

UCH-FC  
MAG-Q  
B.272  
CL



**PREPARACIÓN DE ÓXIDOS DE VANADIO  
NANOESTRUCTURADOS USANDO PRECURSORES  
MOLECULARES METAL-POLÍMERO EN ESTADO  
SÓLIDO**

**Tesis**

**Entregada A La  
Universidad De Chile  
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos  
Para Optar Al Grado De**

**Magíster en Ciencias Químicas**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**Gonzalo Rodrigo Barrera Pino**

**Diciembre, 2013**

**Director de Tesis Dr:**

**Carlos Díaz Valenzuela**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

UNIVERSIDAD DE CHILE  
INFORME DE APROBACION  
TESIS DE MAGÍSTER



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por la candidato.

GONZALO RODRIGO BARRERA PINO

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día jueves 28 de noviembre de 2013.

Director de Tesis:

Dr. Carlos Díaz Valenzuela .....

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Nicolás Yutronic S. ....

Dr. Hernán Ríos P. ....

Dr. Gonzalo Buono-Core. ....

Handwritten signatures in blue ink. The largest signature is at the top right, overlapping the signature line for Dr. Carlos Díaz Valenzuela. Below it are two smaller signatures, one overlapping the line for Dr. Nicolás Yutronic S. and another overlapping the line for Dr. Hernán Ríos P.

## Dedicatoria



Dedico con mucho cariño mi trabajo de tesis:

A mis padres Claudia y Rodrigo, por entregarme su cariño incondicional en todo momento. Por el apoyo emocional y esfuerzo económico que me entregaron desde el primer día en que ingresé a la Universidad.

A mi hermana Nicole, para que este trabajo sea una chispa de inspiración para su futuro profesional.

A Nachito, mi sobrino y ahijado, por haber llegado justo en el mejor momento, entregando ternura y nuevos sentimientos.

A Paola, por ser un ejemplo de mujer y una excelente suegra.

Y termino de agradecer a mi compañera de alma, Karla, quien ha sido por siempre mi fuente de energía y luz, en estos años juntos de vida y estudio. Por todo su apoyo y amor incondicional, por su gran paciencia y ayuda. Y por estar siempre comprometida con este proyecto y por los que se vienen.

A todos ustedes gracias por el cariño que siempre me han demostrado.

*Las ciencias tienen las raíces amargas, pero muy dulces los frutos. (Aristóteles)*

## Agradecimientos

Primero que todo quisiera agradecer a los docentes de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Por su valioso trabajo en otorgarme la formación científica necesaria, para desenvolverme en el mundo laboral.

Agradezco a mi director de Tesis, Dr. Carlos Díaz por haberme entregado sus conocimientos y las herramientas necesarias para trabajar en su laboratorio, primero en las pasantías, luego en mi Unidad de Investigación y ahora en mi Tesis de magistrado.

A los responsables y pioneros de la vinculación Pregrado-Postgrado del programa Magister en Ciencias Químicas, Prof. María Inés Toral y el Dr. Nicolás Yutronic, que gracias a ellos se me hizo más fácil financiarme el programa.

Al Dr. Hernán Ríos, por las críticas constructivas, las que me ayudaron a darle peso y comprensión a este trabajo.

A mi buen amigo y compañero de carrera, Daniel Carrillo, por su ayuda en el desarrollo de mi tesis.

A mis amigos y compañeros de trabajo. Alexander Gamboa y Enrique San Martín, por su amistad y buenos momentos, por el gran apoyo e interés que han demostrado hacia mi trabajo, entregándome sus conocimientos en síntesis química y nanotecnología.

Agradezco con mucho cariño a todos ustedes, en este gran paso de mi carrera.

## ÍNDICE DE MATERIAS

<b>RESUMEN</b>	xii
<b>ABSTRAC</b>	xiii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
HIPÓTESIS	14
OBJETIVOS	15
Objetivo General	15
Objetivos específicos	15
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	16
2.1 Procedimiento General: Preparación de los precursores moleculares Vanadio- Quitosano y Vanadio-PS- <i>b</i> -4-PVP	16
2.2 Caracterización	18
2.3 Pirólisis en aire	18
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	20
3.1 Análisis Elemental	20
3.2 Análisis Térmico	21
3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	21
3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	23
3.3 Espectroscopía Infrarroja	25
3.4 Difracción de Rayos X	29

3.5	Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis EDS	33
3.6	Microscopía de Transmisión Electrónica	37
3.7	Modelamiento estructural de los complejos Macromoleculares	39
3.8	Mecanismo de Formación de las nanoestructuras de $V_2O_5$	52
4	<b>CONCLUSIONES</b>	53
5	<b>REFERENCIAS</b>	55
ANEXO I	“Técnicas de Caracterización”	62
ANEXO II	“Modelamiento de Síntesis de las Nanoestructuras”	68
ANEXO III	“Difracción de Rayos X de los Productos Pirolíticos”	69
ANEXO IV	“Distribución de Tamaño de las Nanopartículas de $V_2O_5$ del Precursor $(VCl_3) \cdot$ Quitosano (1:5)”	73
ANEXO V	“Imágenes SEM y TEM de los productos pirolíticos de $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$ y $(VCl_3) \cdot$ Quitosano en las relaciones (1:10)”	74
ANEXO VI	“Espectros Infrarrojos”	75

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	Cantidades masadas para la preparación de los precursores moleculares	20
<b>Tabla 2</b>	Temperatura y tiempos de pirólisis	22
<b>Tabla 3</b>	Composición porcentual de C, H y N de los precursores macromoleculares	24
<b>Tabla 4</b>	Composición porcentual Teórica de C, H y N para los polímeros	25
<b>Tabla 5</b>	Porcentaje de pérdida de peso de $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:1)$ en función de la temperatura	28
<b>Tabla 6</b>	Porcentaje de pérdida de peso de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1) en función de la temperatura	29
<b>Tabla 7</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de las muestra pirolizada $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:1)$ vs el patrón de referencia	36
<b>Tabla 8</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de la muestras $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1) vs patrón s de referencia	37
<b>Tabla 9</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5) vs patrones de referencia.	38
<b>Tabla 1A</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada a 500°C $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1) vs patrones de referencia.	69
<b>Tabla 2A</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada a 500°C $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:10)$ vs patrones de referencia	70
<b>Tabla 3A</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada a 500°C $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:5)$ vs patrón de referencia	71
<b>Tabla 4A</b>	Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:10) vs patrón de referencia	72

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Métodos físicos y químicos para la obtención de nanopartículas	2
<b>Figura 2</b>	Métodos sol-gel para la formación de nanoestructuras	4
<b>Figura 3</b>	Formación de nanotubos de VO <sub>x</sub> por tratamiento hidrotérmal para geles de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5
<b>Figura 4</b>	Sistemas cristalinos del α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ortorrómbico	7
<b>Figura 5</b>	Imágenes SEM de matriz de nanovarillas V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9
<b>Figura 6</b>	SEM y TEM de nanocintas de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <i>n</i> H <sub>2</sub> O	9
<b>Figura 7</b>	Esquema para la obtención de materiales nanoestructurados, a partir de pirólisis en aire de derivados organometálicos-fosfacenos	11
<b>Figura 8</b>	Imágenes TEM de nanohilos a partir de la pirólisis de Cp <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub> /[NP(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )] <sub>3</sub>	11
<b>Figura 9</b>	Representación esquemática general de Quitosano y poli (estireno-co-4-vinilpiridina) unidos a un Metal de transición	12
<b>Figura 10</b>	Secado a vacío del precursor molecular y producto obtenido	16
<b>Figura 11</b>	Resultado de la pirólisis a 400°C por 6 horas de los precursores moleculares (1:5)	19
<b>Figura 12</b>	Curva DSC de (VCl <sub>3</sub> ) <sup>o</sup> PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1)	21
<b>Figura 13</b>	Curva DSC de (VCl <sub>3</sub> ) <sup>o</sup> Quitosano (1:1)	22
<b>Figura 14</b>	Curva DSC-TGA de (VCl <sub>3</sub> ) <sup>o</sup> PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1)	23
<b>Figura 15</b>	Curva DSC-TGA de (VCl <sub>3</sub> ) <sup>o</sup> Quitosano (1:1)	23
<b>Figura 16</b>	Espectro IR (VCl <sub>3</sub> ) <sup>o</sup> Quitosano (1:1) pirolizado a 400°C	26



<b>Figura 17</b>	Espectro IR de $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 500°C	26
<b>Figura 18</b>	Espectro IR $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1) pirolizado a 400°C	27
<b>Figura 19</b>	Espectro IR $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1) pirolizado a 500°C	27
<b>Figura 20</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1) pirolizado a 400°C por 4h	30
<b>Figura 21</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 400°C por 4h	31
<b>Figura 22</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:5) pirolizado a 400°C por 6h	32
<b>Figura 23</b>	Imágenes SEM: A) y B) $(VCl_3)^{\bullet}$ PS-4-PVP (1:1) pirolizado a 400°C por 4h, C) y D) $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 400°C por 4h	33
<b>Figura 24</b>	Imágenes SEM de $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:5) y $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:5) pirolizados a 400° por 4h acoplados a un analizador EDS	34
<b>Figura 25</b>	Imágenes SEM de $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1) pirolizado a 400° a 4h acoplada a un analizador EDS	35
<b>Figura 26</b>	Imágenes SEM de $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:5) pirolizado a 400° a 6h acoplada a un analizador EDS	36
<b>Figura 27</b>	Imágenes TEM: A) y B) $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 400°C por 4h C) y D) $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 400°C por 4h	37
<b>Figura 28</b>	Imágenes TEM de nanopartículas de 50nm del precursor $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:5) pirolizado a 400°C por 6h, C) Imágenes TEM de $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:5) pirolizado a 400°C por 6h	38

<b>Figura 29</b>	Modelo estructural de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	40
<b>Figura 30</b>	Modelo tridimensional de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1), utilizando ChemBio3D Ultra 13	40
<b>Figura 31</b>	Modelo estructural de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	42
<b>Figura 32</b>	Modelo tridimensional de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5), utilizando ChemBio3D Ultra 13	42
<b>Figura 33</b>	Modelo estructural de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:10), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	44
<b>Figura 34</b>	Modelo tridimensional de $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:10), utilizando ChemBio3D Ultra 13	44
<b>Figura 35</b>	Modelo estructural de $(VCl_3) \bullet$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	46
<b>Figura 36</b>	Modelo tridimensional de $(VCl_3) \bullet$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:1), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	46
<b>Figura 37</b>	Modelo estructural de $(VCl_3) \bullet$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:5), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	48
<b>Figura 38</b>	Modelo tridimensional de $(VCl_3) \bullet$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:5), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	48
<b>Figura 39</b>	Modelo estructural de $(VCl_3) \bullet$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:10), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	49
<b>Figura 40</b>	Modelo tridimensional de $(VCl_3) \bullet$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:10), utilizando ChemBioDraw Ultra 13	50
<b>Figura 41</b>	Resumen general de las nanoestructuras formadas después de las pirólisis de los precursores moleculares	51
<b>Figura 42</b>	Relación de las distancias Vanadio-Vanadio, calculadas mediante el programa ChemBio 3D Ultra y el tamaño de las nanoestructuras formadas de las pirólisis de los precursores moleculares	52

<b>Figura 1A</b>	Ondas emergentes están en fase y satisfacen la ley de Bragg	63
<b>Figura 2A</b>	Representación esquemática de a) Microscopio SEM y b) Microscopio TEM	67
<b>Figura 3A</b>	Modelamiento macromolecular que representa la matriz $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano	68
<b>Figura 4A</b>	Modelamiento que representa la formación de las nanoestructuras de $V_2O_5$	68
<b>Figura 5A</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 500°C por 4h	69
<b>Figura 6A</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:10) pirolizado a 400°C por 8h	70
<b>Figura 7A</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:5) pirolizado a 400°C por 6h	71
<b>Figura 8A</b>	Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:10) pirolizado a 400°C por 8h	72
<b>Figura 9A</b>	Imágenes TEM de nanopartículas de esféricas de $V_2O_5$ del precursor $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:5) donde se observan distintos tamaños, como lo muestra el Histograma inserto	73
<b>Figura 10A</b>	Imágenes SEM y TEM de $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:10) pirolizado a 400°C por 8h. Imagen SEM y TEM de $(VCl_3)^{\bullet}$ PS-co-4-PVP (1:10) pirolizado a 400°C por 8h.	74
<b>Figura 11A</b>	Espectro IR $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:10)	75
<b>Figura 11A</b>	Espectro IR $(VCl_3)^{\bullet}$ PS- <i>b</i> -4-PVP (1:5)	75
<b>Figura 12A</b>	Espectro IR $(VCl_3)^{\bullet}$ Quitosano (1:1) pirolizado a 500°C	76

## ABREVIATURAS

CATB	Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDS	Energía dispersiva de rayos X
EPR	Resonancia electrónica paramagnética
HDA	Hexadecilamina
IR	Espectroscopía Infrarroja
PLA	Preparación por Ablación láser
PS-b-4-PVP	Poli(estireno-co-4-vinilpiridina)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
XRD	Difracción de rayos X

## RESUMEN

Se prepararon los complejos moleculares  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  y  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano, a distintas relaciones: a) (1:1), b) (1:5) y c) (1:10), obteniéndose en todos los casos sólidos estables a temperatura ambiente, caracterizados mediante Análisis elemental y Térmico (DSC y TGA).

Se pirolizaron los complejos macromoleculares a distintas temperaturas  $400^\circ C$  y  $500^\circ C$ , obteniéndose productos estables en estado sólido. Estos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, SEM, TEM y espectroscopía Infrarroja. Para todos los casos se obtuvo la fase ortorrómbica  $\alpha-V_2O_5$ . En el caso de los productos pirolíticos del precursor:  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5) se encontraron, nanopartículas esféricas de un diámetro medio 16nm y nanobarras de  $2\mu m$  de longitud y 50nm de diámetro. En tanto que para precursor molecular,  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:1), se encontraron nanopartículas esféricas de diferentes tamaños (10nm a 25nm). Estos resultados muestran la importancia del polímero en la formación de nanoestructuras, ya sea, en el tamaño y morfología de éstas.

La relación molar del precursor también influye en los tamaños de las nanoestructuras; para el precursor  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:1) se obtuvieron aglomerados, mientras que para la relación (1:5), se obtuvieron nanopartículas con una distribución media de 16nm.

## ABSTRAC

Molecular complexes were prepared  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  and  $(VCl_3)_n \cdot \text{Chitosan}$ , at different ratio: a) (1:1), b) (1:5) and c) (1:10), obtaining in all cases a stable solid at room temperature, characterized by thermal and elemental analysis (DSC and TGA). Macromolecular complexes are pyrolyzed at different temperatures 400 ° C and 500 ° C, yielding solid stable products. These were characterized by XRD, SEM, TEM and infrared spectroscopy. For all cases was obtained  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  orthorhombic phase. In the case of precursor pyrolysis products  $(VCl_3) \cdot \text{Chitosan}$  (1:5) were found, spherical nanoparticles of a mean diameter of 16nm and nanorods of 2 $\mu\text{m}$  long and 50nm in diameter. Whereas for molecular precursor  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:1), were found spherical nanoparticles of different sizes (10nm to 25nm). These results show the importance of the polymer in the formation of nanostructures, either, on the size and morphology of these. The molar ratio of the precursor also influences the sizes of nanostructures for the precursor  $(VCl_3) \cdot \text{Chitosan}$  (1:1) were obtained agglomerates whereas the ratio (1:5) were obtained with an average distribution nanoparticles of 16nm.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Nanomateriales

A través del tiempo los seres humanos han tenido interés en manipular materiales a escalas cada vez más pequeña. Es así como el físico Richard Feynman propone observaciones a escala de un solo átomo para aplicaciones como almacenamiento de datos. Este fue el primer trabajo sobre nanotecnología molecular el cual se reconoce y se publica mucho más tarde en el año 1981. <sup>[1]</sup> Desde entonces nace el interés científico para estudiar y comprender las propiedades químicas, físicas y biológicas de los compuestos al nivel nanométrico, es así como surge la nanociencia.

Se ha pensado que el estudio de las moléculas a nivel nano, es una vía para muchas aplicaciones, permitiendo reconocer que la nanotecnología es un conglomerado de tecnologías, las cuales funcionan para tres grandes categorías: materiales nanoestructurados, nanoherramientas y nanodispositivos.

Los nanomateriales se pueden definir como, materiales con al menos una dimensión en el rango de la escala nano-métrica de 1-100 nm de longitud. <sup>[2,3]</sup> Estos incluyen nanomateriales tales como: puntos cuánticos, nanopartículas, nanoclusters, nanotubos, capas delgadas, etc. La característica primordial de estos nanomateriales son las enormes diferencias de sus propiedades fisicoquímicas respecto de las que exhibe el mismo material no nanoestructurado, es decir, extendido en tres dimensiones.

Las propiedades fundamentales de estos nanomateriales son –entre otras- catalíticas, térmicas, eléctricas, biomédicas, etc. El interés por estudiar este tipo de compuestos está ligado principalmente al efecto de tamaño de la nanopartícula, morfología y la composición química.

Las principales rutas de preparación de estos nanomateriales están divididas entre métodos químicos y métodos físicos (figura 1).

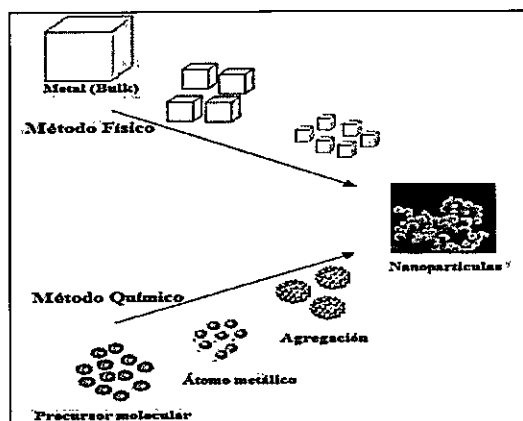


Figura 1. Métodos físicos y químicos para la obtención de nanopartículas.

El método químico está basado generalmente en la nucleación y el crecimiento de átomos metálicos, por ejemplo para la obtención de nanopartículas metálicas principalmente consisten en la reducción de una sal metálica con un reductor adecuado (citratos, alcoholes, hidruros, etc.) en presencia de un agente estabilizante (surfactantes, polímeros, sílica, tioles, etc). Por el contrario el método físico se basa en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda



o el desgaste y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados.

## 1.2 Nanomateriales de Óxidos de Vanadio

Los óxidos metálicos nanoestructurados de vanadio han atraído últimamente un gran interés para los científicos a causa de sus importantes y variadas aplicaciones en la Nanotecnología, como es la catálisis y almacenamiento y conversión de energía.<sup>[4,5]</sup> La ruta más usual para la obtención de los óxidos metálicos nanoestructurados es en solución, pero para sus posibles aplicaciones el método más adecuado es en estado sólido.

Actualmente se han preparado variadas nanoestructuras de óxido de vanadio, entre las cuales tenemos: nanotubos,<sup>[6,7]</sup> nanoalambres,<sup>[7-9]</sup> nanofibras,<sup>[10-12]</sup> nanovarillas,<sup>[13,14]</sup> nanohojas,<sup>[15]</sup> nanoerizos,<sup>[16,17]</sup> nanoplacas,<sup>[18]</sup> esferas huecas,<sup>[19]</sup> flores tipo rosa,<sup>[20]</sup> espumas y nanoagujas,<sup>[21]</sup> paquetes de agujas,<sup>[22]</sup> nanopartículas individuales y nanocristales,<sup>[23,24]</sup> nanocables,<sup>[25,26]</sup> y aglomerados.<sup>[27]</sup> También se han informado nanoestructuras cáscara-núcleo de  $V_2O_3$ .<sup>[28,28]</sup> Recientemente han sido informadas nuevas nanoestructuras de óxido de vanadio.<sup>[30]</sup> La gran mayoría de estas nanoestructuras son preparadas a través de métodos en solución.



Figura 2. Métodos sol-gel para la formación de nanoestructuras a) Nanoerizos de  $\text{VO}_x$ , [14,15] b) nanoparticulas tipo rosa monocristalinas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , [20] y c) Nanotubos de óxido de vanadio. [6]

### 1.3 Formación de Nanomateriales de Óxido de Vanadio, usando métodos Químicos en solución y en estado sólido.

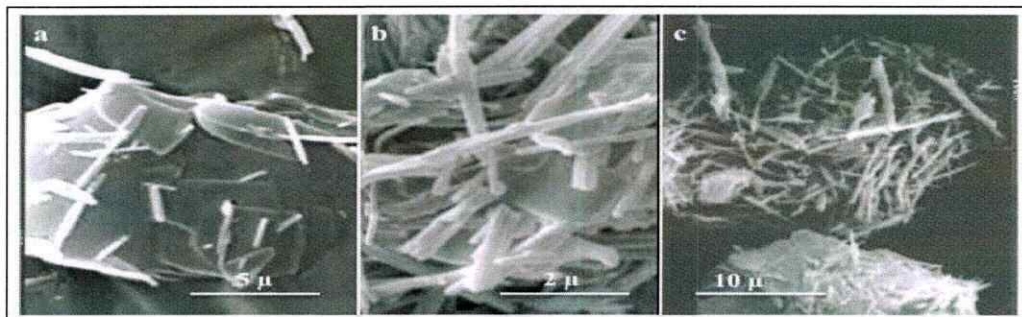
Usualmente de los métodos de preparación de  $\text{VO}_x$  nanoestructurados se obtienen mezclas complejas de óxidos de vanadio en todas las fases. Sin embargo llama la atención la gran variedad de formas nanoestructuradas mencionadas anteriormente.

Como ocurre en general con los óxidos metálicos, para los óxidos de vanadio la mayoría de los métodos de obtención son en solución como se muestran en la figura 2.

Recientemente el método sol-gel ha sido la ruta más usual de síntesis para geles de  $\text{VO}_x$ .

Mediante este método se descubrieron los primeros nanotubos de  $\text{VO}_x$  por

Nesper, R. y col. <sup>[31]</sup> Estos contienen 30 capas de óxido de vanadio, con diámetros de 100nm. Varios trabajos describen su estructura <sup>[32-34]</sup> y sus propiedades físicas y electrónicas, <sup>[35-38]</sup> ópticas, <sup>[39,40]</sup> y magnéticas. <sup>[41]</sup> Los nanotubos de VO<sub>x</sub> son generalmente formados por la síntesis hidrotermal en presencia de un estabilizante tal como una cadena larga de alquil-aminas, como la HDA, usando diferentes precursores tales como: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, <sup>[42,43]</sup> alcóxidos de vanadio VO(OR)<sub>3</sub>, <sup>[44]</sup> oxiclورو de vanadio VOCl<sub>3</sub>, <sup>[45]</sup> metavanadato de amonio NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, <sup>[46]</sup> o geles de óxido de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O. <sup>[47,48]</sup> En todos los casos, las capas de óxido de vanadio son formadas en solución acuosa que van enrollándose dentro de los nanotubos. <sup>[49,50]</sup> En la figura 3, se muestran algunas de estas formas. Vemos que este tipo de síntesis es muy beneficiosa para estudiarla, ya que existen una variedad de parámetros – temperatura, pH, concentraciones, moldes/estabilizador y aditivos, autoclaves.-que pueden ser cambiados y combinados.



