

UCH-FC
Doc- Q
N.322
C.1



**SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE MICRO/NANO
ESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE VANADIO**

Tesis

Entregada A La

Universidad De Chile

**En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Doctor en Química

Facultad De Ciencias

Por

Daniel Abdón Navas Riquelme

Noviembre, 2014

Director de Tesis Dr:

Guillermo Antonio González Moraga

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

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

Daniel Abdón Navas Riquelme

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 05 de Mayo, 2014.

Director de Tesis:

Dr. Guillermo González M.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Mauricio Isaacs Casanova

Dr. Jaime Llanos Silva

Dr. Víctor Manríquez Castro

Dr. Diego Venegas Yazigi



***Tesis dedicada al Profesor (Dr.) Guillermo Antonio González
Moraga por todo su apoyo y ayuda durante mi doctorado.***

Resumen Biográfico



Daniel Abdón Navas Riquelme nace en Santiago de Chile, el día 25 de septiembre de 1977, estudia inglés en el Instituto Chileno Norteamericano (english Oral Board), Químico Industrial de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM) realiza su unidad de investigación y tesis con los profesores Eglantina Benavente Espinoza y Guillermo González Moraga en el laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica (facultad de ciencias, Universidad de Chile), sintetiza los erizos de óxido de vanadio y aparece en una publicación de chem mater, titulado trabaja en la tercera región en SAX sistemas analíticos en la fundición Potrerillos división El Salvador por cuatro años.

Agradecimientos

- ❖ Universidad de Chile para realizar el programa de doctorado en Química durante el periodo 2009 – 2014. Y otorgarme la beca “Ayuda para estadias cortas de investigación destinada a estudiantes tesistas de doctorado y magister” año 2011.
- ❖ CONICYT. “Beca para Estudios de Doctorado en Chile”. N° 21090755, años 2009 -2013. Y beca N° 24110151, “Apoyo a la realización de tesis doctoral”, años 2011 – 2012.
- ❖ Dra. Clivia Sotomayor Torres, por realizar mi estadía en el “Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology” (ICN2), Barcelona, España, año 2011.
- ❖ Becas Chile de Pasantías y Cotutelas Doctorales en el Extranjero, año 2012.
- ❖ Dr. Heberton Wender Luiz Dos Santos, por realizar mi estadía en el “Centro Nacional de Pesquisa e Materiais” Campus LNLS, Campinas – SP. Brasil, año 2012.
- ❖ Dr. Guillermo Antonio González Moraga por todo su apoyo durante el programa de doctorado, Programa de Financiamiento Basal CONICYT.
- ❖ Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología (CEDENNA), FB0807.
- ❖ Núcleo Milenio Magnetismo Básico y Aplicado, P06-022-F.

Índice de Materias

Resumen Biográfico	III
Agradecimientos	IV
Índice de Materias.....	V
Índice de Tablas	XIII
Índice de Figuras.....	XV
Lista de Símbolos y Abreviaturas.....	XX
Resumen	1
Abstract.....	3
Capítulo 1 Introducción: Vanadio.....	5
1.1 <i>Vanadio y sus óxidos</i>	5
1.1.1 Vanadio	5
1.1.2 Química del vanadio	7
1.2 <i>Reducción escalonada del vanadio (V^{5+}) a vanadio (V^{2+})</i>	7
1.2.1 Reducción de $V(5+)$ a $V(4+)$	8
1.2.2 Reducción de $V(4+)$ a $V(3+)$ y a $V(2+)$	8

1.3	<i>Poliedros de coordinación en óxidos de vanadio</i>	10
1.3.1	Tetraedro (T).....	13
1.3.2	Bipirámide Trigonal (TB).....	14
1.3.3	Pirámide de base cuadrada (SP).....	14
1.3.4	Octaedro distorsionado (O).....	15
1.3.5	Octaedro regular (O _h).....	16
1.3.6	Clasificación de óxidos de vanadio en función de los poliedros de coordinación :.....	17
1.4	<i>Síntesis hidrotérmal de óxidos de vanadio micro/nano estructurados</i>	18
1.4.1	Hidrolisis.....	19
1.4.2	Condensación.....	21
1.4.3	Evolución de los precursores moleculares mediante temperatura.....	24
1.5	<i>Nanoestructuras de óxido de vanadio de baja dimensionalidad</i>	28
1.5.1	Nanotubos de óxido de vanadio.....	30
1.6	<i>Otros óxidos de vanadio micro/nano estructurados</i>	35
1.6.1	Óxido de vanadio con morfología de estrella (V ₆ O ₁₁).....	38
1.7	<i>Hipótesis de trabajo, objetivos generales y específicos de la tesis</i>	39
1.7.1	Hipótesis de trabajo.....	39
1.7.2	Objetivos generales.....	40
1.7.3	Objetivos específicos.....	40

Capítulo 2 Reactivos, Procedimiento Experimental y Técnicas de

Caracterización	41
2.1 Reactivos y materiales	42
2.2 Síntesis de nanoestructuras de óxido de vanadio.....	43
2.2.1 Nanotubos de óxido de vanadio	43
2.2.2 Nanoerizos (<i>nanoorquídeas</i>) de óxido de vanadio	44
2.2.3 Síntesis de nanoestrellas (<i>nanorodamientos</i>) de óxido de vanadio	45
2.2.4 Síntesis de cristales micrométricos $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ con morfología cuadrada	45
2.3 Caracterización Primaria.....	46
2.3.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)	47
2.3.2 Espectroscopia Infrarroja FT (FT-IR).....	47
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	48
2.3.4 Análisis Elemental (AE)	48
2.3.5 Permanganometría KMnO_4 (Titulación redox).....	48
2.4 Caracterización Avanzada	49
2.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	49
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM)	50
2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de electrones (ED).....	50
2.4.4 Análisis Termo Gravimétrico (TGA).....	51

2.4.5	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos (XPS)	51
Capítulo 3	Erizos (Orquídeas) de óxido de vanadio	52
3.1	<i>Nanocompositos laminares V_2O_5/(Aminas) primarias de cadena larga (HDA/ODA)</i>	52
3.1.1	Síntesis	53
3.1.2	Composición química y estequiometría de nanocompositos laminares de V_2O_5 /(HDA/ODA).....	53
3.1.2.1	<i>Análisis elemental (AE).....</i>	54
3.1.2.2	<i>Permanganometría ($KMnO_4$).....</i>	55
3.1.2.3	<i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS).....</i>	55
3.1.3	Caracterización estructural de los nanocompositos V_2O_5 /(HDA/ODA).....	58
3.1.3.1	<i>Difracción de rayos X de polvo (XRD)</i>	58
3.1.4	Estudio vibracional infrarrojo del nanocomposito V_2O_5 /ODA.....	62
3.2	<i>Formación de erizos (orquídeas) de óxido de vanadio mediante tratamiento hidrotérmal de los compositos laminares V_2O_5/Aminas</i>	64
3.2.1	Síntesis	64
3.2.2	Composición y estequiometría de erizos (orquídeas) de óxido de vanadio	65
3.2.2.1	<i>Análisis elemental (AE).....</i>	65
3.2.2.2	<i>Permanganometría ($KMnO_4$).....</i>	66

3.2.2.3	<i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS)</i>	67
3.2.3	Caracterización estructural de erizos (orquídeas) de óxido de vanadio	72
3.2.3.1	<i>Difracción de rayos X de polvo (XRD)</i>	72
3.2.3.2	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	77
3.2.3.3	<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM)</i>	79
3.2.4	Estudio vibracional infrarrojo (FT-IR) de erizos de óxido de vanadio	82
Capítulo 4	Cristales micrométricos de óxido de vanadio con morfología cuadrada $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$	84
4.1	<i>Nanocomposito laminar V_2O_5/(Amina) primaria de cadena larga (HDA)</i>	84
4.1.1	Síntesis	85
4.1.2	Composición y estequiometría del nanocomposito laminar V_2O_5 /HDA	85
4.1.2.1	<i>Análisis elemental (AE) y Permanganometría (KMnO_4)</i>	85
4.1.2.2	<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	86
4.1.3	Caracterización estructural del nanocomposito laminar V_2O_5 /HDA	89
4.1.3.1	<i>Difracción de rayos X de polvo (XRD)</i>	90
4.1.4	Espectroscopía vibracional infrarroja (FT-IR).....	93

4.2	<i>Formación de cristales micrométricos de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$</i>	94
4.2.1	Síntesis	94
4.2.2	Composición y estequiometría de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$	94
4.2.2.1	<i>Análisis elemental (AE)</i>	95
4.2.2.2	<i>Permanganometría (KMnO_4)</i>	96
4.2.2.3	<i>Espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS)</i>	96
4.2.3	Caracterización estructural de cristales micrométricos de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$	99
4.2.3.1	<i>Difracción de rayos X de polvo (XRD)</i>	100
4.2.3.2	<i>Difracción de electrones en área seleccionada (SAED)</i>	106
4.2.3.3	<i>Microscopía de transmisión (TEM)</i>	108
4.2.3.4	<i>Microscopía electrónica de barrido con campo de emisión (FESEM)</i>	111
4.2.3.5	<i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	115
4.2.4	Espectroscopía vibracional infrarroja (FT-IR).....	117
4.3	<i>Formación de cristales de VO_2 micrométricos con morfología de cruz</i>	123
4.3.1	Caracterización estructural.....	123
4.3.1.1	<i>Difracción de rayos X de polvo (XRD)</i>	123
4.3.1.2	<i>Microscopía electrónica de barrido con campo de emisión (FESEM)</i>	125
4.3.1.3	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	127

Capítulo 5	Discusión general de los resultados	129
5.1	<i>Compuestos de intercalación laminares híbridos de V₂O₅/Aminas primarias de cadena hidrocarbonada larga</i>	<i>129</i>
5.2	<i>Materiales nanoestructurados a base de óxido de vanadio con valencia mixta.....</i>	<i>131</i>
5.3	<i>Nanoestructuras tubulares.....</i>	<i>132</i>
5.3.1	Estructura molecular de los nanocompositos tubulares	133
5.4	<i>Microestructuras cuadradas</i>	<i>136</i>
5.4.1	Procedimiento de preparación y morfología	136
5.4.2	Composición y estructura.....	137
5.4.3	Estabilidad térmica y química.....	140
5.5	<i>Naturaleza de valencia mixta de los productos sintetizados.....</i>	<i>141</i>
Capítulo 6	Conclusiones	143
6.1	<i>Conclusión general N° 1</i>	<i>143</i>
6.2	<i>Conclusión general N° 2</i>	<i>145</i>
Anexo I.	Capítulo 3.....	XXII
1.1	<i>Energías de enlazamiento (eV) de los estados de oxidación del átomo de vanadio.....</i>	<i>XXII</i>
1.2	<i>Modelo geométrico V₂O₅/HDA.....</i>	<i>XXIII</i>
1.3	<i>Espectro vibracional FT-IR V₂O₅/HDA.....</i>	<i>XXIV</i>
1.4	<i>Modelo geométrico de nanotubos.....</i>	<i>XXVI</i>
1.5	<i>Micrografías SEM de erizos de óxido de vanadio.....</i>	<i>XXVII</i>
1.6	<i>Espectro vibracional FT-IR erizos VOx/HDA.....</i>	<i>XXIX</i>

Anexo II. Capítulo 4.....	XXXI
<i>II.1 DTGA del compuesto laminar V₂O₅/HDA</i>	<i>XXXI</i>
<i>II.2 Espectro FT-IR del composito laminar V₂O₅/HDA.....</i>	<i>XXXIII</i>
<i>II.3 Cuantificación de los estados de oxidación (XPS).....</i>	<i>XXXV</i>
<i>II.4 Caracterización estructural por XRD.....</i>	<i>XXXVI</i>
<i>II.5 Relación de aspecto</i>	<i>XL</i>
<i>II.6 Microscopía FESEM</i>	<i>XLI</i>
Anexo III. Nanoestrellas de óxido de vanadio.....	XLII
<i>III.1 Difracción de rayos X de polvo.....</i>	<i>XLII</i>
<i>III.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	<i>XLIII</i>
<i>III.3 Difracción de electrones de área seleccionada (SAED)</i>	<i>XLIV</i>
<i>III.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM)</i>	<i>XLV</i>
Bibliografía	XLVII

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1-1 Reactivos de síntesis</i>	42
<i>Tabla 3.1-1 Estequiometría calculada para los compuestos de intercalación</i> <i>V₂O₅/HDA y V₂O₅/ODA</i>	54
<i>Tabla 3.1-2 Estados de oxidación del espectro XPS del nanocomposito</i> <i>V₂O₅/HDA</i>	57
<i>Tabla 3.2-1 Composición y estequiometría de nanoerizos V₂O₅/(Aminas)</i>	66
<i>Tabla 3.2-2 Estados de oxidación V(4+) y V(5+) de nanotubos (VOx/DDA), y</i> <i>erizos de óxido de vanadio (VOx/HDA y VOx/ODA)</i>	67
<i>Tabla 3.2-3 Estados de oxidación de los erizos de óxido de vanadio</i> <i>VOx/Aminas (HDA y ODA) y nanotubos de óxido de vanadio VOx/(DDA)</i>	71
<i>Tabla 3.2-4 Distancias interlaminares asociadas a la reflexión 001 de cada</i> <i>patrón de difracción.</i>	74
<i>Tabla 4.1-1 Análisis elemental del compuesto de intercalación V₂O₅/HDA</i>	86
<i>Tabla 4.2-1 Análisis elemental de cristales micrométricos (NH₄)₂V₇O₁₆</i>	95
<i>Tabla 4.2-2 Cuantificación de los estados de oxidación por XPS</i>	98
<i>Tabla 4.2-3 Relación de aspecto, t = largo/ancho, en 23 cristales escogidos de</i> <i>las microscopías TEM</i>	111
<i>Tabla 4.2-4 Asignación del espectro FT-IR del cristal (NH₄)₂V₇O₁₆ 24 horas</i> <i>HT</i>	122

<i>Tabla I.1-1 Energías de enlazamiento reportadas en literatura.....</i>	<i>XXII</i>
<i>Tabla I.3-1 Asignaciones de los espectros FT-IR V₂O₅/Aminas</i>	<i>XXV</i>
<i>Tabla I.6-1 Asignaciones de los espectros FT-IR de erizos de óxido de vanadio.....</i>	<i>XXX</i>
<i>Tabla II.1-1 Desglose del termograma DTGA en función de las temperaturas.....</i>	<i>XXXII</i>
<i>Tabla II.2-1 Asignaciones del espectro FT-IR de V₂O₅/HDA</i>	<i>XXXIV</i>
<i>Tabla II.3-1 Cuantificación de los estados de oxidación.....</i>	<i>XXXV</i>
<i>Tabla II.4-1 Reflexiones 00l del difractograma de (NH₄)₂V₇O₁₆.....</i>	<i>XXXVII</i>
<i>Tabla II.4-2 Reflexiones hk0 del difractograma de (NH₄)₂V₇O₁₆</i>	<i>XXXIX</i>
<i>Tabla II.5-1 Datos utilizados en la relación de aspecto de (NH₄)₂V₇O₁₆</i>	<i>XL</i>

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1.1 Vanadio (a) Cristales Vanadinita, (b) Vanadio metálico.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 1.2.1 Soluciones de especies de vanadio con diferentes coloraciones.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 1.3.1 Poliedros de coordinación del átomo de vanadio en estados de oxidación V(5+), V(4+) y V(3+).....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1.3.2 Poliedros pentacoordinados del vanadio en diversos óxidos de vanadio.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 1.4.1 Vanadatos en solución acuosa en función del pH y la concentración.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 1.4.2 Estructura molecular de los precursores de vanadio.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 1.4.3 Estructuras sintetizadas mediante (a) temperatura ambiente y (b) tratamiento hidrotérmal.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 1.5.1 Formación de nanotubos de óxido de vanadio mediante tratamiento hidrotérmal, adaptado a la referencia (Davidson, P. 2010).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 1.6.1 Óxidos de vanadio formados, por auto-ensamblaje de partículas nanoestructuradas más simples.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 1.6.2 Micrografías (a) SEM y (b) TEM de estructuras de óxido de vanadio (V₆O₁₁) que poseen morfología de estrella.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.1.1 Espectro XPS del nanocomposito laminar V₂O₅/HDA (a) barrido completo, (b) región O1sV2p.....</i>	<i>56</i>

<i>Figura 3.1.2 Patrones de difracción de rayos X de los compositos laminares</i>	
<i>(a) V₂O₅/HDA y (b) V₂O₅/ODA.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.1.3 Modelo geométrico determinado a partir del difractograma</i>	
<i>experimental V₂O₅/ODA.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.1.4 Espectro vibracional FT-IR del nanocomposito laminar</i>	
<i>V₂O₅/ODA.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.2.1 Análisis XPS de barrido completo de las nanoestructuras (a)</i>	
<i>erizos VO_x/ODA, (b) erizos VO_x/HDA y (c) nanotubos VO_x/DDA.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.2.2 Espectros XPS región O1sV2p (a) erizos VO_x/HDA, (b) erizos</i>	
<i>VO_x/ODA y (c) nanotubos de VO_x/DDA.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.2.3 Patrones de difracción (XRD) de polvo: Erizos de óxido de</i>	
<i>vanadio preparados con (a) ODA (b), HDA y (c) nanotubos VO_x/DDA.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 3.2.4 Modelo geométrico determinado a partir del difractograma</i>	
<i>experimental V₇O₁₆/ODA.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.2.5 Microscopías TEM de los nanotubos de óxido de vanadio que</i>	
<i>forman el erizo de óxido de vanadio.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 3.2.6 Micrografía FESEM de erizo de óxido de vanadio VO_x-ODA.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 3.2.7 Micrografías SEM y FESEM de erizos (a) VO_x/HDA y (b)</i>	
<i>VO_x/ODA.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 3.2.8 Espectro vibracional FT-IR del erizo de óxido de vanadio</i>	
<i>VO_x/(ODA).....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.1.1 Termograma del composito laminar V₂O₅(HDA)_{1.0}*2,3 H₂O.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.1.2 Termogramas diferenciales (a) DTG 1-Hexadecilamina, (b)</i>	

<i>DTG V₂O₅/HDA.</i>	89
<i>Figura 4.1.3 Patrones de difracción (a) V₂O₅/HDA a pH 3, (b) V₂O₅/HDA a pH 5.</i>	90
<i>Figura 4.1.4 Simulación del difractograma experimental utilizando las constantes de red del xerogel V₂O₅*nH₂O.</i>	92
<i>Figura 4.1.5 Espectro vibracional FT-IR del composito laminar V₂O₅/HDA.</i>	93
<i>Figura 4.2.1 Espectros XPS (a) barrido completo y (b) Región O1sV2p (ajuste con energía de enlazamiento del C 1s).</i>	97
<i>Figura 4.2.2 Espectros XPS (a) Barrido completo, (b) Región O1sV2p (ajuste con energía de enlazamiento del O 1s).</i>	98
<i>Figura 4.2.3 XRD de los microcristales (NH₄)₂V₇O₁₆ sintetizados con diferentes intervalos de tiempo de tratamiento hidrotermal.</i>	101
<i>Figura 4.2.4 Indexación del difractograma de (NH₄)₂V₇O₁₆ sintetizado con 24 horas de tratamiento hidrotermal (a) reflexiones hk0, (b) reflexiones 00l.</i>	104
<i>Figura 4.2.5 Solución gráfica en la determinación de la constante a de la red bidimensional de óxido de vanadio.</i>	105
<i>Figura 4.2.6 SAED de diversos cristales cuadrados micrométricos.</i>	107
<i>Figura 4.2.7 Micrografías TEM de cristales de (NH₄)₂V₇O₁₆.</i>	110
<i>Figura 4.2.8 Micrografía FESEM de los cristales de (NH₄)₂V₇O₁₆ sintetizados con 24 horas de tratamiento hidrotermal.</i>	112
<i>Figura 4.2.9 Micrografía FESEM de los cristales de (NH₄)₂V₇O₁₆ sintetizados con 7 días de tratamiento hidrotermal.</i>	113
<i>Figura 4.2.10 Distribución de tamaño de microcristales (NH₄)₂V₇O₁₆.</i>	114

<i>Figura 4.2.11 Microscopia AFM de cristales $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$</i>	116
<i>Figura 4.2.12 Micrografía AFM de la superficie de un cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$</i>	117
<i>Figura 4.2.13 Espectros FT-IR de cristales $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados con tiempos de tratamiento hidrotérmal de (a) 7 días y (b) 24 horas</i>	118
<i>Figura 4.2.14 Regiones del espectro infrarrojo del $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ (24 horas de HT)</i>	120
<i>Figura 4.3.1 Patrón de difracción de rayos X de polvo, asignado a una fase VO_2</i>	124
<i>Figura 4.3.2 Micrografía SEM de la estructura con morfología de cruz de V_xO_2</i>	126
<i>Figura 4.3.3 Micrografías TEM de cristales de óxido de vanadio</i>	128
<i>Figura 5.3.1 Estructura de $\text{BaV}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$</i>	134
<i>Figura 5.4.1 Arquitectura del espacio interlamilar en los microcuadrados de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$</i>	139
<i>Figura I.2.1 Modelo geométrico del composito laminar $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$</i>	XXIII
<i>Figura I.3.1 Espectro vibracional FT-IR del composito $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$</i>	XXIV
<i>Figura I.4.1 Modelo geométrico de erizos de óxido de vanadio (VO_x/HDA) basado en resultados XRD</i>	XXVI
<i>Figura I.5.1 Microscopías SEM (a) Rendimiento erizos VO_x/HDA y (b) nanotubos erizos VO_x/ODA</i>	XXVII
<i>Figura I.5.2 FESEM de erizo de óxido de vanadio VO_x/ODA</i>	XXVIII
<i>Figura I.6.1 Espectro FT-IR de erizos de óxido de vanadio VO_x/HDA</i>	XXIX

<i>Figura II.1.1 Termograma DTGA del composito laminar V₂O₅/HDA.....</i>	<i>XXXI</i>
<i>Figura II.4.1 Patrón de difracción de rayos X de los microcuadrados</i>	
<i>(NH₄)₂V₇O₁₆.....</i>	<i>XXXVI</i>
<i>Figura II.4.2 Gráfica en la determinación de la constante c.....</i>	<i>XXXVIII</i>
<i>Figura II.6.1 FESEM de microcuadrados (NH₄)₂V₇O₁₆ sintetizados con 3</i>	
<i>días de tratamiento hidrotermal.....</i>	<i>XLI</i>
<i>Figura III.1.1 Patrón de difracción de nanoestrellas de óxido de vanadio</i>	
<i>(V₆O₁₁)</i>	<i>XLII</i>
<i>Figura III.2.1 Micrografías TEM de nanoestrellas de óxido de vanadio.....</i>	<i>XLIII</i>
<i>Figura III.3.1 Difracción de electrones en área seleccionada (a) pliegue de</i>	
<i>nanoestrella y (b) patrón de difracción de electrones.....</i>	<i>XLIV</i>
<i>Figura III.4.1 Microscopía FESEM nanoestrellas de óxido de vanadio</i>	
<i>utilizando 1-octadecanotiol como surfactante.</i>	<i>XLV</i>
<i>Figura III.4.2 Microscopías SEM de nanoestrellas de óxido de vanadio,</i>	
<i>utilizando los surfactantes 1-hexadecanotiol y 1-dodecanotiol.....</i>	<i>XLVI</i>

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Tabla 1. Cantidades y símbolo de las unidades de medida

Longitud	Metro	m, mm, μm, nm, etc.
Volumen	litro	L, ml, μl, etc.
Tiempo	Hora	Días, h, min, s, ms
Masa	kilogramo	Kg, g, mg, μg, etc
Concentración	mol/l	M
Masa molecular	uma	g/mol
Energía enlazamiento	Electrón volt	eV
Temperatura	grados Celsius	°C
Frecuencia	herzt	Hz, kHz
Corriente eléctrica	ampero	A, mA
Potencial eléctrico	Watt	W
Resistencia eléctrica	Ohm	Ω
Carga eléctrica	coulomb	C
Fuerza	newton	N
Energía	joule	J, erg
Presión	pascal	Pa, mPa

Abreviaturas estándar y convenciones

HT	Tratamiento hidrotermal
VOTPP	Vanadio Triisopropóxido
DDA	1-Dodecilamina
HDA	1-Octadecilamina
ODA	1-Octadecilamina
DDT	1-Dodecanotiol
HDT	1-Hexadecanotiol
ODT	1-Octadecanotiol

Técnicas

FT-IR	Espectroscopía Infrarroja
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos
XRD	Difracción de rayos X
TGA	Análisis termogravimétrico
DTGA	Análisis termogravimétrico diferencial
AE	Análisis elemental
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
SEM	Microscopía electrónica de barrido
AFM	Microscopía de fuerza atómica

Resumen

En este trabajo se describen numerosos experimentos de síntesis, caracterización y propiedades de una serie de óxidos de vanadio de valencia mixta. El análisis de la importancia de los procedimientos utilizados para la preparación de productos con diferentes morfologías, así como de propiedades que se pueden en muchos casos relacionar con la estructura de las nano o micro estructuras generadas, nos ha permitido ampliar el conocimiento de esta química.

Variando las condiciones de síntesis, especialmente la velocidad de hidrólisis del precursor del nanocomposito laminar V_2O_5 – Amina, es posible obtener partículas esféricas micrométricas, formadas por una aglomeración simétrica de nanotubos que apuntan en forma radial hacia el exterior de la esfera, similares a las espigas, por lo que las denominamos como “nanoerizos”. La estabilidad de estas especies resultó ser intermedia entre aquellas de los nanocompositos y los nanotubos. Resisten una síntesis hidrotermal drástica, pero no a las condiciones de medición XPS, sufriendo un proceso de reducción aún más fuerte que los nanocompositos. Su estado de oxidación promedio es aproximadamente 33%. Los resultados apuntan a una especie mixta laminar/tubular, hecho que hemos podido comprobar visualizándolo mediante microscopía electrónica.

Una modificación en el procedimiento de síntesis, hasta el momento, no informada en la literatura, nos permitió descubrir un nuevo tipo de óxidos de vanadio. Partiendo de metavanadato de amonio, NH_4VO_3 como precursor del vanadio en el nanocomposito en presencia de amina y a pH regulado por la adición de ácido acético, logramos obtener estructuras que denominamos microcuadrados, por formar cristales delgados con forma de cuadrados prácticamente perfectos. Estos productos —a pesar de provenir, al igual que los nanotubos, del tratamiento hidrotérmal de nanocompositos V_2O_5 – alquilamina— son laminares, pero presentan una morfología totalmente plana y no contienen amina, la que es reemplazada por iones amonio. Este producto tiene una estequiometría con fórmula global $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$, y aproximadamente el 73% del vanadio total es V(4+). La estructura de este producto —determinada mediante difracción de rayos X de polvo y difracción electrónica en área seleccionada (SAED)— presenta una estructura laminar unidimensional muy ordenada con una distancia interlaminar de aproximadamente 9 Å. En volumen la partícula está formada por el apilamiento de láminas con una celda unitaria cuadrada 2D, cuyo difractograma acusa sólo reflexiones $hk0$, debido al desorden turboestrático que impide la coherencia estructural de las mismas. La estructura de los cuadrados micrométricos es la misma que la informada en literatura para el compuesto $\text{BaV}_7\text{O}_{16}$, que es semejante a la propuesta para los nanotubos, así como para el compuesto (etiléndiamina) V_7O_{16} . Los microcuadrados pertenecerían a la misma familia estructural, pero con morfología y contenido de V(4+) muy diferentes.

Abstract

This work comprises numerous properties, characterization and synthesis from a series of vanadium oxides with mixed valence, the importance of the synthesis procedures in their preparations that are used to prepare different morphology products. Just like the products, and the properties that could be related, in many cases, at the nano and micro structure developed. Those have allowed us to increase our knowledge in this chemistry field.

Shifting the synthesis conditions, outstandingly the hydrolysis velocity of the layered hybrid precursor V_2O_5 – Alkyl amine nanocomposite, micrometric spherical particles are possible to obtain. Made by symmetric agglomeration of nanotubes that radially flourish from the sphere and resemble to prickles, they were denominated as urchins or “nanourchins”, they exhibit an intermediate stability ranging between the nanotubes and nanocomposites. Resisting a drastic hydrothermal treatment conditions, but failing to resist the XPS measurements conditions, they underwent into a reduction process even more, stronger than the nanocomposites. Their average oxidation state is approximately 33 %. The results indicate the mixed nanotubes/nanocomposites species. A fact we have probed, visualizing it by electronic microscopy.

The synthesis modification procedure, not reported in literature to date, allowed us to discover a new kind of vanadium oxides. Starting from ammonium metavanadate (NH_4VO_3), as the vanadium precursor, in the nanocomposite assisted with alkyl amine and pH regulated with acetic acid. We achieve to obtain structures denominated as micro squares, by forming thin crystals with almost perfect square shape. These products, just like nanotubes—even though they are hydrothermal treatment developed from the nanocomposite V_2O_5 – Alkyl amine—they are layered and feature a totally flat morphology and not containing embedded alkyl amines between the oxide layers, which are replaced with ammonium ions. This product possessed a global stoichiometric formula $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$, and V(4+) reaches approximately a 73 % of total vanadium. The structure of this product—determined by X ray diffraction and selected area electron diffraction SAED)—features one-dimensional layered structure, very well ordered, with interlayer distance of 9 Å approximately, in volume, the particle is made of 2D square unit cell stacked layers, the diffraction pattern only displays reflections $hk0$, accordingly, turbostratic disorder, preventing structural coherence of the layers.

Interestingly, the observed micro squares structure is the same than $\text{BaV}_7\text{O}_{16}$ reported in literature, —electrochemically synthesized and determined by monocrystal X-ray diffraction— which is also nearby to nanotubes unit cell approach, just like the layered nanocomposite (ethylenediamine) V_7O_{16} . The micro squares could belong to the same structural family of nanotubes, with very different morphology and vanadium (4+) content.

Capítulo 1 Introducción: Vanadio

1.1 Vanadio y sus óxidos

Este capítulo proporciona información de la química del vanadio y sus óxidos.

1.1.1 Vanadio

Este elemento fue descubierto en 1801 por el químico Español-Mexicano Andrés Manuel del Río mientras analizaba minerales procedentes de un yacimiento de plomo en Zimapán, actual estado de Hidalgo, México (*Weeks, M. E. 1956*). Del Río detectó un nuevo mineral de plomo de color rojo/café que bautizó como “Eritronio” (rojo del idioma Griego), debido a que todas sus sales tornaban su color original a rojo al aumentar la temperatura. Sin embargo, del Río fue erróneamente convencido por otros científicos que el “Eritronio” era en realidad Cromo. En 1830 fue re-descubierto por el químico sueco Nils Gabriel Sefström (*Sjoberg, S. G. 1951*), mientras analizaba muestras de hierro provenientes de un yacimiento de Suecia, quien sí demostró la presencia de un nuevo elemento metálico. Debido al amplio rango de colores que presentaban los

compuestos del nuevo elemento, lo bautizó como vanadio en honor a la diosa Germana de la belleza “Vanadís”. El mineral original que encontró Del Río en 1801 fue renombrado como vanadinita perteneciente a la familia de los vanadatos cuya fórmula química es $Pb_5(VO_4)_3Cl$. El vanadio se encuentra distribuido ampliamente a nivel mundial, y siempre se obtiene como subproducto de la extracción de otros metales. Este elemento —símbolo V, número atómico 23— pertenece a los metales de transición del cuarto periodo, grupo quinto. El vanadio presenta una gran gama de estados de oxidación en los compuestos que forma (Vallarta, M. S. y Freg, A. A. Y. 1947). La figura 1.1.1 exhibe el mineral vanadinita y vanadio.



Figura 1.1.1 Vanadio (a) Cristales Vanadinita, (b) Vanadio metálico

La figura 1.1.1 exhibe cristales de color rojo del mineral Vanadinita $Pb_5(VO_4)_3Cl$ y vanadio metálico en vacío.

1.1.2 Química del vanadio

La química inorgánica de los compuestos de vanadio en solución acuosa depende esencialmente del estado de oxidación en los mismos y del pH de la solución. En general, las reacciones óxido reducción son dominantes en la química del vanadio en prácticamente todos sus estados de oxidación (*Housecroft, C. E, y Sharp A. G. 2001*). El máximo estado de oxidación del vanadio es (5+). Además existen los estados de oxidación (4+), (3+) y (2+). En términos simples, la química inorgánica de este elemento se basa en la habilidad que tiene el vanadio para cambiar su estado de oxidación en diferentes ambientes químicos. La reversibilidad de los cambios en el estado de oxidación de este elemento depende de las condiciones de reacción. En esta sección se ilustran algunas reacciones químicas de laboratorio que permiten observar la rica y, a la vez, compleja química redox de este elemento (*Li, H. X., y col. 2006*).

1.2 Reducción escalonada del vanadio (V⁵⁺) a vanadio (V²⁺)

El estado de oxidación inicial, V(5+), obtenido de la disolución de NH₄VO₃, se reduce utilizando zinc metálico y ácido moderadamente concentrado. En ausencia de oxígeno y escogiendo condiciones adecuadas, el proceso de reducción se puede observar en forma escalonada (*Arora, A. 2005*). En cada etapa se producen distintos colores de la solución.

El proceso culmina con el átomo de vanadio en estado de oxidación (2+). El ión formado en cada etapa depende del pH de la solución y la temperatura aplicada.

1.2.1 Reducción de V(5+) a V(4+)

El precursor de vanadio (5+), NH_4VO_3 se disuelve en una solución alcalina de hidróxido de sodio. Esa solución puede ser reducida con un exceso de zinc metálico en ambiente ácido (HCl o H_2SO_4); moderadamente concentrado. Estas condiciones generan el complejo $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, denominado ión dioxovanadio (5+), VO_2^+ ; especie dominante en condiciones ácidas y que origina una solución de color amarilla. La reducción del ión $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ para producir el ión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ —conocido como VO^{2+} (4+), denominado ión vanadilo (*Shindler M. y col. 2000*)— se logra calentando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ la solución, manifestándose por un cambio de coloración, desde amarillo hasta azul. Las soluciones de V(4+) y V(5+) se mantienen invariables a temperatura ambiente.

1.2.2 Reducción de V(4+) a V(3+) y a V(2+)

La reacción avanza a $100\text{ }^\circ\text{C}$, se observa el progreso de la reducción del vanadio a estados de oxidación inferiores mediante el cambio de color de la solución, que adquiere

colores característicos de los iones de vanadio dominantes. Así el $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ — solución de color azul, característica del vanadio en estado de oxidación (4+)— se reduce para generar la especie de vanadio (3+), el ión $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, solución generalmente verde, pero que depende del ácido inorgánico utilizado. El estado de oxidación final en este proceso es el vanadio en estado de oxidación (2+), que forma una solución de color violeta característica del ión $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ambas soluciones, de vanadio (+3) y (+2) son también estables a temperatura ambiente, medio ácido y ausencia de oxígeno. En la figura 1.2.1 se ilustran los cambios de coloración de las soluciones que permiten detectar las etapas de reducción del V(5+) a V(2+) recién descritas a simple vista.

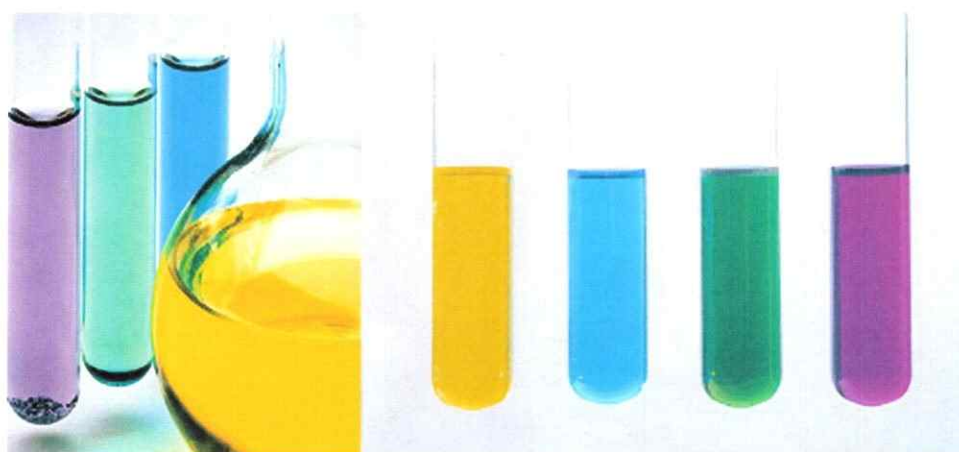


Figura 1.2.1 Soluciones de especies de vanadio con diferentes coloraciones.

La figura 1.2.1 exhibe las especies de vanadio en diferentes estados de oxidación (amarillo V(5+), azul V(4+), verde V(3+) y violeta V(2+)) reducidas en presencia de zinc (Zn) metálico, temperatura, en medio ácido y en ausencia de oxígeno.

1.3 Poliedros de coordinación en óxidos de vanadio

La exuberante química de los óxidos de vanadio se atribuyen a la conjugación de los numerosos estados de oxidación del elemento (5+), (4+), (3+) e incluso (2+), recién comentada, así como al amplio rango de coordinación poliédrica que se observa en sus compuestos.

(Zavalij, P. Y., y Whittingham, M. S. 1999) realizaron un estudio de los diferentes poliedros de coordinación presentes en óxidos de vanadio con redes extendidas abiertas, clasificándolos en clases y tipos de estructuras. El esquema ilustrado en la figura 1.3.1 muestra los diferentes poliedros de coordinación que forman los iones de oxígeno en torno al átomo de vanadio en —coordinaciones tetra, penta y hexa respectivamente— así como la prevalencia poliédrica para los diferentes estados de oxidación del ión central. La coordinación del vanadio oscila desde el tetraedro a los octaedros regular y distorsionado, pasando por poliedros como la bipirámide trigonal, y la pirámide de base cuadrada. Este amplio espectro de poliedros de coordinación produce una química estructural, abundante y única, de redes de óxido de vanadio. El esquema (figura 1.3.1) también ilustra gráficamente la correlación entre el estado de oxidación y el tipo de poliedro de coordinación; en las filas los poliedros con diferentes números de coordinación, en las columnas, los estados de oxidación preferentes. Se observa que el poliedro de coordinación tetraédrico manifiesta solamente el estado de oxidación (5+) en estos óxidos investigados por Zavalij, sin embargo, existen y se han reportado otros tipos

de óxidos y compuestos de vanadio en que el átomo vanadio posee estado de oxidación (4+) y se encuentra en coordinación tetraédrica (Zhang, Y. y col. 1996).

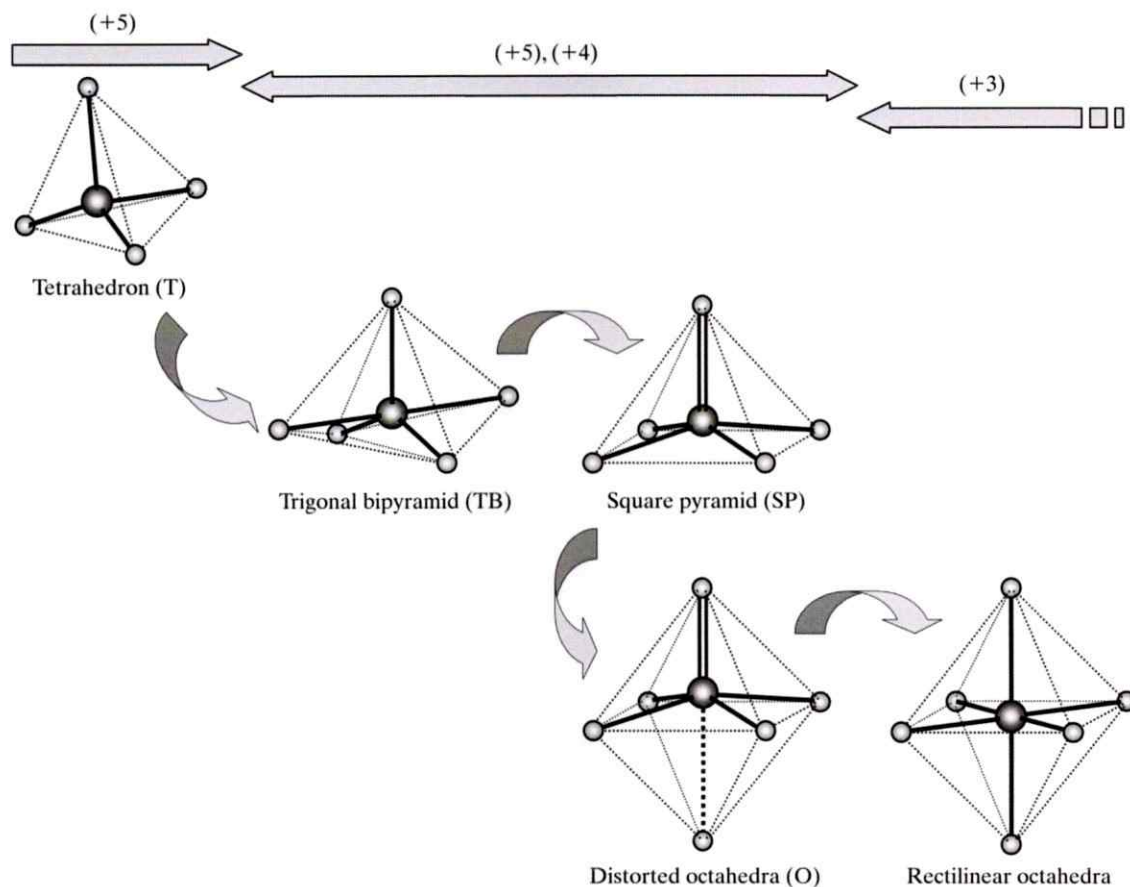


Figura 1.3.1 Poliedros de coordinación del átomo de vanadio en estados de oxidación V(5+), V(4+) y V(3+).

La figura 1.3.1 está adaptada a la referencia (Zavalij, P. Y., y Whittingham, M. S. 1999). Se debe recalcar que existen ciertos óxidos y compuestos de vanadio (4+) en donde el poliedro de coordinación tetraedro es ocupado por el vanadio en estado de oxidación (V^{4+}).

Una característica distinguible en los poliedros V^{5+} y V^{4+} es la presencia del grupo vanadilo ($V=O$), cuya longitud de enlace ($1,55 - 1,75 \text{ \AA}$) es menor en comparación con los demás enlaces, ($1,9 - 2,0 \text{ \AA}$ para números de coordinación 5 y 6). Este grupo vanadilo, posee modos vibracionales que se observan en el rango $940 - 980 \text{ cm}^{-1}$, lo que permite detectar fehacientemente su presencia VO (Clark, R. J. H. 1968). Frecuentemente este enlace es considerado como un enlace doble ($V=O$). Además de originar una configuración octaédrica distorsionada. La presencia de más de un enlace $V=O$ en los poliedros TB pentacoordinados origina, como se indica en la figura 1.3.2, dos tipos de poliedros diferentes. A continuación describimos brevemente algunos ejemplos de estas clases de poliedros observados en compuestos de vanadio así como algunas características de los mismos.

