      | 10 <sup>6</sup>                          | 1.95                                   | 1.49  |
| <b>MWCNT</b>      | 35-82                     | 590-932                                    | 10 <sup>6</sup>                          | 1.3-2.25                               | 15.5-63.08  |
| <b>SWCNT</b>      | 97-110                    | 990-1105                                   | 10 <sup>4</sup>                          | 1.33-1.4                               | 69.29-82.71   |

Tabla 2 Propiedades mecánicas, eléctricas y físicas de NMC.

### 2.2.4.1 Propiedades mecánicas de NMC.

Se han reportado propiedades de esfuerzo a la tensión y módulos de NFC mediante el uso de sistemas micro electromecánicos (ver **Figura 8**). Durante la etapa de experimentación, los autores reportaron el esfuerzo nominal de diferentes tipos de NFC basándose solo en diámetros externos dado a que los diámetros internos no pudieron ser evaluados con precisión. Los resultados de las pruebas mostraron un promedio de esfuerzo a la tensión y módulo de 2.35-2.9 GPa y 180-245 GPa respectivamente [51].

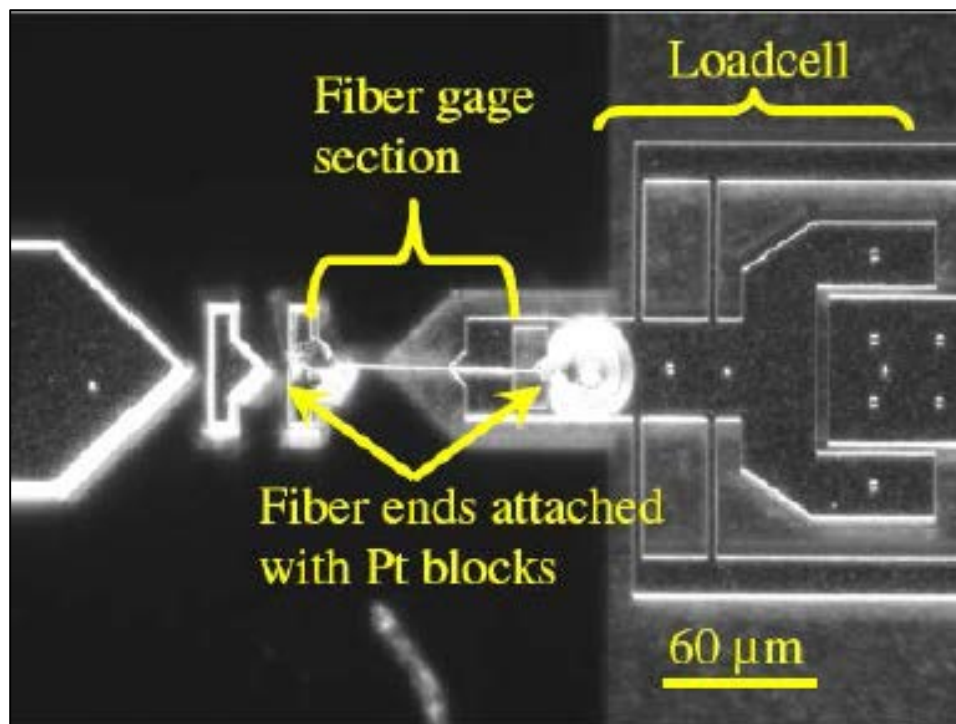


Figura 8. Sistema micro electromecánico para medición de esfuerzo y modulo a la tensión de NFC.

Por otro lado, Joseph Lawrence en conjunto con otro grupo de investigadores realizaron un estudio mediante el cual demuestran la medición de propiedades de tensión de NFC a través del uso de una herramienta de flexión de 3 puntos (ver **Figura 9**). Para la medición de las propiedades de tensión de las NFC, estas fueron colocadas en una red de cobre a través de deposición de áreas (contactos) de platino utilizando haz de Iones Focalizados (FIB, por sus siglas en inglés). La sonda de AFM se utilizó para aplicar una fuerza concentrada en la parte central de la NFC. Los resultados obtenidos mostraron precisión y reproducibilidad reportando módulos de elasticidad desde 6 a 207 GPa. Además, fueron capaces de demostrar que para nanofibras con paredes más gruesas de 80 nm el módulo de elasticidad era independiente del espesor de las paredes de NFC [52].

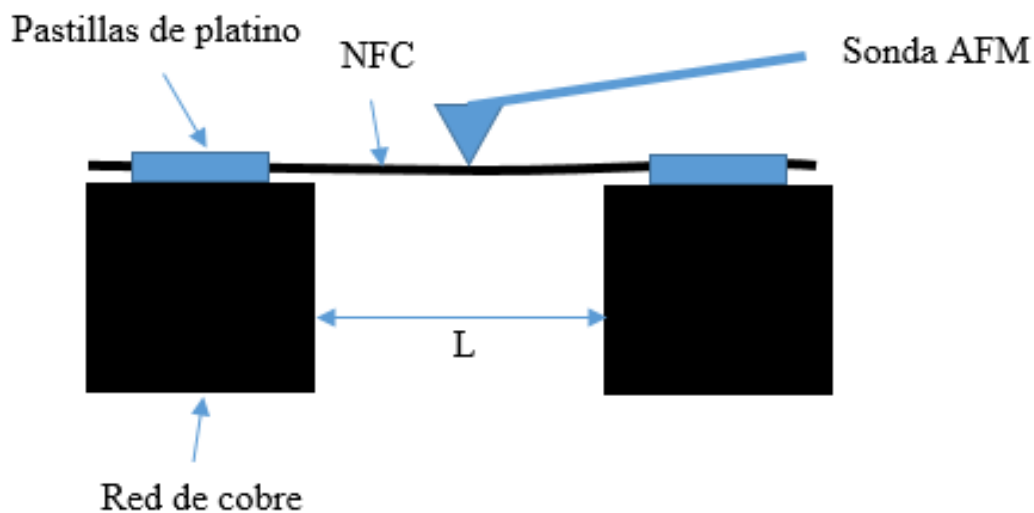


Figura 9. Representación de montaje de NFC en prueba de 3 puntos.

Salman junto con otros investigadores, reportaron el uso de la técnica electrohilado junto con el uso de una solución de Poliacrilonitrilo (PAN) donde realizaron la carbonización de las NFC a diferentes temperaturas. Los investigadores fueron capaces de demostrar que las

propiedades de esfuerzo a la tensión y módulo de elasticidad son dependientes de la temperatura de carbonización utilizada como parte del proceso de fabricación de las mismas. Como por ejemplo, las NFC carbonizadas a 1400 °C mantuvieron un esfuerzo a la tensión superior por en comparación con aquellas que se carbonizaron a 1700 °C, sin embargo, estas últimas obtuvieron el más alto valor de módulo de elasticidad. Acorde a los autores, este efecto es producido por los cambios morfológicos que sufren las NFC cuando estas son carbonizadas a temperaturas mayores de 1400 °C [58].

#### **2.2.4.2 Propiedades eléctricas de NMC.**

Se han reportado propiedades eléctricas para el grafito presentándose en el rango de  $10^{-6}$  Ω.cm. Investigadores han reportado que la resistividad de las NFC debe de ser ligeramente mayor que la del grafito debido a los cambios en la estructura, espesor de pared e impurezas. Normalmente, las NFC sintetizadas contienen impurezas que afectan a las propiedades eléctricas. Sin embargo, la pureza de las NFC puede ser controlada durante el post procesamiento. Heremans y otros investigadores midieron la resistividad eléctrica de las NFC en función de temperaturas de tratamiento. Los resultados obtenidos mostraron que la resistividad eléctrica para las NFC tratadas a una temperatura de 2900 °C obtuvieron un valor de resistividad de  $6.8 \times 10^{-5}$  Ω.cm [59]. Por otro lado, Endo en conjunto con un grupo de investigadores, también realizaron caracterización de la resistividad eléctrica de NFC mediante el método de probeta de cuatro puntos. Ellos reportaron resistividad superficial que va del rango de  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  Ω.cm posterior a la carbonización y la grafitización [60]. Los valores en este párrafo utilizan unidades Ohm.cm mientras que la conductividad en la Tabla 2 es en S/m;

se utilizan diferentes unidades para la distancia, cm y m. Por eso es mejor que se calcula la conductividad, lo que es 1/Resistividad que da valores por ejemplo  $1/10^{-3}$  y  $1/10^{-4}$  S/cm o  $10^3$  S/cm= $10^5$  S/m,  $10^4$  S/cm= $10^6$  S/m y se puede decir que estas resistividades corresponden a conductividades 105, 106 S/m de acuerdo con el valor en Tabla 2.

### **2.2.4.3 Procesamientos posteriores de NMC.**

Los NMC puros tienden a formar aglomeraciones las cuales son difíciles de disolver como consecuencia de las fuerzas de van der Waals y su baja energía superficial. Estudios previos, han demostrado que estas aglomeraciones afectan directamente las propiedades mecánicas de materiales compuestos poliméricos que utilizan NMC [61,62]. Con el fin de mantener los beneficios de utilizar NMC en materiales compuestos de matriz polimérica, es esencial el disolver los mismos en la matriz polimérica eliminando las aglomeraciones. Un método de lo más utilizado para eliminar aglomeraciones en NMC, es mediante el uso de la funcionalización u oxidación de la superficie del nano-material mediante el uso de ácidos modificando la polaridad del NMC haciéndolo hidrófilo para promover su dispersión en medio acuoso [31]. En resumen, el objetivo principal de modificar la polaridad de los NMC es el crear una fuerza repulsiva necesaria para mantenerla estable en el medio, esto se deberá al tipo de grupo funcional adherido al NMC.

La funcionalización de NMC puede ser realizada mediante el uso de surfactantes, esto se conoce como funcionalizaciones no covalentes, una combinación de surfactantes y solventes son utilizados para dispersar los NMC. Los surfactantes son componentes orgánicos

que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. Así mismo, los surfactantes se consideran anfifílicos lo que significa que pueden trabajar como polares o no polares. Se ha reportado durante la fabricación de un material compuesto de matriz polimérica el uso de surfactantes para mejorar la dispersión de NMC en la matriz, mostrando que la parte no polar del surfactante interactúa con el NMC, mientras hace que la parte polar del surfactante interactúa con la matriz polimérica. Una vez que las moléculas del surfactante son absorbidas sobre la superficie del NMC se produce una repulsión estérica entre ellas, resultando en la dispersión de los NMC. Un ejemplo de ello es la investigación realizada por Gong y colaboradores los cuales utilizaron estearato de Polioxietileno 8 ( $C_{12}EO_8$ ) para dispersar NTC en una resina epóxica mediante el uso de agitación magnética. Los resultados mostraron que para el material compuesto utilizando una concentración en peso de 1% de NTC tratados con el surfactante tienen una mayor temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y módulos de elasticidad, en comparación con las muestras de resina epóxica puras [63]. Geng y otros investigadores reportaron el uso de surfactantes no iónicos como el Triton X-100 con la finalidad de mejorar la dispersión de los NTC en resina epóxica. Como resultado las propiedades mecánicas y eléctricas fueron mejoradas significativamente a causa del efecto de puente entre los segmentos polares y no polares del surfactante [64].

Para el caso de las funcionalizaciones covalentes, los NMC son mezclados con ácidos causando la oxidación de la superficie del NMC agregando grupos funcionales. Al oxidar el NMC cambia su polaridad pasando de una molécula no polar a una polar convirtiéndose en una molécula hidrofílica y mejorando su dispersión en medio acuoso a través de los enlaces de hidrógenos que encontramos en los grupos funcionales. Entre los grupos funcionales

presentes en este proceso tenemos los grupos carboxilo, amino y epóxido, dependiendo del tipo de ácido utilizado.

Numerosos estudios han demostrado los beneficios de la funcionalización de los NMC para la mejora de su dispersión en las matrices de los materiales compuestos sin comprometer las propiedades mecánicas y eléctricas, esto debido al proceso de oxidación el cual ataca la superficie del NMC.

## **2.2.4.4 Métodos de caracterización mas comunes en NMC.**

### **2.2.4.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es sin duda una de las técnicas de caracterización más utilizada para analizar partículas dado a que proporciona información sobre la morfología (tamaño, forma, patrones) y composición de la muestra. SEM es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra escaneándola con un haz de electrones enfocado. Los electrones interactúan principalmente con los átomos de la superficie de la muestra, produciendo varias señales que pueden ser detectadas y que contienen información sobre la topografía y composición de la superficie de la muestra. La posición del haz se combina con la señal detectada para producir una imagen SEM, esta puede lograr una resolución que permite analizar objetos de tamaño nanométrico. Los especímenes se pueden observar en alto y en bajo vacío. El modo más común de detección utilizado es el de los electrones secundarios emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones primario. El número de electrones secundarios es una función del ángulo entre la superficie y el haz. Escaneando la muestra y detectando los electrones secundarios, se crea una imagen que muestra la inclinación de la superficie o la topología del área barrida [65].

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS, EDX o XEDS) es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su

espectro de rayos-X. Para estimular la emisión de rayos-X característicos de una muestra, se enfoca un haz de partículas cargadas de alta energía, como electrones o protones, o un haz de rayos-X en la muestra que se está estudiando. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones de estado fundamental (o no excitados) en niveles de energía discretos o depósitos de electrones unidos al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en un nivel de energía bajo, expulsándolo creando un espacio hueco donde estaba el electrón. Un electrón de un nivel exterior de alta energía llena el espacio y la diferencia de energía entre el nivel de energía más alto y el nivel bajo puede ser liberada en forma de un fotón de rayos-X. El número y la energía de los rayos-X emitidos por una muestra pueden medirse mediante detector de rayos-X con resolución de energía. Dado que la energía de los rayos-X es característica de la diferencia de energía entre los dos orbitales y de la estructura atómica del elemento desde el que fueron emitidas, esto permite medir la composición elemental del espécimen e en su superficie a través del espectro EDS [66] (ver **Figura 10**).

