



El saber de mis hijos
hará mi grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MICROFIBRAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Raúl Alan López Torres

Hermosillo, Sonora

Abril/ 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios por la oportunidad de poder estudiar una licenciatura y permitirme terminar esta nueva etapa en vida y que manera terminarla que mediante la obtención de mi título con una investigación para la creación de una tesis. Porque hubo momentos difíciles los cuales se pudieron superar y de los cuales aprendí y crecí, muchas gracias por todo el conocimiento que pude obtener y por todas las buenas y malas experiencias que obtuve en esta etapa de mi vida.

También agradecerles en gran manera a mis padres porque gracias a ellos esta etapa de mi vida fue mucho más fácil de recorrer ya que ellos me brindaron su amor, sacrificio y ese bondadoso sustento, siempre estuvieron conmigo animándome y aconsejándome, inculcándome la importancia de la educación.

Agradecer al profesor y director de tesis R. Britto Hurtado y al Dr. M. Cortez Valadez por la oportunidad de realizar mi trabajo en el área de investigación de nanomateriales. Por orientarme y guiarme en la investigación.

FINANCIAMIENTO

*Agradecemos el apoyo brindado por PRODEP a través del proyecto "Síntesis verde de nanopartículas metálicas, bimetálicas y semiconductoras en polvo, monolitos y películas delgadas". del Cuerpo Académico "SIMULACIÓN Y SÍNTESIS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS" con clave **UNISON-CA-188**.*

“Si no conozco una cosa, la investigaré”. Louis Pasteur

CONTENIDO

1. RESUMEN	3
2. INTRODUCCIÓN	4
3. JUSTIFICACIÓN	5
4. OBJETIVOS	7
5. MARCO TEÓRICO	8
5.1 Materiales de Carbono – Historia y Aplicaciones	8
5.2 Microfibras de Carbono	14
5.3 Nanopartículas metálicas de oro (Au) – Importancia y Aplicaciones	17
5.4 Materiales funcionalizados o nanocompositos	19
6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	21
6.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	22
6.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	23
6.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	25
6.4 Espectroscopía Raman	25
6.5 Espectroscopía UV-Vis (Absorción Óptica)	27
7. EXPERIMENTACIÓN – Materiales Y Métodos	28
8. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	30
8.1 Nanopartículas metálicas	30
8.2 Microfibras funcionalizadas	33
9. CONCLUSIONES	37
10. TRABAJO FUTURO	38
Referencias	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.	DESCRIPCIÓN	Pág.
1	Estructura atómica del grafito	9
2	Estructura atómica del Diamante	10
3	Esquema de la estructura atómica del grafeno, óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido	12
4	Estructura atómica del Buckminsterfullereno C ₆₀	13
5	Estructura atómica de nanotubos de carbono monocapa SWCNT y nanotubos de carbono multicapa MWCNT	14
6	Micro-fibras de carbono con diámetro entre 800 nm – 1 µm	15
7	Copa de Licurgo a) Cuando se la alumbra por delante, su color es verde y opaco b) cuando se lo ilumina por detrás, toma una tonalidad roja.	18
8	Algunos campos de aplicación de las nanopartículas de oro	19
9	Representación esquemática de un material funcionalizado (nanocomposito)	20
10	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F	22
11	Diagrama de la dispersión Raman. Mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes	26
12	Imágenes TEM de nanopartículas de oro (A y B). Imagen de alta resolución HR-TEM de un nanoprisma de oro (C) y espectro EDS de la nanopartícula de oro (D).	30
13	Espectro óptico de absorción de nanopartículas coloidales de oro y de la solución de sacarosa y ácido ascórbico.	31
14	Nanopartículas de oro con tonos de colores diferentes dan indicios de formas y tamaños diferentes del material	32
15	Espectro óptico de absorción de nanopartículas coloidales de oro	33
16	Microfibras de carbono con nanopartículas de Au vistas desde el microscopio óptico x10 y x100 (A y B). Microfibra de Carbono mostrando la funcionalización con las nanopartículas de oro vistas con TEM (C). Imagen HR-TEM de una nanopartícula de oro en la µFbC (D).	34
17	Espectro de absorción de las microfibras de carbono y nanopartículas de oro	35
18	Espectro Raman de µFbC/AuNPs con una longitud de excitación de 532 nm	35

1. RESUMEN

La producción de materiales con potenciales aplicaciones nanotecnológicas es de gran interés para la comunidad científica, en especial, aquellos constituidos por carbono y nanoestructuras metálicas. La síntesis de materiales a base de carbono (nanotubos, microfibras, fullerenos, grafeno, puntos cuánticos, etc.) ha venido en aumento, debido a sus propiedades de resistencia, dureza, baja densidad es considerado por algunos científicos como el “material del futuro”, con múltiples aplicaciones en la industria aeronáutica, automovilística, computación, entre otros. Así mismo las nanopartículas metálicas y sus aplicaciones en diferentes campos de la ciencia están revolucionando la tecnología actual. Ahora bien, la funcionalización de materiales a escala micro y nano-métrica resulta aún más interesante, porque pueden potencializar las propiedades fisicoquímicas individuales de cada uno de los materiales o bien presentar nuevas. Debido a que el alto costo de fabricación y adquisición de estos materiales son una limitante para universidades e investigadores que no cuentan con los recursos económicos para su disponibilidad, se obtuvo en este trabajo de tesis un composito conformado por microfibras de carbono funcionalizadas con nanopartículas metálicas de oro ($\mu\text{Fbc}/\text{AuNPs}$) a bajo costo donde se empleó como precursor metálico el ácido cloroáurico HAuCl_4 en combinación con una solución concentrada de sacarosa, como precursor de carbón bajo la acción reductora del ácido ascórbico. Se utilizó espectroscopía UV-VIS para determinar el plasmón de resonancia superficial (SPR) de las nanopartículas y del material de carbono, encontrando bandas de absorción en 527 nm y 287 nm respectivamente. De igual manera, se utilizó espectroscopía Raman donde fueron visibles las bandas D y G propias de los materiales de carbono ubicadas en 1345 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} . El microscopio de alta resolución TEM mostró nanopartículas metálicas adheridas a microfibras de carbono con un tamaño aproximado de 15-30 nm.

2. INTRODUCCIÓN

El carbono es el elemento básico de la química orgánica, también conocida como “la química del carbono”. Es uno de los elementos más abundantes y primordiales del universo. Puede formar enlaces químicos covalentes (consigo mismo y con otros elementos) al disponer de cuatro electrones en su capa de valencia. Sus formas más estables en volumen son el grafito y el diamante con propiedades fisicoquímicas muy diferentes. En el grafito los átomos de carbono forman capas planas paralelas compuestas de hexágonos de carbono separadas entre sí una distancia de 0.335 nm [1], mientras que en el diamante los átomos de carbono están acomodados formando una estructura cristalina cúbica centrada en la cara y con una distancia interatómica de 0.156 nanómetros [2]. La síntesis de los materiales de carbono empezó a llamar la atención de los investigadores debido a los descubrimientos de nuevas estructuras basadas en el carbono, como son los fullerenos, nanotubos, fibras, grafeno, entre otros.

En este trabajo, nos enfocaremos en las fibras de carbono, específicamente en las microfibras, las cuales son fibras o hilos que están constituidas principalmente de átomos de carbono. Además del grafito, Las microfibras son ampliamente usadas para la fabricación a gran escala de materiales a base de fibras de carbono [3, 4], las cuales están formadas por materiales llamados “compuestos”, es decir, aparecen de la unión de dos materiales que no se mezclan entre sí, sino que forman capas a base de recubrimientos para reforzar sus propiedades [5, 6]. Por ejemplo, cuando se combinan microfibras con polímeros o resinas de plástico, se crea un polímero reforzado con fibra de carbono [7, 8], el cual presenta alta resistencia a agentes externos, ligero, resistente a variaciones de temperatura, alta resistencia química, entre otras propiedades muy ventajosas.

Debido a sus múltiples propiedades, las fibras de carbono son usadas en la industria química, textil, espacial, automovilística, aeronáutica, en materiales de deportivos,

ordenadores, materiales de construcción, etc. [9-11]. Pero debido al alto costo de producción de las fibras, los materiales fabricados con éstas, tienden a ser muy costosos. Se espera que con el desarrollo de nuevos métodos de síntesis y el desarrollo de la ciencia en este campo, se puedan disponer con más facilidad de artículos de alta calidad con fibras de carbono.

3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente los campos prioritarios del desarrollo científico están enfocados en la nanociencia y la nanotecnología, la síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas y las nuevas formas estructurales del carbono puro (grafeno, microfibras, nanotubos, fullerenos), son de gran interés para las ciencias aplicadas actuales por sus propiedades fisicoquímicas únicas y aplicaciones de gran impacto a nivel industrial (textil, aeronáutica y espacial, automovilística, etc.) y en diferentes campos del conocimiento como electrónica, biomedicina, protección ambiental, procesos catalíticos, donde cada vez se presentan nuevas técnicas de fabricación que buscan mejorar la calidad de los materiales y reducir los costos de producción.

Para la fabricación de micro-nano-fibras de carbono se emplean generalmente fibras sintéticas mediante tratamientos de calentamiento y estiramiento, donde los precursores comúnmente empleados son poliacrilonitrilo (PAN) [12], la brea (Pitch) [13] y el rayón [14]. Debido al alto costo y largos periodos de tiempo en los procesos de fabricación, se propone en este trabajo de tesis un novedoso método relativamente económico para la obtención de microfibras de carbono funcionalizadas con nanopartículas de oro ($\mu\text{FbC}/\text{AuNPs}$) utilizando como precursor de carbón a la sacarosa. Conociendo de antemano que se ha usado la sacarosa para la síntesis nanopartículas fluorescentes de carbono (CNPs) [15], nanoesferas huecas de carbono (HCS) [16], grafeno [17], óxido de grafeno [18] y nanografito

[19]. Además, moléculas como el benceno, han sido utilizadas para la fabricación de microfibras de carbono [20].

Las microfibras de carbono recientemente han sido aplicadas en catálisis, biosensores, baterías, textiles, medicina, entre otros. Por ejemplo, microfibras de carbono se emplean como separadores de baterías de electrolito de ion-Litio [21], para eliminar agentes tóxicos (fenol y Pb^{2+}) del agua por adsorción [22], en actividad catalítica en la electrooxidación de metanol a temperatura ambiente [23], nanocables de ZnO integradas con microfibra de carbono demuestran ser un excelente material para sensores de gas [24, 25], también nanocables de Zn_2SnO_4 organizados radialmente sobre microfibras de carbono logran una alta capacidad específica, densidad de alta potencia y vida útil a largo plazo para aplicaciones de supercapacitores de alto rendimiento [26]. Así pues, teniendo en cuenta los argumentos anteriores, se sintetizaron $\mu FbC/AuNPs$ en este trabajo de tesis, a bajo costo, con un método de síntesis relativamente sencillo utilizando elementos básicos de laboratorio, sin utilizar grandes variaciones de temperatura. Las fibras fabricadas fueron caracterizadas y analizadas con equipos sofisticados de absorción óptica, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman.

4. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Fabricar microfibras de carbono funcionalizadas con nanopartículas de oro a bajo costo por medio de un proceso químico de deshidratación de la sacarosa.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar instantáneamente nanopartículas de oro usando el método de Britto R et al [29].
- Medir la estabilidad de las AuNPs usando absorción óptica.
- Obtener Microfibras de Carbono (μFbC) con nanopartículas de oro variando las concentraciones de sacarosa bajo la acción de ácido cloroáurico con agitación magnética.
- Medir el tiempo de formación de las μFbC .
- Analizar las propiedades ópticas y estructurales empleando diferentes técnicas de caracterización (Espectroscopía UV-VIS, TEM, SEM, espectroscopia Raman).

5. MARCO TEÓRICO

5.1 Materiales de Carbono – Historia y Aplicaciones

Los materiales de carbono tienen potenciales aplicaciones en la industria aeronáutica, aeroespacial, deportiva, automovilística, en dispositivos electrónicos, etc. Debido a que estos materiales tienen capacidades de resistencia, durabilidad y además de resistir altas temperaturas conservando sus propiedades. Los materiales de carbono comenzaron a ser estudiados con mayor fuerza desde el descubrimiento de los fullerenos (1985) y los nanotubos de carbono (1991) [27, 28]. El carbono es un elemento químico con número atómico 6 y peso molecular de 12.01 entre otras características con las que cuenta. En nuestro planeta tierra se encuentra en gran abundancia estando en el puesto número 17, ya sea como elemento libre (grafito, diamante, entre otros) y en combinación con otros elementos (mayormente como carbonatos de Ca, Mg). Es un elemento de gran importancia debido a su gran número de compuestos que forma esto gracias a su capacidad de catenación. Una de las singularidades del carbono son el número de formas alotrópicas que tiene y cómo se forman, entre los que están el grafito, el diamante, grafeno, fullerenos, entre otros, los cuales mencionamos a continuación:

Grafito: El grafito es un material abundante en algunas partes del mundo, es utilizado desde tiempos antiguos en diferentes usos, uno de los más conocidos el lápiz, como lubricante sólido, en ladrillos, para fabricar electrodos debido a sus propiedades de conductividad eléctrica, para obtener grafeno, etc.

La forma en la que se crea esta estructura de carbono es mediante una hibridación, a la cual se le conoce como sp^2 o trigonal, e involucra la formación de tres orbitales híbridos. El proceso de hibridación se inicia cuando uno de los electrones del orbital 2s resulta promocionado a un orbital 2p, de modo que el átomo de carbono se encuentra en un estado excitado previo a la hibridación. El orbital s y los dos orbitales p se hibridan, formando un plano con una separación angular de 120° entre

sí. El electrón p deslocalizado que permanece sin hibridar ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se encuentra disponible para la formación de un enlace π con otros átomos. La hibridación sp^2 es la estructura más estable del carbono a temperatura y presión ambiente. Cuando se produce la hibridación, cada átomo de carbono se une a otros tres mediante fuertes enlaces covalentes (524kJ mol^{-1}), denominados σ . Estos enlaces dan lugar a una red hexagonal plana de átomos de carbono con distancias entre ellos de 1.415 \AA (figura 1). El orbital p no hibridado se superpone con los de los tres átomos vecinos, formándose una banda de orbitales ocupados π conocida como banda de valencia, así como una banda de orbitales vacíos π^* , denominada banda de conducción. Las propiedades eléctricas del grafito están en gran parte determinadas por los electrones π deslocalizados, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano. Las uniones entre las diferentes capas paralelas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π [29].

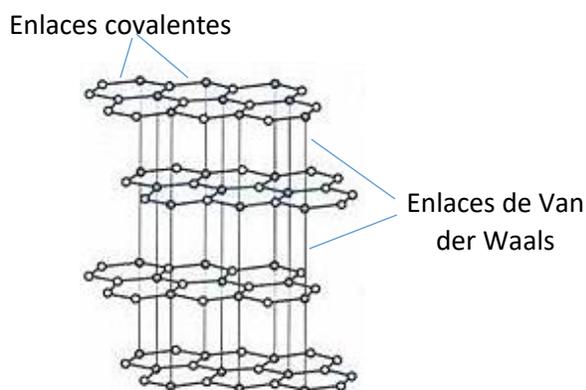


Figura 1. Estructura atómica del grafito

A pesar de que el grafito se puede encontrar de forma natural en varias partes del mundo, también es creado de manera sintética, esto para eliminar todas las impurezas que contiene y obtener un de mucha mejor calidad. Existen diferentes formas de producir grafito de las cuales presentaremos la grafitización de carbón no grafitico, el depósito químico en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas y la cristalización de metales fundidos saturados con carbono.

Diamante: La diferencia entre el diamante y el grafito consiste en un arreglo diferente de los átomos de carbono que los conforman. El diamante es un material que ha cautivado al hombre tanto por sus propiedades físicas y químicas como por su escasez. Y debido a estas características que posee se convierte en un mineral que adquiere un gran valor económico. Pero como es que este material que proviene del carbón puede obtener esta forma. Al igual que en los demás materiales que son del carbón la hibridación de los átomos es lo que provoca este tipo de material. La cual inicia mediante la excitación de los electrones del orbital 2s resulta promocionado a un orbital 2p. Después se lleva a cabo la denominada hibridación sp^3 o tetragonal, en la cual se forman cuatro orbitales híbridos orientados en el espacio formando un tetraedro con enlaces covalentes a una distancia entre ellos de 1.54 Å. Estos orbitales híbridos se orientan tan alejados como es posible ubicándose en los vértices de un tetraedro regular con ángulos de enlace de 109.5° (figura 2). Los cuatro enlaces formados son enlaces covalentes sigma (σ) que tienen por función conferir estabilidad estructural a la molécula. Esta hibridación es la base de la formación de la estructura del diamante [30].

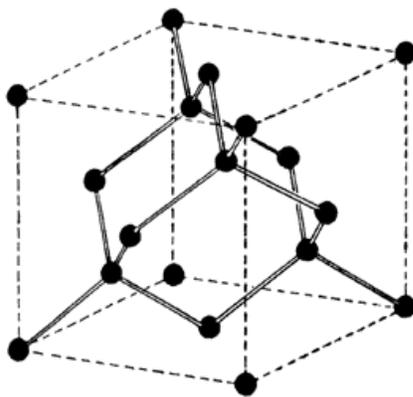


Figura 2. Estructura atómica del Diamante

Debido a su estructura cristalina extremadamente rígida, puede ser contaminada por pocos tipos de impurezas, como el boro y el nitrógeno. Pero debido a que no son muchos los diamantes naturales que se encuentran en el mundo, y su precio es muy elevado se buscó la forma para poderlos sintetizar.

El método de depósito de vapores químicos CVD por sus siglas en inglés, es empleado para el crecimiento de películas delgadas de diamante emplean mezcla de gases como precursores, estos gases son forzados a pasar por una fuente de calor, generada de distintas maneras, para adquirir la energía necesaria para obtener el elemento o compuesto químico deseado.

La técnica de depósito de vapores químicos asistida con inyección pulsada de líquidos PLICVD (Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition) en inglés, ha sido ampliamente utilizada para el crecimiento de películas delgadas de diamante. Es una técnica muy parecida a la CVD, pero en lugar de utilizar gases se utilizan líquidos los cuales se inyectan de alta presión a baja presión en el sistema de CVD, ocurriendo una evaporación rápida (flash), así los precursores pueden transportarse y calentarse de manera eficiente. Una vez ya adentro del sistema se trata como si fuera una mezcla de gases donde se utilizan las mismas fuentes de calentamiento en las otras técnicas de depósitos por evaporación.

Grafeno, GO (óxido de grafeno) y rGO (óxido de grafeno reducido): El grafeno es una estructura nanométrica, bidimensional, con una superficie monoatómica plana de átomos de carbono dispuestos en un patrón regular hexagonal unidos mediante enlaces covalentes, que se generan con la superposición de los híbridos sp^2 de los carbonos enlazados, dicho de otra forma, es una monocapa de grafito. El grafeno fue descubierto hasta el 2004 por Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov [31] empleando un método conocido como exfoliación micromecánica o “cinta pegante” (los cuales recibieron el premio nobel de física en 2010 por sus contribuciones en el desarrollo de este material), antes de esto no se creía posible su existencia como una monocapa de grafito, ya que Peierls (1934, 1935) y Landau (1937) habían demostrado teóricamente que este material era termodinámicamente inestable y no podía existir.

Tiene un gran número de propiedades entre las cuales están propiedades físico-químicas (conductividad térmica y resistencia mecánica), electrónicas (alta conductividad eléctrica), entre otras. Entre las propiedades mecánicas que exhibe

el grafeno están un módulo elástico de 1TPa por lo que admite tensiones muy elevadas antes de romperse y, sin embargo, simultáneamente presenta elevada flexibilidad que se evidencia en la formación de pliegues y dobleces en sus hojas [32]. Sus propiedades electrónicas siendo las más investigadas entre las cuales están su estructura de banda poco convencional que se comporta como una hibridación entre la de un metal y un semiconductor, movilidad electrónica sin que exista centros dispersivos que se oponen al desplazamiento del electrón y los portadores de carga se comportan como partículas relativistas sin masa.

El óxido de grafeno (GO) se puede definir como una hoja de grafeno en la que se pueden encontrar varios grupos funcionales, con átomos de oxígeno (=O) carbonilo (=CO), hidroxilo (-OH), fenol (figura 3). La cantidad de grupos funcionales depende del método de síntesis, por eso, hasta el día de hoy existen diferentes estructuras químicas de este material como son las fórmulas Decany, Nakajima-Matsuo, Ruess, Scholtz-Boehm, Lerf-Klinovskij y el modelo estructural de Hoffman. Al igual que el grafeno, el óxido de grafeno también tiene propiedades interesantes con potenciales aplicaciones en campos como la medicina, electrónica, súper-condensadores, papel súper-resistentes, celdas solares, construcción, etc.



Figura 3. Esquema de la estructura atómica del grafeno, óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno se usa comúnmente como precursor para obtener grafeno y óxido de grafeno reducido (rGO). Donde se usan métodos de reducción con

diferentes agentes químicos para eliminar de forma parcial o total los grupos oxigenados. Algunos reductores que generalmente se usan para la reacción son el monohidrato de hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$), borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico, la hidroquinona, la hidroxilamina, etc. Las propiedades físico-químicas del rGO son similares a las del grafeno, por tanto, es igual de prometedor para aplicaciones nanotecnológicas.