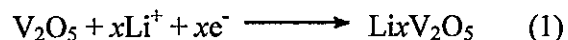
**Figura 3. Formación de nanotubos de VO<sub>x</sub> por tratamiento hidrotermal para geles de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 180°C después de: (a) 8h (b) 66h (c) 120h.**

## 1.4 Nanoestructuras de $V_2O_5$

### 1.4.1 Propiedades Nanoestructurales

Dentro de las variadas estructuras de óxidos de Vanadio, el más estudiado es el  $V_2O_5$ , debido a su especial estructura. Su estructura es cristalina ortorrómbica, que consiste en capas de pirámides cuadradas de  $VO_5$  unidas en los bordes y esquinas (figura 4).<sup>[51,52]</sup>

La anisotropía estructural de este material está ilustrada por la extensa longitud de sus seis enlaces V-O, las cuales incrementan la capacidad para comportarse como un anfitrión de especies huésped en sus cavidades estilo perovskita.<sup>[53]</sup> Un ejemplo de esto es la formación electroquímica de especies de intercalación  $Li_xV_2O_5$ , según la reacción (1):



Whittingham y colaboradores han presentado un resumen general sobre materiales de baterías de cátodo de litio, incluyendo óxidos metálicos de litio y vanadio<sup>[54,55]</sup>.

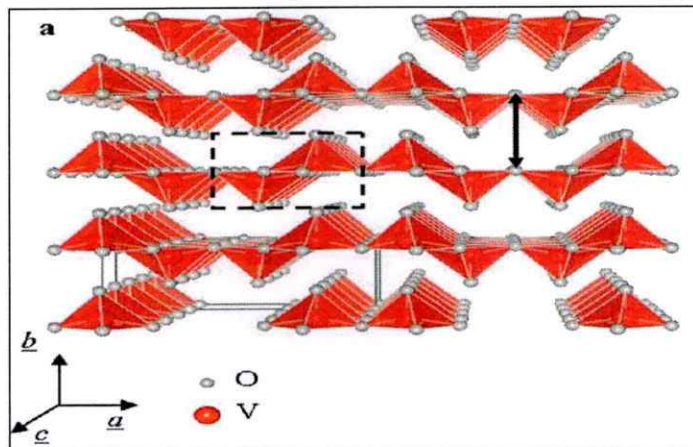


Figura 4. Sistemas cristalinos del  $\alpha$ - $V_2O_5$  ortorrómbico

Debido a los múltiples estados de valencia del  $V_2O_5$ , este posee versátiles propiedades redox, lo que lo convierte un pionero para las aplicaciones en catálisis, <sup>[56]</sup> electrocromismo, <sup>[57 - 59]</sup> y electroquímica. <sup>[60,61]</sup>

#### 1.4.2 Rutas de Síntesis

En la actualidad existe gran variedad de métodos químicos y físicos para preparar nanoestructuras de  $V_2O_5$ , estos incluyen procesos de secado, tales como spray a la llama y pirólisis oxidativa, <sup>[62]</sup> oxidación metálica con láser asistido, <sup>[63]</sup> métodos con PLA <sup>[64]</sup> y procesos húmedos, tales como, métodos de plantilla, deposición electroquímica, auto-ensamble <sup>[65]</sup> y síntesis sol-gel.

Dentro de los métodos químicos, se pueden preparar desde precursores inorgánicos o metal-orgánicos. El método más empleado es el Sol-Gel. El cual ocupa 3 rutas convenientes: (1) Acidificando  $\text{NaVO}_3$  usando un proceso de intercambio iónico y polimerización, <sup>[66,67]</sup> (2) Hidrólisis y condensación de alcóxidos de vanadio, <sup>[68, 69]</sup> y (3) reacciones entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ . <sup>[70,71]</sup>

También se han preparado matrices de nanobarras de  $\text{V}_2\text{O}_5$  mediante el método de síntesis con plantillas, depositando triisopropoxi de vanadio (V) en poros de micromembranas de policarbonato (Figura 5). <sup>[72]</sup>

Liu *et al.* recientemente han sintetizado nanocintas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , con una alta selectividad y materiales de alta estabilidad a sensores de etanol. <sup>[73]</sup> Estos prepararon acidificando metavanadato de amonio seguido de un tratamiento hidrotermal, usando el surfactante CTAB (Figura 6).

Un interesante método físico en estado sólido empleando la técnica de PLA, se usó para sintetizar nanopartículas huecas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , similares a la estructura de los fullerenos. <sup>[74]</sup>

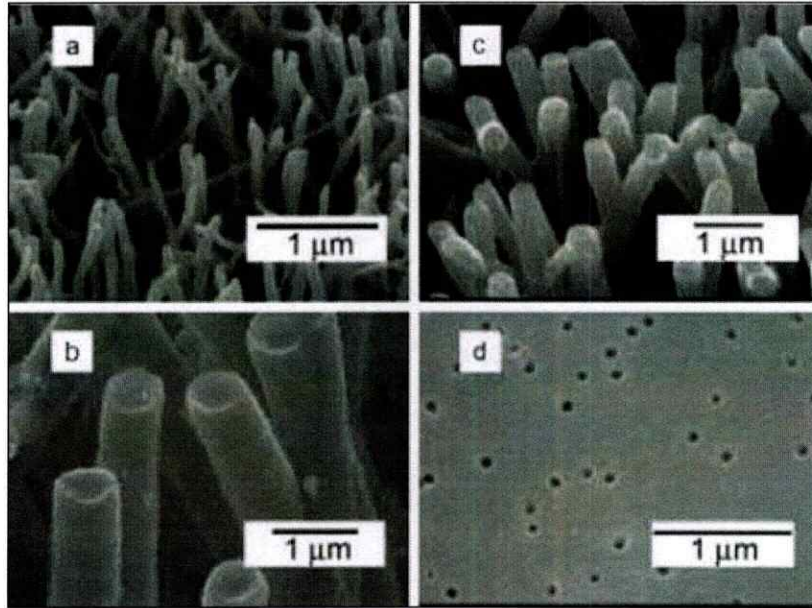


Figura 5. Imágenes SEM de (a) matriz de nanovarillas  $V_2O_5$  de 70-nm de diámetro, (b) matriz de nanovarillas  $V_2O_5$  0.8- $\mu\text{m}$  de diámetro, (c) 0.45- $\mu\text{m}$  de diámetro (d) Plantilla de Policarbonato usada para preparar nanoparículas. [72]

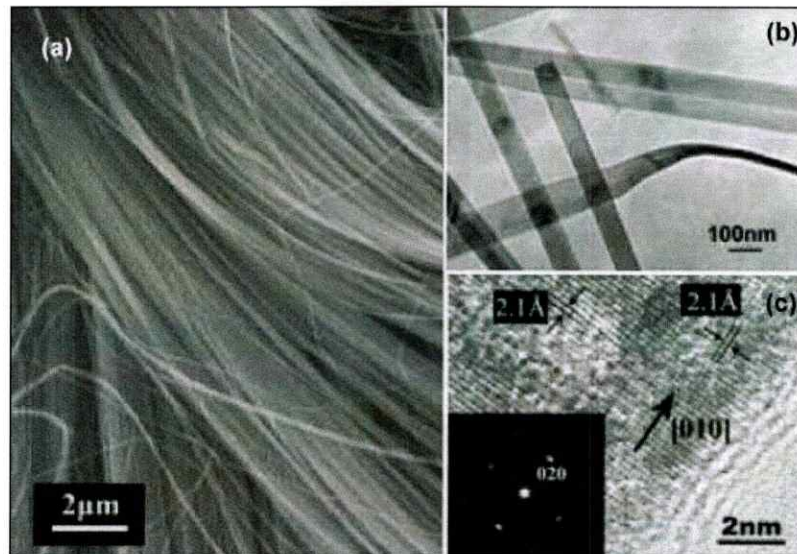


Figure 6. (a) SEM de nanocintas de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , (b) TEM de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  nanocintas, y (c) TEM de alta resolución de monocristales de nanocintas de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  con el patrón de difracción inserto. [73]

### 1.4.3 Métodos de Formación en estado sólido.

Como se puede apreciar es muy fácil obtener nanopartículas de óxido de vanadio mediante métodos en solución. No es así para los métodos en estado sólido, pues no se pueden manipular agentes direccionales/molde para ayudar a la formación de estas nanoestructuras. Sólo dos métodos de obtención de nanoestructuras de  $V_2O_5$  en estado sólido han sido informados. Uno a partir de calentamiento en aire de  $V_{10}O_{24} \cdot 9H_2O$  por 2 horas a  $400^\circ C$ .<sup>[75]</sup> Y otro es a través de un tratamiento térmico de  $NH_4VO_3$  a  $500^\circ C$  por 10 horas en aire.<sup>[76]</sup>

Recientemente se han obtenido mezclas de óxidos nanoparticulados de Vanadio:  $VO_x/VO(PO_4)_n$  usando precursores de cilotrifosfacenos, mediante un método en estado-sólido (Figura 7).<sup>[77]</sup>

La preparación de las nanoestructuras se llevó a cabo mediante mezclas físicas de los precursores  $Cp_2VCl_2/[NP(O_2C_{12}H_8)]_3$  a distintas relaciones molares y llevándolo a una pirolisis en aire a  $400^\circ C$ . El resultado de mayor importancia fue la relación 1:5 de  $Cp_2VCl_2/[NP(O_2C_{12}H_8)]_3$ , donde se obtuvieron nanohilos de  $VO_x$  con diámetros alrededor de 40nm, como se muestra en la figura 8.



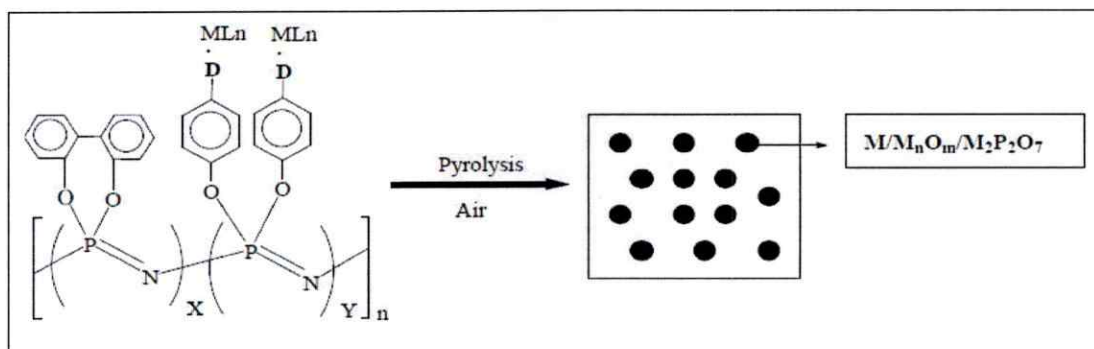


Figura 7. Esquema para la obtención de materiales nanoestructurados, a partir de pirólisis en aire de derivados organometálicos/fosfacenos

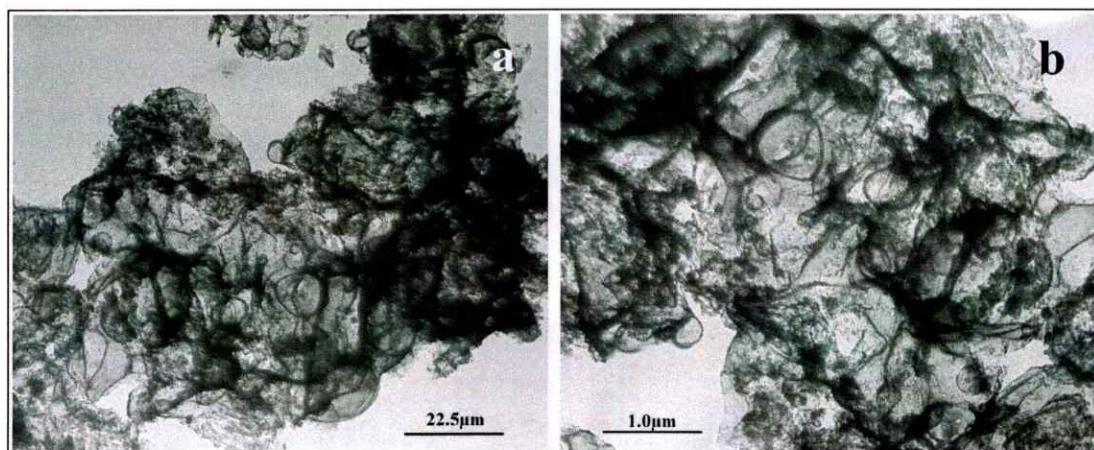


Figura 8. Imágenes TEM para  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2/[\text{NP}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)]_3$  a) y b) Nanohilos con diámetros de 40nm aproximadamente, c) Nanopartículas esféricas con tamaños de 50nm aproximadamente. [70]

Sin embargo, si se desea obtener algún tipo de los óxidos de vanadio puro, este método no resulta adecuado, pues la presencia de átomos de fósforo en los ciclofosfacenos induce la formación de fosfatos de vanadio junto a los óxidos de vanadio. Un método adecuado podría ser en este caso coordinar algún compuesto de vanadio a un polímero que no contenga fósforo.

## 1.5 PS-4-PVP y Quitosano como moldes/estabilizadores de nanopartículas metálicas

El Quitosano (ver figura 9) es un polisacárido <sup>[78-81]</sup> obtenido por la desacetilación de la Quitina natural, uno de los más importantes polímeros naturales. Este puede ser obtenido de los caparzones de crustáceos y de algunos hongos.

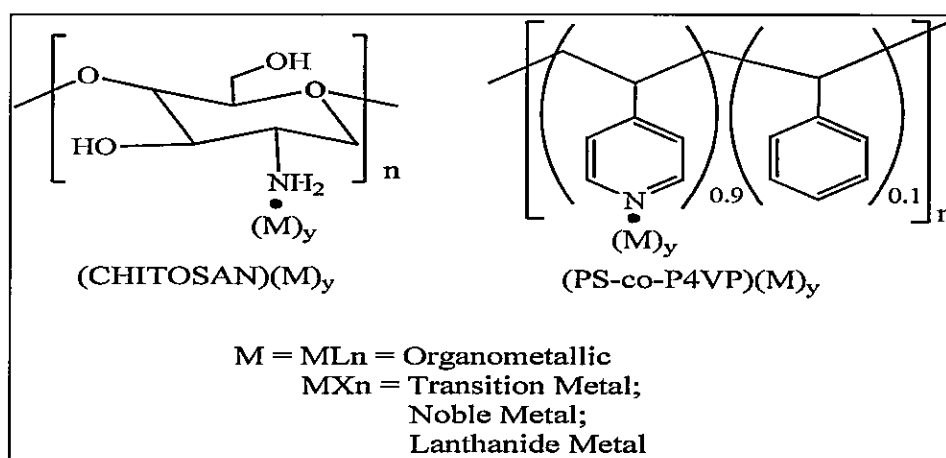


Figure 9. Representación esquemática general de Quitosano y poli (estireno-*co*-4-vinilpiridina) unidos a un Metal de transición.

Debido a la presencia de átomos de oxígeno (grupos OH y C-OC) y de nitrógeno (grupos NH<sub>2</sub>) presentes en la cadena polimérica este polímero puede enlazar a diversos iones metálicos formando complejos macromoleculares. <sup>[79-82]</sup> Aun cuando la capacidad de retener metales en solución ha sido ampliamente estudiada, sus complejos macromoleculares en estado-sólido no han sido bien caracterizados. Sin embargo, para algunos complejos de cobre se han realizado estudios de Rayos-X y de EPR <sup>[83,84]</sup>. A su vez el Quitosano puede actuar como “molde” en solución para la formación de nanopartículas. <sup>[85-94]</sup>

Se han desarrollado algunas aplicaciones biológicas <sup>[90, 91]</sup> incluyendo biosensores para glucosa. <sup>[95]</sup> También se ha usado como soporte para algunos procesos catalíticos. <sup>[96]</sup>

Sin embargo, no se ha informado Quitosano como “molde” en estado sólido.

El poli (estireno-co-4-vinilpiridina) (ver figura 9) es un polímero muy interesante, debido a que el bloque vinilpiridina es capaz de enlazar iones metálicos a través del grupo piridina y el estireno forma ovillos dando lugar a complejos macromoleculares estables. <sup>[97-100]</sup> Es así que el PS-*b*-4-PVP ha sido usado como “molde” y a la vez como estabilizante en la preparación de nanopartículas metálicas. <sup>[98-103]</sup> Sin embargo, hasta ahora no se ha informado el uso de este polímero como “molde” en estado sólido.

Basados fundamentalmente en lo anterior, se dispone de antecedentes suficientes para llevar acabo el presente trabajo de tesis. En él se pretende preparar óxidos de vanadio nanoestructurados, a partir de la pirólisis en estado sólido de:  $(VCl_3) \cdot \text{Quitosano}$  y  $(VCl_3) \cdot \text{PS-}b\text{-4-PVP}$ .



## HIPÓTESIS

- Los compuestos de vanadio de tipo  $V_xX_y$  unidos a los polímeros Quitosano y PS-*b*-4-PVP formarán un sólido macromolécula metal-polímero.
- Estos compuestos serán buenos precursores de materiales nanoestructurados de vanadio, mediante una pirólisis a 400° C y 500°C, en aire.
- A través de la variación de parámetros como la temperatura de pirolisis y la relación metal/polímero se podrá controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas obtenidas
- Los polímeros Quitosano y PS-*b*-4-PVP servirán como moldes para la formación de las nanopartículas, en estado sólido, los que serán eliminados en el proceso de combustión.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

- Preparar y caracterizar nanoestructuras de óxido de vanadio en estado sólido, usando como precursores la sal metálica  $VCl_3$  y agentes molde/estabilizador, los polímeros Quitosano y Poli(estireno-co-4-vinilpiridina).

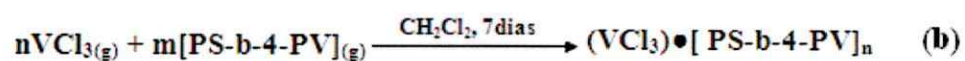
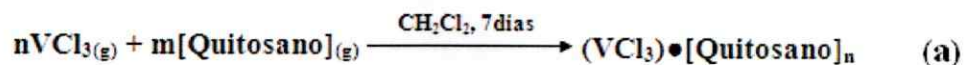
### Objetivos Específicos

- Preparar y caracterizar los precursores  $V_xX_y$ /Quitosano y  $V_xX_y$ / PS-*b*-4-PVP.
- Pirolizar a diferentes temperaturas los precursores  $V_xX_y$ /Quitosano y  $V_xX_y$ / PS-*b*-4-PVP
- Caracterizar los productos pirolíticos mediante XRD, SEM, TEM y Espectroscopía IR.
- Estudiar el efecto de la temperatura de pirolisis y la relación molar metal/polímero sobre la morfología y tamaño de las nanopartículas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Procedimiento general: Preparación de los precursores moleculares Vanadio\* Quitosano y Vanadio\* PS-*b*-4-PVP.

Se mezclaron cantidades de  $VCl_3$  (97%, Aldrich), y de los polímeros Quitosano (75-85% desacetilado, Aldrich,  $MM = 61.000g/mol$ ) y Poli(estireno-co-4-vinilpiridina) (10% de estireno, 88%, Aldrich) se colocaron en un matraz schlenk y se adicionan 40mL de  $CH_2Cl_2$  como disolvente con agitación magnética constante durante 7 días a temperatura ambiente, reacciones (a) y (b). Posteriormente, en una última etapa se realizó la evaporación del solvente orgánico, usando una línea de vacío hasta secar completamente la mezcla sólida obtenida (Figura 10).



Donde m es: 1, 5 y 10. Y, n es igual a 1.



Figura 10. Secado a vacío del precursor molecular y producto obtenido.

Los detalles de las reacciones se resumen a continuación en la tabla 1.

Tabla.1 Cantidades masadas en la preparación de los precursores macromoleculares.

Relación Metal/Polímero	VCl <sub>3</sub>	PS- <i>b</i> -4-PVP	VCl <sub>3</sub>	Quitosano
1:1	0,4990	0,3316	0,5016	0,5577
1:5	0,5181	1,615	0,5160	2,791
1:10	0,1709	1,112	0,1712	1,856

Ejemplo para determinar la Relación Metal/Polímero:

Para la relación molar metal/polímero 1:5, en el precursor VCl<sub>3</sub>• PS-*b*-4-PVP:

Se pesaron 0,518g de VCl<sub>3</sub> (MM 157,5g/mol) equivalente a 3,29mmol.

Ahora considerando la masa molar del monómero, los milimoles de PS-*b*-4-PVP a ocupar: 3,29mmol x 5, equivalente a 16,45mmol. Estos 16,45mmol contienen (para una unidad monomérica. Ahora ocupando las masas molares de ambos monómeros, obtenemos la masa del polímero a masar:

$$\text{Masa polímero} = 16,45\text{mmol} \cdot (105\text{g/mol} \cdot 0,9 + 104\text{g/mol} \cdot 0,1) \cdot 0,001 = 1,726\text{g}.$$

Dónde:

0,001 = Factor de conversión milimol a mol.

105g/mol = MM de 4-vinilpiridina.

104g/mol = MM de Estireno.

## 2.2 Caracterización

Los precursores macromoleculares fueron caracterizados antes de la pirólisis, mediante: análisis elemental, análisis térmico (termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial (DSC)) y espectroscopía infrarroja (IR) por transformada de Fourier utilizando un espectrofotómetro infrarrojo *Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer*. Y se diseñaron modelos tridimensionales de los precursores mediante los softwares ChemBioDraw y ChemBio3D Ultra 13.

Los productos pirolíticos fueron identificados mediante difracción de rayos X de polvo, usándose un *Difractómetro de polvo D8 Advance Bruker, 40KV*.

Para observar la morfología superficial y composición química se realizó microscopía electrónica de barrido con un equipo *SEM-EDAX, Joel/Noran 5410* y con el fin de observar detalles ultraestructurales de los productos pirolíticos se ocupó un microscopio de transmisión electrónica *TEM-Jeol 1.200 EX II (120kw)*. Finalmente se utilizó espectroscopía IR de manera complementaria.

## 2.3 Pirólisis en Aire

Se agrega una cantidad medida de los precursores a un crisol de porcelana y se coloca adentro de una mufla, para la posterior pirólisis en aire a una temperatura de 400°C y/o 500°C, durante 4 horas o más a una velocidad de rampa promedio de 5°C/min, obteniéndose productos pirolíticos de color amarillo-dorado (Figura 11). A continuación en la tabla 2 se muestran las pirólisis efectuadas.



Tabla 2. Temperaturas y tiempos de pirólisis.

Relación molar Metal/Polímero	VCl <sub>3</sub> / PS-4-PVP Temperatura de pirólisis	VCl <sub>3</sub> / Quitosano Temperatura de pirólisis	Tiempo de pirólisis (Hrs)	Rendimiento Pirolítico (I) (%)	Rendimiento Pirolítico (II) (%)
1:1	400°C	400°C	4	28,9	24,3
1:1	500°C	500°C	4	24,2	21,7
1:5	400°C	400°C	6	21,3	19,3
1:10	400°C	400°C	8	17	15



Figura 11. Resultado de la pirólisis a 400°C por 6 horas de los precursores moleculares (1:5).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Análisis Elemental

La composición elemental de los precursores moleculares se determinó por análisis elemental de C, H y N.

En la siguiente tabla se muestran el resultado del análisis experimental. También se calculan las relaciones C/N y C/H para las muestras analizadas, con el fin de determinar el grado de pureza de ambos polímeros. Estos resultados se pueden comparar con los valores teóricos de los porcentajes de C, H, N, con las masas moleculares de los monómeros.