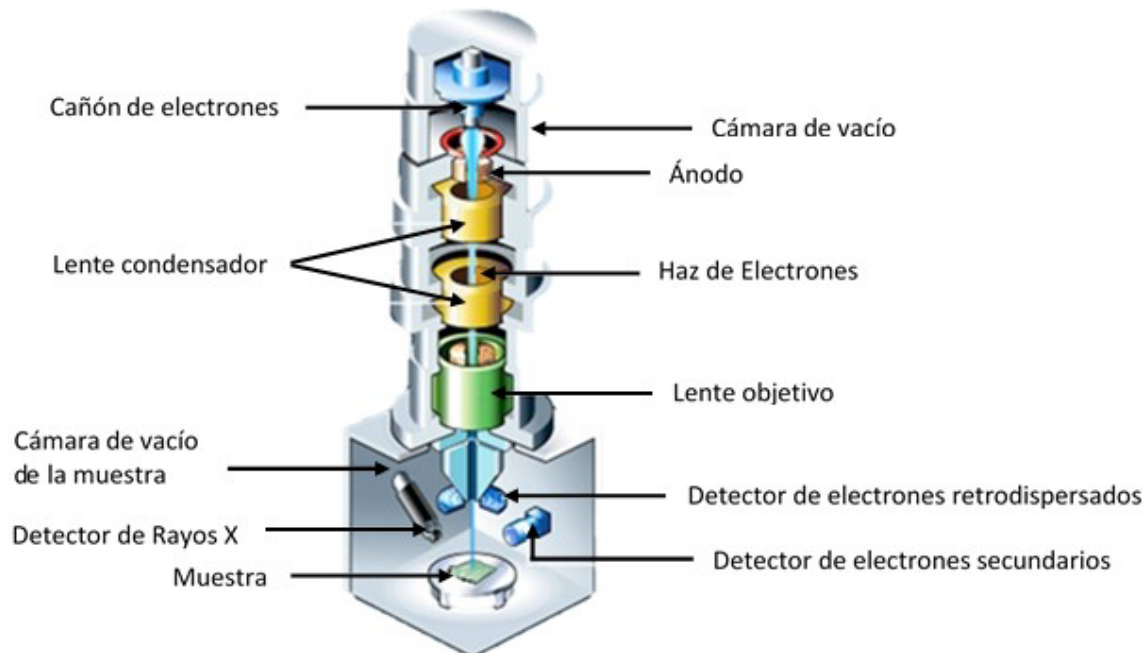


Figura 10. Representación esquemática de microscopio electrónico de barrido (SEM).

#### 2.2.4.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica por transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta indispensable para analizar la estructura (morfología) y defectos cristalográficos de muestras que son de tamaño nanométrico. En comparación con SEM, TEM otorga una mayor resolución en magnitudes de amplificación más grandes. TEM consta de cuatro partes principales: (1) una columna de electrones incidentes, (2) un sistema de vacío, (3) una cámara de muestras, y (4) el software sistema. La columna se combina con lentes para enfocar los electrones en un punto fino en la superficie del espécimen. Un cañón de electrones en la parte superior de la columna se utiliza para producir un haz de electrones que se centra en un lugar fino tan pequeño como 1 nm de diámetro en la superficie de la muestra. Este haz se hace incidir sobre la muestra obteniendo varias señales creadas por las interacciones entre el haz de electrones y la muestra las cuales se miden y almacenan [67] (ver **Figura 11**).

El análisis de morfología nos da información del tamaño, forma y distribución de las partículas de la muestra. Por otro lado, la información cristalográfica, es la disposición de los átomos en el espécimen y su grado de orden y detección de la escala atómica de defectos en áreas de unos pocos nanómetros de diámetro. Al igual que en el SEM, en TEM podemos obtener información de composición, que es información sobre los elementos y compuestos de los que se compone la muestra y sus relaciones relativas en áreas de unos pocos nanómetros de diámetro. Una desventaja principal del método TEM es que la muestra debe de ser muy fina, por ejemplo, de 20-100 nm de espesor, para permitir que los electrones penetren en ellos sin ser completamente

absorbidos. Sin embargo, la técnica TEM ha jugado un papel crucial en la caracterización de materiales a nivel nanométrico [68].

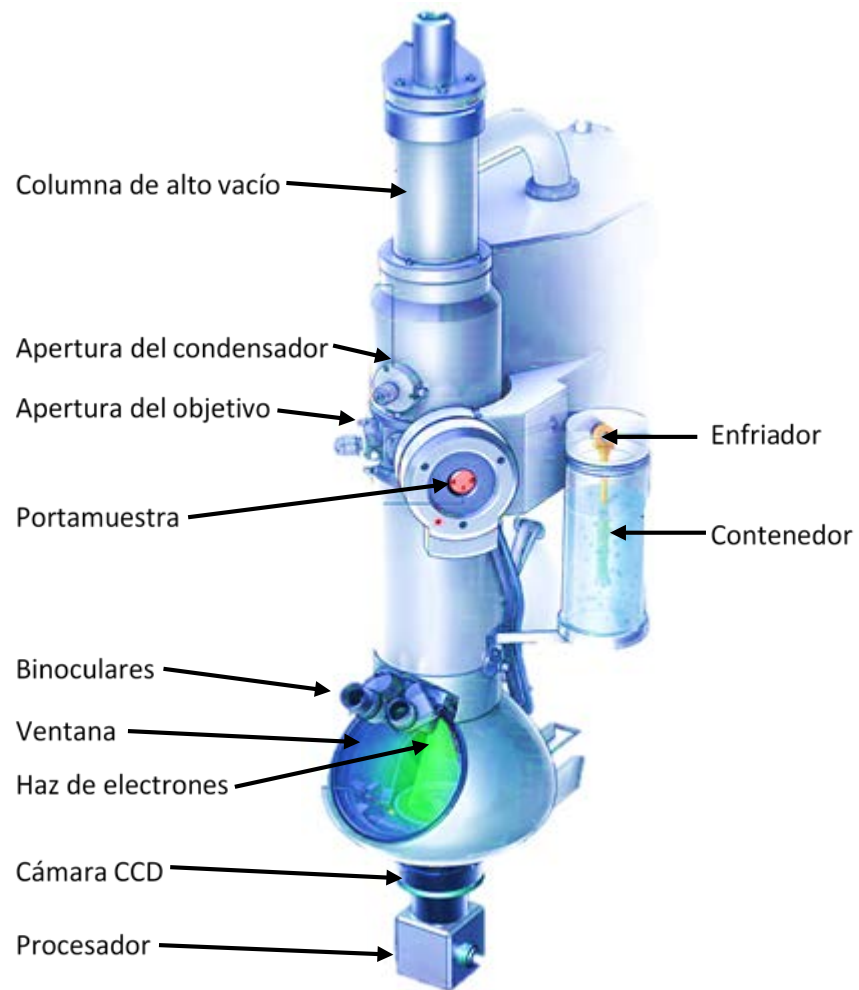


Figura 11. Representación de microscopio electrónico de transmisión (TEM).

### 2.2.4.4.3 Microscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para analizar los modos de vibración y rotación de las moléculas en una muestra. La espectroscopía Raman nos ayuda a identificar moléculas y enlaces químicos. Esto es posible debido a que las frecuencias vibratorias son específicas a los enlaces químicos y simetría de una molécula. La huella digital de moléculas orgánicas se encuentra en el rango de 500 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  de onda. Esta técnica normalmente se utiliza como complemento para corroborar análisis de SEM y TEM. La microscopía Raman se lleva a cabo mediante el uso de microscopios convencionales de luz, el cual cuenta con láseres de alta potencia y detectores Raman conectados, ya sea directamente o a través de fibras ópticas. La luz láser excita la molécula en un estado virtual y en su relajación la molécula puede emitir fotones con energía desplaza hacia arriba o hacia abajo relativamente la energía del láser proporcionando información sobre los modos vibratorios de las moléculas en la muestra. Para la excitación Raman se puede utilizar una gama de láseres de estado sólido con diodo y diodos láser sintonizables en el azul/verde/amarillo/rojo/infrarojo (400-1100 nm) (ver **Figura 12**). Las bandas de Raman tienden a ser más fuertes para los enlaces no polares tales como C-C o C-H, mientras que los enlaces OH o NH dan sólo una señal débil. Todas las especies alotrópicas de carbono (diamante, grafito, nano-materiales de carbón, etc.) son activas al Raman. Estas contribuyen al espectro Raman en el rango de 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$  con dos picos característicos a 1300  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) y 1600  $\text{cm}^{-1}$  (banda G). La posición, el ancho y la intensidad relativa de los picos varían con los alótropos y tipologías de carbono. En particular la banda G ( $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ ) se asigna al modo radial tangencial de la gráfica. Por otra parte, la banda D ( $\sim 1300\text{cm}^{-1}$ ) está asociada con el modo Raman del carbón amorfo, la relación G/D

nos ayuda a determinar el nivel de pureza. Esta técnica resulta muy adecuada en el análisis de NMC, ya que nos ayuda a analizar su espectro de vibración para identificar las fases y transiciones de fase de las nanopartículas, el análisis de dominios amorfos o las determinaciones de tamaño de la nano-estructura [69-71].

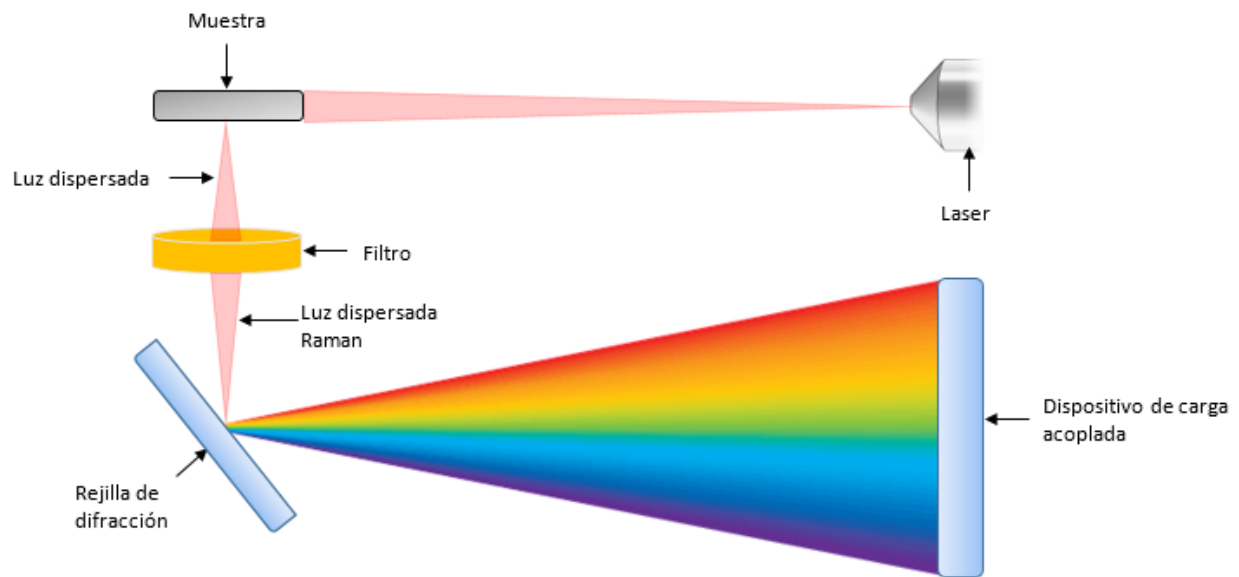


Figura 12. Representación esquemática de espectroscopía Raman.

#### 2.2.4.4.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).

También conocida como espectroscopía de electrones para el análisis químico (ESCA), es una espectroscopía semi-cuantitativa y de baja resolución espacial la cual se utiliza para la detección elemental, identificación de estado químico (estados de oxidación en elementos multivalentes), estimación de estequiometría y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material.

XPS utiliza fotoelectrones que se emiten después de la absorción de los rayos-X. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada con un haz monocromático de rayos-X con una energía conocida (habitualmente el ánodo puede ser de Al K<sub>a</sub> (1486,6 eV) o Mg K<sub>a</sub> (1253,5 eV)) la cual penetra profundamente en la muestra; la profundidad varía de micrómetros a milímetros, resultando en la emisión de electrones, en donde la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado son medidos. Debido a que los electrones son fácilmente absorbidos, sólo los electrones emitidos por las pocas capas de alto grado atómico escapan del material y son detectados. En consecuencia, la profundidad de información de XPS es de no más allá a 10 nm, dependiendo de la naturaleza del material bajo evaluación y de la energía cinética ( $E_k$ ) de los electrones emitidos. Los picos aparecen en el espectro de los átomos que emiten electrones de una energía característica particular. Las energías e intensidades de los picos de fotoelectrones permiten identificar y cuantificar todos los elementos de superficie (excepto el hidrógeno). Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío para evitar contaminación de la muestra y la dispersión de los electrones de baja energía resultando en resultados erróneos (ver **Figura 13**).

Sus aplicaciones se han dado en diversos campos, como por ejemplo, en estudio de polímeros, adhesivos, catálisis heterogénea, metalurgia, microelectrónica, fenómenos de corrosión, caracterización de superficies de sólidos en general, entre otros [72-74]

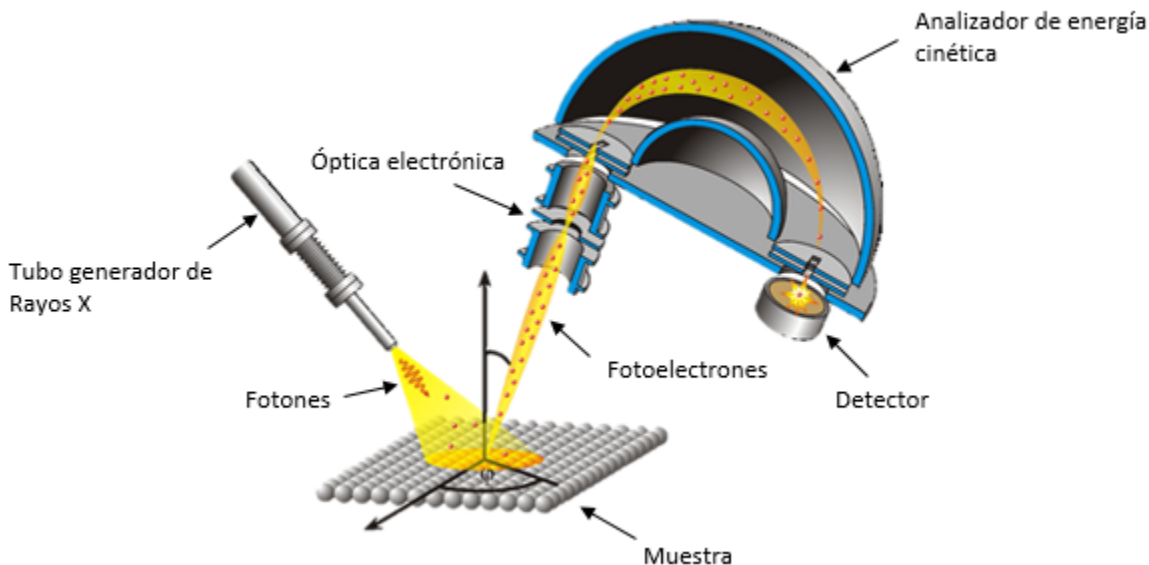


Figura 13. Representación esquemática de espectroscopía XPS.

#### 2.2.4.4.5 Fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDXRF).

EDXRF es una técnica cuantitativa no destructiva la cual reconoce un gran número de elementos químicos presentando los resultados en tiempo real. La muestra puede ser analizada en forma sólida, líquida, polvo o película delgada. Logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm). EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X la cual es generada al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos-X. La radiación X

incidente expulsa electrones de niveles interiores del átomo. Promoviendo que los electrones de capas externas ocupen estas vacantes, el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones conocida como radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es intrínseca de cada elemento químico. Por lo que es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones (ver **Figura 14**).

La fluorescencia de rayos-X no puede analizar elementos por debajo de un número atómico de nueve (9 amu) y tiene una sensibilidad de umbral de aproximadamente 0.1 a%. Para obtener datos cuantitativos, las intensidades deben calibrarse. La calibración es sensible a la composición total, por lo que los estándares de calibración deben aproximarse a la composición de la muestra. Dado que los rayos-X no son fácilmente absorbidos, la emisión de rayos-X se detecta para una profundidad apreciable en el sólido que se analiza [75].

