

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES A BASE DE LANTÁNIDOS

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 Andrés Carrillo Agüero

Marzo 2020

Director de Tesis: Dr. Carlos Díaz Valenzuela

AGRADECIMIENTOS

Este escrito es la culminación de mi formación profesional, que sin duda conllevó tener experiencias en mi vida personal que jamás olvidaré. Esta etapa de formación significó mucho tiempo, energía, dedicación que muchas veces involucró sacrificios personales.

Agradezco a mi familia, mis papás Patricia y Raúl por su comprensión, amor infinito y paciencia con este humilde peón, mi abuela Virgilia por su satisfacción y orgullo de mí que muchas veces no supe retribuirle bien, mi primo César con su afecto, aprecio y con quien pude conversar muchas cosas casi como hermanos, tantos otros consanguíneos con los que agradezco el apoyo en esta etapa y a los perros que están y han estado en la casa por su compañía y cariño.

Agradezco al Dr. Carlos Diaz por su acogida, apoyo y patrocinio a este trabajo y por su disposición a trabajar ya 10 años en su laboratorio, del cual se han logrado sacar muchos frutos para la ciencia; a mi comisión evaluadora que ha sabido guiarme, por las discusiones e incluso poner límites para que este trabajo saliera a la luz. Profesionales como ellos hacen que mi Alma Mater, la Universidad de Chile sea la gran gloria y el principal seno profesional y crítico de Chile; al Dr. Alejandro Presa y a la Dra. Raquel de la Campa por haberme recibido y hacer de mi pasantía en la Universidad de Oviedo una experiencia muy intensa y enriquecedora no tan solo para el trabajo de tesis, sino que para aprender profesionalmente desde un laboratorio que hace investigación de vanguardia; y por cierto a tantas personas que conocí en el laboratorio: Patricio, Cristóbal, María de los Ángeles, Tamara, Carlos, Daniela, con quienes se forjó una buena y sana amistad. Y a propósito de amigos, a todos ustedes por su compartir, conversaciones acaloradas y momentos de diversión, infinitas gracias.

No puedo dejar de agradecer a Dios, Él pone los dones y bendiciones a este servidor para llevar a cabo este desafío que ya está culminando.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- “Síntesis de Oxohaluros por un Nuevo Método en Estado Sólido”. III Congreso Nacional de Nanotecnología. 9 al 12 de Septiembre de 2014, Puerto Varas, Chile.
- “Preparación y Caracterización de Óxidos y Oxohaluros Lantánidos Nanoestructurados Mediante Precursores Ln-Polímero en Estado Sólido”. XV Encuentro de Química Inorgánica. 10 al 12 de Diciembre de 2014, Catillo, Chile.
- “Obtención y Caracterización de Nanoestructuras de Óxido de Erblio a Partir de Precursores Er-Polímero en Estado Sólido”. 32º Congreso Latinoamericano de Química CLAQ-XXXI Jornadas Chilenas de Química. 19 al 22 de Enero de 2016, Concepción, Chile.
- “Análisis HR-TEM de Óxidos y Oxiclорuros Lantánidos Nanoestructurados Obtenidos a partir de Precursores Ln-Polímero en Estado Sólido”. IV Congreso Nacional de Nanotecnología. 5 al 7 de Septiembre de 2016, Olmué, Chile.
- “Síntesis y Caracterización de Óxido de Tulio Nanoestructurado mediante Precursores Tm-Polímero en Estado Sólido”. XVI Encuentro de Química Inorgánica. 15 al 18 de Noviembre de 2016, La Serena, Chile.
- “Preparación de Óxidos Lantánidos Nanoestructurados Incluidos en Matrices de Sílice por un Método en Estado Sólido a Partir de Precursores Ln-Polímero”. XXXII Jornadas Chilenas de Química. 9 al 12 de Enero de 2018, Puerto Varas, Chile.
- “Preparación, caracterización y luminiscencia de óxido de gadolinio nanoestructurado a partir de precursores Gd-Polímero en estado sólido”. V Congreso Nacional de Nanotecnología. 25 al 29 de Noviembre de 2018, Pucón, Chile.
- “Mecanismo de Descomposición Térmica de Complejos Ln-Polímero en Estado Sólido para la Obtención de Óxidos de Lantánidos Nanoestructurados”. XXXIII Jornadas Chilenas de Química. 7 al 10 de Enero de 2020, Puerto Varas, Chile.