Fullerenos: Se le atribuye el descubrimiento de los fullerenos a Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley, quienes ganaron el premio nobel de química en 1986 por sus descubrimientos sobre este material. Mientras trabajaban en la búsqueda de largas cadenas de carbono $\text{H}[-\text{C}\equiv\text{C}]_n\text{N}$, encontraron inesperadamente moléculas formadas sólo por carbono conformando un par de átomos, mayoritariamente 60, que consta de 12 pentágonos y 20 hexágonos (figura 4) a la cual se le encontró similitud con la cúpula geodésica construida en 1967 por el arquitecto Buckminster Fuller en una exposición universal en Montreal. Al igual que el grafito, cada de carbono está enlazado a otros tres, es decir, posee un estado de hibridación sp^2 . Este material presenta potenciales aplicaciones en el recubrimiento de superficies, conductividad, así como en aplicaciones biológicas y médicas.

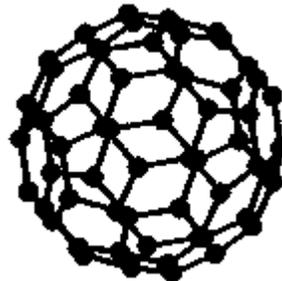


Figura 4. Estructura atómica del Buckminsterfullereno C_{60}

Nanotubos (SWCNT, MWCNT): Los nanotubos de carbono fueron producidos por primera vez utilizando un método de evaporación por descarga de arco, similar al utilizado para la síntesis de fullereno en 1991 por Sumio Iijima cuando intentaba fabricar fullerenos dopados con metales, dichas estructuras inicialmente fueron denominados Buckytubes. Los CNT's pueden considerarse estructuras cilíndricas

laminas de grafito enrolladas en forma de tubos de tamaño del nanómetro. Existen nanotubos de carbono monocapa o de pared simple [33] (SWCNT: Single-Walled Carbon Nanotubes) y los nanotubos multicapa (MWCNT: Multi-Walled Carbon Nanotubes) (Figura 5). La estructura de un SWCNT se define como el enrollamiento de una lámina de grafeno (una capa de grafito de un átomo de espesor) formando un cilindro transparente, y la estructura de los MWCNT se puede definir como varias laminadas de grafeno formando tubos concéntricos (modelo de la “muñeca rusa”), o como una única capa de grafito que toma una estructura análoga a la de pergamino (modelo del "Pergamino"). Este material también se destaca por sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.

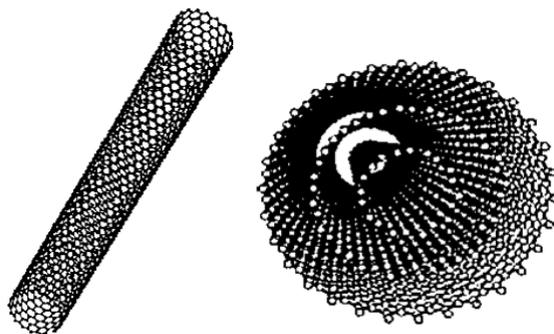


Figura 5. Estructura atómica de nanotubos de carbono monocapa SWCNT y nanotubos de carbono multicapa MWCNT

5.2 Microfibras de Carbono

Las fibras de carbono fueron descubiertas en 1887 por Thomas Alba Edison mediante la carbonización de algodón y bambú para utilizarlas como filamento para crear el foco. Aunque después fue sustituido el filamento de fibras de carbono por uno de tungsteno, el uso de fibras de carbono abrió el paso para que este material fuera aplicado en diversas áreas tecnológicas. Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, además de su baja densidad son el complemento ideal para

reforzar los materiales poliméricos, haciéndolos más potentes, mecánica y térmicamente [34]. Entre las aplicaciones más importantes de las fibras de carbono se pueden señalar varios sectores industriales, por ejemplo, en la industria militar, aeroespacial y la del deporte de alta competición, donde equipos y partes mecánicas deben poseer características de máxima exigencia mecánica [35].

Definiremos en esta tesis a las micro nanofibras como fibras con diámetros comprendidos entre 100 nm y 1.5 μm que contienen al menos un 92% y hasta 100% en peso de carbono (figura 6). Las fibras de carbono fueron creadas principalmente por tratamientos térmicos a temperaturas entre 1000°C y 2000°C, suelen corresponder a un grafito de alto grado de cristalinidad y proporción de desorden (policristalinas), es decir, sin orden cristalográfico.

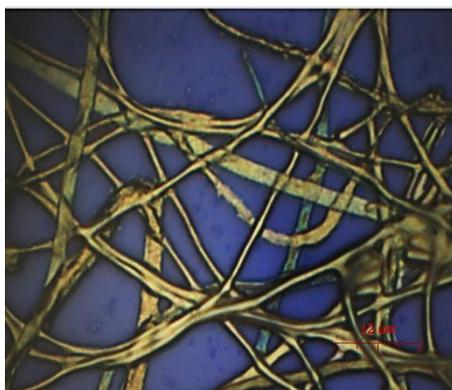


Figura 6. Micro-fibras de carbono con diámetro entre 800 nm – 1 μm

De acuerdo al tipo de precursor sabemos que todos ellos pasan por un proceso con una serie de pasos similares que son los siguientes, el precursor primeramente es estabilizado y estirado en un rango de temperaturas de 200-400°C en una atmosfera de aire utilizando procesos oxidantes, después en un proceso carbonización las fibras ya estabilizadas son sujetas a temperaturas alrededor de 800-1600°C en una atmosfera de oxígeno para eliminar todas las impurezas que no sean carbono, en ese sentido, en un proceso grafítico las fibras carbonizadas se grafítizan en un rango de temperaturas por encima de los 3000°C. El tipo de precursor es importante dado

que modifica las propiedades y comportamiento (físico, químico y mecánico) de las microfibras de carbono.

Los principales precursores utilizados son tres, los de poliacrilonitrilo (PAN), resinas y rayón. Por ejemplo, en el caso de las fibras precursoras basadas en PAN comúnmente se fabrican usando técnicas de hilado convencional tal como la hilatura en húmedo o hilado fundido esto para mejorar sus propiedades físicas finales [36]. Las fibras precursoras deben de ser resistente al fuego y estable a las altas temperaturas involucradas en la carbonización. En consecuencia, antes de la carbonización, se estabilizan en el caso del precursor de PAN en una atmósfera oxidante. Por otro lado, las fibras precursoras basadas en *resina*, la orientación preferida se realizó mediante el proceso de hilado de los cristales líquidos en la resina. El paso en el proceso de las resinas, que implica la introducción de la orientación estructuralmente preferible de las moléculas planas, tiene que combinarse con un tratamiento químico para que conserve la estructura carbonosa resultante durante todos los procesos posteriores de tratamiento térmico y las fibras precursoras basadas en rayón, son obtenidas mediante un pretratamiento químico y carbonización.

La clasificación de las microfibras de carbono debido a su disponibilidad comercial es dividida en los siguientes tres tipos GP-, HP- y las fibras de carbón activado (ACF). Las microfibras de carbono-GP que cuenta con las características de bajo módulo de tensión, baja resistencia a la tracción y costo bajo debido a su estructura amorfa e isotrópica [37].

Las microfibras de carbono GP- son usadas como aislamiento térmico, materiales de sellado, materiales eléctricamente conductores, filtros, absorbentes y catalizadores. Las microfibras de carbono-HP son caracterizadas por alto módulo de esfuerzo y contiene mayor proporción de grafito y mayor anisotropía. Las fibras de carbono HP son ampliamente utilizadas en compuestos de matriz polimérica para aviones y también en composición de una matriz de carbono para la resistencia de altas temperaturas la industria aeroespacial. Por ultimo las microfibras de carbono

activado “AFCs” contienen una gran área superficial específica y un gran volumen de poros. Debido a estas características son usados ampliamente en separación, purificación y procesos catalíticos. En la actualidad estas microfibras de carbono presentan hoy día un costo elevado de fabricación y aplicación, donde se incluyen procesos sometidos a elevados tratamientos térmicos. Es por eso que surge la necesidad de métodos alternativos, con precursores de carbono novedosos para la fabricación de microfibras de carbono buscando reducir el costo al utilizar procesos de manufactura baratos.

5.3 Nanopartículas metálicas de oro (Au) – Importancia y Aplicaciones

El primer científico en vislumbrar la importancia que representaba estudiar y entender el mundo físico a nivel atómico y molecular fue Richard Feynman, ganador del Premio Nobel de Física en 1965 y considerado por un gran número de investigadores como el padre de la nanotecnología, al mencionar el 29 de diciembre del año 1959 en el Auditorio de Caltech de la Universidad Tecnológica de California su famosa frase “En el fondo hay espacio de sobra”. Desde entonces hasta la actualidad, investigadores se han dedicado al estudio del mundo nanométrico, dando paso a la nanociencia y la nanotecnología para explicar fenómenos ocurridos en estas diminutas escalas y sus posibles aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento.

En el siglo XV, en Roma se encontró un utensilio llamado *Lycurgus calice* (copa de licurgo) en el cual se observó que reflejaba la luz verde y transmitía la luz roja, es decir, su cambio depende de la dirección de la luz (figura 7). Después de un análisis químico realizado por Lee, Seddon y Stephens en 1976, se encontró que contenía nanopartículas metálicas de oro y plata, por tanto, se considera que es el primer objeto en el que se utilizaron nanopartículas metálicas nanopartículas de oro.

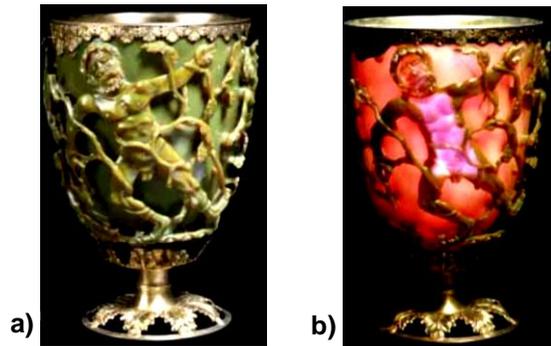


Figura 7. Copa de Licurgo. a) Cuando se la ilumina por delante, su color es verde y opaco b) cuando se lo ilumina por detrás, toma una tonalidad roja.

La producción de nanomateriales ha estado en constante evolución en los últimos años y son empleados en múltiples aplicaciones en los campos electrónicos, ópticos y biomédicos [38, 39]. Las nanopartículas metálicas son materiales nanoestructurados conformadas por un elemento metálico o aleación de dos o más metales que tienden a presentar propiedades físico/químicas diferentes al variar su forma, tamaño y/o matriz que las contenga [40, 41]. La síntesis de nanopartículas permite explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, biotecnología, así como sensado químico y biológico.