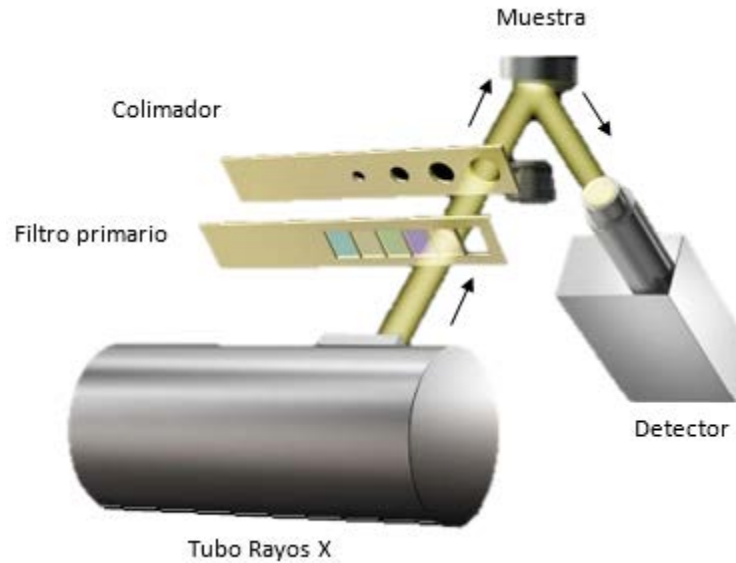


Figura 14. Representación esquemática de espectroscopía EDXRF.

#### **2.2.4.4.6 Difracción de rayos-X (XRD).**

XRD es una técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos la cual toma como base el fenómeno de difracción de los rayos-X para sólidos en estado cristalino. XRD se utiliza para la identificación de una fase cristalina o mineral. Sin embargo, también puede proporcionar información sobre las estructuras tridimensionales de las moléculas, la orientación preferida de los cristales y otros parámetros estructurales, tales como el tamaño medio de los granos y la distribución de las deformaciones. La mayor limitación de este método es que solo trabaja con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos in vivo, sistemas amorfos o a gases. Se ha observado que en algunos casos, los rayos-X pueden llegar a romper los enlaces químicos que mantienen la estructura de

la molécula, resultando en un modelo distorsionado de la molécula analizada. Este problema afecta especialmente a los materiales de carácter biológico.

Los rayos-X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. Los patrones XRD son producidos por un goniómetro, que se hace girar a ángulos específicos mientras se bombardea el material bajo estudio con rayos-X. Las intensidades de pico del patrón de difracción se determinan por la distribución de átomos dentro de la red. El haz de rayos-X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos-X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. El patrón XRD es específico a los arreglos atómicos periódicos en un material dado, que se compara con la base de datos estándar de patrones XRD para la identificación de fase. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos-X difractados, y su análisis posterior por modelos matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado [76] (ver **Figura 15**).

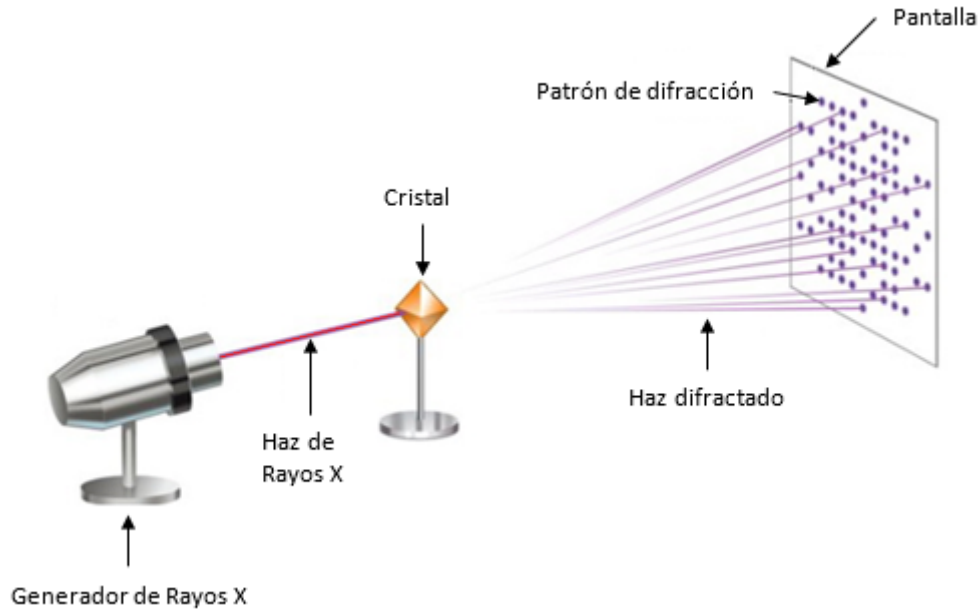


Figura 15. Representación esquemática de XRD.

#### 2.2.4.5 Usos de NMC en la industria.

El uso de los NMC ha ido incrementando debido a sus propiedades únicas como relación esfuerzo/densidad, peso, propiedades mecánicas y propiedades eléctricas. Se ha reportado que su aplicación va desde la industria médica utilizándose en la fabricación de biosensores, tratamientos contra el cáncer. Se ha demostrado que los NMC pueden ser utilizados para facilitar el suministro de medicamento que ayudan al tratamiento contra el cáncer. Los NMC son eficaces en esta aplicación debido a que pueden entrar al citoplasma o núcleo de la célula cancerígena teniendo una acción inmediata en comparación con el método de suministro de medicamento mediante métodos tradicionales [77-79]. Así también, como en la industria aeroespacial como aditivo para mejorar propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos de matriz polimérica. Los NMC ayudan a la fabricación de partes con alta

resistencia y menor peso, superficies poliméricas con la posibilidad de ser pintadas, protectores contra corrosión y cubiertas protectoras contra rayos UV [80]. En el área de energía, los NMC han sido implementados como ánodo de alto rendimiento mejorando la velocidad y capacidad de retención de carga de baterías de litio [9].

#### **2.2.4.6 Resumen.**

En este capítulo se realizó investigación de los cambios de morfología, diferentes tipos de síntesis, propiedades y aplicaciones de NMC. Así como una revisión de investigaciones previas en el tema de la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica los cuales utilizaron NMC para la mejora de sus propiedades y los métodos de análisis comúnmente utilizados para la caracterización de NMC. Los requerimientos para medición de propiedades mecánicas fueron revisados y discutidos de investigaciones realizadas previamente. Diferentes tipos de síntesis se evaluaron mostrando las ventajas y desventajas entre ellos en términos de manufacturabilidad, costo y propiedades.

## **CAPÍTULO 3.**

# **SÍNTESIS DE NANO-FIBRAS DE CARBÓN MEDIANTE EL USO DE MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO**

### 3.1 Introducción.

Como parte esencial del proyecto de investigación se dió un enfoque al uso del método sol-gel modificado utilizando NFC para generar un material nano-hibrido de bajo costo, así como demostrar las ventajas de funcionalizar NFC con este método en comparación con los NTC sintetizados previamente bajo el mismo método por otros investigadores. Las NFC se adquirieron comercialmente, así como los reactivos utilizados durante la funcionalización y la síntesis. La mayor parte de la investigación se llevó a cabo en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California donde se realizaron los análisis de SEM, SEM-EDX, RAMAN, XPS, XRD, EDXRF. Parte de la caracterización se llevó a cabo en el centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El material nano-hibrido se funcionalizó mediante el uso de método de funcionalización covalente utilizando una mezcla de ácidos. Posteriormente las NFC oxidadas (NFC-COOH) se neutralizaron con agua desionizada mediante varios lavados con la ayuda de filtración asistida con vacío. La síntesis se realizó utilizando una solución de sal de hierro mezclada con las NFC-COOH las cuales fueron secadas en horno y posteriormente calcinadas bajo una atmosfera de argón. La **Figura 16** muestra un resumen del proceso de funcionalización y síntesis del material nano-hibrido.

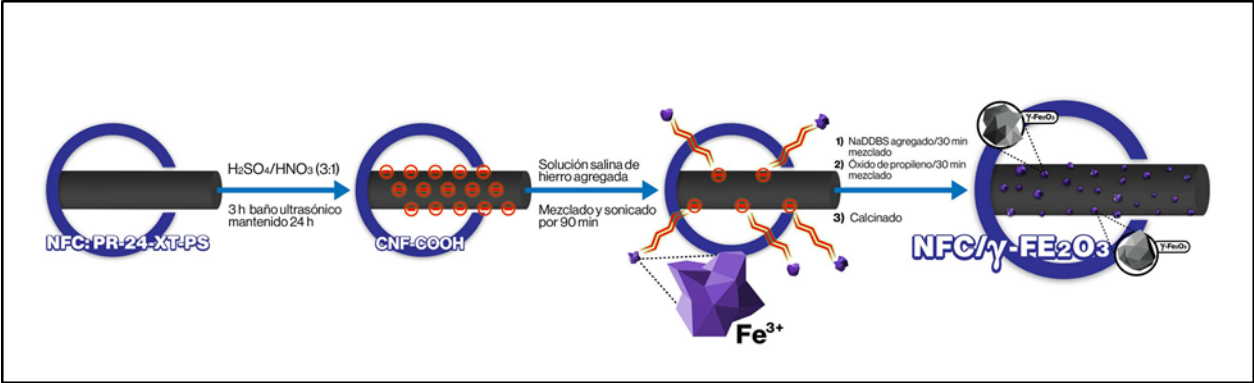


Figura 16. Representación del método de síntesis de nano-hibrido de carbón.

## 3.2 Materiales y métodos.

### 3.2.1 Materiales

Las NFC utilizadas en este estudio fueron adquiridas comercialmente con nombre de producto Pyrograf PR-24-XT-PS de Applied Sciences, Inc. De acuerdo con las especificaciones del proveedor, las NFC tienen un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm y una capa mínima de carbono depositado químicamente (CVD) en la superficie de la fibra sobre un núcleo tubular grafitico. Las propiedades de NFC se muestran en la Tabla 3. Los reactivos utilizados para la síntesis del material nano-hibrido (NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tales como óxido de propileno, nitrato de hierro (III) Nona-hidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), ácido sulfúrico y nítrico, fueron adquirido de VALREP, SA DE CV.

| Parámetro   | Cantidad |
|---|----------|
| Diámetro de la fibra, nm                          | ≈100     |
| CVD Recubrimiento de carbón presente              | Slight   |
| Superficial Area, m <sup>2</sup> /g               | 45       |
| Energía dispersiva superficial, mJ/m <sup>2</sup> | 85       |
| Humedad, wt. %                                    | <5       |
| Hierro, ppm                                       | <14,000  |
| Hidrocarburos poli-aromáticos, mg                 | <1       |
| PAH/mg Fibra                                      | <1       |
| Area Superficial, m <sup>2</sup> /g               | Slight   |

Tabla 3 Propiedades de NFC.

### 3.2.2 Funcionalización.

Las NFC se sumergieron en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (3: 1) a temperatura ambiente. La mezcla se homogeneizó suavemente por agitación magnética durante 5 min seguido de 3 h en un baño ultrasónico y se mantuvo durante 24 h. La mezcla se diluyó al 50% en volumen con agua desionizada y se filtró con una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,20  $\mu\text{m}$  con la ayuda de una bomba de vacío (ver **Figura 17**). Las NFC oxidadas (NFC-COOH) se enjuagaron en agua desionizada hasta alcanzar pH 5.5 y se secaron durante la noche con vacío a 50°C [81-87].

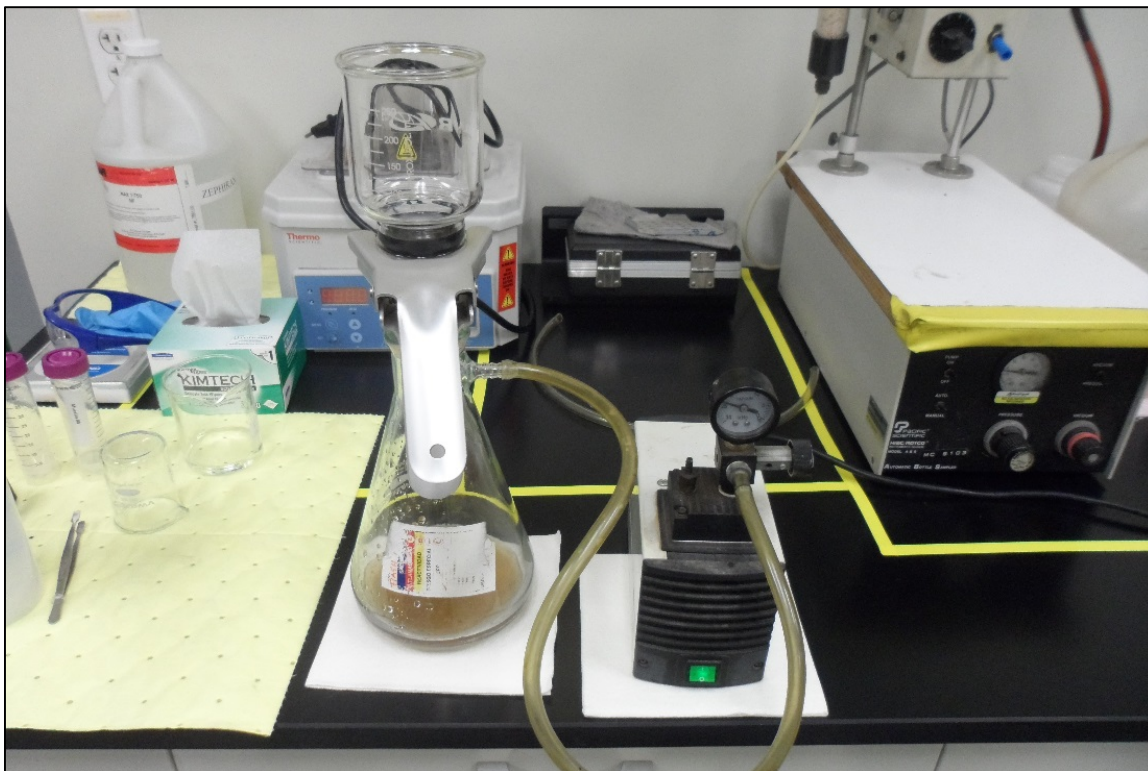


Figura 17. Lavado de NFC-COOH mediante filtración asistida con vacío.

### 3.2.3 Síntesis.

La síntesis de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó añadiendo primero 0,65 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O a 20 ml de etanol y agitación magnética hasta que el Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O se disolvió completamente (ver **Figura 18**).