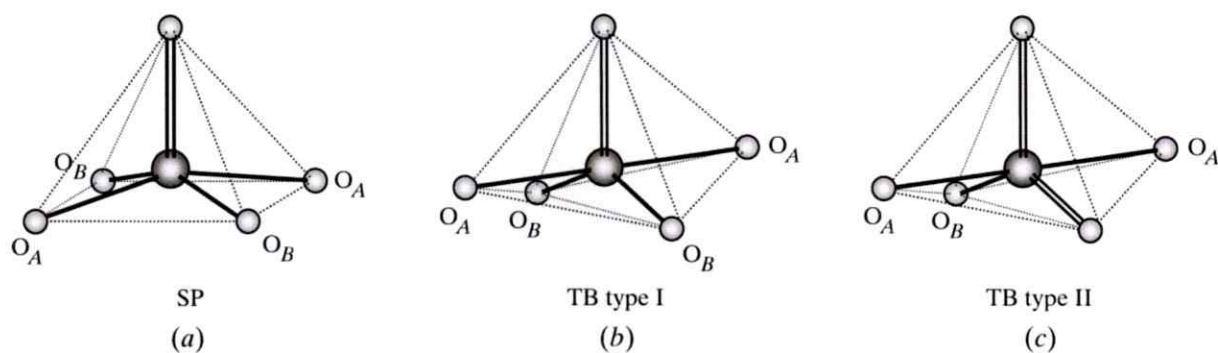


Figura 1.3.2 Poliedros pentacoordinados del vanadio en diversos óxidos de vanadio.

La figura 1.3.2 exhibe los poliedros pentacoordinados detalladamente (a) pirámide de base cuadrada, (b) bipirámide trigonal clase I y (c) bipirámide trigonal clase II.

1.3.1 Tetraedro (T)

El tetraedro (T) que se exhibe en la figura 1.3.1 es el poliedro típico observado en vanadatos comunes, orto-, meta-, piro-, y poli-vanadatos, así como en otros vanadatos con semejanzas químicas y estructurales. En general, el vanadio tetraédrico es bastante regular en la formación de enlaces, exhibe distancias V-O promedio en el rango 1,6 – 1,8 Å. Las distancias específicas dependen de la coordinación del oxígeno. Así por ejemplo en el compuesto V_3O_7 /Acrilato de metilo, $(C_4H_6O_2)V_3O_7$ (Chen, R., y col. 1999), el tetraedro VO_4 muestra variaciones de longitud en el enlace V-O: 1,61 Å para el oxígeno terminal, entre 1,71 y 1,79 Å para el oxígeno bicoordinado y 1,81 Å para el oxígeno tricoordinado. El estado de oxidación del vanadio tetraédrico es en general V(5+). Ello principalmente debido al menor tamaño del ion central en ese estado de oxidación. La regularidad de las distancias V-O es notoria y cualquier intento de cambiarla producirá cambios estructurales dramáticos. Sin embargo, su combinación con otros poliedros derivan en interesantes materiales laminares con mayor estabilidad estructural (Wang, Y., y col. 2006).



1.3.2 Bpirámide Trigonal (TB)

La bpirámide trigonal (TB) puede ser formalmente derivada a partir de un tetraedro (T) adicionándole un quinto átomo de oxígeno opuesto a una de las caras y, simultáneamente, desplazando el vanadio hacia el centro de esa cara (figura 1.3.1). Típicamente, en los complejos orgánicos de vanadilo la TB posee un enlace V=O corto en su base; este tipo de estructuras se denomina TB de tipo I (figura 1.3.2 b). En cambio en las redes inorgánicas, el vanadio con estructura TB frecuentemente exhibe dos enlaces V=O cortos generando estructuras que se denominan TB de tipo II (figura 1.3.2 c). La longitud de esos enlaces dobles se encuentran en el rango 1,55-1,79 Å, mientras que los demás enlaces generalmente poseen distancias $\geq 1,9$ Å.

1.3.3 Pirámide de base cuadrada (SP)

La pirámide de base cuadrada (SP) difiere de la TB en que cuatro de sus átomos de oxígeno se organizan en forma total o casi totalmente planar, mientras que el quinto oxígeno, doblemente enlazado, se ubica en el vértice de la SP (figura 1.3.1). La situación de “*quasi coplanaridad*” de los átomos de oxígeno basales a veces dificulta distinguir una conformación SP de una TB (figura 1.3.2). La pirámide de base cuadrada esencialmente se distingue por tener un único oxígeno doblemente enlazado al átomo de

vanadio apical a una distancia V-O en el rango 1,55 - 1,75 Å, y cuatro átomos de oxígeno coplanares o *quasi* coplanares en la base con distancias V-O en el rango 1,9 - 2,1 Å. En contraste, la TB (tipo II) tiene en su base dos oxígenos doblemente enlazados con distancias V-O menores y un tercer átomo de oxígeno que se encuentra a distancia de 1,8-1,9 Å. Con el fin de diferenciar cuantitativamente las estructuras SP y TB tipo I, (Addison, A., y col. 1984) propusieron el parámetro estructural angular “t”. Este parámetro está definido por la relación $t = (\beta - \alpha) / 60$, donde α y β son los ángulos de los enlaces $O_A - V - O_A$ y $O_B - V - O_B$, respectivamente (figura 1.5.2 a), asumiendo que $\beta \geq \alpha$. Para un poliedro SP puro $t = 0$ y para un poliedro TB perfecto $t = 1$. De esta manera, existen tres tipos de estructuras poliédricas de óxido de vanadio pentacoordinados.

1.3.4 Octaedro distorsionado (O)

Formalmente, este poliedro de coordinación formalmente se obtiene al agregar un sexto átomo de oxígeno a la base de la SP, como se ilustra en la figura 1.3.1. El enlace V=O corto permanece prácticamente inalterado y el sexto átomo de oxígeno se dispone en una posición opuesta al mismo formando un enlace V---O débil, $\geq 2,1$ Å. Un problema que frecuentemente surge en la descripción de estas estructuras, es distinguir entre un octaedro distorsionado y una SP. La respuesta conlleva saber cuán débil debe ser este enlace V-O, en términos geométricos, y determinar:

¿A qué distancia puede situarse este átomo adicional de oxígeno del átomo de vanadio y todavía ser considerado como enlazado? La literatura provee de varias aproximaciones al respecto. Un ejemplo reconocido es la estructura del α - V_2O_5 (Wang, Y., y Cao, G. 2006) que se considera formada por capas de pirámides de base cuadrada SP. Sin embargo, cuando el poliedro de coordinación del átomo de vanadio se coordina con un sexto átomo de oxígeno de la capa SP subyacente, se produce un octaedro distorsionado. En ese trabajo se indica que la distancia V-O frecuentemente se mueve en el rango 2,20 – 2,35 Å, aun cuando puede alcanzar valores desde 2,1 hasta 2,6 Å. En general se acepta para esa distancia el límite de 3 Å. De ello que se considere al V_2O_5 ortorrómbico como capas de octaedros distorsionados que comparten sus esquinas de tal manera que forman una red tridimensional (Cheng F., y Chen J. 2011).

1.3.5 Octaedro regular (O_h)

Los tres poliedros recién descritos son característicos de especies de vanadio en estados de oxidación V(4+) y V(5+). Para los compuestos de vanadio en estados de oxidación inferiores, V(3+) y V(2+), la coordinación poliédrica es en general un octaedro regular (O_r), el octaedro característico de los metales de transición en estados normales de oxidación. Cuando el octaedro distorsionado — con enlaces V=O de longitudes 1,6 - 1,7 Å, y enlaces V---O más débiles con longitudes frecuentemente mayores a 2,1 Å— se

convierte en un octaedro regular, las longitudes de todos los enlaces V-O se equilibran, nivelándose en el rango 1,9 – 2,1 Å.

1.3.6 Clasificación de óxidos de vanadio en función de los poliedros de coordinación

Las redes estructurales de los óxidos de vanadio pueden ser consideradas como si estuvieran constituidas de poliedros que se enlazan y forman cadenas que, a su vez, se conectan originando capas que se ensamblan para formar redes tridimensionales. Como indica la siguiente secuencia.

Poliedro → Cadena → Capa → Red Tridimensional

Indiscutiblemente, sólo un número limitado de estructuras de óxidos de vanadio han podido ser completamente descritas por esta vía. Los dos eslabones intermedios del esquema anterior, cadena y capa, son denominados bloques de construcción. La clasificación de un óxido de vanadio quedaría esencialmente definida por el o los poliedros de coordinación que forman la red estructural.

1.4 Síntesis hidrotermal de óxidos de vanadio micro/nano estructurados

En forma relativamente reciente (*Livage, J. 2010*) reportó una revisión de la literatura existente sobre nanoestructuras de óxido de vanadio sintetizadas por tratamiento hidrotermal intentando, entre otros, correlacionar el tipo de estructuras formadas por el precursor de V(5+) en solución acuosa con las nanoestructuras obtenidas tras la reacción hidrotermal. Ello con el propósito de regular la estructura y propiedades de las nanoestructuras sintetizadas mediante el control de la naturaleza química de las especies acuosas del precursor de V(5+). Sin embargo, la forma en que se auto-ensamblan las especies en solución en el sólido depende también de la presencia de otras especies en la solución.

La química acuosa del V(5+) ha sido extensamente estudiada, describiéndose una variedad de especies moleculares cuya estructura y composición depende entre otros de la concentración del precursor y del pH de la solución (*Pope, M.T., y Dale, B. W., 1968*). Ello se puede apreciar en el diagrama ilustrado en la figura 1.4.1. En donde varias especies de vanadatos han sido determinadas, y todas se encuentran en función de la concentración total de vanadio y el pH, a pesar que este diagrama se utiliza bastante, aún existen varias fases que no han sido fehacientemente demostradas.

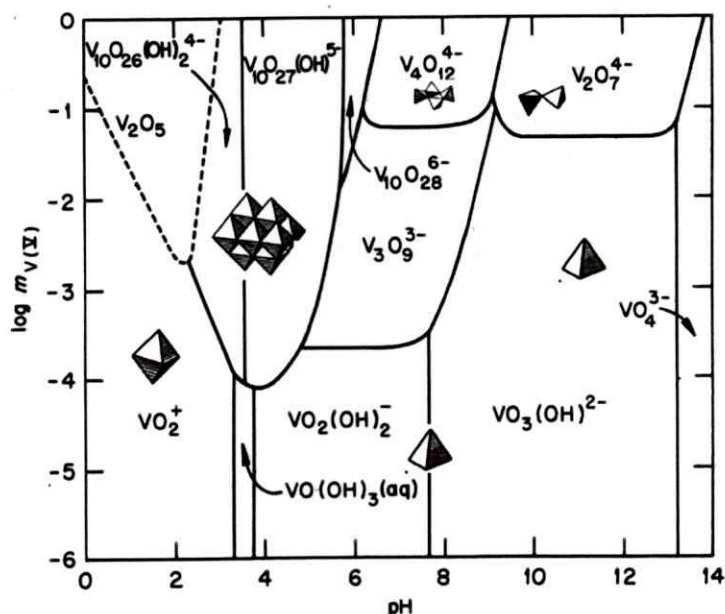


Figura 1.4.1 Vanadatos en solución acuosa en función del pH y la concentración.

La figura 1.4.1. Exhibe las condiciones aproximadas de pH y concentración total de vanadio, bajo las cuales, ciertas especies deberían contener un mayor componente de soluto de un determinado vanadato en solución a 25 °C. Las líneas punteadas indican las zonas en que no hay certeza absoluta de la especie de vanadio disuelta en solución.

1.4.1 Hidrolisis

En soluciones acuosas, los iones de V(5+) se encuentran solvatados por moléculas polares de agua, produciendo especies hidratadas de $[V(OH_2)_n]^{5+}$. Sin embargo, y debido

al fuerte efecto polarizante del ión V^{5+} , pequeño y altamente cargado, las moléculas de H_2O coordinadas son parcialmente deprotonadas disminuyendo el pH de la solución. Esta reacción de hidrólisis puede ser descrita en forma general mediante la ecuación



La reacción se desplaza hacia la derecha con el aumento del pH incrementando el valor de “h”. La transferencia de carga sigma (σ) desde las moléculas de agua coordinadas hacia los orbitales d vacíos de los iones de V^{5+} , también es posible incrementar la deprotonación y disminuir la carga parcial positiva del vanadio,. Los enlaces V-O se tornan más covalentes y la coordinación del vanadio decrece generando especies vanadato tetracoordinadas $[H_nVO_4]^{(3-n)-}$. Este cambio de coordinación de seis a cuatro, que se produce aproximadamente a pH 6, se puede observar a simple vista. El color de los iones V^{5+} ($3d^0$) a pH bajo se debe a la transferencia de carga desde los orbitales del oxígeno enlazado hacia los orbitales 3d vacíos del vanadio cuando el desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales disminuye, esas bandas de transferencia de carga se desplazan hacia la región UV. De esta forma, las soluciones de decavanadato V(5+) hexacoordinadas son típicamente naranjas, mientras que las soluciones de vanadato tetracoordinadas son incoloras (*Sadoc, M., y col. 2007*).

Las especies tetraédricas $[H_nVO_4]^{(3-n)-}$ también se generan y van progresivamente deprotonándose a medida que el pH se incrementa, originando especies $[VO_4]^{3-}$ a pH superior a 12.

1.4.2 Condensación

Las especies monoméricas sólo pueden ser observadas en soluciones muy diluidas. Al aumentar la concentración de vanadio se originan procesos de condensación. En este proceso de condensación existen dos tipos de reacciones, de olación y de oxolación.



Ambas reacciones involucran la adición nucleofílica de grupos OH^- sobre los cationes de vanadio positivos $\text{V}^{\delta+}$. En ambos tipos de reacciones de condensación se requieren grupos hidroxilos OH^- ; sin embargo, las reacciones de olación son cinéticamente más rápidas que las reacciones de oxolación, siendo favorecidas las primeras debido a que las moléculas de agua lábiles ya se encuentran formadas.

A pH bajo, donde predomina la especie vanadilo $[\text{VO}_2]^+$, no se forman especies condensadas; la precipitación sólo se logra tras agregar contraiones adecuados; así por ejemplo, los fosfatos de vanadilo $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sólidos se obtienen cuando los cationes $[\text{VO}_2]^+$ se encuentran rodeados por aniones fosfatos, obviando la formación de enlaces V-O-V (Fratzki, D., y col. 1998). Otro caso importante, es la precipitación del V_2O_5 que se produce a $\text{pH} \approx 2$ en el punto de carga cero (PCC). Esta precipitación proviene de la policondensación de la especie neutra $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$, estable en esas condiciones.

Como se puede apreciar en el esquema de la figura 1.4.2, que muestra la estructura molecular de esa especie, la condensación no se puede producir a lo largo de la dirección $O=V-OH_2$, definida aquí como eje z, y se puede producir exclusivamente en el plano xy donde existen los enlaces V-OH necesarios para ese proceso. Sin embargo, si se pueden producir reacciones de olación rápidas a lo largo de la coordenada x $H_2O-V-OH$ que conduce a la formación de cadenas de pirámides de base cuadrada $[VO_5]$ que comparten sus lados. Estas cadenas posteriormente comparten sus vértices, dando origen a cadenas dobles conocidas como V_2O_5 ortorrómbico (Whittaker, L., y col. 2011). Este mecanismo de dos pasos puede explicar la estructura tipo cinta de los geles de óxido de vanadio $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (Livage, J. 1992) que ha sido descrita en la literatura como bicapas contrapuestas de V_2O_5 formadas por unidades piramidales de base cuadrada de $[VO_5]$ que se estabilizan formando un gel (Fontenot, C. J., y col. 2002) con moléculas de agua intercaladas (Mège, S., y col. 2000).

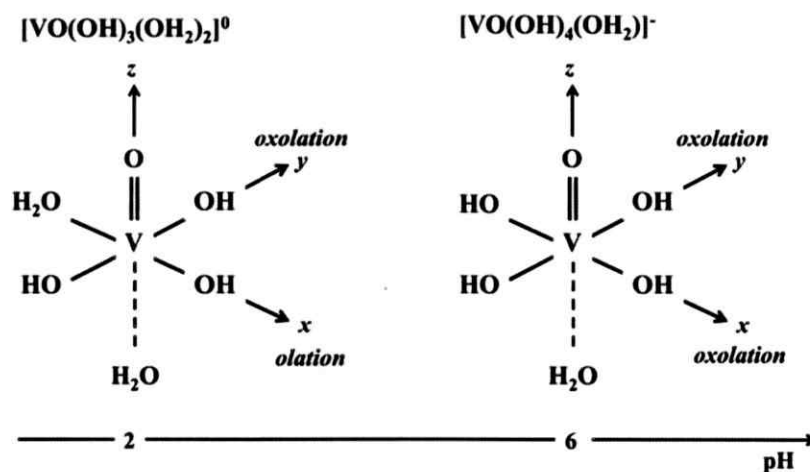


Figura 1.4.2 Estructura molecular de los precursores de vanadio.

A pH superiores a 2, se estabilizan agregados de decavanadato $[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-n)-}$ cargados negativamente, formados por 10 octaedros $[\text{VO}_6]$ que comparten sus lados. Los pequeños iones V^{5+} altamente cargados polarizan los ligandos O^{2-} terminales generando agregados cerrados en los cuales los enlaces $\text{M}=\text{O}$ apuntan radialmente hacia el exterior. Los decavanadatos se comportan como ácidos fuertes y no se producen condensaciones adicionales a temperatura ambiente. Las fases sólidas de polivanadatos precipitan en presencia de cationes adecuados. El sólido está formado por agregados aniónicos de decavanadato separados por cationes (Evans, H. T. 1966).

A $\text{pH} \geq 6$, la coordinación del vanadio disminuye produciendo precursores aniónicos tetraédricos $[\text{H}_n\text{VO}_4]^{(3-n)-}$. En el rango de pH 6-9, se forman ciclos o cadenas de metavanadatos condensados a partir de precursores disfuncionales $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$. Estos últimos están comúnmente presentes en solución y se pueden detectar mediante resonancia magnética nuclear ^{51}V y ^{17}O NMR (Heath, E., y Howard, O. W. 1981), mientras que en el estado sólido, se forman preferentemente cadenas de metavanadato. Estos vanadatos están constituidos por cadenas de unidades $[\text{VO}_4]$ tetraédricas que comparten sus esquinas, como ocurre por ejemplo en el KVO_3 , o cadenas dobles de bipirámides trigonales $[\text{VO}_5]$ compartiendo sus aristas, como en el $\text{KVO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Los compuestos tetraédricos se pueden formar también a partir de precursores sólidos cíclicos $[\text{H}_n\text{V}_4\text{O}_{12}]^{(3-n)-}$ en un proceso que ha sido descrito mediante la vía del mecanismo de apertura de anillo. La sal de metavanadato de ter-butil amonio es un ejemplo singularmente interesante; debido a su correlación con la temperatura.

Se pueden sintetizar ambos tipos de metavanadatos, cíclicos $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$ y/o de cadena $[(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3][\text{VO}_3]$, a partir de soluciones acuosas. Este fue el primer vanadato polioxo precipitado a partir de una solución acuosa que posee aniones cíclicos discretos $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ no protonados. También se ha observado una transición de fase de precursores cíclicos en cadenas en el estado sólido (Wery, A. S. 1996).

A mayor pH (superior a 9), se produce una deprotonación adicional que da origen a especies $[\text{HVO}_4]^{2-}$. La condensación de estas especies monofuncionales está limitada a pirovanadatos diméricos $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, generados por el compartimiento de los vértices de dos tetraedros. Solo a valores de pH muy altos (pH = 14), se ha observado la formación del oxo-anión completamente deprotonado $[\text{VO}_4]^{3-}$, y el V^{5+} se encuentra rodeado por cuatro átomos equivalentes de oxígeno. Esta especie no posee grupos funcionales V-OH, lo que impide la formación de enlaces V-O-V. En la práctica, a pH > 12 sólo se pueden obtener ortovanadatos formados exclusivamente por tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$.

1.4.3 Evolución de los precursores moleculares mediante temperatura

A temperatura ambiente existe una correlación lineal entre la estructura molecular de los precursores de vanadato en la solución y los aniones de vanadato en el precipitado sólido. Sin embargo, cuando las síntesis se realizan bajo condiciones hidrotermales, esta correlación deja de cumplirse. Por ejemplo, cuando se agrega el hidróxido de tetrametil

amonio, $N(CH_3)_4OH$ (TMAOH), a una solución acuosa de ácido decavanádico, se produce la precipitación del $(TMA)_4[H_2V_{10}O_{28}]$ formado por agregados aniónicos de decavanadato y cationes TMA^+ (Chirayil, T., y col. 1998). Sin embargo, si la misma solución acuosa de ácido decavanádico con TMAOH se trata bajo condiciones hidrotermales a $180\text{ }^\circ\text{C}$, se obtiene el compuesto laminar $TMA[V_4O_{10}]$. Esto es, se produce una reducción parcial del vanadio generando estructuras con estado de oxidación mixto (V^{4+}/V^{5+}). En ambos casos el pH de la solución precursora es el mismo. Las estructuras de estos dos tipos de compuestos, se ilustran en la figura 1.4.3.

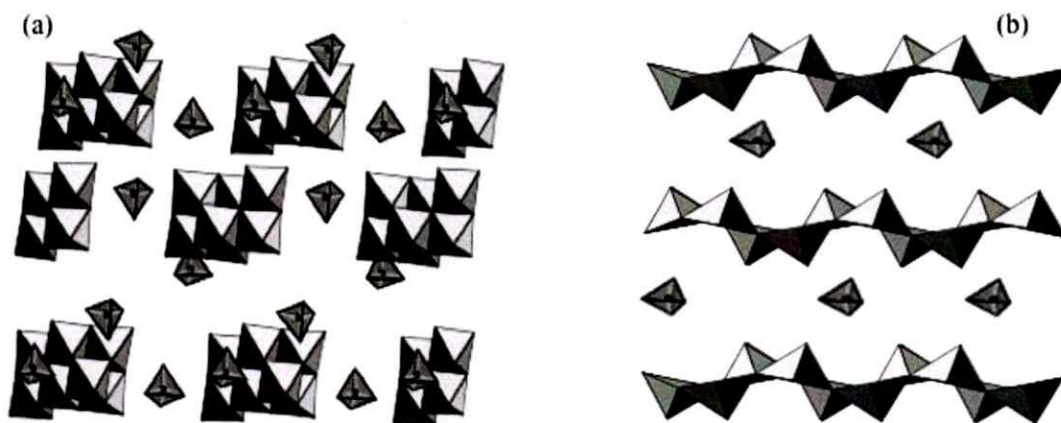


Figura 1.4.3 Estructuras sintetizadas mediante (a) temperatura ambiente y (b) tratamiento hidrotermal.

La figura 1.4.3 adaptada de la referencia (Livage, J. 2010) exhibe las diferencias donde el factor temperatura cumple un rol fundamental: (a) compuesto $(TMA)_4[H_2V_{10}O_{28}]$ y (b) compuesto laminar $TMA[V_4O_{10}]$.

El resultado de estos experimentos sugeriría que la estructura molecular de los precursores de V(5+) depende no solo del pH, sino que también de la temperatura.

Experimentos de ^{51}V NMR, desarrollados a diferentes temperaturas, indican que las soluciones de decavanadatos se transforman progresivamente en vanadatos cíclicos $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ mediante calentamiento y sólo se observan metavanadatos a temperaturas en torno a 200 °C. La disociación de los decavanadatos en metavanadatos durante el calentamiento se produce mediante una deprotonación, como lo describe la ecuación siguiente.



Esta reacción es reversible y los decavanadatos son observados nuevamente cuando disminuye la temperatura. Esto último es por cierto posible porque durante el proceso de calentamiento no se ha producido una reducción del vanadio. En soluciones diluidas, donde sólo pueden formarse especies monomoleculares, se puede asumir que la deprotonación del precursor neutro $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_5]^0$ conduce a la formación de especies aniónicas, tales como $[\text{VO}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ que, una vez deshidratados, podrían generar aniones tetraédricos de vanadato con un mayor o menor grado de protonación respectivamente.



A base de estas observaciones Livage, sugiere que el tratamiento hidrotermal, vía policondensación del precursor molecular intermediario $[\text{VO}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$, produce fases sólidas construidas por poliedros $[\text{VO}_5]$. Su estructura molecular indica que los cuatro enlaces V-OH del precursor participan simultáneamente en reacciones de olación en el plano “xy”, formando así compuestos laminares 2D en vez de partículas con formas tipo cintas, como se puede apreciar en la figura 1.4.3.

Lo anterior explica los cambios estructurales mediados por reacciones de condensación. Sin embargo, la comparación de las estructuras de los productos $(\text{TMA})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ y $\text{TMA}[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ no sólo presentan diferente grado de condensación, también involucran la reducción (*Bouhedja, L., y col. 2000*) del V(5+) en V(4+) respectivamente. Esto indica que bajo condiciones hidrotermales se produce una reducción parcial del producto (*Riou, D., y col. 1998*), en este caso, la ganancia de un electrón por cada cuatro átomos de vanadio. Este hecho es de gran importancia para comprender muchos de nuestros resultados. Esto permite inferir, que en este proceso el agente reductor es una base de Lewis. Otro aspecto que llama la atención en esta reacción es que la reducción no continúe a pesar del exceso de bases de Lewis existente en el medio y, así, se obtenga un producto único, relativamente cristalino, y con buen rendimiento. Este comportamiento, se asocia generalmente, a la alta energía de activación (E_a) que posee el vanadio en estos sistemas altamente ordenados (*O'Dwyer, C., y col. 2007 c*).

1.5 Nanoestructuras de óxido de vanadio de baja dimensionalidad

Durante los últimos años, se han descrito un gran número de óxidos de vanadio nanoestructurados en la literatura (Zhang, Y., y col. 2012). Tales estructuras se sintetizan en general mediante tratamiento hidrotérmico de soluciones acuosas de precursores a base de V(5+). Su morfología está frecuentemente relacionada con la estructura laminar ortorrómbica del V_2O_5 (Fang, D., y col. 2014); Así, estructuras 1D y 2D habitualmente reportadas en literatura (Li, G., y col. 2006) —tales como nanocables (Chang, Y. J., y col. 2004), nanofibras (Lutta, S. T., y col. 2005), nanobarras (Park, J., y col. 2007), nanocintas (Kong, L., y col. 2004), nanocorreas (Jungfen, L., y col. 2004) o nanoláminas (Lee, K. W., y col. 2008)— podrían considerarse en algunos casos como bandas desprendidas de las láminas originales o, en otros, como provenientes del enrollamiento de las mismas. El pH y la temperatura son los parámetros mayormente utilizados para controlar la morfología de los nanoestructuras de V_2O_5 (Avansi, W. J., y col. 2009).

Así por ejemplo, el calentamiento del V_2O_5 con TMAOH (hidróxido de tetrametilamonio) conduce a la formación de diferentes compuestos laminares dependiendo del pH (Hagrman, P. J., y col. 2001). La principal diferencia entre los polivanadatos resultantes es la morfología de las partículas. A pH 3 se obtienen partículas de $(TMA)[V_8O_{20}]$ con estado de oxidación mixto de V(4,875+) con forma de cintas cuyos grosores se incrementan con el pH. Las placas $(TMA)[V_4O_{10}]$ que poseen un estado de oxidación mixto de V(4,75+) se forman a pH 6.

Esta diferencia se puede explicar observando la figura 1.4.2. A pH cercano de 3, el precursor molecular principal ($h = 5$) debería ser $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2]^0$. Las reacciones de oxolación a través de los enlaces V-OH₂ son más rápidas que las reacciones de oxolación conciliadas por los enlaces V-OH, que conducen el crecimiento anisotrópico de nanocintas o nanocorreas de (TMA)[V₈O₂₀]. El precursor neutro experimenta una deprotonación cuando se incrementa el pH, generando especies moleculares aniónicas $[\text{VO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^-$, con un pH contiguo a 6, solamente se pueden producir las reacciones de oxolación a través de los cuatro enlaces equivalentes de V-OH en el plano xy conduciendo a la formación de partículas con morfología de placas (TMA)[V₄O₁₀] que exhiben una estructura 2D (Zabalij, P. Y., y col. 1996). Incrementando el pH ($\text{pH} > 6$), los iones de V⁵⁺ se coordinan tetraédricamente formando el polioxovanadato (TMA)[V₃O₇] con estado de oxidación mixto de V(4,33+), esta especie prevalece a pH 8 y corresponde a un óxido 2D constituido por láminas de V₃O₇.

En todos los compuestos laminares constituidos por capas polianiónicas, la carga se compensa por la intercalación de especies catiónicas, a menudo cationes de alquilamonio. Durante el tratamiento hidrotérmal se produce una reducción del ion V(5+) que conduce a compuestos de óxido de vanadio con valencia mixta que contienen ambos iones, V⁵⁺ y V⁴⁺. El número de iones de vanadio reducido se incrementa con el pH. La proporción de V⁴⁺/V⁵⁺ es 0,14 a pH 3 y 0,33 a pH 6, mientras que a pH 8 esa proporción es 2 (Riou, D., y col. 1998).

También se han reportado una gran variedad de polioxovanadatos que exhiben estructuras 1D o 2D. Como regla general, se cumple que a medida que se incrementa el pH del medio de reacción, estas estructuras progresivamente se convierten de 1D en 2D. Como se demostró anteriormente, esto debería suceder por deprotonación de la cuarta molécula de agua del plano ecuatorial xy . La condensación va progresivamente disminuyendo a través de la vía de olación. La tendencia a la formación de diversas nanoestructuras (1D o 2D) mencionadas anteriormente, depende de las condiciones experimentales (pH y temperatura).

El extraordinario caso de las nanocorreas de $H_2V_3O_8$ con estado de oxidación mixto de V(4,67+) que se obtienen mediante el tratamiento hidrotérmal de suspensiones de V_2O_5 (190 °C, 24 h), y poseen una fase monocristalina ortorrómbica (JCPDS 89-0612). De acuerdo a los autores (*Li, G. C., y col. 2005*) el grosor de las nanocorreas de $H_2V_3O_8$ puede ser controlado ajustando el valor del pH (*Chang, K. H., y col. 2007*).

1.5.1 Nanotubos de óxido de vanadio

Los nanotubos de óxido de vanadio fueron descubiertos por R. Nesper y su grupo de trabajo en el año 1998 (*Spahr, M. E., y col. 1998*). Este tipo de partículas 1D corresponden al ejemplo más claro de estructuras tubulares de multicapas con una alta relación de aspecto (*Nesper, R., y col. 1998*); a menudo presentan varios μm de longitud.

Sus paredes pueden contener hasta 30 capas de óxido de vanadio, generando diámetros externos que puede extenderse hasta los 100 nm. Existe una gama de estudios que describen la estructura (*Kweon, H., y col. 2007*), propiedades físicas (*Ivanovskaya, V. V., y col. 2003*) y (*Demishev, S. V., y col. 2010*), electrónicas (*Enyashin, A. N., y col. 2004*), y (*Sipos, B., y col. 2009*), ópticas (*Webster, S., y col. 2004*) y (*Liu, X., y col. 2005*), recientemente se han reportado propiedades magnéticas (*Vavilova, E., y col. 2006*) y (*Saleta, M. E., y col. 2007*) y de los nanotubos. Aunque las propiedades electroquímicas de los nanotubos siguen siendo el principal objetivo de estudio (*Liu, A., y col. 2007*) y (*Chernova, N. A., y col. 2009*), es bien conocido que las moléculas orgánicas intercaladas, usadas como directores de estructuras, pueden ser removidas sin alterar la morfología tubular, que les permite presentar una actividad redox asociada a la inserción reversible de iones litio (*Augustsson, A., y col. 2003*) y (*Nordlinder, S., y col. 2006*).

Los nanotubos de óxido de vanadio (VO_x) se sintetizan mediante tratamiento hidrotermal ($180\text{ }^\circ\text{C}$, 3 - 7 días) de diferentes precursores de vanadio, —tales como V_2O_5 (*Mello, F. L. S., y col. 2010*), alcóxidos de vanadio $\text{VO}(\text{OR})_3$ (*Reinoso, J. M., y col. 2000*), oxitricloruro de vanadio VOCl_3 (*Niederberger, M., y col. 2000*), geles de óxido de vanadio $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*Aghabozorg, H. R., y col. 2007*) y (*Chandrappa, G. T., y col. 2003*) y metavanadato de amonio NH_4VO_3 (*Chen, X., y col. 2002*) — en presencia de alquilaminas primarias de cadena larga. En todos los casos, se forma en la etapa inicial un óxido de vanadio intercalado laminar en suspensión acuosa que, durante el tratamiento hidrotermal, se enrollan hasta formar nanotubos (*Patzke, G. R., y col. 2002*).

En algunos casos se han podido detectar mezclas de nanotubos de óxido de vanadio y láminas de óxido de vanadio no enrolladas que coexisten en etapas intermedias del tratamiento hidrotérmal, corroborando la relación/conexión entre los nanotubos y las láminas intermediarias exfoliadas (Davidson, P. 2010). El número de partículas con morfología de placas decrece progresivamente con el tiempo de reacción, mientras que el número de nanotubos se incrementa; después de varios días (5 a 7 días) sólo se observa una fase única de nanotubos. La figura 1.5.1 ilustra este cambio de morfología de placas a nanotubos.

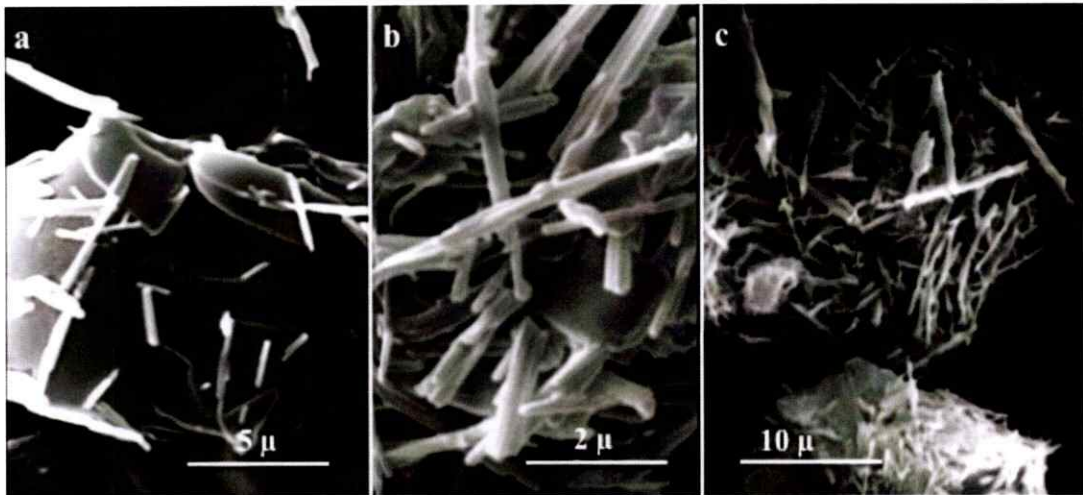


Figura 1.5.1 Formación de nanotubos de óxido de vanadio mediante tratamiento hidrotérmal, adaptado a la referencia (Davidson, P. 2010).

La figura 1.5.1 exhibe la secuencia de formación de los nanotubos de óxido de vanadio mediante tratamiento hidrotérmal a 180 °C del compuesto de intercalación (V_2O_5/HDA); en los intervalos de tiempo (a) 8 horas, (b) 66 horas y (c) 122 horas.

Entre los procesos químicos involucrados en la formación de los nanotubos, dos de ellos se identifican como los principales; (i) la intercalación de moléculas orgánicas entre las capas de óxido de vanadio y (ii) la reducción parcial, de los iones de vanadio en estado de oxidación V(5+) a V(4+).

Como se mencionó antes, el xerogel óxido de vanadio es conocido como un material de intercalación tradicional. La distancia basal se incrementa a causa de la intercalación, disminuyendo las interacciones entre las capas de óxido. El proceso de expansión se observa incluso en los geles de óxido de vanadio mismo que derivan en la formación de soluciones coloidales formadas por capas de V₂O₅ exfoliadas y dispersadas en agua (Trikalitis, P. N., y col. 2003). Las láminas de óxido generadas, pueden comportarse casi libremente y enrollarse en estructuras cilíndricas tales como, nanobarras, nanotubos o nanorrollos (Wang, Y., y col. 2006).

La intercalación es un paso importante en la formación de los nanotubos. Para obtener productos tubulares de calidad, es necesario un añejamiento relativamente prolongado de las mezclas de V₂O₅ y alquilaminas a temperatura ambiente, previo al tratamiento hidrotermal; ello con el fin de inducir la inserción y ordenamiento de las especies intercaladas en los espacios interlaminares del óxido. El tamaño de las moléculas orgánicas intercaladas, particularmente el largo de sus cadenas, es importante para estabilizar mediante interacciones de van der Waals el ordenamiento 2D de las mismas. Los nanotubos de óxido de vanadio se obtienen en presencia de aminas hidrocarbonadas de cadena larga (C_nH_(2n+1)NH₂); si se utilizan aminas de cadena más corta (n < 4),

se obtienen productos laminares, pero no con una morfología tubular (*Krumeich, F., y col. 1999*). El grupo funcional es también de gran importancia. De hecho sólo las aminas originan especies laminares resistentes al tratamiento hidrotermal. Utilizando el sistema V_2O_5/HDA se obtienen nanotubos de óxido de vanadio con diámetros externos de aproximadamente 120 nm, mientras en el sistema V_2O_5 -Etanol sólo se obtienen nanobarras de diámetro aproximado de 20 nm (*Grigorieva, A. V., y col. 2008*). La estabilidad estructural de estos nanotubos, permite que las aminas de cadena larga intercaladas, puedan ser intercambiadas con cationes metálicos sin que se pierda la morfología tubular (*Nordlinder, S., y col. 2003 a*).

Las moléculas orgánicas son, además, esenciales para la reducción parcial del óxido de vanadio (5+) precursor. Las condiciones hidrotermales en presencia de aminas siempre producen una reducción parcial del V(5+) del precursor originando la formación de óxidos de valencia mixta en las que coexisten los cationes V^{4+} y V^{5+} en una proporción que en el caso de los nanotubos es aproximadamente 1:1 (*Corr, S. A., y col. 2008*). Recientemente se ha demostrado que también es posible obtener el mismo tipo de nanotubos mediante una oxidación parcial del óxido de V(4+) intercalado con el mismo tipo de aminas de cadena hidrocarbonada larga (*Vera-Robles, L., y Campero. A. 2008*). De ello, que la curvatura en estas estructuras comúnmente se atribuye a la presencia de vanadio V(4+) en la estructura. El hecho que los iones V^{4+} poseen un mayor radio atómico (Å) que los iones de V^{5+} ($r_{V(4+)} = 0.85 \text{ \AA}$, $r_{V(5+)} = 0.49 \text{ \AA}$) provocaría un grado de tensión importante que favorecería la curvatura de las láminas de óxido de vanadio.

También, el aumento de la temperatura favorecería también la formación de especies de vanadio tetraédricas $[\text{VO}_4]$ (Wörle, M., y col. 2002). La estructura de los nanotubos es semejante a la del compuesto $\text{BaV}_7\text{O}_{16}$ (Wang, X., y col. 1998).

1.6 Otros óxidos de vanadio micro/nano estructurados

Entre los óxidos de vanadio nanoestructurados descritos en literatura, destacan los agregados esféricos con alta densidad de nanotubos con una morfología semejante a los erizos de mar y se conocen como *nanoerizos* o *nanoorquídeas* estudiadas y caracterizadas por O'Dwyer en varias de sus publicaciones (O'Dwyer, y col. 2006) y (O'Dwyer, y col. 2007 a). Estos productos se han sintetizado mediante el tratamiento hidrotermal de soluciones alcohólicas de mezclas de triisopropóxido de vanadio y alquilaminas con cadenas hidrocarbonadas largas. Primero se hidroliza el alcóxido formándose un compuesto laminar con las alquilaminas intercaladas entre las capas del óxido de vanadio. Recientemente se ha reportado en literatura una exclusiva síntesis sol/gel en combinación con tratamiento hidrotermal (7 días y 180 °C) de erizos de óxido de vanadio utilizando el V_2O_5 ortorrómbico y aminas hidrocarbonadas de cadena larga ($\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{NH}_2$ con $n = 16$) con innovadoras aplicaciones electroquímicas al ser utilizados como cátodos en la inserción reversible de iones de litio (Perera, S. D., y col. 2011).

Estas láminas de óxido se auto-organizan con el transcurso de la reacción, generando la estabilidad del compuesto de intercalación. Después, y mediante tratamiento hidrotérmal, se produce el enrollamiento de las láminas de óxido intercaladas con alquilaminas que forman tubos de paredes múltiples orientados radialmente. Este último proceso avanzaría desde la periferia hacia el centro del agregado esférico, reduciéndose gradualmente el espacio central ocupado por capas de óxido/amina laminares para dar lugar a los nanotubos que en algunos casos alcanzan algunos micrómetros de longitud. Así se generaría la auto-organización radial de los nanotubos de VO_x que conduce a la formación de la estructura esférica semejante a la de un erizo (orquídea). Las paredes de los nanotubos resultantes son iguales a las de los nanotubos convencionales descritos arriba; esto es, están formadas por láminas de óxido de vanadio intercaladas con moléculas de surfactante orgánico. La formación de nanoerizos se relaciona a un proceso cinético causado por el protocolo de síntesis, prácticamente de un solo paso, en el que la rapidez de la hidrólisis sobrepasa a la de intercalación, lo que no da tiempo para una estabilización del producto laminar intercalado (O'Dwyer, C., y col. 2009). Otra morfología similar de óxido de vanadio nanoestructurado con morfología de rosas se ha sintetizado a partir del precursor formado por hidrólisis de triisopropóxido de vanadio (VO(OR)₃) en agua/etanol, en presencia de (HDA) como plantilla orgánica. Estas películas se obtienen mediante un depósito por goteo de la solución en sustratos de silicio. La morfología de rosa se produce a partir de nanoestructuras planas con morfología de pétalos, que mediante un auto-ensamblaje radial, originan agregados

esféricos de aproximadamente 40 nm de diámetro (Lim, H. S., y col. 2007). La figura 1.6.1 ilustra una sinopsis de las estructuras de óxido de vanadio que poseen morfologías exclusivas y que han sido sintetizadas durante la última década.

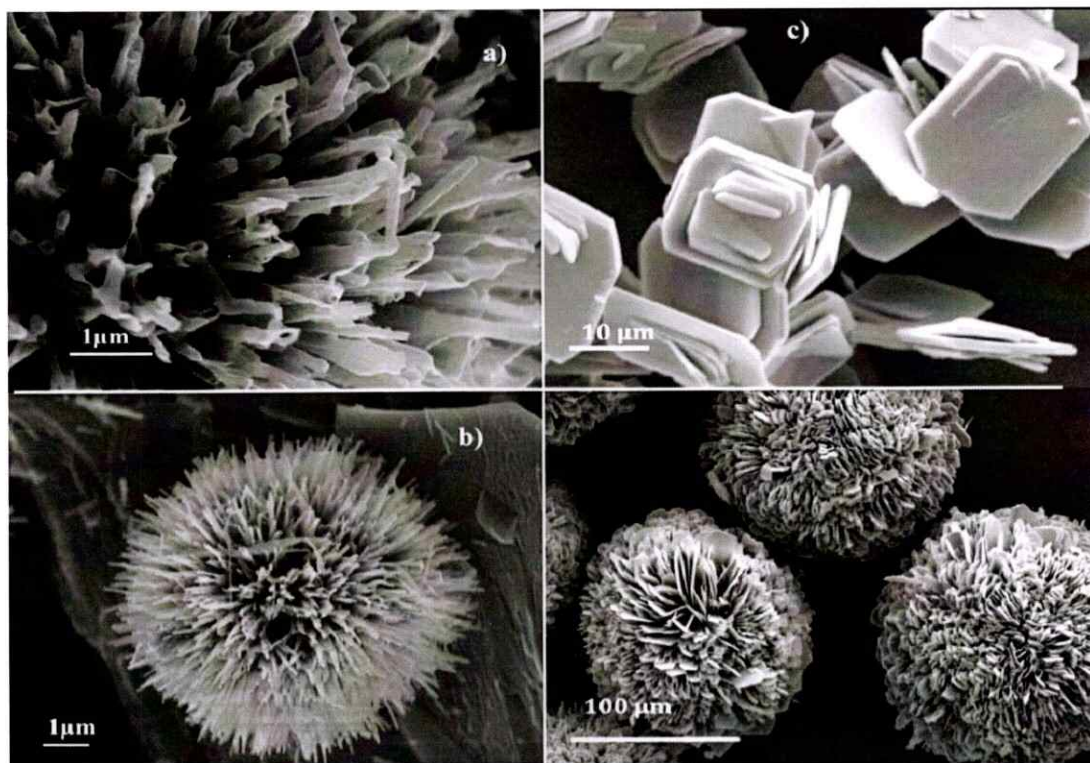


Figura 1.6.1 Óxidos de vanadio formados, por auto-ensamblaje de partículas nanoestructuradas más simples.