PUBLICACIONES

- Diaz, C., Carrillo, D., de la Campa, R., Presa Soto, A., Valenzuela, M. L. 2018. Solid-state synthesis of LnOCl/Ln₂O₃ (Ln = Eu, Nd) by using chitosan and PS-co-P4VP as polymeric supports. *J. Rare Earths*. **36**(12): 1326-1332.
- Diaz, C., Carrillo, D., de la Campa, R., Presa Soto, A., Valenzuela, M. L. Synthesis, Characterization and their Luminescent and Magnetic Properties of Nanostructured Rare-Earth Oxides. **En Proceso de Manuscrito para *Inorg. Chem.***

INDICE

Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Nomenclatura y Abreviaturas	xiii
Nomenclatura y Composición de Precursores	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvii
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	1
<i>I.1) Compuestos con Lantánidos: Sales simples, óxidos y oxohaluros</i>	2
<i>I.2) Óxidos Lantánidos Nanoestructurados</i>	4
<i>I.3) Oxohaluros Lantánidos Nanoestructurados</i>	5
<i>I.4) Métodos de preparación de óxidos y oxohaluros lantánidos: En estado sólido y en solución</i>	6
<i>I.5) Quitosano y PS-co-4-PVP</i>	8
<i>I.6) Nuestra propuesta</i>	12
<i>I.7) Hipótesis</i>	13
<i>I.8) Objetivos</i>	14
<i>I.8.1) Objetivo General</i>	14
<i>I.8.2) Objetivos Específicos</i>	14
CAPITULO II: MATERIALES Y MÉTODOLÓGÍA	15
<i>II.1) Reactivos y Solventes Utilizados</i>	16

<i>II.2) Síntesis, Tratamiento y Pirólisis de Caracterización de Precursores</i>	16
<i>II.3) Pirólisis de Precursores</i>	21
<i>II.4) Caracterización de Precursores Macromoleculares y Productos Pirolíticos</i>	23
<i>II.4.1) Espectroscopía Infrarroja</i>	23
<i>II.4.2) Termogravimetría y Análisis Diferencial</i>	24
<i>II.4.3) Difracción de Rayos X</i>	24
<i>II.4.4) Microscopía Electrónica de Barrido</i>	25
<i>II.4.5) Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	25
<i>II.4.6) Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución</i>	26
<i>II.4.7) Espectroscopía UV-Visible</i>	26
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
<i>III.1) Caracterización de Precursores Macromoleculares Ln-Polímero</i>	28
<i>III.1.1) Análisis mediante espectroscopía FT-IR</i>	28
<i>III.1.2) Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (TGA/DTA)</i>	31
<i>III.1.3) Coordinación de precursores macromoleculares y mecanismo de formación de óxidos y oxicloruros lantánidos nanoestructurados</i>	48
<i>III.2) Caracterización de Productos Pirolíticos de Precursores Macromoleculares Ln-Polímero</i>	51
<i>III.2.1) Difracción de Rayos X en polvos policristalinos</i>	51
<i>III.2.2) Morfología de pirolizados según Microscopía Electrónica de Barrido</i>	60
<i>III.2.3) Tipo y Tamaño de Nanopartículas según Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	72
<i>III.2.4) Espectroscopía UV-Visible: Propiedades Optoelectrónicas de Pirolizados</i>	97

<i>III.2.5) Espectroscopía UV-Visible: Luminiscencia de Pirolizados</i>	100
<i>III.2.6) Discusión General</i>	118
CAPITULO IV: CONCLUSIONES	131
CAPITULO V: BIBLIOGRAFÍA	135
INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA	143