El oro, así como el titanio son materiales conocidos por sus propiedades de biocompatibilidad y baja toxicidad. Las nanopartículas de oro se destacan principalmente por sus aplicaciones en biomedicina para el tratamiento de diversas enfermedades, por ejemplo, materiales nanoestructurados de oro han sido ampliamente utilizados en aplicaciones de diagnóstico y terapia del cáncer [42], imágenes biológicas [43], en sistemas de administración de fármacos y genes [44], etc. Por otro lado, las nanopartículas de oro también han usadas en aplicaciones catalíticas [45], en sensores electroquímicos [46] y celdas de combustibles [47],

celdas solares [48], Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) [49], entre otras (figura 8).

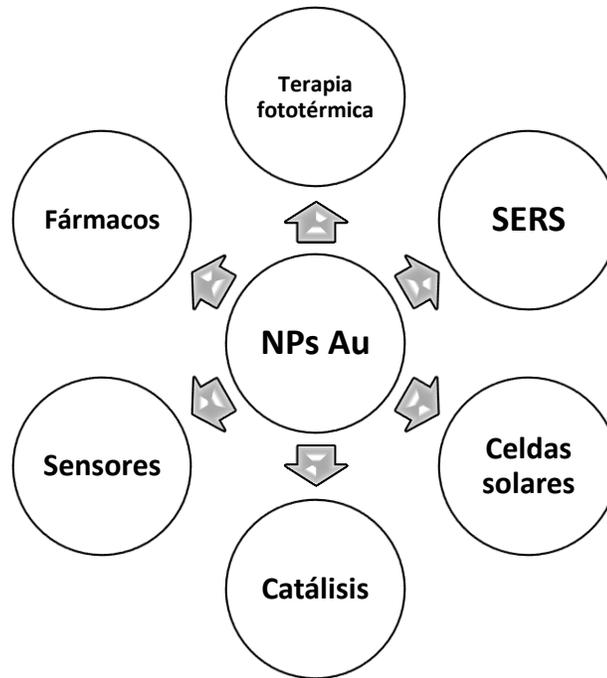


Figura 8. Algunos campos de aplicación de las nanopartículas de oro

5.4 Materiales funcionalizados o nanocompositos

Los nanomateriales compuestos, son materiales multifásicos que están constituidos por la unión de dos o más materiales, donde una de las fases corresponde a partículas de tamaño nanométrico (10^{-9}). Por lo general consta de una matriz (metales en bulk, medios porosos, polímeros, cerámicas, microestructuras) que se funcionaliza con una nanoestructura dispersada en la superficie o en el interior de la matriz (figura 9). La fabricación/síntesis de estos materiales se realiza con el propósito de reforzar las propiedades físico-químicas individuales de los materiales en una única estructura llamada nanocomposito, por ejemplo, se puede lograr disminuir el peso y mejorar la dureza y la resistencia mecánica y térmica, la

resistencia a la corrosión, elongación y flexibilidad, etc. Asimismo suelen ser usados en importantes aplicaciones industriales para el desarrollo de microchips, prótesis, en la preparación de fármacos, mejorar la calidad de los automóviles, aviones, en la industria petroquímica, etc. [50, 51]

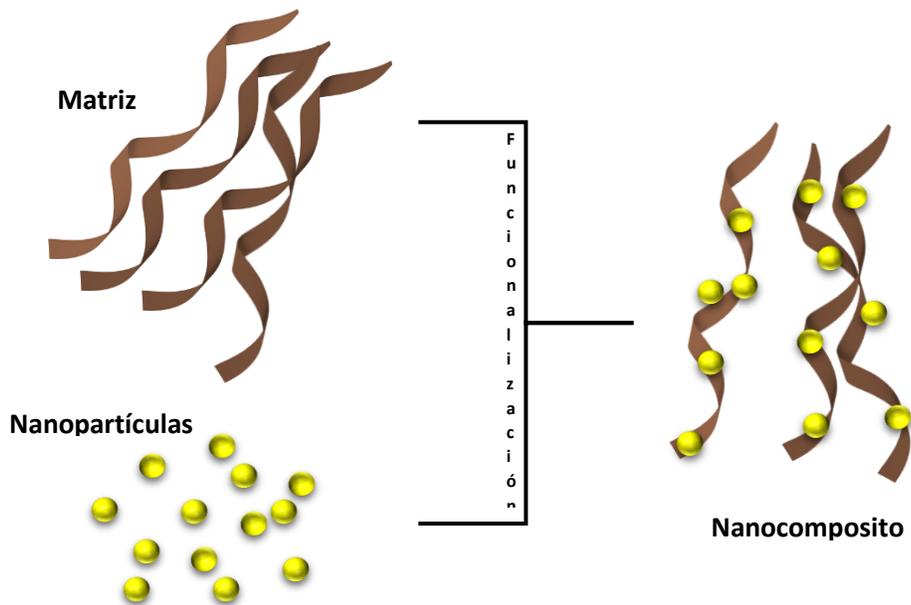


Figura 9. Representación esquemática de un material funcionalizado (nanocomposito).

Dependiendo de las dimensiones del nanomaterial empleado, se puede hablar de sistemas de nanocompuestos unidimensionales (grafeno), bidimensionales (nanotubos de carbono) y tridimensionales (nanopartículas metálicas, de sílice, etc.). Además, los nanomateriales compuestos se suelen clasificar dependiendo del tipo de matriz de la siguiente manera: nanocompositos de matriz cerámica, nanocompositos de matriz metálica y nanocompositos de matriz polimérica.

Los nanocompositos de matriz cerámica la mayor parte del volumen está ocupado por cerámica (grupo de los óxidos, nitruros, boruros y siliciuros, etc.) y un metal como el segundo componente buscando mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, así como tribológicas, resistencia a la corrosión y otras propiedades protectoras.

Los nanocompositos de matriz metálica se aplican primordialmente en la industria aeroespacial, aeronáutica o automovilística, utilizando metales de baja densidad como aluminio, magnesio y titanio, utilizando fibras SiC, grafito, alúmina, etc.

Por último, los nanocompositos de matriz polimérica buscan mejorar las características mecánicas y térmicas del polímero empleado en el proceso, consiste en el rellenar el interior del polímero que se usa como matriz con nanopartículas metálicas o de silicato, láminas de grafeno, microfibras y nanotubos de carbono.

Por otro lado, recientemente se han estado sintetizando nanomateriales funcionalizados con nanopartículas metálicas y semiconductoras. Por ejemplo, encontramos reportes de nanocompositos de grafeno con nanopartículas metálicas y semiconductoras de SnO₂-grafeno [52, 53], polímeros reforzados con nanopartículas metálicas [54], semiconductores (TiO₂, SiO₂) funcionalizados con nanopartículas de oro y plata [55, 56], los cuales presentan propiedades de fluorescencia, foto- electro- catalíticas, celdas solares, baterías, sers, etc.

6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son técnicas que se crearon con el fin de caracterizar materiales mediante el uso de distintos equipos especializados que nos ayudan a identificar y comprender los resultados obtenidos en los procesos de síntesis. Estos equipos hacen uso de los principios fundamentales de la física y la química para estudiar el material bajo supervisión, por ejemplo, en el caso de la espectroscopia UV-VIS y la Raman utilizan las interacciones de los fotones con la materia, en el caso de un microscopio de transmisión de electrones, se emplea el principio de dualidad onda-partícula utilizando es un haz de electrones para generar una imagen bidimensional de la muestra, etc. A continuación, se describen algunas de estas técnicas.

6.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Actualmente la microscopía electrónica de transmisión es una de las herramientas más utilizada en química, física y biología (figura 10). Los microscopios de luz han sido muy utilizados en el pasado por su relativa facilidad de uso, pero la máxima resolución R entre dos puntos en una imagen está limitada por la longitud de onda de los fotones que son utilizados para iluminar la muestra ($R \sim 0.2 \mu\text{m}$ para un microscopio óptico moderno en el rango de longitudes de onda de la luz visible de 400-700 nm). Los electrones en cambio, tienen longitudes de onda que dependen de la energía, pudiendo ser mucho más pequeñas que la de la luz (0.00251 Å a 200 eV).



Figura 10. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F.

La instrumentación y el funcionamiento de un microscopio de transmisión electrónica la describimos brevemente de la siguiente manera: los electrones se originan en un cañón compuesto por un filamento de tungsteno y son acelerados a

100 KeV o más. Posteriormente el haz electrónico converge sobre el objeto de estudio con la ayuda de un sistema de lentes condensadores. Los electrones transmitidos a través del espécimen son enfocados en una primera imagen y magnificados, primero, por las lentes objetivo. La segunda lente o lente proyectora permite magnificar ulteriormente la imagen del objeto creada por el objetivo y proyectarla sobre una pantalla fluorescente donde se hace visible al ojo humano. Las lentes utilizadas en este microscopio son electromagnéticas y un sistema de vacío que permite sin interrupciones flujo de electrones.

La interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra provoca que éstos sufran una variedad de procesos dispersivos que modifican su energía y orientación angular. Estos tipos de señales determinan la clase de información obtenida. En el caso de las imágenes TEM son los electrones transmitidos a través de la muestra los que permiten la proyección bidimensional del material. El TEM puede obtener imágenes con una resolución de hasta 0.2 nm lo que permite obtener imágenes que muestran como están arreglados los átomos en un material. Aunque la preparación de la muestra suele ser la parte más complicada del análisis no lo es tanto para los nanomateriales.

6.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que nos permite determinar la morfología de las nanoestructuras y obtener información detallada sobre la composición química cercana a la superficie y su distribución. Un microscopio electrónico de barrido típico está constituido por las siguientes partes. Un cañón electrónico consistente de un filamento de tungsteno que tiene por función generar y acelerar electrones. En el cañón los electrones son enfocados en un haz y acelerados con voltajes que varían usualmente entre 1 y 30 KeV. Dos o más lentes condensadores son usados para reducir la sección cruzada de la imagen generada en la fuente de emisión. La última de las lentes o apertura objetiva tiene por función

graduar el diámetro de la sección iluminada de la muestra y por lo tanto tener una mayor nitidez. Los dispositivos de barrido se sitúan por encima de la apertura objetiva y permiten que el haz enfocado barra una sección cruzada de la superficie de la muestra. Posteriormente se localiza un detector de las señales emitidas por cada zona del material y la imagen es producida coleccionando los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos. Para el SEM las señales de interés pueden categorizarse en tres grupos: electrones secundarios, electrones retro-dispersados y rayos X.

Los electrones secundarios son el resultado de colisiones inelásticas y son convencionalmente definidos como aquellos que poseen energías de menos de 50 eV. Estos electrones han ganado una pequeña cantidad de energía cinética y han escapado de una región con una profundidad de pocos nanómetros de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios son atraídos por un colector que tiene una pequeña carga positiva y su uso principal es para el contraste topográfico. La señal de electrones secundarios tiene un poder de resolución por debajo del orden de 10 nm.