La figura 1.6.1 exhibe dos óxidos de vanadio adaptados a las referencias (O'Dwyer C., y col. 2006) y (Lim, H. S., y col. 2007): (a) Nanotubos radialmente auto-ensamblados que forman el erizo de óxido de vanadio, (b) Erizo de óxido de vanadio, (c) placas nanoestructuradas de óxido de vanadio y (d) esferas con morfología floreal formada por placas de óxido de vanadio auto-ensambladas de $Cs_2V_6O_{16}$.

1.6.1 Óxido de vanadio con morfología de estrella (V_6O_{11})

Esta microestructura de óxido de vanadio exhibe seis pliegues nanométricos rotacionales simétricos con morfología de estrella, también denominada *engranaje o nanocog* (O'Dwyer, C., y col. 2007 d). Este producto se ha obtenido mediante tratamiento hidrotérmal de geles de óxido de vanadio $V_2O_5 \cdot nH_2O$ en presencia de alcanotioles de cadena hidrocarbonada larga. Cada nanoestructura está conformada por plaquetas de V_6O_{11} que originan una microestructura que contiene seis rayos orientados formando un ángulo de aproximadamente 60° con morfología de estrella, ilustrados en la figura 1.6.2 La formación de esta estructura a partir del gel laminar $V_2O_5 \cdot nH_2O$ se explica mediante transiciones morfotrópicas (Katzke, H., y col. 2003).

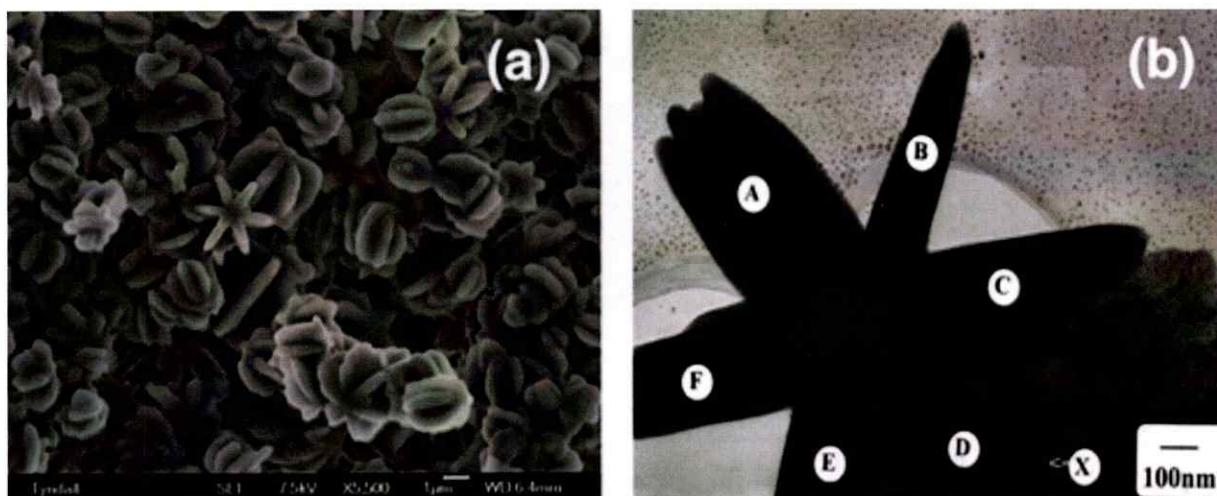


Figura 1.6.2 Micrografías (a) SEM y (b) TEM de estructuras de óxido de vanadio (V_6O_{11}) que poseen morfología de estrella.

1.7 Hipótesis de trabajo, objetivos generales y específicos de la tesis

Esta tesis se encuentra enmarcada por una hipótesis principal, un objetivo general, y varios objetivos específicos, algunos de ellos no están incluidos, debido a que los resultados obtenidos no permitieron explicar el fenómeno ferromagnético diluido a temperatura ambiente reportado en literatura en nanotubos de óxido de vanadio con valencia mixta dopados mediante vacancias y carga en base a yodo y litio (*Kruisin-Elbaum, L., y col. 2004*), nanotubos de óxido de vanadio estructuralmente defectuosos con moléculas de agua intercalada (*Kweon, H., y col. 2010 b*) y contemporáneamente ferromagnetismo diluido en alta temperatura de nanotubos de óxido de vanadio dopados con litio (*Popa, A. I., y col. 2009*).

1.7.1 Hipótesis de trabajo

La hipótesis de esta tesis se centra en la proporción del estado de oxidación mixto de V^{4+}/V^{5+} de las micro/nano estructuras de óxido de vanadio, y su influencia en la formación de las microestructuras durante los procesos sol-gel y tratamiento hidrotermal, en donde, los factores temperatura, tiempo de reacción, presión, medio de reacción, auto-ensamblaje de los surfactantes, estequiometría de los nanocompositos, precursores de vanadio ($V(5+)$), tienen un rol fundamental en la obtención de nuevos óxidos de vanadio micro/nano estructurados con diferente estequiometría, estructura y

morfología generando óxidos de vanadio con estados de oxidación mixto, con diferentes proporciones de V^{4+}/V^{5+} .

1.7.2 Objetivos generales

El objetivo general que motivó este trabajo fue contribuir al conocimiento de la química de los óxidos vanadio de valencia mixta a través de la síntesis, caracterización y estudios de las propiedades de micro/nano estructuras preparadas mediante tratamiento hidrotermal.

1.7.3 Objetivos específicos

- ❖ *Sintetizar nuevas estructuras de óxido de vanadio con valencia mixta mediante el método sol-gel con surfactantes de cadena hidrocarbonada larga y diferentes precursores de óxido de vanadio (5+) utilizando tratamiento hidrotermal.*
- ❖ Caracterización primaria y avanzada de los productos sintetizados.
- ❖ Determinación cualitativa y cuantitativa del estado de oxidación mixto en las estructuras de óxido de vanadio de acuerdo a su morfología.
- ❖ Propiedades de estas estructuras de óxido de vanadio en función de su morfología.

Capítulo 2 Reactivos, Procedimiento Experimental y

Técnicas de Caracterización

En este capítulo se describen los detalles experimentales metodológicos más relevantes en el desarrollo de este trabajo de tesis.

El trabajo experimental se desarrolló en el laboratorio de síntesis inorgánica y electroquímica del departamento de química de la facultad de ciencias de la Universidad de Chile. En este laboratorio se dispuso de toda la implementación necesaria para el trabajo de síntesis. Para la caracterización primaria de los productos se contó además con facilidades disponibles en otras facultades de la universidad así como también en otras universidades nacionales, particularmente Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM), Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC) y Universidad de Santiago de Chile (USACH). Para estudios de caracterización avanzada de los productos el autor realizó estadias de investigación en centros extranjeros. Entre ellos, el Sincrotrón de Luz de Campinas, Brasil y el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología, Barcelona, España. En la misma dirección existió una activa colaboración de la Universidad de Renee, Francia. Y recientemente también colaboramos a este respecto con el Instituto Nanogune CIC, San Sebastián, España.

2.1 Reactivos y materiales

Los reactivos, solventes, gases, así como material de vidrio y otros fueron los habituales, pero de una calidad adecuada a las necesidades del trabajo. En la tabla siguiente se consignan algunos detalles de los reactivos más relevantes para la síntesis de los productos aquí descritos.

Tabla 2.1-1 Reactivos de síntesis

Nombre	Formula	MM (g* mol^{-1})	Marca	Calidad
Pentóxido de Vanadio	V_2O_5	181.88	Sigma-Aldrich	P.A.
Metavanadato de Amonio	NH_4VO_3	116.98	Sigma-Aldrich	P.A.
Triisopropoxido de Vanadio (VOTPP)	$\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	244.20	Sigma-Aldrich	P.A.
Xerogel de óxido de vanadio	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	214.0	Síntesis	> 90
1-dodecylamina (ODA)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$	185.35	Sigma-Aldrich	P.A.
1-hexadecylamina (HAD)	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$	241.46	Sigma-Aldrich	P.A.
1-octadecylamina (ODA)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$	269.51	Sigma-Aldrich	P.A.
1-dodecanotiol	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	202.40	Sigma-Aldrich	P.A.
1-hexadecanotiol	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	258.51	Sigma-Aldrich	P.A.
1-octadecanotiol	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$	286.56	Sigma-Aldrich	P.A.

2.2 Síntesis de nanoestructuras de óxido de vanadio

En esta sección se dan breves detalles de las síntesis más importantes realizadas en esta tesis doctoral.

2.2.1 Nanotubos de óxido de vanadio

La síntesis se basa en dos etapas, siguiendo la ruta publicada en literatura (*Niederberger, M., y col. 2000*) 15 mmol de V_2O_5 ortorrómbico se mezclan con 15 mmol de amina primaria de cadena hidrocarbonada larga ($C_nH_{2n+1}NH_2$) con $n = 12, 16$ y 18 respectivamente, en un balón de vidrio de 100 mL. La mezcla se homogeneiza con 10 mL de etanol 99% durante dos horas con agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente. Luego, tras agregar 15 mL de agua doblemente desionizada, el balón se cubre con papel aluminio y se mantiene bajo agitación continua por 48 horas. La suspensión de color naranja se añeja a temperatura ambiente por 72 horas. 3,5 mL de esta suspensión se vierten en el recipiente de teflón de una bomba Parr, que sellado herméticamente, se calienta a una temperatura de 180 ± 2 °C en una estufa durante 7 días consecutivos. Se obtiene un polvo de color negro que se lava sucesivas veces con etanol y agua desionizada. El sólido se seca bajo vacío (10^{-3} mmHg) a 80 °C durante al menos 8 horas. El sólido resultante se guarda en un recipiente hermético de vidrio para su caracterización y estudio.

2.2.2 Nanoerizos (*nanoorquídeas*) de óxido de vanadio

Los nanoerizos de óxido de vanadio se sintetizan siguiendo la ruta previamente informada por nosotros en la literatura (*O'Dwyer, C., y col. 2007 b*), en un balón de 100 mL, se disuelven 1 mmol de amina primaria de cadena hidrocarbonada larga ($C_nH_{2n+1}NH_2$) con 10 mL de etanol. La suspensión resultante se congela a aproximadamente $-5^\circ C$ se desgasifica, y se deja en atmosfera inerte de argón. A la suspensión congelada se le agregan 2 mmoles de triisopropoxido de vanadio. Agitando vigorosamente por 1 hora se le deja volver a la temperatura ambiente, para luego agregar 15 mL de agua doblemente desionizada. Se obtiene una suspensión de color naranja que cubierta con papel aluminio, se sigue agitando durante 24 horas ininterrumpidamente. Luego la suspensión es añejada a temperatura ambiente por 72 horas. Alícuotas de 3,5 ml de la suspensión se vierten en el recipiente de teflón de una bomba Parr, que sellada herméticamente se calienta $180^\circ C$ durante 7 días seguidos. Se obtiene el sólido de color negro que se lava sucesivas veces con agua y etanol para después secarlo al vacío a temperatura ambiente durante 12 horas. El sólido se almacena en envase de vidrio para posterior análisis.

2.2.3 Síntesis de nanoestrellas (*nanorodamientos*) de óxido de vanadio

La síntesis se desarrolla siguiendo la ruta reportada previamente por nuestro grupo (*O'Dwyer, C., y col. 2007 d*). En un balón de 100 mL de volumen, se mezclan 5 mL de xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ con una cantidad equivalente de un alcanotiol ($C_nH_{2n+1}SH$, con $n = 12, 16$ y 18). Luego, la mezcla se agita vigorosamente a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas ininterrumpidamente. Se forma una suspensión de color verde que es cubierta con papel aluminio se deja añejar a temperatura ambiente durante 72 horas. Luego, 3 mL de la suspensión se vierten en un recipiente de teflón de una bomba Parr, sellada herméticamente se calienta en una estufa a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante siete días seguido. El sólido obtenido de color negro se lava sucesivas veces con etanol, agua desionizada y hexano para después secarlo al vacío a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas. El sólido seco se almacena en un recipiente de vidrio.

2.2.4 Síntesis de cristales micrométricos $(NH_4)_2V_7O_{16}$ con morfología cuadrada

En un balón de 100 mL, se mezclan 2 milimoles de NH_4VO_3 con 1 milimol de 1-Hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$) en 10 mL de etanol, agitando vigorosamente la suspensión durante dos horas. Luego se agregan 5 mL de ácido glacial acético lentamente hasta formar una suspensión de color naranja. A esta suspensión se le agregan luego 10 mL de

agua doblemente desionizada, continuando tras ello la agitación vigorosa por 48 horas seguidas. La suspensión resultante cubierto con papel aluminio es añejada a temperatura ambiente durante 4 días. Una parte de la misma se separa por decantación del sólido de color naranja, que se lava se guarda para su posterior caracterización. Alícuotas de 3,5 mL de la suspensión original se someten a tratamiento hidrotermal bajo condiciones similares a las utilizadas en las síntesis anteriores, pero utilizando para cada una diferentes tiempos de reacción; a saber en un intervalo de 0,5 - 10 días respectivamente. En todos los casos se forman sólidos de color negro que son lavados con etanol y agua doblemente desionizada y secados al vacío durante 8 horas. Los productos se guardan en recipientes de vidrio para posterior caracterización.

2.3 Caracterización Primaria

En esta sección se describen brevemente las técnicas y equipos utilizados regularmente en la caracterización de los productos sintetizados en esta tesis doctoral.

2.3.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

La caracterización estructural de las muestras policristalinas y laminares de óxido de vanadio, se efectuó en un difractómetro Siemens D500 con radiación Cu-K α , $\lambda = 1.5418$ Å., voltaje de operación de 40 kV, corriente de 40 mA y monocromador de grafito. Las muestras pulverizadas en un mortero o suspendidas se depositan en un porta-muestras convencional. El barrido, generalmente 0,5 grados 2θ /min, se hace en el rango $1,7^\circ < 2\theta < 80^\circ$ y en casos específicos de $1,7^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

2.3.2 Espectroscopia Infrarroja FT (FT-IR)

La presencia de los grupos funcionales orgánicos de los surfactantes contenidos en los óxidos de vanadio y las vibraciones de los enlaces del óxido fueron determinados por espectroscopia infrarroja FT-IR, realizado en un equipo Perkin Elmer 2000. Las muestras sólidas se preparan mezclando con Bromuro de Potasio (KBr Aldrich 99%) en un mortero de ágata y prensado hasta formar una pastilla. El rango de medición se encuentra entre $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

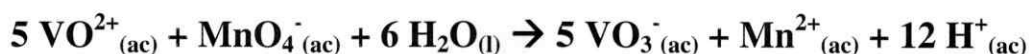
La morfología de las estructuras micro/nano estructuradas de óxido de vanadio se analizó en un microscopio de barrido (SEM) marca Leo 1420 VP. Las muestras se adhirieron al porta-muestras mediante cinta de carbón.

2.3.4 Análisis Elemental (AE)

La composición C, N, H y S de los surfactantes intercalados/absorbidos en los óxidos de vanadio nanoestructurados fueron analizados por combustión en un equipo de análisis químico elemental SISON model analizador EA-1108.

2.3.5 Permanganometría KMnO_4 (Titulación redox)

El análisis químico que evalúa el contenido de vanadio (4+) en los productos utiliza la titulación permanganométrica representada mediante la siguiente ecuación:



El error de este análisis es de aproximadamente $\pm 2\%$.

Este procedimiento basado en el hecho que un compuesto de vanadio que contenga una mezcla de V(5+) y V(4+). La utilización de este método ha sido reportada en dos ocasiones por el autor Khan, M. I., en las referencias (*Khan, M. I., y col. 1998*) y (*Khan, M. I., y col. 2007*) en el estudio de estructuras sintetizadas hidrotermalmente similares a los descritos en este trabajo, recientemente se ha utilizado este método para cuantificar el contenido de V⁴⁺ en un óxido de vanadio con valencia mixta V³⁺/V⁴⁺ sintetizado hidrotermalmente (*Serras, P., y col. 2013*). La eficiencia de esta aproximación fue comprobada estandarizando el procedimiento con mezclas físicas de óxidos de V(5+) y V(4+) puros en diferentes proporciones disueltas en el mismo medio.

2.4 Caracterización Avanzada

En este apartado se describen brevemente las técnicas y equipos de caracterización de los productos de óxido de vanadio más importantes sintetizados en esta tesis doctoral.

2.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para el estudio de la superficie de los cristales con morfología cuadrada de (NH₄)₂V₇O₁₆, depositados sobre un sustrato de silicio (SiO₂), se empleó el sistema SPM



NT-MDT Ntegra Prima en modo semicontacto (*tapping mode*), y puntas de silicio de 300 kHz. Para la limpieza del sustrato (silicio) y utilizó el procedimiento RCA1 (de la firma RCA).

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM)

La morfología 3D de las estructuras de óxido de vanadio fueron analizadas con mayor detalle en un equipo JEOL JSM-6700F, con voltajes del haz de operación en el rango de 1 - 10 kV. Las muestras se adosaron al porta-muestras mediante una cinta de carbón.

2.4.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de electrones (ED).

La determinación de los patrones de difracción de electrones de los productos cristalinos y estudio morfológico interno se realizaron en un equipo JEOL 2000 FX con voltaje de operación de 20 kV. Las muestras se prepararon depositando sobre grillas de cobre gotas de una suspensión, —homogeneizada en etanol absoluto mediante ultrasonido durante 5 minutos— secado a temperatura ambiente durante 24 horas.

2.4.4 Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

La fase orgánica del surfactante adherido/intercalado dentro del óxido de vanadio se determinó con un equipo termo gravimétrico Mettler Toledo TGA/DSC₁ 1100 SF en un barrido en el rango 100 - 800 °C, utilizando crisoles cerámicos.

2.4.5 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos (XPS)

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo convencional abastecido con un SPECLAB II hemisférico de alto rendimiento, (9 canales, analizador Phoibos-Hs 3500 150, SPEC), la energía del analizador con fuente de excitación del LNLS sin radiación monocromática de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). La presión de operación de la cámara de alto vacío (UHV) durante el análisis fue 10^{-7} Pa. Los barridos energéticos para determinar los elementos fueron realizados en etapas energéticas de 50 y 20 eV. Se utilizaron las señales de C 1s y O 1s como energía de calibración en los espectros correspondientes a 284,6 y 530,0 eV (*Demeter, M., y col. 2000*). Los datos fueron tratados con el programa CasaXPS y utilizando principalmente las tablas de energías de enlazamiento de la referencia (*Biesinger, M. C., y col. 2010*) adaptadas en el anexo I. El error asociado a la medición se aproxima a $\pm 10\%$.

Capítulo 3 Erizos (Orquídeas) de óxido de vanadio

En este capítulo describimos la síntesis y caracterización de microestructuras esféricas de óxido de vanadio (*O'Dwyer, C., y col. 2006*), conocidos como “nanoerizos” o *nanourchins* (NU), que consisten esencialmente en una microagregación jerárquica de nanotubos (NTs) para generar especies de gran densidad y alta simetría.

3.1 Nanocompositos laminares V_2O_5 /(Aminas) primarias de cadena larga (HDA/ODA)

En este ítem se presentan los datos más importantes de síntesis, y caracterización de los compuestos sintetizados mediante sol-gel del precursor de vanadio (VOTPP) hidrolizado y las aminas hidrocarbonadas de cadena larga ($C_nH_{2n+1}NH_2$).

3.1.1 Síntesis

Como se describió en el capítulo 2, la primera parte de la síntesis de estos productos se realiza en solvente orgánico y atmosfera inerte (N₂/Ar). En ese medio no es posible regular el proceso de hidrólisis mediante el control del pH. A causa de ello, la reacción, tras un añejamiento de sólo 4 días a temperatura ambiente, origina una suspensión muy densa. Formalmente la reacción de hidrólisis asociada a este proceso se puede describir mediante la siguiente ecuación:



3.1.2 Composición química y estequiometría de nanocompositos laminares de V₂O₅/(HDA/ODA)

En este acápite discutimos algunos resultados de la composición de los productos obtenidos mediante análisis elemental (AE), así como dos aproximaciones para conocer el estado de oxidación del vanadio en los productos laminares sintetizados mediante permanganometría y espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS).

3.1.2.1 Análisis elemental (AE)

Los resultados obtenidos para los dos productos aquí descritos se consignan en la tabla 3.2-1 La estequiometría —calculada mediante ajuste de los datos experimentales disponibles— es prácticamente la misma para ambos productos. Ello es especialmente interesante por cuanto la existencia de una estequiometría ratifica que estos productos compuestos (orgánico-inorgánicos) están formados por dos fases conmensuradas, que por tanto, pueden considerarse como nanocompositos originados por reconocimiento molecular entre los componentes; esto es una clase de identidad química supramolecular intermedia entre los compuestos convencionales (combinación de átomos con valencias y enlaces determinados) y una simple mezcla íntima de los mismos (nanocompositos).

Tabla 3.1-1 Estequiometría calculada para los compuestos de intercalación V_2O_5 /HDA y V_2O_5 /ODA

V_2O_5 /HDA	% C	% H	% N	Estequiometría
Encontrado	41,26	12,89	3,03	
Teórico	41,46	13,01	3,10	$V_2O_5(HDA)_{0,97} * 1,77 H_2O$
V_2O_5 /ODA	% C	% H	% N	Estequiometría
Encontrado	45,49	11,90	2,93	
Teórico	44,43	12,14	3,07	$V_2O_5(HDA)_{0,95} * 1,96 H_2O$

3.1.2.2 Permanganometría (KMnO_4)

Mediante análisis químico se evalúa el contenido de vanadio (4+) en los productos utilizando la titulación permanganométrica. Los resultados indican que la concentración de V(4+) en los productos es siempre menor a un 5 % del vanadio total, este valor evidencia que el V_2O_5 no experimenta una reducción cuantitativa durante el proceso sol/gel en la intercalación de aminas hidrocarbonadas de cadena larga. El error en esta estimación es del orden del 2%.

3.1.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS)

Con el fin de validar el resultado anterior obtenido por permanganometría, se registró el espectro XPS del nanocomposito $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$. En la figura 3.1.1 se ilustra el espectro XPS del compuesto de intercalación híbrido orgánico inorgánico laminar $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$. Se observa el barrido completo que permite apreciar la pureza de la muestra, además presenta la región $\text{O}1s\text{V}2p$ que contiene la información del estado de oxidación.

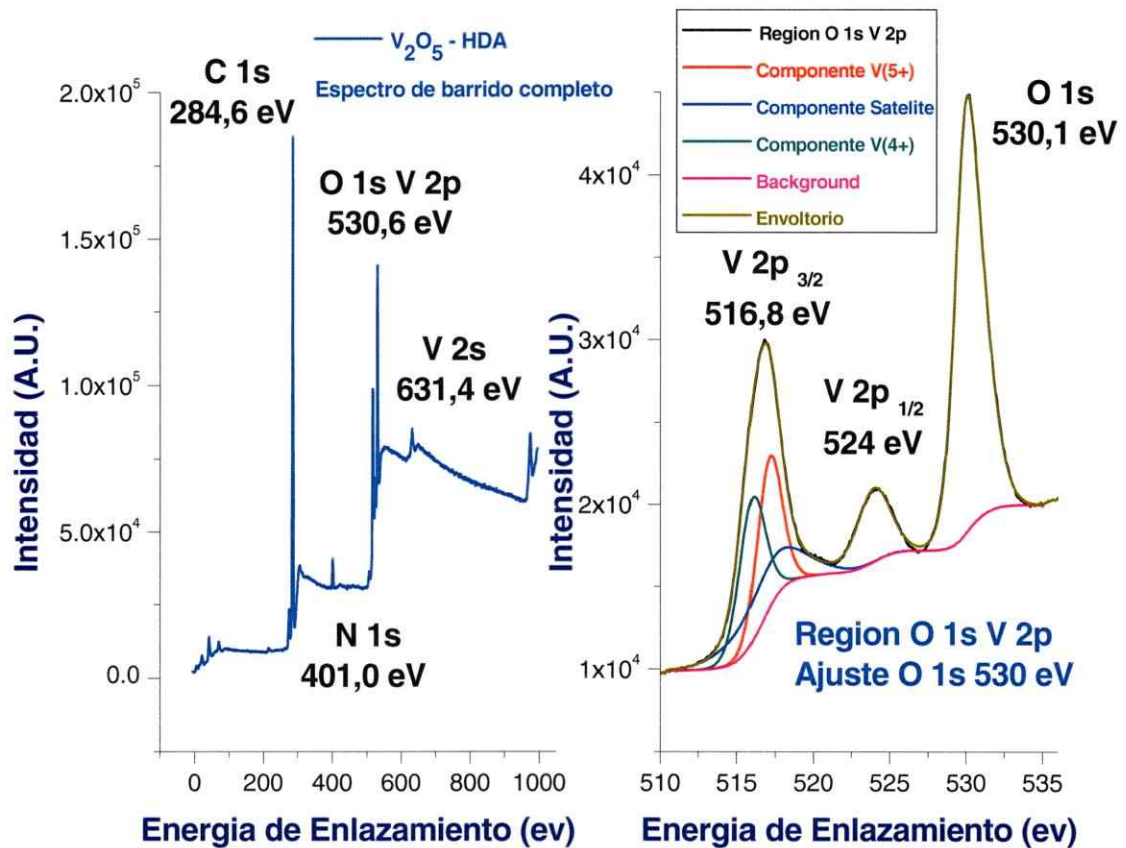


Figura 3.1.1 Espectro XPS del nanocomposito laminar V_2O_5/HDA (a) barrido completo, (b) región $O1sV2p$.

El espectro en la figura 3.1.1 fue ajustado utilizando la energía de enlazamiento del $O 1s$ (530 eV) como referencia, (a) de barrido completo y (b) región $O1sV2p$, las componentes de los estados de oxidación se obtienen de la sub región $V2p3/2$.

En la tabla 3.1-2 se consignan los resultados de estas mediciones con el nanocomposito V₂O₅/HDA. La cuantificación de los estados de oxidación del átomo de vanadio en la muestra se realizó utilizando la bibliografía señalada en el capítulo 2. Información relevante a ese respecto se consigna en el anexo I, tabla I.1-1.

Tabla 3.1-2 Estados de oxidación del espectro XPS del nanocomposito V₂O₅/HDA

E.O.	V ₂ O ₅ /HDA	Laminar	O 1s	530 eV		Δ
	Posición eV	FWHM	Área relativa	Área Total	Ajuste %	V 2p (1/2 - 3/2)
V(+4)	516,0	1,99	1,8*10 ⁴	5,3*10 ⁶	35,8	7,97
V(+5)	517,1	1,87	3,4*10 ⁴		64,2	6,85

De acuerdo a su patrón XPS, el compuesto laminar posee un 35,8 ± 10 % de V(4+), lo que corresponde a un producto con vanadio con un estado de oxidación medio de 4,64. Este resultado claramente, no concuerda con los resultados esperados así como tampoco con el grado de reducción obtenido mediante titulación redox descrito arriba. Ello se puede explicar por un proceso de reducción de la muestra provocado por los fotoelectrones. Esto muestra que esta técnica no es apropiada para el estudio de este tipo de compuestos. El estado de oxidación promedio (EOP) fue determinado por la siguiente ecuación:

$$*EOP = [(\% EO(5+)) \times 5] + [(\% EO(4+)) \times 4] / 100$$

3.1.3 Caracterización estructural de los nanocompositos V_2O_5 /(HDA/ODA)

Para determinar si efectivamente se está formando el nanocomposito híbrido laminar, producto de la intercalación de los surfactantes amino (HDA y ODA) dentro de las capas de pentóxido de vanadio, se utiliza la técnica de difracción de rayos x de polvo (XRD), se espera que los patrones de difracción generen reflexiones agudas a bajo ángulo 2θ .

3.1.3.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

La caracterización del producto híbrido orgánico-inorgánico generado se efectúa mediante difracción de rayos X de polvo (XRD), en general en un rango de ángulo de $1,7^\circ < 2\theta < 40^\circ$. Los resultados sólo se evidencian las reflexiones *001* y *002* relacionadas con el auto-ensamblaje de surfactantes, sin embargo se observa una gran gama de otras reflexiones que se encuentran asociadas al surfactante y óxido de vanadio. En la figura 3.1.2 se muestran los difractogramas de ambos compuestos de intercalación.

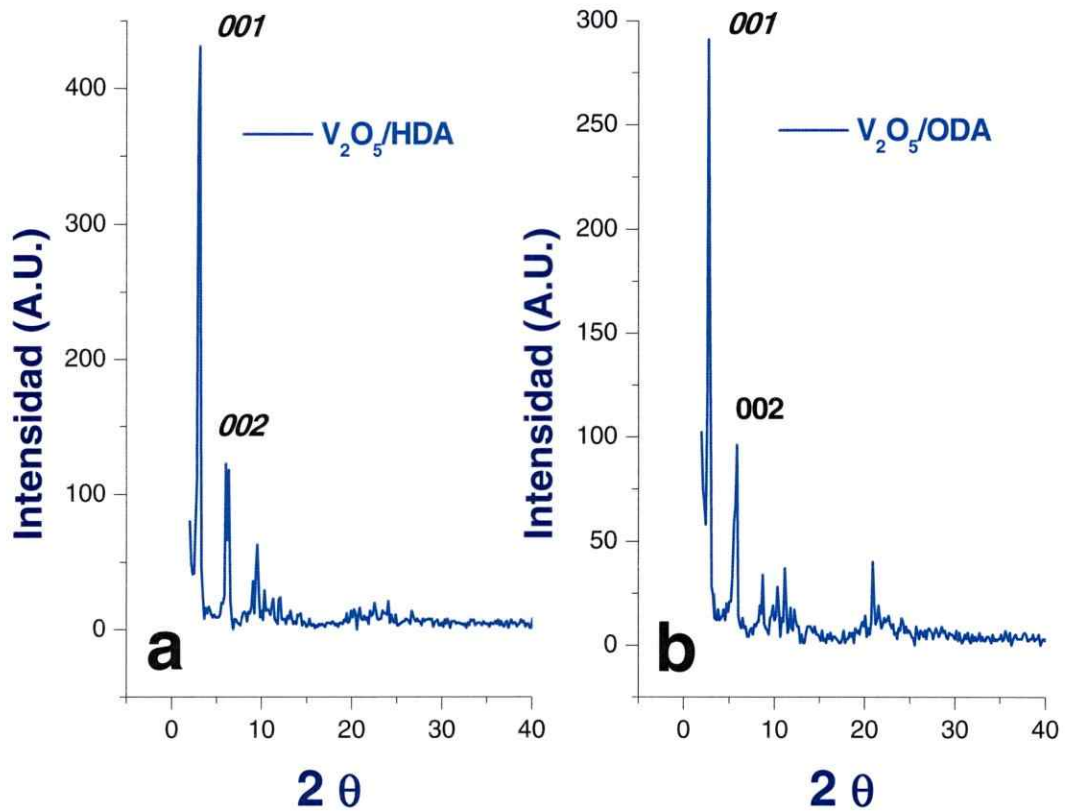


Figura 3.1.2 Patrones de difracción de rayos X de los composites laminares (a) V_2O_5/HDA y (b) V_2O_5/ODA .

En la figura 3.1.2 se observa que ambos espectros exhiben similitudes, a bajo ángulo 2θ se observan las reflexiones $00l$ asociadas al auto-ordenamiento de los surfactantes $C_nH_{(2n+1)}NH_2$, mientras que en alto ángulo se observan las reflexiones de la red de pentóxido de vanadio. Se observan reflexiones más definidas relacionadas al óxido en el compuesto laminar V_2O_5/ODA .

Debido al carácter laminar del compuesto de intercalación, no se obtienen reflexiones definidas del óxido de vanadio en estudio, sólo se obtiene la distancia de separación entre dos capas de óxido de vanadio determinado por la distancia asociada a la primera reflexión 001 de $28,32 \text{ \AA}$ y $31,55 \text{ \AA}$ en los composites V_2O_5/HDA y V_2O_5/ODA respectivamente, del porcentaje de $V(4+)$ obtenido por permanganometría, el compuesto presenta un 95% en estado de oxidación $V(5+)$, se puede deducir que es un óxido de vanadio $V(5+)$ y con los datos del difractograma se puede inferir que posiblemente sea V_2O_5 ortorrómbico (Shevchuk, V. N. 2011). Con estos datos experimentales se hace una aproximación sencilla utilizando las constantes de red a y b y variando sólo la constante c debido a la separación de las capas de V_2O_5 producto del auto-ensamblaje de surfactantes, se simula el difractograma en la figura 3.1.3 con el programa Carine Crystallography 3.1. Obteniéndose resultados cualitativos aceptables.

De esta forma el proceso sol-gel del alcóxido de vanadio en presencia de aminas hidrocarbonadas de cadena larga, produce un producto de intercalación formado por capas de V_2O_5 ortorrómbico separadas por surfactantes auto-ensamblados, el error asociado a estos difractogramas es del orden del 5%, y este modelo es sólo de carácter analítico. En el anexo I figura I.2.1 se repite el mismo procedimiento para el compuesto V_2O_5/HDA .

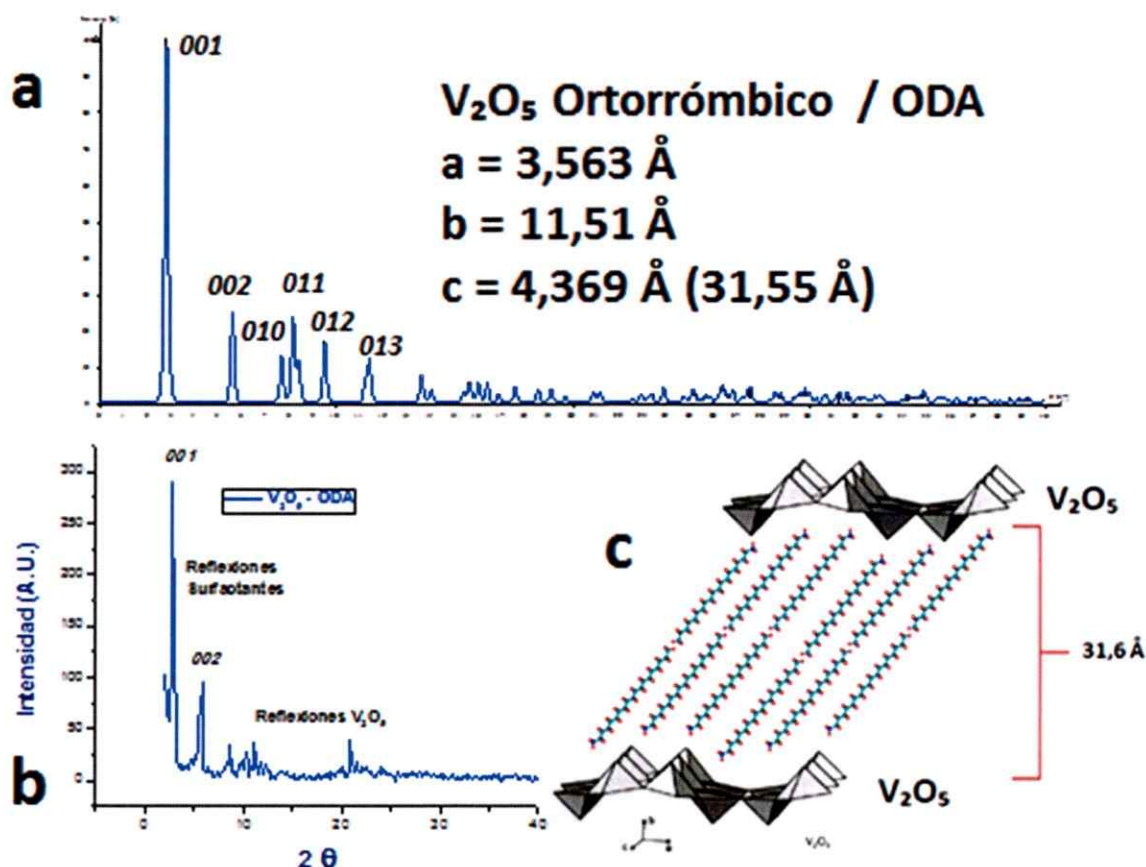


Figura 3.1.3 Modelo geométrico determinado a partir del difractograma experimental V_2O_5/ODA .

En la figura 3.1.3 se observa el difractograma simulado con la aproximación (a) que incluye las constantes de red del V_2O_5 ortorrómbico reemplazando la constante c por la distancia interlaminar asociada a la reflexión 001 debido al auto-ensamblaje de los surfactantes entre las capas V_2O_5 y (b) el difractograma experimental V_2O_5/ODA , y (c) el modelo geométrico asociado al mismo compuesto de intercalación asumiendo que la amina no se encuentra inter-digitada entre sí.

3.1.4 Estudio vibracional infrarrojo del nanocomposito V₂O₅/ODA

La figura 3.1.4 a, b y c, así como la tabla I.3-1 del anexo I describen los espectros y las asignaciones de las absorciones más importantes observadas en el espectro FT-IR en el rango 3600 - 450 cm⁻¹ del nanocomposito V₂O₅/ODA. El espectro y asignaciones de bandas del nanocomposito V₂O₅/HDA se encuentran en el anexo I, figura I.3.1 y tabla I.3-1 respectivamente. En general, los espectros muestran dos zonas principales, una a energías más altas, que corresponden a los surfactantes orgánicos aminos intercalados y, otra, a energías menores, en la que se detectan algunas de las vibraciones asociadas a la matriz de óxido de vanadio; principalmente aquellas correspondientes al enlace vanadilo que se observan en el rango de 1050 - 900 cm⁻¹ y, a menores números de onda, vibraciones, aparentemente de mayor complejidad que corresponden en general a acoplamientos de vibraciones de los grupos V-O-V.

Los espectros de ambos productos son similares. En el rango 3600 – 3000 cm⁻¹, se observan los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace N-H que corresponde al grupo funcional orgánico amina primaria, mientras, que entre 2950 y 2800 cm⁻¹ aparecen las absorciones correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace C-H. Las deformaciones de los enlaces N-H, C-H y C-N se manifiestan en la zona 2000 – 800 cm⁻¹ y las vibraciones características de la matriz inorgánica de óxido de vanadio se observan en el rango 1100 – 450 cm⁻¹.

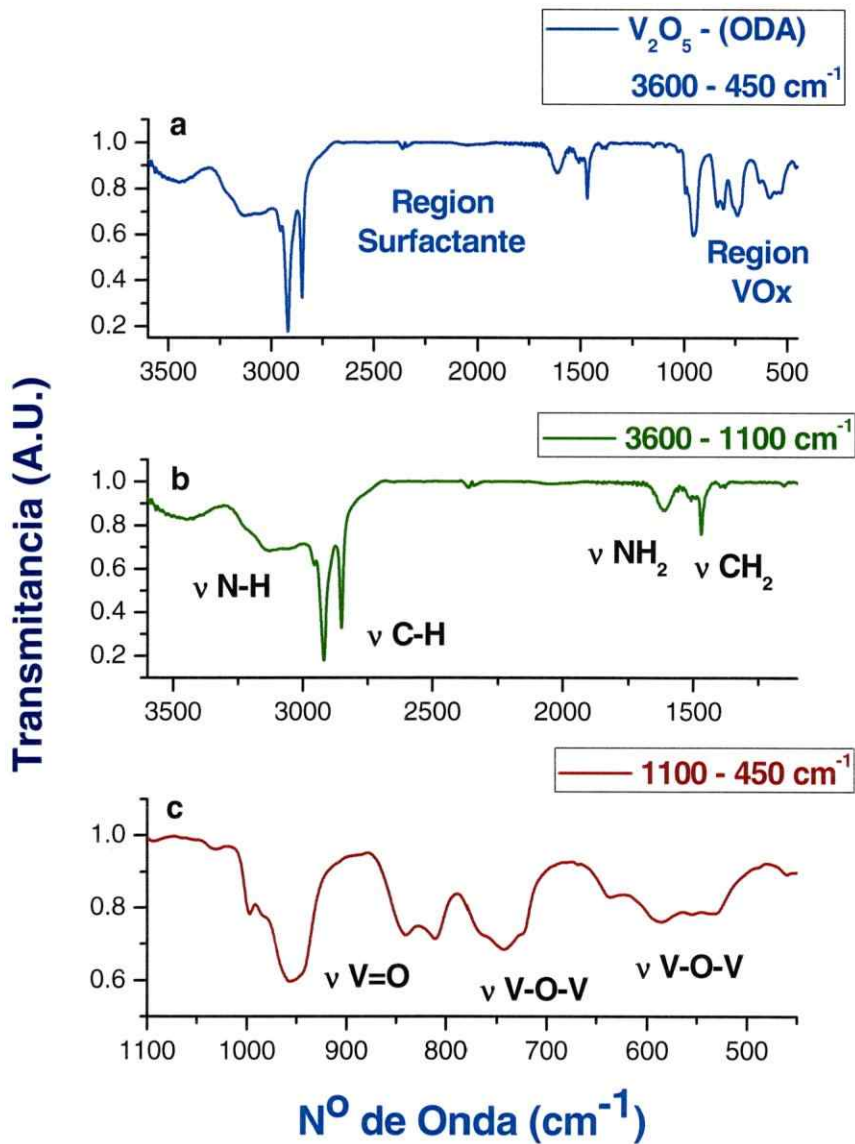


Figura 3.1.4 Espectro vibracional FT-IR del nanocomposito laminar V₂O₅/ODA.

El espectro vibracional FT-IR de la figura 3.1.4 se encuentra dividido en tres rangos (a) rango completo 3600 – 450 cm⁻¹, (b) 3600 – 1100 cm⁻¹, y (c) 1100 – 450 cm⁻¹, cada rango representa diferentes vibraciones asociadas al grupo funcional del surfactante.

3.2 Formación de erizos (orquídeas) de óxido de vanadio mediante tratamiento hidrotermal de los compositos laminares V_2O_5 /Aminas

En este acápite se describe la síntesis, caracterización y algunas propiedades de los denominados nanoerizos. Estos productos --constituidos por un auto-ensamblaje esférico, denso y altamente simétrico de nanotubos de óxido de vanadio— se preparan mediante el tratamiento hidrotermal de los nanocompositos descritos en el acápite anterior. Debido a que los erizos se encuentran formados por el auto-ensamblaje radial de nanotubos de óxido de vanadio (*López-Cabañas Z., y col. 2012*), es indispensable utilizarlos como referencia tanto en la composición química como caracterización estructural, de acuerdo a estudios avanzados realizados durante la última década.