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Emisión de iones lantánidos en soluciones acuosas para diferentes estados de oxidación.....	4
Tabla 2. Descripción del procedimiento de síntesis de los tipos de precursores (I) a (XIV)	18
Tabla 3. Rendimientos de calcinación para los productos pirolíticos de precursores de tipo (I) a (XIV)	23
Tabla 4. Comparación de frecuencias de vibración para polímeros libres y coordinados con sales lantánidas.....	31
Tabla 5. Pérdidas de masa obtenidas por TGA para polímeros.....	33
Tabla 6. Pérdidas de masa obtenidas por TGA para sales lantánidas.....	36
Tabla 7. Pérdidas de masa y rendimientos de coordinación obtenidas por TGA para precursores macromoleculares.....	43
Tabla 8. Rendimientos de coordinación obtenidos por TGA para precursores macromoleculares.....	48
Tabla 9. Resumen descriptivo de las fases con sus morfologías obtenidas a partir de la pirolisis de precursores Ln-Polímero	71
Tabla 10. Tamaños promedio y tipo de nanopartículas obtenidas a partir de la pirolisis de precursores Ln-Polímero.....	74
Tabla 11. Resumen de brechas de banda obtenidas para óxidos lantánidos nanoestructurados..	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación general de la fórmula de los precursores formados por quitosano y poli(estireno-co-4- vinilpiridina) con las sales lantánidas.....	11
Figura 2. Esquema representativo generalizado de la técnica en estado sólido planteada para este trabajo.....	13
Figura 3. Gráfico esquemático del proceso pirolítico de los precursores macromoleculares Ln-Polímero.....	22
Figura 4. Espectros FT-IR para Quitosano y PS-co-4-PVP.....	28
Figura 5. Espectros FT-IR para precursor Dy-Quitosano contrastada con polímero sin coordinar, relación molar sal/ligante 1:1.....	29
Figura 6. Espectros FT-IR para precursor Tm-(PS-co-4-PVP), contrastada con copolímero sin coordinar, relación molar sal/ligante 1:2.....	30
Figura 7. Curvas TGA/DTA para Quitosano y PS-co-4-PVP.....	33
Figura 8. Curvas TGA/DTA para EuCl_3 y NdCl_3	34
Figura 9. Curvas TGA/DTA para nitratos de disprosio, erbio, europio y neodimio.....	35
Figura 10. Curvas TGA/DTA para precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ y $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ en relaciones molares sal/ligante 1:2 y 1:5 respectivamente.....	41
Figura 11. Curvas TGA/DTA para precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ y $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ bajo relaciones molares sal/ligante 1:5 y 1:10 respectivamente.....	42
Figura 12. Curvas TGA/DTA para precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ y $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ bajo relaciones molares sal/ligante 1:2 y 1:10 respectivamente.....	42
Figura 13. Modelo simple de coordinación entre moléculas de sal lantánida y de quitosano....	49

Figura 14. Modelo simple de coordinación entre moléculas de sal lantánida y de PS-co-4-PVP.....	49
Figura 15. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$	52
Figura 16. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	53
Figura 17. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$	54
Figura 18. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	56
Figura 19. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	57
Figura 20. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	58
Figura 21. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	59
Figura 22. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$	61
Figura 23. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	62
Figura 24. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$	63
Figura 25. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	65
Figura 26. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	66
Figura 27. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	68
Figura 28. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	69
Figura 29. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$	76
Figura 30. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	77

Figura 31. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$	79
Figura 32. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	80
Figura 33. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	81
Figura 34. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	82
Figura 35. Micrografías STEM para pirolizados de precursores $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$	83
Figura 36. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (III) , relación molar sal/ligante 1:1.....	86
Figura 37. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (III) , relación molar sal/ligante 1:5.....	87
Figura 38. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (IV) , relación molar sal/ligante 1:2.....	87
Figura 39. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (IX) , relación molar sal/ligante 1:1.....	89
Figura 40. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (IX) , relación molar sal/ligante 1:5.....	90
Figura 41. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (X) , relación molar sal/ligante 1:2.....	91
Figura 42. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (X) , relación molar sal/ligante 1:10.....	91
Figura 43. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (XI) , relación molar sal/ligante 1:1.....	93
Figura 44. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (XI) , relación molar sal/ligante 1:5.....	94
Figura 45. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (XII) , relación molar sal/ligante 1:2.....	95