Tabla 3. Composición porcentual de C, H y N para los precursores macromoleculares.

<i>Precursor</i>	C/H	C/N	%C	%H	%N
<i>VCl<sub>3</sub>•PS-b-4-PVP (1:1)</i>	9,90	6,08	26,13	2,64	4,30
<i>VCl<sub>3</sub>•PS-b-4-PVP (1:5)</i>	9,13	6,67	53,16	5,82	7,97
<i>VCl<sub>3</sub>•PS-b-4-PVP (1:10)</i>	9,05	6,65	56,20	6,21	8,45
<i>VCl<sub>3</sub>•Quitosano (1:1)</i>	6,15	3,84	23,54	3,83	6,13
<i>VCl<sub>3</sub>•Quitosano (1:5)</i>	9,55	6,54	59,32	6,21	9,06
<i>VCl<sub>3</sub>•Quitosano (1:10)</i>	5,59	5,25	35,54	6,36	6,77

Tabla 4. Composición porcentual Teórica de C, H y N para los polímeros.

<i>Polímero</i>	C/H	C/N	%C	%H	%N
<i>PS-4-PVP</i>	12,0	6,76	81,22	6,77	12,0
<i>Quitosano</i>	5,14	6,55	44,72	6,36	8,70

El análisis elemental nos entrega información relevante para obtener una estimación aproximada para el desarrollo de los modelos en los complejos macromoleculares y así lograr predecir el tamaño y morfología de las nanoestructuras formadas. Este análisis se discutirá más adelante en la página 39.

## 3.2 Análisis Térmico

### 3.2.1 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

Para una segunda caracterización de los precursores moleculares, se realizaron análisis térmicos, en este caso se emplearon dos técnicas: DSC y TGA, a los precursores moleculares  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1) y  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1). Con el fin de observar las transiciones de fases que ocurren en el complejo macromolecular.

Las figuras 12 y 13 muestran las curvas DSC de ambos precursores.

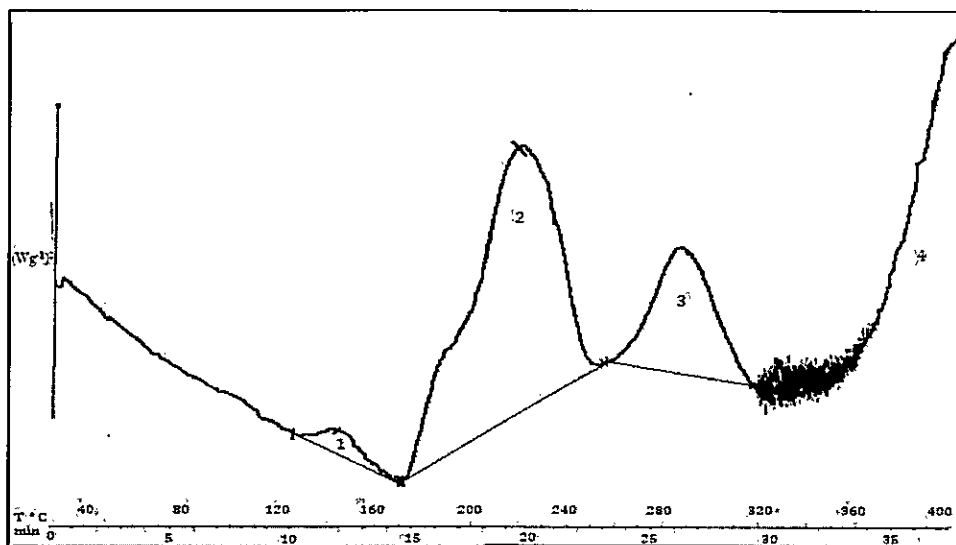


Figura 12. Curva DSC de  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1)

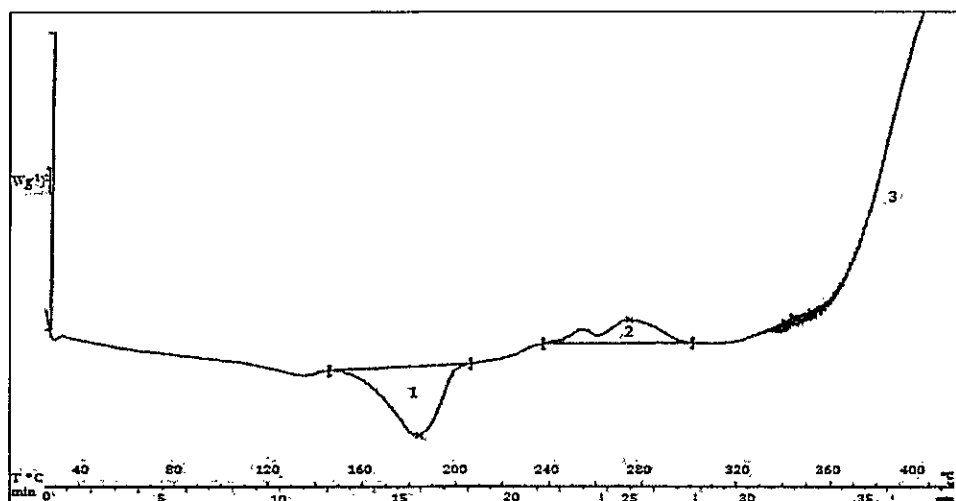


Figura 13. Curva DSC de  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1)

La curva DSC para  $(VCl_3) \bullet$  PS-*b*-4-PVP (1:1), muestran curvas de una muestra semicristalina. En donde se observa alrededor de los 170°C una transición endotérmica correspondiente al punto de fusión del polímero, seguida de una cristalización (asociados a la parte cristalina de la muestra) y una transición vítrea alrededor de los 280° (asociada a la parte amorfa). Finalizando con la degradación el polímero (punto 4) y con ello la posible cristalización de la sal de vanadio a mayores temperaturas.

A continuación para la figura 13, se observa que el comportamiento del  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1), es similar al precursor anterior. Pues en el punto 1 se muestra la fusión de la parte cristalina del Quitosano (alrededor de 185°C), seguido de una transición vítrea, y en el punto 2 se observa una cristalización, terminando en el punto 3 con la degradación del polímero.

### 3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis, nos ayuda a registrar las pérdidas y/o ganancias de masas, que ocurren en los precursores  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1) y  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1), en función de la temperatura. En este caso se determinó DSC y TGA simultáneamente.

Las Figuras 14 y 15 muestran las curvas DSC-TGA realizadas a las muestras mencionadas anteriormente.

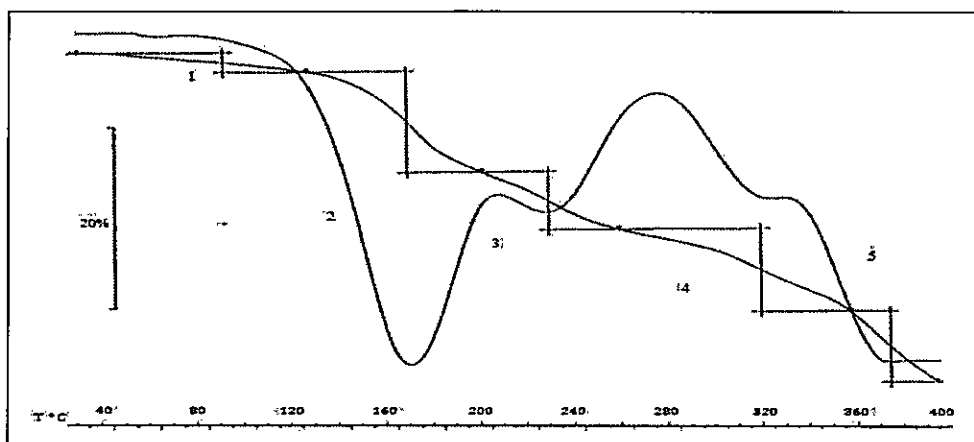


Figura 14. Curva DSC-TGA de  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1)

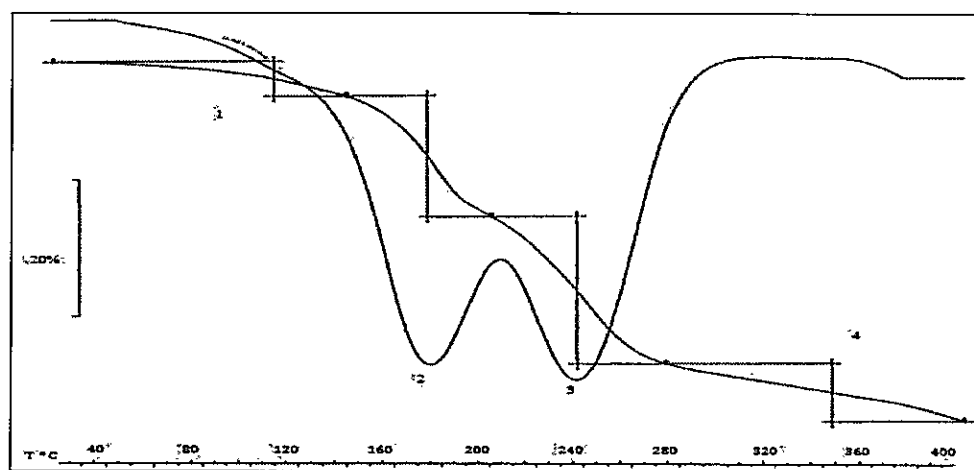


Figura 15. Curva DSC-TGA de  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1)

En la figura 14, para  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1), se observan 5 puntos de inflexión mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 5. Porcentaje de pérdida de peso de  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1) en función de la temperatura.

<b>Etapa</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Final</b>
<b>Pérdida (%)</b>	2,223	11,135	6,425	9,156	7,772	36,71
<b>Punto de inflexión (°C)</b>	124,5	172,17	227,67	361	369,7	

Observamos que entre las etapas 4 y 5 es donde ocurre la mayor pérdida de peso (16,928%), siendo así la etapa crucial en la formación de las nanoestructuras mediante el proceso de pirólisis, pues es aquí donde se elimina la mayor cantidad de polímero ayudando a la nucleación de los centros de vanadio, para su posterior oxidación.

Luego para el  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1) (Figura 15, tabla 6), el porcentaje mayor en cuanto a pérdida de masa ocurre entre los 180°C a 246°C, finalizando cerca de los 390°C con una pérdida total del 52,8%.

Tabla 6. Porcentaje de pérdida de peso de  $VCl_3 \bullet$  Quitosano (1:1) en función de la temperatura.

<b>Etapa</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>Final</b>
<b>Pérdida (%)</b>	5,042	17,549	21,742	8,432	52,77
<b>Punto de inflexión (°C)</b>	145	181,83	246	392,83	

En general las dos pérdidas de masas presentan tendencia "lineal" a medida que aumenta la temperatura, en donde se observa una descomposición en multietapas con intermedios relativamente estables (puntos negros) y pudiéndose definir los límites de estabilidad de los complejos macromoleculares.

Las curvas DSC al igual que en las figuras 12 y 13 presentan la forma de muestras semicristalinas, donde se observan puntos de fusión, cristalización y transiciones vítreas de los complejos macromoleculares.

### **3.3 Espectroscopía Infrarroja**

Después de la pirólisis de los complejos macromoleculares realizamos el análisis de espectroscopía infrarroja (IR), con la finalidad de observar las bandas de los enlaces de formación del vanadio con los átomos de nitrógeno y oxígeno de los polímeros, antes y después de las pirólisis.

Para las relaciones moleculares (1:1) metal-polímero, tenemos los siguientes espectros IR mostrados en la siguiente página.

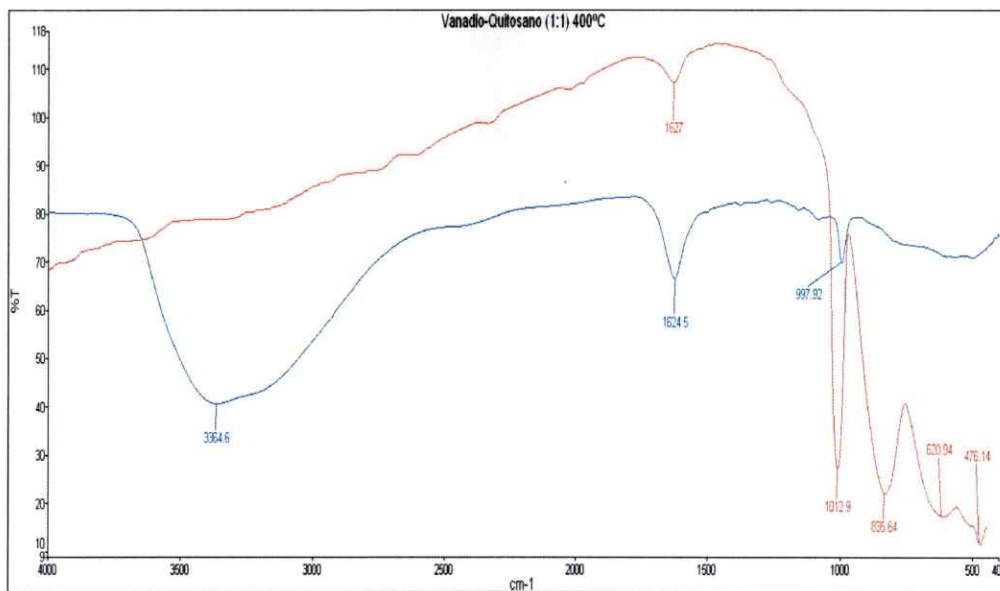


Figura 16. Espectro IR (VCl<sub>3</sub>)•Quitosano (1:1). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 400°C por 4h.

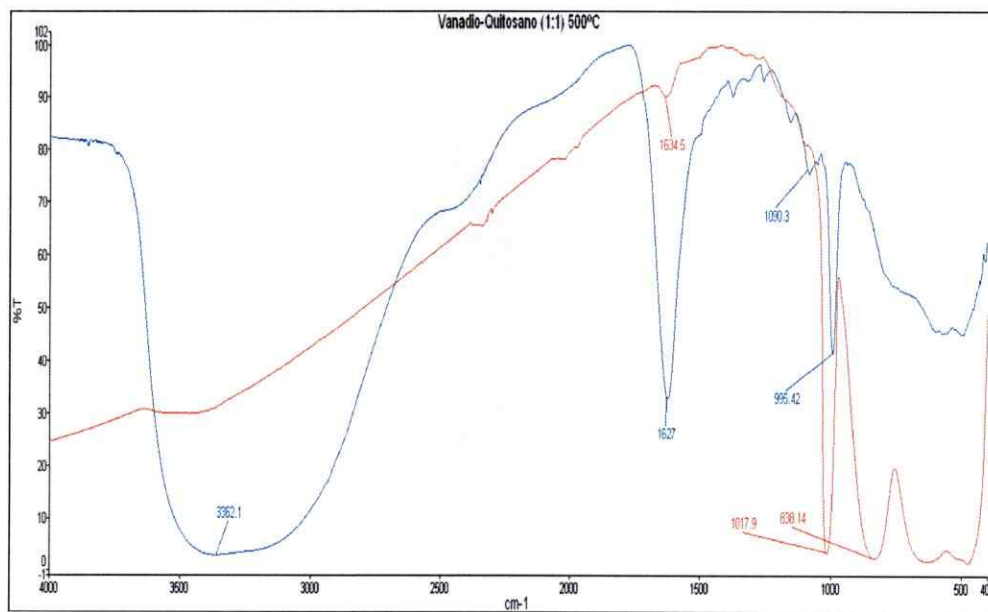


Figura 17. Espectro IR de (VCl<sub>3</sub>)•Quitosano (1:1). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 500°C por 4h.



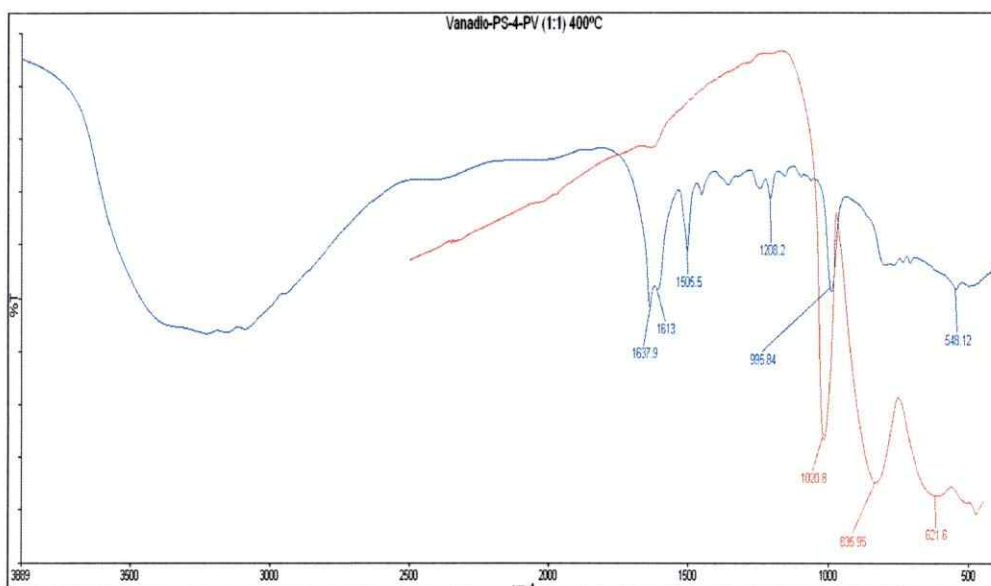


Figura 18. Espectro IR ( $VCl_3$ )• PS-*b*-4-PVP (1:1). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 400°C por 4h.

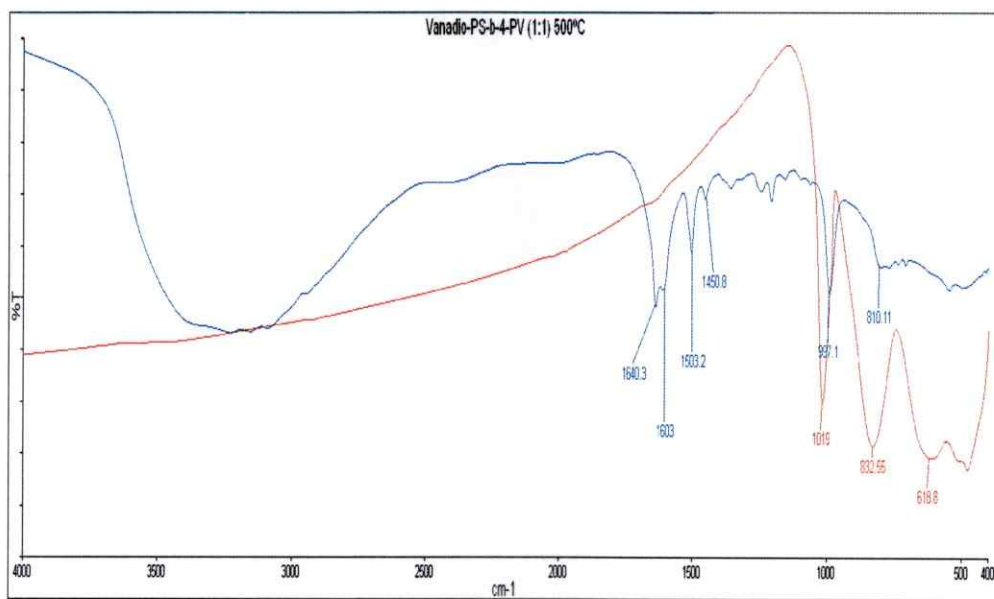


Figura 19. Espectro IR ( $VCl_3$ )• PS-*b*-4-PVP (1:1). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 500°C por 4h.

Los espectros Infrarrojos de los precursores (VCl<sub>3</sub>)• Quitosano (1:1) (figuras 16 y 17) antes de pirolizar presentan 4 bandas de absorción, <sup>[104,105]</sup> a los 3300cm<sup>-1</sup> originado por los puentes de hidrógeno formados entre los grupos OH y NH<sub>2</sub> del polímero, luego a los 1625cm<sup>-1</sup> una banda fuerte ocasionados por el stretching (CO) de la amida, a los 1090cm<sup>-1</sup> correspondientes al stretching (-COH-) del alcohol secundario, y a los 995cm<sup>-1</sup> asignado a la formación de enlaces stretching V-O, detallados más adelante.

Para el precursor macromolecular (VCl<sub>3</sub>)• PS-*b*-4-PVP (1:1) se observan las siguientes señales. <sup>[106]</sup> A los 1640cm<sup>-1</sup> y 1603cm<sup>-1</sup> correspondientes a vibraciones stretching del anillo piridínico, a los 997cm<sup>-1</sup> banda asignada a la vibración stretching del enlace (V=O), a los 810cm<sup>-1</sup> se asocia a vibraciones bending del anillo piridínico, luego las bandas 1505cm<sup>-1</sup> y 1450cm<sup>-1</sup> son características de las vibraciones stretching C-C y C-H del anillo bencénico. Las bandas de pequeña intensidad entre 1250cm<sup>-1</sup> a 1200cm<sup>-1</sup> se asocian a tensiones C=N, las que desaparecen después de la pirólisis.

Luego para todos los productos pirolíticos, los espectros IR son coincidentes. Estos presenta una señal fuerte a los 1020cm<sup>-1</sup>, correspondiente a vibraciones stretching del enlace  $\nu$ V-O, <sup>[107]</sup> definida para los enlaces más cortos de la estructura bipiramidal del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Anteriormente esta señal se observa en los precursores a los 995cm<sup>-1</sup>, indicando la evidencia de un estado de oxidación de la sal de Vanadio de V<sup>+3</sup> a V<sup>+5</sup>.

También después de la pirólisis se observa otra señal característica a los 825cm<sup>-1</sup> asignada a vibraciones stretching asimétricos de los enlaces V-O más largos. <sup>[108]</sup> Se observa una señal de menor de energía a los 620cm<sup>-1</sup>, asignada para los modos de deformación V-O-V.

### 3.4 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X obtenidos de los productos pirolíticos de  $(VCl_3) \cdot PS$ -*b*-4-PVP y  $(VCl_3) \cdot$ Quitosano en todas las relaciones moleculares realizadas (1:1),(1:5) y (1:10), y a las dos temperaturas de pirolisis realizadas 400°C y 500°C , para todos los casos nos revelan la presencia de la fase correspondiente a  $\alpha$ - $V_2O_5$  ortorrómbica.

A continuación se presentan algunos difractogramas correspondientes a los productos pirolíticos de los precursores moleculares (1:1) y (1:5) pirolizados a 400°C.