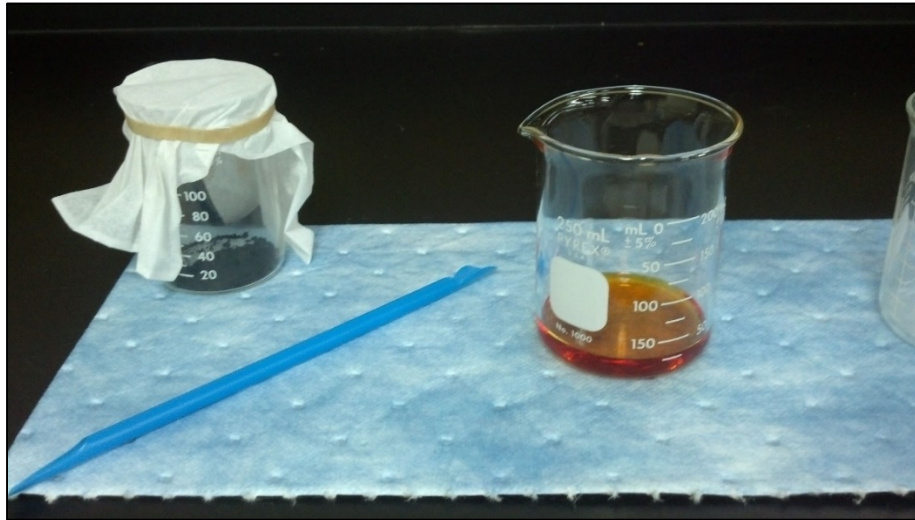


Figura 18. Solución de nitrato de hierro sódico nona-hidratado.

La solución de sal de hierro se añadió a las NFC-COOH con una relación en masa de 4: 1 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O:NFC), la mezcla se agitó y se sónico durante 90 min (ver **Figura 19**).



Figura 19. Mezcla de NFC-COOH en solución de sal de hierro.

Se añadieron 20 ml de dodecilsulfonato sódico 1,2 mM (NaDDBS) a la solución y se agitó durante 30 min. Posteriormente, se añadieron 1,2 ml de óxido de propileno y se continuó la agitación durante 30 min. La mezcla resultante permaneció en un horno durante 3 días a 100 °C. Una vez seca la mezcla se utilizó un mortero para eliminar los grumos, el polvo resultante se lavó con etanol a través del uso de centrifugación a 7000 rpm, durante 5 min, hasta alcanzar el pH del etanol. Después de esto, el polvo se secó durante la noche a 50°C. Como paso final, se eliminaron aglomeraciones con la ayuda de mortero (**Figura 20**) y el polvo resultante se calcinó en un horno bajo una atmósfera de argón a 500 °C y 600 °C durante 2 h (**Figura 21**)

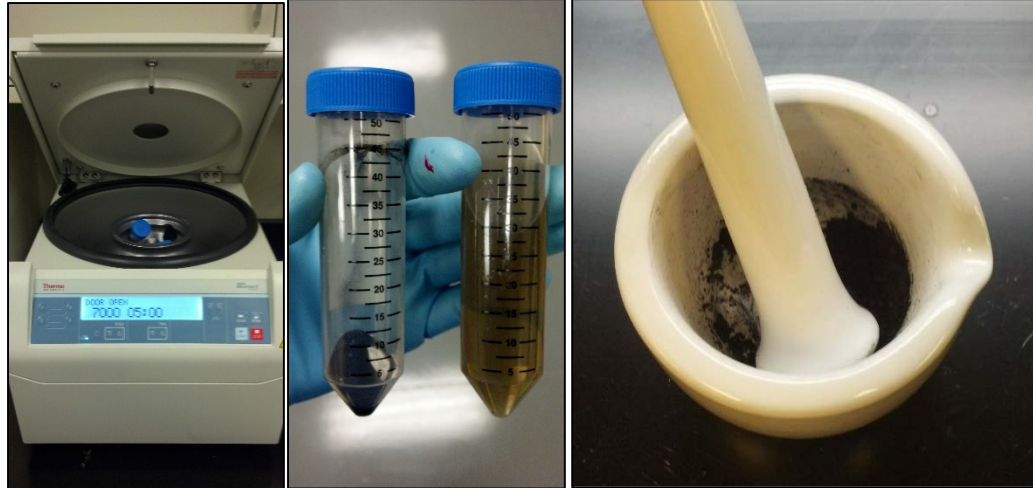


Figura 20. Lavado con alcohol etílico de mezcla de NFC/Sal de hierro (izquierda) y separación de aglomeraciones con mortero (derecha).

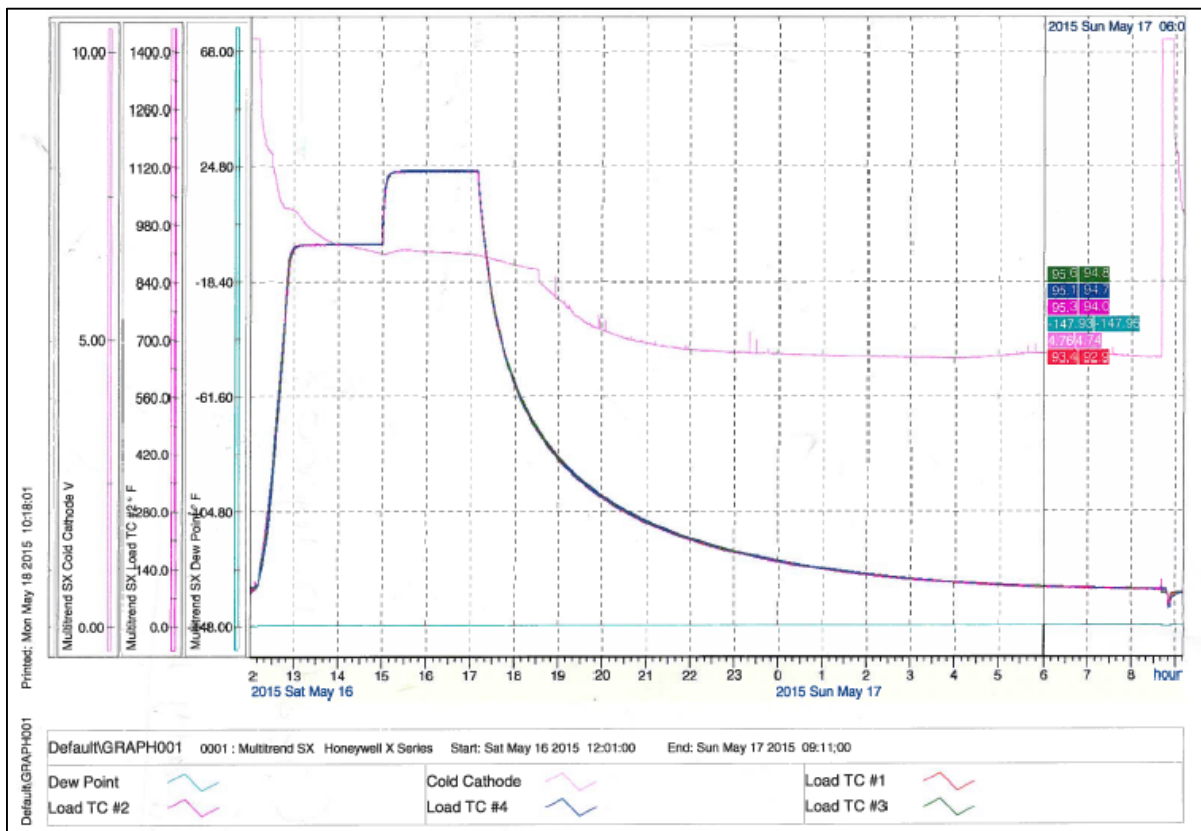


Figura 21. Grafica de proceso de calcinación de material Nano-hibrido.

### **3.3 Metodología de caracterización de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizadas en este estudio.**

La composición elemental de las muestras de NFC, NFC-COOH y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se analizó mediante la técnica EDXRF usando un equipo Shimadzu EDX-7000. El análisis EDS se realizó usando un microscopio electrónico de barrido Tescan Lyra 3 XMU y la composición química se determinó mediante XPS usando un espectrómetro de alta resolución de SPECS con una fuente de rayos-X de ánodo de Mg K $\alpha$ 1.2 ( $h\nu = 1253.6$  eV) operada a 15 kV y una emisión intensidad de corriente de 20 mA, respectivamente.

Para el análisis XPS, la presión en la cámara de análisis se mantuvo a  $1 \times 10^{-7}$  Pa a lo largo de las mediciones. Las regiones analizadas fueron Fe 2p<sub>3/2</sub>, Fe 2p<sub>1/2</sub>, O 1s y C 1s. La escala de energía de unión (BE) del espectrofotómetro se calibró utilizando un sustrato Au 4f<sub>7/2</sub> (84.0 eV, BE). El ancho total a media máxima (FWHM) obtenido para la línea Ag 3d<sub>5/2</sub> (368.3 eV BE) fue de 0,9 eV. Los espectros de alta resolución se registraron utilizando energía de paso de 20 eV. Se realizó una substracción de fondo Shirley para obtener la intensidad de señal XPS.

En relación a las técnicas de SEM y TEM se llevaron a cabo utilizando Tescan Lyra 3 XMU y JEOL 2010 microscopio electrónico de transmisión que operan a 200 kV, respectivamente. Para comparar la estabilidad de la suspensión entre especímenes, se dispersaron 15 mg de NFC, nano-fibras de carbono oxidado y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 10 ml de agua desionizada por sonicación durante 20 min y se mantuvo durante 24 h. La atracción magnética del NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se probó colocando un imán cerca de un recipiente de vidrio con nano-material de carbono.

Las técnicas de XPS, XRD y espectroscopía Raman se utilizaron para confirmar el estado de oxidación del hierro generado durante la síntesis del material nano-hibrido.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados del análisis de EDXRF mostraron una diferencia significativa en términos de contenido de hierro entre NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el resto de las muestras. El NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un contenido de hierro de 86,91% en masa, lo que representa un incremento del 55% en comparación con el resto de los especímenes. El incremento de hierro en la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede atribuirse a la presencia de óxido de hierro (III) ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La **Figura 22** muestra los resultados del análisis elemental para los especímenes de NFC, NFC-COOH y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

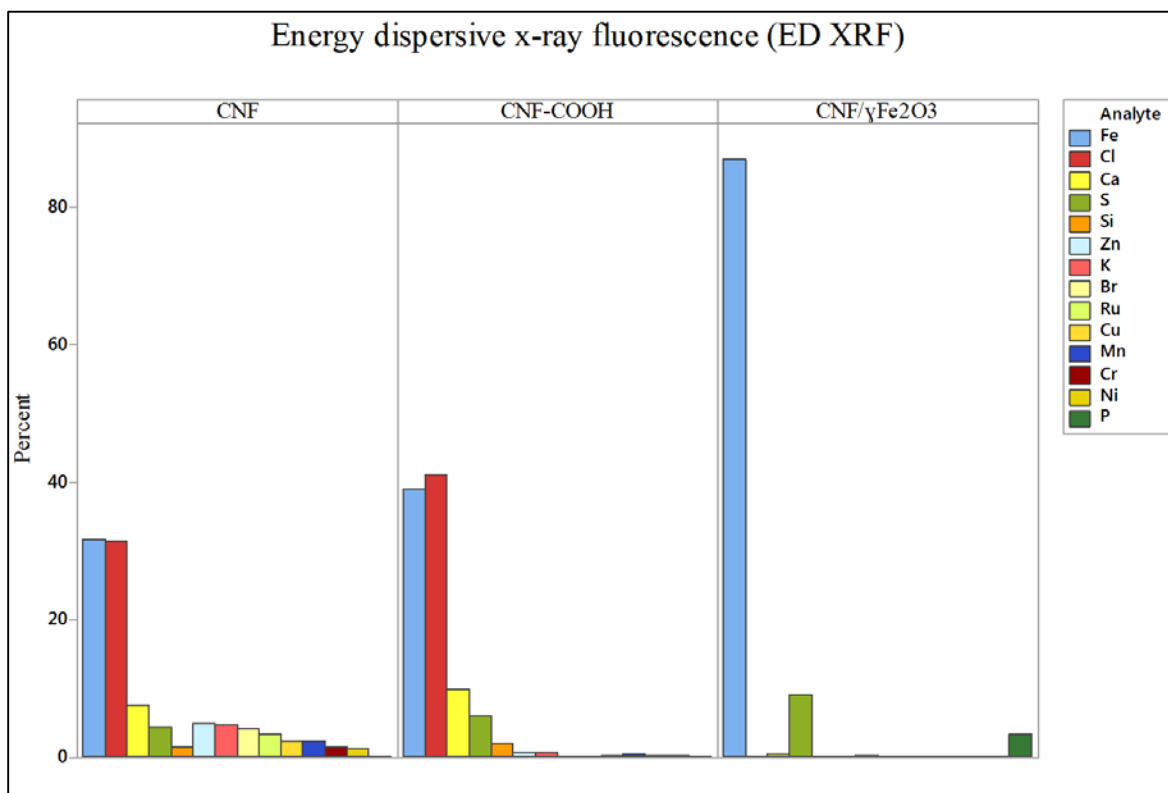


Figura 22. Grafica análisis elemental EDXRF.

Las técnicas de SEM y EDS se utilizaron para comparar la morfología y la composición de especímenes de NFC, NFC-COH y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las nano-fibras de carbono magnético presentan "cúmulos" vistos como puntos brillantes en la imagen SEM (**Figura 23c**), mientras que los otros dos tipos de fibras (**Figuras 23a, b**) no presentan esta característica. El análisis químico de EDS realizado durante el análisis SEM de NFC y NFC-COOH (**Figuras 23a, b**) presenta un alto pico correspondiente al carbono y un pico adicional pequeño relacionado con el oxígeno. El espectro obtenido de la región del cúmulo en el espécimen NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 23c**) mostró, además del pico C, la presencia de picos bien definidos de O, Fe, Na, P y S. La Tabla 4 muestra los resultados para el porcentaje de masa de elementos obtenidos en cuatro regiones diferentes sobre la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> marcada con círculos en la **Figura 23c**. Se encontraron mayores concentraciones de hierro y oxígeno en las regiones 2 y 4 (cúmulos), con valores de 45.17, 27.33% y 51.32, 27.84%, respectivamente. Los resultados presentados en la Tabla 4 pueden explicar la presencia de óxido de hierro (III) ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). De hecho,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una masa molar de 159,687 g/mol, de los cuales el 30% se debe a oxígeno y el 70% a hierro con relación de porcentaje de masa de hierro a oxígeno (O: Fe) de 0.43. Los resultados obtenidos por EDS para el porcentaje de masa media de oxígeno y hierro, 19,947 y 37,435%, dan un valor de 0,53 para la relación (O: Fe), similar a la de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El pequeño porcentaje de Na, P y S detectados en la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el resultado de los productos químicos utilizados en la síntesis de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En resumen, el análisis EDS mostró la presencia de hierro en el espécimen NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual no se observó en el resto de los especímenes (ver **Figura 23**). Las imágenes SEM de la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron "cúmulos" en la superficie (véase la **Figura 23c**) en la que se recogieron los datos

de EDS. Se encontró que el mayor porcentaje de masa de hierro proviene de las áreas de cúmulos, lo que puede explicar la presencia de óxido de hierro (III) ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