3.2.1 Síntesis

Modificando levemente las condiciones de síntesis de los nanotubos de óxido de vanadio es posible obtener nuevas morfologías que difieren de las originalmente descritas, principalmente en lo referente al grado de desarrollo (longitud y forma) de los nanotubos que conforman la superficie de los erizos de óxido de vanadio.

3.2.2 Composición y estequiometría de erizos (orquídeas) de óxido de vanadio

Es efectuada mediante las técnicas de análisis elemental (AE), permanganometría y espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS) son las adecuadas para determinar la composición química de estos productos.

3.2.2.1 Análisis elemental (AE)

El análisis elemental de los productos muestra un alto contenido de carbono, nitrógeno e hidrógeno, sólo levemente diferente del determinado para los precursores laminares. Ello claramente indica que durante el tratamiento hidrotermal no se produce una segregación importante del surfactante presente entre las capas del óxido de vanadio precursor. Los análisis elementales, así como la estequiometría deducida de los mismos. —ambos consignados en la tabla 3.2-1— apuntan a la formación de compuestos anfitrión-huésped conmensurados que permiten catalogarlos como nanocompositos híbridos.

Tabla 3.2-1 Composición y estequiometría de nanoerizos V₂O₅/(Aminas).

Erizo VO _x /HDA	% C	% H	% N	Estequiometría
Encontrado	37,33	9,12	2,51	
Teórico	40,63	10,15	2,35	V ₂ O ₅ (HDA) _{0,79} *1,88 H ₂ O
Erizo VO _x /ODA	% C	% H	% N	Estequiometría
Encontrado	37,01	8,91	2,40	
Teórico	41,10	10,33	2,43	V ₂ O ₅ (ODA) _{0,81} *1,75 H ₂ O

3.2.2.2 Permanganometría (KMnO₄)

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el acápite anterior, se determinó que los nanoerizos preparados utilizando las aminas primarias HDA y ODA contienen aproximadamente un 33 y 34 % ± 2 de vanadio (4+) respectivamente. Considerando que el principal componente de los nanoerizos son nanotubos, resulta conveniente comparar su contenido de V(4+) con aquel de los nanotubos preparados mediante procedimientos convencionales ampliamente detallados en la literatura (*Nordlinder, S., y col. 2003 b*) y (*Lee, H. K., y col. 2009*). Interesantemente se observó que el contenido de V(4+) en los nanotubos resulta ser consistentemente mayor que el encontrado en los nanoerizos. Así, por ejemplo los nanotubos sintetizados utilizando 1- dodecilamina (DDA) como surfactante contienen aproximadamente un 43 ± 2% de V(4+). La tabla 3.2-2 consigna estos resultados.

Tabla 3.2-2 Estados de oxidación V(4+) y V(5+) de nanotubos (VO_x/DDA), y erizos de óxido de vanadio (VO_x/HDA y VO_x/ODA)

Estructura	% (V4+)	% V(5+)	V(4+)/V(5+)	Error	E.O.P.
Nanotubos VO _x /DDA	43	57	0,8	± 2	4,6
Erizo VO _x /HDA	33	67	0,5	± 2	4,7
Erizo VO _x /ODA	34	66	0,5	± 2	4,7

3.2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS)

Se intentó corroborar el contenido de V(4+), tanto en los nanoerizos como en los nanotubos utilizados como referencia, mediante análisis XPS. La figura 1.4.1 (a, b y c) muestran comparativamente el análisis XPS de barrido completo y de regiones de mayor interés respectivamente, de muestras de los tres productos; a saber, nanoerizos con HDA, y con ODA, y de los nanotubos con DDA. Las energías y curvas de los espectros en la región O1sV2p que contienen la información relacionada con los estados de oxidación presentes se muestran en la figura 3.2.1 (a, b y c). Los espectros se ajustaron utilizando la energía de enlazamiento del electrón 1s del oxígeno, O1s 530,0 eV. Los ajustes utilizando como referencia el C 1s (284,6 eV), calculados pero no incluidos en este trabajo, originan resultados similares.

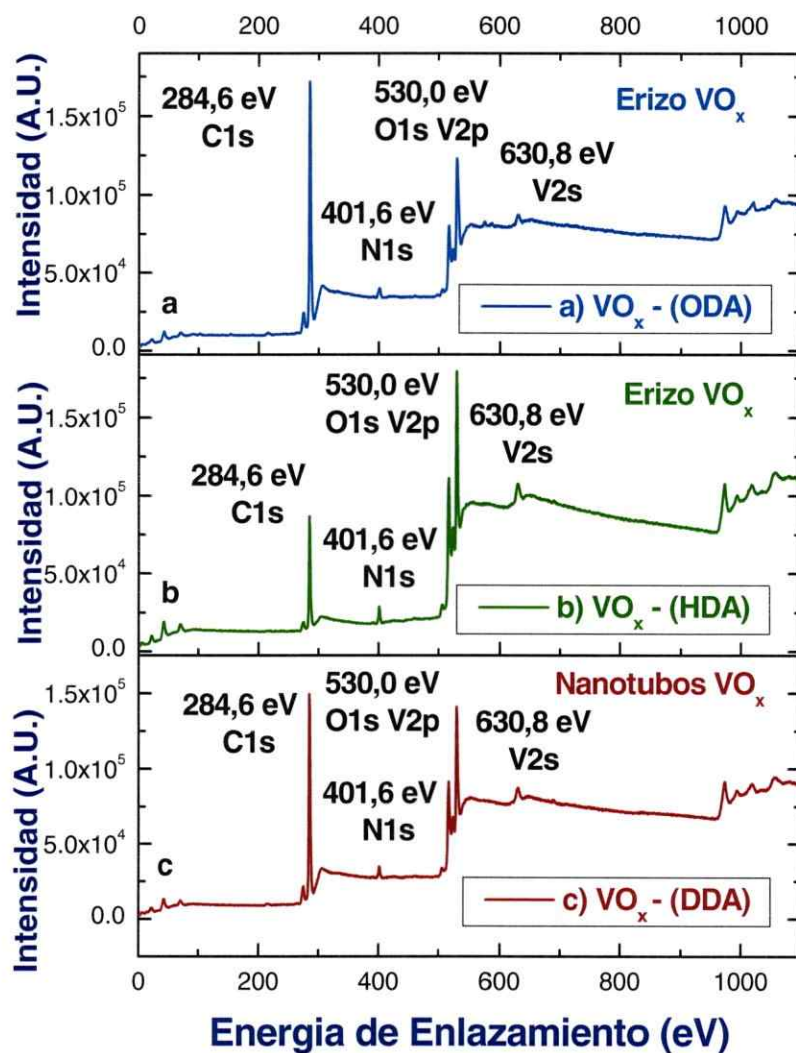


Figura 3.2.1 Análisis XPS de barrido completo de las nanoestructuras (a) erizos VO_x/ODA, (b) erizos VO_x/HDA y (c) nanotubos VO_x/DDA.

Los espectros XPS de barrido completo en la figura 3.2.1 verifican la presencia de V, N, O y C, descartando la presencia de otros elementos.

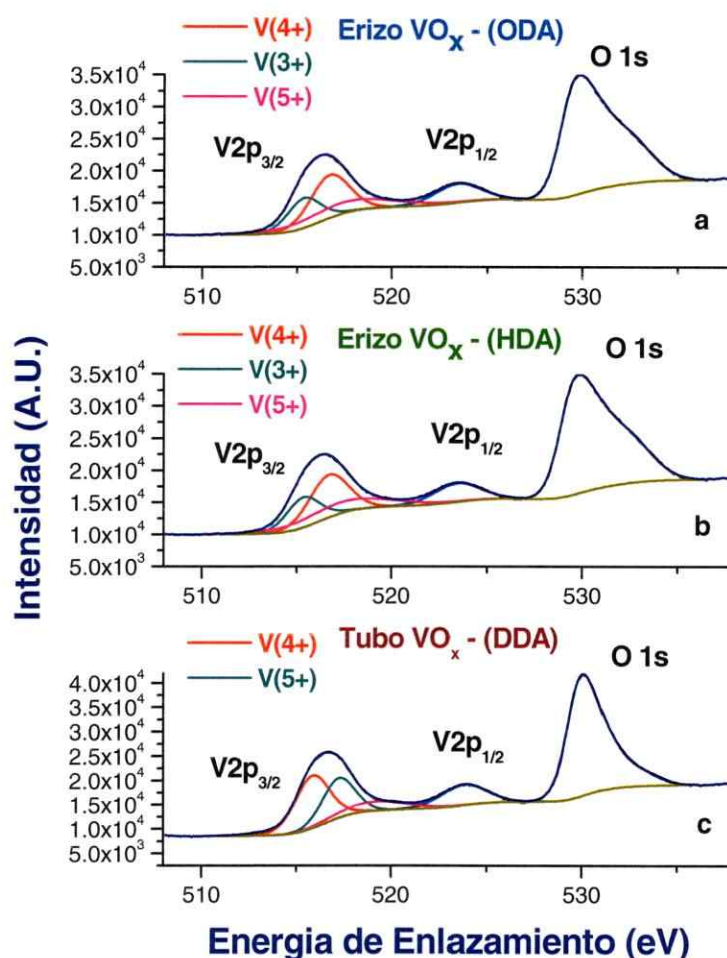


Figura 3.2.2 Espectros XPS región O1sV2p (a) erizos VO_x/HDA, (b) erizos VO_x/ODA y (c) nanotubos de VO_x/DDA.

Mediante las componentes de la subregión V2p_{3/2} de cada espectro en la figura 3.2.2 se cuantifican los estados de oxidación que presenta cada micro/nano estructura, el área bajo la curva de cada componente contiene la información cuantitativa del estado de oxidación presente.

Contrariamente a los nanotubos, que muestran la presencia de V(4+) y V(5+), en los erizos se detecta también la presencia de V(3+). Estos resultados, se pueden racionalizar considerando que los erizos son estructuras compuestas no sólo de tubos, sino que también de láminas. Estas últimas, como se observó en el acápite anterior son, susceptibles de reducción bajo las condiciones de medición. Esta técnica resulta por lo tanto inapropiada para cuantificar el estado de oxidación del vanadio en esos productos. La aproximación química (permanganometría) hasta el momento permite la evaluación del estado de oxidación medio del vanadio en estos productos. El hecho que las muestras que contienen sólo nanotubos muestran sólo V(4+) y V(5+) en una proporción cercana a la determinada mediante análisis químico concuerda plenamente con la explicación anterior. La tabla 3.2-3 presenta los cálculos asociados a cada estado de oxidación contenido en las componentes y sus respectivos porcentajes. Además con las siguientes ecuaciones se determina el estado de oxidación promedio del átomo de vanadio en la estructura dependiendo del número de estados de oxidación determinados y cuantificados en el espectro XPS.

$$\begin{aligned} *EOP &= [(\% EO(5+)) \times 5] + [(\% EO(4+)) \times 4] / 100 \\ *EOP &= [(\% EO(5+)) \times 5] + [(\% EO(4+)) \times 4] + [(\% EO(3+)) \times 3] / 100 \end{aligned}$$

Tabla 3.2-3 Estados de oxidación de los erizos de óxido de vanadio VO_x/Aminas (HDA y ODA) y nanotubos de óxido de vanadio VO_x/(DDA).

E.O.	Microerizo	VO _x - HDA	O 1s			Δ
	Posición	FWHM	Área	Ajuste %	E.O.P*	V 2p (1/2 - 3/2)
V(+3)	515,4	1,61	1,56*10 ⁴	21,1		8,28
V(+4)	516,8	2,12	3,49*10 ⁴	47,0	4,1	6,95
V(+5)	517,1	5,61	2,37*10 ⁴	31,9		6,66
E.O.	Microerizo	VO _x - ODA	O 1s			
	Posición	FWHM	Área	%		V 2p (1/2 - 3/2)
V(+3)	515,4	2,04	1,04*10 ⁴	26,7		8,09
V(+4)	516,7	2,41	1,74*10 ⁴	44,8	4,0	6,74
V(+5)	517,5	5,99	1,11*10 ⁴	28,5		5,99
E.O.	Nanotubos	VO _x - DDA	O 1s			
	Posición	FWHM	Área	%		V 2p (1/2 - 3/2)
V(+3)	--	--	--	--		--
V(+4)	515,9	2,10	2,49*10 ⁴	58,3	4,4	7,95
V(+5)	517,3	2,00	1,78*10 ⁴	41,7		6,5

Nota: El error de la medida corresponde a ± 10%.

3.2.3 Caracterización estructural de erizos (orquídeas) de óxido de vanadio

La caracterización estructural de los productos microcristalinos descritos en este acápite se efectúa primeramente mediante difracción de rayos X, el análisis de los difractogramas se realiza en forma comparativa con el patrón de difracción de los mismos nanotubos (VO_x/DDA) utilizados como referencia en la evaluación del contenido de V(4+) discutido en la sección anterior. Además se utilizan las microscopías electrónicas de barrido (SEM/FESEM) y transmisión TEM, para efectuar la caracterización morfológica estructural 2D y 3D respectivamente.

3.2.3.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

En la figura 3.2.3 se reproducen los difractogramas de los nanoerizos preparados con HDA y ODA respectivamente, junto al patrón de difracción de los nanotubos recién mencionados. Cabe recordar que las condiciones de síntesis fueron exactamente las mismas en los tres productos; siete días de tratamiento hidrotérmico a una temperatura constante de 180 °C.

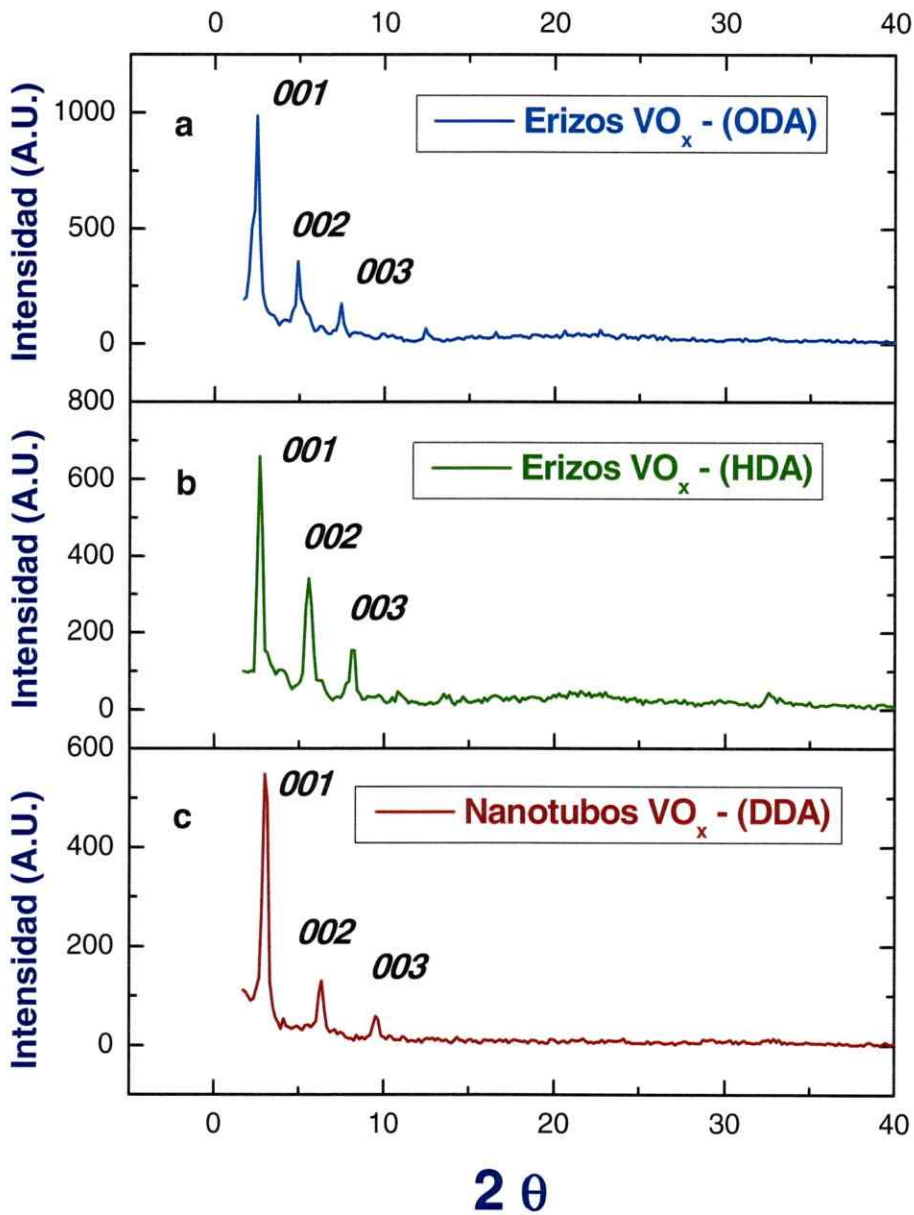


Figura 3.2.3 Patrones de difracción (XRD) de polvo: Erizos de óxido de vanadio preparados con (a) ODA (b), HDA y (c) nanotubos VO_x /DDA.

Estos patrones de difracción son muy parecidos entre sí. Se observan reflexiones intensas a bajo ángulo que son típicas de compuestos laminares ordenados unidimensionalmente. Sin embargo, estas reflexiones corresponden a los surfactantes auto-ensamblados entre las capas de óxido de vanadio, la similitud se asocia a que los erizos están formados por un auto-ensamblaje radial con alta densidad en nanotubos, las distancias interlaminares determinadas varían de acuerdo al surfactante utilizado (DDA, HDA y ODA), la tabla 3.2-4 indica las distancias determinadas a partir de la reflexión 001 de cada estructura.

Tabla 3.2-4 Distancias interlaminares asociadas a la reflexión 001 de cada patrón de difracción.

Estructura	Surfactante $C_nH_{2n+1}NH_2$	Distancia (Å) reflexión 001
Nanotubos	DDA	29,6
Erizos	HDA	34,0
Erizos	ODA	35,3

A diferencia de los difractogramas de los precursores híbridos laminares de estas estructuras estudiadas previamente, no se observan reflexiones relacionadas al óxido de vanadio que forman la pared de los nanotubos, sin embargo, en literatura se ha reportado que la pared de los nanotubos consiste en capas de $V_7O_{16}^{2-}$ similares a la estructura BaV_7O_{16} , asociados a una celda unitaria triclinica de parámetros cristalográficos

$a = 6,020 \text{ \AA}$, $b = 6,1305 \text{ \AA}$ y $c = 18,973 \text{ \AA}$; ángulos: $\alpha = 93,5321^\circ$, $\beta = 91,06763^\circ$, $\gamma = 90,0675^\circ$ y grupo espacial P1 (Petkov, V., y col. 2004). Pero de acuerdo a los resultados XPS y a estudios con microscopía FESEM de los erizos de óxido de vanadio, se ha determinado que corresponden a una fase intermedia entre nanotubos $(C_nH_{2n+1}NH_2)_2V_7O_{16}$ y V_2O_5 /Amina, esto sugiere y permite proponer dos interpretaciones (1) la técnica de rayos X sólo exhibe las reflexiones asociadas al auto-ensamblaje de los surfactantes intercalados entre las capas de $V_7O_{16}^{2-}$ que forman la pared del nanotubo y (2) se observan las reflexiones de los auto-ensamblajes de surfactantes tanto en nanotubos como en el producto laminar V_2O_5 -(Amina). Por el momento, la primera interpretación se ve representada en la figura 3.2.4. Que exhibe nuevamente la aproximación utilizada en el composito V_2O_5 /Amina, pero esta vez utilizando las constantes de red de la estructura triclinica $V_7O_{16}^{2-}$ correspondiente a los nanotubos de óxido de vanadio, variando la constante c debido al auto-ensamblaje de surfactantes ($C_{18}H_{37}NH_2$) entre las capas de óxido, utilizado el programa Carine Crystallography 3.1. Se obtiene un difractograma similar al experimental y con ello se elabora un modelo geométrico en donde las capas de $V_7O_{16}^{2-}$ se encuentran separadas por las aminas auto-ensambladas. En este caso las aminas se encuentran inter-digítadas debido a que posiblemente se encuentran cargadas positivamente para neutralizar la carga negativa del óxido $V_7O_{16}^{2-}$. Este mismo modelo se exhibe en el anexo I figura I.4.1 para los erizos de óxido de vanadio VOx/HDA.

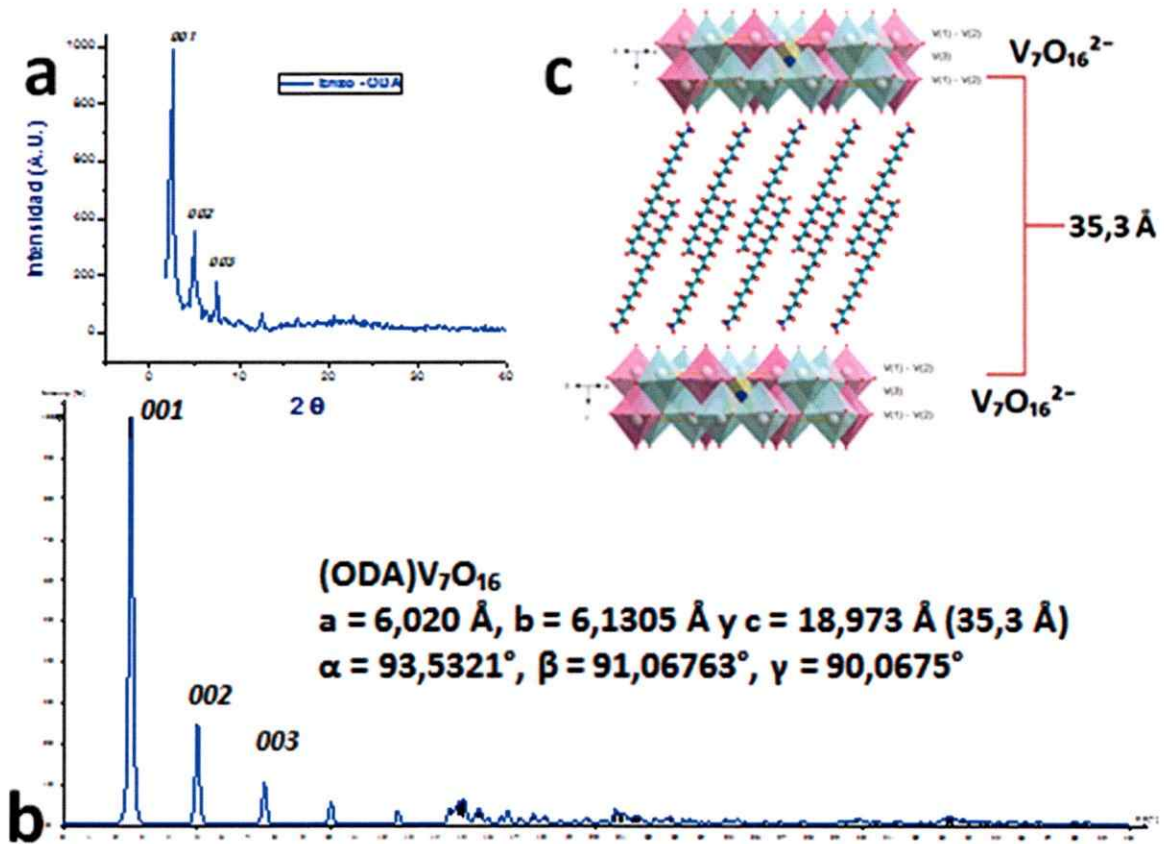


Figura 3.2.4 Modelo geométrico determinado a partir del difractograma experimental V_7O_{16}/ODA .

La figura 3.2.4 exhibe la aproximación utilizando las constantes de red de la celda triclínica $V_7O_{16}^{2-}$ variando solamente la constante c debido al auto-ensamblaje de los surfactantes entre las capas de óxido, (a) difractograma experimental, (b) difractograma simulado con Carine crystallography 3.1., y (c) modelo geométrico de capas de $V_7O_{16}^{2-}$ separadas por aminas inter-digadas cargadas positivamente.

3.2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El mayor acercamiento propio de la técnica TEM permite observar con mayor detalle la morfología 2D de los nanotubos que conforman los erizos utilizando fragmentos de los mismos obtenidos por sonicación de las estructuras originales. En la figura 3.2.5 (a-d) se ilustran una serie de micrografías que permiten apreciar la naturaleza estructural de esos nanotubos que forman el erizo de óxido de vanadio híbrido con HDA. Se trata claramente de estructuras 1D que, como lo indica la alternancia de zonas claras y oscuras poseen múltiples paredes concéntricas de material inorgánico con material orgánico intercalado entre las mismas. Esto es, se puede visualizar una naturaleza laminar similar a la existente en los nanocompuestos precursores. El tamaño de los tubos es variable, pero en preparaciones estándar poseen longitudes en el rango de los micrómetros (2 a 8 micrómetros). Los diámetros internos varían en el rango de 40 - 80 nm, mientras que los externos lo hacen en el rango 50 - 100 nm.

Estas microscopías permiten además estimar la distancia entre las capas que conforman las paredes. El valor estimado para el producto en las micrografías se encuentra en el rango 2,51 - 2,79 nm. Este valor es algo menor que el calculado mediante difracción de rayos X de polvo, 3,30 nm. Esa diferencia en general se atribuye a la potencia del haz de electrones primarios, que al entrar en contacto con las paredes de los tubos degrada tanto a los surfactantes como al óxido de vanadio.

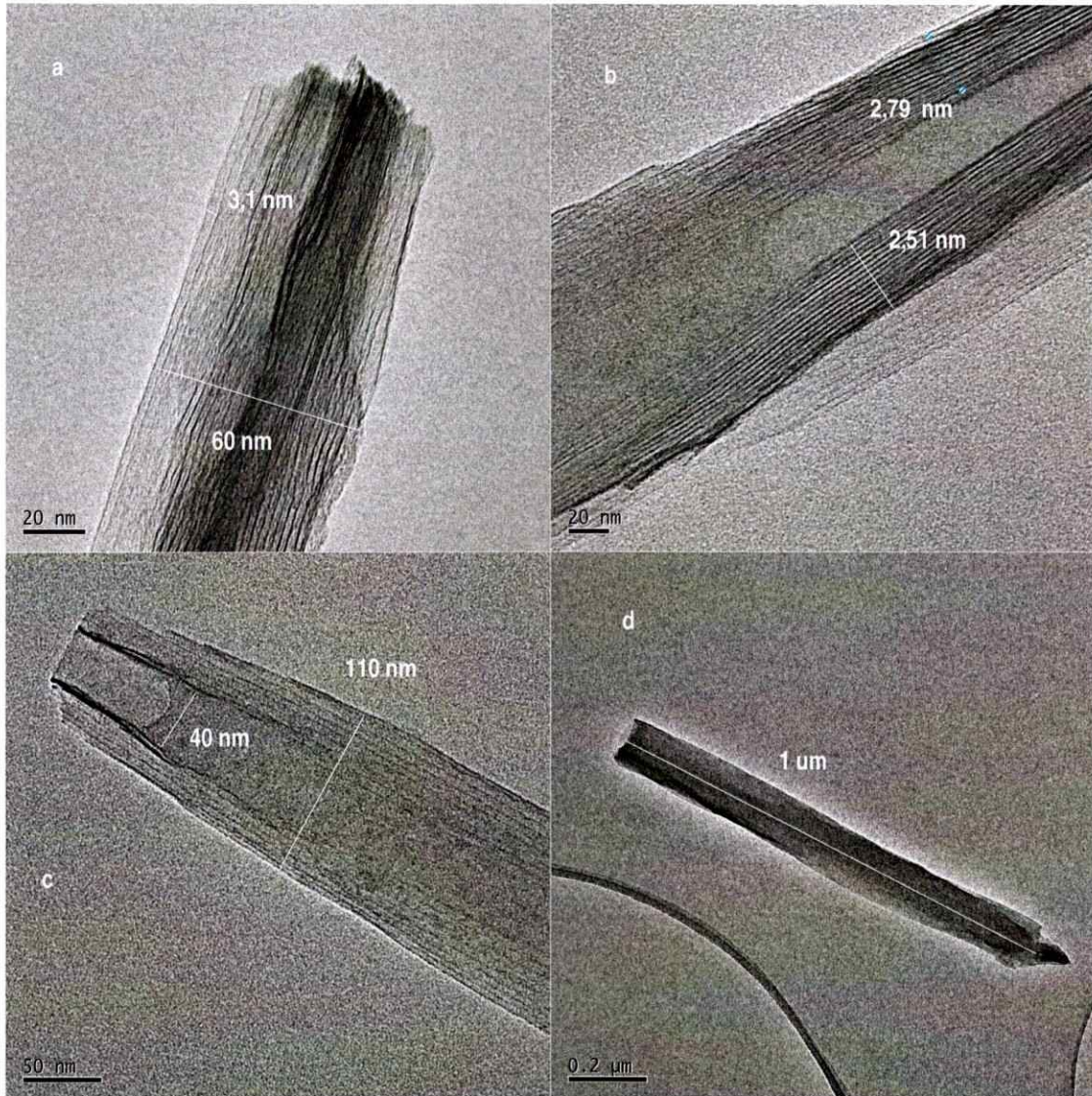


Figura 3.2.5 Microscopías TEM de los nanotubos de óxido de vanadio que forman el erizo de óxido de vanadio.

Las micrografías TEM de la figura 3.2.5 exhiben las siguientes características de los nanotubos (a) diámetro externo, (b) paredes de multicapas, (c) diámetros interno y externo y (d) longitud del nanotubo.

3.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM)

La morfología 3D de los nanoerizos de óxido de vanadio se estudió por microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) y con campo de emisión (FESEM). En las micrografías ilustradas en las figuras 3.2.6 y 3.2.7 (a) y (b) respectivamente, se observa la estructura esférica típica de los erizos conformados exteriormente por un arreglo radial denso y altamente simétrico de estructuras cilíndricas tubulares. De la misma figura se observa la pureza de la fase obtenida. SEM en el caso de los erizos de óxido de vanadio con surfactante HDA y FESEM en el erizo que contiene intercalado el surfactante ODA, ambas micrografías exhiben que estas microestructuras son radialmente esféricas, se encuentran aglomeradas y poseen una alta densidad de nanotubos.

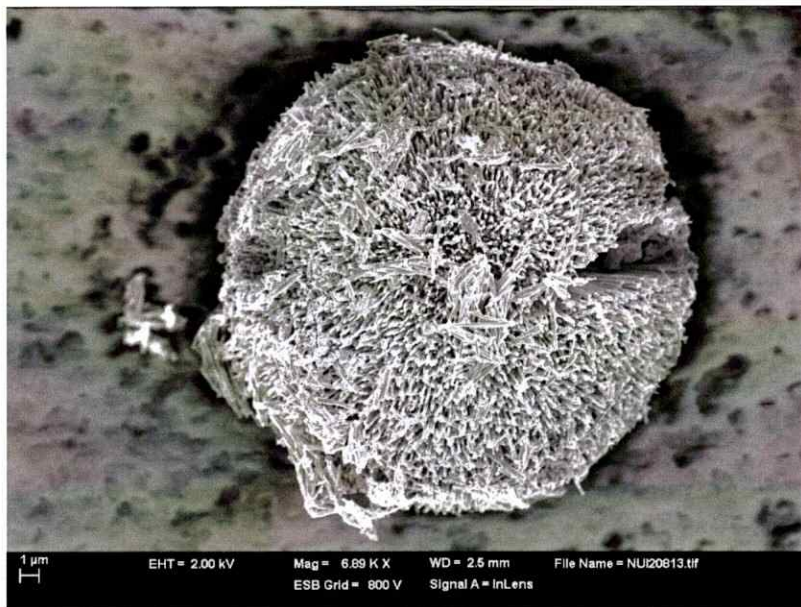


Figura 3.2.6 Micrografía FESEM de erizo de óxido de vanadio VO_x-ODA.

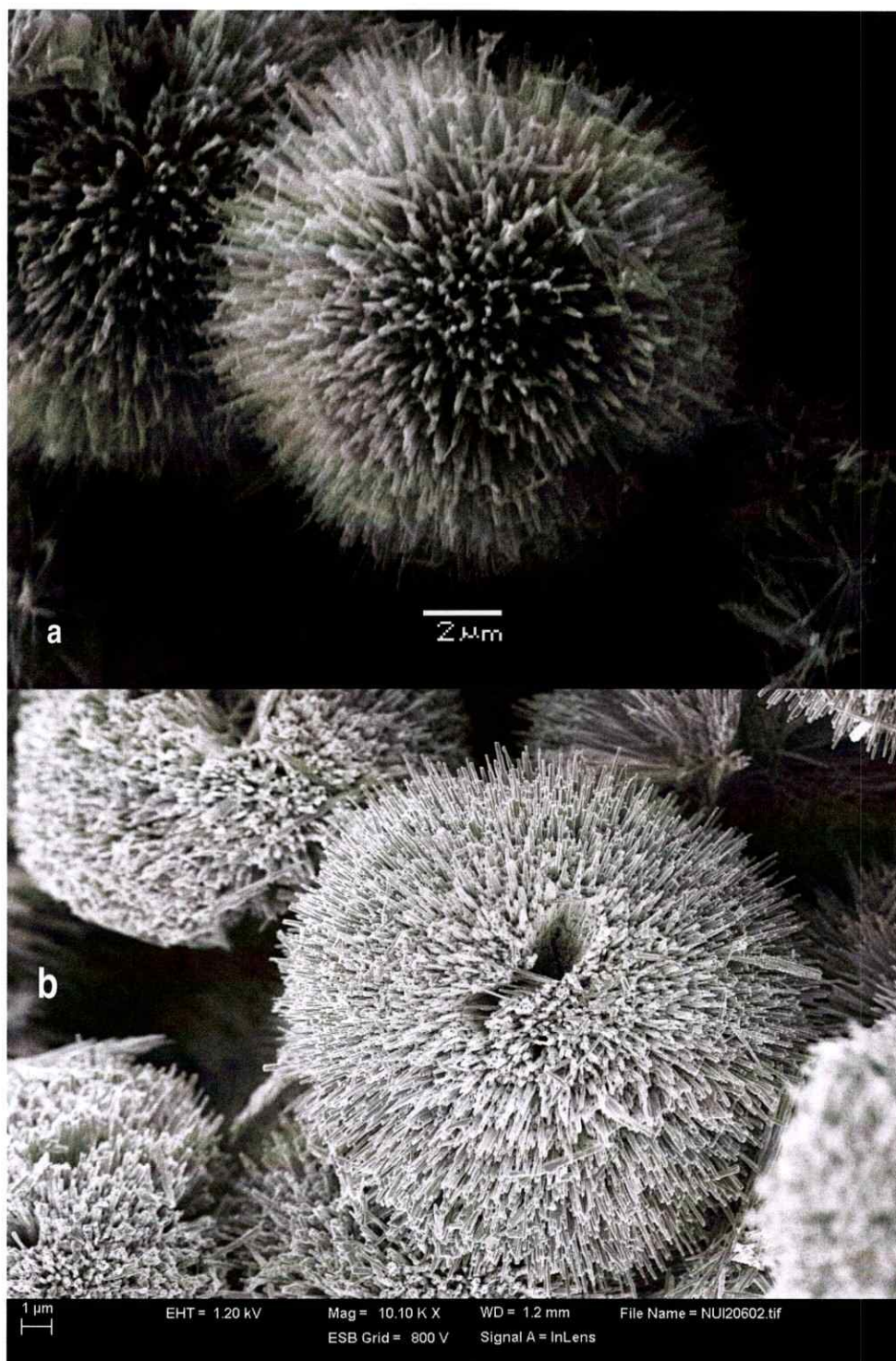


Figura 3.2.7 Micrografías SEM y FESEM de erizos (a) VO_x/HDA y (b) VO_x/ODA.

El tamaño de las estructuras alcanza con creces la escala de los micrómetros. El diámetro promedio de las estructuras está en el rango 9 – 13 μm . En la figura 3.2.7 (b) se ilustra una micrografía FESEM de un microerizo sintetizado utilizando ODA como surfactante. En ella se puede ver que las espigas que crecen radialmente hacia el exterior están formadas por nanotubos de óxido de vanadio. Estos nanotubos, como se muestra con más detalle en el anexo I figuras I.5.1 y I.5.2, tienen sus extremos abiertos y no difieren morfológicamente de los nanotubos de óxido de vanadio reportados en literatura (*O'Dwyer, C., y col. 2006*). Un defecto de la estructura que se ilustra amplificado en la misma figura, permite observar que contrariamente a su exterior, el interior del erizo no está constituido por nanotubos sino que por una estructura de apariencia laminar. En las mismas micrografías se pueden observar también vestigios de erizos que no alcanzaron a formarse completamente, así como láminas que no sufrieron el proceso de enrollamiento o que corresponden a la destrucción parcial de las muestras durante la preparación de las mismas.

3.2.4 Estudio vibracional infrarrojo (FT-IR) de erizos de óxido de vanadio

El estudio vibracional infrarrojo IR del erizo de óxido de vanadio intercalado con ODA se ilustra en la figura 3.2.8, el espectro vibracional del erizo con HDA se encuentra en el anexo I, figura I.6.1. En ellos se observan algunas diferencias, con respecto al del precursor laminar VO_x/(Aminas), principalmente en la región del óxido de vanadio entre 1100 y 450 cm⁻¹. En la figura 3.2.8 (a y b) se observan en el rango 3550 – 3160 cm⁻¹ los estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces N-H de los grupos amino de los surfactantes. En el mismo rango se observan además los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos alquílicos C-H de las cadenas alquílicas del mismo. En la región espectral intermedia 2800–1100 cm⁻¹, se observan diferentes modos vibracionales (deformación, torsión etc.) de los enlaces C-H y N-H. En la región 1100 – 450 cm⁻¹ se distinguen vibraciones asociadas al óxido de vanadio, entre las que se destaca principalmente la vibración del enlace vanadilo (*Chen. W., y col. 2004 a*), que generalmente aparece en el rango 1050 – 950 cm⁻¹, y vibraciones del grupo V-O-V. Detalles de estas asignaciones se consignan en el anexo I, tabla I.6-1.

Se observa claramente una gran complejidad en la zona VO_x principalmente en la región de las vibraciones de los enlaces V-O-V (figura 3.2.8 c). Sin embargo, la amplitud de las bandas sugiere un acoplamiento de vibraciones que se asocien con la presencia de varios enlaces V-O-V que podrían formar parte de dos óxidos diferentes ya sea el que forma las paredes tubulares del nanotubo y/o láminas (*Chen, W., y col. 2004 b*).

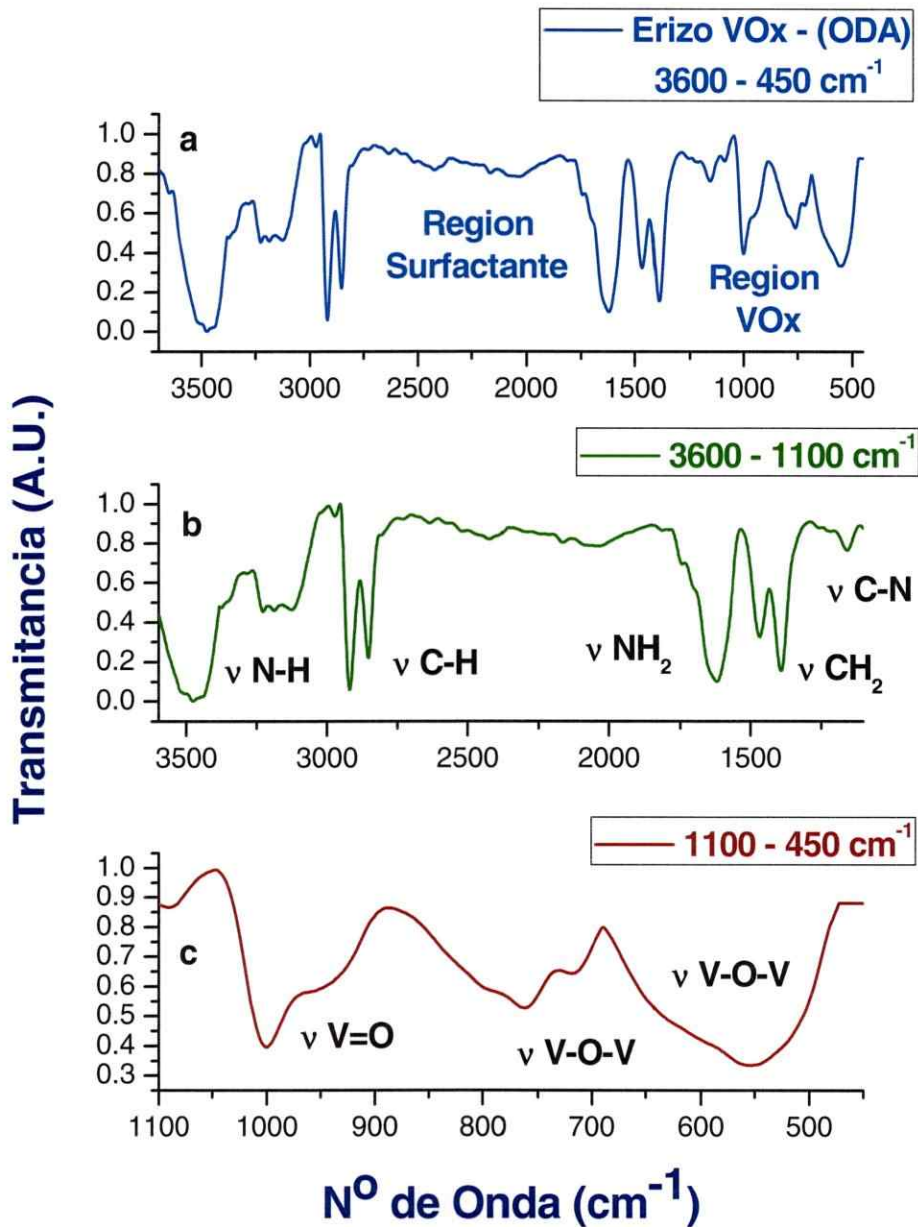


Figura 3.2.8 Espectro vibracional FT-IR del erizo de óxido de vanadio VO_x/(ODA).

Regiones: (a) 3600 – 450 cm⁻¹, (b) 3600 – 1100 cm⁻¹ y (c) 1100 – 450 cm⁻¹.

Capítulo 4 Cristales micrométricos de óxido de vanadio con morfología cuadrada $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

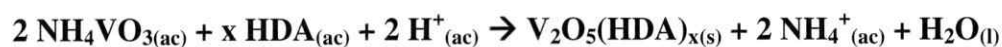
En este capítulo se describe un nuevo producto a base de óxido de vanadio que se obtiene con buen rendimiento, originando cristales micrométricos con morfología cuadrada. El producto, con fórmula global $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$, está constituido por láminas de óxido de vanadio intercaladas con iones amonio.

4.1 Nanocomposito laminar V_2O_5 /(Amina) primaria de cadena larga (HDA)

Debido a que la síntesis de estos compuestos es similar a la de nanotubos y erizos de óxido de vanadio que se realiza en dos etapas, estimamos conveniente estudiar nuevamente y con el mismo detalle las especies laminares detectadas como especies intermediarias en la preparación de los cristales micrométricos cuadrados, realizada mediante la hidrólisis del (NH_4VO_3) en presencia de aminas de cadena hidrocarbonada larga.

4.1.1 Síntesis

Los cristales de morfología cuadrada se preparan mediante hidrólisis del metavanadato de amonio —en ambiente ácido (ácido acético) en presencia de un surfactante amino (HDA) a temperatura ambiente— seguido de un tratamiento hidrotermal del composito a 180 °C. El intermediario de color naranja que se analiza en este acápite, se forma en la primera etapa de la síntesis, y la reacción general se exhibe a continuación.