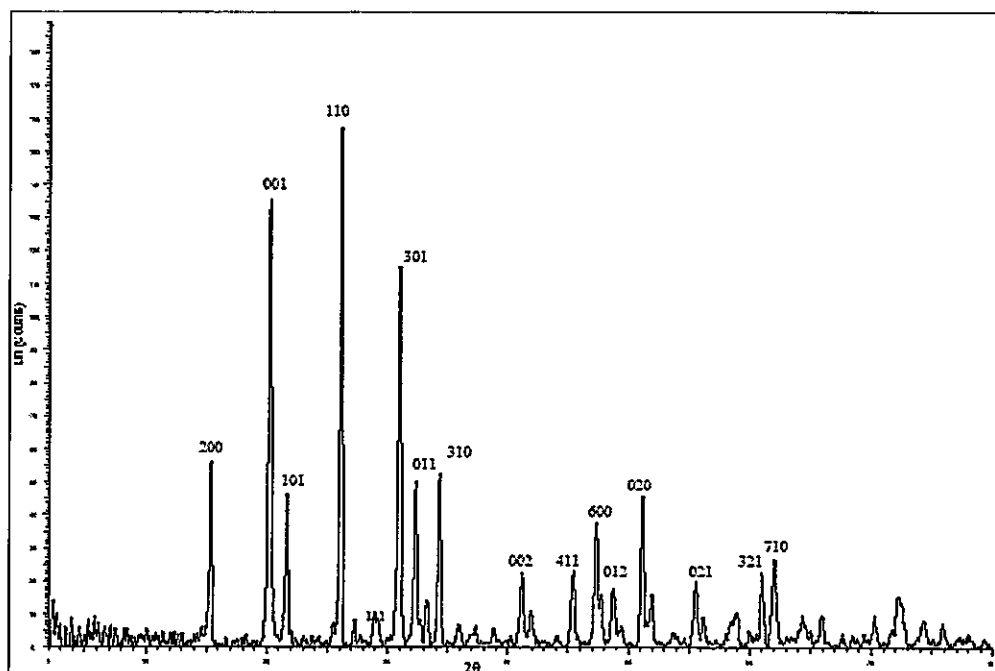


Figura 20. Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP (1:1)$ , pirolizado a  $400^\circ C$  por 4h.

Tabla 7. Comparación de los ángulos de incidencia de las muestras pirolizadas Vanadio•PS-b-4-PVP (1:1) vs el patrón de referencia.

Producto Pirolítico	Fase obtenida	2θ de muestra	2θ de patrón $V_2O_5$ 01-089-0612
Vanadio•PS-b-4-PVP (1:1) 400°C	$\alpha-V_2O_5$	15.339	15.339
		20.207	20.244
		21.646	21.671
		26.113	26.099
		32.312	32.310
		33.282	33.253
		34.278	34.229
		41.167	41.157
		41.932	41.927
		45.459	45.357
		47.322	47.202
		48.751	48.712
		51.192	51.115
		51.985	51.856
		56.217	56.146
65.999	65.869		
72.273	72.111		

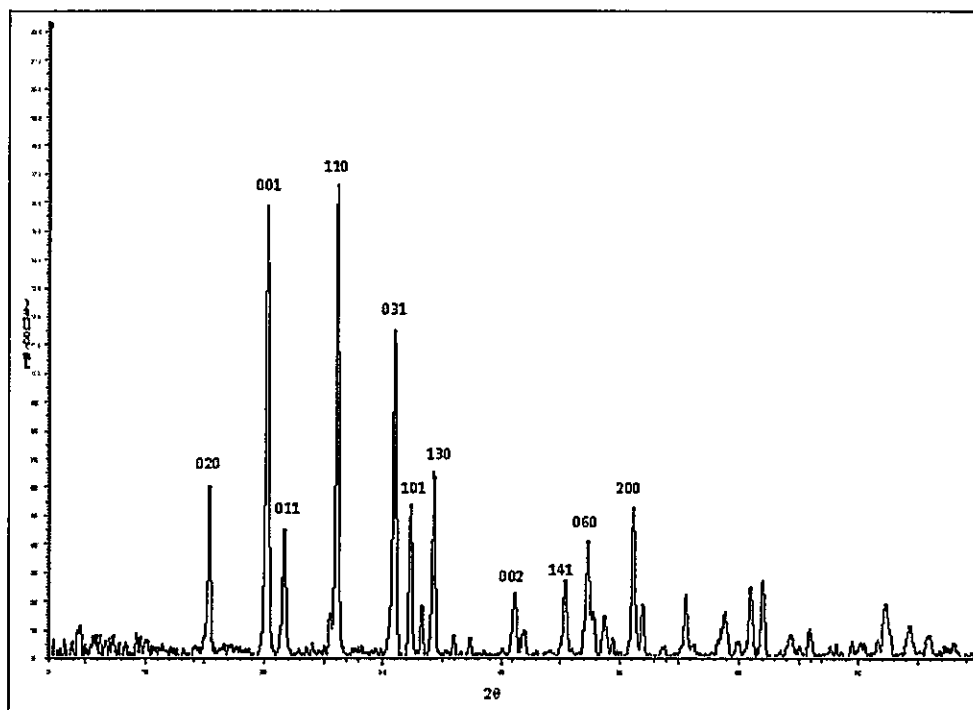


Figura 21. Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1), pirolizado a 400°C por 4h.

Tabla 8. Comparación de los ángulos de incidencia de las muestras Vanadio•Quitosano (1:1) vs patrones de referencia.

Producto Pirolítico	Fase obtenida	2θ de muestra	2θ de patrón $V_2O_5$ 01-089-0612
$(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1) 400°C	$\alpha$ - $V_2O_5$	15.363	15.339
		20.234	20.244
		21.679	21.671
		25.536	25.497
		26.144	26.099
		31.009	30.961
		32.354	32.31
		33.291	33.253
		34.312	34.229
		36.007	35.949
		41.170	41.157
		42.019	41.927
		45.436	45.357
		47.807	47.72
		48.762	48.712
		51.21	51.115
52.005	52.38		
55.611	55.53		

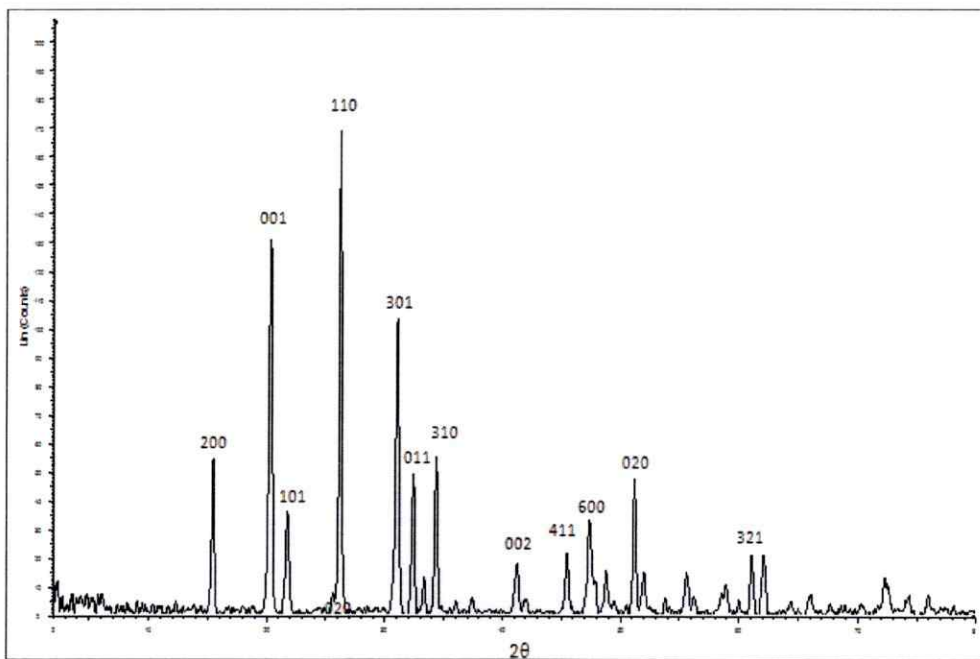


Figura 22. Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5), pirolizado a  $400^\circ C$ , por 6h.

Tabla 9. Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5) vs patrones de referencia.

Producto Pirolítico	Fase obtenida	$2\theta$ de muestra	$2\theta$ de patrón $V_2O_5$ : 01-089-0612
$(VCl_3) \cdot$ Quitosano (1:5) $400^\circ C$	$\alpha$ - $V_2O_5$	15.427	15.381
		20.306	20.315
		21.716	21.744
		26.203	26.153
		31.068	31.049
		32.421	32.395
		33.340	33.341
		34.360	34.312
		41.274	41.305
		45.528	45.485
		47.422	47.341
		48.847	48.870
		51.264	51.223
		52.070	52.016
55.672	55.661		
61.157	61.118		

Para otros productos pirolíticos de las otras relaciones moleculares y temperaturas de pirolisis, los difractogramas restantes se muestran el anexo N° 3.

### 3.5 Microscopía electrónica de Barrido y Análisis EDS

A continuación se muestran las imágenes SEM de los productos pirolíticos en la relación molar (1:1).

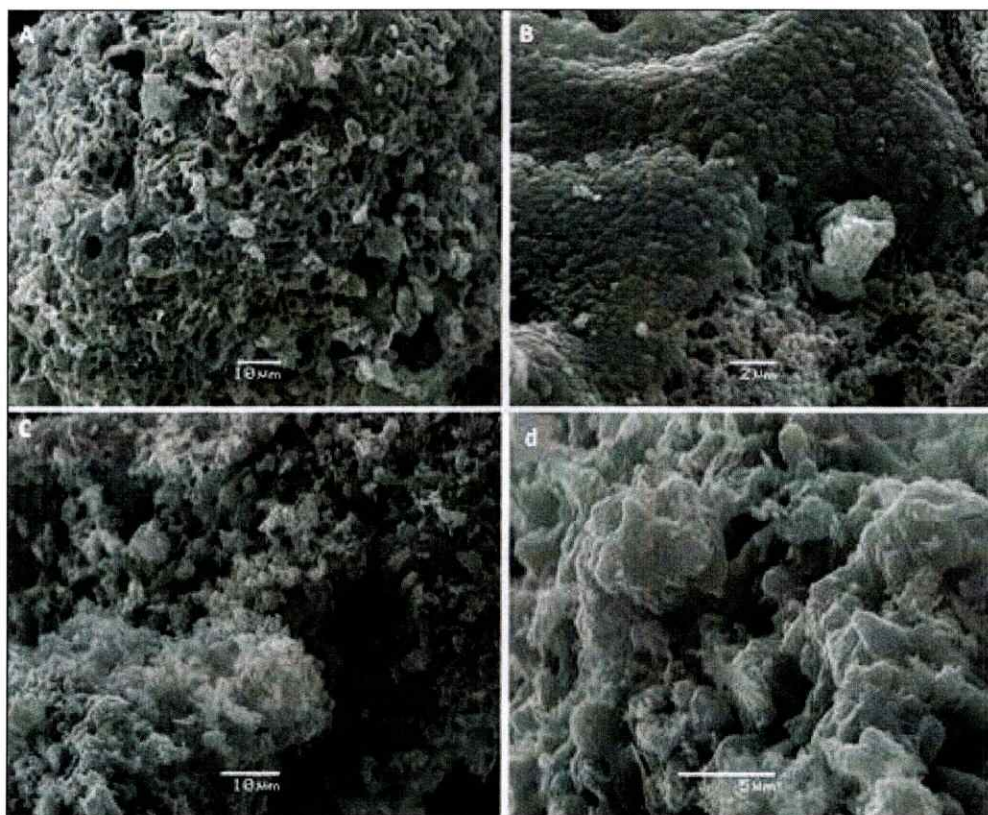


Figura 23. Imágenes SEM: A) y B)  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:1) pirolizado a 400°C por 4h, C) y d)  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:1) pirolizado a 400°C por 4h.

Las imágenes SEM nos revelan una morfología porosa para ambos casos. Aunque el producto pirolítico del precursor  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  muestra algunas zonas más porosas y regulares que el precursor de  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano.

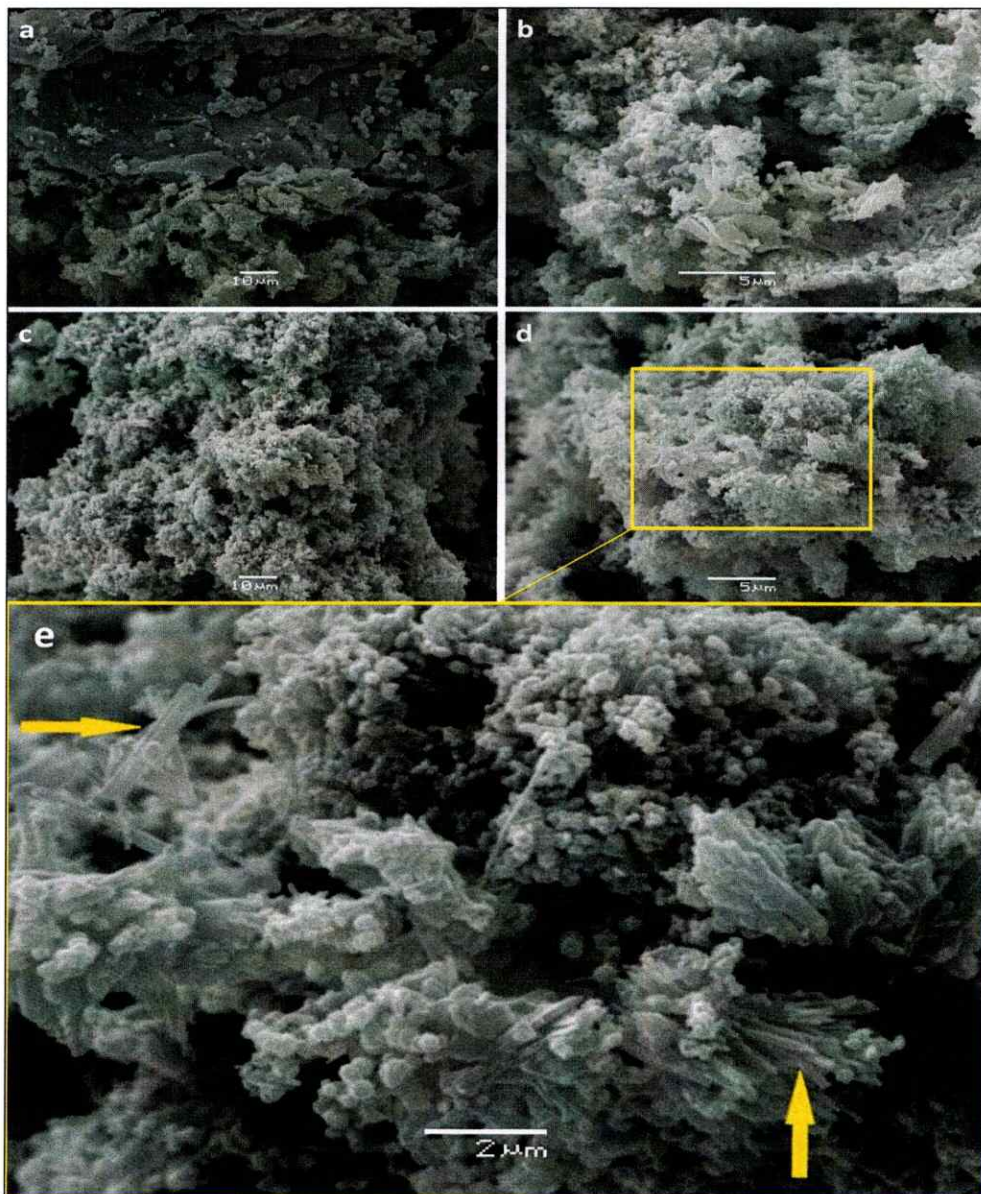


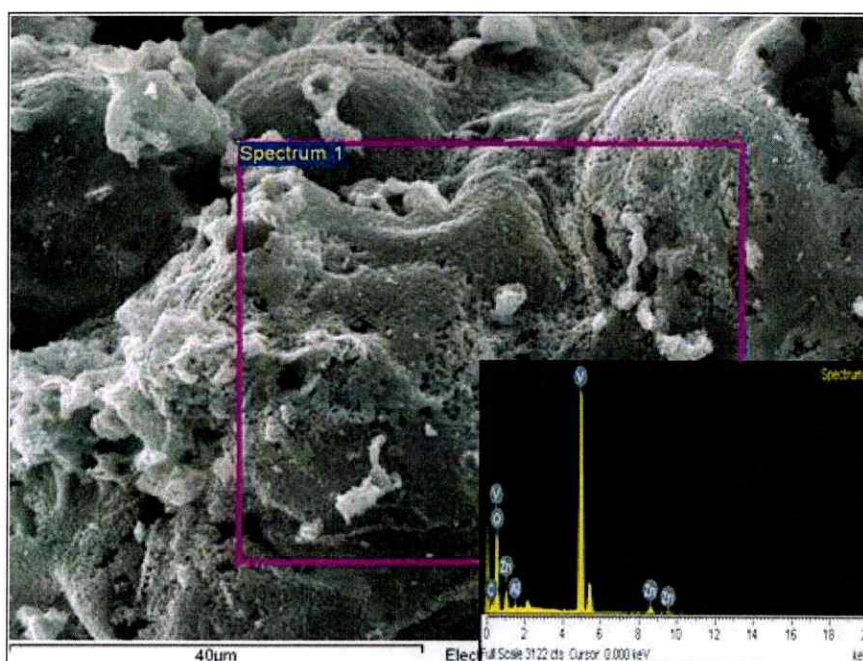
Figura 24. Imágenes SEM: a) y b)  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{PS-}b\text{-4-PVP}$  (1:5) pirolizado a  $400^\circ\text{C}$  por 6h, c) y d)  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{Quitosano}$  (1:5) pirolizado a  $400^\circ\text{C}$  por 6h y e) Amplificación de d), donde se observan nanobarras de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

En estas imágenes SEM se observa claramente el efecto del polímero y la relación molar del metal-polímero, en la morfología de los productos pirolíticos. Ya que para el precursor de  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{PS-}b\text{-4-PVP}$  (1:5) (figura 24a), la superficie de las partículas



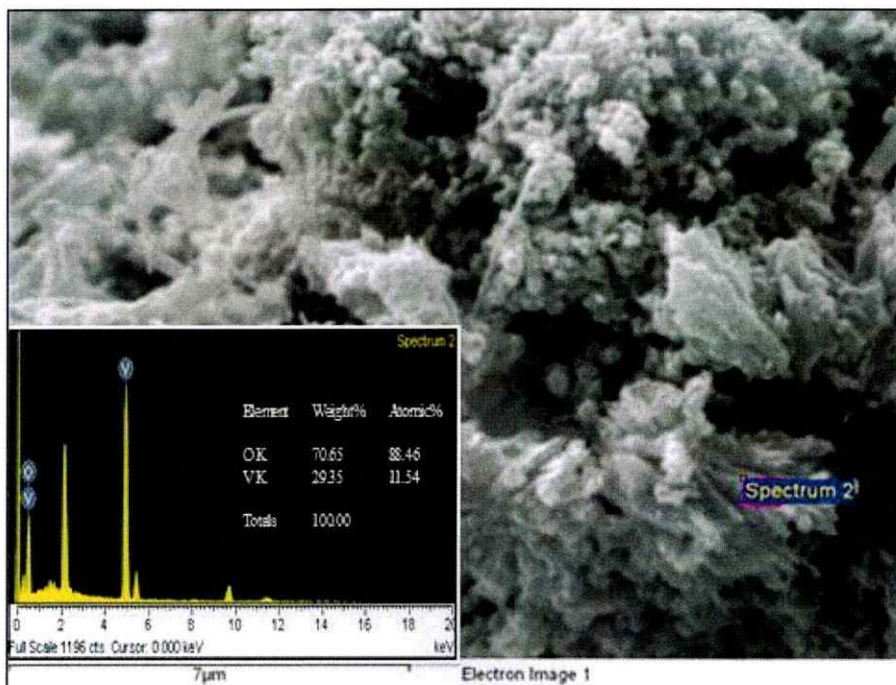
son muy irregulares y poco definidas. Por el contrario para el precursor  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5), observamos en la figura 24e, la formación de nanobarras compactas de  $2\mu m$  de longitud y  $50nm$  de diámetro aproximadamente.

El analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS), corrobora para todas las muestras la presencia de vanadio y oxígeno. A continuación se muestran dos imágenes SEM con su respectivo análisis elemental, figuras 25 y 26.



**Figura 25. Imágenes SEM de  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:1) pirolizado a  $400^\circ$  a 4h, acoplada a un analizador EDS.**

El análisis EDS nos revela que para el producto pirolítico  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:1), la zona enmarcada en el cuadro rosado, los átomos presentes están compuesto por un 56,45% de oxígeno, 27,0% de vanadio y un 12% de carbono. Indicando que la pirólisis no elimina toda la materia orgánica presente en el precursor, quedando posiblemente una matriz de carbono soportando las nanopartículas de  $V_2O_5$ .



**Figura 26. Imágenes SEM de  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5) pirolizado a  $400^\circ$  a 6h, acoplada a un analizador EDS.**

La figura 26, muestra el análisis EDS de la muestra pirolizada a  $400^\circ C$  del precursor  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5), la cual está compuesta principalmente por vanadio (29,4%) y oxígeno (70,7%) , reflejando así una alta pureza para este precursor, pues teóricamente el  $V_2O_5$  contiene un 28,6% de V y 71,5% de O.

### 3.6 Microscopía de Transmisión Electrónica

A continuación se muestra la caracterización por TEM de los productos pirolíticos  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{Quitosano}$  y  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{PS-}b\text{-4-PVP}$ .

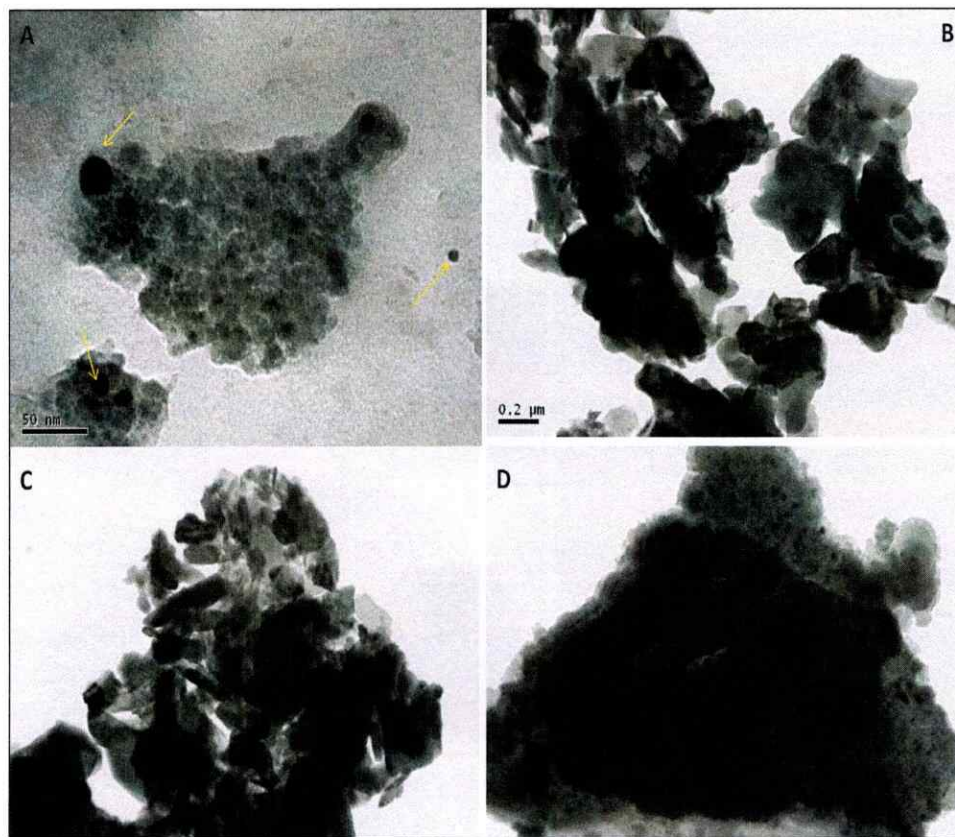


Figura 27. Imágenes TEM: A) y B)  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{PS-}b\text{-4-PVP}$  (1:1) pirolizado a  $400^\circ\text{C}$  por 4h, C) y D)  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{Quitosano}$  (1:1) pirolizado a  $400^\circ\text{C}$  por 4h.