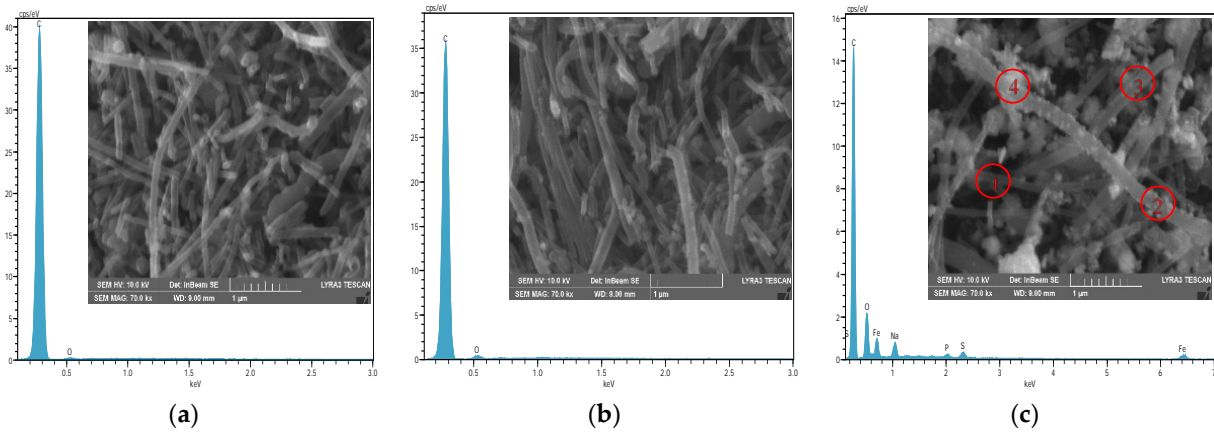


Figura 23. (a) Análisis EDS de NFC, (b) NFC-COOH y (c) NFC/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Los círculos rojos muestran imagen de SEM de la zona analizada respectivamente.

| Espectro          | Carbón (C) | Oxígeno (O) | Hierro (Fe) | Fosforo (P) | Azufre (S) | Sodio (Na) |
|-------------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| 1                 | 44.06      | 12.51       | 25.33       | 1.19        | 2.73       | 4          |
| 2                 | 36.22      | 27.33       | 45.17       | 1.66        | 4.23       | 7.97       |
| 3                 | 41.8       | 12.11       | 27.92       | 1.24        | 2.89       | 4.15       |
| 4                 | 52.49      | 27.84       | 51.32       | 1.06        | 2.58       | 4.71       |
| Promedio Masa (%) | 43.6425    | 19.947      | 37.435      | 1.2875      | 3.1075     | 5.2075     |
| Sigma             | 6.7563     | 8.8230      | 12.7761     | 0.2597      | 0.7590     | 1.8668     |

Tabla 4 Resultados SEM-EDS.

Se obtuvo información adicional sobre la morfología de NFC y NFC/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediante microscopía electrónica de transmisión (**Figura 24**). La imagen del espécimen de NFC (**Figura 24a**) muestra paredes de fibra limpias sin partículas unidas, de acuerdo con las especificaciones del proveedor. Por el contrario, el espécimen NFC/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  exhibe una alta

concentración de cúmulos unidos a la superficie interna y externa de las paredes (**Figura 24b**). La inserción de la **Figura 24b** muestra una imagen TEM de alta resolución del espécimen NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cúmulos de nano-partículas maghemita están distribuidas aleatoriamente y se ven claramente. Las nano-partículas  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se distribuyen muy cerca una de la otra debido a la ausencia de especies reactivas utilizadas durante el proceso de funcionalización que pueden causar interacciones electrostáticas. A partir de la imagen de alta resolución se determinó que el diámetro exterior del NFC era de aproximadamente 70 nm, cercano al valor de especificado por el proveedor, el espesor de pared se mostró en un intervalo de 13 a 15 nm y el tamaño de nano-partícula de maghemita de  $10 \pm 1.5$  nm para los cúmulos formados en la parte interior de la NFC y hasta 22 nm para los cúmulos de la superficie externa [88-91].

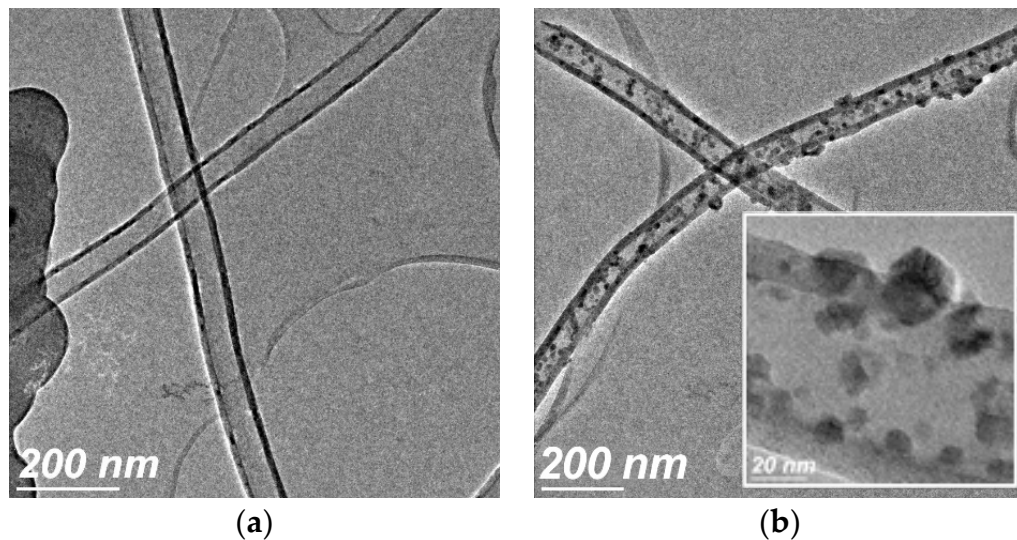


Figura 24. (a) Imagen TEM de muestra de NFC pura y, (b) NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Recuadro en imagen (b) muestra una imagen de alta resolución de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los espectros de XPS se obtuvieron sobre especímenes NF, NFC-COOH y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para determinar la composición química y el grado de oxidación del hierro para la muestra de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La **Figura 25a** muestra los espectros de XPS de los tres materiales con picos característicos para Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub>, además de carbono C 1s (285 eV) y oxígeno O 1s. Las posiciones de los picos Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub>, determinadas a partir del espectro XPS de alta resolución (**Figura 25b**), están en 725 y 711 eV BE, respectivamente, las cuales concuerdan con los valores reportados en la literatura para  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [78-80]. Los espectros de alta resolución del pico de O 1s se muestran en la **Figura 25c**. El pico O 1s del material NFC tiene un máximo de aproximadamente 533 eV, esto puede estar relacionado con la absorción de humedad [92]

El espectro para la muestra NFC se presenta con dos picos característicos, a 533 eV y en 531,2 eV, que corresponde al grupo OH hidroxilo [93]. El espectro de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestra con tres picos, los picos relacionados con el agua y el grupo hidroxilo y un pico adicional resultante del oxígeno en el óxido de hierro a 530,1 eV [94-96]. Las posiciones de Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> apoyan la formación de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el material nano-híbrido de carbono.

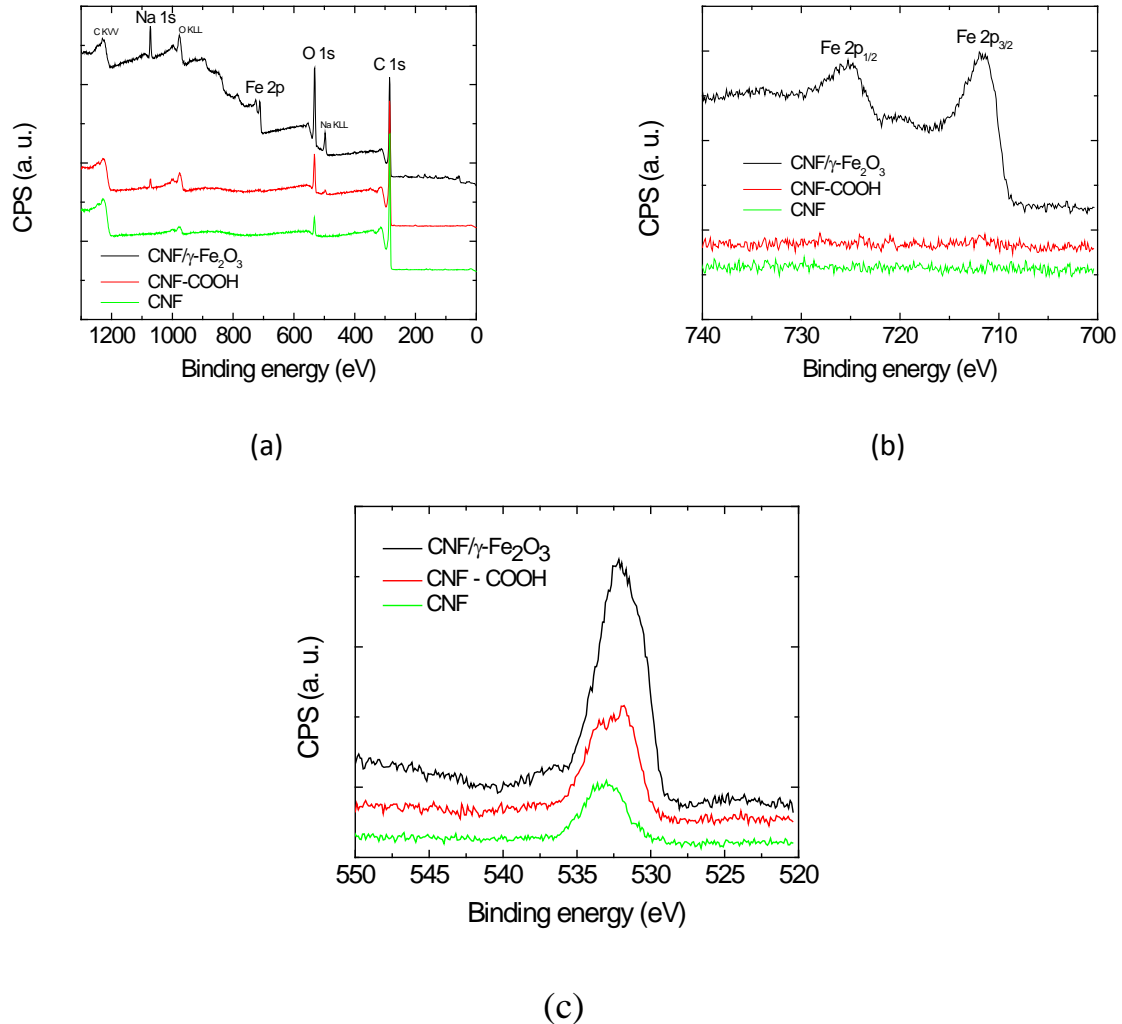


Figura 25. (a) Espectros de XPS de muestras NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NFC-COOH y NFC; alta resolución de espectro de XPS son mostrados en (b) para las regiones Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> y en (c) para región O 1s.

Los tres tipos de especímenes se caracterizaron por técnica de difracción de rayos-X. El espécimen con nano-partículas de óxido de hierro (curva 3, **Figura 26**) presenta, además del pico (0 0 2) característico para NFC [97, 98] algunos picos característicos tanto para materiales de maghemita como de magnetita. Los espectros de XRD no proporcionan evidencia directa para la fase de óxido ya que la intensidad de los picos específicos de maghemita (2 1 0) a 23,77° y (2 1 1) a 26,10° es muy baja. Además, el segundo pico está parcialmente cubierto por el pico NFC (0 0 2) a 26°. Esto nos puede dar una indicación

indirecta a partir de la forma de los picos de alto ángulo para para los planos (5 1 1) y (4 4 0). Se ha demostrado por Kim y otros investigadores [99] que estos picos son dobletes en caso de mezcla de las fases de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); por ejemplo, el máximo del pico (5 1 1) varía de  $57^\circ$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro a  $57.3^\circ$  para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puro, realmente es complejo el diferenciar entre estos dos tipos de óxido de hierro. Para la mezcla  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la intensidad de cada uno de estos picos varía, dependiendo de la concentración del óxido correspondiente. Los datos experimentales de cada uno de los picos (5 1 1) y (4 0 0) en la **Figura 26** se ajustaron con éxito con un solo pico simétrico con un máximo de  $57.3^\circ$  y  $62.8^\circ$ , respectivamente, lo que es una indicación indirecta de la formación de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unido al nano-híbrido durante la síntesis. La imagen de alta resolución del inserto en la **Figura 26** muestra el ajuste del pico (4 0 0).

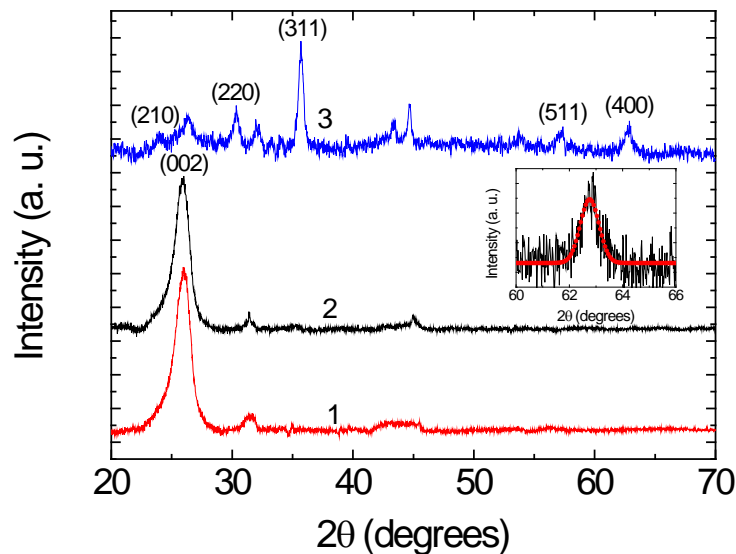


Figura 26. Espectro XRD de NFC (curva 1), NFC-COOH (curva 2) and NFC/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (curva 3). El recuadro muestra un ajuste del pico (4 0 0) con un pico simétrico con un máximo a  $62.8^\circ$ .

La **Figura 27** muestra los espectros de Raman de NFC, CNF-COOH y NFC con nanopartículas de óxido de hierro. Los espectros de los dos primeros materiales muestran sólo dos picos amplios con máximos de  $\sim 1315$  y  $1595 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las dos bandas principales de NFC: la banda D asociada al desorden y la banda G del modo grafito [100-102]. Por el contrario, la muestra con nanopartículas de óxido de hierro muestra cinco picos adicionales, a  $\sim 220, 290, 400, 485$  y  $598 \text{ cm}^{-1}$ . Se han observado picos con posiciones próximas a las dos últimas bandas en el espectro de nano-cristales de maghemita monodispersas con tamaño de  $11 \text{ nm}$  [103]; el tamaño medio de las nanopartículas sintetizadas en este trabajo fue de aproximadamente  $10 \text{ nm}$ . Los otros tres picos (curva 3, **Figura 27**) son característicos de hematita,  $225, 291, 411 \text{ cm}^{-1}$  [51]. Se ha demostrado que en las mediciones Raman se debe utilizar una potencia de láser muy baja ( $<1 \text{ mW}$ ) para evitar la transformación de la maghemita en hematita [104,105]. El espectro medido de la muestra con nanopartículas de óxido de hierro puede ser explicado por la potencia láser utilizada en estos experimentos,  $12 \text{ mW}$ , lo que muy probablemente causó la transformación de la mayor parte de maghemita a hematita.