Los electrones retro-dispersados resultan de colisiones elásticas y esencialmente poseen la misma energía que el haz incidente de electrones. Proviene de una profundidad mayor que aquella que origina a los electrones secundarios y se producen en menores cantidades que éstos. La probabilidad de obtener una señal retro dispersa aumenta con el incremento de elementos con mayor número atómico en la muestra. Los electrones retro-dispersados proveen información topográfica y de composición, aunque para la formación de imágenes de superficie tienen menor poder de resolución (25-100 nm). En cuanto a composición son útiles para contrastar regiones del espécimen que difieren ampliamente en número atómico.

La última de las señales producida por el material son los rayos X y ésta da origen a la técnica conocida como espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) la cual será tratada en el apartado siguiente.

6.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva o microanálisis permite determinar cuáles elementos están presentes en el área seleccionada de la muestra, utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de dichos elementos. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales con la energía apropiada son capaces de generar la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo investigación.

Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacantes. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio. Así, la energía inicial de cada fotón de rayos X se podrá determinar midiendo la cantidad de corriente producida. Con esta información, se podrá construir un histograma que cuenta el número de fotones de rayos existentes en cada valor particular de energía.

6.4 Espectroscopía Raman

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de luz por la cual parte de la frecuencia de los fotones incidentes se utiliza para excitar modos de vibración de una molécula o sólido. En la interacción de los fotones con la materia, puede ocurrir que los fotones sean absorbidos, dispersados o pasar a través de ella. En el caso de los fotones absorbidos, la energía del fotón coincide con la energía que necesitan las moléculas para pasar de su estado base a su estado de excitación. Pero en el caso de los fotones dispersados no se necesita tener la misma energía que la

diferencia de energía entre los dos estados energéticos de las moléculas, en este caso hablamos de “estados virtuales” de las moléculas.

La espectroscopia Raman utiliza una fuente de radiación de una sola frecuencia para iluminar la muestra, y es la radiación dispersada de la molécula la que se detecta y es medida. La mayoría de los fotones dispersados emergen en la misma frecuencia que los incidentes, ω_0 , esto es la dispersión de Rayleigh (dispersión elástica). Por el contrario, la dispersión inelástica o Raman es un evento mucho menos probable y tiene lugar a nuevas frecuencias modificadas, $\omega_0 \pm \omega_k$, donde ω_k es la frecuencia de los modos activos vibracionales Raman. La radiación dispersada con una frecuencia mucho menor que a la de la luz incidente, $\omega_0 - \omega_k$, o dispersión de Stokes, es más intensa que la de mayor frecuencia, $\omega_0 + \omega_k$, o dispersión anti-Stokes (ver figura 11).

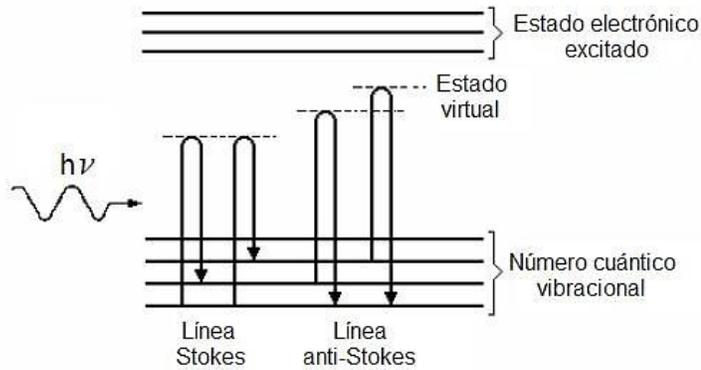


Figura 11. Diagrama de la dispersión Raman. Mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes

Todos los equipos de espectroscopia Raman se pueden desglosar de manera genérica en cuatro partes principales: una fuente de luz, un sistema óptico de colección de luz, un sistema de dispersión y un detector. La fuente de luz debe emitir una luz monocromática y de intensidad suficiente. Estos limitan prácticamente a utilizar un láser, dado que cumple con los requisitos al tratarse de un tipo de luz monocromática, coherente, colimada y con espectro estabilizado. Además de que es fácil dirigir la luz del láser mediante espejos y es posible controlar la potencia de la radiación de manera muy precisa.

6.5 Espectroscopía UV-Vis (Absorción Óptica)

Entre las propiedades de las nanopartículas metálicas se destaca la aparición de plasmones de resonancia superficial SPR, cuya naturaleza está relacionada con la oscilación colectiva de los electrones al interactuar con el campo eléctrico de la luz.

Estos plasmones absorben un valor de energía característico para cada clase de metal, y cuando el material se encuentra en forma de nanopartícula, este valor de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda, es decir, sus resultados de comportamiento son completamente diferentes que del metal a mayor escala. Dichas propiedades se manifiestan como bandas de absorción en el espectro UV/Vis. Este comportamiento permite analizar previamente la muestra bajo investigación detectando por medio del espectro óptico si el material presenta corrimientos en el pico de absorción, en caso de que sea detectable. La espectroscopia UV/Vis se caracteriza por ser una técnica no destructiva, económica y altamente descriptiva de las propiedades dimensionales de las nanopartículas. La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis involucra la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visibles (VIS), ultravioleta (UV) e infrarrojo (IR) cercano. Además, con esta técnica podemos medir la estabilidad de nuestra muestra con el paso del tiempo. Si ésta no presenta cambios significativos en el corrimiento de picos de absorción, entonces, definimos a la muestra como estable.

7. EXPERIMENTACIÓN – Materiales Y Métodos

El método de síntesis utilizado en esta tesis es una variación del método reportado por R. Britto Hurtado y colaboradores [57, 58], donde obtuvieron de forma instantánea nanopartículas de oro con diferentes formas geométricas a temperatura ambiente y con gran estabilidad al paso del tiempo y óxido de grafeno reducido funcionalizado con nanopartículas de oro. El proceso experimental utilizado para la

obtención de las nanopartículas y las microfibras, se describe a continuación.

Los materiales primordiales utilizados fueron:

- Gold (III) chloride trihydrate (HAuCl₄ · 3H₂O 99.9% MW 393.83)
- Sacarosa (MW 342.30)
- Ácido ascórbico (MW 176.12)
- Agua desionizada
- Agitador magnético

Para las AuNPs se preparó una solución de Gold (III) chloride trihydrate (HAuCl₄ · 3H₂O 99.9% MW 393.83) 0.05 M en agua desionizada como precursora de los iones metálicos para la formación de las nanopartículas. Se preparó una solución 0.05 M de ácido ascórbico (MW 176.12) mezclada con una solución de sacarosa 0.125 gr diluidos en 20 ml de H₂O (MW 342.30), la cual fue la responsable de la reducción de Au⁺³ → Au⁰ y estabilización de las nanopartículas de oro.

Se elaboraron 3 muestras M1, M2 y M3. Variando las concentraciones de HAuCl₄ y de la solución de ácido ascórbico y sacarosa. Posteriormente, aumentamos la concentración de la solución de sacarosa como precursor de carbón en cada muestra. Consideramos que luego de una reacción de deshidratación de la sacarosa, las microfibras son formadas al cabo de 48 horas en la muestra, coexistiendo al mismo tiempo con la solución de las nanopartículas.

Para las mediciones se utilizaron los equipos:

- Para absorción óptica se utilizó: Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NIR spectrometer, which has a resolution of 0.05–5.00nm (UV and Vis), 0.2–20nm (NIR).
- Los espectros Raman fueron obtenidos con: Micro Raman X'plora BX41TF OLYMPUS HORIBA Jobin IVON, argon laser 3B from 20–25 mW at 532 nm.
- Las imágenes de las nanoestructuras fueron tomadas con: Transmission Electron Microscope JEOL JEM2010F. (figura xxTEM)

8. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Nanopartículas metálicas

En la figura 12 se muestran las imágenes del microscopio electrónico de transmisión de nanopartículas de oro con diferentes morfologías y tamaños de 50-90 nm. Las nanopartículas presentan formas geométricas triangulares, pentagonales bipiramidales, esféricas, además, se observan nanoplatos y nanobarras (A y B).

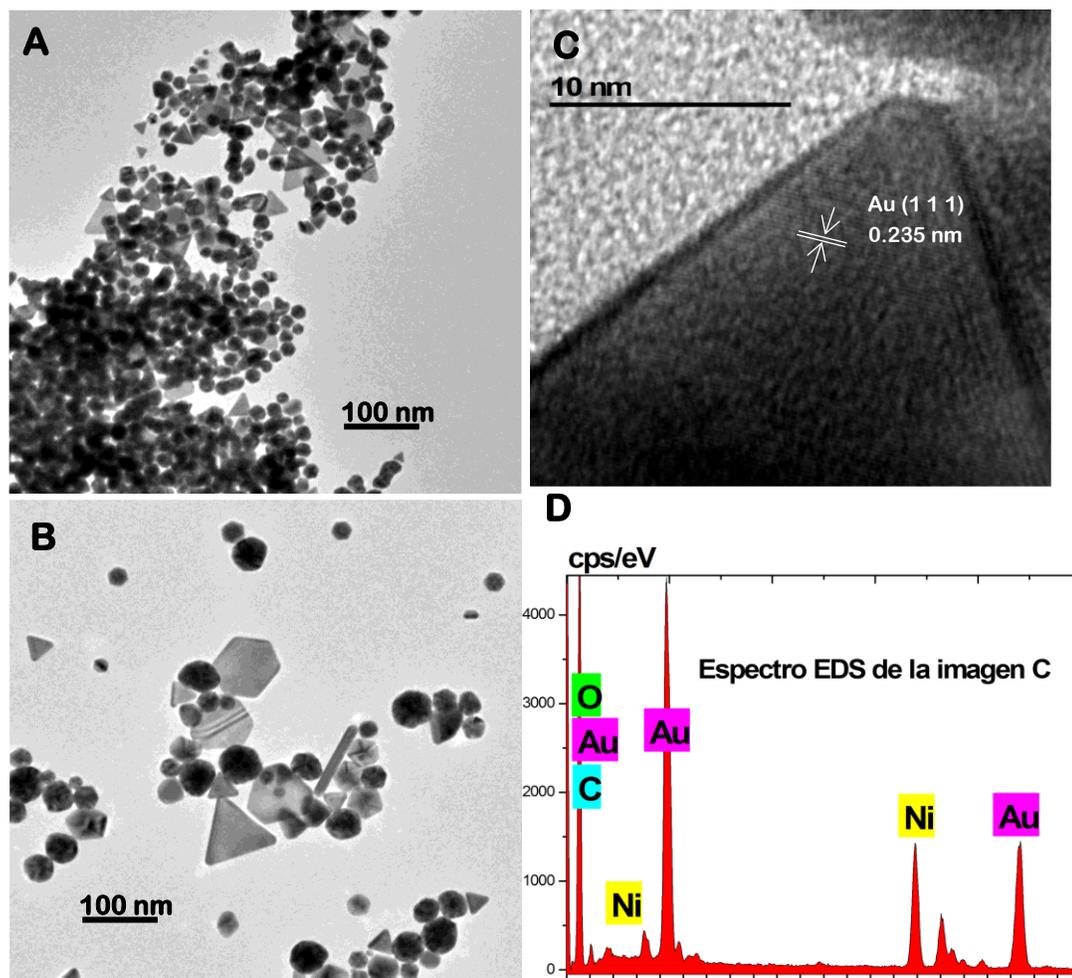


Figura 12. Imágenes TEM de nanopartículas de oro (A y B). Imagen de alta resolución HR-TEM de un nanoprisma de oro (C) y espectro EDS de la nanopartícula de oro (D). **La presencia de Ni es debido a la rejilla

También se puede observar una imagen de alta resolución HR-TEM (C) donde se logra identificar la distancia interplanar 0.235 nm que corresponde al plano cristalino

(1 1 1) del oro y un análisis de composición química realizado con espectroscopía EDS (D).