Las imágenes TEM nos muestran en su mayoría a aglomerados microparticulados de óxidos de vanadio. En la figura 27a, observamos la presencia de nanopartículas esféricas de tamaños que van desde los 10 a 25nm aproximadamente, para el precursor  $(\text{VCl}_3)\cdot\text{PS-}b\text{-4-PVP}$  (1:1), como lo señalan las flechas de color amarillo.

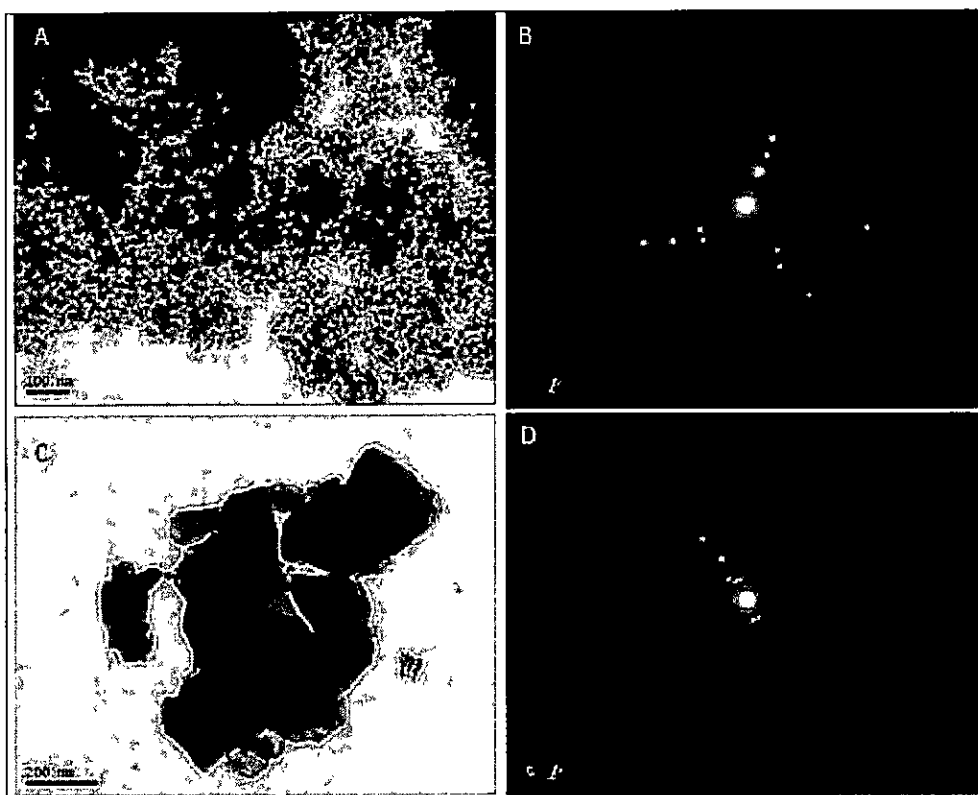


Figura 28 .A) Imágenes TEM de nanopartículas de 50nm del precursor  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5) pirolizado a  $400^\circ C$  por 6h, B) Patrón de difracción de electrones de A, C) Imágenes TEM de  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:5) pirolizado a  $400^\circ C$  por 6h. y D) patrón de difracción de electrones de C.

Para los productos pirolíticos de  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:5) se observa la formación de nanoestructuras esféricas de diferentes tamaños, cuando es pirolizada a  $400^\circ C$  durante 6h. Estas se encuentran con un tamaño medio de 16nm aproximadamente, (ver anexo IV).

Luego para el producto pirolítico  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  (1:5) se observan más bien aglomerados, figura 27C. En ambos casos nos revelan estructuras cristalinas, figura 28 B y 28D.

Comparando las imágenes TEM de los precursores (1:1) vs (1:5), observamos claramente el efecto de la relación molecular. Luego que el precursor molecular con

Quitosano, la relación (1:1) forma aglomerados, en cambio, para la relación (1:5) se observan nanopartículas esféricas.

Luego para el precursor molecular con PS-*b*-4-PVP, la relación (1:1) entrega nanopartículas esféricas y para la relación (1:5) se observan aglomerados. Este resultado indica que la cantidad agregada del polímero juega un rol muy importante en la formación de las nanoestructuras.

### **3.7 Modelamiento estructural de los complejos macromoleculares**

Mediante los resultados de la caracterización por análisis elemental, de los precursores moleculares se puede realizar una aproximación de sus estructuras, basados fundamentalmente en el porcentaje de C, H y N en el precursor.

#### **3.7.1 Modelo estructural (VCl<sub>3</sub>)•Quitosano (1:1)**

El análisis elemental para este precursor es: C, 23.54; H, 3.83; N, 6.13. Por lo tanto su estructura calculada con este resultado y utilizando el software ChemBioDraw Ultra 13, dibujamos la estructura (figura 29) que mejor representan los resultados. Luego, para determinar las distancias entre los átomos de vanadios vecinos y así obtener una interpretación de los tamaños y morfología de la nanoestructuras, utilizamos el software ChemBio3D Ultra 13, el cual nos entrega esta información, calculada para la estructura de menor energía.

A continuación se muestran los dibujos del modelo calculado para este precursor.

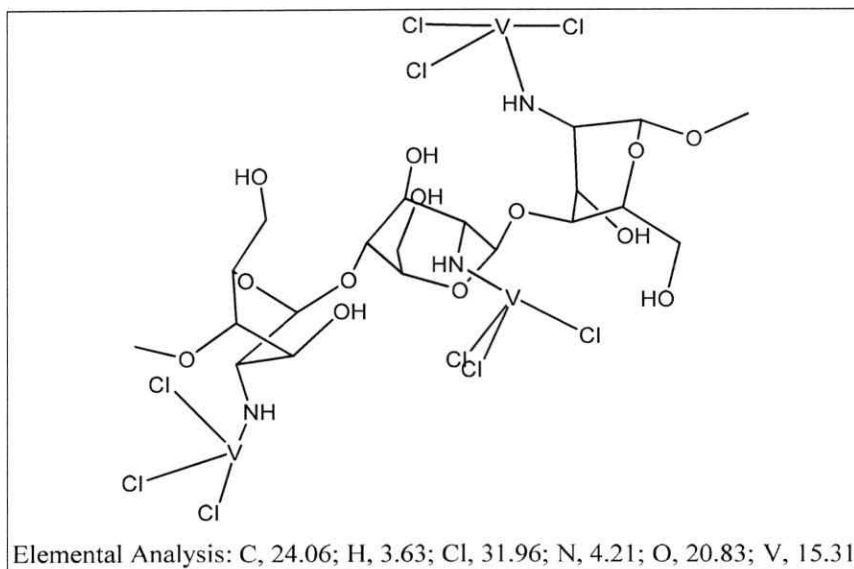


Figura 29. Modelo estructural  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1), utilizando ChemBioDraw Ultra 13.

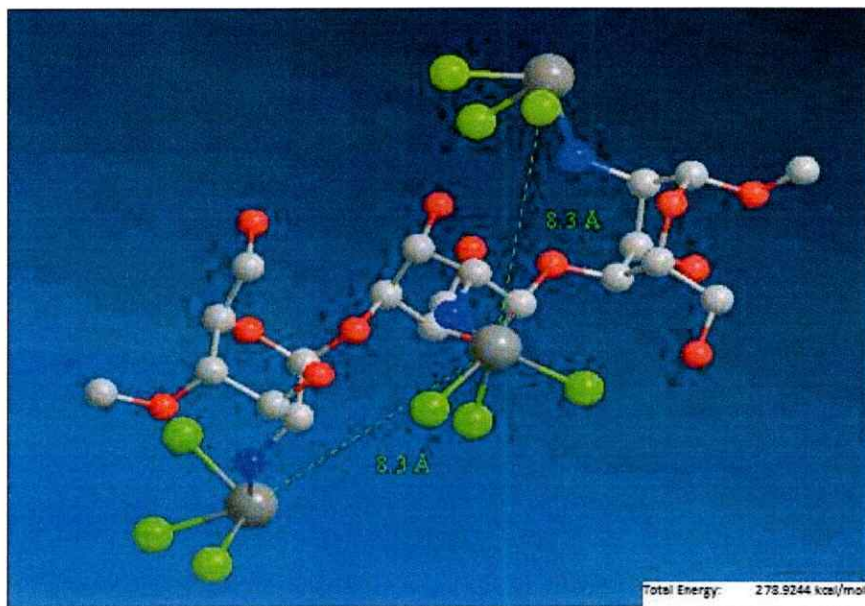


Figura 30. Modelo tridimensional de  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1), utilizando ChemBio3D Ultra 13.

En la figura 29 se observa la información entregada por el software del análisis elemental del precursor  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:1), resultando: C, 24.06; H, 3.63; N,

4.21. Estos valores se aproximan mucho a los reales, por lo que podemos decir que el modelo planteado simula muy bien al complejo  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:1). Luego la figura 20, nos entrega información de las distancias entre los centros de vanadio resultando  $8,3\text{\AA}$ , y la energía total del complejo,  $278,92\text{Kcal/mol}$ . Con estos resultados podemos interpretar el tamaño de las nanoestructuras de este precursor, en el cual se obtuvieron nanopartículas pequeñas de aproximadamente  $30\text{nm}$ , como también en su mayoría aglomerados de distintos tamaños, esta irregularidad se puede interpretar debido a la corta distancia que existe entre los centros de vanadio, lo que provoca la aglomeración de la nanoestructuras.

### 3.7.2 Modelo estructural $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5)

Utilizando el mismo análisis anterior, se realizó el modelo estructural para el precursor  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:5). Empleando el análisis elemental, C, 59.32; H, 6.21; N, 9.06. Se construyó el siguiente modelo (Figuras 31 y 32) mostrados en la siguiente página.

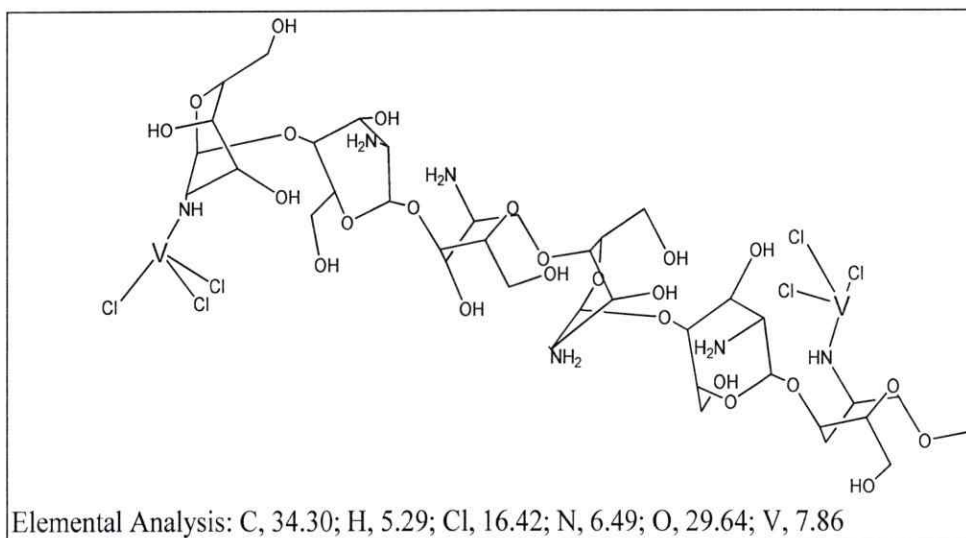


Figura 31. Modelo estructural  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5), utilizando ChemBioDraw Ultra 13.

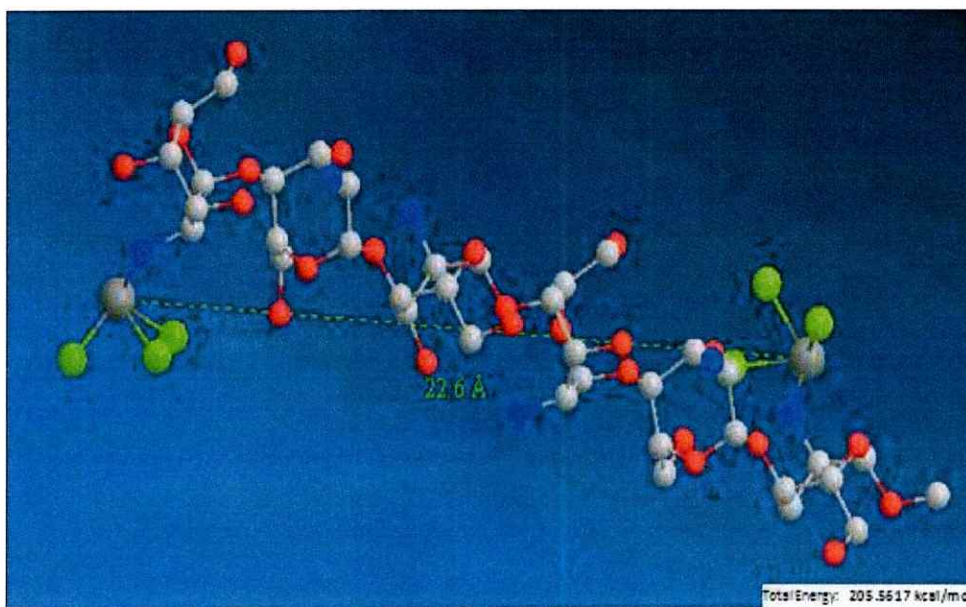


Figura 32. Modelo tridimensional de  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5), utilizando ChemBio3D Ultra 13.

En la figura 31 se observa el modelo estructural del precursor  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:5), y el análisis elemental teórico, resultando: C, 34.30; H, 5.29; N, 6.49. Estos valores se alejan a los valores reales, esto puede deberse a factores externos en la





medición del análisis elemental, como una contaminación de la muestra o problemas de medición. Aun así el modelo tridimensional planteado explica muy bien el resultado de la pirólisis del precursor  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:5). Pues con este complejo se formaron nanoestructuras esféricas regulares de distribución media de 16nm y nanobarras de 50nm de diámetro y 2 $\mu$ m de largo. Este tipo de nanoestructuras se puede interpretar con las distancias entre los átomos de vanadio vecinos y la forma del complejo que se muestra en la figura 32. De aquí se deduce que los átomos de vanadio están a una distancia (22,6 Å) adecuada para evitar aglomeraciones, y además estos centros metálicos mantienen estirado al polímero, debido a la energía repulsiva entre ellos, y así evitando el enrollamiento del complejo, entregándole a la molécula una mayor estabilidad, lo que se refleja en la energía total, 205,56Kcal/mol con respecto al precursor anterior. Estas propiedades ayudan a este precursor a la formación de nanoestructuras regulares, mencionadas anteriormente.

### 3.7.3 Modelo estructural $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:10)

El modelo estructural para el precursor  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:10). Basados el análisis elemental obtenido, C, 35.54; H, 6.36; N, 6.77. Se construyó el siguiente modelo (Figuras 33 y 34).

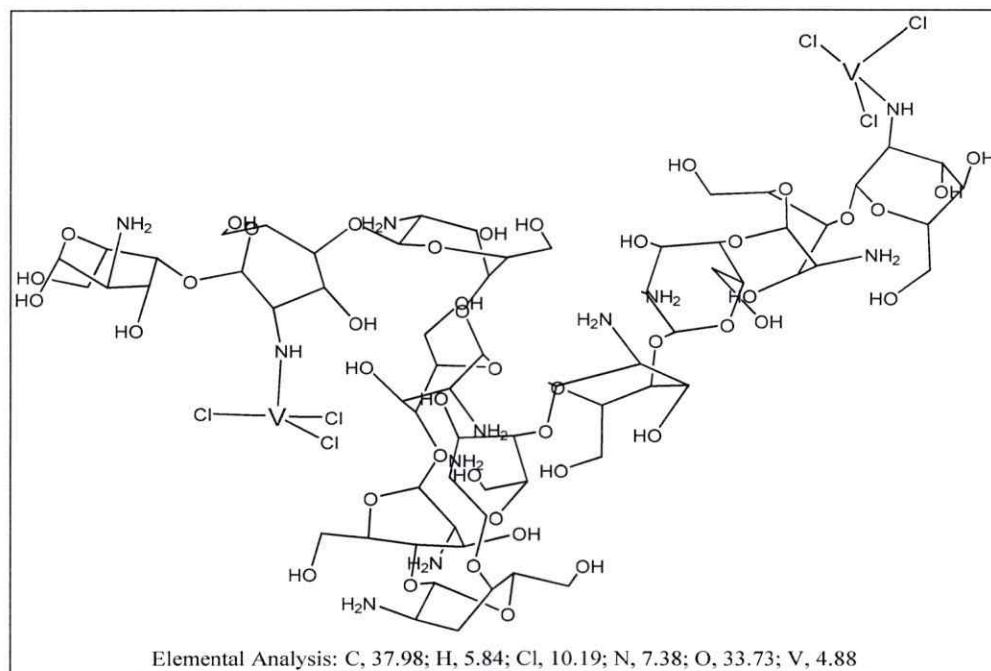


Figura 33. Modelo estructural de  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:10), utilizando ChemBioDraw Ultra 13.

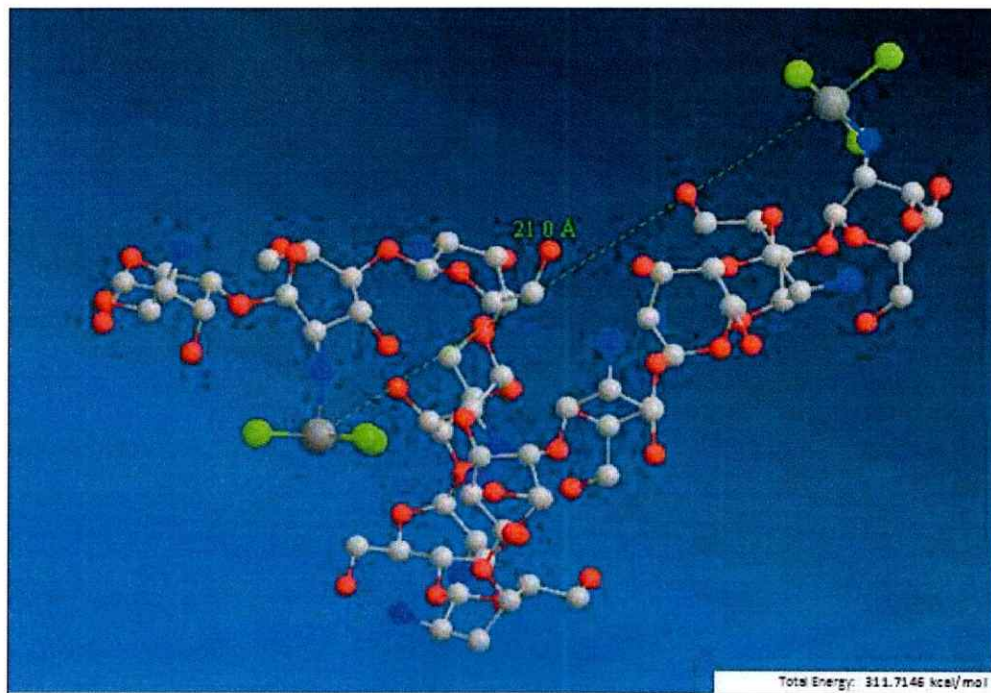


Figura 34. Modelo tridimensional de  $(VCl_3) \bullet$ Quitosano (1:10), utilizando ChemBio3D Ultra 13

El modelo estructural para el precursor  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:10), y el análisis elemental teórico entregado: C, 37.98; H, 5.84; N, 7.38, son cercanos a los valores reales (C, 35.54; H, 6.36; N, 6.77), por lo que el modelo se considera apto para los cálculos de las distancias entre los átomos de vanadio, como se observa en la figura 34. Observamos que en el modelo tridimensional, la estructura macromolecular tiende a enrollarse, debido a la mayor cantidad de polímero que metal, lo que contribuye a una gran cantidad de fuerzas intermoleculares (Van der Waals, ión-dipolo, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno) que ocurren en el complejo. Ahora bien, no tenemos resultados de los tamaños de las posibles nanoestructuras formadas, mediante SEM y TEM, para poder comparar con las otras relaciones, pero podemos predecir su tamaño y morfología de acuerdo a las distancias que hay entre los átomos vecinos de vanadio, el cual resultó de 21 Å. Con esta información, más la estructura del complejo se puede predecir que el tamaño de las nanoestructuras, será similar al tamaño de las nanoestructuras de la relación 1:5, pues la distancia entre los átomos de vanadio es similar. La morfología será distinta a las dos relaciones anteriores (1:1 y 1:5) pues el enrollamiento del polímero, evitará una nucleación ordenada de los átomos de vanadio. En cuanto a energía este complejo (311,71 Kcal/mol), es más estable que los anteriores, considerando la misma cantidad de átomos. Lo que también contribuye a la distinta morfología de las posibles nanoestructuras formadas.

#### 3.7.4 Modelo estructural $(VCl_3) \bullet$ PS-*b*-4-PVP (1:1)

Utilizando el mismo método usado para simular los precursores de Quitosano. A continuación se muestran las figuras 35 y 36 para el modelo del precursor  $(VCl_3) \bullet$  PS-*b*-4-PVP (1:1).

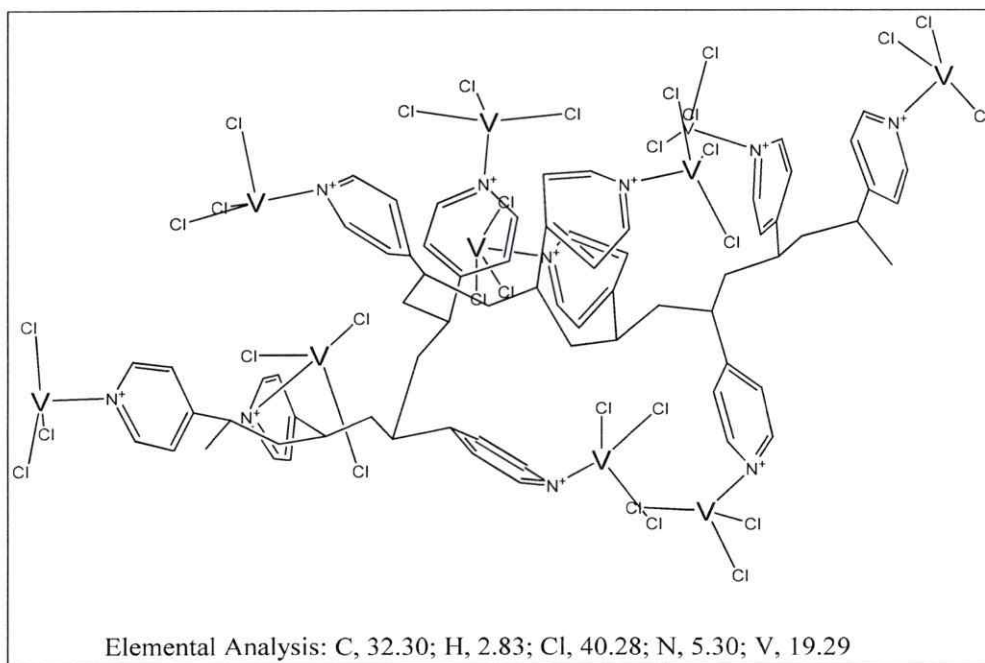


Figura 35. Modelo estructural de (VCl<sub>3</sub>)•PS-*b*-4-PVP (1:1), utilizando ChemBioDraw Ultra 13.