Figura 46. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (XII) , relación molar sal/ligante 1:10.....	96
Figura 47. Espectro UV-Visible de Emisión Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Eu-Polímero.....	104
Figura 48. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Eu-Polímero.....	105
Figura 49. Esquema de energía de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Eu-Polímero.....	106
Figura 50. Espectro UV-Visible de Fotoluminiscencia para productos pirolíticos de precursores Dy-Polímero.....	108
Figura 51. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Dy-Polímero.....	109
Figura 52. Esquema de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Dy-Polímero.....	110
Figura 53. Espectro UV-Visible de Emisión Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Er-Polímero.....	112
Figura 54. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Er-Polímero.....	113
Figura 55. Esquema de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Er-Polímero	114
Figura 56. Espectro UV-Visible de Emisión Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Tm-Polímero.....	116
Figura 57. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Tm-Polímero.....	116

Figura 58. Esquema de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Tm-Polímero.....	117
Figura 59. Esquema sugerido para la pirólisis de precursores Ln-Polímero.....	125
Figura 60. Variación de las brechas de banda E_g en la serie de óxidos lantánidos.....	128

LISTA DE NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

- LnOX:** Oxihaluros Lantánidos en general
- Ln:** Elementos Lantánidos en general
- X:** Anión haluro o nitrato
- PS-co-4-PVP o PSVP:** Co-polímero Poli(estireno-co-4-vinilpiridina)
- Copolímero:** Poli(estireno-co-4-vinilpiridina)
- Chi:** Quitosano
- LnOCl:** Oxicloruros Lantánidos en general
- Ln₂O₃:** Óxidos Lantánidos en general
- LnX₃:** Sales lantánidas en general con aniones Cloruro o Nitrato
- FT-IR:** Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
- XRD:** Difracción Policristalina de Rayos X
- SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido
- EDS:** Espectroscopia por Energía Dispersiva de Rayos X
- TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión
- HR-TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
- TGA:** Análisis Termogravimétrico
- DTA:** Análisis Térmico Diferencial
- PDF:** Powder Diffraction File
- bcc:** Celda cristalina de tipo cúbica centrada en el cuerpo
- SAED:** Patrón de difracción de electrones de área seleccionada
- STEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido
- Ln(OH)₂Cl y Ln(OH)Cl₂:** Hidroxicloruros Lantánidos en general
- Ln₂O₂CO₃:** Dioxicarbonatos Lantánidos en general
- Ln₂ONO₃:** Oxinitratos Lantánidos en general

NOMENCLATURA Y COMPOSICIÓN DE PRECURSORES

Numeración de Nomenclatura	Precursor Macromolecular	Relación Sal/Ligante	Fórmula de Producto Pirolítico
(I)	[EuCl ₃] _n •Quitosano	1:1	Eu ₂ O ₃
		1:5	Eu ₂ O ₃
(II)	[EuCl ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	Eu ₂ O ₃
		1:10	Eu ₂ O ₃ EuOCl
(III)	[NdCl ₃] _n •Quitosano	1:1	NdOCl
		1:5	NdOCl
(IV)	[NdCl ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	NdOCl
		1:10	NdOCl
(V)	[Eu(NO ₃) ₃] _n •Quitosano	1:1	Eu ₂ O ₃
		1:5	Eu ₂ O ₃
(VI)	[Eu(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	Eu ₂ O ₃
		1:10	Eu ₂ O ₃
(VII)	[Nd(NO ₃) ₃] _n •Quitosano	1:1	Nd ₂ O ₃
		1:5	Nd ₂ O ₃
(VIII)	[Nd(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	Nd ₂ O ₃ Nd ₆ O ₁₁
		1:10	Nd ₂ O ₃ Nd ₆ O ₁₁
(IX)	[Dy(NO ₃) ₃] _n •Quitosano	1:1	Dy ₂ O ₃
		1:5	Dy ₂ O ₃
(X)	[Dy(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	Dy ₂ O ₃
		1:10	Dy ₂ O ₃
(XI)	[Er(NO ₃) ₃] _n •Quitosano	1:1	Er ₂ O ₃
		1:5	Er ₂ O ₃
(XII)	[Er(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	Er ₂ O ₃
		1:10	Er ₂ O ₃
(XIII)	[Tm(NO ₃) ₃] _n •Quitosano	1:1	Tm ₂ O ₃
		1:5	Tm ₂ O ₃
(XIV)	[Tm(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP	1:2	Tm ₂ O ₃
		1:10	Tm ₂ O ₃