4.1.2 Composición y estequiometría del nanocomposito laminar V₂O₅/HDA

La determinación se realiza mediante tres técnicas complementarias; análisis elemental análisis termogravimétrico y permanganometría.

4.1.2.1 Análisis elemental (AE) y Permanganometría (KMnO₄)

La composición del nanocomposito, particularmente la concentración de los componentes orgánicos presentes como impurezas en la muestra, se determinó mediante

análisis elemental, a partir de los respectivos porcentajes de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno. La estequiometría del producto se calculó conjugando ambos tipos de análisis. En la tabla 4.1-1 se consignan los resultados de los análisis, así como los calculados de acuerdo a la estequiometría indicada en la misma tabla.

Tabla 4.1-1 Análisis elemental del compuesto de intercalación V_2O_5/HDA

V_2O_5/HDA	% C	% H	% N	Estequiometría
Experimental	41,0	9,5	3,0	
Teórico*	41,03	8,46	2,99	$V_2O_5(HDA)_{1.0} * 2,3H_2O$

La composición de este producto es similar a la encontrada para el producto análogo preparado a partir de un alcóxido de vanadio (VOTPP). Es interesante remarcar la ausencia del ion amonio en el producto. El contenido de V(4+) determinado por permanganometría en este nanocomposito fue de aproximadamente $4,0 \pm 2\%$.

4.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El resultado de los análisis elementales se corroboró mediante el análisis termogravimétrico (TGA), figura 4.1.1.

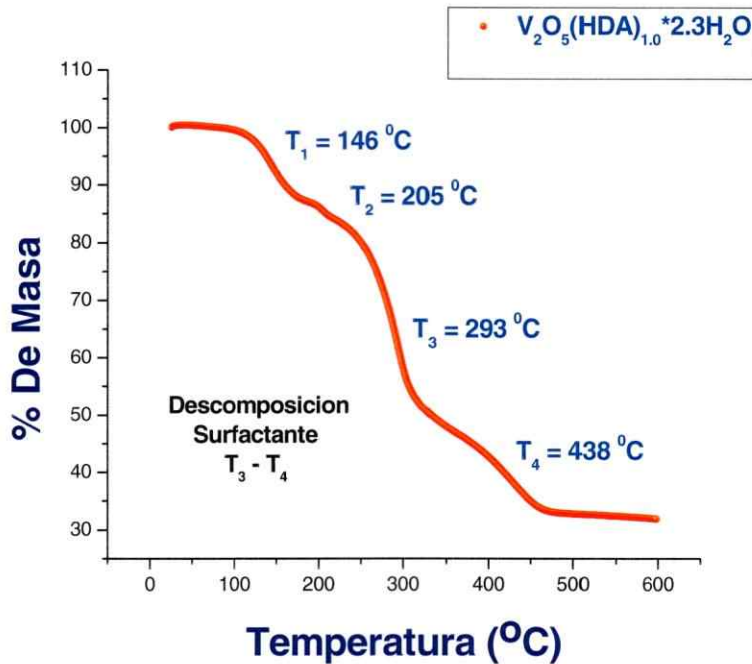


Figura 4.1.1 Termograma del compuesto laminar $V_2O_5(HDA)_{1.0} \cdot 2,3 H_2O$

Si consideramos que la pérdida de peso a temperaturas bajas corresponde a pérdida de agua —que incluye tanto la humedad absorbida del medio ambiente como el agua de cristalización del compuesto— el contenido de material orgánico contiene aproximadamente un 50% del peso de la muestra. Este valor es cercano al correspondiente a la estequiometría del producto determinada por análisis químico, 51,5%. Sin embargo, en el termograma se observa que la pérdida de masa por volatilización o descomposición del componente orgánico no es homogénea, sugiriendo que el surfactante se descompone en varias etapas. Ello se aprecia mejor en el DTGA del compuesto (figura II.1.1, anexo II), donde se detectan a lo menos

tres picos a temperaturas fácilmente diferenciables. Un análisis detallado del termograma diferencial se consigna en la tabla II.1-1 del mismo anexo.

La complejidad de estos termogramas se puede explicar en alguna medida considerando a lo menos dos fenómenos. Uno de ellos, propio de los sistemas formados por una doble capa del surfactante, se puede visualizar en la asimetría del pico DTGA en la amina sólida, figura 4.1.2 a. Se distinguen dos procesos, centrados aproximadamente en 270 y 291 °C respectivamente, asociados a pérdidas de masa en una relación aproximada de 2:1. Esto probablemente responde a un proceso intermediado por una reorganización del surfactante con ruptura de su estructura de doble capa. Un segundo fenómeno —propio de los sistemas a base de óxido de vanadio en estudio— es la reacción del surfactante con el óxido de vanadio puro para producir compuestos de vanadio con valencia mixta, similar a la observada en procesos hidrotermales. Así, el comportamiento térmico del nanocomposito se puede racionalizar considerando: Primero, un retardo de la primera etapa de volatilización del surfactante, inducido por su interacción con la matriz. Segundo, una estabilización del surfactante remanente que se volatizaría a temperaturas considerablemente mayores que la esperada para sistemas más simples (por ejemplo, surfactante libre o intercalado en matrices más inertes). Y, tercero, una descomposición parcial del surfactante por reacción con la matriz, que ocurriría paralelamente con la volatilización del mismo a temperaturas más altas, originando termogramas de mayor complejidad que los esperados, como exhibe la figura 4.1.2 b.

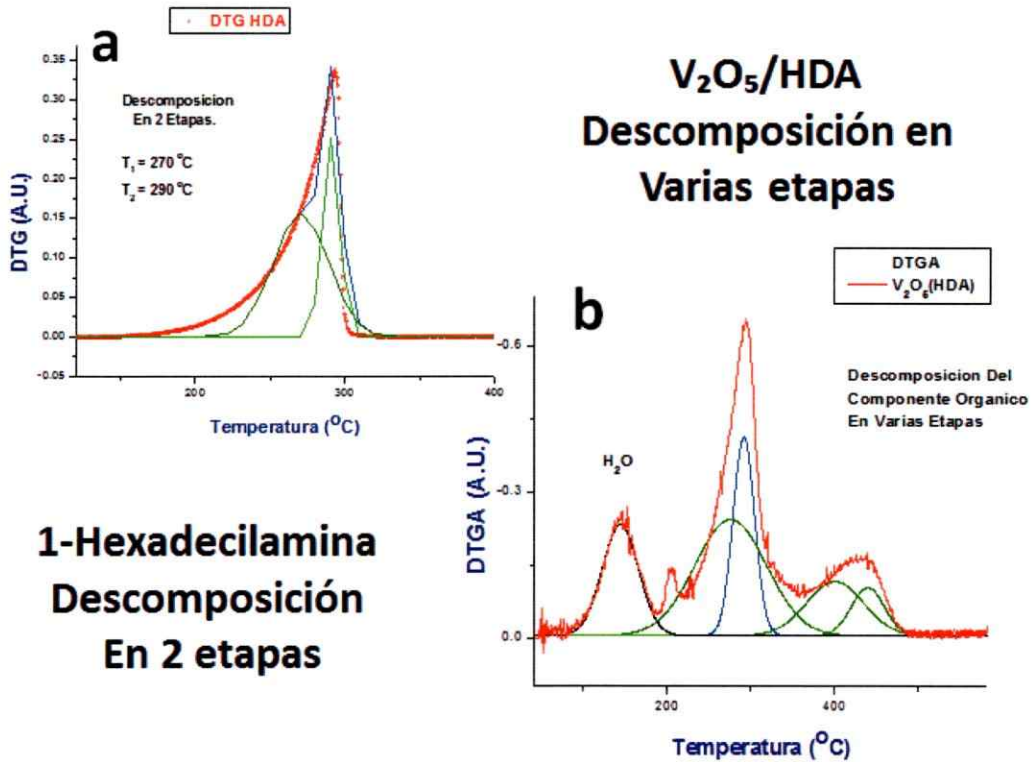


Figura 4.1.2 Termogramas diferenciales (a) DTG 1-Hexadecilamina, (b) DTG $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$.

4.1.3 Caracterización estructural del nanocomposito laminar $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$

Para determinar si efectivamente el surfactante amino de cadena larga hidrocarbonada se encuentra intercalado dentro de las capas de V_2O_5 después del proceso sol-gel, para generar el compuesto de intercalación se utiliza la técnica de difracción de rayos X de polvos (XRD), los resultados manifiestan reflexiones agudas a bajo ángulo 2θ .

4.1.3.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X de dos productos, obtenidos a dos pH diferentes, ilustrados en la figura 4.1.3 a y b, permiten comprobar que en ambos casos se obtiene un compuesto de intercalación laminar en el que las moléculas de surfactante se encuentran auto-ensamblados entre las capas de óxido de vanadio. Es interesante remarcar la influencia del pH. Se observan fases más ordenadas a pH 5. Esto se puede asociar a un mayor grado de protonación de las aminas a pH bajo. Sin embargo, ello también causa una pérdida de la cristalinidad (1D) del producto.

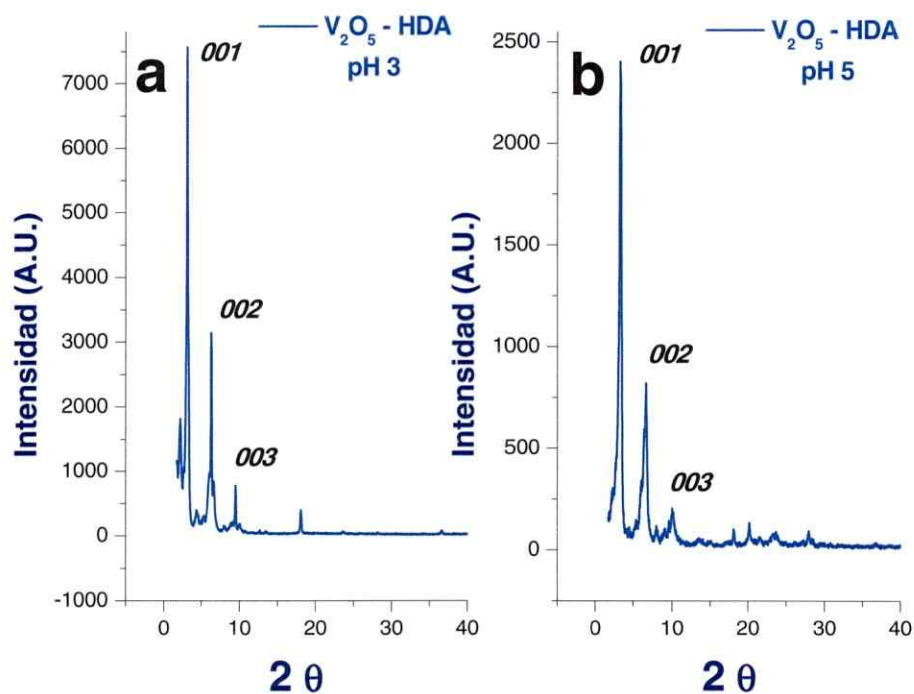


Figura 4.1.3 Patrones de difracción (a) V_2O_5 /HDA a pH 3, (b) V_2O_5 /HDA a pH 5.

Como es propio en este tipo de productos, los difractogramas están dominados por las reflexiones $(00l)$ a bajo ángulo debido al auto-ensamblaje de las aminas $C_nH_{2n+1}NH_2$, pero se necesita tener mayor información con respecto a la red estructural de óxido de vanadio que permita alojar a estos huéspedes entre sus capas, para ello, utilizamos el programa Carine Crystallography 3.1, como se exhibe en la figura 4.1.4 la matriz monoclinica Xerogel ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) de parámetros cristalográficos $a = 11.722 \text{ \AA}$, $b = 3.570 \text{ \AA}$ y $c = 11, 520 \text{ \AA}$ con $\beta = 88,65^\circ$ (Petkov, V., y col. 2002) sería apropiada para hospedar a estos surfactantes entre sus capas y formar el apilamiento híbrido orgánico-inorgánico. Por lo tanto, este compuesto de intercalación estaría formado por capas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ intercalados por surfactantes auto-ensamblados que se encuentran apilados en una dirección exclusiva.

La figura 4.1.4 (a) indica el difractograma simulado utilizando las constantes de la celda a y b reportados en la literatura, y c se obtiene del difractograma experimental y estaría condicionado por la distancia interlaminar que existe entre las capas de xerogel pentóxido de vanadio en donde se encuentran auto-ensamblados los surfactantes amino de cadena larga, este se compara con el difractograma experimental en (b) y se confecciona un modelo geométrico sencillo similar al utilizado en el capítulo 3 de los surfactantes intercalados dentro de las capas del óxido en estudio en (c).

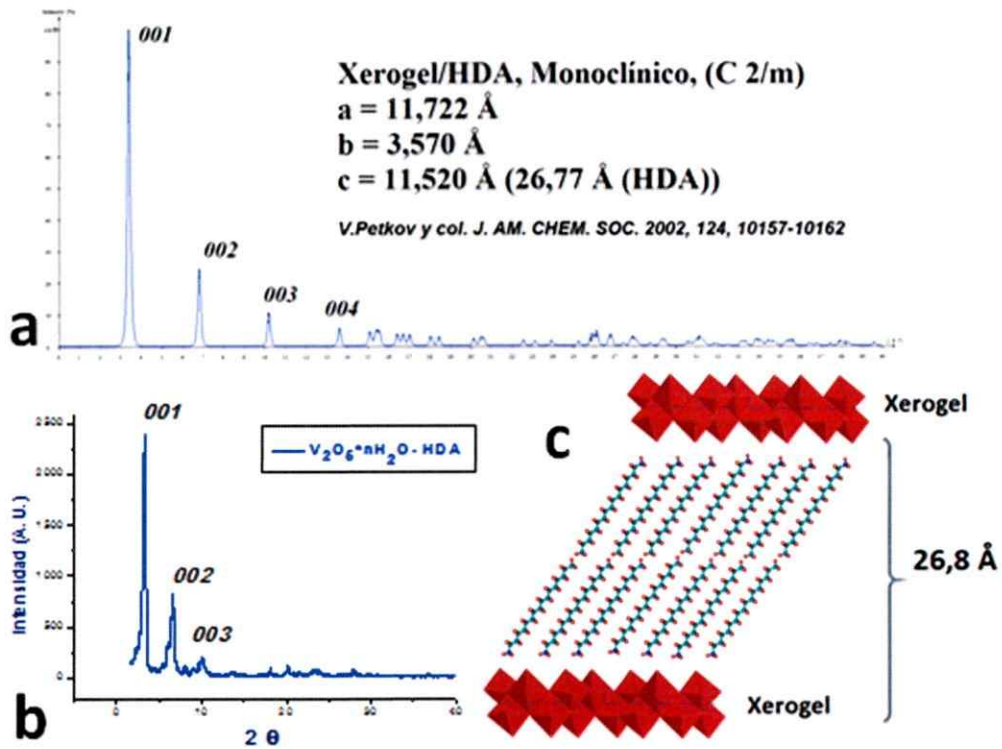


Figura 4.1.4 Simulación del difractograma experimental utilizando las constantes de red del xerogel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La figura 4.1.4 exhibe en (a) el difractograma XRD simulado con el programa Carine Crystallography 3.1 utilizando las constantes de red del xerogel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ variando el parámetro c debido a la separación de las capas de V_2O_5 producto del auto-ensamblaje de los surfactantes, (b) el difractograma experimental obtenido por difracción de rayos X y (c) el modelo geométrico que exhibe de manera simple esta aproximación que indica una posibilidad del auto-ordenamiento de los surfactantes dentro de las capas del xerogel ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que forman el nanocomposito híbrido laminar que crece en una dirección exclusiva.

4.1.4 Espectroscopía vibracional infrarroja (FT-IR)

En la figura 4.1.5 se exhibe el espectro vibracional infrarrojo del compuesto de intercalación sintetizado a pH 5 que posee una fase estructural laminar más ordenada. En la región de absorción del grupo vanadilo ($1050 - 920 \text{ cm}^{-1}$) del espectro se observa una mayor dispersión de las bandas asignables a ese grupo. Además destaca el ancho de las bandas en la región de mayor energía. En ambos casos esos cambios pueden atribuirse a la formación de puentes de hidrógeno por presencia de grupos RNH_3^+ que, junto con producir desplazamientos de los picos de absorción, aumentan el desorden del sistema. Estas características no se observan en los espectros de los nanocompositos estudiados en el capítulo 3. Información más detallada del análisis IR del nanocomposito aquí descrito se consignan en el anexo II (figura II.2.1 y tabla II.2-1).

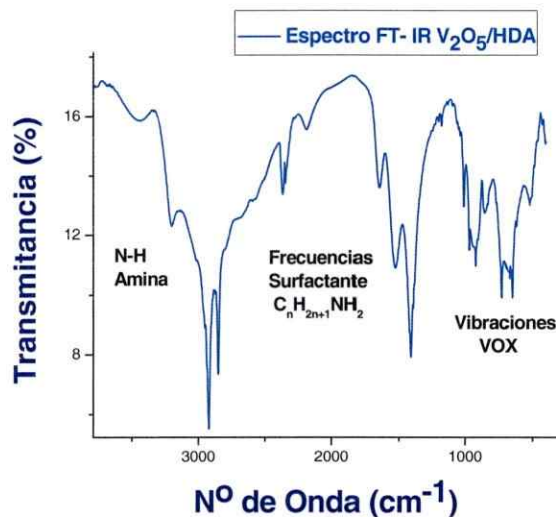


Figura 4.1.5 Espectro vibracional FT-IR del composito laminar $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$.

4.2 Formación de cristales micrométricos de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

Esta nueva estructura se obtiene como consecuencia del tratamiento hidrotermal del composito laminar $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$ sintetizado en el acápite anterior, bastan sólo 12 horas de reacción hidrotermal para generar esta nueva morfología cuadrada.

4.2.1 Síntesis

Como se describió en la parte experimental de este trabajo (capítulo 2), alícuotas de la suspensión —de la cual aisláramos el compuesto de intercalación— se sometieron a tratamiento hidrotermal, la temperatura utilizada en todos fue de $180\text{ }^\circ\text{C}$, pero utilizando diferentes tiempos de reacción, desde 12 horas hasta un máximo de 10 días.

4.2.2 Composición y estequiometría de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

Para obtener esta información se utilizaron tres técnicas complementarias el análisis elemental para corroborar la ausencia de surfactantes, y las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS) con permanganometría con el fin de obtener información con respecto al estado de oxidación del átomo de vanadio presente en la estructura.

4.2.2.1 Análisis elemental (AE)

Los resultados del análisis elemental presentan un bajo contenido de carbono. La tabla 4.2-1 consigna el resultado experimental y teórico obtenido para el producto sintetizado mediante 24 horas de tratamiento hidrotermal. La pequeña cantidad de carbono detectada en el análisis elemental del producto confirma que el surfactante ya no formaría parte del producto, encontrándose material orgánico sólo a nivel de impurezas. Los análisis calculados, indican que el producto, con estequiometría $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$, tendría un buen rendimiento. Esto indica que durante el tratamiento hidrotermal el surfactante es expulsado de las capas de óxido de vanadio. Además, el análisis muestra que el contenido de agua es muy bajo, encontrándose en el rango de error de esta técnica. Así, podemos aseverar la estequiometría de los microcuadrados corresponde a la fórmula global $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

Tabla 4.2-1 Análisis elemental de cristales micrométricos $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

$(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ 24 horas HT	% C	% H	% N
Experimental	0,646	1,055	4,027
Teórico	0,600	1,245	4,021

4.2.2.2 Permanganometría (KMnO_4)

La determinación química se realizó mediante permanganometría. Cabe insistir, que este proceso, además de haber resultado apropiado en los estudios ya descritos en este trabajo ha sido utilizado exitosamente en la caracterización de otros derivados de óxidos de vanadio, por ejemplo, en la intercalación de péptidos en V_2O_5 xerogel (*Durupthy, O., y col. 2006*), y en los compuestos $(\text{Etilendiamina})_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ (*Roppolo, M., y col. 2008*).

El análisis de las muestras de cuadrados micrométricos indica un contenido promedio en vanadio (4+) de $73,3 \pm 2 \%$. Este valor es cercano al sugerido por la composición química del producto, aproximadamente 71%. Parte de ese exceso puede ser VO_2 presente como impureza.

4.2.2.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos (XPS)

Las figuras 4.2.1 y 4.2.2 ilustran respectivamente, los espectros XPS utilizando dos tipos de ajuste. En la tabla 4.2-2 se consignan los valores correspondientes a ambas aproximaciones. Los resultados, incluyen el estado de oxidación promedio, (E.O.P.) del vanadio. Resultados detallados de los espectros se resumen en el anexo II, tabla II.3-1. Estos resultados indican que el contenido de V(4+) promedio de estos análisis contienen

aproximadamente $71,2 \pm 10\%$ (C1s) y $74,9 \pm 10\%$ (O1s) del vanadio total de la muestra, y concuerdan bastante bien con el valor determinado por la vía química (KMnO_4). Los espectros XPS de los cuadrados denotan, además, que estas nuevas estructuras, al igual que los nanotubos son estables bajo las condiciones de medida, contrariamente a lo observado en los compositos laminares y en los erizos de óxido de vanadio, los resultados se convalidaron utilizando las referencias (Hryha, E., y col. 2011) y (Silversmith, G., y col. 2004).

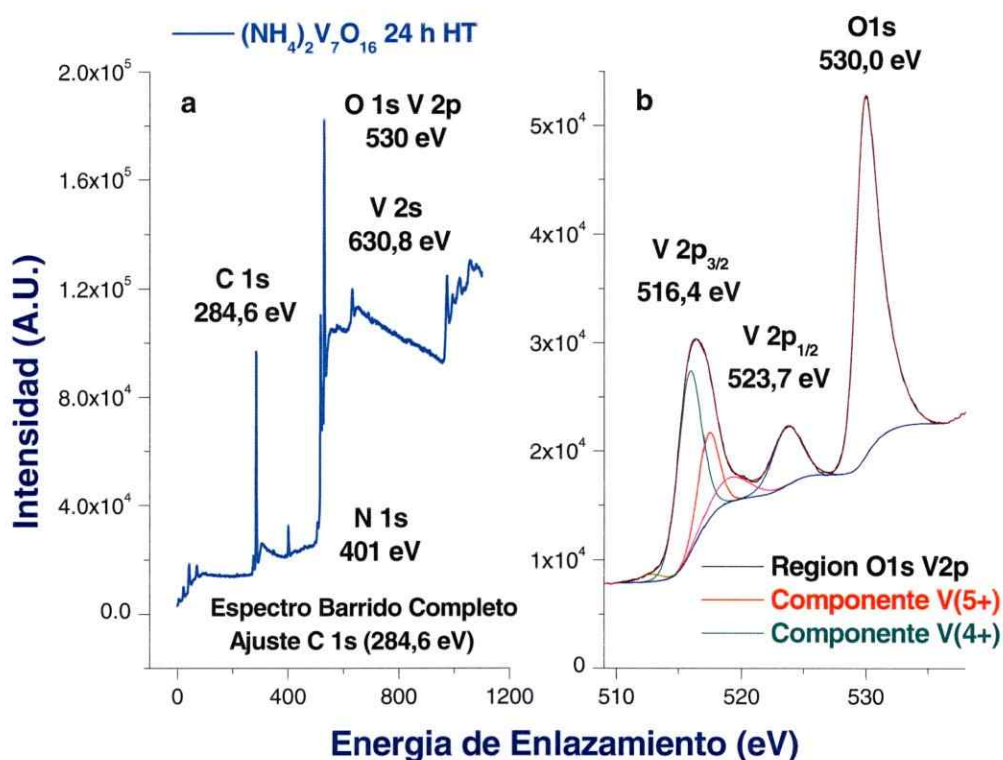


Figura 4.2.1 Espectros XPS (a) barrido completo y (b) Región O1sV2p (ajuste con energía de enlazamiento del C 1s).

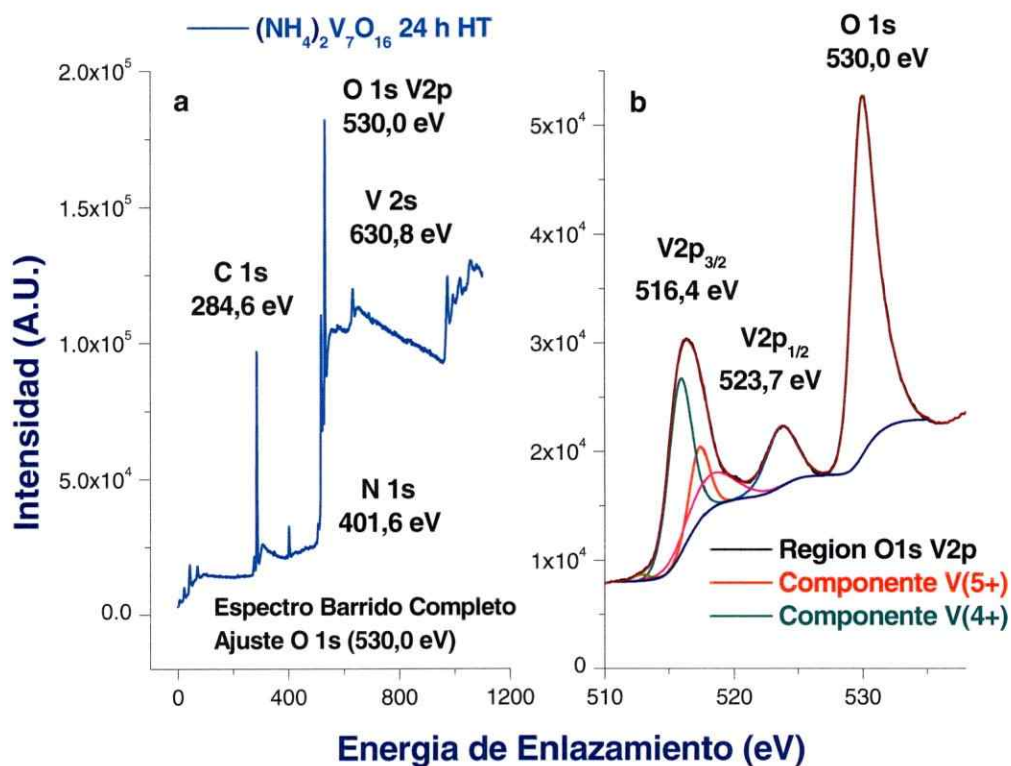


Figura 4.2.2 Espectros XPS (a) Barrido completo, (b) Región O1sV2p (ajuste con energía de enlazamiento del O 1s).

Tabla 4.2-2 Cuantificación de los estados de oxidación por XPS

Estructura	Ajuste	% V(4+)	% V(5+)	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	*E.O.P.
(NH ₄) ₂ V ₇ O ₁₆	C 1s	71,2	28,8	2,5	4,29
(NH ₄) ₂ V ₇ O ₁₆	O 1s	74,9	25,1	3	4,25

*E.O.P. = $[(\% V(5)) \times 5 + (\% V(4+) \times 4)]/100$.

4.2.3 Caracterización estructural de cristales micrométricos de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

Esta nueva estructura se ha caracterizado estructuralmente mediante varias técnicas, en primera instancia se utiliza la difracción de rayos x de polvo (XRD), además las técnicas primarias de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), en las que se determinó preliminarmente la morfología cuadrada de estos cristales micrométricos (estas micrografías fueron exhibidas en el primer avance de esta tesis) , para finalmente ampliar el estudio estructural con técnicas avanzadas como microscopía electrónica de barrido con campo de emisión (FESEM) y de transmisión con alta resolución (HRTEM) en conjunto con difracción de electrones en área seleccionada (SAED), el estudio de la superficie de estos cristales fue realizada al adherirlos a un sustrato de silicio utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) con todos estos resultados, fue posible obtener una panorámica visual de este complejo sistema estructural de óxido de vanadio.

4.2.3.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

En la figura 4.2.3 se reproducen una serie de difractogramas típicos de productos obtenidos utilizando diferentes tiempos de reacción hidrotermal. Tales patrones de difracción, claramente no se corresponden con los materiales tubulares obtenidos utilizando una diversidad de precursores, como geles de óxido de vanadio (5+), pentóxido de vanadio ortorrómbico o alcóxidos de vanadio (5+). Contrariamente a lo observado en esos compositos, el patrón DRX del $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ presenta picos intensos y agudos semejantes a los productos de alta cristalinidad. Los difractogramas son bastante parecidos entre sí. Además, indican la ausencia de las reflexiones a bajo ángulo, característicos de los surfactantes intercalados, tanto como sólidos puros, o auto-ordenados en una doble capa en sólidos laminares.

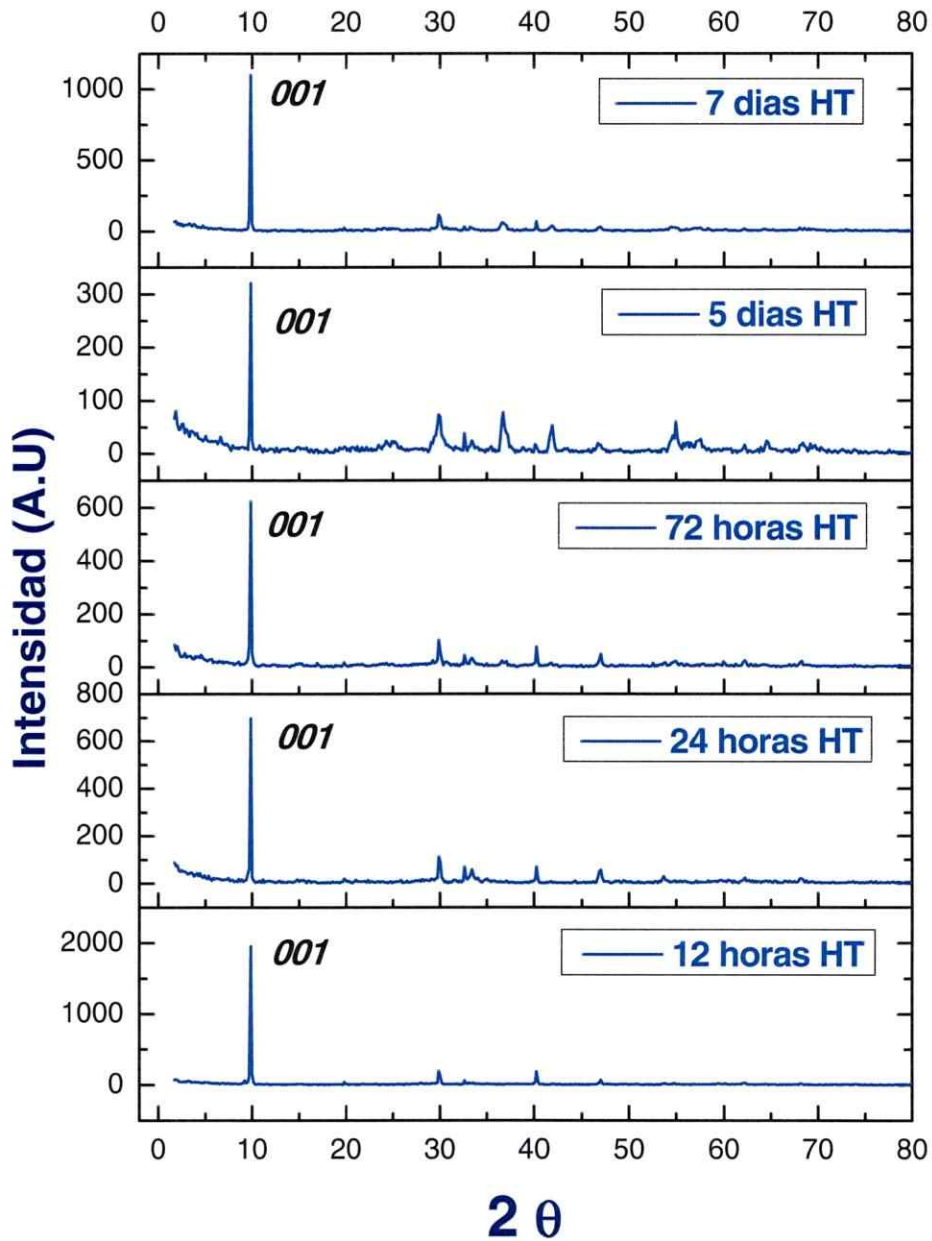


Figura 4.2.3 XRD de los microcristales $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados con diferentes intervalos de tiempo de tratamiento hidrotermal.

Este compuesto laminar, así como la totalidad de los compuestos de intercalación laminares estudiados en nuestro laboratorio, son compuestos estructuralmente heterogéneos. Esto es, están conformados por capas rígidas, definidas por uniones covalentes fuertes y fuerzas moleculares, alternadas con capas de la especie intercalada generando espacios “blandos” definidos por interacciones sutiles. Ello es igualmente válido para cualquier producto laminar aún en ausencia de una especie huésped, donde en las capas se encuentran apiladas uniéndose entre sí mediante interacciones no covalentes (*ej.* puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals), más débiles. En ambos casos se generan estructuras que presentan coherencia cristalográfica 2D, en el plano de las capas (x,y), pero no a lo largo del eje perpendicular a las mismas (z), debido al desorden turboestrático (*O'Dwyer C., y col. 2008*), causado por la debilidad de las interacciones entre las láminas. Sin embargo, a lo largo del eje z existe coherencia cristalográfica 1D, que es independiente de la anterior (2D), y que está determinada únicamente por las distancias entre los planos de las láminas apiladas. Para este tipo de cristales, existe un orden que en cierta medida es similar al de los cristales líquidos. Así, se espera que los difractogramas de rayos X de estos compuestos reflejen la existencia de dos tipos de familias de planos definidos por los índices de Miller $[00l]$ y $[hk0]$ respectivamente.

Un ejemplo cercano de ese tipo de estructuras son los nanotubos y nanoerizos descritos en el capítulo anterior. Esto es, mayoritariamente estructuras tubulares de paredes múltiples constituidas por capas concéntricas de material inorgánico intercaladas por los

surfactantes. El análisis de los patrones de difracción, si bien permiten indexar las reflexiones $00l$ y calcular la distancia interlaminar, generalmente no muestran un número suficiente de reflexiones en rangos mayores de 2Θ de las que se pueda inferir la estructura cristalina de las capas de óxido de vanadio. Ello se debe principalmente al desorden estructural en las capas causado por la alta fluidez de la capa de surfactantes a temperatura ambiente, así como también por el estrés de los enlaces proveniente de la curvatura de las láminas. La relativamente alta cristalinidad de los microcuadrados, causada posiblemente por la menor fluidez de la fase interlaminar, ofrece la oportunidad, de realizar tal análisis en forma fácil y con un cierto grado de exactitud.

Así, en el contexto de lo descrito en párrafos anteriores, considerando los microcuadrados como un apilamiento estrático de monocristales bidimensionales, se indexan las reflexiones en el difractograma de la figura 4.2.4, calculando las correspondientes constantes de celda.

La indexación de las reflexiones $00l$ se realiza de la forma descrita en el acápite anterior. Las reflexiones $00l$ en el rango $1,7^\circ < 2\Theta < 70^\circ$, distancias interplanares, el ajuste lineal correspondiente y difractograma detallado —consignadas en el anexo II, figuras II.4.1, II.4.2 y tabla II.4-1— indican que la distancia interlaminar en el $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ es 8,98 Å.

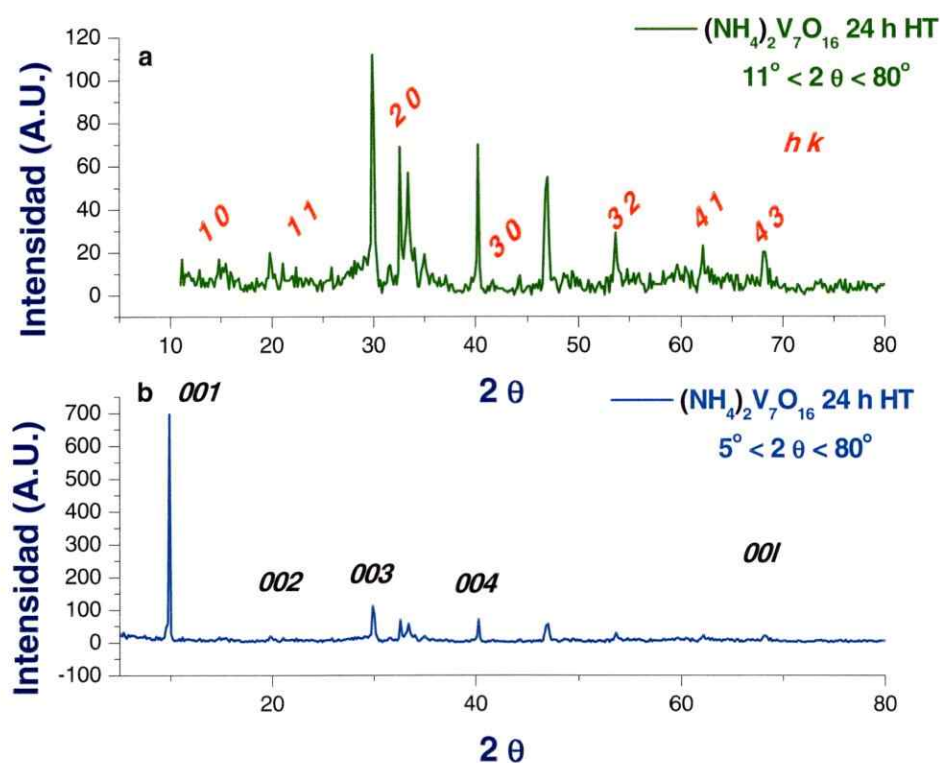


Figura 4.2.4 Indexación del difractograma de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizado con 24 horas de tratamiento hidrotermal (a) reflexiones $hk0$, (b) reflexiones $00l$.

Por otra parte, las reflexiones correspondientes a los cristales bidimensionales se indexan satisfactoriamente de acuerdo a las relaciones siguientes, asumiendo una red cuadrada 2D.

$$\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 2 d \sin \theta; = 1,5418 \text{ \AA}$$

$$d_{hk0} = a/(h^2+k^2)^{1/2} = a/(M^2)^{1/2}$$

$$(4 \sin^2 \theta)/\lambda^2 = (h^2 + k^2)/a^2 = M^2/a^2$$

La figura 4.2.5 presenta el ajuste lineal de la curva $4 \cdot \text{Sen}^2\Theta/\lambda^2 (1/d^2)$ vs M^2 ($R^2 = 0,999$), correspondiente con una constante de red bidimensional cuadrada $a = b = 6,18 \text{ \AA}$ (0,618 nm). Ello permite corroborar nuestra hipótesis sobre la estructura de los microcuadrados de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$, como cristales bidimensionales altamente simétricos apilados turboestráticamente pero con distancias constantes entre sus capas. Las reflexiones indexadas se consignan en el anexo II, tabla II.4.-2.

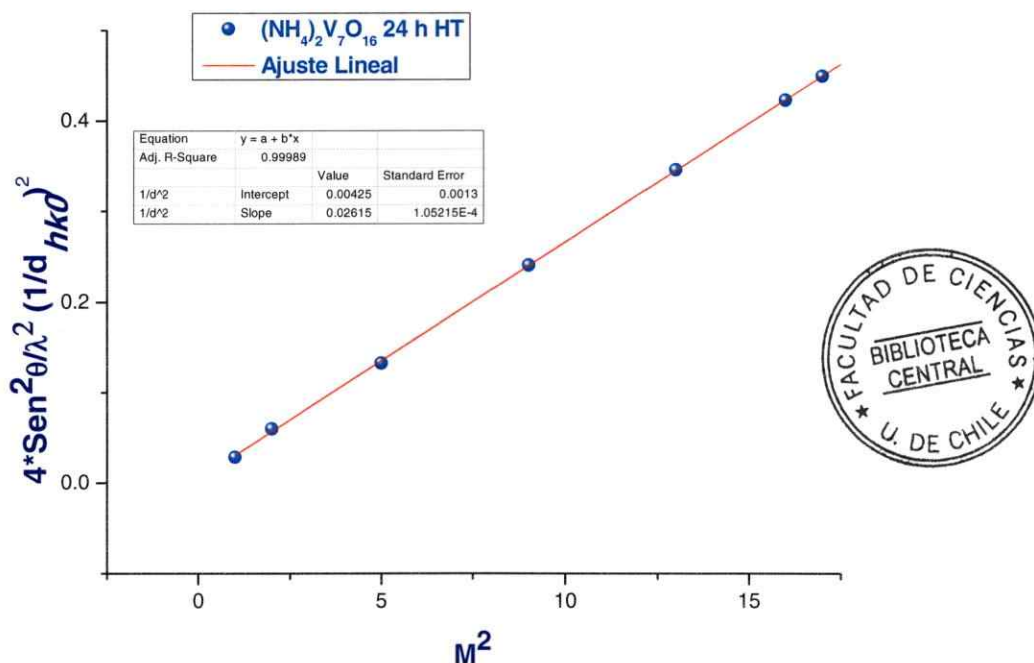
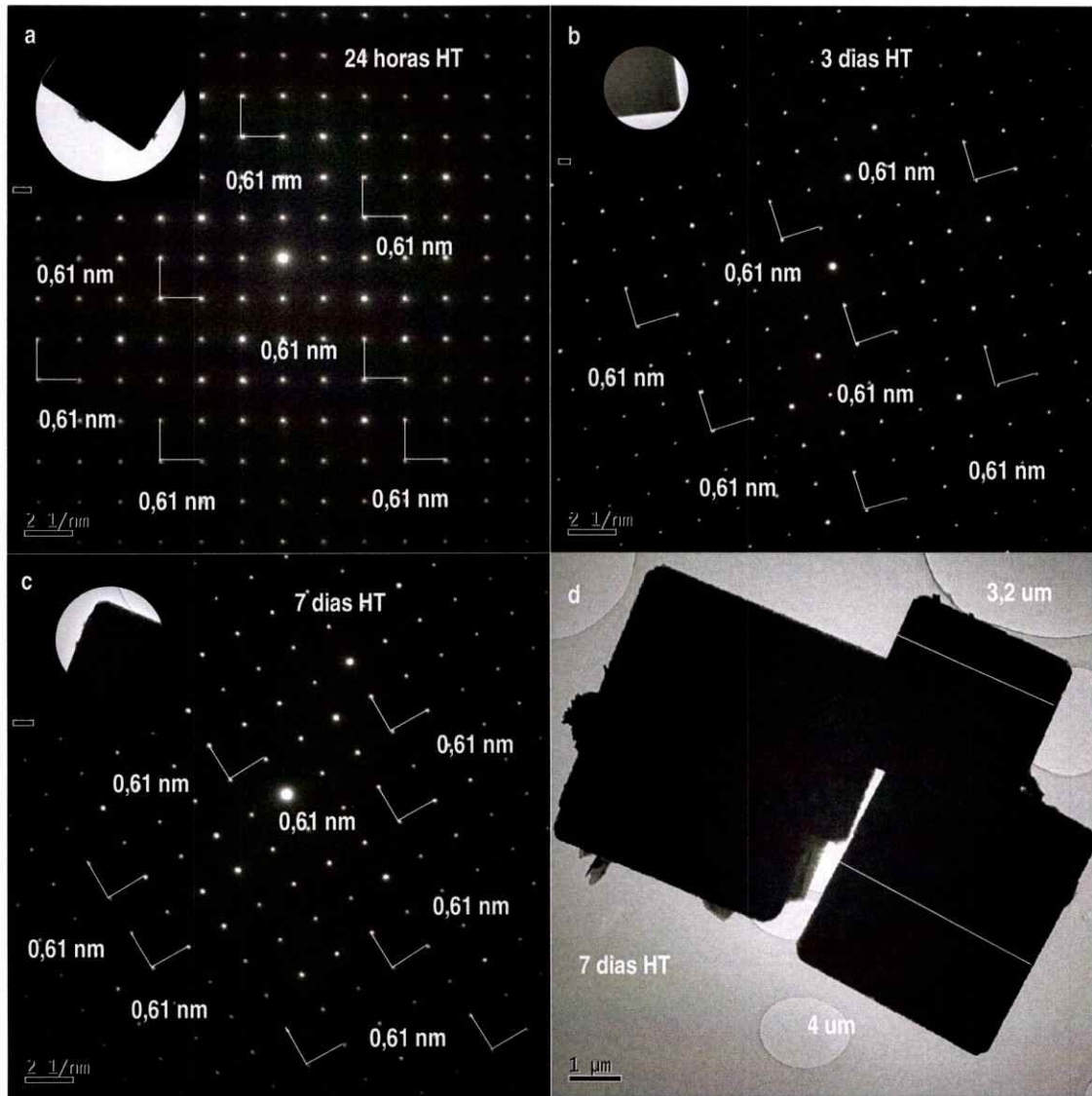


Figura 4.2.5 Solución gráfica en la determinación de la constante a de la red bidimensional de óxido de vanadio.