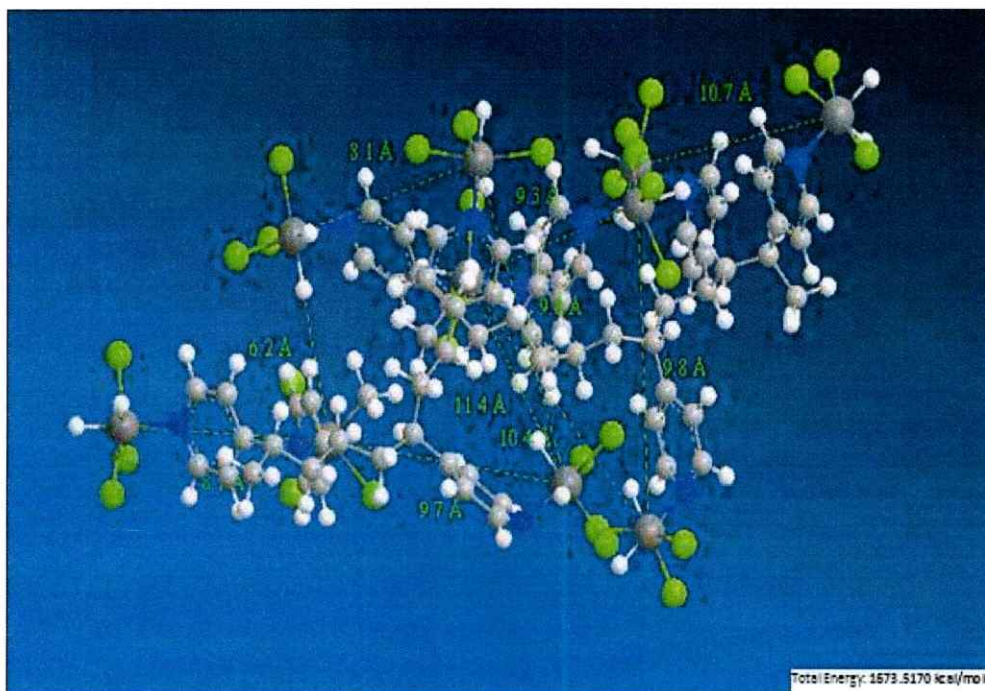


Figura 36. Modelo tridimensional de (VCl<sub>3</sub>)•PS-*b*-4-PVP (1:1), utilizando ChemBio3D Ultra 13.

El modelo estructural para el precursor  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1), fue calculado considerando el análisis elemental obtenido (C, 26.13; H, 2.64; N, 4.30). El cual se asimila bastante al teórico entregado por el software (C, 32.30; H, 2.83; N, 5.30). Con este resultado podemos acercarnos al modelo tridimensional del precursor (figura 36). El modelo muestra las posibles distancias e interacciones que ocurren en los átomos de vanadio en el complejo macromolecular donde las distancias de los centros metálicos van de los 6,7 Å a 11,4 Å con una media igual a 9,4Å. Y la estructura es desordenada debido a la gran cantidad de átomos vanadio que se encuentran interaccionando con los anillos piridínicos y con los átomos de nitrógenos que al estar cargados la energía total del sistema (1.673,52 Kcal/mol) aumenta y es muy alta en comparación a los otros precursores. Aunque esto evita que la cadena polimérica se doble o enrolle.

Por lo tanto para el precursor  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:1), se observarán zonas con nanoestructuras, cuando las distancias entre los átomos de vanadio sean mayores que la media y la forma de la estructura se mantenga desenrollada. Y observarán zonas con aglomeraciones, cuando las distancias entre los átomos de vanadio sean menores que la media y la forma de la estructura este enrollada o doblada. Pues así se observa en las imágenes TEM para este precursor, en donde hay zonas con nanoestructuras y otras zonas con aglomeraciones.

### 3.7.5 Modelo estructural $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$ (1:5)

Para el modelo estructural, del precursor  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:5), tenemos las siguientes figuras en la siguiente página.

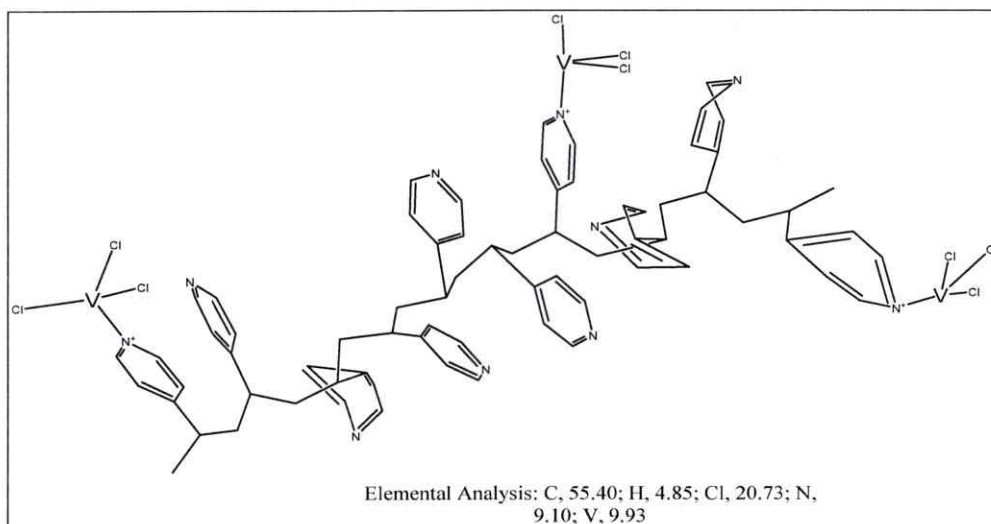


Figura 37. Modelo estructural de  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:5)$ , utilizando ChemBioDraw Ultra 13.



Figura 38. Modelo tridimensional de  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:5)$ , utilizando ChemBio3D Ultra 13.

Los modelos vistos en la página interior, muestran el complejo  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP (1:5)$ , basados en el análisis elemental obtenido (C, 53.16; H, 5.82; N, 7.97). El cual se asimila bastante al teórico (figura 37) entregado por el software (C, 55.40; H, 4.85; N, 9.10). También tenemos el modelo tridimensional (figura 38) el cual

entrega las distancias entre los átomos de vanadio, donde se obtiene un promedio de 16,15Å. Además observamos que la estructura tiende a doblarse, formando un ángulo sobre los 90°. Si expandimos la molécula lo más probable, es que el doblamiento sea mayor y el ángulo disminuya, contribuyendo a una aglomeración de los átomos de vanadio en la etapa de pirólisis. El doblamiento se puede deber a que el átomo de vanadio que se encuentra en el centro, atrae al sistema pi del anillo piridínico más cercano, ayudando a que los grupos piridínicos que están alrededor de éste, se unan mediante fuerzas intermoleculares. Este fenómeno se ve reflejado en los resultados obtenidos por TEM, en donde no se obtuvieron nanoestructuras, sino más bien aglomerados.

### 3.7.6 Modelo estructural (VCl<sub>3</sub>)•PS-*b*-4-PVP (1:10)

Para este último modelo estructural, tenemos las siguientes figuras.

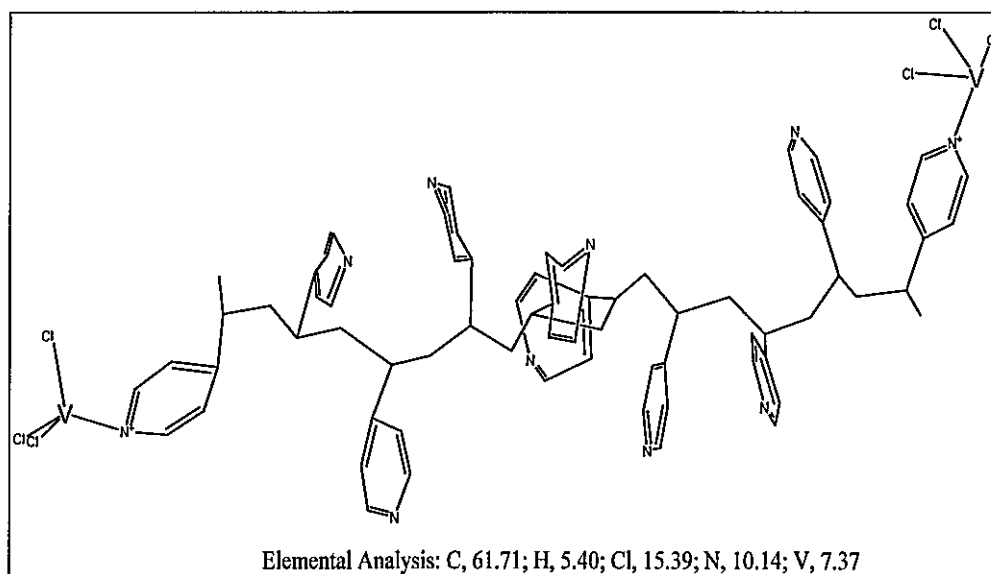
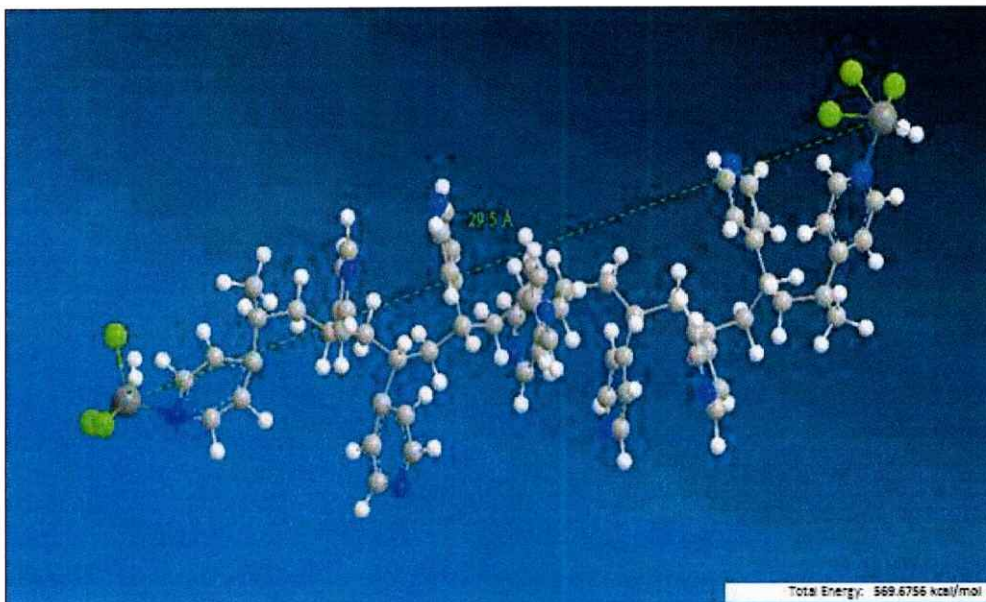


Figura 39. Modelo estructural de (VCl<sub>3</sub>)•PS-*b*-4-PVP (1:10), utilizando ChemBioDraw Ultra 13.



**Figura 40.** Modelo tridimensional de  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:10), utilizando ChemBio3D Ultra 13.

El modelo del precursor  $(VCl_3) \bullet PS-b-4-PVP$  (1:10), (figuras 39 y 40), se construye de igual manera, basados fundamentalmente en el análisis elemental obtenido (C, 56.20; H, 6.21; N, 8.45). Este resultado es muy similar al valor teórico (figura 39) entregado por el software (C, 61.71; H, 5.40; N, 10.14). Luego el modelo tridimensional (figura 40) nos entrega las distancias entre los átomos de vanadio, obteniendo un valor de 29.5 Å y la estructura del complejo macromolecular.

Con esta información podemos predecir cómo serán las nanoestructuras de este precursor, lo mismo que ocurre con el precursor  $(VCl_3) \bullet$  Quitosano (1:10).

Según nuestros resultados con este polímero, se forman nanoestructuras sólo en la relación (1:1), donde la distancia de cada átomo de vanadio está entre 6,7Å a 11,4 Å, y la forma del complejo es desordenada, donde cada átomo de vanadio atrae a un anillo piridinico anulando las fuerzas intermoleculares de este y así evitando el



doblamiento que ocurre en la relación (1:5). Por lo tanto entre más lineal se comporte la cadena polimérica del PS-*b*-4-PVP (menos doblada) se obtienen mejores resultados, ya que en el proceso de pirólisis los átomos de vanadio tienen mayor recorrido para nuclearse y formar nanoestructuras.

Por lo tanto el complejo macromolecular (VCl<sub>3</sub>)•PS-*b*-4-PVP (1:10) sería un buen precursor de nanoestructuras, al igual que (VCl<sub>3</sub>)•Quitosano (1:10). Los resultados que verifican estas predicciones se encuentran en el “Anexo V”, donde se observa la formación de nanocintas de diferentes tamaños para (VCl<sub>3</sub>)•Quitosano (1:10) y nanoestructuras cúbicas y semiesféricas para (VCl<sub>3</sub>)•PS-*b*-4-PVP (1:10). A continuación dos figuras que resumen los resultados obtenidos.









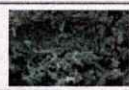



Relación molar Metal/Polímero	Estructura cristalina	Morfología superficial SEM	Morfología Estructural TEM
V/Quitosano 1:1	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Porosa Laminar Irregular 	Nanoestructuras de irregulares tamaños 30 a 50nm. 
V/Quitosano 1:5	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nanobarras 50nm*2μm Regulares. 	Nps. regulares 16nm de Ø. 
V/Quitosano 1:10	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Micro y nano Barras 100-200nm 	Nanocintas 30-60nm. 
V/PS4PVP 1:1	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Porosa Regular 	Nps irregulares 10 a 25nm de Ø. 
V/PS4PVP 1:5	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Capas Irregular 	Aglomerados 
V/PS4PVP 1:10	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nanoestructuras Semi-cúbicas irregulares. 	Nanoestructuras Semi-cúbicas-esféricas irregulares 

Figura 41. Resumen general de las nanoestructuras formadas después de las pirólisis de los precursores moleculares.

Precursor	Relación Metal-Polímero	Distancia V-V [Å]	nm	Morfología	Tamaño
V/Quitosano	1:1	8,3	✓	Nanopartículas Irregulares	30nm – 50nm
	1:5	22,6	✓	Nanopartículas	16nm
				Nanobarras	50nm x 2µm
1:10	21,0	✓	Nanocintas	30nm – 60nm	
V/PS4PVP	1:1	9,4	✓	Nanopartículas Irregulares	10nm – 25nm
	1:5	16,2	X	Aglomerados	-
	1:10	29,5	✓	Nanoestructuras Cúbicas e irregulares	40nm- 200nm

Figura 42. Relación de las distancias Vanadio-Vanadio, calculadas mediante el programa ChemBio 3D Ultra y el tamaño de las nanoestructuras formadas de las pirólisis de los precursores moleculares.

### 3.8 Mecanismo de Formación de las nanoestructuras de $V_2O_5$

Un posible mecanismo de formación de las nanoestructuras de  $V_2O_5$ , se muestra en el anexo II. En la primera etapa del calentamiento (de 25°C a 300°C), habría un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por coordinación de los grupos piridina o amino con vanadio. Esto produce un material poco volátil formado por una matriz tridimensional. En la segunda etapa (300-400 °C) ocurre la carbonización de la materia orgánica, formándose agujeros donde se van juntando los centros metálicos de vanadio. Y luego, por oxidación se forma el  $V_2O_5$ , que posteriormente va creciendo por “nucleación”, formándose así las nanopartículas respectivas.

#### 4. CONCLUSIONES

Los complejos macromoleculares  $(VCl_3) \cdot \text{Quitosano}$  y  $(VCl_3) \cdot \text{PS-}b\text{-4-PVP}$  en las relaciones (1:1), (1:5) y (1:10), son sólidos estables a temperatura ambiente. La pirolisis de estos complejos, en algunos casos se obtienen nanoestructuras de  $V_2O_5$ , como fue para el caso de  $(VCl_3) \cdot \text{Quitosano}$  (1:5) pirolizado a  $400^\circ\text{C}$  por 6 horas, donde por SEM se observaron en algunas zonas, nanobarras de  $2\mu\text{m}$  de longitud y  $50\text{nm}$  de diámetro.

La naturaleza del polímero es fundamental para la formación de las nanoestructuras y para la morfología de estas, pues con Quitosano se lograron observar nanobarras, y nanopartículas esféricas de un diámetro medio de  $16\text{nm}$ . Cuando en el complejo macromolecular las distancias entre los centros metálicos de vanadio sea alrededor de  $22\text{Å}$ , y su estructura presente un ordenamiento de la cadena polimérica lineal. En cambio con  $\text{PS-}b\text{-4-PVP}$  en la relación molar, se lograron observar nanopartículas esféricas de diferentes tamaños de  $10\text{nm}$  a  $25\text{nm}$  aproximadamente. Cuando en el complejo macromolecular, las distancias entre los centros metálicos de vanadio sea alrededor de  $22\text{Å}$ , y su estructura se mantenga lineal y ordenada

Se concluye que la relación molar juega un rol importante en el tamaño y morfología de las nanoestructuras, pues la cantidad de vanadio presente el polímero cambia la estructura en la cadena de éste. Formando complejos macromoleculares de diferentes morfologías y propiedades, que afectan a la nucleación o a la aglomeración en el proceso de pirólisis empleado.



En general el estudio más profundo en el mecanismo de formación de nanoestructuras de óxidos de vanadio está centrando en la forma que se obtiene en el precursor metal-polímero.

Los complejos macromoleculares  $(VCl_3) \cdot \text{Qitosano}$  y  $(VCl_3) \cdot \text{PS-}b\text{-4-PVP}$  son adecuados precursores de nanopartículas de  $V_2O_5$ , cuya morfología y tamaño podría ser controlado por la relación molar del precursor y por la naturaleza del polímero. Aun cuando la temperatura podría ser también un parámetro importante. Su influencia sigue en estudio.

## 5. REFERENCIAS

- [1]. Drexler, K. 1981. Proc. Natl. Acad. Sci.: 78, 5277-5278.
- [2]. Edelstein, A. y Camarata, R. 2000. Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications,(J.W.Arrowsmith Ltda,Bristol).
- [3]. Klaubande, K. 2001. Nanoscale Materials in Chemistry. 2ª ed. New York, Wiley Interscience.
- [4]. Chambers, W. 2009. Adv.Mater.: 21, 2899-2902.
- [5]. Kahn, M.; Glaria, A.; Pages, C.; Monge, M.; Macary, L.; Maisonnat, A. y Chaudret, B. 2009. J. Chem. Mater.:19, 4044-4060.
- [6]. Rao, C.; Muller, A. y Cheetham, A. 2004. The Chemistry of Nanomaterials Wiley-VCH Weinheim.
- [7]. Lavayen, V.; O'Dwyer, C.; Santa Ana, M.; Newcomb, S.; Benavente, E.; González, G. y Sotomayor, C.2006. Phys.Stat.Sol.: 13, 3285-3289.
- [8]. Lavayen, V.; O'Dwyer, C.; Cardenas, G.; González, G. y Sotomayor, C. 2007.Mater.Res.Bull.: 42, 674-685.
- [9]. Zhai, T.; Liu, H.; Li, H.; Fang, X.; Liao, M.; Li, L.; Zhou, H.; Loide, Y.; Bando, Y. y Golberg, D. 2010. Adv.Mater: 22, 1-6.
- [10]. Min, J.; Hwa, M.; Larson, C.; Yavuz, C.; Stucky, G.; Wodtke, A y Moskovits, M. 1998. Nano Letters: 9, 3980-3984.
- [11]. O'Dwyer, C.; Lavayen, V.; Fuenzalida, D.; Lozano, H.; Santa Ana, M.; Benavente, E.; Gonzalez, G. y Sotomayor, C. 2008.C.M.S.Small: 4, 990-1000.
- [12]. Raible, M.; Burghard, U.; Schlecht, A.; Yasuda, U y Vossmeier, T. 2005. Sens. Act. B.: 106, 730-735.
- [13]. Schlencht, U.; Guse, B.; Raible, I.; Voosmeyer, T. y Burghard, M. 2004. Chem Comm: 2184-2185.
- [14]. Takahashi, K.; Limmer, S.; Wang, Y. y Cao, G. 2004. J. Phys. Chem.: 108, 9795-9800.

- [15]. Pinna, N.; Willinger, M.; Weiss, K.; Urban, J. y Schlogl, R. 2003. *Nano Letters.*: 3, 1131-1134.
- [16]. Kaper, H.; Willinger, M.; Djerdj, I.; Gross, S.; Antonietti, M. y Smarsly, B. 2008. *J. Mater. Chem.*: 18, 5761-5769.
- [17]. O'Dwyer, C.; Navas, D.; Lavayen, V.; Benavente, E.; Santa Ana, M.; Gonzalez, G.; Newcomb, S. y Sotomayor, C. 2006. *Chem.Mater.*:18, 3016-3022.
- [18]. O'Dwyer, C.; Navas, D.; Lavayen, V.; Benavente, E.; Santa Ana, M.; Gonzalez, G.; Newcomb, S. y Sotomayor, C. 2007. *Electrochem Solid-State Lett.*:10, A111-A114.
- [19]. Zhou, Y.; Qiu, Z.; Lu, M.; Zhang, A. y Ma, Q. 2007. *Mater. Letters*: 61, 4073-4075.
- [20]. Mao, L.; Liu, C. y Li, J. 2008. *J. Mater. Chem.*: 18, 1640-1643.
- [21]. Fei, H.; Liu, M.; Zhou, H.; Sun, P.; Ding, D. y Chen, T. 2009. *Solid State Science*: 11, 102-107.
- [22]. Sediri, F.; Touati, F. y Gharbi, N. 2006. *Mater. Sci. Enginee.*: 129, 251-255.
- [23]. Mao, C.; Pan, H.; Wu, X.; Zhu, J. y Chen, H. 2006. *J. Phys. Chem.*:110, 14709-14713.
- [24]. Asim, N.; Radiman, S.; Yarmo, M. y Banaye, M. 2009. *Micro. Meso. Mater*: 120, 397-401.
- [25]. Ramana, C.; Utsunomiya, S.; Ewing, R y Becker, U. 2006. *Solid State Commun.*: 137, 645-649.
- [26]. Zhang, Z.; Gao, Y.; Chen, Z.; Du, J.; Cao, C.; Kang, L. y Luo, H. 2010. *Langmuir*: 26, 10738-10744.
- [27]. Ramana, C.; Smith, R.; Hussain, O.; Chusuei, C. y Julien, C. 2005. *Chem. Mater*: 17, 1213-1219.
- [28]. Kim, J.; Hong, Y. y Uhm, H. 2007. *Surface □ Coating Technol.*: 201, 5114-5120.
- [29]. Pol, S.; Pol, V. y Gedanken, A. 2004. *Chem. Eur. J.*: 10, 4467-4473.
- [30]. Odani, A.; Pol, V.; Pol, S.; Koltypin, M.; Gedanken, A.; y Aurbach, D. 2006. *Adv. Mater*: 18, 1431-1436.