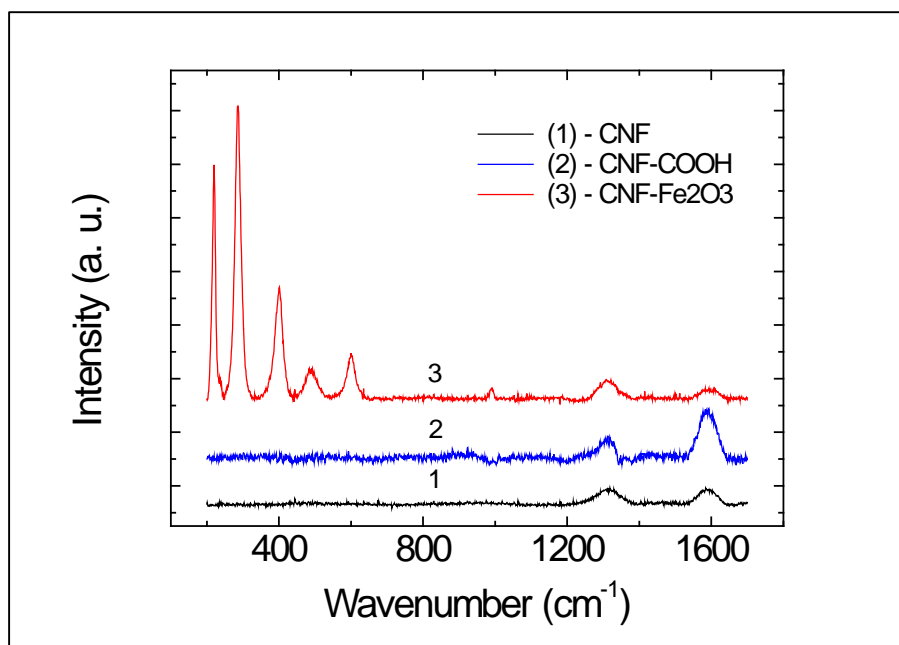


Figura 27. Espectro Raman de NFC (curva 1), NFC-COOH (curva 2) y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva 3).

La síntesis de NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promueve el aumento de la hidrofilia del NFC. Antes de la síntesis, la dispersión del NFC en medio acuoso era muy pobre (debido a la baja energía superficial y fuerzas de van der Waals), mientras que después de la síntesis mejoró significativamente (véase la **Figura 28a**). Esta mejora en la dispersión se asocia al procedimiento de funcionalización utilizado durante la síntesis del material NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la muestra de NFC-COOH mostró una dispersión mucho mejor que NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de ser mezclado en agua desionizada y dejado en reposo durante 24 h, lo que puede deberse al aumento del peso molecular después de la inclusión de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la NFC (véase la **Figura 28b**). Como caso curioso, el cambio de contrastes entre las muestras fue observado en una imagen SEM, entre más oscuro sea el material este pudiera estar asociado a un material menos denso (ver **Figura 29**)

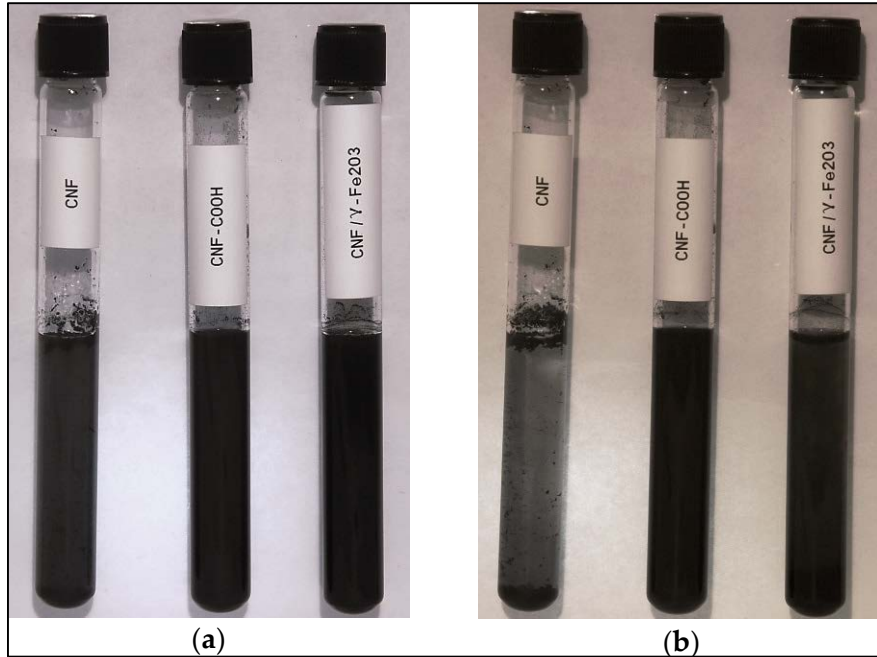


Figura 28. (a) CNM dispersos, y (b) después de 24 h.

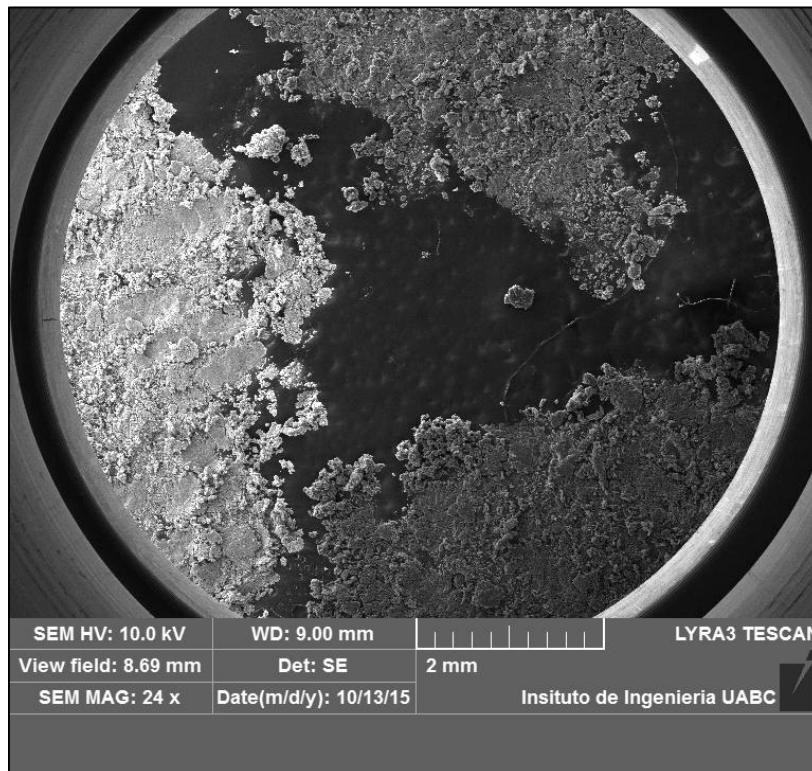


Figura 29. Comparación de contraste para muestras SEM de muestras de CNF.

Las tres muestras de NFC (NFC, NFC-COOH y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fueron expuestas a un campo magnético creado por un imán comercial de neodimio. El espécimen NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró propiedades magnéticas a temperatura ambiente en contraste con el resto de las muestras, lo que puede ser explicado por la presencia de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el material nano-híbrido, dado a que la propiedad magnética a temperatura ambiente es una propiedad intrínseca de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver **Figura 30**).

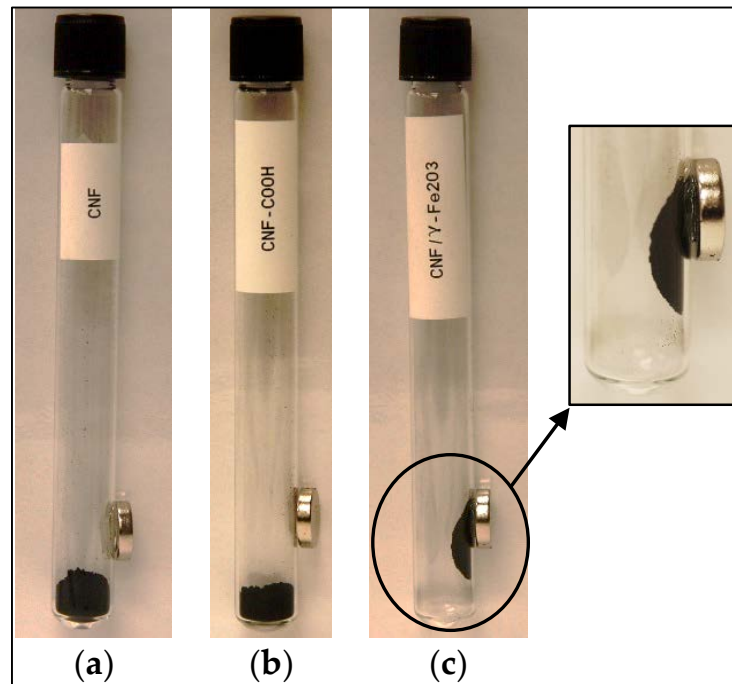


Figura 30. (a) Especímen de NFC, (b) NFC-COOH y (c) espécimen NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## CONCLUSIONES.

Se realizó con éxito la síntesis de nano-fibras de carbono sintetizadas con nanopartículas de maghemita mediante una técnica modificada de sol-gel. La formación de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fue confirmada por los resultados de EDXRF, EDS, XPS, XRD, SEM, TEM y espectroscopía Raman. En particular, el contenido de hierro en las NFC y NFC-COOH determinado por EDXRF fue 40% y 39%, respectivamente. Según la información del proveedor, el material NFC contiene hierro a una concentración  $<14000$  ppm. Sin embargo, después del proceso de síntesis, el contenido de hierro en el material nano-híbrido aumentó hasta aproximadamente el 87%, más del doble que la concentración encontrada en los especímenes NFC y NFC-COOH.

Una de las propiedades físicas importantes de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , es su alta permeabilidad magnética. Los resultados del experimento de magnetismo mostraron que sólo el material nano-híbrido reaccionó a la presencia de un campo magnético, lo que es otra indicación para la formación de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De estos resultados podemos concluir que hubo una alta eficiencia de la metodología de funcionalización aplicada. El material NFC/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado muestra una dispersión mejorada en medios acuosos y propiedades magnéticas a temperatura ambiente, lo que lo convierte en un candidato prometedor para la fabricación de estructuras compuestas con características mejoradas, revestimientos conductores de alta temperatura o biosensores.

El análisis de la morfología a través de imágenes obtenidas por SEM y TEM indica la formación de nano-partículas maghemitas con un tamaño promedio de  $10\pm 0.5$  nm distribuidas homogéneamente en las superficies interna y externa de las nano-fibras de carbono

sintetizadas. El análisis EDS realizado en las áreas de cúmulos dio el mayor porcentaje de masa de hierro. Los resultados de XPS apoyan la formación de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el material nano-híbrido de carbono, mostrando los picos característicos para Fe 2p<sub>1/2</sub> y Fe 2p<sub>3/2</sub> en energías de enlace de 725 y 711 eV BE, respectivamente.

Los resultados XRD indican picos simétricos únicos con máximos a 57.3° y 62.8° correspondientes a los planos (5 1 1) y (4 0 0), respectivamente, apoyando el hecho de formación de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La espectroscopía Raman mostró diferencias esenciales entre las muestras NFC, NFC-COOH y NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los picos característicos de la banda de grafito (G) y la banda asociada al desorden (D) se observaron en los espectros de todas las muestras. Sin embargo, el espectro para NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró cinco picos adicionales en el intervalo de 200-600 cm<sup>-1</sup>; dos de ellos, a 485 y 598 cm<sup>-1</sup>, esto puede ser atribuido a la presencia de nanocristales de maghemita con un tamaño de ~ 10 nm, el tamaño medio de las nano-partículas en este estudio.

De estos resultados podemos concluir que hubo una alta eficiencia de la metodología de funcionalización y síntesis aplicada. El material NFC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado muestra una dispersión mejorada en medios acuosos y propiedades magnéticas a temperatura ambiente, lo que la convierte en un candidato prometedor para la fabricación de estructuras de materiales compuestos con características mejoradas así como un mejor rendimiento a altas temperaturas.

## **RECOMENDACIONES.**

Esta investigación puede ser complementada mediante la caracterización mecánica de materiales compuestos de matriz polimérica implementando el uso del material nano-hibrido y evaluar la mejora en propiedades mecánicas y eléctricas. Los paneles pueden ser fabricados en laboratorio mediante una técnica conocida como transferencia de resina asistida por vacío, debido a las limitaciones de equipo, sugiero fabricar los paneles de prueba con resina epóxica utilizando un catalizador que otorgue el mayor tiempo de trabajo posible durante el manejo de la resina “potlife”. Así pues, recomiendo que los paneles se hagan de fibra de vidrio como refuerzo para observar de una mejor manera el impacto en propiedades, específicamente las propiedades eléctricas dado a que la fibra de vidrio no es conductiva como por ejemplo la fibra de carbón. Por otro lado, recomiendo realizar pruebas con tela de fibra de carbón implementando el método de síntesis sol gel modificado para ver la posibilidad de agregar nano-partículas de hierro en la tela de fibra de carbón con el propósito de tener una mejor interacción entre el material nano-hibrido fabricado durante el desarrollo de esta investigación y la tela de fibra de carbón durante la fabricación del laminado.

Otra área en la que el material nano-hibrido tendría una muy buena aplicación sería para el área de biosensores debido a las propiedades electroquímicas con la que cuenta. Por otro lado, este material nano-hibrido también puede ser utilizado como aditivo para la fabricación de recubrimientos poliméricos conductivos, se pudiera evaluar el impacto en propiedades eléctricas así como su desempeño en condiciones de temperatura y humedad.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. J. Shury and J. Shury, "Researchers Find New Way to Bond Composite Layers", *Composites Today*, 2017. [Online]. Available: <http://www.compositestoday.com/2016/08/researchers-find-new-way-to-bond-composite-layers/>. [Accessed: 12- Nov- 2017].
2. X. Wang, I. Oh and J. Kim, "Enhanced electromechanical performance of carbon nano-fiber reinforced sulfonated poly(styrene-b-[ethylene/butylene]-b-styrene) actuator", *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 13, pp. 2098-2101, 2009.
3. J. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. Hurst and V. Meunier, "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 49, no. 8, pp. 2581-2602, 2011.
4. M. Al-Saleh and U. Sundararaj, "Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 12, pp. 2126-2142, 2011.
5. E. Enríquez, J. de Frutos, J. Fernández and M. de la Rubia, "Conductive coatings with low carbon-black content by adding carbon nanofibers", *Composites Science and Technology*, vol. 93, pp. 9-16, 2014.
6. S. Bal, S.S. Samal and U.K. Mohanty, "Mechanical and Microstructural Analysis of Carbon nanotube Composites Pretreated at Different Temperatures," *American Journal of Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 5-11, 2011.