4.2.3.2 Difracción de electrones en área seleccionada (SAED)

El estudio estructural, incluye microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución, en conjunto con difracción de electrones (SAED). Mediante esta última logramos corroborar los resultados obtenidos de la difracción de rayos X del compuesto sintetizado, referente a la red que forma las capas bidimensionales, deducida de la indexación del patrón de difracción. Las imágenes de difracción SAED se analizaron utilizando el programa Gatan (Digital Micrograph). Estas imágenes se presentan en la figura 4.2.6 que corresponden a estructuras sintetizadas utilizando diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal, a saber, 24 h, 3 días y 7 días de reacción respectivamente.



Difracción de electrones de área seleccionada (SAED): (a) Microcuadrados sintetizados con 24 horas (b) 3 días y (c) 7 días de tratamiento hidrotermal y (d) apilamiento de cristales cuadrados de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

Figura 4.2.6 SAED de diversos cristales cuadrados micrométricos.

El tratamiento estadístico de las distancias y ángulos de los tres difractogramas SAED de la figura 4.2.6 y considerando los errores en la medida (± 0.02 nm en las distancias y $\pm 0,15^\circ$ en los ángulos), indican que la estructura del compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ corresponde a una red cuadrada 2D con $a = b = 0,61$ nm y $\alpha = \beta = 90^\circ$.

Si comparamos este resultado con el obtenido de la indexación del difractograma discutido arriba encontramos que existe sólo una pequeña diferencia (1,26 %). Esta diferencia está, al parecer, asociada al experimento mismo. Diferencias similares se han reportado en nanotubos de óxido de vanadio y cristales $(\text{enH}_2)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ las distancias d calculadas a partir de las reflexiones $00l$ de sus respectivos patrones de difracción XRD difieren levemente de las determinadas por ED (Wörle, M., y col. 2002), este fenómeno puede ser atribuido al reordenamiento de las moléculas auto-ensambladas dentro de las capas de óxido debido a la influencia del haz de electrones y al alto vacío existente en la cámara de medida que utiliza el microscopio de transmisión de electrones (TEM).

4.2.3.3 Microscopía de transmisión (TEM)

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión resultan también apropiadas para apreciar la morfología del producto. En la figura 4.2.7 se ilustran una serie de micrografías de microcristales obtenidos de las síntesis realizadas con diferentes tiempos de reacción hidrotérmal. Estas observaciones son importantes por

cuanto a la forma de los cristales, se espera sea coherente con la estructura atómica (celda elemental) del compuesto. En nuestro caso ello es particularmente relevante, pues como discutimos en esta tesis, el componente inorgánico en este producto presenta la misma fórmula global V_7O_{16} que en otros compuestos con morfología diferente, los nanotubos y los nanoerizos, descritos en el capítulo anterior. En las micrografías TEM se destacan principalmente dos aspectos: A saber, su morfología cuadrada, que es prácticamente independiente del tiempo de reacción hidrotérmal y la uniformidad del contraste en los microcristales. Esto último nuevamente corrobora la ausencia de materia orgánica intercalada entre las capas del material inorgánico. Además se observa con frecuencia que estos cristales se encuentran frecuentemente aglomerados mediante la superposición de unos sobre otros en diferentes etapas de crecimiento. Como una forma de cuantificar la morfología cuadrada de los productos. Utilizando nuevamente el programa Gatan, verificamos la relación de aspecto, ancho/largo (a/l), de una serie de estructuras identificadas durante varias sesiones TEM, específicamente 23 estructuras sintetizadas con tres diferentes intervalos de tiempo de tratamiento hidrotérmal. A cada una de ellas se le determinó dos relaciones de aspecto (a/l , a'/l'), que se consignan en la tabla II.5-1 del anexo II. Aunque este tipo de medidas presenta un cierto grado de imprecisión, debido a que no siempre el haz de electrones está centrado sobre la normal de la superficie en estudio, la estadística de la medición que se consigna en la tabla 4.2-3 indica que, dentro del error experimental, los cristales de los microcuadrados realmente poseen el valor esperado ($a/l=a'/l'=1$).

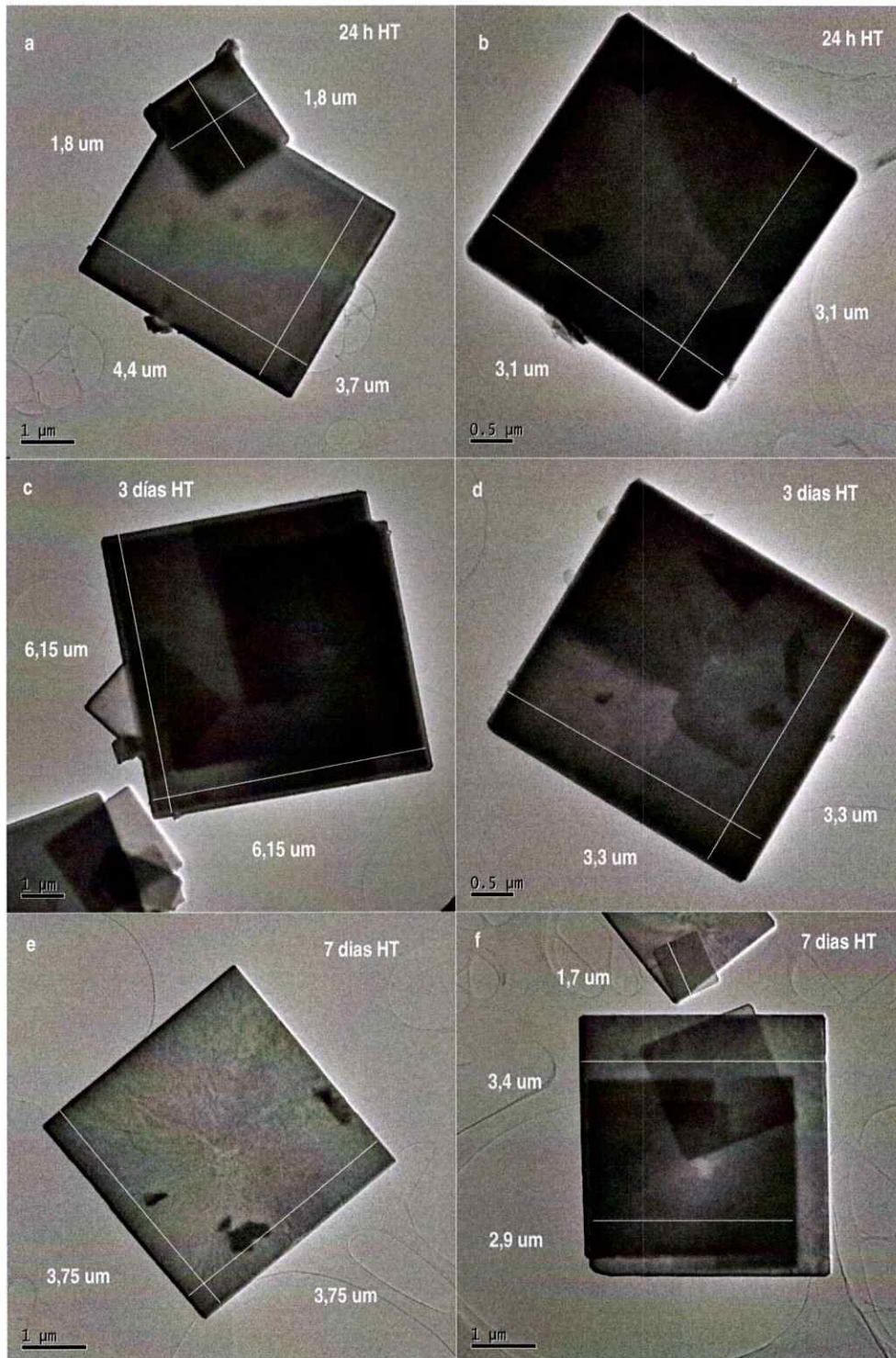


Figura 4.2.7 Micrografías TEM de cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

Es interesante remarcar que la relación de aspecto de las microestructuras cuadradas es siempre la misma, independientemente del intervalo de tiempo de tratamiento hidrotermal efectuado. En general, 12 horas es un tiempo suficiente para la formación de estos cristales. Su morfología permanece estable hasta 7 días de tratamiento hidrotermal.

Tabla 4.2-3 Relación de aspecto, $t = \text{largo}/\text{ancho}$, en 23 cristales escogidos de las microscopías TEM.

Nº Total	Promedio	Desv. Std.	Suma	Mínimo	Mediana	Máximo
46	0,997	0,0331	46	0,857	1	1

4.2.3.4 Microscopía electrónica de barrido con campo de emisión (FESEM)

Con el fin de obtener información de la morfología tridimensional, el relieve de la superficie de los cristales, así como del rendimiento de su síntesis, se efectuaron estudios mediante microscopía electrónica de barrido con campo de emisión. Imágenes como las que se ilustran en las figuras 4.2.8 y 4.2.9 exhiben claramente que las muestras de los productos, independientemente del tiempo de reacción (en el rango de 24 horas a 7 días), son morfológicamente homogéneas, así como también que están mayoritariamente constituidos por cristales micrométricos cuadrados de diferente tamaño.



Figura 4.2.8 Micrografía FESEM de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados con 24 horas de tratamiento hidrotermal.

En la micrografía de la figura 4.2.8 se puede apreciar el rendimiento del método de síntesis y, en el recuadro, la forma de las microestructuras obtenidas.

La micrografía de la figura 4.2.8 exhibe una vista panorámica de una muestra del producto preparado con un día de tratamiento hidrotermal. En ella se aprecia claramente la formación de cristales con morfología cuadrada, cuyos tamaños varían en un rango amplio, desde aproximadamente 100 nm hasta 20 μm . Aunque en algunos casos se observaron trazas de otras fases, posiblemente precursor $\text{V}_2\text{O}_5/\text{HDA}$ sin reaccionar y

otras fases intermedias, no se observaron cristales con morfología tubular, que es el tipo de morfología más estable cuando se utilizan otros precursores. La micrografía reproducida en la figura 4.2.9 corresponde a una muestra obtenida tras un tiempo de tratamiento hidrotérmal de 7 días. El anexo II figura II.6.1 exhibe una micrografía de estos cristales obtenidos con 3 días de tratamiento hidrotérmal.

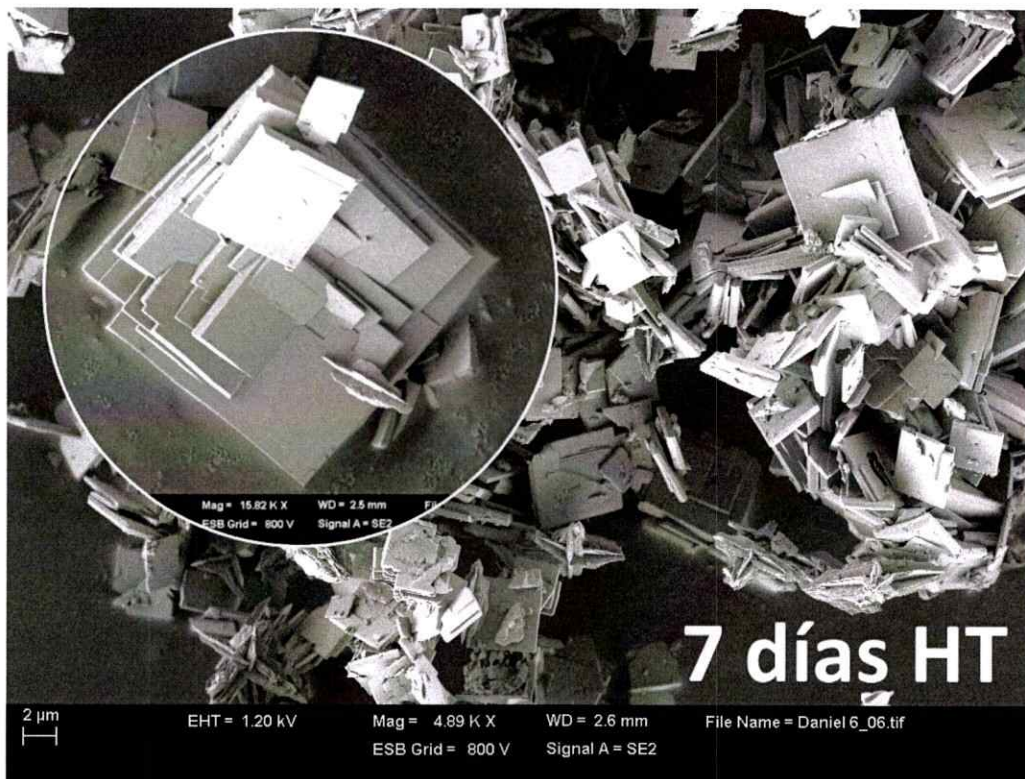


Figura 4.2.9 Micrografía FESEM de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados con 7 días de tratamiento hidrotérmal.

En la micrografía de la figura 4.2.9, se puede apreciar el rendimiento del método de síntesis. En el recuadro, la forma de las microestructuras obtenidas.

La información contenida en estas micrografías permite también estimar la distribución de tamaño de estos cristales con morfología cuadrada; ello considerando, lo demostrado en los estudios morfológicos utilizando TEM descritos arriba, que todos los lados de las estructuras son iguales. El resultado de esta estimación se indica en la figura 4.2.10 que muestra la distribución de tamaño obtenida a partir de los tamaños calculados para cada uno de los cristales.

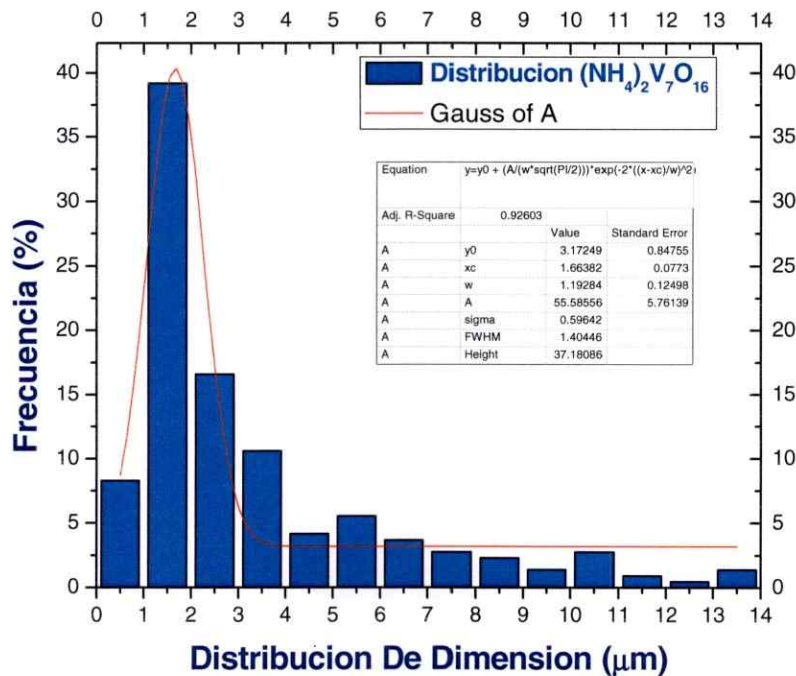


Figura 4.2.10 Distribución de tamaño de microcristales $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

La distribución de tamaño fue elaborada utilizando las micrografías de los productos sintetizados en un intervalo de tiempo de tratamiento hidrotérmal de $1 < \text{días} < 7$.

La distribución de tamaño de los microcristales no es homogénea. Sin embargo, la mayor frecuencia de distribución se encuentra en el rango de 0,5 a 4 μm (frecuencia máxima (38 % corresponde al rango 1-2 μm). Incluso se manifiestan estructuras cuadradas cuyas aristas superan los 10 μm de tamaño.

4.2.3.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El estudio de la superficie de estos cristales mediante microscopía de fuerza atómica en modo de pulsación selectiva (modo de contacto) se realizó en cristales depositados en un sustrato de silicio. Los resultados representativos de estos experimentos se exhiben en las figuras 4.2.11 y 4.2.12 respectivamente.

Las micrografías de fuerza atómica confirman la topografía cuadrada cuando los cristales están adheridos a un sustrato hidrofílico. Mediante esta técnica nuevamente podemos ver que la superficie está formada por capas cuadradas del material que crecen unas sobre otras. Además, si observamos la secuencia de imágenes en la figura 4.2.11 notamos que los cuadrados no están unidos muy fuertemente, ya que durante el barrido el microcristal cuadrado que se encuentra debajo empieza a emerger debido al desplazamiento de material durante la medida. Además se observa un cambio en la micrografía intermedia, señalado con una flecha, que podría interpretarse como el desplazamiento de un cristal que está bajo la superficie del cuadrado en el primer plano.

Se aprecia que sobre la superficie de algunas de las estructuras de mayor tamaño se forman otras con tamaños intermedios, $5 < \mu\text{m} < 9$, que quedan superpuestas a las primeras; esto sugiere un crecimiento tipo pirámide Maya.

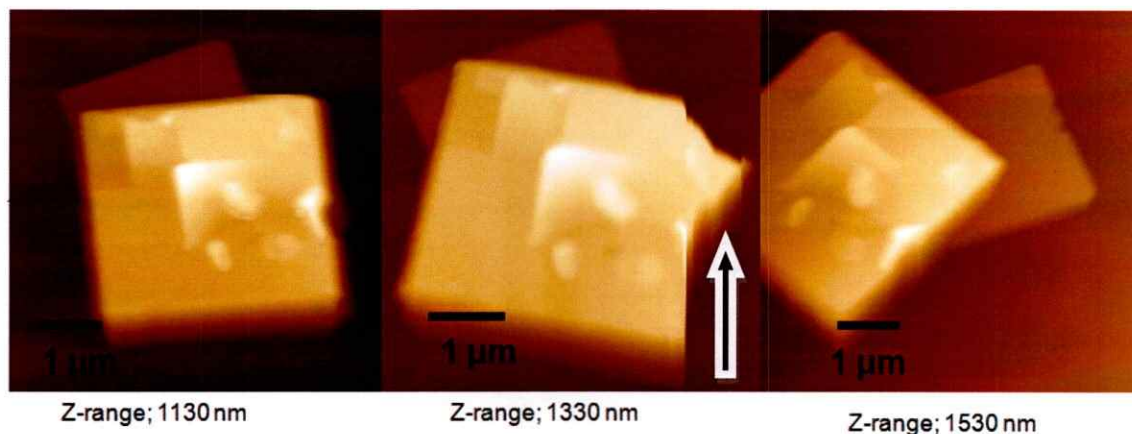


Figura 4.2.11 Microscopia AFM de cristales $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

La micrografía de la figura 4.2.11 exhibe la secuencia del desplazamiento de un cristal cuadrado que se encuentra debajo de la superficie de otro cristal de mayor tamaño.

Como se puede apreciar en la micrografía reproducida en la figura 4.2.12, los cuadrados son en general, de tamaño micrométrico y sus grosores se encuentran como ya se indicó en el rango 100 - 400 nm. En esa misma micrografía se puede también observar la topografía de la superficie de un cuadrado que está compuesto de capas laminares. Además, se observa claramente que esas nuevas capas forman terrazas de diversas alturas y que todas poseen la misma forma geométrica.

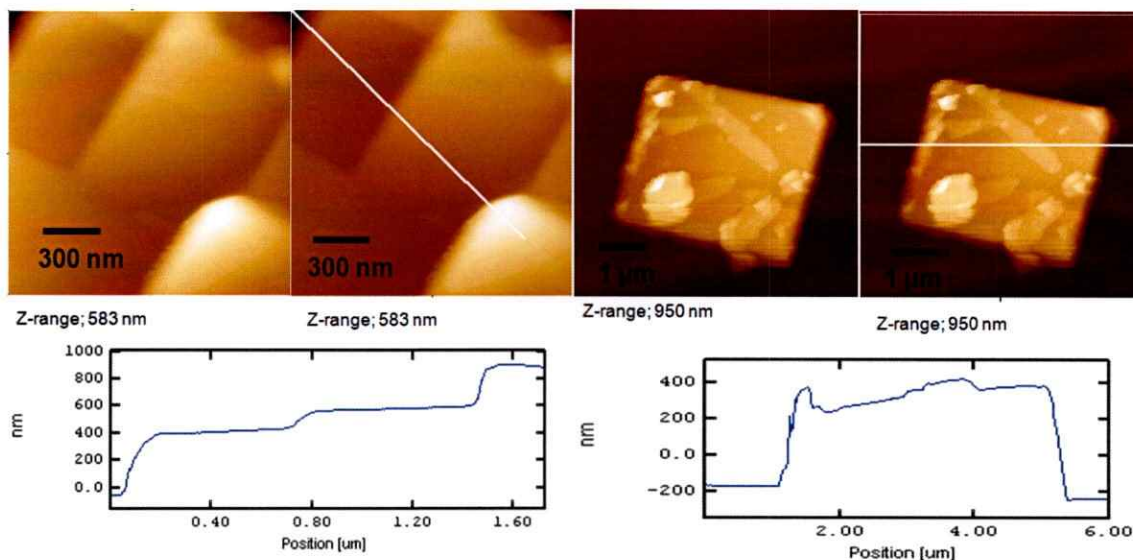


Figura 4.2.12 Micrografía AFM de la superficie de un cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

4.2.4 Espectroscopía vibracional infrarroja (FT-IR)

De acuerdo a las propiedades de los microcristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ arriba descritas, se trata de un compuesto de intercalación que desde un punto de vista estructural es similar a los nanotubos y nanoerizos, pero que han sido sustituidos por los iones amonio. Sin embargo, existen diferencias muy significativas entre ellos. Una de ellas es por cierto la morfología cuadrada del $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$; otra, es la presencia de especies cargadas positivamente en el espacio interlaminar, que implica que la capa de óxido de vanadio es una especie polianiónica como lo indica la fórmula. El estudio IR de los microcuadrados se centró, por una parte, en la identificación del ión amonio (NH_4^+), que de acuerdo a los

estudios descritos arriba, estaría intercalado entre las capas de óxido de vanadio y en la observación del enlace vanadilo (V=O) presente en los poliedros de coordinación del vanadio en este tipo de compuestos. En la figura 4.2.13 se exhiben los espectros vibracionales IR de cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados utilizando 1 y 7 días de tratamiento hidrotermal.

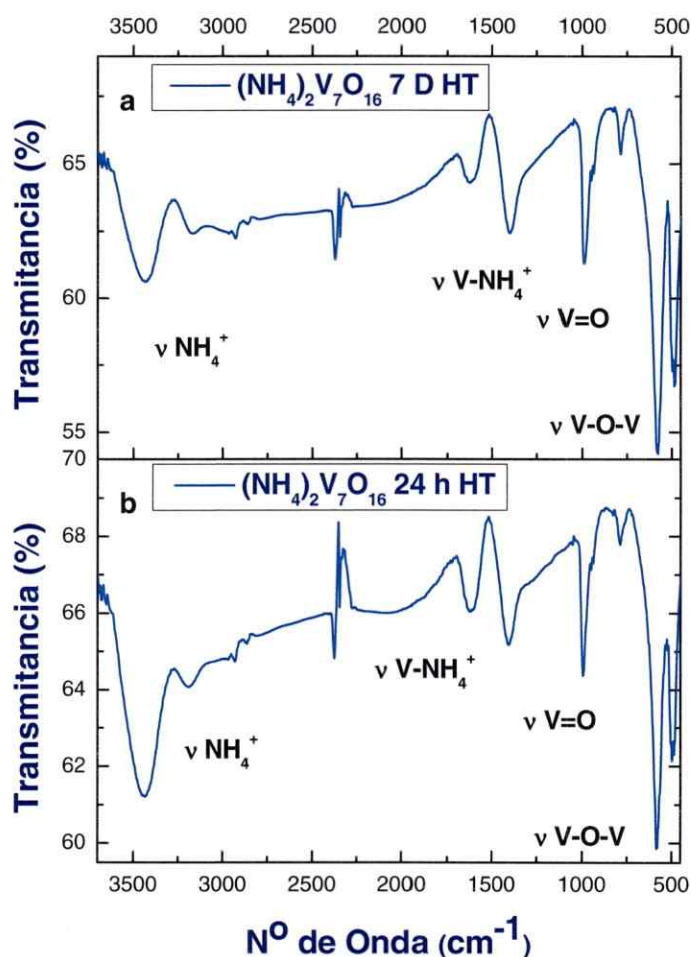


Figura 4.2.13 Espectros FT-IR de cristales $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados con tiempos de tratamiento hidrotermal de (a) 7 días y (b) 24 horas.

Los espectros muestran dos zonas características. En el rango $3800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ se observan absorciones N-H asignables al catión amonio (NH_4^+). A energías menores, en el rango $1100 - 450 \text{ cm}^{-1}$ se observan las vibraciones típicas del óxido de vanadio; entre ellas la del enlace vanadilo, $\text{V}=\text{O}$, de especial interés para este estudio. No se observa absorción alguna que pueda ser asignada al surfactante. Ello corrobora nuevamente que durante el tratamiento hidrotermal, se produce la expulsión del surfactante que en la especie intermediaria precursora de los microcuadrados estaba intercalado entre las capas del óxido de vanadio.

El análisis IR de los microcuadrados corresponde al producto sintetizado utilizando 1 día de reacción hidrotermal. En la figura 4.2.14 se reproduce separadamente la parte del espectro correspondiente al óxido de vanadio de aquella en la que se observan las vibraciones del ión amonio. Para este último se separan además la parte de más alta energía correspondiente a los modos de estiramiento (ν_1 y ν_3) y la de menor energía que contiene vibraciones asignables a los modos de deformación (ν_2 y ν_4).

A bajas frecuencias del espectro FT-IR, correspondiente a las vibraciones de la matriz de óxido de vanadio, las absorciones que aparecen a 490 , 573 y 786 cm^{-1} corresponden a vibraciones V-O-V, mientras que aquella a 991 cm^{-1} es característica del modo de estiramiento asimétrico del enlace $\text{V}=\text{O}$. Las absorciones a 490 y 573 cm^{-1} han sido asignadas a los modos de deformación del enlace V-O-V y del estiramiento simétrico $\nu_s(\text{V-O-V})$ respectivamente en V_2O_5 . Estas últimas, han sido también observadas a frecuencias similares en los espectros FT-IR de los nanotubos y nanoerizos

de óxido de vanadio reportados en las referencias (Chen, X., y col. 2002) y (O'Dwyer, C., y col. 2009). La absorción a 786 cm^{-1} es cercana a aquellas asignadas a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{V-O-V})$ reportada por (Cui, H-H., y col. 2008). La absorción detectada como un hombro a 936 cm^{-1} en el espectro ilustrado en la figura 4.2.14 puede corresponder a una vibración, observada por (Raj, D. A., y col. 2010) a 836 cm^{-1} como proveniente del acoplamiento de los modos de estiramiento $\nu(\text{V=O})$ y $\nu(\text{V-O-V})$, o bien a impurezas de la muestra.

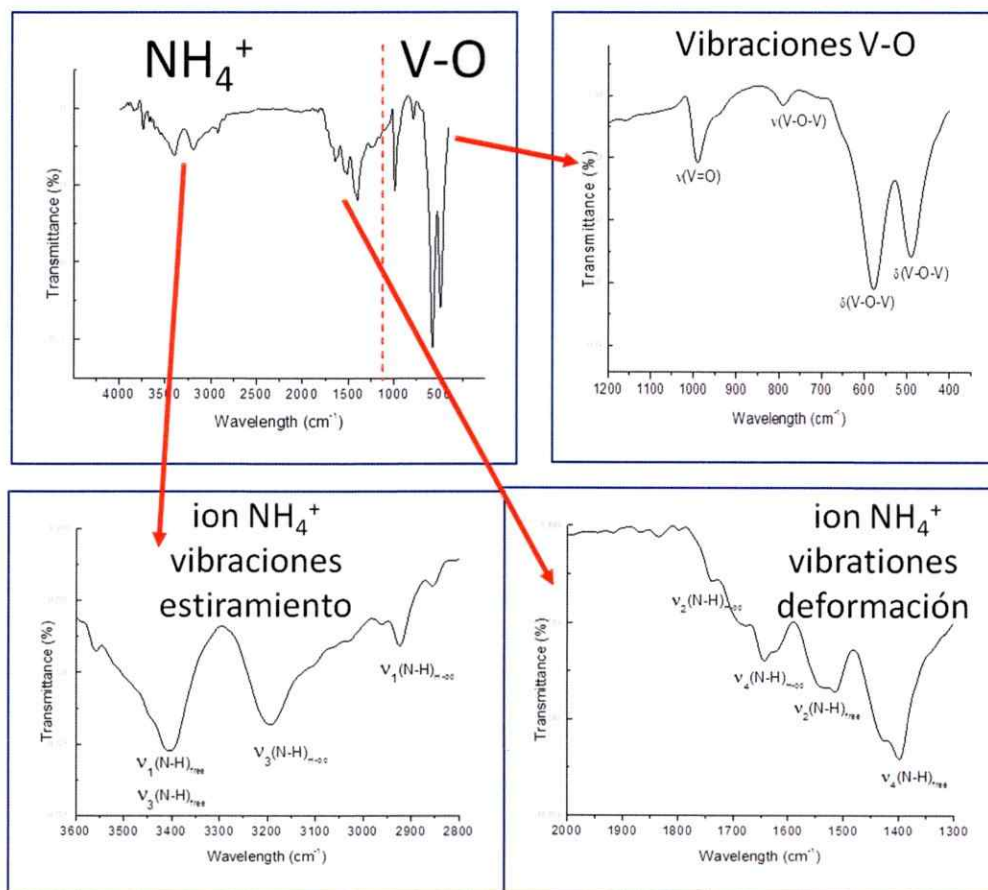


Figura 4.2.14 Regiones del espectro infrarrojo del $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ (24 horas de HT).

El ión amonio tetraédrico posee 4 modos normales de vibración, dos vibraciones de estiramiento N-H, simétrico (ν_1) y asimétrico (ν_3), a 3190 y 3440 cm^{-1} respectivamente; un modo de deformación (ν_2) a 1618 cm^{-1} ; y uno de deformación a 1400 cm^{-1} (ν_4) (Nakamoto, K. 1970). De estos modos sólo dos son activos en el infrarrojo (ν_3 y ν_4). Sin embargo, cuando existen interacciones con los contraiones vecinos, solvente, una matriz sólida puede reducir la simetría del ión, generando espectros más complejos. Esto último parece ser el caso de los iones amonio presentes en el compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$. En la región de mayor frecuencia del espectro hay un conjunto de absorciones que pueden ser asignadas a los modos de vibración de estiramiento del ion amonio tanto libre como interaccionando con la matriz por puentes de hidrógeno.

La banda ancha centrada en 3440 cm^{-1} puede así corresponder a los modos de estiramiento asimétrico (ν_3) y simétrico (ν_1) de los enlaces N-H libres. Los modos de vibración de torsión (ν_2) de ese mismo tipo de enlaces N-H aparecen en el rango 1515-1556 cm^{-1} , mientras que aquellos de deformación (ν_4) lo hacen en bandas centradas a 1396 y 1433 cm^{-1} .

Por otra parte, las bandas centradas a 3169 y 3198 cm^{-1} corresponderían a las vibraciones de estiramiento asimétrica, mientras aquella a 2919 cm^{-1} puede ser asignada al estiramiento simétrico de los enlaces N-H enlazados a la matriz. Los modos de vibración ν_2 (torsión) y ν_4 (deformación) en este tipo de enlaces (N-H--O=V) serían aquellos ubicados a 1691-1714 cm^{-1} y a 1617 y 1647 cm^{-1} respectivamente. La asignación de bandas en el espectro de la figura 4.2.14 se consigna en la tabla 4.2-4, en

la cual se comparan con datos experimentales existentes para complejos de ion amonio con amoniaco y con agua en fase gaseosa al estiramiento simétrico de los enlaces N-H enlazados a la matriz. Los modos de vibración ν_2 (torsión) y ν_4 (deformación) en este tipo de enlaces (N-H--O=V) serían aquellos ubicados a $1691-1714\text{ cm}^{-1}$ y a 1617 y 1647 cm^{-1} respectivamente. La asignación de bandas en el espectro de la figura 4.2.14 se consigna en la tabla 4.2-4, en la cual se comparan con datos experimentales existentes para complejos del ion amonio en amoniaco (Schwarz, H. A. 1980) y con agua en fase gaseosa (Pankewitz, T., y col. 2007).

Tabla 4.2-4 Asignación del espectro FT-IR del cristal $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ 24 horas HT.

Espectro FT-IR ión NH_4^+ (cm^{-1})			
Asignación	Sólido	Fase Gaseosa	
	$(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$	$[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})n]^+$
ν_1 libre	3337	2890	3363
ν_3 libre	3395 - 3446	3395	3375 - 3365
ν_2 libre	1515 - 1556		
ν_4 libre	1396 - 1433		
ν_1 enlazado	2919	2615 - 2660	2831
ν_3 enlazado	3169 - 3198	2865	2961
ν_2 enlazado	1691 - 1714		
ν_4 enlazado	1617 - 1647	1550 (de 2 ν_4)	

4.3 Formación de cristales de VO₂ micrométricos con morfología de cruz

Más allá de un tiempo de tratamiento hidrotermal de 7 días, comienza paulatinamente la descomposición de los cristales con morfología cuadrada. Se produce una metamorfosis de la forma de los cristales, transitando de cuadrados a cruces y, también, material laminar residual.

4.3.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural de esta nueva estructura de cuatro pliegues se realiza mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvo (XRD), microscopía electrónica de barrido con campo de emisión FESEM y de transmisión TEM.

4.3.1.1 Difracción de rayos X de polvo (XRD)

En la figura 4.3.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X de este producto, que como se observa difiere completamente de los patrones de difracción de los cristales micrométricos cuadrados exhibidos en el acápite anterior.

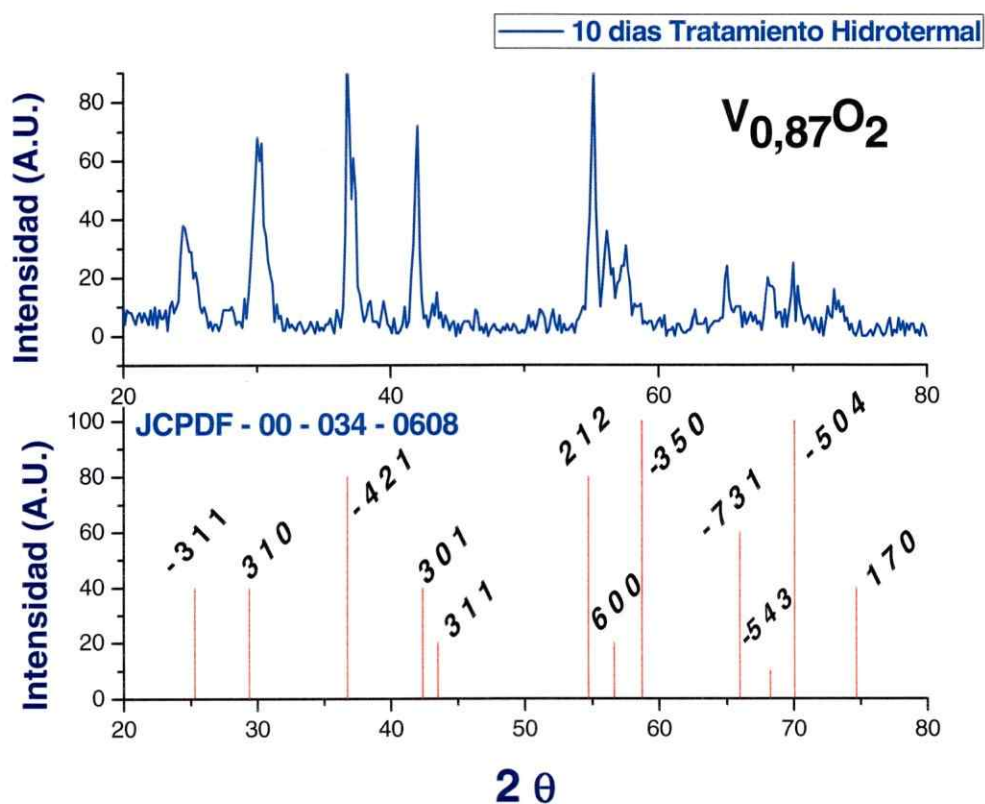


Figura 4.3.1 Patrón de difracción de rayos X de polvo, asignado a una fase VO_2 .

El patrón de difracción ilustrado en la figura 4.3.1 es similar, a un óxido de vanadio con morfología de estrella reportado recientemente en literatura (Shao, J., y col. 2012). Estas estructuras, denominadas *starfruits*, sintetizadas utilizando como precursor vanadato de amonio y copolímeros en bloque de polióxido de etileno y polióxido de polipropileno (P123) como directores de estructura mediante un tratamiento hidrotermal de 48 horas a 180 °C en presencia de ácido fórmico (HCOOH). Estas estructuras son, a su vez, morfológicamente similares a los *nanocogs o nanorodamientos* (O'Dwyer, C., y col. 2007 d). De acuerdo a la publicación de Shao, J., los parámetros cristalográficos

corresponden al óxido de vanadio V_xO_2 : Sistema cristalino monoclinico, con constantes de red $a = 11,72 \text{ \AA}$, $b = 8,960 \text{ \AA}$ y $c = 5,370 \text{ \AA}$, de ángulos $\alpha = \delta = 90^\circ$ y $\beta = 123,67^\circ$, (ficha CAD 00-034-0608). A base de esa información podemos concluir que el producto de descomposición de los microcuadrados tiene la misma naturaleza química, aunque con diferente morfología, que el V_xO_2 informado en la referencia.

4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido con campo de emisión (FESEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido con campo de emisión, ilustradas en la figura 4.3.2 permiten comprobar que la morfología cuadrada deja de ser la especie dominante así como también ratifica los resultados obtenidos por difracción de rayos X de polvo (figura 4.3.1). La morfología corresponde a 4 pliegues que forman especies de cruces micrométricas de óxido de vanadio con simetría aproximadamente C_{4v} . Es interesante remarcar que este producto tiene, como recién se comentó, la misma naturaleza de las estructuras descritas previamente, su morfología es diferente. La geometría descrita para ambas, *nanocogs* y *starfruits*, corresponden a estructuras hexagonales, diferente de la estructura tetragonal de las partículas descritas por nosotros en este trabajo. Ello demuestra la importancia que tiene la geometría de los compuestos precursores en la morfología de los productos a base de óxido de vanadio obtenidos por tratamiento hidrotermal.

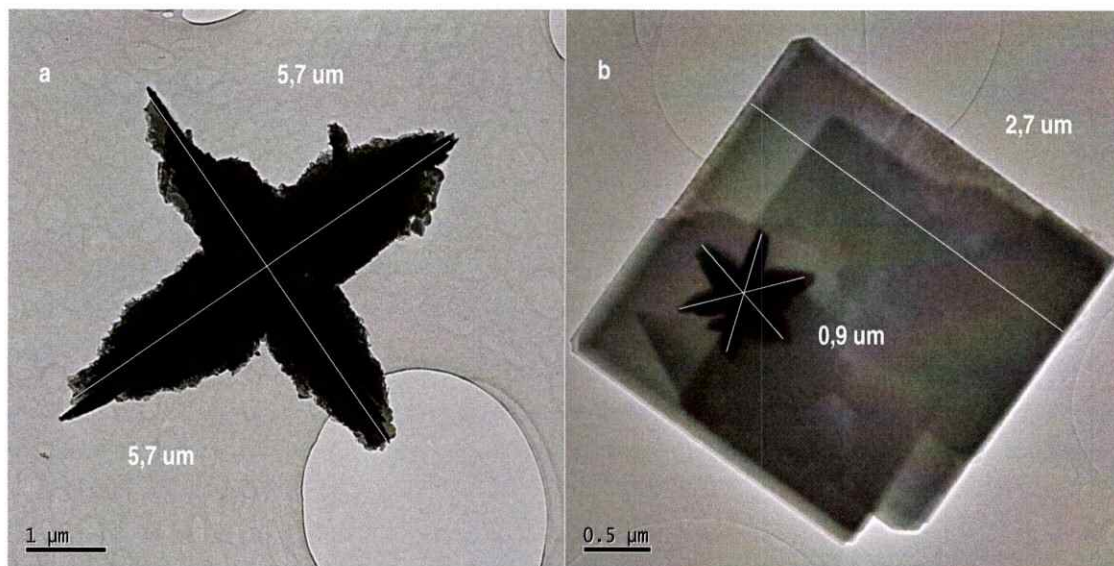


Figura 4.3.2 Micrografía SEM de la estructura con morfología de cruz de V_xO_2 .

La micrografía FESEM de la figura 4.3.2., exhibe el cambio de morfología después de 10 días de tratamiento hidrotermal, en el recuadro el detalle de la morfología de cruz obtenida constituida por cuatro pliegues.

4.3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La figura 4.3.3 a muestra una imagen TEM del compuesto degradado que está en línea con las observaciones SEM mostradas en el párrafo anterior. Resulta interesante comentar que en una micrografía TEM del producto obtenido tras 7 días de tratamiento hidrotermal sugiere que la descomposición comenzaría más temprano. Ello se puede observar en la figura 4.3.3 b que exhibe un microcuadrado que tiene en su superficie producto ya degradado. Curiosamente, en este caso el material degradado tiene una estructura de seis pliegues rotacionales geométricos que por su similitud con las observadas en las *Starfruits* y *Cogs* (*estrellas frutales* y *rodamientos*), podría corresponder a una morfología de degradación intermedia. Esta especie intermedia seguiría degradándose a medida que prosigue la reacción, terminando el proceso con la formación de la estructura de cuatro pliegues con forma de cruz, que es la morfología dominante tras 10 días de reacción (figura 4.3.3 a).



(a) Estructura de cuatro pliegues rotacionales formada por degradación de los cristales cuadrados $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ mediante 10 días de tratamiento hidrotermal. (b) Morfología de estrella frutal en la superficie de un cristal cuadrado formado en un intervalo de tiempo de 7 días de tratamiento hidrotermal.

Figura 4.3.3 Micrografías TEM de cristales de óxido de vanadio.