- [31]. Nesper, R. y Muhr, H. 1998. *J. Chimia*: 52,571-578.
- [32]. Krumeich, F.; Muhr, H.; Niederberger, M.; Bieri, F.; Schnyder, B. y Nesper, R. 1999. *J. Am. Chem. Soc.*: 121, 8324-8328.
- [33]. Avansi, Jr.; Ribeiro, C.; Leite, E.; Mastelaro, V. 2009. *Cryst. Growth Des.*: 9, 3626-3631.
- [34]. Muhr, H.; Krumeich, F.; Schönholzer, U.; Bieri, F.; Niederberger, M.; Gauckler, L y Nesper, R. 2000. *Adv. Mater.*: 12, 231-234.
- [35]. Ivanovskaya, V.; Enyashin, A.; Sofronov, A.; Makurin, Y.; Medvedeva, N. y Ivanovskii, A. 2003. *Solid State Comm.*: 126, 489-493.
- [36]. Enyashin, A.; Ivanovskya, V.; Makurin, Y. y Ivanovskii, A. 2004. *Phys. Letters A*: 326, 152-156.
- [37]. Sipos, B.; Duchamp, M.; Magrez, A.; Forro, L.; Barisic, N.; Kis, A.; Seo, J.; Bien, F.; Krumeich, F.; Nesper, R. y Patzke, G. 2009. *J. Appl. Phys.*: 105, 074317:1-074317:5.
- [38]. Cao, J.; Musfeldt, J.; Mazumdar, S.; Chernova, N. y Whittingham, M. 2007. *Nano Letters*: 7, 2351-2355.
- [39]. Liu, X.; Täschner, C.; Leonhardt, A.; Rümmeli, M.; Pichler, T.; Gemming, T.; Büchner, B. y Knapfer, M. 2005. *Phys.Rev. B*: 72, 115407:1-115407:5.
- [40]. Webster, S.; Czerw, R.; Nesper, R.; DiMaio, J.; Xu, J.; Ballato, J.; Carroll, D. 2004. *Materials*: 4, 260-264. 2010. *Materials*: 3, 4192.
- [41]. Vavilova, E.; Herllmann, I.; Kataev, V.; Täschner, C.; Büchner, B.; Klingeler, R. 2006. *Phys.Rev. B*: 73, 1-7.
- [42]. Sharma, S.; Thomas, J.; Ramanan, A.; Panthöfer, M. y Jansen, M. 2007. *Nanosci. Nanotechn*: 6, 1985-1989.
- [43]. Mai, L.; Chen, W.; Xu, Q.; Zhu, Q.; Han, C. y Peng, J. 2003. *Solid State Comm.*: 126, 541-543.
- [44]. Sun, D.; Kwon, C.; Baure, G.; Richman, E.; MacLean, J.; Dunn, B. y Tolbert, S. 2004. *Adv. Funct. Mater*: 14, 1197-1204.
- [45]. Niederberger, M.; Muhr, H.; Krumeich, F.; Bieri, F.; Günther, D. y Nesper, R. 2000. *Chem. Mater.*:12, 1995-2000.



- [46]. Asim, N.; Radiman, S.; Yarmo, M. y Banaye, M. 2009. *Micro. Meso. Mater*: 120, 397-401.
- [47]. Chandrappa, G.; Steunou, N.; Cassaignon, S.; Bauvais, C.; Livage, J. 2003. *Catal. Today*: 78, 85-89.
- [48]. Chen, W.; Peng, J.; Mai, L.; Zhu, Q.; Xu Q. 2004. *Mater. Lett.* : 58, 2275-2278.
- [49]. Petkov V.; Zavalij P.Y.; Lutta S.; Whittingham M.S.; Parvanov V.; Shastri S. 2004. *Phys. Rev. B*: 69, 9085410:1-9085410:6.
- [50]. Krumeich, F.; Muhr, H.; Niederberger, M.; Bieri, F. y Nesper, R. 2000. *Anorg. Allg. Chem.*: 626, 2208-2216.
- [51]. Murphy, D.; Christian, P.; DiSalvo, F.; Waszczak, J.1979. *Inorg.Chem.*: 18, 2800-2803.
- [52]. Abello, L.; Husson, E.; Repelin, Y.; Lucazeau, G. 1983. *Spectrochim. Acta*: 39, 641-651.
- [53]. Wang, Y.; Cao, G. 2006. *Chem. Matter.*: 18, 2787-2804.
- [54]. Whittingham, M. 2004. *Chem. Rev.*: 104, 4271.
- [55]. Whittingham, M.; Song, Y.; Lutta, S.; Zavalij, P. y Chernova, N. 2005. *J. Mater.Chem.*: 15, 3362.
- [56]. Karunakaran, C. y Senthilvelan, S. 2005.*J. Colloid Interface Sci.*; 289, 466.
- [57]. Raju, A. y Rao, C. 1991. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*: 18, 1260.
- [58]. Imawan, C.; Steffes, H.; Solzbacher, F. y Obermeier F. 2001. *Sens. Actuators B*: 77, 346.
- [59]. Sanchez, C.; Morineau, R. y Livage. 1983. *J. Phys. Status Solidi A*: 76,661.
- [60]. Shoji, E. y Buttry, D. 2000. *Electrochim. Acta*: 45, 3757.
- [61]. Goward, G.; Leroux, F. y Nazar L. 1998. *Electrochim. Acta*: 43, 1307.
- [62]. Ng, S.; Patey, T.; Buechel, R.; Krumeich, F.; Wang, J. y Liu, Z. 2009. *Phys. Chem.*: 11, 3748-3755.

- [63]. Nanai, L. y George, T. 1997. *J. Mater. Res.*:12, 283–284.
- [64]. Hacohen, Y.; Popovitz-Biro, R.; Prior, Y.; Gemming, S.; Seifert, G.; Tenne, R. 2003. *Phys. Chem. Chem. Phys.* : 5, 1644–1651.
- [65]. Cao, A.; Hu, J.; Liang, H. y Wan, L. 2005. *J. Angew. Chem., Int. Ed.*: 44, 4391–4395.
- [66]. Livage, J. 1998. *Coord. Chem. ReV.*: 999, 178-180.
- [67]. Le, D.; Passerini, S.; Tipton, A.; Owens, B. y Smyrl, W. 1995. *J. Electrochem. Soc.*:142, L102.
- [68]. Harreld J. H.; Dunn B.; Nazar L. F. 1999. *Int. J. Inorg. Mater*: 1, 135.
- [69]. Desai, S. y Cussler, E. 1998. *Langmuir*: 14, 277.
- [70]. Alnoso, B.; Livage, J. 1999. *J. Solid State Chem*: 16,148.
- [71]. Fontenot, C.; Wiench, J.; Pruski, M. y Schrader, G. 2000. *J.Phys. Chem.B*: 104, 11622.
- [72]. Sides, C. y Martin C. 2005. *Adv. Mater.*: 17, 125.
- [73]. Liu, J.; Wang, X.; Peng, Q. y Li, Y. 2005. *Adv. Mater.*: 17, 764.
- [74]. Levi, R.; Bar, M.; Albu, A.; Popovitz, R.; Houben, L.; Shahar, C.; Enyashin, A.; Seifert, G.; Prior, Y. y Tenne, R. 2010. *J. Am. Chem.Soc.*:132(32):11214-22.
- [75]. Menezes, W.; Reis, D.; Benedetti, T.; Oliveira, M.; Soares, J.; Torresi, R. y Zarbin, A. 2009. *J. Colloid.Interf.Sc.*: 337, 586-593.
- [76]. Cui, L.; Li, J. y Zhang, X. 2009. *Materials Letters*: 63, 683–686.
- [77]. Díaz, C.; Valenzuela, M.; Yutronic, N.; Villalobos, V. y Barrera, G. 2011. *J.Cluster Science*: 4,22, 693-704.
- [78]. Walsh, D.; Aracelli, L.; Ikoma, T.; Tanaka, J. y Mann, S. 23. *Nature Mat.* : 2, 386.
- [79]. Desai, K.; Kit, K.; Jiajie, J. y Zivanovic, S. 2008. *Biomacromolecules*: 9, 1000.
- [80]. Li, Q.; Dunn, E.; Grandmaison, E. y Goosen, M. 1992. *J. Bioactive and Compatible Polymers*: 7, 370.

- [81]. Aranaz, I.; Mengibar, M.; Harris, R.; Paños, I.; Miralles, B.; Acosta, N; Galed, G. y Heras, A. 2009. *Current Chemical Biology*: 3, 203.
- [82]. Hernandez, R.; Reyes, O. y Ramalho, A. 2007. *J. Braz. Chem.Soc.*:18, 1388.
- [83]. Lima, I. y Airoidi, C. 2004. *Thermochim. Acta*: 421, 133.
- [84]. Taboada, E.; Cabrera, G y Cardenas, G. 2003. *J. Chil. Chem. Soc.*: 48, 49.
- [85]. Ogawa, K y Oka, K.1993. *Chem. Mater*: 5, 726.
- [86]. Schlick, S.1986. *Macromolecules*: 19, 192.
- [87]. Brugnerotto, J.; Lizardi, J.; Goycoolea, F.; Arguelles-Monal, W.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M. 2001. *Polymer*: 42, 3569.
- [88]. Huang, H. y Yang, X. 2004. *Carbohydrate Research*: 339, 2627.
- [89]. Ding, Y.; Xia, X. y Zhang, C. 2006. *Nanotechnology*: 17, 4156.
- [90]. Adlim, M.; Bakar, A.; Kong, L. y Ismail, J. 2004 *J. Mol. Cat.*: 212, 141.
- [91]. Okitsu, K.; Mizukoshi, Y.; Yamamoto, T.; Maeda, Y. y Nagata, Y. 2007. *Mater. Lett*: 61, 3429.
- [92]. Yang, K.; Liu, Y.; Hsu, T. y Tsai, H. 2010. *Mater. Research Bulletin*: 45, 63.
- [93]. Zhitomirsky, I. y Hashambhoy, A. 2007. *J. Mater. Proc. Tech*: 191.
- [94]. Huang, H.; Yuan, Q. y Yang, X. 2004. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*: 39, 31.
- [95]. Guo, P.; Wenyan, W.; Liang, G. y Yao, P. 2008. *J. Colloid. Interf. Sci.*: 323, 229.
- [96]. Belfiore, L.; Pat Curdie, M. y Ueda, E. 1993. *Macromolecules*: 26, 6908.
- [97]. Haynes, A.; Maitlis, P.; Quyoum, R.; Pulling, C.; Adams, H.; Spey, S. y Strange, R. 2002. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*: 2565.
- [98]. Franco, C.; da Silva Paula, M.; Goulart, G.; De Lima, L.; Noda, L. y Goncalves, N. 2006. *Mater. Letters*: 60, 2549.
- [99]. Antonietti, M.; Wenz, E.; Bronstein, L. y Seregina, M. 1995. *Adv. Mater.*:7, 1000.

- [100]. Wen, F.; Zhang, W.; Wei, G.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhang, M. y Shi, L. 2008. *Chem. Mater.*: 20, 2144.
- [101]. Klingelfer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Forster, S. y Antoinietti, M. 1997. *J. Am. Chem. Soc.*: 119, 10116.
- [102]. Zheng, P.; Jiang, X.; Zhang, X. y Shi, L. 2006. *Langmuir*: 22, 9393.
- [103]. Zou, H.; Wu, S. y Shen, J. 2008. *Langmuir*: 24, 10453.
- [104]. Nakamoto, K.; 1963. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th. ed. New York, John Wiley & Sons.
- [105]. Osman, Z. y Arof, A. 2003. *Electrochim. Acta*: 48, 993.
- [106]. Fuentes, I.L. 2009. Estudio de distribución de sustratos fenólicos en microagregados de copolímeros en bloque anfífilicos en solución acuosa. Tesis Doctor en Química, Santiago, Universidad de Chile, Fac. de Ciencias Físicas y Matemáticas. pp 33-35.
- [107]. Miller, F y Cousins, L. 1957. *J. Chem. Phys.*:26, 329.
- [108]. Siebert, Z; Hans, B. 1953. *Anorg. Allgem. Chem.*: 274, 24-33.

## Anexo I: “Técnicas de Caracterización”

### 1.-Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhem Conrad Rontgen. Son una radiación electromagnética capaz de interactuar con los electrones que rodean un átomo, debido a que su longitud de onda (10-10,1nm) está en el mismo orden de magnitud que el radio atómico de una red cristalina.

Estos surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la nube electrónica, producida por desaceleraciones de electrones.

En un cristal, donde la disposición de los átomos o moléculas se repite periódicamente, los haces de rayos X dispersados elásticamente por los átomos en ciertas direcciones resultan amplificados gracias al fenómeno de interferencia constructiva, dando lugar a un patrón de difracción.

Este fenómeno de difracción tiene su origen en la dispersión elástica del haz de rayos X por los átomos del cristal. En este tipo de interacción, el electrón desvía la trayectoria de los rayos X, es decir, los rayos dispersados emergen a un ángulo  $2\theta$  con respecto a la dirección de los rayos incidentes.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva, entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$\text{Ley de Bragg: } n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde  $n$  es, un múltiplo entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina, y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Como se observa en la siguiente figura.

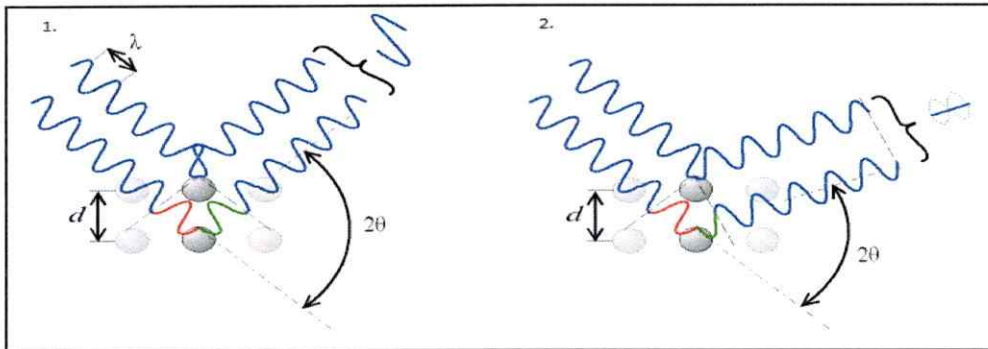


Figura 1A. 1. Las ondas emergentes están en fase y satisfacen la ley de Bragg por ende se observa difracción. 2. Las ondas emergentes están desfasadas y no satisfacen la Ley de Bragg por lo que no se observa difracción.

## 2.- Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Inventado en 1931 por Ernst Ruska, el microscopio electrónico de barrido o *SEM* (*Scanning Electron Microscope*), permite una aproximación profunda al mundo atómico. El *SEM* (figura 2a) utiliza un haz de electrones para formar una imagen en alta resolución. Posee una gran profundidad de campo, lo que le permite que logre un enfoque a una gran parte de la muestra. Su gran cualidad es que produce imágenes de alta resolución, que otorga características espacialmente cercanas en la muestra las que puedan ser examinadas a una alta magnificación.

La preparación la muestra generalmente es recubriéndola con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro o platino para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

El SEM está compuesto por tres detectores clasificados en: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de rayos x, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío.

La muestra se coloca en el portamuestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional.

El analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía de rayos X) identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en cualquier punto concreto de la muestra. Existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X: a) los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos; y b) los mapas de RX que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona.



### **3.-Microscopía de Transmisión electrónica (TEM)**

Al igual que un SEM, el TEM utiliza los electrones para interactuar con la materia, con el fin de entregar información estructural de esta. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante).

Para utilizar un TEM, la muestra debe cortarse en capas finas, las cuales se colocan en microrejillas de cobre, utilizando un solvente inocuo para la muestra, como etanol. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

La principal función de un microscopio electrónico de transmisión es el estudio de los metales y minerales, como también el estudio de las células a nivel molecular. En microbiología, sirve para observar la estructura de virus y bacterias.

A continuación en la siguiente página se muestra el esquema de un SEM y TEM.

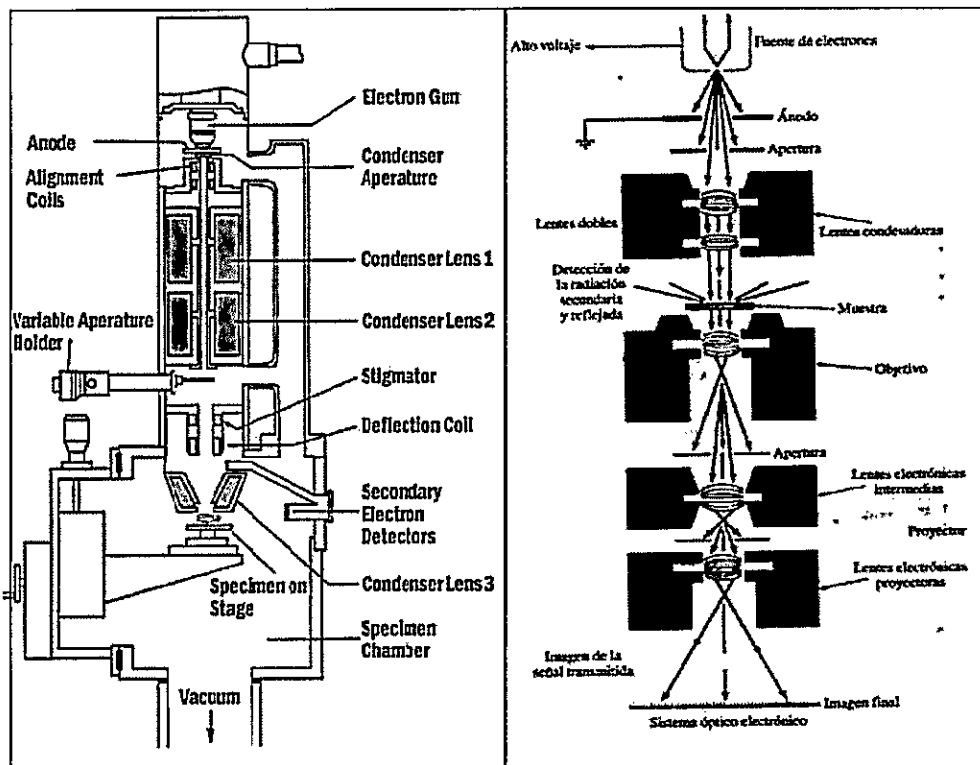


Figura 2A. Representación esquemática de a) Microscopio SEM y b) Microscopio TEM.

## Anexo II: “Modelamientos de síntesis”

### 1. Formación del complejo macromolecular.

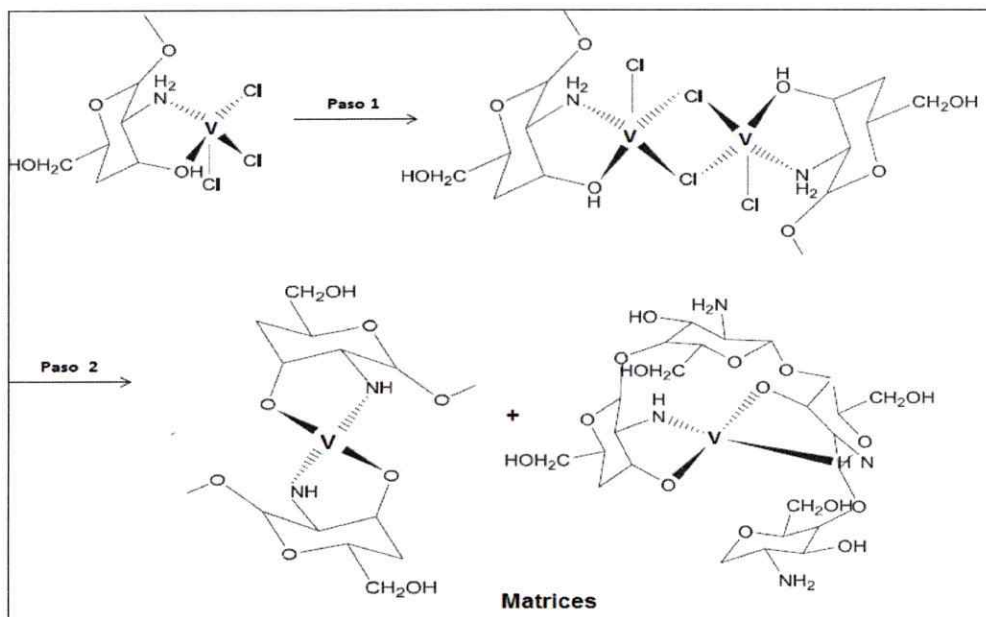


Figura 3A. Modelamiento macromolecular que representa la matriz Quitosano – Vanadio.

### 2. Formación de las Nanoestructuras de óxidos de Vanadio.

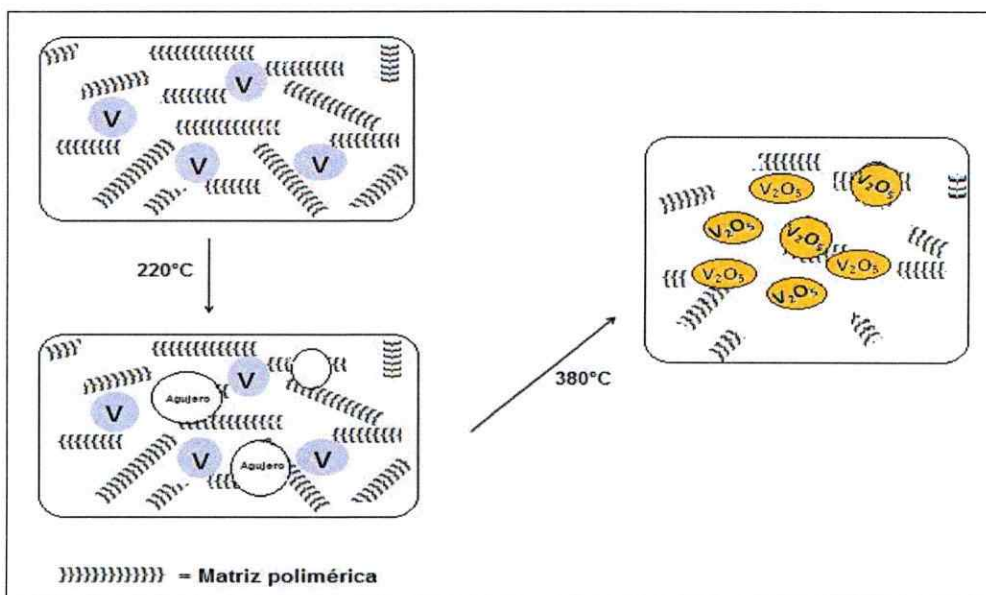


Figura 4A. Modelamiento que representa la formación de las nanoestructuras de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Anexo III: “Difractogramas de rayos X de los productos pirolíticos”

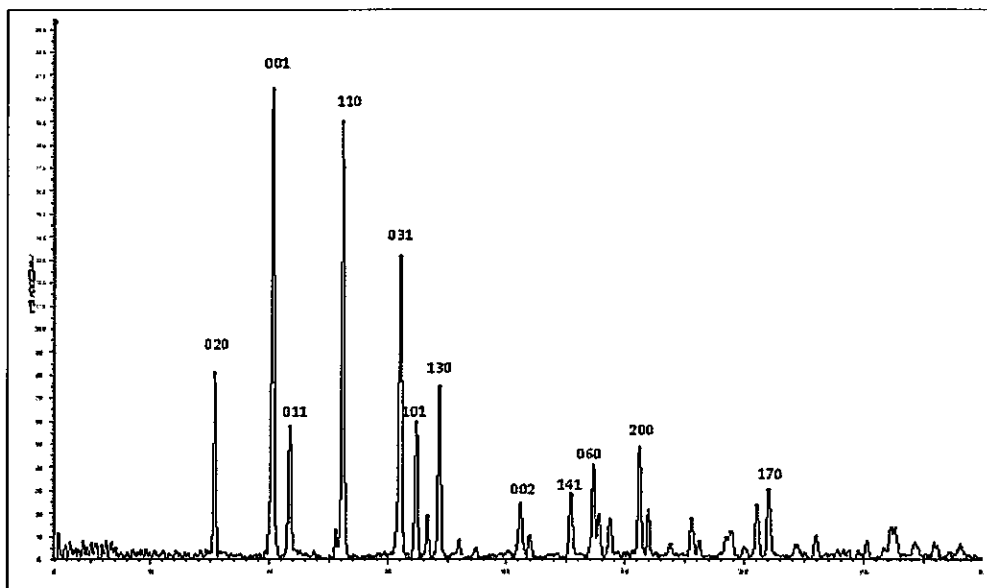


Figura 5A. Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico (VCl<sub>3</sub>)• Quitosano (1:1), pirolizado a 500°C, por 4h.