7. D. Zhou, E. Anoshkina, L. Chow and G. Chai, "Synthesis of carbon nanotubes by electrochemical deposition at room temperature", *Carbon*, vol. 44, no. 5, pp. 1013-1016, 2006.
8. C. Cheung, A. Kurtz, H. Park and C. Lieber, "Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 10, pp. 2429-2433, 2002.
9. M. Reddy, G. Subba Rao and B. Chowdari, "Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries", *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 7, pp. 5364-5457, 2013.
10. Y. Wu, P. Zhu, M. Reddy, B. Chowdari and S. Ramakrishna, "Maghemite Nanoparticles on Electrospun CNFs Template as Prospective Lithium-Ion Battery Anode", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1951-1958, 2014.
11. Y. Wu, M. Reddy, B. Chowdari and S. Ramakrishna, "Long-Term Cycling Studies on Electrospun Carbon Nanofibers as Anode Material for Lithium Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 12175-12184, 2013.
12. Hameed, M. Reddy, B. Chowdari and J. Vittal, "Preparation of rGO-wrapped magnetite nanocomposites and their energy storage properties", *RSC Adv.*, vol. 4, no. 109, pp. 64142-64150, 2014.
13. S. Petnikota, H. Maseed, V. Srikanth, M. Reddy, S. Adams, M. Srinivasan and B. Chowdari, "Experimental Elucidation of a Graphothermal Reduction Mechanism of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An Enhanced Anodic Behavior of an Exfoliated Reduced Graphene Oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite in Li-Ion Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 7, pp. 3778-3789, 2017.

14. M. Reddy, C. Cherian, K. Ramanathan, K. Jie, T. Daryl, T. Hao, S. Adams, K. Loh and B. Chowdari, "Molten synthesis of ZnO.Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its electrochemical performance", *Electrochimica Acta*, vol. 118, pp. 75-80, 2014.
15. C. Cherian, J. Sundaramurthy, M. Kalaivani, P. Ragupathy, P. Kumar, V. Thavasi, M. Reddy, C. Sow, S. Mhaisalkar, S. Ramakrishna and B. Chowdari, "Electrospun  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods as a stable, high capacity anode material for Li-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 24, p. 12198, 2012.
16. M. Reddy, T. Yu, C. Sow, Z. Shen, C. Lim, G. Subba Rao and B. Chowdari, " $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 15, pp. 2792-2799, 2007.
17. J. Jia, X. Sun, X. Lin, X. Shen, Y. Mai and J. Kim, "Exceptional Electrical Conductivity and Fracture Resistance of 3D Interconnected Graphene Foam/Epoxy Composites", *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5774-5783, 2014.
18. C. Lake and P. Lake, "Carbon Nanofiber Multifunctional Mat", in *Nanotube Superfiber Materials Changing Engineering Design*, 1st ed., M. Schulz, V. Shanov and Z. Yin, Ed. Waltham: William Andrew Applied Science Publishers, 2014, pp. 313–331.
19. I. Kang, Y. Heung, J. Kim, J. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S. Narasimhadevara, D. Hurd, G. Kirikera, V. Shanov, M. Schulz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall and M. Ruggles-Wren, "Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials", *Composites Part B: Engineering*, vol. 37, no. 6, pp. 382-394, 2006.
20. B. Tyson, R. Abu Al-Rub, A. Yazdanbakhsh and Z. Grasley, "A quantitative method for analyzing the dispersion and agglomeration of nano-particles in composite materials", *Composites Part B: Engineering*, vol. 42, no. 6, pp. 1395-1403, 2011.

21. K. Wepasnick, B. Smith, J. Bitter and D. Howard Fairbrother, "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, no. 3, pp. 1003-1014, 2010.
22. S. Bal, "Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites", *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 31, no. 5, pp. 2406-2413, 2010.
23. C. Lim, A. Rodriguez, M. Guzman, J. Schaefer and B. Minaie, "Processing and properties of polymer composites containing aligned functionalized carbon nanofibers", *Carbon*, vol. 49, no. 6, pp. 1873-1883, 2011.
24. I. Kim and R. Tannenbaum, "Magnetic Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Anisotropic Electrical Properties", in *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, Rijeka: InTech, 2011, pp. 33-55.
25. I. Kim, G. Nunnery, K. Jacob, J. Schwartz, X. Liu and R. Tannenbaum, "Synthesis, Characterization, and Alignment of Magnetic Carbon Nanotubes Tethered with Maghemite Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 15, pp. 6944-6951, 2010.
26. I. Kim, A. Tannenbaum and R. Tannenbaum, "Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices", *Carbon*, vol. 49, no. 1, pp. 54-61, 2011.
27. S. Wu, R. Ladani, J. Zhang, A. Kinloch, Z. Zhao, J. Ma, X. Zhang, A. Mouritz, K. Ghorbani and C. Wang, "Epoxy nanocomposites containing magnetite-carbon nanofibers aligned using a weak magnetic field", *Polymer*, vol. 68, pp. 25-34, 2015.
28. Hughes, T. V. and Chambers, C. R. (1889) "Manufacture of Carbon Filaments", U.S. Patent 405,480.

29. Радушкевич, Л. В. (1952). О Структуре Углерода, Образующегося При Термическом Разложении Окиси Углерода На Железном Контакте (PDF). Журнал Физической Химии (in Russian). **26**: 88–95.
30. Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T. (1976). "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition" (PDF). Journal of Crystal Growth. 32 (3): 335–349. Bibcode: 1976JCrGr..32..335O. doi:10.1016/0022-0248(76)90115-9.
31. Koyama, T.; Endo, M.T. (1973). "Structure and Growth Processes of Vapor-Grown Carbon Fibers". Oyo Buturi. 42: 690. doi:10.11470/oubutsu1932.42.690.
32. Benissad, F.; Gadelle, P.; Coulon, M.; Bonnetain, L. (1988). "Formation de fibres de carbone a partir du methane: I Croissance catalytique et epaississement pyrolytique". Carbon. 26: 61–69. doi:10.1016/0008-6223(88)90010-3
33. Baker, R. Terry K. Synthesis, Properties And Applications Of Graphite Nanofibers. wtec.org
34. Iijima, S. (1991). "Helical microtubules of graphitic carbon" (PDF). Nature. 354 (6348): 56–58. Bibcode:1991Natur.354...56I. doi:10.1038/354056a0
35. Merkulov, V.I., D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, and E. Voelkl, Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers. Applied Physics Letters, 2000. 76: p. 3555-7.
36. Endo, M., Y.A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, et al., Structural Characterization of cup-stacked-type nanofiber with an entirely hollow core. Applied Physics Letter, 2002. 80: P.1267-9.

37. Young-Kuk, C., Y. Gotoh, K. Sugimoto, S. Sung-Moo, T. Yanagisawa, and M. Endo, Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes. *Polymer*, 2005. 46: p. 11489-98.
38. Karen I. Winey, R.A.V., Polymer Nanocomposites. *MRS Bulletin*, 2007. 32 (4): p. 314-322.
39. Applied Sciences, Inc., Pyrograf ® III; [cited 2013 March 10]. Available from: <http://www.apsci.com/ppi-pyro3.html>.
40. Uchida, T., D.P. Anderson, M.L. Minus, and S. Kumar, Morphology and modulus of vapor grown carbon nano fibers. *Journal of Materials Science*, 2006. 41: p. 5851-6.
41. R. Poveda and N. Gupta, Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites. Springer, 2016, pp. 11-26.
42. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, pp. 1-5, 2012.
43. A. Danks, S. Hall and Z. Schnepp, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis", *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 2, pp. 91-112, 2016. Malhotra, Bansi & Srivastava, Saurabh & Augustine, Shine. (2015). Biosensors for Food Toxin Detection: Carbon Nanotubes and Graphene. *MRS Proceedings*. 1725.10.1557/opl.2015.165.
44. Malhotra, Bansi & Srivastava, Saurabh & Augustine, Shine. (2015). Biosensors for Food Toxin Detection: Carbon Nanotubes and Graphene. *MRS Proceedings*. 1725.10.1557/opl.2015.165.
45. Martin-Gullon, I., Vera, J., Conesa, J. A., González, J. L., & Merino, C. (2006). Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon*, 44(8), 1572–1580.

46. Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., & Derbyshire, F. (1999). Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 315(1–2), 25–30.
47. Terrones, H., Hayashi, T., Muñoz-Navia, M., Terrones, M., Kim, Y. A., Grobert, N., et al. (2001). Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres. *Chemical Physics Letters*, 343(3–4), 241–250.
48. Teo, K. B. K., Singh, C., & Milne, W. I. (2003). Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. In: H. S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* (pp. 665–686). Stevenson Ranch, CA, USA: American Scientific Publishers.
49. Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C., & Fong, H. (2014). A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 49(2), 463–480.
50. Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C., & Fong, H. (2014). A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 49(2), 463–480.
51. Ozkan, T., M.Naraghi, and I. Chasiotis, Mechanical properties of vapor growth carbon nanofibers. *Carbon*, 2010. 48 (1): p.239-244.
52. Lawrence, J.G., L. M. Bernhan, and A. Nadarajah, Elastic properties and morphology of individual carbon nanofibers. *ACS Nano*, 2008. 2(6): p.1230-1236.
53. Thostenson, E.T., C. Li, and T.-W. Chou, Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 2005. 65(3-4): p.491-516.

54. Jana, S.C. and J.A. Jimenez, Electrically conductive polymer nanocomposites of polymethylmethacrylate and carbon nanofibers prepared by chaotic mixing. *Composites Part A (Applied science and manufacturing)*, 2007. 38: p.983-93.
55. Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S., Mielke, S.L., Schatz G.C., Espinosa, H. D., Measurement of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(10): p.626-631.
56. Terrones, M., Science and technology of the twenty first century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. *Annual review of material research*, 2003. 33(1): p.419-501.
57. Callister, W., *Materials science and engineering an introduction*. 6th edition ed, ed.N.J.W.S. New York 2003.
58. S. Arshad, M. Naraghi and I. Chasiotis, "Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile", *Carbon*, vol. 49, no. 5, pp. 1710-1719, 2011.
59. J. Heremans, "Electrical conductivity of vapor-grown carbon fibers", *Carbon*, vol. 23, no. 4, pp. 431-436, 1985.
60. M. Endo, Y. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. Dresselhaus, "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs)", *Carbon*, vol. 39, no. 9, pp. 1287-1297, 2001.
61. A.Martone, C. Formicola, M. Giordano and M. Zarrelli, "Reinforcement efficiency of multi-walled carbon nanotube/epoxy nano composites", *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 7, pp. 1154-1160, 2010.

62. P. Ma, S. Mo, B. Tang and J. Kim, "Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites", *Carbon*, vol. 48, no. 6, pp. 1824-1834, 2010.
63. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. Voise and J. Young, "Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites", *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 4, pp. 1049-1052, 2000.
64. Y. Geng, M. Liu, J. Li, X. Shi and J. Kim, "Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 12, pp. 1876-1883, 2008.
65. Gianfrancesco, Augusto Di. (2017). *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants - 8.1.4.2 Scanning Electron Microscopy*. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0114KKN1/materials-ultra-supercritical/scanning-electron-microscopy>
66. Kohli, Rajiv Mittal, K.L.. (2016). *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 1 - Fundamentals and Applied Aspects (2nd Edition) - 9.1 Scanning Electron Microscopy*. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010SHJO4/developments-in-surface/scanning-electron-microscopy>
67. Saleh, Tawfik Abdo Gupta, Vinod Kumar. (2016). *Nanomaterial and Polymer Membranes - Synthesis, Characterization, and Applications - 8.2.1.2 Transmission Electron Microscopy*. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010VZ3Q3/nanomaterial-polymer/transmission-electron>

68. Ohring, Milton Kasprzak, Lucian. (2015). Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices (2nd Edition) - 11.3.3 Transmission Electron Microscopy. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U8QJM3/reliability-failure-electronic/transmission-electron>
69. Brown, P.J. Stevens, K.. (2007). Nanofibers and Nanotechnology in Textiles - 6.4.7 Raman Spectroscopy. Woodhead Publishing. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007CW9Z4/nanofibers-nanotechnology/raman-spectroscopy>
70. Jasso-Gastinel, Carlos F. Kenny, José M.. (2017). Modification of Polymer Properties - 3.4.3 Raman Spectroscopy. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0114GLE1/modification-polymer/raman-spectroscopy>
71. Morris, V. J. Groves, K.. (2013). Food Microstructures - Microscopy, Measurement and Modelling - 6.2.2 Raman Microscopy. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010XTSK2/food-microstructures/raman-microscopy>
72. Makhlouf, Abdel Salam Hamdy Aliofkhaezai, Mahmood. (2016). Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry - 2.2.5 X-ray Photoelectron Spectroscopy. Elsevier. Online version available at: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01102UI6/handbook-materials-failure/x-ray-photoelectron-spectroscopy>

73. Griesser, Hans J.. (2016). Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications - 5.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy. Elsevier. Online version available at:  
<http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010VY325/thin-film-coatings-biomaterials/characteri-x-ray-photoelectron>
74. Saleh, Tawfik Abdo Gupta, Vinod Kumar. (2016). Nanomaterial and Polymer Membranes - Synthesis, Characterization, and Applications - 7.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy. Elsevier. Online version available at:  
<http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010VZ397/nanomaterial-polymer/x-ray-photoelectron-spectroscopy>
75. Mattox, Donald M.. (2010). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (2nd Edition) - 11.5.10.1 X-ray Fluorescence (XRF). Elsevier. Online version available at:  
<http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00B4U9L3/handbook-physical-vapor/x-ray-fluorescence-xrf>
76. Gianfrancesco, Augusto Di. (2017). Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants - 8.1.5.6 X-ray Diffraction. Elsevier. Online version available at:  
<http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0114KL21/materials-ultra-supercritical/x-ray-diffraction>
77. Srinivasan C (2008). "Carbon nanotubes in cancer therapy". Current Science. 94: 300.
78. Metzger, M.; Leibowitz, G.; Wainstein, J.; Glaser, B.; Raz, I. (1 July 2002). "Reproducibility of Glucose Measurements Using the Glucose Sensor". Diabetes Care. 25 (7): 1185–1191. doi:10.2337/diacare.25.7.1185

79. Clendenin, J.; Jin-Woo Kim; Tung, S. (2007). "An Aligned Carbon Nanotube Biosensor for DNA Detection". Proc of 2007 2nd IEEE conference on Nanotechnology: 1028–1033. doi:10.1109/NEMS.2007.352193
80. Lau K-T and Hui D 2002 "The revolutionary creation of new advanced materials - carbon nanotube composites", *Composites: Part B* 263-277.
81. H. Varela-Rizo, S. Bittolo-Bon, I. Rodriguez-Pastor, L. Valentini and I. Martin-Gullon, "Processing and functionalization effect in CNF/PMMA nanocomposites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 4, pp. 711-721, 2012.
82. Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li and X. Fan, "Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups", *Applied Surface Science*, vol. 276, pp. 476-481, 2013.
83. M. Barrena, J. Gómez de Salazar, A. Soria and R. Cañas, "Improved of the wear resistance of carbon nanofiber/epoxy nanocomposite by a surface functionalization of the reinforcement", *Applied Surface Science*, vol. 289, pp. 124-128, 2014.
84. A. Osorio, I. Silveira, V. Bueno and C. Bergmann, "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media", *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, pp. 2485-2489, 2008.
85. Zhang, J.; Lin, T.; Wang, X, "Carbon and polymer nanofiber reinforcements in polymer matrix composites: processing and applications", in *Functional nanofibers and their applications*, Philadelphia:Woodhead, 2012, pp. 55-70.
86. S. Prolongo, M. Burón, M. Gude, R. Chaos-Morán, M. Campo and A. Ureña, "Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy

- nanocomposites", *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 13, pp. 2722-2730, 2008.
87. Y. Harel, S. Azoubel, S. Magdassi and J. Lellouche, "A dispersability study on poly(thiophen-3-yl-acetic acid) and PEDOT multi-walled carbon nanotube composites using an analytical centrifuge", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 390, no. 1, pp. 62-69, 2013.
88. Safarova, K.; Dvorak, A.; Kubinek, R.; Vujtek, M.; Rek, A, "Usage of AFM, SEM and TEM for the research of carbon nanotubes", in *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, Bandajoz:Formatex, 2007, pp. 513-519.
89. G. Woehrle, J. Hutchinson, S. Ozkar and R. Finke, "Analysis of Nanoparticle Transmission Electron Microscopy Data Using a Public- Domain Image-Processing Program, Image", *Turk J Chem*, vol. 30, pp. 1-13, 2006.
90. F. Solá, Z. Xia, M. Lebrón-Colón and M. Meador, "Transmission electron microscopy of single wall carbon nanotube/polymer nanocomposites: A first-principles study", *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 6, no. 8, pp. 349-351, 2012.
91. H. Cui, Y. Liu and W. Ren, "Structure switch between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles", *Advanced Powder Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 93-97, 2013.
92. W. Wu, X. Xiao, S. Zhang, T. Peng, J. Zhou, F. Ren and C. Jiang, "Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Short-Nanotubes", *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 1474-1479, 2010.