Capítulo 5 Discusión general de los resultados

En los capítulos 3 y 4 se discutieron parcialmente los resultados más significativos del trabajo realizado. Por ello en este capítulo nos referiremos en forma transversal a los aspectos que estimamos son los más relevantes de este trabajo.

5.1 Compuestos de intercalación laminares híbridos de V₂O₅/Aminas primarias de cadena hidrocarbonada larga

Aunque el mecanismo de formación del gel de V₂O₅ a partir de diversos precursores de V(5+) depende de la naturaleza de éste último (*Kloster, G. M., y col. 1996*) y (*Liu, Y. J., y col. 1996*), el precursor NH₄VO₃ sólido que está formado por cadenas tetraédricas infinitas insolubles en agua. Su disolución, posible sólo en medio alcalino, conlleva la hidrólisis del compuesto para formar iones vanadato. Estos, en presencia de ácido acético (CH₃COOH), agua (H₂O) y etanol (C₂H₅OH), experimentan una metamorfosis en la coordinación del ión de V⁵⁺, la que pasa desde un poliedro de coordinación tetraédrico a formar pirámides de base cuadrada (VO₅) las que condensan formando

cadena zig-zag que se unen por sus aristas para formar una capa. Contrariamente al V_2O_5 ortorrómbico donde los enlaces $V=O$ se alternan en ambas direcciones para evitar repulsiones electrostáticas en el gel vanadio (*Pantelis, N., y col. 2003*), así como en sus compuestos de intercalación se ha demostrado (*Kanatzidis, M. G., y col. 1990*) que esos enlaces están dirigidos hacia el exterior de una bicapa de pirámides cuadradas separadas por una distancia de $2,8 \text{ \AA}$ (*Kanatzidis, M. G., y col. 1996*). Ese tipo de estructura estaría estabilizada por las interacciones del enlace $V=O$ con el agua u otras especies intercaladas. Este proceso ocurre a pH levemente ácido el cual como se explicó en el capítulo 1 permite que se genere en la solución la especie precursora hidrolizada que por reacciones de olación se condensa para formar las láminas.

La formación de los nanocompositos V_2O_5 /amina son de gran importancia en la química descrita en este trabajo. Como se vio en los capítulos 3 y 4, el tratamiento hidrotermal de esos nanocompositos lleva a la formación de óxidos de vanadio nanoestructurados de valencia mixta, nanotubos, erizos, cuadrados. Lo anterior implica una reducción de parte del vanadio ($5+$) en el nanocomposito precursor. Ello se cumple cabalmente en el caso de las aminas de cadena larga por cuanto: (i) Las aminas utilizadas, igual que la mayoría de los dadores de pares de electrones, son reductores suaves, pero eficientes a alta temperatura, particularmente en condiciones hidrotermales. (ii) Existe reconocimiento molecular entre esos surfactantes y los sitios en la matriz generados por interacciones de ésta con el huésped –ácido-base de Lewis, puentes de hidrógeno, entre otras— que producen nanocompositos conmensurados. (iii) Esas interacciones, que junto a la

estabilización del sistema por interacciones de van der Waals en la cadenas alquílicas del huésped son lo suficientemente fuertes como para generar un sistema robusto que resiste las condiciones del tratamiento hidrotermal. El análisis térmico descrito discutido en el capítulo 4 ejemplifica la estabilidad del sistema.

5.2 Materiales nanoestructurados a base de óxido de vanadio con valencia mixta

La química de los óxidos de vanadio en solución acuosa presentan un comportamiento complejo que puede originar un sinnúmero de especies que dependen esencialmente del pH del medio. Reacciones de condensación, propia de los óxidos poliméricos, junto a una diversidad de estados de oxidación y la variedad de poliedros de coordinación que puede presentar este elemento, son la base de la gran versatilidad de su química, pero también una dificultad para la sistematización de la misma. Un ejemplo al respecto es la estabilización de distintos estados de oxidación del vanadio en la reducción en medio ácido con zinc metálico mencionada al comienzo del capítulo.

5.3 Nanoestructuras tubulares

En el capítulo 3 describimos una serie de resultados relacionados con la formación de nanoestructuras tubulares, nanotubos y nanoerizos.

La formación de nanoerizos es un ejemplo de la importancia del precursor y método de síntesis. La hidrólisis del triisopropóxido de vanadio en presencia de una alquilamina de cadena larga en las condiciones utilizadas para esta síntesis es una reacción rápida que genera soles viscosos. Durante el tratamiento hidrotermal, en condiciones semejantes a las utilizadas para los nanotubos, se forman agregados micrométricos esféricos y densos de especies tubulares orientados en forma altamente simétricos hacia el exterior de la esfera. La apariencia exterior, especialmente el largo de los nanotubos, se puede en alguna medida modular variando las condiciones de síntesis. Las propiedades estructurales analizadas por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja son prácticamente idénticas a las de los nanotubos. No obstante, un análisis morfológico, realizado sobre un defecto de la esfera detectado en una de las muestras, así como algunos fragmentos de las mismas, indican que el interior de la esfera está conformado por laminillas que en su parte más cercana a la superficie de la esfera se enrollan para formar los tubos que cubren la esfera. El hecho que la presencia de láminas no se detecte en los difractogramas indicaría que las láminas, además de ser delgadas y con diferentes grados de exfoliación, están desordenadas. Sin embargo, logramos corroborar lo anterior mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El análisis XPS se utilizó en este trabajo para investigar el grado de reducción de vanadio (5+) a vanadio (4+) y, así, corroborar la detección del mismo químicamente por permanganometría. Es ampliamente conocido que los nanocompositos laminares de V_2O_5 contienen mayoritariamente vanadio (5+), pero contaminados con pequeñas cantidades de vanadio (4+). Esto se corroboró, al determinar que los nanocompositos tenían V(4+) pero sólo en pequeña cantidad, siempre menor que un 5%. Al observar que los análisis XPS indicaban un contenido de material reducido relativamente alto (orden del 36%). Exhorta que la estructura de estos nanocompositos se degrada durante la medida. Este efecto sería exclusivamente de la estructura laminar plana, los resultados en la determinación de V(4+) en nanotubos intercalados con amina (DDA) fueron, dentro del error de la medida, similares a los obtenidos por el método químico. Contrariamente a los nanotubos, el espectro fotoelectrónico de los nanoerizos muestra signos claros de una degradación de la muestra, indicando incluso la presencia de V(3+). Aunque en forma indirecta, ese comportamiento estaría ratificando la presencia de material laminar, similar al del nanocomposito precursor, en los nanoerizos.

5.3.1 Estructura molecular de los nanocompositos tubulares

Los nanotubos de vanadio VO_x han mostrado tener una gran estabilidad estructural, incluso se pueden convertir en otros derivados mediante el intercambio de otras especies

químicas. Entre ellas, otras aminas (Krumeich, F., y col. 1999) o cationes metálicos (Dobley, A., y col. 2001), que reemplazan al surfactante original prácticamente sin alterar la estructura tubular. El componente inorgánico de los nanotubos constituye una estructura de valencia mixta muy robusta que resiste las condiciones de medidas XPS sin descomponerse (capítulo 3), opuestamente a lo observado en los nanocompositos laminares. El estudio estructural de los nanotubos es difícil debido a la naturaleza cilíndrica y baja cristalinidad. No obstante, se ha podido determinar que la estructura inorgánica de los nanotubos tanto aislados (Petkov, V., y col. 2004) como formando parte de los erizos, son similares a la estructura del BaV_7O_{16} ilustrada en la figura 5.3.1.

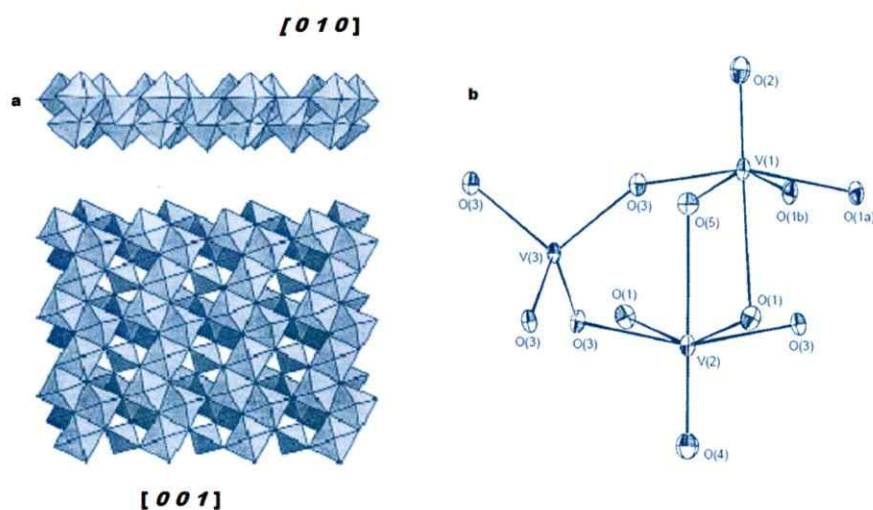


Figura 5.3.1 Estructura de $BaV_7O_{16} \cdot nH_2O$.

La figura adaptada a la referencia (Wang, X., y col. 1998), exhibe dos aspectos estructurales (a) Proyecciones de las capas $[V_7O_{16}]^{2-}$ en las direcciones $[010]$ y $[001]$ (b) Entornos de coordinación del átomo de vanadio.

De acuerdo a lo anterior, las paredes de los tubos estarían formadas por láminas tubulares concéntricas entre las que se intercala la amina. Cada una de esas láminas estaría, a su vez, constituida por dos capas de octaedros distorsionados de óxido de vanadio, que comparten aristas, que se encuentran unidas por tetraedros de óxido de vanadio localizados entre las mismas. Esta misma estructura se presentaría en el producto de intercalación de etiléndiamina $(enH_2)V_7O_{16}$, que se obtiene como láminas relativamente planas (Rhoads, L. S., y col. 2010). Los espectros IR de esos tres productos son muy similares, así como también sus respectivos difractogramas, salvo en lo referente a las reflexiones $00l$ que por cierto dependen de diversos factores relacionados con la síntesis.

Considerando la distorsión de los octaedros en la estructura recién descrita, con enlaces V-O *trans* al grupo vanadilo comparativamente largos (aproximadamente 3 Å), ésta podría considerarse como una estructura de doble capa de bipirámides cuadradas de óxido de vanadio con los enlaces V=O orientados hacia el exterior de la misma. Esto es, una estructura parecida a la del V_2O_5 xerogel, pero que está apilada con los tetraedros que unen ambas capas. La fortaleza y rigidez de esa construcción es sin duda una buena explicación de la mayor estabilidad de las especies tubulares respecto de aquellas observadas para los nanocompositos laminares que discutiéramos en el acápite anterior.

5.4 Microestructuras cuadradas

La obtención de estructuras de óxido de vanadio en forma de cuadrados es el hallazgo más relevante de este trabajo de tesis. El crecimiento de estas estructuras denota un ordenamiento atómico muy simétrico, no observado hasta el momento en productos de óxido de vanadio.

5.4.1 Procedimiento de preparación y morfología

La formación de esta morfología responde esencialmente a las condiciones de síntesis de la misma. De hecho, a partir del mismo precursor NH_4VO_3 utilizado en su preparación se pueden obtener también estructuras tubulares como nanotubos de VO_x/ODA utilizando el mismo precursor y ODA mediante tratamiento hidrotermal bajo condiciones similares a las utilizadas en este trabajo (*Chen, X., y col. 2002*). La singularidad de nuestro experimento radica esencialmente en la regulación del pH de la solución inicial utilizando ácido acético.

A pesar de la presencia de iones amonio en la solución, se produce sólo la intercalación de la amina. Sin embargo, al someter la suspensión a tratamiento hidrotermal se produce la segregación de la amina y la incorporación al producto de los iones amonio. Este es un proceso rápido, pues bastan 12 horas de reacción para producir este nuevo producto.

El análisis morfológico de muestras preparadas con diferentes tiempos de reacción (desde 0,5 hasta 7 días) indica que en todas las reacciones se generan microestructuras planas cuadradas. Si bien la relación de aspecto (ancho/largo), dentro del error de la medida, es siempre igual, la dispersión de tamaño de las partículas es relativamente alta (0,5 – 12 μm). El grosor de las mismas varía entre 300 nm y 700 nm. El hábito de crecimiento es bidimensional y simétrico en plano normal a la superficie de las mismas, formándose en algunos casos estructuras escalonadas tipo pirámide Maya.

5.4.2 Composición y estructura

El análisis elemental del producto corresponde al de un compuesto de fórmula global $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$. De acuerdo a ello, se trataría de una especie similar a aquellas encontrada en los productos tubulares, nanotubos y nanoerizos, pero con una morfología plana.

Los espectros IR y los análisis de difracción de rayos X están, en una primera aproximación, en línea con los observados en las especies tubulares, observándose las absorciones IR típicas de los óxidos y una estructura laminar respectivamente. Sin embargo no se observa la presencia de aminas y, en cambio, se distinguen claramente absorciones del ión amonio.

El patrón de difracción denota una alta cristalinidad, típica de especies laminares, que permite observar reflexiones $00l$ hasta un orden de 5, así como también indexar varias de

las reflexiones $hk0$ correspondientes a planos en las láminas. Las intensidades de las reflexiones $00l$ con l par son menores que las esperadas, un hecho que se ha atribuido a la presencia de una doble capa (Anaissi, F. J., y col. 2001). En general, todos los resultados concuerdan con los de una estructura de unidades V_7O_{16} que forman láminas conformadas por doble capa similar a la supuesta para especies tubulares. El espaciamiento basal observado, $8,98 \text{ \AA}$, similar al observado en otros intercalados de ión amonio en V_2O_5 (Trikalitis, P. N., y col. 2003) y en nanotubos VO_x –alquilamina – NH_4^+ (Pillai, K. S., y col. 2001) es acorde con la intercalación de iones amonio entre las láminas. Estas últimas pueden así considerarse como arreglos cristalinos 2-D que debido a movimientos turbostráticos entre ellas no se alcanza coherencia tridimensional. Las estimaciones de celda unitaria para las especies tubulares, al igual que aquellas del compuesto intercalado con etiléndiamina, indican un sistema triclinico con una pequeña diferencia entre las constantes, a y b , y leves desviaciones de los ángulos respecto de aquellos de una celda tetragonal. En nuestro caso, tanto el análisis de difracción de rayos X como el de la difracción de electrones permitieron determinar que la estructura de la lámina es tetragonal. Ello también coincide con la celda unitaria del BaV_7O_{16} .

El espectro infrarrojo de los microcuadrados resulta importante para comprender su estructura, particularmente aquella del espacio interlaminar. Como se describió en el capítulo 4, en el espectro FT-IR del $(NH_4)_2V_7O_{16}$ se pueden distinguir claramente los 4 modos de vibración del ión amonio, incluidos aquellos inactivos en IR cuando el ión está aislado (Nakamoto, K. 1970), que indican la pérdida de simetría de esa especie. Además se puede detectar que para cada uno de esos modos aparecerían vibraciones asignables a

dos tipos de enlaces N-H, enlazados y libres, originando el espectro que es similar al esperado para un ión NH_4^+ con simetría C_{2v} . Este análisis nos lleva directamente a concluir que los iones localizados en el espacio interlaminar tendrían no sólo el rol de contraiones de la carga del $\text{V}_7\text{O}_{16}^{2-}$ como lo son los iones Ba^{2+} en la estructura determinada por Wang y colaboradores, sino que también estarían estabilizando la red uniéndose por puentes de hidrógeno a dos grupos $\text{V}=\text{O}$ contiguos de la red del óxido. Lo anterior no sólo contribuiría a la estabilidad de la estructura, sino que también a inducir una mayor planaridad de la lámina. En esas condiciones, la orientación de los enlaces $\text{V}=\text{O}$ pueden tener mayor planaridad que en $\text{BaV}_7\text{O}_{16}$. Esta descripción estructural se ilustra en la figura 5.4.1.

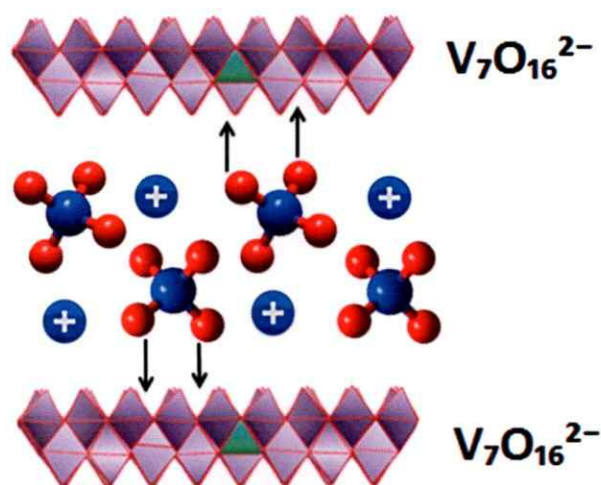


Figura 5.4.1 Arquitectura del espacio interlaminar en los microcuadrados de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$.

5.4.3 Estabilidad térmica y química

Como se mencionó arriba, los microcuadrados pueden prepararse utilizando tiempos de reacción hidrotermal que van desde 12 horas hasta 7 días. A tiempos de reacción mayores se produce la descomposición del producto. Se generan otras estructuras con forma de cruz, como las descritas al final del capítulo 4, que están constituidas prácticamente por V(4+) y que no contienen amonio ni aminas. Lo anterior indica que estas estructuras son muy robustas, no sólo frente a la descomposición térmica, sino que también frente a reacciones químicas con el medio. La descomposición observada tras 10 días de calentamiento hidrotermal a 180 °C, se debe posiblemente a un proceso de reducción lento del $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$, que ocurre por reacción de éste con la amina segregada o con agua presentes en el medio.

Lo anterior, así como la estabilidad de los microcuadrados frente a la radiación con rayos X y emisión de electrones internos en las mediciones XPS ratifica la presencia de una estructura similar a aquella de los nanotubos.

5.5 Naturaleza de valencia mixta de los productos sintetizados

Como se señalara en el capítulo 2, los nanocompositos laminares V_2O_5 /amina, que en principio tendrían sólo V(5+), generalmente muestran una pequeña cantidad de V(4+), que en todos los casos estudiados es siempre menor que un 5% del vanadio total. Que según la literatura correspondería a especies de VO_2 (Kweon, H., y col. 2010 a).

La única forma fiable de conocer el contenido de V(4+) en los productos es en general la determinación química redox, con excepción de los nanotubos y microcuadrados en los que también se puede hacer mediante XPS. Los diferentes experimentos realizados, tanto por nosotros, así como aquellos informados en la literatura, indican que el contenido de vanadio V(4+) en los nanotubos fluctúa en un rango relativamente amplio, 42 - 50 % del vanadio total, mientras que para los nanoerizos se han encontrado valores en el rango 30 - 35%. En los microcuadrados el rango es más estrecho, observándose siempre valores que están alrededor de un 73%. Si bien, los nanotubos presentan un promedio de vanadio reducido de aproximadamente 50%, y en los nanoerizos de 34 %, no se puede desconocer la diversidad de valores.

Es interesante la comparación entre nanotubos y microcuadrados, que ambos productos tendrían, como discutimos antes en este mismo capítulo, la misma matriz inorgánica formada por unidades de V_7O_{16} . Estos resultados estarían implicando claramente que esta forma del óxido de vanadio es estable en diferentes estados de oxidación.

El estado de reducción máximo de la matriz de V_7O_{16} sería el correspondiente a 5

átomos de V(4+) y 2 átomos de V(5+) que es el calculado en la referencia (*Wang, X., y col. 1998*) para el $\text{BaV}_7\text{O}_{16}$, que informa un estado de oxidación medio de 4,29. Por otra parte en la referencia (*Roppolo, M., y col. 2008*) determinaron experimentalmente por vía química un contenido de V(4+) en el $(\text{enH}_2)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ que es prácticamente igual al observado en los microcuadrados. Esta determinación también se ha efectuado en nanobarras de óxido de vanadio (VO_2) sintetizadas hidrotérmicamente (*Zhou, G., y col. 2002*) que poseen mayoritariamente V(4+) en su composición.

Es interesante destacar que cuando la reducción se lleva más allá del estado correspondiente al de los microcuadrados, la matriz colapsa formándose un producto que contiene prácticamente V(4+), alterando su morfología significativamente.

Capítulo 6 Conclusiones

En este trabajo se describen numerosos experimentos de síntesis, caracterización y propiedades de una serie de óxidos de valencia mixta. El análisis de la importancia de los procedimientos utilizados para la preparación de productos con diferentes morfologías, así como de propiedades que se pueden en muchos casos relacionar con la estructura de las nano/micro estructuras generadas, nos ha permitido ampliar nuestro conocimiento de esta química. Ello a pesar que junto con los resultados a menudo han ido apareciendo nuevas preguntas.

6.1 Conclusión general N° 1

Los microcuadrados de óxido vanadio —reportados por primera vez en esta tesis— presentan una morfología homogéneamente plana altamente simétrica, cuyo hábito de crecimiento implica una celda unitaria tetragonal. En volumen, los microcuadrados pueden ser descritos como un compuesto laminar formado por el apilamiento de láminas cristalinas bidimensionales con simetría tetragonal separadas por iones amonio (NH_4^+) localizados en el espacio interlaminar de aproximadamente 9,0 Å.

La composición y el análisis estructural del producto corresponden a una matriz inorgánica 2D constituida por unidades V_7O_{16} generando una estequiometría que corresponde a la fórmula global $(NH_4^+)V_7O_{16}$.

Los iones amonio en los microcuadrados tienen una simetría C_{2v} debido a dos enlaces N-H interactuando por puentes de hidrógeno con grupos $V=O$ vecinales de la matriz, quedando los dos enlaces N-H restantes libres. Este sería a nuestro mejor entender, el primer caso en que se observan experimentalmente todos los modos vibracionales del ión NH_4^+ en un mismo espectro.

Las propiedades —composición y propiedades estructurales, espectroscópicas y estabilidad estructural y química— de los microcuadrados se corresponden con la estructura del BaV_7O_{16} , así como con las observadas en los nanotubos, nanoerizos y, también, con las del compuesto de intercalación $(enH_2)V_7O_{16}$; lleva a la conclusión que el $(NH_4)_2V_7O_{16}$ sería en principio un nuevo miembro de una misma familia de óxidos de vanadio de valencia mixta.

El contenido de $V(+4)$ en los microcuadrados, es de aproximadamente un 73 % del vanadio total, corresponde al mínimo estado de oxidación promedio de vanadio en estas estructuras, sin que ellas colapsen para formar especies 3D que contienen casi exclusivamente $V(+4)$.

El contraste entre el contenido de vanadio reducido en la unidad de V_7O_{16} y en los nanotubos, (43 %) es un indicio claro de la estabilidad estructural de esa matriz frente al

grado de reducción de la misma que hace promisorio la aplicación de este tipo de productos en dispositivos para acumulación de energía (*Fei, H-L., y col. 2009*) y (*Kong, F. Y., y col. 2012*).

La naturaleza polianiónica de la matriz V_7O_{16} determinada para los microcuadrados y para el compuesto con Ba^{2+} , y también supuesta para en el $(enH_2)V_7O_{16}$, permiten extrapolar tal comportamiento en los productos tubulares, en ningún caso reportado en forma explícita, posiblemente debido a la dificultad de diferenciar las aminas neutras de las protonadas intercaladas en matriz.

6.2 Conclusión general N° 2

Los experimentos descritos en esta tesis significan una contribución relevante al proceso de enrollamiento que originan las especies tubulares de óxido de vanadio que, como se describió en el capítulo anterior, muestran la importancia del surfactante amino en la generación de la fuerza motriz que mueve ese proceso.

Anexo I. Capítulo 3

I.1 Energías de enlazamiento (eV) de los estados de oxidación del átomo de vanadio.

Tabla I.1-1 Energías de enlazamiento reportadas en literatura

Compound	V 2p _{3/2} (eV) ^c	Std. Dev. (±eV)	V 2p _{1/2} -V 2p _{3/2} splitting (eV)	FWHM (eV), V 2p _{3/2} single species ^a	FWHM (eV), V 2p _{1/2} single species ^a	FWHM (eV), V 2p _{3/2} mixed oxide ^b	FWHM (eV), V 2p _{1/2} mixed oxide ^b
V(0)	512.35	0.20	7.50			0.9-1.3	1.3-1.7
V(I) and/or V(II)	513.67	0.20	7.33			2.0-2.3	2.6-3.4
V(III) oxide	515.29	0.20	7.33	3.3-3.4	4.0-4.4	2.7-4.0	3.1-4.7
V(IV) oxide	515.84	0.20	7.33	1.2	2.6-3.0	2.2-3.2	3.1-3.7
V(V) oxide	517.20	0.10	7.33	0.9 ^d	2.4 ^d	1.0-1.5	2.6

^a Peak widths from standard vanadium oxide compounds.

^b Peak widths from a fitting of mixed (sputter etched) vanadium oxides.

^c Corrected to E(Fermi).

^d Using a pass energy of 5.85 eV, all others spectra taken with a pass energy of 11.75 eV (lower resolution than 5.85 eV).

Compound	V 2p _{3/2} (eV)	Std. Dev. (±eV)	V 2p _{1/2} (eV)	Std. Dev. (±eV)	V 2p _{1/2} -V 2p _{3/2} splitting (eV)	FWHM (eV), 10eV pass energy, V 2p _{3/2}	FWHM (eV), 10eV pass energy, V 2p _{1/2}	FWHM (eV), 20eV pass energy, V 2p _{3/2}	FWHM (eV), 20eV pass energy, V 2p _{1/2}
V(0)	512.22	0.02	519.75	0.02	7.53	0.77	1.11	0.83	1.16 ^c
V(IV) oxide	516.35	0.07			7.35 ^b	1.37	2.47		
V(V) oxide	517.91	0.11	525.26	0.13	7.35	0.94		1.01	2.49

^a Asymmetric peak-shape LA(1.2,5.8).

^b Based on V(V) splitting.

I.2 Modelo geométrico V_2O_5 /HDA

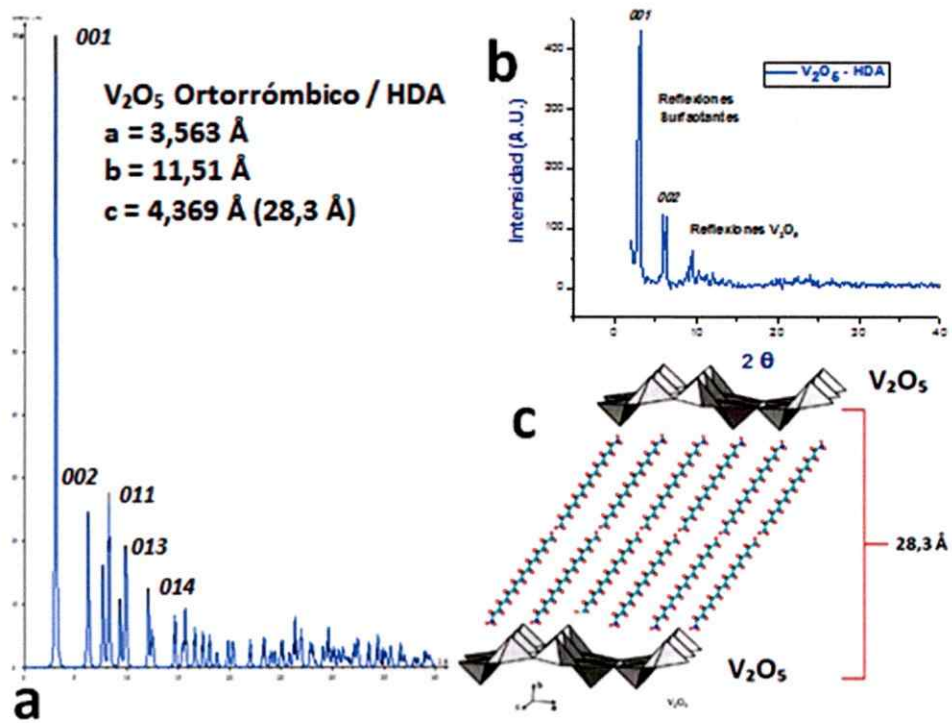


Figura I.2.1 Modelo geométrico del compuesto laminar V_2O_5 /HDA.

(a) Simulación del difractograma con Carine Crystallography 3.1 (b) Difractograma experimental V_2O_5 /HDA y (c) modelo geométrico.

I.3 Espectro vibracional FT-IR V_2O_5/HDA

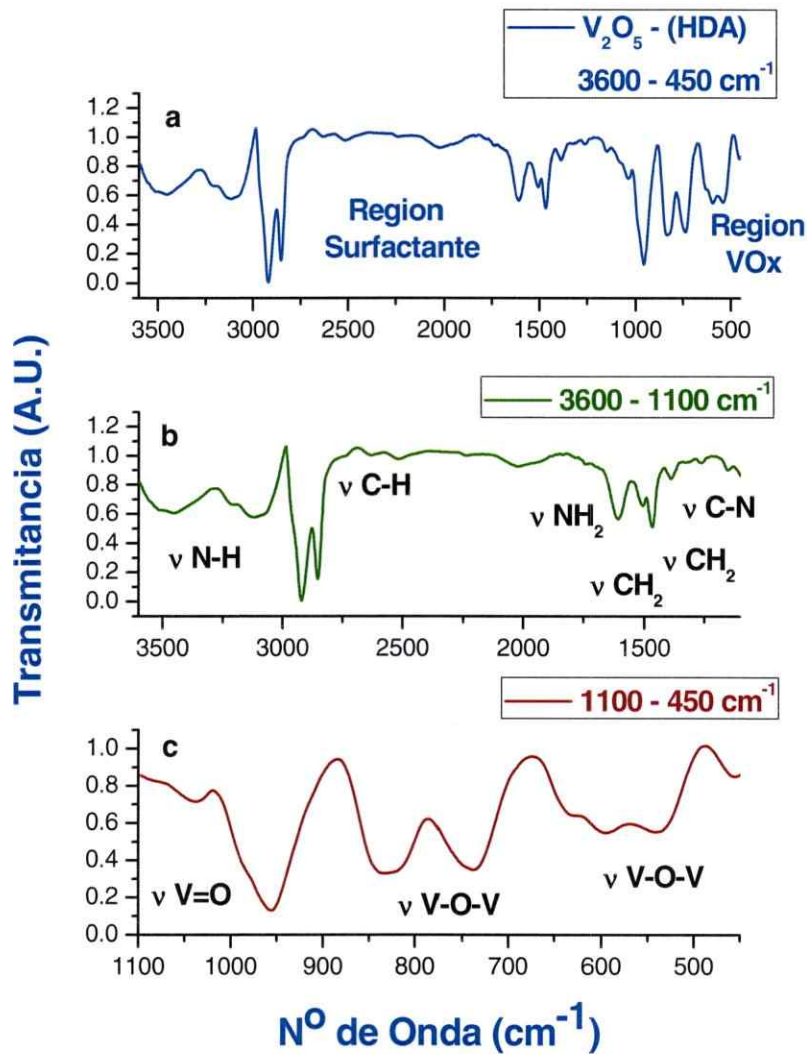


Figura I.3.1 Espectro vibracional FT-IR del compuesto V_2O_5/HDA .

Rangos (a) $3600 - 450 \text{ cm}^{-1}$, (b) $3600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ y (c) $1100 - 450 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla I.3-1 Asignaciones de los espectros FT-IR V₂O₅/Aminas

Vibración	HDA (cm ⁻¹)	ODA (cm ⁻¹)	Tipo De Vibración
NH ₂	3449	3443	Estiramiento N-H Asimétrico
NH ₂	3212	3138	Estiramiento N-H Simétrico
NH ₂	3127	No	Estiramiento N-H
C-H	2920	2918	Estiramiento C-H Asimétrico
C-H	2853	2850	Estiramiento C-H Simétrico
NH ₂	No	1618	Tijereteo NH ₂
NH ₂	1609	1610	Tijereteo NH ₂
CH ₂	1466	1468	Deformación CH ₂
CH ₂	No	1377	Aleteo CH ₂
CH ₂ /NH ₂	1261	1151	Torsión CH ₂ /NH ₂
NH ₂	1150	1094	Estiramiento C-N
NH ₂ /C-N	1040	1032	Balanceo NH ₂ / estiramiento C-N
NH ₂ /C-N	No	997	Balanceo NH ₂ / estiramiento C-N
V=O	955	955	vibración Vanadilo
CH ₂ /NH ₂	831	840	Balanceo CH ₂ /Aleteo NH ₂
NH ₂	No	811	Aleteo
V-O-V	739	743	Vibración V-O-V
V-O-V	633	636	Vibración V-O-V
V-O-V	540	530	Vibración V-O-V

Vibraciones surfactantes (Socrates, G. 2001)

I.4 Modelo geométrico de nanotubos

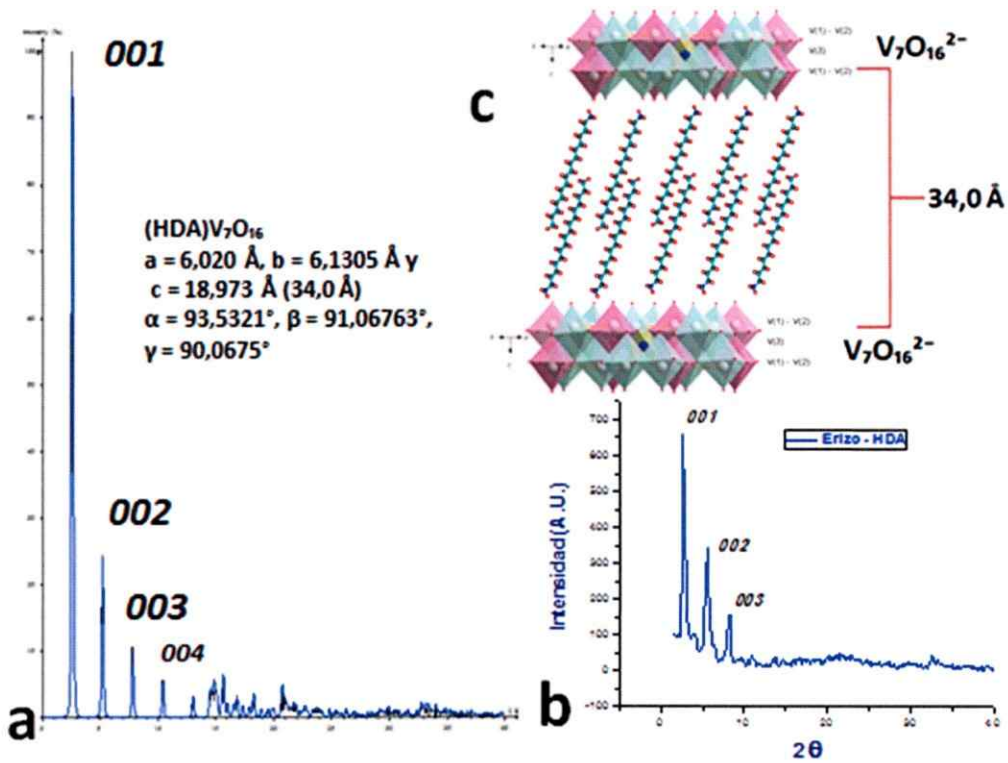


Figura I.4.1 Modelo geométrico de erizos de óxido de vanadio (VO_x/HDA) basado en resultados XRD.

(a) Simulación del difractograma con Carine Crystallography 3.1 y (b) Difractograma experimental V₂O₅/HDA y (c) modelo geométrico.

I.5 Micrografías SEM de erizos de óxido de vanadio

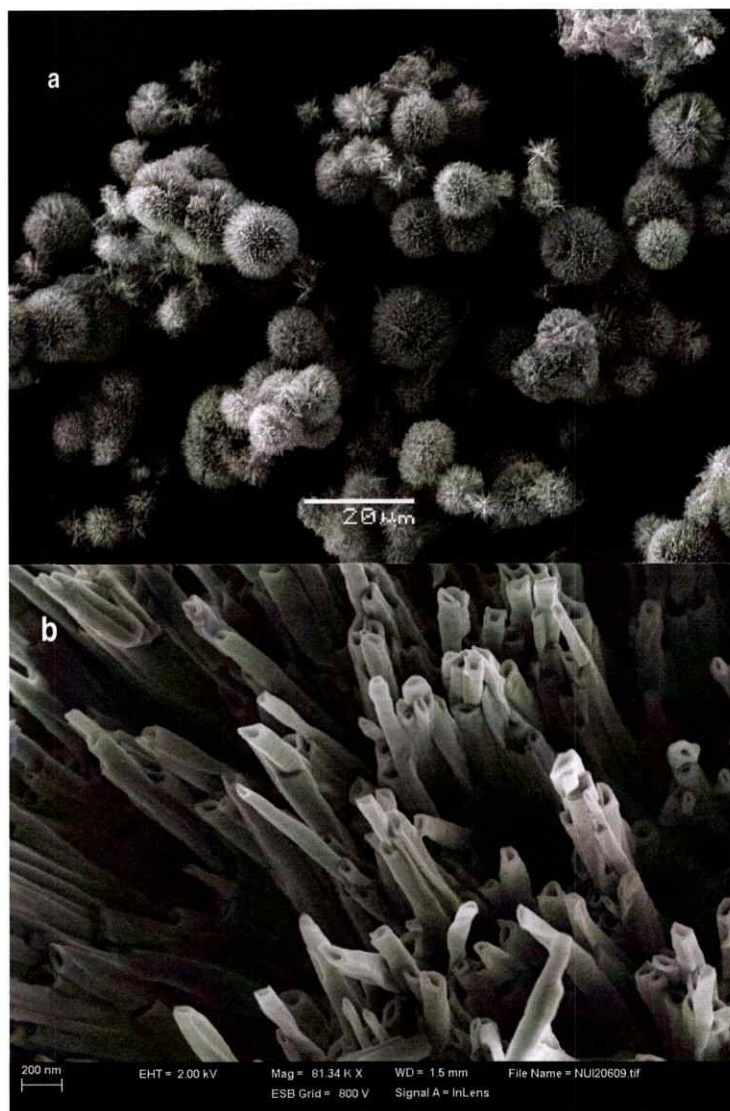


Figura I.5.1 Microscopías SEM (a) Rendimiento erizos VO_x/HDA y (b) nanotubos erizos VO_x/ODA

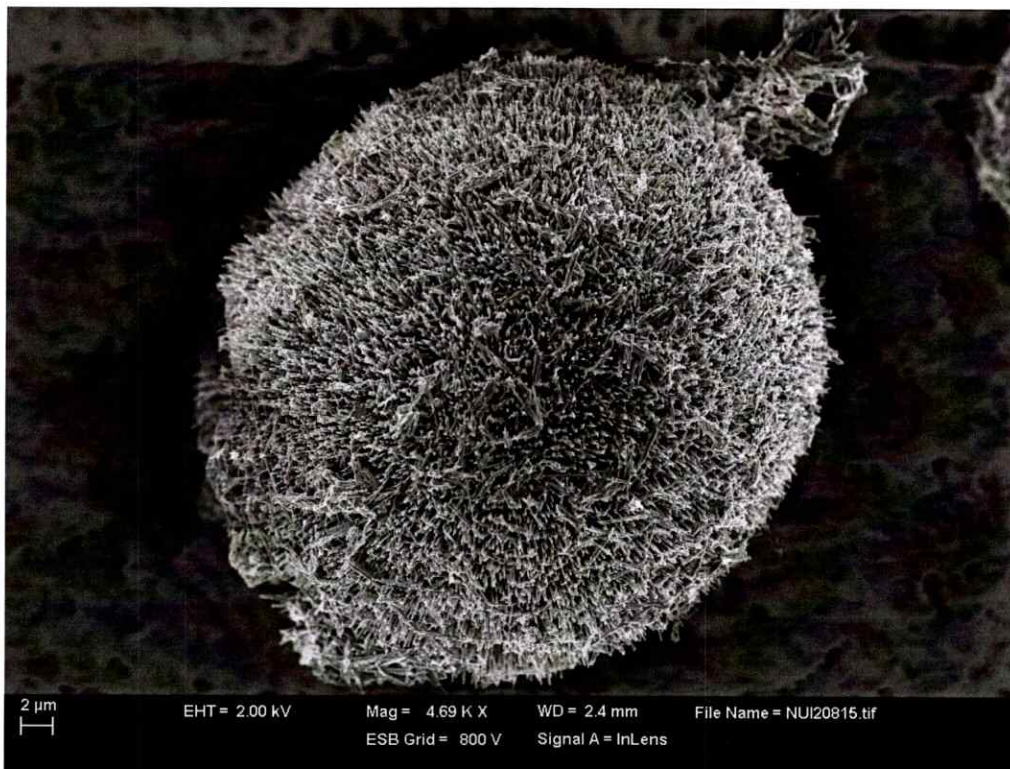


Figura I.5.2 FESEM de erizo de óxido de vanadio VO_x/ODA .

Esta micrografía exhibe un microerizo de óxido de vanadio de gran tamaño, además esta imagen resulto ganadora del concurso CEDENA de ciencias magnéticas en el año 2011.

I.6 Espectro vibracional FT-IR erizos VOx/HDA

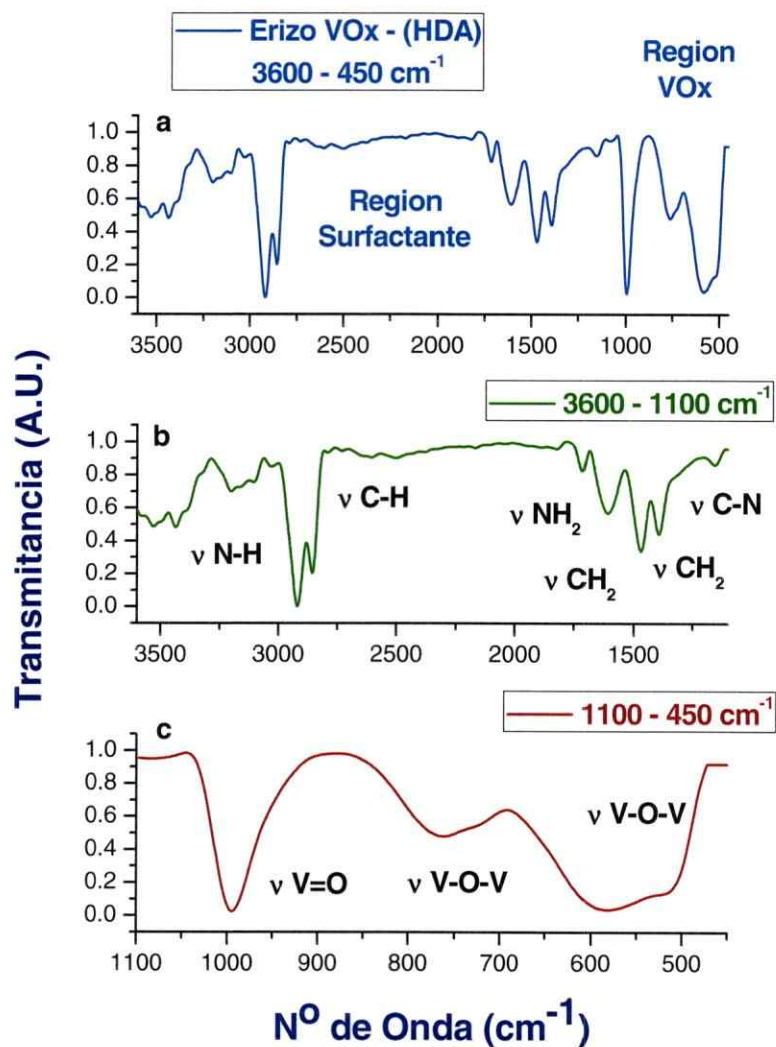


Figura I.6.1 Espectro FT-IR de erizos de óxido de vanadio VOx/HDA

(a) Rango general 3600 - 450 cm⁻¹, (b) rango 3600 - 1100 cm⁻¹ y (c) rango 1100 - 450 cm⁻¹.