Tabla 1A. Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada a 500°C Vanadio• Quitosano (1:1) vs patrones de referencia.

Producto Pirolítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 01-089-0612
Vanadio-Quitosano (1:1) 500°C	α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.370	15.372
		20.249	20.291
		21.689	21.721
		25.556	26.152
		26.146	31.030
		31.019	32.380
		32.365	33.325
		33.307	34.302
		34.308	36.027
		41.188	41.256
		41.960	42.027
		45.467	45.459
		47.343	47.311
		47.789	47.834
		48.748	48.826
		51.234	51.223
		51.996	51.978
		55.617	55.651
58.931	58.986		
61.085	61.106		
62.110	62.074		
66.050	66.029		

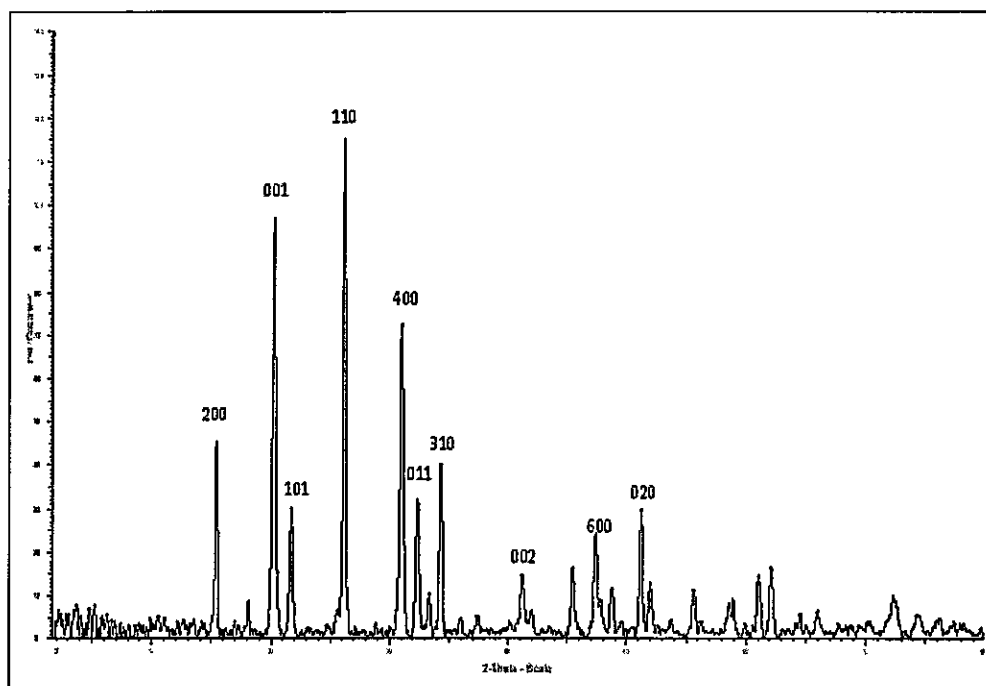


Figura 6A. Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico Vanadio • PS-*b*-4-PVP (1:10), pirolizado a 400°C por 8h.

Tabla 2A. Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada a 500°C Vanadio • PS-*b*-4-PVP (1:10) vs patrones de referencia.

Producto Pirolítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 01-089-0612
Vanadio-PS-4-PV (1:10) 400°C	α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.365	15.349
		20.231	20.263
		26.134	26.127
		30.985	31.005
		32.325	32.364
		33.29	33.294
		34.286	34.282
		41.168	41.258
		45.428	45.452
		47.332	47.322
		48.746	48.83
		51.209	51.211
		51.986	52.009
		55.652	55.642
61.055	61.072		
62.114	62.079		

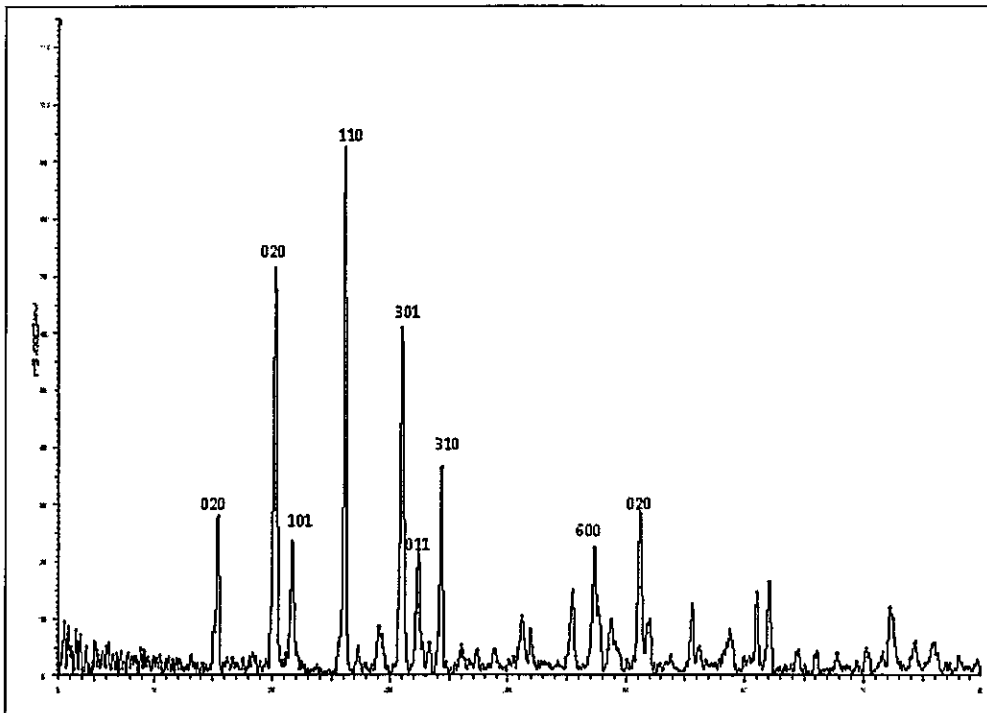


Figura 7A. Difractograma en polvo XRD del producto pirolítico  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP (1:5)$ , pirolizado a  $400^\circ C$  por 6h.

Tabla 3A. Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra pirolizada a  $500^\circ C$  Vanadio  $\cdot PS-b-4-PVP (1:5)$  vs patrón de referencia.

Producto Pirolítico	Fase	$2\theta$ de muestra	$2\theta$ de patrón $V_2O_5$ 01-089-0612
Vanadio-PS-4-PV (1:5) 400°C	$\alpha-V_2O_5$	15.386	15.349
		20.256	20.263
		21.673	21.712
		26.154	26.127
		31.012	31.005
		32.379	32.364
		33.325	31.005
		34.331	34.282
		45.495	45.452
		47.346	47.322
		47.680	47.840
		51.253	51.211
		52.018	52.009
		55.672	55.642
61.087	61.072		
62.132	62.079		

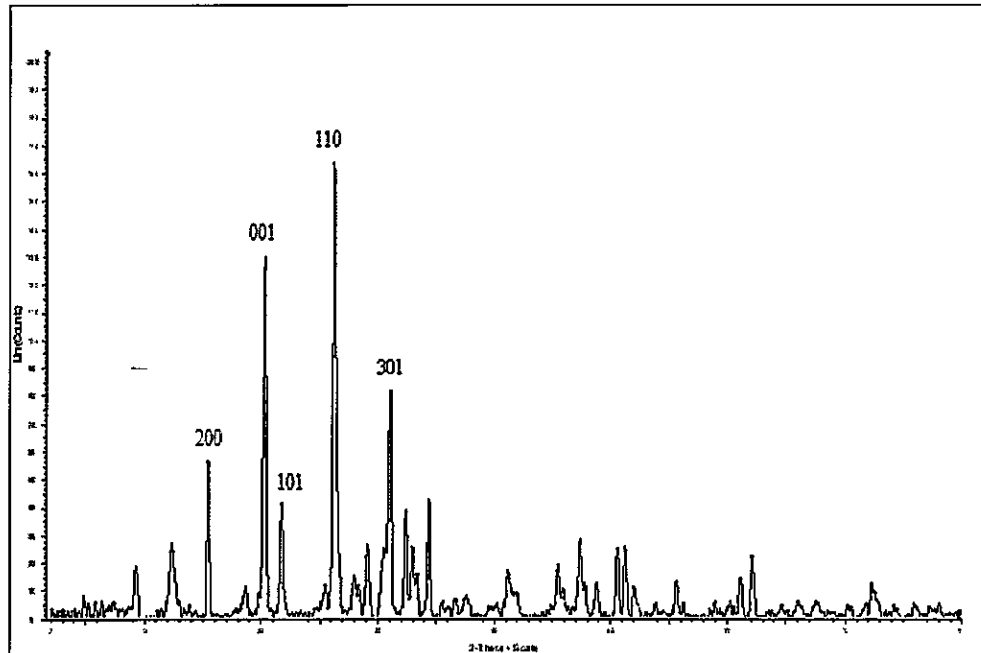


Figura 8A. Difractograma en polvo XRD del producto Pirolítico Vanadio • Quitosano (1:10) pirolizado a 400°C por 8h.

Tabla 4A. Comparación de los ángulos de incidencia de la muestra Vanadio • Quitosano (1:10 vs patrones de referencia.

Producto Pirolítico	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 01-089-0612
Vanadio-Quitosano (1:10) 400°C	α-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.372	15.349
		20.25	20.263
		21.682	21.712
		25.466	25.562
		26.187	26.127
		31.006	31.005
		32.357	32.364
		33.313	33.294
		34.329	34.282
		41.18	41.258
		45.473	45.452
		47.360	48.830
		48.759	49.501
51.248	51.211		
52.013	52.009		

**Anexo IV: “Distribución de tamaños de las nanopartículas de  $V_2O_5$  del precursor  $V$ •Quitosano (1:5)”**

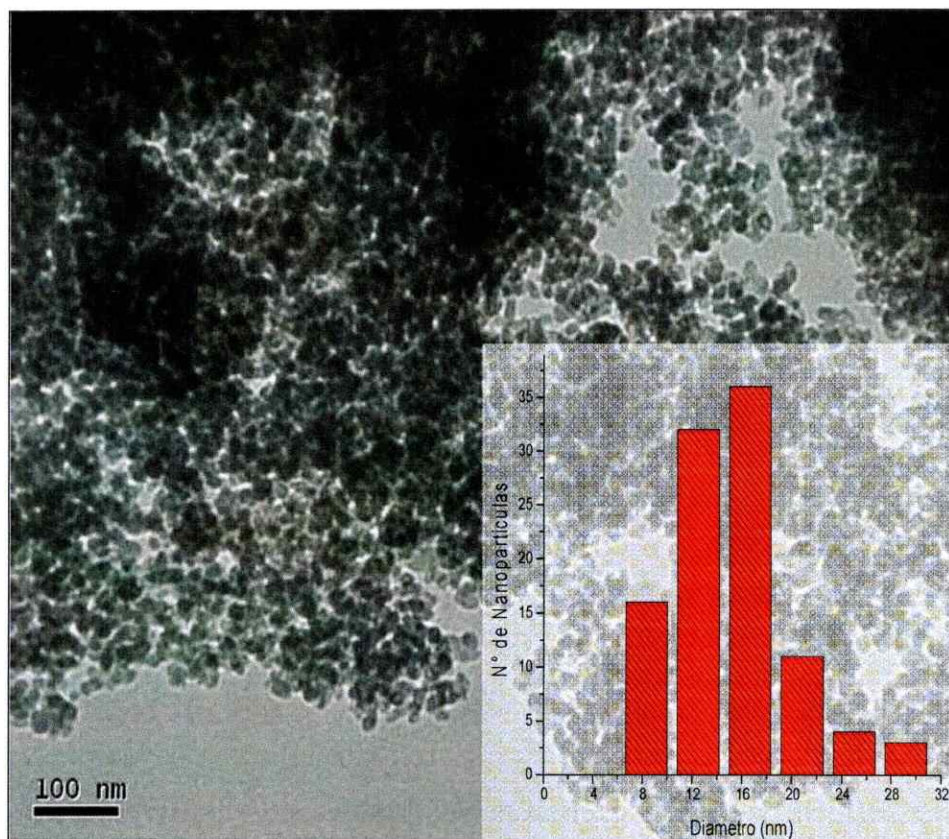


Figura 9A. Imágenes TEM de nanopartículas de esféricas de  $V_2O_5$  del precursor  $(VCl_3)$ •Quitosano (1:5), donde se observan distintos tamaños, como lo muestra el Histograma inserto.



**Anexo V: “Imágenes SEM y TEM de los productos pirolíticos de  $(VCl_3) \cdot PS-b-4-PVP$  y  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano en las relaciones (1:10)”**

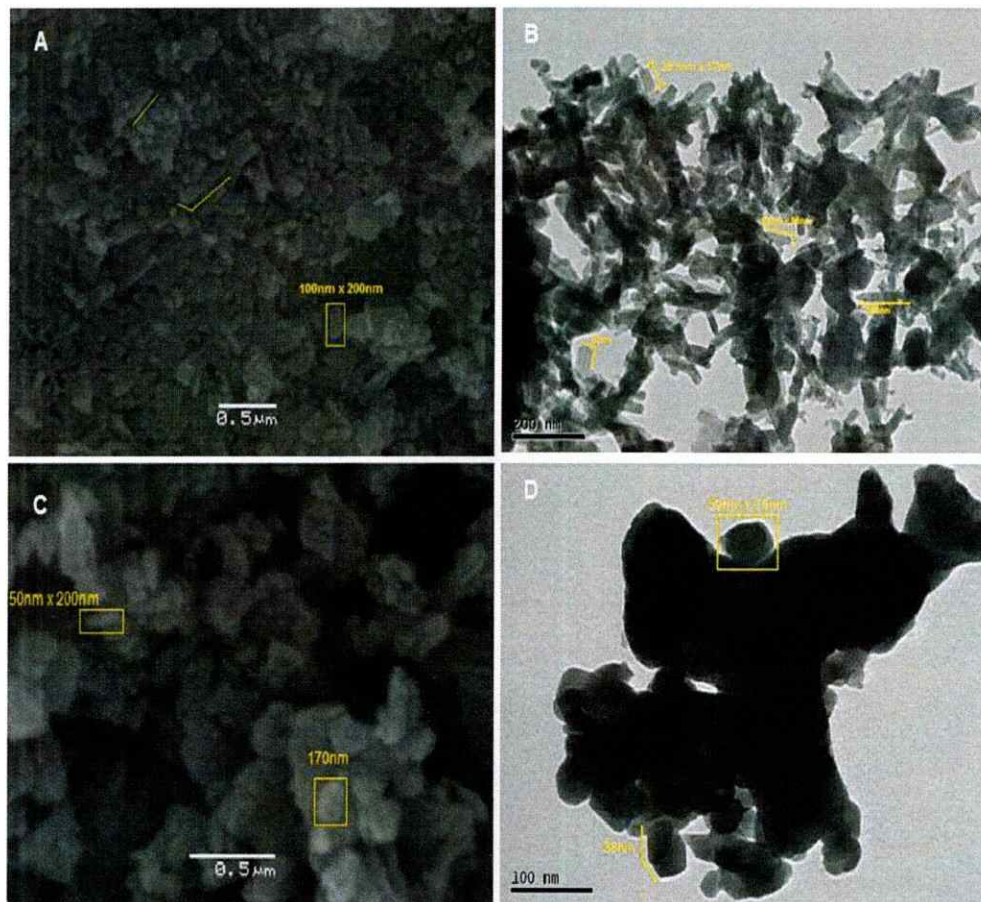


Figura 10A. A) Imagen SEM y B) Imagen TEM de  $(VCl_3) \cdot$  Quitosano (1:10) pirolizado a  $400^{\circ}C$  por 8h, C) Imagen SEM y D) Imagen TEM de  $(VCl_3) \cdot PS-co-4-PVP$  (1:10) pirolizado a  $400^{\circ}C$  por 8h.

## Anexo VI: "Espectros Infrarrojos"

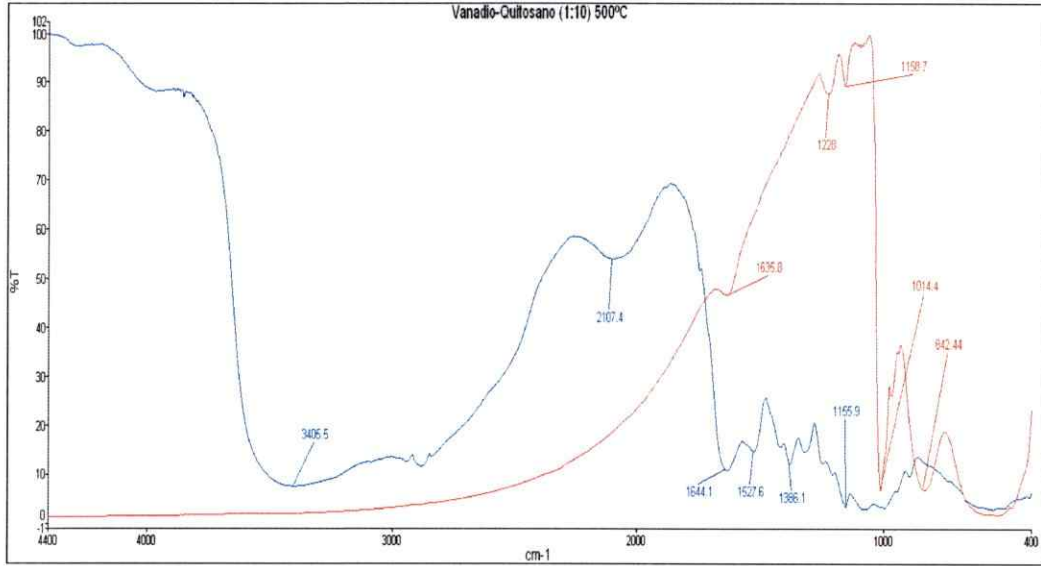


Figura 11A. Espectro IR (VCl<sub>3</sub>)·Quitosano (1:10). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 500°C por 8h.

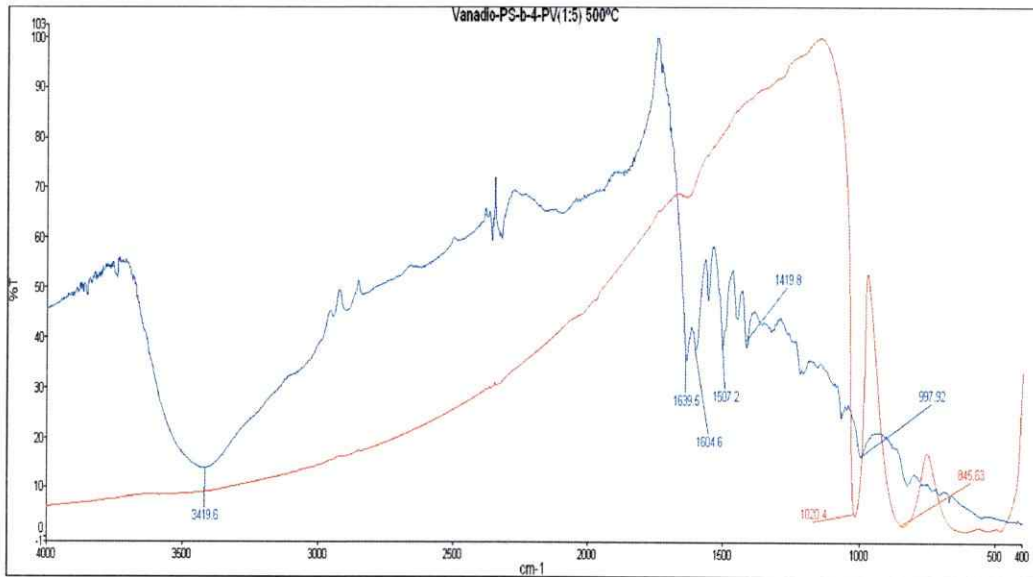


Figura 12A. Espectro IR (VCl<sub>3</sub>) PS-b-4-PVP (1:5). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 500°C por 6h.

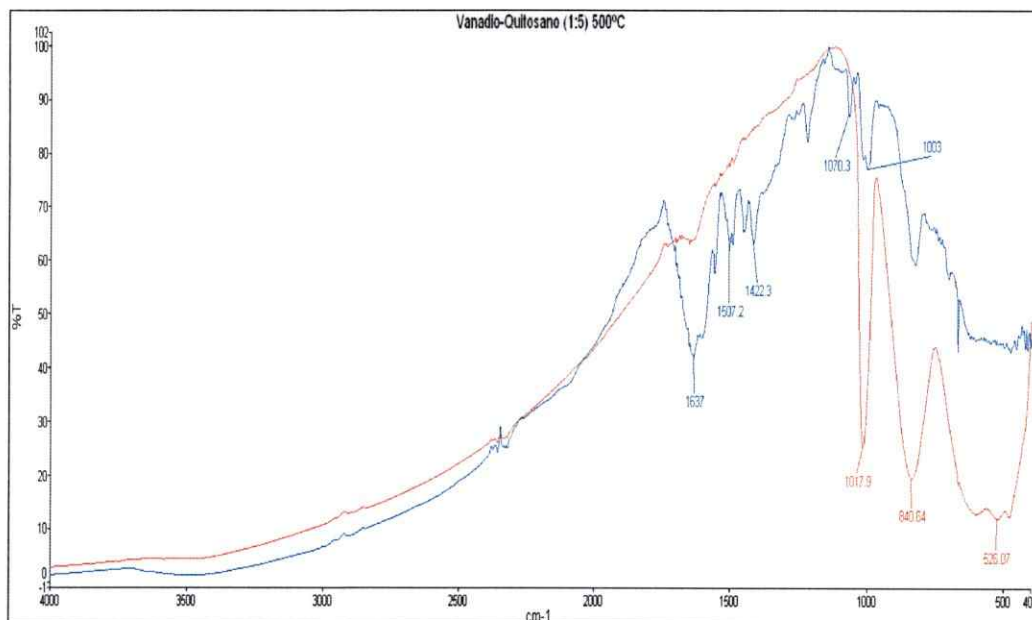


Figura 13A. Espectro IR Vanadio-Quitosano (1:1). Banda Azul antes de la pirólisis, banda roja después de la pirólisis a 500°C por 6h.