En la figura 13, se observa el espectro de absorción UV-VIS de la solución de ácido ascórbico y sacarosa con una banda de absorción centrada en 241 nm y el espectro de las nanopartículas de oro sintetizadas con una banda centrada en 524 nm debido a la superposición de los plasmones de resonancia superficial SPR de las distintas partículas contenidas en el medio coloidal. Otros autores reportan para nanopartículas de oro, bandas de absorción centradas en 527 nm y 540 nm con tamaños aproximados de 10 nm y 40 nm respectivamente [59, 60], adicionalmente, la teoría de Mie predice la banda del plasmón superficial alrededor de 525 nm para un tamaño de partícula de 10 nm [61]. Por tanto, nuestros resultados están acorde a los reportes de literatura, con un ligero corrimiento en el pico de absorción, el cual podría deberse a los tamaños y formas de las nanoestructuras.

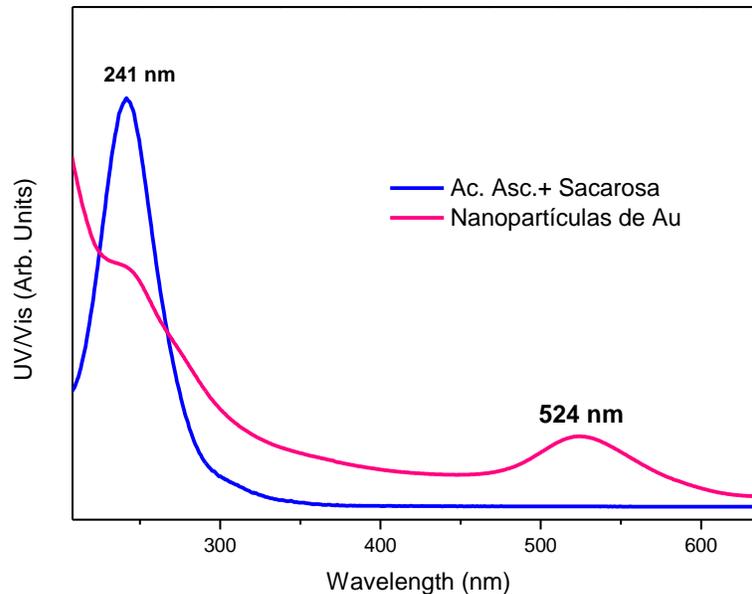


Figura 13. Espectro óptico de absorción de nanopartículas coloidales de oro y de la solución de sacarosa y ácido ascórbico

Al variar las concentraciones del precursor metálico, se obtuvieron diferentes coloraciones en las muestras M1: violeta, M2: rosa y M3: rojo (figura 14), y corrimientos significados en las bandas de los plasmones (figura 15). Este fenómeno óptico podría deberse a los diferentes tamaños que presentan las nanopartículas en cada una de las muestras, ya que no se modificó el método de síntesis, pero si modificó la concentración del precursor metálico, por tal motivo, se tendría una mayor cantidad de iones en el mismo volumen que al ser reducidos, tenderían a aglomerarse formando nanopartículas más grandes. Tendríamos por tanto una variación en los tamos de las nanoestructuras “tunable optical absorption”.

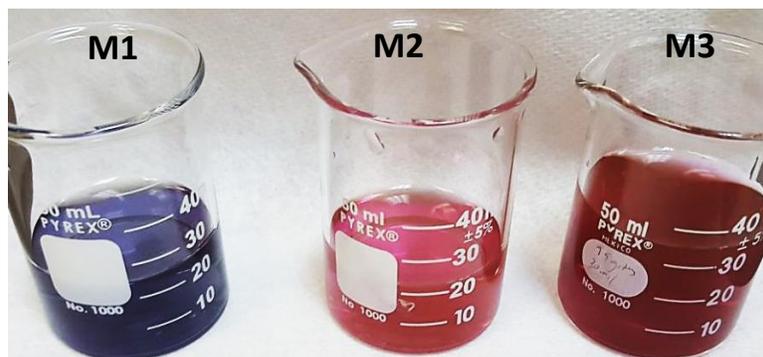


Figura 14. Nanopartículas de oro con tonos de colores diferentes dan indicios de formas y tamaños diferentes del material

Artículos recientes muestran corrimientos en los picos de absorción para nanopartículas de oro y plata en relación a sus tamaños, encontrando corrimientos de los plasmones hacia la derecha (mayor longitud de onda) para nanopartículas más grandes [62, 63]. Debido a las limitaciones de las mediciones TEM no fue posible observar todas las muestras. Es importante resaltar que controlar el tamaño no hace parte de este trabajo de tesis, pero fue fundamental para observar la efectividad del método de síntesis y perfeccionar la técnica experimental para la fabricación de estas nanoestructuras.

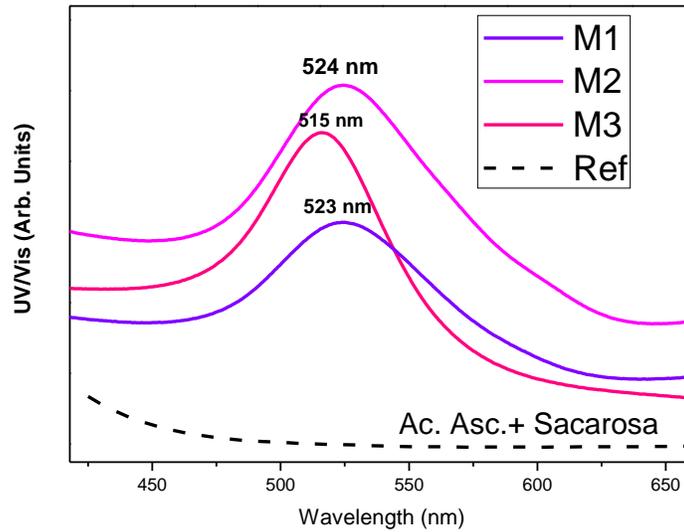


Figura 15. Espectro óptico de absorción de nanopartículas coloidales de oro

8.2 Microfibras funcionalizadas

En la figura 16 se pueden observar las μ FbC. En las primeras dos imágenes A y B, se muestra una fracción de las microfibras fabricadas depositadas sobre una placa de silicio vistas desde el microscopio óptico. Estas microfibras, presentan un diámetro promedio comprendido entre 800 nm y 1.5 μ m, son bastantes estables en el medio coloidal por largos periodos de tiempo. Se observan nanopartículas de oro adheridas a la superficie con un tamaño comprendido entre 15-30 nm (C y D).

En la figura 17 se observa el espectro UV/Vis de las μ FbC/AuNPs. Dos bandas de absorción propias del compuesto fueron obtenidas. Una banda en 287 nm asignada comúnmente a materiales de carbono. Por ejemplo, otros autores reportaron una banda en 299 nm para el AF-MWCNT/EPAA compuesto [64], también Feng Pan *et al*/observaron para nanoesferas de carbono una banda de absorbancia típica de un sistema aromático π aproximadamente 290 nm [65]. Por otro lado, también se observó una banda en 527 nm, propia del plasmon de resonancia superficial (SPR) de nanopartículas metálicas de oro [66, 67].

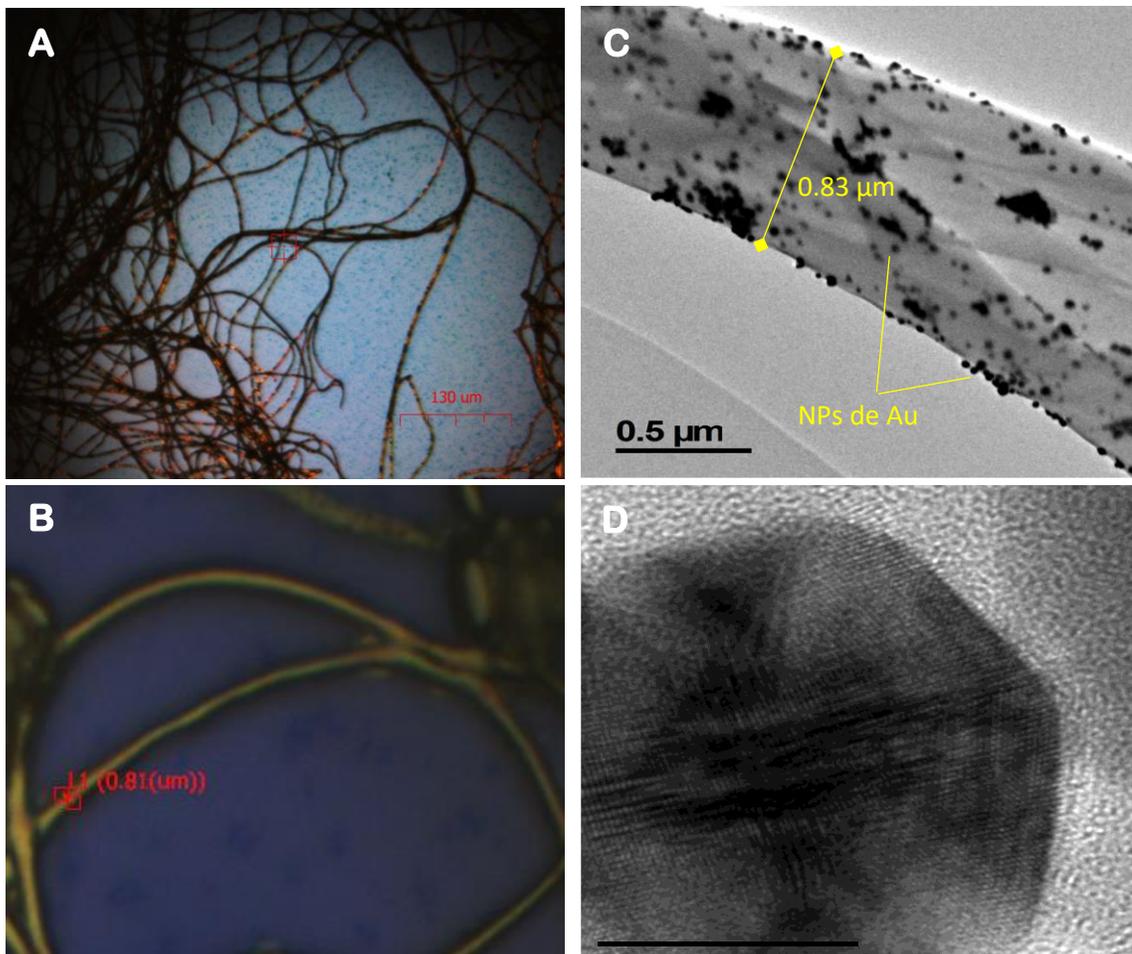


Figura 16. Microfibras de carbono con nanopartículas de Au vistas desde el microscopio óptico x10 y x100 (A y B). Microfibra de Carbono mostrando la funcionalización con las nanopartículas de oro vistas con TEM (C). Imagen HR-TEM de una nanopartícula de oro en la μ FbC (D).