RESUMEN

Los elementos lantánidos son una reciente y atractiva fuente de estudio debido a sus propiedades luminiscentes, electrónicas y magnéticas. Se caracterizan por tener usualmente un estado de oxidación +3 siendo muy estudiados sus óxidos del tipo Ln_2O_3 . Especialmente interesantes son los óxidos lantánidos nanoestructurados para los cuales sus propiedades nanométricas se ven modificadas aumentando la variedad de aplicaciones. Aun cuando existen muchos métodos de obtención de óxidos lantánidos nanoestructurados en solución, es sabido que la obtención de estos materiales en estado sólido, facilita su incorporación a dispositivos de aplicación práctica. En esta tesis se presenta un nuevo método de obtención en estado sólido de óxidos lantánidos nanoestructurados a través del tratamiento térmico de los precursores macromoleculares $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{Polímero}$ (Ln = Lantánido y X = Aniones Cl^- o NO_3^- ; Polímero = Quitosano o Poli(estireno-co-4-vinilpiridina), PS-co-4-PVP).

Dichos precursores se formaron por reacción directa entre la sal lantánida y el polímero suspendidas en diclorometano y fueron caracterizados por espectroscopía FT-IR y análisis termogravimétrico. Luego de sintetizar los precursores se procedió a calcinar al aire éstos a una temperatura de 800 °C por un tiempo de 4 horas. Estas nanoestructuras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis por energía dispersiva de Rayos-X (EDS), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), Espectroscopía UV-Visible de fotoluminiscencia y Difracción Policristalina de Rayos X.

Se obtuvieron productos de tipo LnOCl y Ln_2O_3 nanoestructurados, cuyas morfologías y tamaños de partículas dependieron del tipo de sal lantánida, la naturaleza del polímero y de las relaciones molares $\text{LnX}_n/\text{Polímero}$ utilizadas. Se estableció además en estos compuestos la

influencia del tipo y la fase cristalina, del tipo de nanopartículas, y de la morfología de estructuras en la intensidad de transiciones luminiscentes específicas de emisión y excitación. La obtención de las fases LnOCl y Ln₂O₃ desde los precursores macromoleculares ocurrió por tres caminos posibles mediante intermediarios hidroxiclорuros, oxinitratos y dioxicarbonatos lantánidos. No todos los óxidos lantánidos sufrieron variaciones apreciables de propiedades optoelectrónicas bajo escala nanométrica. Además se encontró una relación entre los valores de brechas de bandas determinadas para los óxidos Ln₂O₃ y su periodicidad a través de la serie lantánida.

ABSTRACT

Lanthanide elements are a recent, attractive source of research thanks to its luminescent, electronic and magnetic properties. It characterizes by usually having a +3 oxidation state, being well studied their oxides of type Ln_2O_3 . Especially interesting are nanostructured lanthanide oxides for which their nanometric properties are modified by gaining a variety of applications. Although there are many methods of obtaining nanostructured lanthanide oxides in solution, it is known that obtaining these materials in solid state, facilitates their incorporation into practical application devices. In this thesis is presented a new method of solid-state obtaining of nanostructured lanthanide oxides through thermal treatment of macromolecular precursors $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{Polymer}$ (Ln = Lanthanide and X = Cl^- or NO_3^- Anions; Polymer = Chitosan or Poly(styrene-co-4-vinylpyridine), PS-co-4-PVP).

The aforementioned precursors were formed by direct reaction between the lanthanide salt and the polymer suspended on dichloromethane and were characterized by FT-IR and thermogravimetric analysis. After synthesise the precursors, it proceeded to calcinate these in air up to 800 °C temperature for a 4 hour lapse. These nanostructures were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Photoluminescence UV-Visible Spectroscopy and X-Ray Polycrystalline Diffraction.

Nanostructured products of type LnOCl and Ln_2O_3 were obtained, whose morphologies and particle sizes depended of the lanthanide salt type, the nature of polymer and the $\text{LnX}_n/\text{Polymer}$ molar ratios. The influences of crystalline type and phase, type of nanoparticles, and structural morphology on the intensity of specific emission and excitation luminescent

transitions were also established in these compounds. The obtaining of phases LnOCl and Ln₂O₃ from macromolecular precursors occurred in three possible pathways through hydroxychlorides, oxynitrates and lanthanide dioxycarbonates intermediates. Not all lanthanide oxides suffered considerable variations of optical and electronic properties under nanometric scale. Furthermore, a relationship between band gap values determined for Ln₂O₃ oxides and its periodicity through lanthanide series were found.