93. Y. Lu, Y. Yin, B. Mayers and Y. Xia, "Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol–Gel Approach", *Nano Letters*, vol. 2, no. 3, pp. 183-186, 2002.
94. D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl and L. Kiwi-Minsker, "Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers", *Carbon*, vol. 48, no. 6, pp. 1835-1843, 2010.
95. T. Lin, G. Seshadri and J. Kelber, "A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces", *Applied Surface Science*, vol. 119, no. 1-2, pp. 83-92, 1997.
96. T. Yamashita and P. Hayes, "Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials", *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 8, pp. 2441-2449, 2008.
97. T. Fujii, F. de Groot, G. Sawatzky, F. Voogt, T. Hibma and K. Okada, "In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy", *Physical Review B*, vol. 59, no. 4, pp. 3195-3202, 1999.
98. M. Reddy, N. Sharma, S. Adams, R. Rao, V. Peterson and B. Chowdari, "Evaluation of undoped and M-doped TiO<sub>2</sub>, where M = Sn, Fe, Ni/Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method", *RSC Adv.*, vol. 5, no. 37, pp. 29535-29544, 2015.
99. J. Paredes, M. Burghard, A. Martínez-Alonso and J. Tascón, "Graphitization of carbon nanofibers: visualizing the structural evolution on the nanometer and atomic scales by scanning tunneling microscopy", *Applied Physics A*, vol. 80, no. 4, pp. 675-682, 2005.

- 100.X. Du, H. Liu, G. Cai, Y. Mai and A. Baji, "Use of facile mechanochemical method to functionalize carbon nanofibers with nanostructured polyaniline and their electrochemical capacitance", *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, pp. 1-8, 2012.
- 101.W. Kim, C. Suh, S. Cho, K. Roh, H. Kwon, K. Song and I. Shon, "A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique", *Talanta*, vol. 94, pp. 348-352, 2012.
- 102.Y. Wang, S. Serrano and J. Santiago-Avilés, "Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning", *Synthetic Metals*, vol. 138, no. 3, pp. 423-427, 2003.
- 103.T. Hyeon, S. Lee, J. Park, Y. Chung and H. Na, "Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 51, pp. 12798-12801, 2001.
- 104.M. Hanesch, "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies", *Geophysical Journal International*, vol. 177, no. 3, pp. 941-948, 2009.
- 105.D. de Faria, S. Venâncio Silva and M. de Oliveira, "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides", *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, no. 11, pp. 873-878, 1997.

## APENDICE A

Participación en congreso internacional de nano-ciencias en Singapur 2016



### BIT's 6<sup>th</sup> Annual World Congress of Nano Science & Technology-2016

**Theme:**

**Small is All, The Future of Nanotechnology**

---

**Time: October 26-28, 2016**

**Venue: Holiday Inn Singapore Atrium, Singapore**

Conference  
Abstract Book



The Organizing Committee of Nano S&T-2016 Presents this Certification to

*Nicolas Diaz*

*Due to the dedication and perseverance of enthusiastic participants,*

*The Nano S&T-2016 got an overwhelming success. We extend our gratitude and congratulations to you as the speaker in such exceptional effort.*

*October 26-28, 2016, Singapore*



## **Title: Characterization of Carbon Nano Hybrid Material obtained via modified sol gel technique**

*Dr. Benjamín Valdez\*, Nicolás Díaz and Nicola Nedev*

Researcher

Engineering Institute, University of Baja California

Mexico

### ***Abstract***

Carbon Nano hybrid material (CNF/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is obtained via a modified sol-gel technique consisting of two steps, first functionalization of carbon Nano fibers (CNF) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> followed by synthesis using Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O. The resulting Nano hybrid material was characterized and compared to the starting CNF and oxidized CNF materials using dispersion analysis, magnetism exposure, energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). EDXRF indicates an increase in the iron content of the CNF/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compared to the CNF and oxidized CNF samples. Scanning electron microscopy images reveal modification in the CNF/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> morphology seen as material “cumulus” attached on the CNF surfaces. EDX spectroscopy shows the presence of iron in the CNF/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample, in contrast to the rest of the samples. The highest iron mass percentage was obtained from the cumulus areas. TEM images confirm that  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cumulus are attached to the inner and outer CNF surfaces after synthesis. The characteristics peaks of Fe 2p<sub>3/2</sub> and Fe 2p<sub>1/2</sub> are present in the XPS spectra obtained on CNF/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The synthesis of CNF/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leads to an increase in the hydrophilic of CNF and magnetic properties at room temperature.

### ***Biography***

Dr. Benjamín Valdez is researcher of the Institute of Engineering of the University of Baja California, member of the Mexican Academy of Sciences and the National System of Researchers of Mexico. He was granted the B.S. degree in Chemical Engineering, the M.Sc. degree in Chemistry and the PhD. in Chemistry by the Autonomous University of Guadalajara. He has been Guest Editor for several special issues in journals on materials and member of the editorial boards of Corrosion Reviews, Corrosion Engineering Science and Technology and Metallurgy Journals. Dr. Valdez is the Coordinator of the National Corrosion Network. He is a full professor at the University of Baja California participating in activities of basic research, technological development and teaching in the postgraduate program at the UABC. His activities include research on the topics; corrosion and materials, electrochemical and industrial processes, chemical processing of agricultural and natural products, and consultancy in corrosion control in industrial plants and environments. He is author of books, chapters in book and scientific articles on electrochemistry, bio-deterioration and corrosion of materials and general chemistry. He is the head of the corrosion and materials department and the founder of the master and doctoral program in sciences and engineering for UABC. His professional career includes the collaboration with chemical, oil, water and energy industry of Mexico, and the preservation of the industrial infrastructure.

# APENDICE B

## Presentación de poster Instituto de Ingeniería Universidad Autónoma de Baja California



### Síntesis de Nano-fibras de carbón con maghemita mediante el uso de método sol gel modificado

Nicolás Díaz Silva\*, Dr. Benjamín Valdez Salas

\*Laboratorio de corrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez s/n, C.P. 21280, Mexicali, Baja California, México.

e-mail: [ndiazsilva@uabc.edu.mx](mailto:ndiazsilva@uabc.edu.mx)



#### Introducción

En los últimos años, las nano fibras de carbono han sido ampliamente utilizadas para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas en materiales compuestos de matriz polimérica. Nano tubos de pared múltiple (MWN), nano tubos de pared simple (SWNT) y nano fibras de carbón (NFC) son las nano estructuras comúnmente utilizadas en materiales compuestos [1-4]. En comparación con los nano tubos de carbón, las NFC son las nano estructuras de más interés dado a su bajo costo. Sin embargo, el uso de nano estructuras de carbón para materiales compuestos trae consigo diversos retos durante su procesamiento como dispersión e interacción con la matriz. Mediante el cambio de la composición química de las NFC se puede crear un material nano híbrido con características únicas mejorando la distribución de las mismas en la matriz, a demás de tener la ventaja de poder ser alineadas con el fin de optimizar al máximo las propiedades de un material compuesto [5,6].

#### Metodología

##### Etapas 1: Funcionalización

Durante la etapa de funcionalización se sumergieron las NFC en una mezcla de  $H_2SO_4/HNO_3$  (3:1) a temperatura ambiente. Posteriormente, se lavaron con agua DI hasta alcanzar el PH de la misma, una vez lavadas y se procedió al secado al vacío a  $50^\circ C$  durante 12 h [7].

##### Etapas 2: Síntesis

La síntesis del nano híbrido (NFC/  $\gamma-Fe_2O_3$ ) se realizó añadiendo primero 0,65 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 20 ml de etanol disolviendo con ayuda de agitación magnética. Posteriormente, se añadieron las NFC funcionalizadas a una relación en masa de 4:1 ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ :NFC-COOH), se agitó y se colocó en ultrasonido durante 90 min. Se añadieron 20 ml de 1,2 mM de sulfonato de dodecibenceno sódico (NaDBS) a la solución y se agitó durante 30 min. Después, se añadieron 1,2 ml de óxido de propileno y se continuó agitando durante 30 min. La mezcla resultante se mantuvo en un horno durante 3 días a  $100^\circ C$ . El polvo resultante se lavó con etanol mediante centrifugación a 7000 rpm durante 5 min por lavado. Después del lavado, se colocó en un horno a  $50^\circ C$  durante 12h. Como paso final, el polvo se calcinó en un horno en atmósfera de argón a  $500^\circ C$  y  $600^\circ C$  durante 2 h. El procedimiento general se muestra en la Fig. 1 [8].

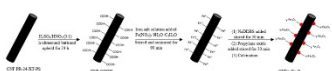


Fig.1 Representación esquemática de la síntesis.

#### Condiciones Experimentales

Para la caracterización del nano híbrido se consideraron los siguientes métodos:

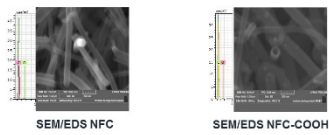
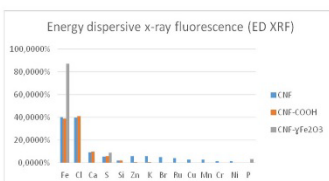
- Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF).
- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS).
- Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM).
- Análisis de dispersión en medio acuoso.
- Exposición magnética.

EDXRF, SEM/EDS y XPS se utilizaron para hacer un análisis elemental de la muestra y confirmar la presencia de elementos importantes como hierro así como su estado de oxidación.

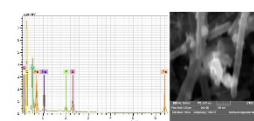
TEM, SEM se utilizaron para analizar la morfología del nano material antes y después de la síntesis. El análisis de dispersión y exposición magnética se utilizaron para demostrar corroborar las nuevas propiedades del nano híbrido.

#### Resultados

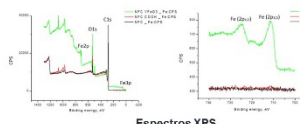
Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva muestra un aumento del contenido de hierro para la muestra NFC/ $\gamma-Fe_2O_3$  del 55% en comparación con muestras de NFC y NFC-COOH. Imágenes de microscopía electrónica de barrido revelan que el material CNF/ $\gamma-Fe_2O_3$  exhibe cúmulos en las superficies NFC. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X muestra la presencia de hierro en muestra de CNF/ $\gamma-Fe_2O_3$  en contraste con el resto de las muestras. Se obtuvo el porcentaje de hierro más alto en las áreas encontradas en forma de cúmulos. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirman que  $\gamma-Fe_2O_3$  se une en las superficies interior y exterior de la NFC en forma de cúmulos después de la síntesis. Picos característicos de  $Fe 2p_{3/2}$  y  $Fe 2p_{1/2}$  están presentes en los espectros de XPS obtenidos del nano híbrido. La síntesis de CNF/ $\gamma-Fe_2O_3$  conduce a un aumento de la hidrofiliicidad y a las propiedades magnéticas a temperatura ambiente.



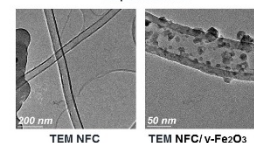
#### Resultados (Continuación)



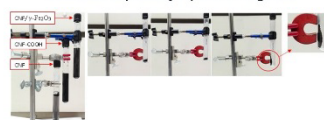
SEM/EDS NFC/ $\gamma-Fe_2O_3$



Espectros XPS



#### Análisis de dispersión y exposición magnética



#### Conclusiones y Continuidad

La síntesis de nano fibras de carbón con maghemita a través del método sol-gel modificado se llevó a cabo con éxito. La formación de  $\gamma-Fe_2O_3$  fue confirmada por los análisis elementales (EDXRF, EDS) y análisis de composición química (XPS), así como el análisis de morfología a través de SEM y TEM. El material nano híbrido NFC/ $\gamma-Fe_2O_3$  sintetizado muestra una mejor dispersión en medio acuoso y propiedades magnéticas a temperatura ambiente.

Como siguientes pasos de esta investigación se procederá con la fabricación de paneles de prueba de material compuesto polimérico alineando el nano híbrido en la matriz del mismo durante su manufactura con el fin de optimizar sus propiedades.

#### Referencias

- X.L. Wang, I.K. Oh, J.B. Kim, Enhanced electromechanical performance of carbon nano-fiber reinforced sulfonated poly(styrene-*b*-(ethylenebutylene)-*b*-styrene) actuator. *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 2096-2101.
- J.H. Lehman, M. Terrones, E. Manafiki, K.E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 49 (2011) 2581-2602.
- M.K. Asadpour, U. Sundararaj, Review of the mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. *Compos. Part A: Appl. S.* 42 (2011) 2126-2142.
- E. Enghag, J. de Prados, J.F. Fernández, M.A. de la Rubia, Conductive coatings with low carbon-black content by adding carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 63 (2014) 9-16.
- H. Cui, Y. Liu, W. Ren, Structure switch between  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$  during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles. *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 93-97.
- C.S. Lim, A.J. Rodriguez, M.E. Guzman, J.D. Schaefer, E. Minnie, Processing and properties of polymer composites containing aligned functionalized carbon nanotubes. *Carbon* 49 (2011) 1873-1883.
- A.G. Osoyo, I.C.L. Silveira, V.L. Bianco, C.P. Bergmann,  $H_2SO_4/HNO_3/HCl$ -Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Appl. Surf. Sci.* 235 (2008) 2485-2489.
- I. T. Kim, R. Tammetraam, Magnetic carbon nanotubes: Synthesis, characterization and anisotropic electrical properties. In: *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, InTech, 2009.