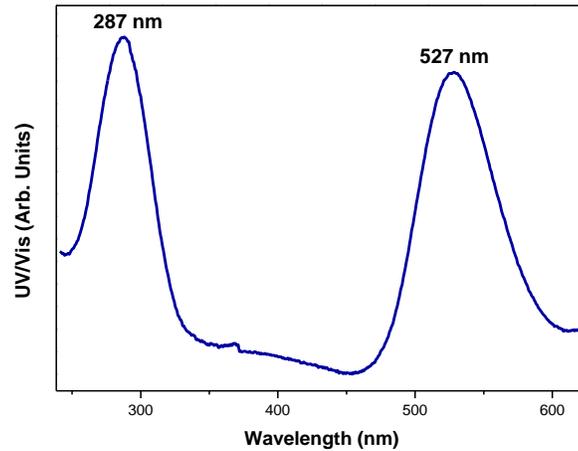


Figura 17. Espectro de absorción de las microfibras de carbono y nanopartículas de oro

El espectro Raman de las microfibras sintetizadas es similar al obtenido para fibras de carbono de alta resistencia a base de brea y PAN [68] (figura 18). Se observaron las bandas D y G ubicadas en 1345 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} . La banda D "Disorder induced" surge debido a la presencia de defectos, vacantes, etc., indicando la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafito, mientras que la denominada banda G correspondiente a la vibración fundamental (proceso de dispersión de primer orden) de elongación tangencial.

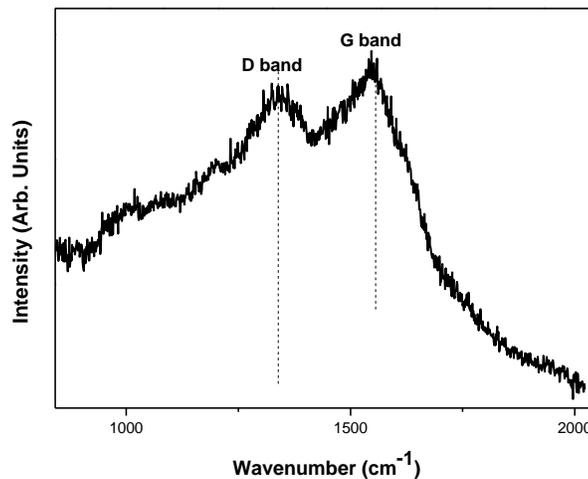


Figura 18. Espectro Raman de $\mu\text{FbC}/\text{AuNPs}$ con una longitud de excitación de 532 nm

Se encuentran en la literatura algunos reportes de síntesis de composites o funcionalización de micro y nano-fibras de carbono con nanopartículas metálicas, similares a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis. Jiajia Liu et al [69] probaron que nanopartículas de Ru con microfibras de carbono poseen un rendimiento catalítico para la hidrogenación de D-glucosa, del mismo modo se reportan nanopartículas de cobre y plata dispersadas en una red a escala múltiple de microfibras de carbono y nanofibras a base de precursores fenólicos en aplicaciones antibacteriales contra *E. coli* y *S. aureus* [70], asimismo La Torre A et al [71] reportaron que nanopartículas de oro en nanofibras huecas de carbono actúan como catalizadores eficaces que promueven la transformación de dimethylphenylsilane en bis(dimethylphenyl) disiloxane.

Generalmente estas microfibras son obtenidas con tratamientos de temperaturas elevadas y utilizando métodos que generalmente involucran costos relativamente altos, por ejemplo, el método FCCVD (Floating catalyst chemical vapour deposition) y CVD (Chemical vapor deposition) [72]. Por tanto, nuestro método de fabricación es altamente eficiente y competitivo para la fabricación de este nanomaterial compuesto. Donde usamos un precursor de carbón económico y un nuevo método de síntesis novedoso y relativamente sencillo, omitiendo los tratamientos elevados de temperatura y los altos costos que se necesitan para producir u obtener microfibras de carbono.

9. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar instantáneamente nanopartículas de oro utilizando el método reportado por Britto Hurtado R, con un tamaño entre 50-90 nm, las cuales presentaron diferentes formas geométricas (esféricas, triangulares, planares, bipiramidales, etc.), con bandas de absorción centradas en 515 nm y 524 nm. Corroborando que la sacarosa y el ácido ascórbico funcionan de forma conjunta para reducir y estabilizar los iones metálicos de Au⁺.

Se logró obtener microfibras de carbono funcionalizadas con nanopartículas de oro al aumentar la concentración de sacarosa como precursor de carbón. Considerando que, al ser mezclado con la solución ácida, la molécula de sacarosa sufre un proceso químico de deshidratación formando cadenas de enlaces de carbono. Espectroscopía Raman y UV-VIS comprobó nuestras suposiciones, donde se observaron las bandas D y G características de materiales de carbono centradas en 1345 cm⁻¹ y 1570 cm⁻¹ respectivamente y una banda de absorción centrada en 287 nm, asignada según los reportes de literatura a alótopos de carbono. Las fibras obtenidas presentaron un diámetro comprendido entre 0.8 μm y 1.5 μm, con nanopartículas adheridas a su superficie, lo que la hace más interesante y potencialmente mejorada para aplicaciones futuras.

Se presentó un método simple y de bajo costo para la fabricación de un nanocomposito sin utilizar altos tratamientos térmicos, ni periodos prolongados de tiempo para obtener el nanomaterial. Además de eficiente, muestra una gran estabilidad por largos periodos de tiempo y con prometedoras aplicaciones industriales.

10. TRABAJO FUTURO

Cómo trabajo futuro de esta tesis de investigación se podría proponer:

- I. Publicar un artículo de investigación con los resultados obtenidos.
- II. Variar las concentraciones del precursor metálico y de la solución de sacarosa y ácido ascórbico para perfeccionar la técnica de fabricación en el control del tamaño y formas de las nanoestructuras. Así como también variar las concentraciones del precursor de carbón para lograr un control en el diámetro de las micro-nanofibras sintetizadas.
- III. Medir propiedades de resistencia mecánica y térmica del nanocomposito obtenido. También verificar si presenta propiedades de conductividad eléctrica, bactericida, SERS, etc.
- IV. Buscar aplicaciones del material para su incorporación en la industria.

Referencias

1. Yan Geng, Shu Jun Wang, Jang-Kyo Kim. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2009) 592–598.
2. X.J. Hu, Y.B. Dai, R.B. Li, H.S. Shen, X.C. He. A molecular dynamics study of interstitial boron in diamond. *Physica B: Condensed Matter* 327 (2003) 39–42.
3. Kristy Jost, Carlos R. Perez, John K. McDonough, Volker Presser, Min Heon, Genevieve Dion and Yury Gogotsi. Carbon coated textiles for flexible energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 5060-5067.
4. W.B.Downs, R.T.K.Baker. Novel carbon fiber-carbon filament structures. *Carbon*, 1991, 29, 1173-1179.
5. M. Yin, J. A. Koutsky, T. L. Barr, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, and L. Klebanov. Characterization of Carbon Microfibers as a Reinforcement for Epoxy Resins. *Chem. Mater.* 1993, 5, 1024-1031.
6. Yutaka Iwahori, Shin Ishiwata, Tomoji Sumizawa, Takashi Ishikawa. Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin. *Composites: Part A* 36 (2005) 1430–1439.
7. Liberata Guadagno, Luigi Vertuccio, Andrea Sorrentino, Marialuigia Raimondo, Carlo Naddeo, Vittoria Vittoria, Generoso Iannuzzo, Erika Calvi, Salvatore Russo. Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 47 (2009) 2419 – 2430.
8. L. Guadagno, U. Vietri, M. Raimondo, L. Vertuccio, G. Barra, B. De Vivo, P. Lamberti, G. Spinelli, V. Tucci, F. De Nicola, R. Volponi, S. Russo. Correlation between electrical conductivity and manufacturing processes of nanofilled carbon fiber reinforced composites. *Composites Part B* 80 (2015) 7-14.
9. E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Potschke. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon* 42 (2004) 1153–1158
10. Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2223–2253.
11. Mohammed H. Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. *Composites: Part A* 42 (2011) 2126–2142.

12. Jing Wu, Nü Wang, Yong Zhao and Lei Jiang. Electrospinning of multilevel structured functional micro-/nanofibers and their applications. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 7290-7305.
13. João P. Canejo, João P. Borges, M. Helena Godinho, Pedro Brogueira, Paulo I. C. Teixeira, Eugene M. Terentjev. Helical Twisting of Electrospun Liquid Crystalline Cellulose Micro- and Nanofibers. *Advanced Materials*, 2008, 20, 4821–4825.
14. Jarapala Ravi Naik, Mekala Bikshapathi, Rohitashaw Kumar Singh, Ashutosh Sharma, Nishith Verma, Harish Chandra Joshi, and Anurag Srivastava. Preparation, Surface Functionalization, and Characterization of Carbon Micro Fibers for Adsorption Applications. *Environmental Engineering Science*. October 2011, 28(10): 725-733.
15. Rajesh Patidar, Babulal Rebarry, Gopala Ram Bhadu. Fluorescence characteristics of carbon nanoemitters derived from sucrose by green hydrothermal and microwave methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 169 (2016) 25–29.
16. Ji Bong Joo, Pil Kim, Wooyoung Kim, Jongsik Kim, Nam Dong Kim, Jongheop Yi. Simple preparation of hollow carbon sphere via templating method. *Current Applied Physics* 8 (2008) 814–817.
17. Zhengzong Sun, Zheng Yan, Jun Yao, Elvira Beitler, Yu Zhu & James M. Tour. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 2010, 468, 549–552
18. Libin Tang, Xueming Li, Rongbin Ji, Kar Seng Teng, Guoan Tai, Jing Ye, Changsong Wei and Shu Ping Lau. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 5676–5683.
19. Natasha J. Hargreaves and Sharon J. Cooper. Nanographite Synthesized from Acidified Sucrose Microemulsions under Ambient Conditions. *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16 (6), pp 3133–3142.
20. Sunny E. Iyuke, Abdulhamid B.M. Danna. Morphological study of carbon nanotubes synthesised by FCCVD. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 1–3, 2005, 338-342.
21. Ajit K. Sharma, Prateek Khare, Jayant K. Singh a, Nishith Verma. Preparation of novel carbon microfiber/carbon nanofiber-dispersed polyvinyl alcohol-based nanocomposite material for lithium-ion electrolyte battery separator. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 1702–1709.