Tabla I.6–1 Asignaciones de los espectros FT-IR de erizos de óxido de vanadio

Vibración	VO _x – HDA (cm ⁻¹)	VO _x – ODA (cm ⁻¹)	Tipo de Vibración (v)
NH ₂	3536	3480	Est. Asimétrico
NH ₂	3435	3227	Est. Simétrico
CH ₂	2918	2918	Est. Asimétrico
CH ₂	2857	2853	Est. Simétrico
NH ₂	1610	1620	Tijereteo
CH ₂	1468	1467	Deformación
CH ₂	1390	1393	Aleteo
CH ₂ /NH ₂	1158	1157	Torsión
C-N	1078	1092	Estiramiento
V=O	993	1001	Vanadilo
V-O-V	762	762	Vibración
V-O-V	551	581	Vibración

Vibraciones surfactantes (*Socrates, G. 2001*)

Anexo II. Capítulo 4

II.1 DTGA del compuesto laminar V_2O_5/HDA

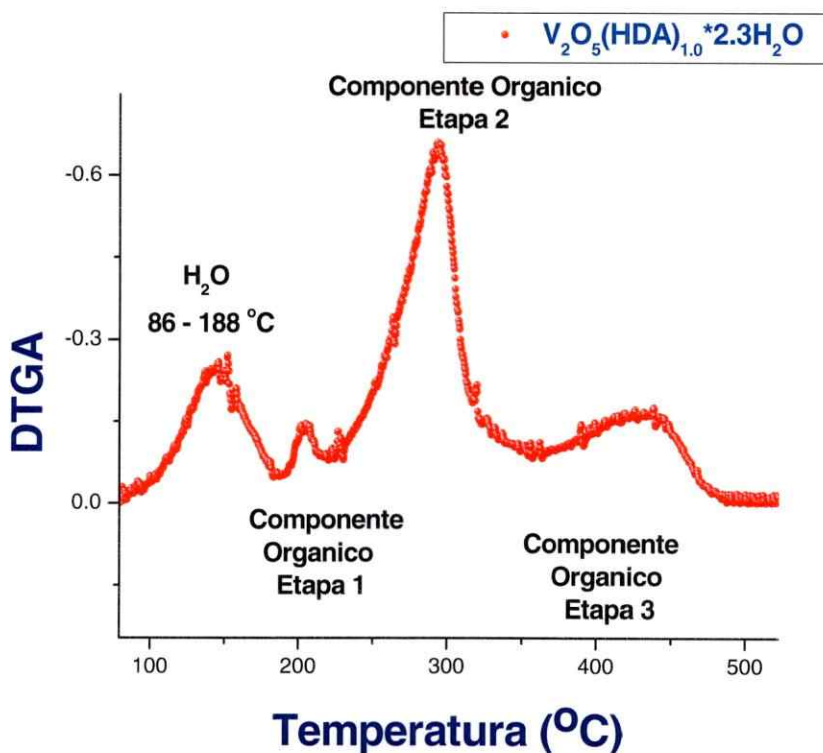


Figura II.1.1 Termograma DTGA del compuesto laminar V_2O_5/HDA

Tabla II.1-1 Desglose del termograma DTGA en función de las temperaturas.

Temperatura ⁰ C	Rango de Temperatura ⁰ C	Área (% Masa)
T₁ = 146	86 - 188	13,0
T₂ = 205	189 - 225	3,54
T₃ = 293	226 - 360	36,2
T₄ = 438	361 - 486	14,0

II.2 Espectro FT-IR del composito laminar V_2O_5/HDA

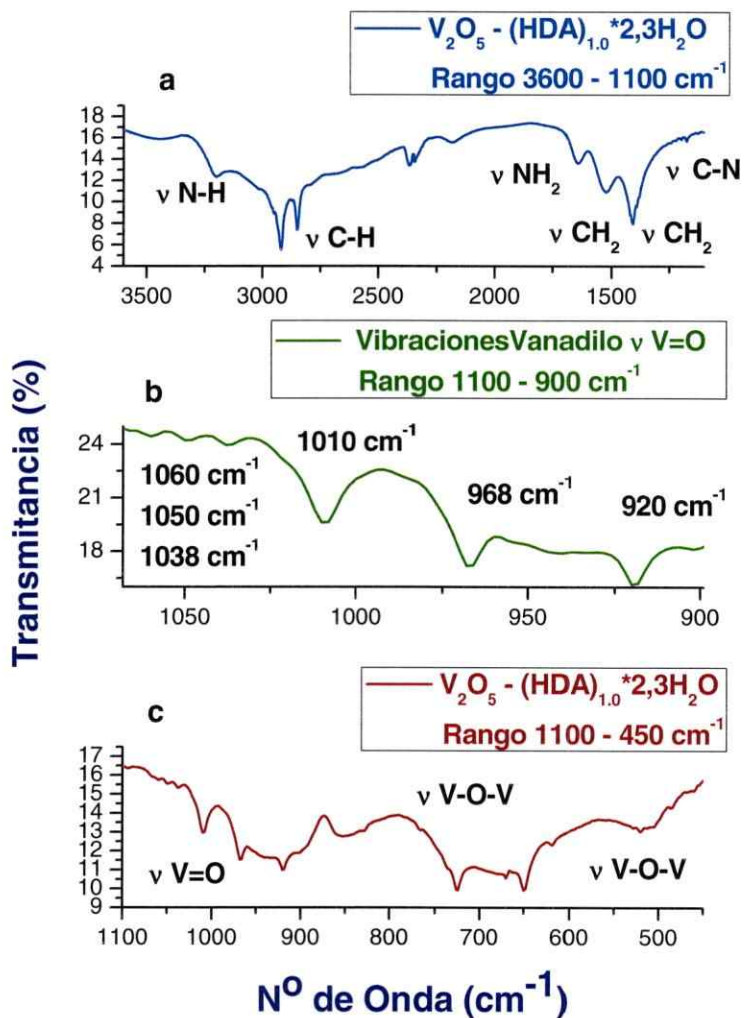


Figura II.2.1 Espectro FT-IR del composito laminar V_2O_5/HDA

Rangos (a) 3600 - 450 cm^{-1} , (b) 3600 - 1100 cm^{-1} y (c) 1100 - 450 cm^{-1} .

Tabla II.2-1 Asignaciones del espectro FT-IR de V₂O₅/HDA

Vibración	Absorción (cm ⁻¹)	HDA (cm ⁻¹)	Tipo de Vibración
N-H	3448	3550-3330	estiramiento asimétrico
N-H	3200	3450 - 3250	estiramiento simétrico
C-H	2920	2945 - 2915	estiramiento asimétrico
C-H	2850	2890 - 2850	estiramiento simétrico
NH ₂	1644	1650 - 1580	Tijereteo
NH ₄ ⁺ N-H	1408	1430 - 1390	vibración Deformación
NH ₂	1176	1295 - 1145	Torsión/Tijereteo
V=O	1008	1050 - 940	vibración Asimétrica
V=O	966	1050 - 940	vibración Simétrica
CH ₂	920	945 - 835	Torsión
NH ₂	852	895 - 650	Vibración N-H fuera del plano
V-O-V	724		Vibración Óxido de Vanadio
V-O-V	650		Vibración Óxido de Vanadio
V-O-V	520		Vibración Óxido de Vanadio

Vibraciones surfactantes (*Socrates, G. 2001*)

II.3 Cuantificación de los estados de oxidación (XPS)

Tabla II.3-1 Cuantificación de los estados de oxidación

E.O. Cuadrado $\text{NH}_4\text{V}_7\text{O}_{16}$, ajuste respecto al C 1s 284,6 eV

Posición	FWHM	Área	Área Total	Porcentaje	V 2p ($1/2 - 3/2$)	*E.O.P.
V(3+)			$5,63 \cdot 10^4$			4,29
V(4+)	515,9	2,20	$4,01 \cdot 10^4$	71,2	7,8	
V(5+)	517,4	1,90	$1,62 \cdot 10^4$	28,8	6,32	

E.O. Cuadrado $\text{NH}_4\text{V}_7\text{O}_{16}$, ajuste respecto al O 1s 530 eV

Posición	FWHM	Área	Área Total	Porcentaje	V 2p ($1/2 - 3/2$)	*E.O.P.
V(3+)			$5,05 \cdot 10^4$			4,25
V(4+)	515,9	2,17	$3,78 \cdot 10^4$	74,9	7,8	
V(5+)	517,3	1,73	$1,27 \cdot 10^4$	25,1	6,35	

II.4 Caracterización estructural por XRD

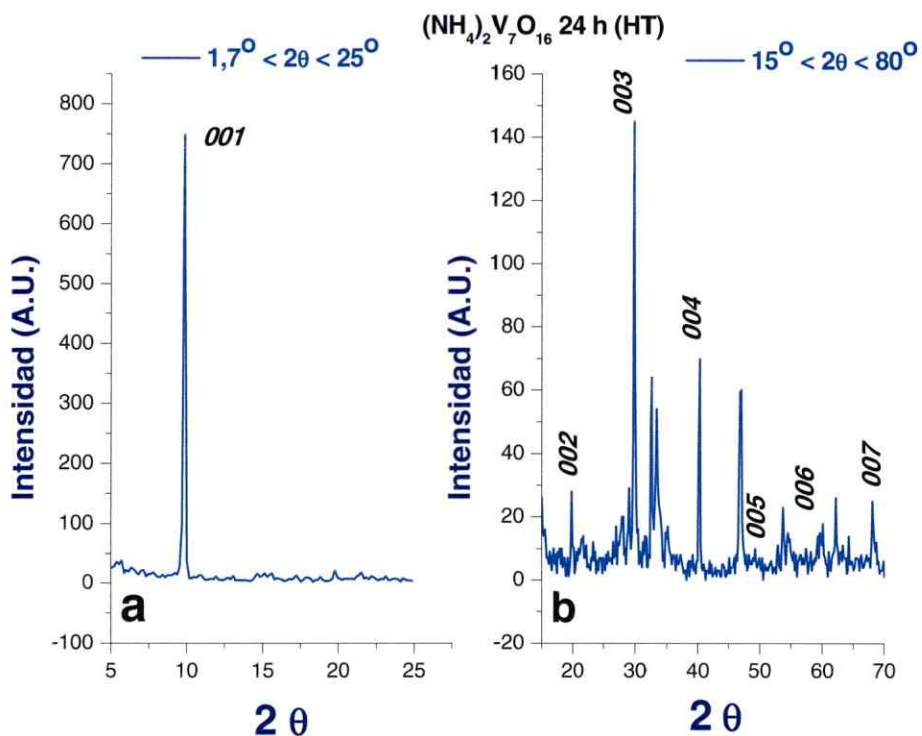


Figura II.4.1 Patrón de difracción de rayos X de los microcuadrados (NH₄)₂V₇O₁₆.

La figura exhibe dos rangos del difractograma (a) 5° < 2θ < 25° y (b) 15° < 2θ < 70°.

Tabla II.4-1 Reflexiones $00l$ del difractograma de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

Compuesto	2Θ (Grados)	Θ (Grados)	d (Å)	$d1/dn$	$00l$	M^2	$4*\text{Sen}^2\Theta/\lambda^2$
Cristales	9,86	4,93	8,96	1,0	<i>001</i>	1	0,01246
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$	19,8	9,89	4,47	2,0	<i>002</i>	4	0,05014
24 h HT	29,9	14,9	2,96	3,0	<i>003</i>	9	0,1144
Constante	40,3	20,1	2,19	4,1	<i>004</i>	16	0,2079
1D (c)	49,2	24,6	1,79	5,0	<i>005</i>	25	0,3107
	59,6	29,8	1,48	6,0	<i>006</i>	36	0,4558
	68,8	34,4	1,29	7,0	<i>007</i>	49	0,6059

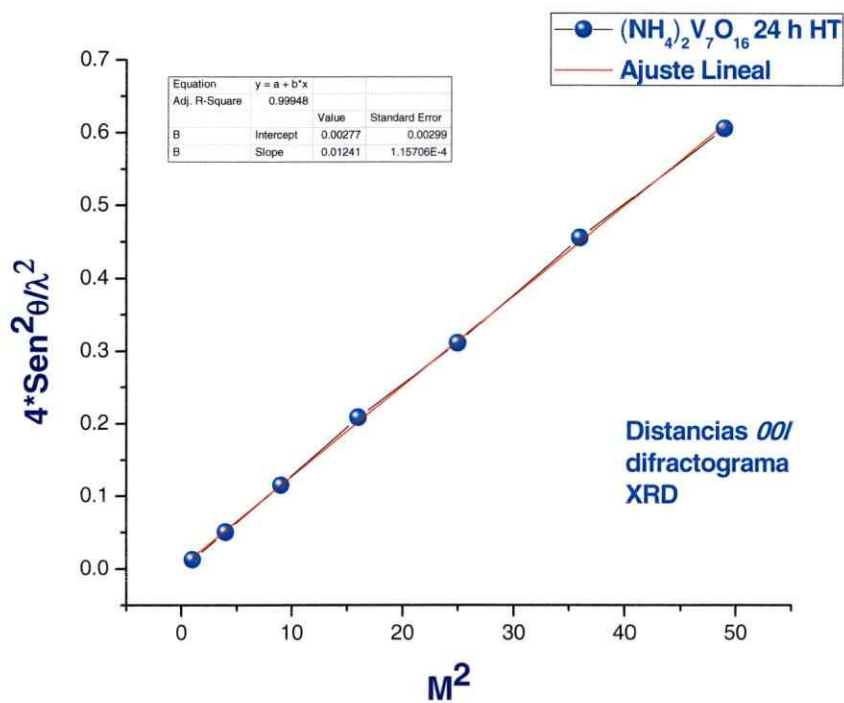


Figura II.4.2 Gráfica en la determinación de la constante c .

Tabla II.4-2 Reflexiones hk0 del difractograma de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

Compuesto	2Θ (Grados)	Θ (Grados)	d (Å)	$(h k)$	M^2	$4*\text{Sen}^2\Theta/\lambda^2$
Cristales	15,0	7,49	5,91	1 0	1	0,02859
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$	21,8	10,9	4,08	1 1	2	0,060
24 h HT	32,6	16,3	2,75	2 0	5	0,1324
constante	44,4	22,2	2,04	3 0	9	0,2404
2D (a)	53,86	26,9	1,70	3 2	13	0,3452
	60,1	30,0	1,54	4 0	16	0,4219
	62,2	31,1	1,49	4 1	17	0,4487
	68,1	34,0	1,38	4 3	20	0,5275

II.5 Relación de aspecto

Tabla II.5-1 Datos utilizados en la relación de aspecto de $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$

HT	a (μm)	l (μm)	t (a/l)	a' (μm)	l' (μm)	t(a'/l')
24 horas	3,1	3,2	0,97	3,2	3,2	1
	3,3	3,3	1	3,2	3,2	1
	4,2	4,2	1	4,1	4,1	1
	1,7	1,8	0,94	2,2	2,1	0,96
	3,3	3,4	0,97	3,2	3,2	1
	4,4	4,3	1	3,7	3,7	1
	1,9	1,8	1	1,8	1,8	1
3 días	6,1	6	1	6,3	6,3	1
	2,3	2,3	1	2,1	2,1	1
	3,3	3,3	1	3,2	3,2	1
	4,2	4,3	0,98	4,4	4,4	1
	1,9	1,9	1	1,7	1,7	1
	2,4	2,4	1	2,4	2,4	1
	3,4	3,4	1	3,3	3,3	1
7 días	3	3	1	2,9	2,9	1
	2,5	2,6	0,96	2,8	2,8	1
	2,7	2,7	1	2,9	2,9	1
	3,8	3,8	1	3,7	3,8	1
	3	3	1	2,8	2,4	0,86
	1,8	1,8	1	1,8	1,8	1
	3,9	3,9	1	3,6	3,6	1
	1,7	1,7	1	1,9	1,9	1
	0,7	0,7	1	0,8	0,9	1

II.6 Microscopia FESEM

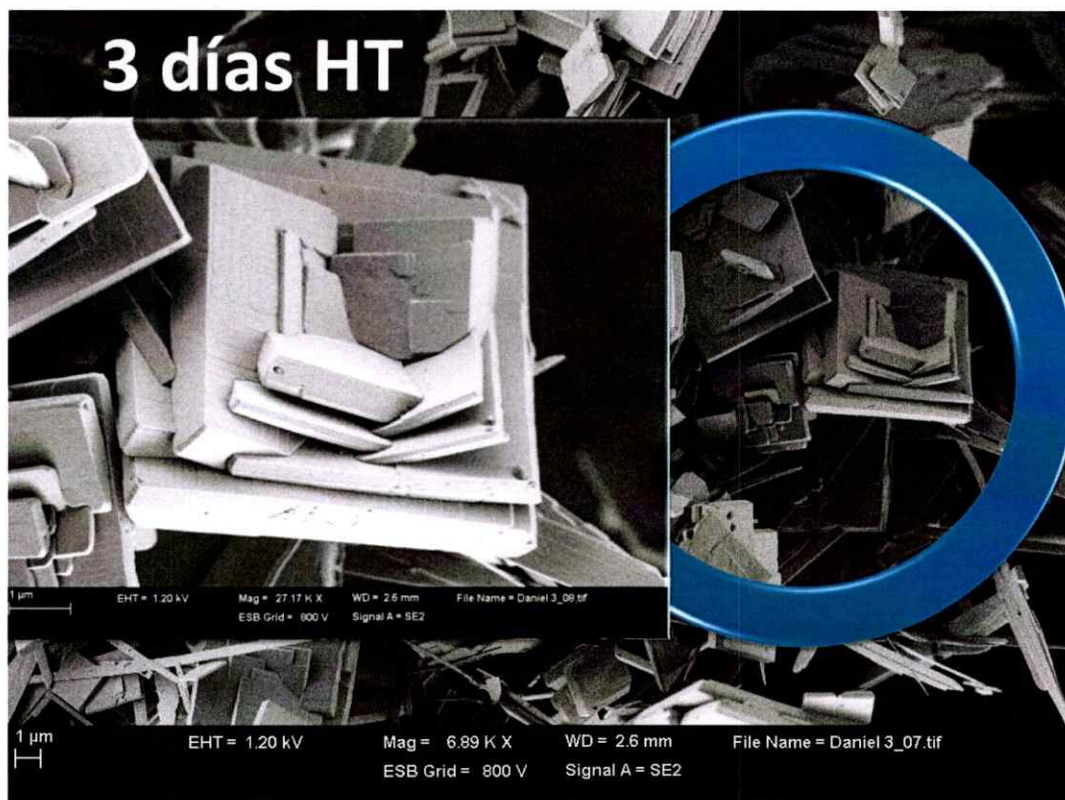


Figura II.6.1 FESEM de microcuadrados $(\text{NH}_4)_2\text{V}_7\text{O}_{16}$ sintetizados con 3 días de tratamiento hidrotermal.

Anexo III. Nanoestrellas de óxido de vanadio

III.1 Difracción de rayos X de polvo

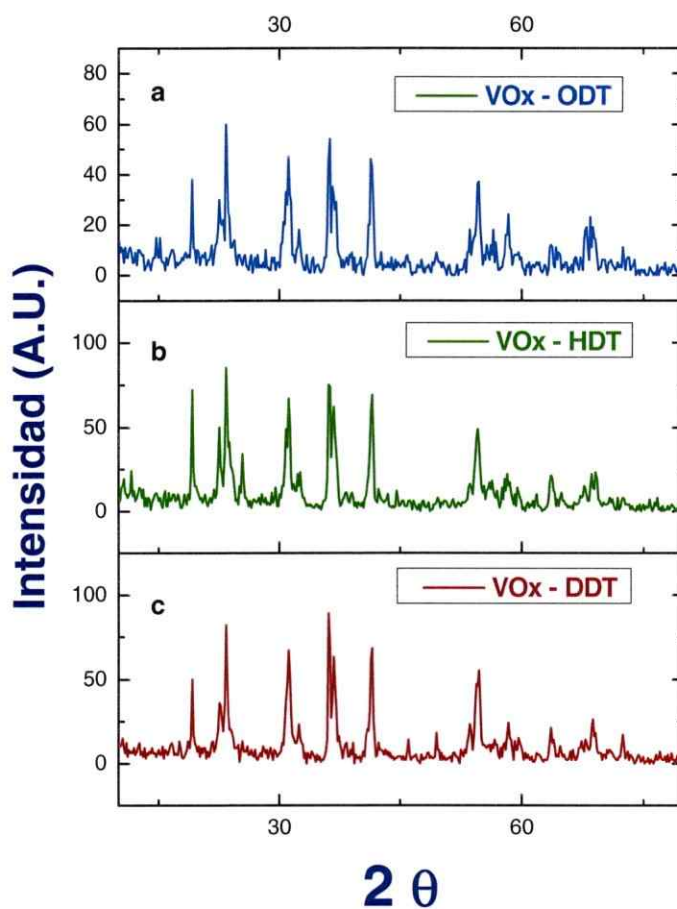


Figura III.1.1 Patrón de difracción de nanoestrellas de óxido de vanadio (V_6O_{11})

Se exhiben tres difractogramas de esta estructura utilizando diferentes surfactantes alcanotioles (a) ODT (b) HDT y (c) DDT.

III.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

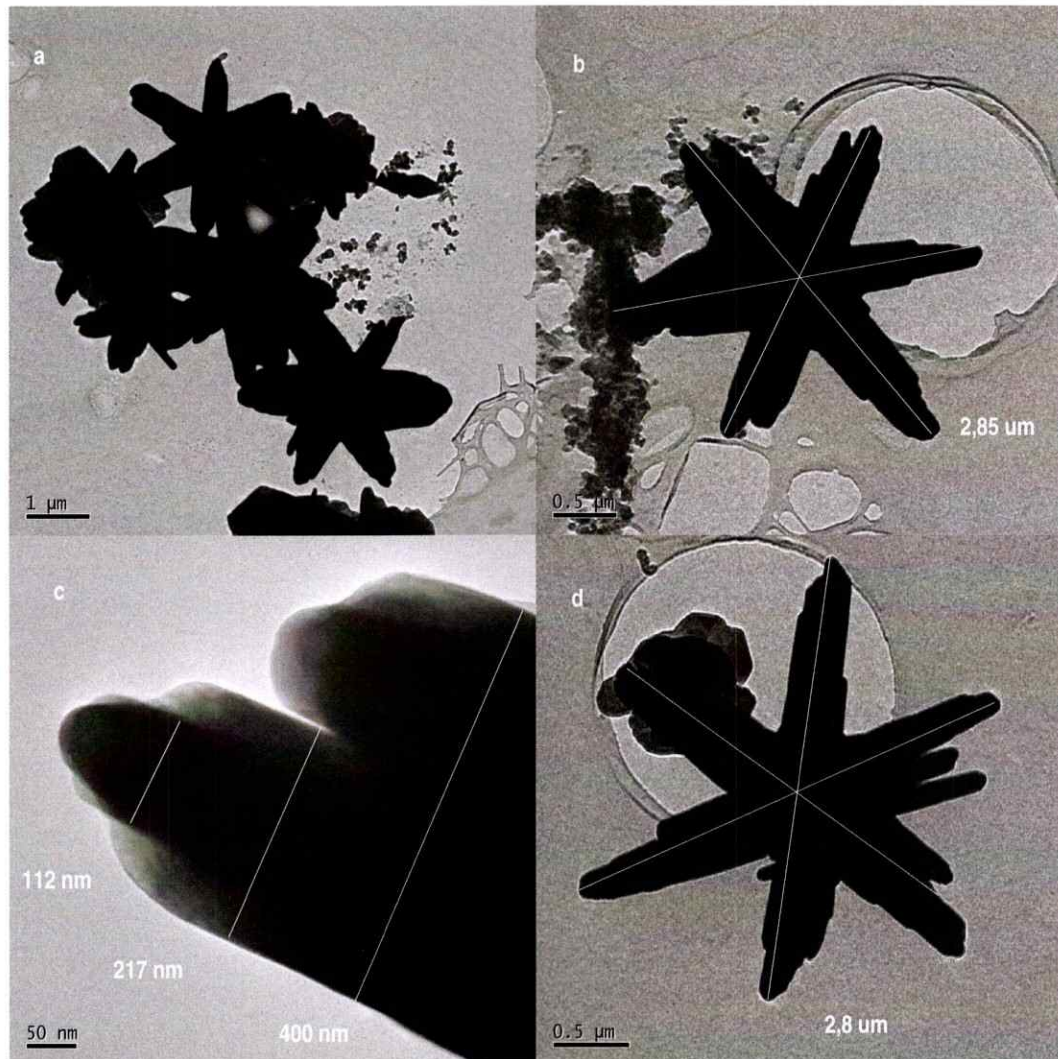


Figura III.2.1 Micrografías TEM de nanoestrellas de óxido de vanadio.

El set de micrografías exhibe diferentes características (a) nanoestrellas aglomeradas, (b) nanoestrella aislada, (c) pliegue de nanoestrella formada por barras auto-ensambladas (d) láminas de óxido de vanadio bajo pliegue de nanoestrella.

III.3 Difracción de electrones de área seleccionada (SAED)

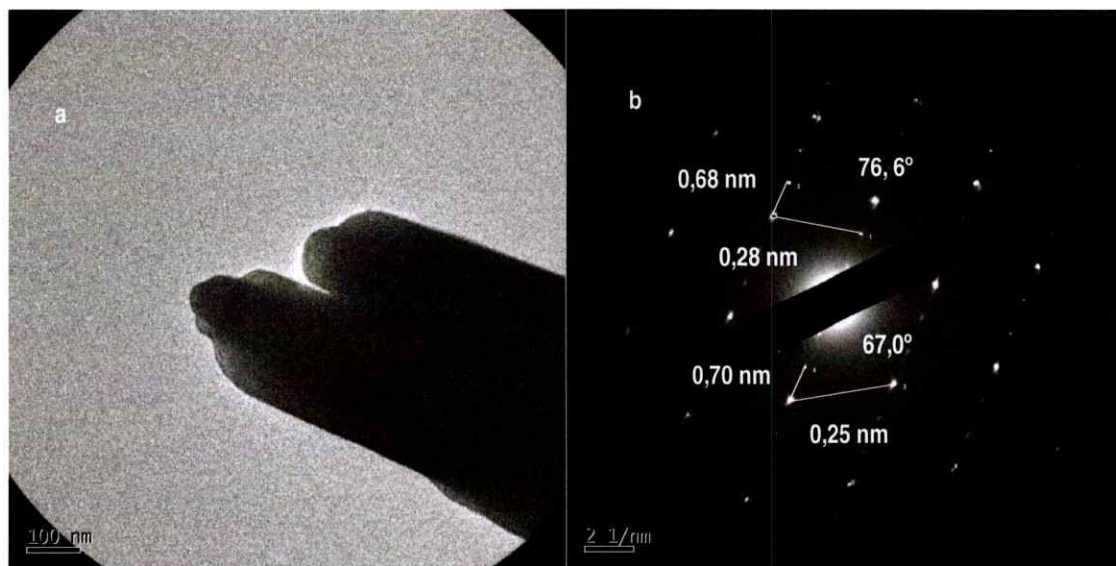


Figura III.3.1 Difracción de electrones en área seleccionada (a) pliegue de nanoestrella y (b) patrón de difracción de electrones.

III.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM)



Figura III.4.1 Microscopía FESEM nanoestrellas de óxido de vanadio utilizando 1-octadecanotiol como surfactante.

Esta microscopía resultó ganadora del concurso CEDENNA de ciencias magnéticas 2011.

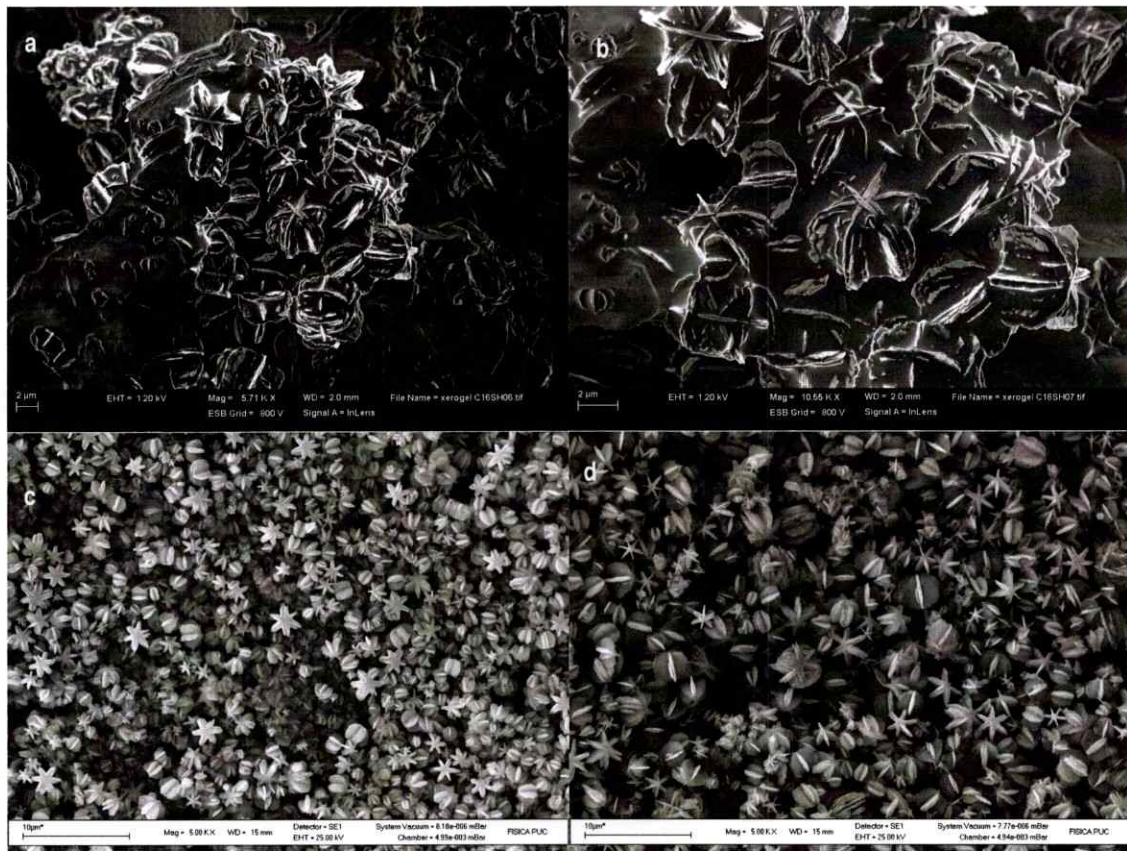


Figura III.4.2 Microscopías SEM de nanoestrellas de óxido de vanadio, utilizando los surfactantes 1-hexadecanotiol y 1-dodecanotiol.

El set de imágenes exhibe las nanoestrellas sintetizadas (a) y (b) 1-hexadecanotiol, (c) y (d) 1-dodecanotiol, en todas las micrografías se observa el rendimiento del método.

Bibliografía

Bibliografía

- Addison, A., y col. 1984. *J. Chemical Soc., Dalton Trans.* 7: 1349-1356.
- Aghabozorg, H. R., y col. 2007. *J. Nanopart. Res.* 9: 947-500.
- Anaissi, F. J., y col. 2001. *Electroquim. Acta.* 47: 441-450.
- Arora, A. 2005. A Text Book Of Inorganic Chemistry. En Discovery Publishing House (eds), d Block Elements (Vanadium) Group VB., pp 637-641. Darya Ganj. New Delhi (India).
- Augustsson, A., y col. 2003. *J. Appl. Phys.* Vol. 94. N° 8: 5083-5087.
- Avansi, W. J., y col. 2009. *Cryst. Growth Des.* Vol 9. N° 8: 3626-3631.
- Biesinger, M. C., y col. 2010. *Appl. Surf. Sci.* 257: 887-898.
- Bouhedja, L., y col. 2000. *J. Solid State Chem.* 162: 315-321.
- Chandrapa, G. T., y col. 2003. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26:593-596.
- Chang, K. H., y col. 2007. *Acta. Mater.* 55: 6192-6197.
- Chang, Y. J., y col. 2004. *Appl. Phys. Lett.* 84: 5392-5394.
- Chen, R., y col. 1999. *J. Mater. Chem.* 9: 93-100.
- Chen, W., y col. 2004 a. *Mat. Lett.* 58: 2275-2278.
- Chen, W., y col. 2004 b. *J. Mat. Sci.* 39: 2625-2627.
- Chen, X., y col. 2002. *Inorg. Chem.* 41: 4524-4530.
- Cheng F., y Chen J. 2011. *J. Mater. Chem.* 21: 9841-9848
- Chernova, N. A., y col. 2009. *J. Mater. Chem.* 19: 2526-2552.
- Chirayil, T., y col. 1998. *Chem. Mater.* 8: 408-413.
- Clark, R. J. H. 1968. The Chemistry Of Titanium And Vanadium: An Introduction To The Chemistry Of The Early Transition Elements., En Elsevier Publications Co., (ed). Vanadium., pp 491-500. Amsterdam, New York.
- Corr, S. A., y col. 2008. *Chem. Mater.* 20: 6396-6406.
- Cui, H-H., y col. 2008. *Thin Solid Films.* 516: 1484-1488.
- Davidson, P. 2010. *C. R. Quim.* 13: 142-153.
- Demeter, M., y col. 2000. *Surf. Sci.* 18: 41-44.
- Demishev, S. V., y col. 2010. *JETP Lett.* Vol 91: 11-15.
- Dobley, A., y col. 2001. *Chem. Mater.* 13: 4382-4386.
- Durupthy, O., y col. 2006. *J. Phys. Chem. Solids.* 67: 944-949.
- Enyashin, A. N., y col. 2004. *Phys. Lett. A.* 326: 152-156.
- Evans, H. T. 1966. *Inorg. Chem.* 5: 967-977.

Bibliografía

- Fang, D., y col. 2014. *RSC Adv.* 4: 25205-25209.
- Fei, H-L., y col. 2009. *Solid State Sci.* 11: 102-107
- Fontenot, C. J., y col. 2002. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 8435-8444.
- Fratzki, D., y col. 1998. *Mater. Res. Bull.* 33: 635-643.
- Grigorieva, A. V., y col. 2008. *Mendeleev Commun.* 18: 71-72.
- Hagrman, P. J., y col. 2001. *Solid State Sci.* 3: 745-774.
- Heath, E., y Howard, O. W. 1981. *J. Chem. Soc. Dalton.* 5: 1005-1100.
- Housecroft, C. E, y Sharp, A. G. 2001. *Inorganic Chemistry*. En Pearson Education Limited (eds), *d Block Metal Chemistry: The First Row Metals.*, pp 602-605. Edinburgh Gate, Harlow, Essex CM 20 2JE, England.
- Hryha, E., y col. 2011. *Surf. Interface Anal.* Vol. 44: 1022-1025.
- Ivanovskaya, V. V., y col. 2003. *Solid State Comm.* 126: 489-493.
- Jungfen, L., y col. 2004. *Angew Chem. Int. Ed.* 43: 5048-5052.
- Kanatzidis, M. G., y col. 1990. *Chem. Mater.* 2: 222-224.
- Kanatzidis, M. G., y col. 1996. *Chem. Mater.* 8: 1992-1994.
- Katzke, H., y col. 2003. *Phys. Rev. B.* 68: 024109.
- Khan, M. I., y col. 1998. *Inorg. Chem.* 37: 81-86.
- Khan, M. I., y col. 2007. *Chem. Mater.* 19: 4890-4895.
- Kloster, G. M., y col. 1996. *Chem. Mater.* 8: 2418-2420.
- Kong, F. Y., y col. 2012. *CrystEngComm.* 14: 3858-3861
- Kong, L., y col. 2004. *J. Solid State Chem.* 177: 690-695.
- Kruisin-Elbaum, L., y col. 2004. *Nature.* Vol. 431: 672-676.
- Krumeich, F., y col. 1999. *J. Am. Chem. Soc.* 121: 8324-8328.
- Kweon, H., y col. 2007. *Phys. Rev. B.* 76: 045434.
- Kweon, H., y col. 2010 a. *Solid State Commun.* 150: 572-575.
- Kweon, H., y col. 2010 b. *J. Appl. Phys.* 108: 023905.
- Lee, H. K., y col. 2009. *J. Appl. Phys.* 106: 044313.
- Lee, K. W., y col. 2008. *J. Korean Phys. Soc.* Vol. 53, N° 6: 3493-3496.
- Li, G. C., y col. 2005. *Eur. J. Inorg. Chem.* 11: 2060-2063.
- Li, G., y col. 2006. *J. Phys. Chem. B.* 110: 9383-9386.
- Li, H. X., y col. 2006. *Electrochem. Comm.* 8: 1693-2698.
- Lim, H. S., y col. 2007. *J. Am. Chem. Soc.* 129: 4128-4129.
- Liu, A., y col. 2007. *Electrochem. Comm.* 9: 1766-1771.
- Liu, X., y col. 2005. *Phys. Rev. B.* 72: 115407.
- Liu, Y. J., y col. 1996. *Chem. Mater.* 8: 525-534.
- Livage, J. 1992. *Chem. Mater.* 3: 578-576.
- Livage, J. 2010. *Materials.* 3: 4175-4195.
- Lopez-Cabaña Z., y col. 2012. *Mol. Cryst.*, Vol. 554: 119-134
- Lutta, S. T., y col. 2005. *Mater. Res. Bull.* 40: 383-393.

Bibliografía

- Mège, S., y col. 2000. *J. Appl. Electrochem.* 30: 657-664.
- Mello, F. L. S., y col. 2010. *Nanoscale Res. Lett.* 5: 1002-1009.
- Nakamoto, K., 1970. Infrared Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds. En Willey-Interscience (eds). *Inorganic Compounds II.*, pp: 106-110. John Wiley & Sons, New York.
- Nesper, R., y col. 1998. *Chimia.* 52: 6192-6197.
- Niederberger, M., y col. 2000. *Chem. Mater.* 12: 1995-2000.
- Nordlinder, S., y col. 2003 a. *J. Electrochem. Soc.* 150: E280-E284.
- Nordlinder, S., y col. 2003 b. *Chem. Mater.* 15: 3227-3232.
- Nordlinder, S., y col. 2006. *Chem. Mater.* 18: 495-503
- O'Dwyer, C., y col. 2006. *Chem. Mater.* 18: 3016-3022.
- O'Dwyer, C., y col. 2007 a. *Electrochem. Solid-State Lett.* 10: A111-A114
- O'Dwyer, C., y col. 2007 b. *J. Electrochem. Soc.* 154: K29-K35.
- O'Dwyer, C., y col. 2007 c. *Res. Lett. Phys. Chem.* Vol. 2007: 1-5.
- O'Dwyer, C., y col. 2007 d. *Phys. Stat. Sol. (b).* 244: 4157-4160.
- O'Dwyer, C., y col. 2008. *Small.* 4: 880-1000
- O'Dwyer, C., y col. 2009. *Adv. Funct. Mater.* 19: 1-10.
- Pankewitz, T., y col. 2007. *J. Chem. Phys.* 127: 074307.
- Pantelis, N., y col. 2003. *Chem. Mater.* 15: 3337-3342.
- Park, J., y col. 2007. *Appl. Phys. Lett.* 91: 153112-1-153112-3.
- Patzke, G. R., y col. 2002. *Angew Chem. Int. Ed.* 41: 2446-2461.
- Perera, S. D., y col. 2011. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3: 4512-4517.
- Petkov, V., y col. 2002. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 10157-10162.
- Petkov, V., y col. 2004. *Phys. Rev. B.* 69: 085410.
- Pillai, K. S., y col. 2001. *Solid State Ionics.* 185: 141-142.
- Popa, A. I., y col. 2009. *EPL.* 88: 5702.
- Pope, M. T., y Dale, B. W., 1968. *Quart. Rev.* 22: 527-528.
- Raj, D. A., y col. 2010. *Curr. Appl. Phys.* 10: 531-537.
- Reinoso, J. M., y col. 2000. *Helv. Chim. Acta.* Vol. 83: 1724-1733.
- Rhoads, L. S., y col. 2010. *Toxicol. In Vitro.* 24: 292-296
- Riou, D., y col. 1998. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624: 1021-1025.
- Roppolo, M., y col. 2008. *J. Mater. Sci.* 43: 4742-4748.
- Sadoc, M., y col. 2007. *Inorg. Chem.* 46: 4835-4843.
- Saleta, M. E., y col. 2007. *Appl. Surf. Sci.* 254: 371-374.
- Schwarz, H. A. 1980. *J. Chem. Phys.* 72: 284-287.
- Serras, P., y col. 2013. *Chem. Mater.* 25: 4917-4925.
- Shao, J., y col. 2012. *J. Power Sources.* 219: 253-257.
- Shevchuk, V. N., y col. 2011. *Chem. Met. Alloys.* 4: 67-71.
- Shindler, M., y col. 2000. *Chem. Mater.* 12: 1248-1259.

Bibliografía

- Silversmith, G., y col. 2004. *J. Electron Electrosc. Relat. Phenom.* 135: 167-175.
- Sipos, B., y col. 2009. *J. Appl. Phys.* 105. 07437.
- Sjoberg, S. G. 1951. Niels Gabriel Sefström And The Discovery Of Vanadium. En *Journal Of Chemistry Education* (eds). 28: 294-296.
- Socrates, G. 2001. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies (Tables and Charts). Tercera edición. En John Wiley & Sons Ltd., (eds). *Amines, Imines and Their Hydrohalides.*, pp: 107-114. John Wiley & Sons, England.
- Spahr, M. E., y col. 1998. *Angew Chem. Int. Ed.* 37: 1263-1265.
- Trikalitis, P. N., y col. 2003. *Chem. Mater.* 15: 3337-3342.
- Vallarta, M. S. y Freg, A. A. Y. 1947. The Name Of Element 23. *Nature.* 160: 163-164.
- Vavilova, E., y col. 2006. *Phys. Rev. B.* 73: 144417.
- Vera-Robles, L., y Campero. A. 2008. *J. Phys. Chem. C.* 112: 19930-19933.
- Wang, X., y col. 1998. *Chem. Commun.* 1009-1010.
- Wang, Y., y Cao, G. 2006. *Chem. Mater.* 18: 2787-2804.
- Wang, Y., y col. 2006. *Adv. Funct. Mater.* 16: 1133-1144.
- Webster, S., y col. 2004. *J. Nanosci. Nanotech.* 4: 260-264.
- Weeks, M. E. 1956. Discovery Of The Element. En *Journal Of Chemistry Education* (eds). *Niobium (columbium), Tantalum, Vanadium.*, pp 352- 364. Mac Printing Company, Easton, Pa.
- Wery, A. S. 1996. *Chem. Mater.* 10: 2629-2640.
- Whittaker, L., y col. 2011. *CrystEngComm.* 13: 5328-5336.
- Wörle, M., y col. 2002. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628: 2778-2784.
- Zabalij, P. Y., y col. 1996. *Z. Kristallogr.* 1996. 211: 464-464.
- Zabalij, P. Y., y Whittingham, M. S. 1999. *Acta Crystallographica.* B55: 627-663.
- Zhang, Y., y col. 1996. *Inorg. Chem.* 35(17): 4950-4967.
- Zhang, Y., y col. 2012. *Bull. Mater. Sci.* Vol. 35. 3: 369-376.
- Zhou, G., y col. 2002. *Chem. Mater.* 14: 5053-5056.