22. Hari Katepalli, Mekala Bikshapathi, Chandra S. Sharma, Nishith Verma, Ashutosh Sharma. Synthesis of hierarchical fabrics by electrospinning of PAN nanofibers on activated carbon microfibers for environmental remediation applications. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1194–1200.
23. Fabing Su, Jianhuang Zeng, Peng Bai, Lu Lv, Pei-Zhi Guo, Hong Sun, Hong Liang Li, Jianqiang Yu, Jim Yang Lee, and Xiu Song Zhao. Template Synthesis of Mesoporous Carbon Microfibers as a Catalyst Support for Methanol Electrooxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46 (26), pp 9097–9102.
24. M. Tonezzer, R.G. Lacerda. Zinc oxide nanowires on carbon microfiber as flexible gas sensor. *Physica E* 44 (2012) 1098–1102.
25. M. Tonezzer, R.G. Lacerda. Integrated zinc oxide nanowires/carbon microfiber gas sensors. *Sensors and Actuators B* 150 (2010) 517–522.
26. Lihong Bao, Jianfeng Zang, and Xiaodong Li. Flexible Zn₂SnO₄/MnO₂ Core/Shell Nanocable–Carbon Microfiber Hybrid Composites for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Nano Lett.*, 2011, 11 (3), pp 1215–1220.
27. Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F & Smalley R E. C : buckminsterfullerene. *Nature*, 318. 162-3, 1985.
28. Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58, 1991.
29. Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., eds. (1990). "Graphite". *Handbook of Mineralogy. (Elements, Sulfides, Sulfosalts)*. Chantilly, VA, US: Mineralogical Society of America. ISBN 0962209708.
30. Smithson Tennant. "On the nature of the diamond," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 87, 123-127, 1797.
31. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, 306, 5696, pp. 666-669.
32. Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen & Rodney S. Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442, 282–286.
33. R Saito, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus (1998). *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 272 pp. ISBN: 978-1-86094-093-4.

34. Yeru Liang, Dingcai Wu & Ruowen Fu. Carbon Microfibers with Hierarchical Porous Structure from Electrospun Fiber-Like Natural Biopolymer. *Scientific Reports*, 3, 1119, 2013.
35. E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*, 42, 5–6, 2004, 1153-1158.
36. Hari Katepalli, Mekala Bikshapathi, Chandra S. Sharma Nishith Verma, Ashutosh Sharma. Synthesis of hierarchical fabrics by electrospinning of PAN nanofibers on activated carbon microfibers for environmental remediation applications. *Chemical Engineering Journal*, 171, 2011, 1194-1200.
37. Park, Soo-Jin. *Carbon Fibers*. Springer Series in Materials Science, 210, 2015. ISBN: 978-94-017-9478-7.
38. Adam Schröfel, Gabriela Kratošová, Ivo Šafařík, Mirka Šafaříková, Ivan Raška, Leslie M. Shor. Applications of biosynthesized metallic nanoparticles – A review. *Acta Biomaterialia*, 10, 2014, 4023–4042.
39. Oxana V. Kharissova, H.V. Rasika Dias, Boris I. Kharisov, Betsabee Olvera Pérez, Victor M. Jiménez Pérez. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 31, 2013, 240–248.
40. Catherine J. Murphy, Tapan K. Sau, Anand M. Gole, Christopher J. Orendorff, Jinxin Gao, Linfeng Gou, Simona E. Hunyadi, and Tan Li. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (29), 13857–13870.
41. M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 389501.
42. Ivan H. El-Sayed, Xiaohua Huang, and Mostafa A. El-Sayed. Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Lett.*, 2005, 5 (5), 829–834.
43. Prashant K. Jain, Kyeong Seok Lee, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (14), pp 7238–7248.

44. Dakrong Pissuwan, Takuro Niidome, Michael B. Cortie. The forthcoming applications of gold nanoparticles in drug and gene delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 149, 1, 2011, 65-71.
45. Masatake Haruta. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*, 2004, 37, 1–2, 27–36.
46. Krishnendu Saha, Sarit S. Agasti, Chaekyu Kim, Xiaoning Li, and Vincent M. Rotello. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chem. Rev.*, 2012, 112 (5), 2739–2779.
47. Ryan Muszynski, Brian Seger, and Prashant V. Kamat. Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (14), pp 5263–5266.
48. Wei Hao Lai, Yen HsunSu, Lay Gaik Teoh, Min Hsiung Hon. Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 195, 2–3, 2008, 307-313.
49. Jie Huang , Liming Zhang , Biao Chen , Nan Ji , Fenghua Chen , Yi Zhang and Zhijun Zhang. Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale*, 2010, 2, 2733-2738.
50. Farzana Hussain, Mehdi Hojjati, Masami Okamoto, Russell E. Gorga. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, 2006, 40, 17, 1511-1575.
51. Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna. *Composites Science and Technology*. 63, 15, 2003, 2223-2253.
52. Bei Wang, Dawei Su, Jinsoo Park, Hyojun Ahn, and Guoxiu Wang. Graphene-supported SnO₂ nanoparticles prepared by a solvothermal approach for an enhanced electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Nanoscale Res Lett*. 2012; 7(1): 215.
53. Chao Xu, Xin Wang and Junwu Zhu. Graphene–Metal Particle Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (50), pp 19841–19845.
54. Bryan C. Sih, Michael O. Wolf. Metal nanoparticle—conjugated polymer nanocomposites. *Chem. Commun.*, 2005, 0, 3375-3384.
55. Amy Dawson, Prashant V. Kamat. Semiconductor–Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105 (5), pp 960–966.

56. Kadir Aslan, Meng Wu, Joseph R. Lakowicz, and Chris D. Geddes. Fluorescent Core–Shell Ag@SiO₂ Nanocomposites for Metal-Enhanced Fluorescence and Single Nanoparticle Sensing Platforms. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 (6), pp 1524–1525.
57. R. Britto Hurtado, M. Cortez-Valadez, L.P. Ramírez-Rodríguez, Eduardo Larios-Rodríguez, Ramón A.B. Alvarez, O. Rocha-Rocha, Y. Delgado-Beleño, C.E. Martínez-Nuñez, H. Arizpe-Chávez, A.R. Hernández-Martínez, M. Flores-Acosta. Instant synthesis of gold nanoparticles at room temperature and SERS applications. *Physics Letters A*, 380 (2016) 2658–2663.
58. R. Britto Hurtado, M.Cortez-Valadez, J.R.Aragon-Guajardo, J.J.Cruz-Rivera, F.Martínez-Suárez, M.Flores-Acosta. One-step synthesis of reduced graphene oxide/gold nanoparticles under ambient conditions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
59. S. Rastegarzadeh, Sh.Abdali. Colorimetric determination of thiram based on formation of gold nanoparticles using ascorbic acid. *Talanta*, 104, 2013, 22-26.
60. D. Jaque, L. Martínez Maestro, B. del Rosal, P. Haro-Gonzalez, A. Benayas, J. L. Plaza, E. Martín Rodríguez and J. García Solé. Nanoparticles for photothermal therapies. *Nanoscale*, 2014, 6, 9494-9530.
61. J. Alan Creighton and Desmond G. Eadont. Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 87(24), 1991.
62. Zhengyong Zhang, Lingjia Xu, Huixiang Li and Jilie Kong. Wavelength-tunable luminescent gold nanoparticles generated by cooperation ligand exchange and their potential application in cellular imaging. *RSC Adv.*, 2013, 3, 59-63.
63. Tao Huang and Xiao-Hong Nancy Xu. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 9867-9876.
64. Tsao-Cheng Huang, Lu-Chen Yeh, Hsiu-Ying Huang, Zheng-Yong Nian, Yi-Chun Yeh, Yi-Chen Chou, Jui-Ming Yeh and Mei-Hui Tsai. The use of a carbon paste electrode mixed with multiwalled carbon nanotube/electroactive polyimide composites as an electrode for sensing ascorbic acid. *Polym. Chem.*, 2014, 5, 630-637.
65. Feng Pan, Pengkun Wei, Manlin Zhang and Chao Lu. Micelle modified-carbon nanosphere enhanced chemiluminescence from reactive oxygen species for the detection of hydrogen peroxide. *Anal. Methods*, 2015, 7, 5667-5673.
66. Rastegarzadeh, Sh.Abdali. Colorimetric determination of thiram based on formation of gold nanoparticles using ascorbic acid. *Talanta*, 104, 2013.

67. Victor Sanchez-Mendieta and Alfredo Rafael Vilchis-Nestor. Green Synthesis of Noble Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles, Assisted by Plant-Extracts, Noble Metals. INTECH Open Access Publisher, 2012.
68. A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32, 8, 1994, 1523-1532.
69. Jiajia Liu , Peng Bai and X. S. Zhao. Ruthenium nanoparticles embedded in mesoporous carbon microfibers: preparation, characterization and catalytic properties in the hydrogenation of D-glucose. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 3758-3763.
70. Shiv Singh, Mohammad Ashfaq, Rohitashaw Kumar Singh, Harish C. Joshi, Anurag Srivastava, Ashutosh Sharma and Nishith Verma. Preparation of surfactant-mediated silver and copper nanoparticles dispersed in hierarchical carbon micro-nanofibers for antibacterial applications. *New Biotechnology* 2013, 30, 6, 656-665.
71. Alessandro La Torre, Maria del Carmen Giménez-López, Michael W. Fay, Graham A. Rance, William A. Solomonsz, Thomas W. Chamberlain, Paul D. Brown, and Andrei N. Khlobystov. Assembly, Growth, and Catalytic Activity of Gold Nanoparticles in Hollow Carbon Nanofibers. *ACS Nano*, 2012, 6 (3), pp 2000–2007.
72. Kanchan Saxena, Pramod Kumar, V. K. Jain. Synthesis of carbon microfibers by chemical vapor deposition during the catalytic decomposition of turpentine oil. *New Carbon Materials*, 26, 5, 2011, 356-360.