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentado por el candidato:

DANIEL ANDRÉS CARRILLO AGÜERO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 17 de Abril de 2019.

Director de Tesis:

Dr. Carlos Díaz Valenzuela

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Eduardo Soto Bustamante

Dra. Ana María Atria Salas

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Dr. Jorge Pavez Irrazábal

Con amor y cariño para Patricia, Raúl, Virgilia, Adán y César

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1) Compuestos con Lantánidos: Sales simples, óxidos y oxohaluros

Se definen como lantánidos a todos los elementos que pertenezcan al período 6 de la tabla periódica (desde el La hasta el Lu) y coloquialmente se les designa como “tierras raras”, debido a su escasa abundancia en el planeta. Los lantánidos se encuentran en la naturaleza en forma de óxidos y además forman parte de los “Elementos de Transición Interna”. A excepción del lutecio, todos los lantánidos poseen capas de orbitales f desocupados (el llenado de electrones se realiza en la capa 4f) y se caracterizan por generar cationes trivalentes (también existen iones divalentes y tetravalentes de Eu y Ce).^[1] Su química depende fuertemente del radio iónico, que decrece a medida que aumenta el número atómico. A pesar de que La y Lu poseen electrones de valencia en la capa d, sus propiedades químicas son similares al resto de los lantánidos, haciéndolos asociables a esta denominación. Los orbitales 4f están contenidos en la configuración electrónica de [Xe], siendo éstos aislados y no pudiendo participar como orbitales enlazantes; por esta razón los efectos de campo cristalino son pequeños y no son capaces de formar enlaces π .^[2] Además dichos orbitales otorgan momentos magnéticos excepcionales, susceptibles de medirse con el fin de estudiar los enlaces involucrados.^[3] Estos elementos están afectados al fenómeno de la “Contracción de los Lantánidos”, que consiste en la disminución del radio atómico a medida que aumenta el número atómico y que se debe al bajo apantallamiento que otorgan los orbitales 5s y 5p para los orbitales 4f,^[2] dejando a estos últimos lo más cerca posible del núcleo y por ello siendo afectados fuertemente por la carga nuclear del elemento en cuestión.

La química de compuestos de coordinación con lantánidos se basa fundamentalmente en la existencia de los cationes Ln^{+3} , no obstante se encuentran complejos con estados de oxidación +4 (para Ce y Tb) y +2 (para Eu e Yb). Son complejos altamente electropositivos y catalogados como ácidos de Lewis fuertes. Gracias a que los orbitales 4f sufren un bajo apantallamiento,

éstos logran un pequeño solapamiento efectivo con cualquier ligante enlazante, por ello los complejos lantánidos tienen un bajo o nulo carácter covalente.^[4] Los complejos en general se forman por enlaces electrostáticos débiles en todas las orientaciones posibles, y cuya simetría la dictan los ligantes, dando paso a un preponderante efecto estérico en el que la saturación coordinante del catión es balanceada con las repulsiones estéricas; con ello se obtienen geometrías usualmente irregulares.^[5] Los complejos lantánidos son eficaces catalizadores, aplicados en procesos tales como condensaciones aldólicas, adiciones de alquilo a aldehídos o la nitración de compuestos aromáticos.^[6-8]

Dentro de los compuestos de sales lantánidas se encuentran hidruros,^[1] haluros,^[9-11] óxidos, hidróxidos, calcogenuros,^[2] nitruros y arseniuros,^[10,12] carburos, boruros^[13] y compuestos organometálicos.

Los óxidos lantánidos se encuentran principalmente en forma de sesquióxidos, Ln_2O_3 , que pueden adoptar estructuras heptacoordinadas hexagonales, hexacoordinadas cúbicas^[11] o monoclinicas; se caracterizan por ser higroscópicos y por absorber CO_2 , transformándose en hidróxidos, hidroxicarbonatos y carbonatos^[14] y son capaces de reaccionar con ácidos para formar sales. Dentro de las excepciones está el CeO_2 , con un estado de oxidación +4; es un ácido de Lewis insoluble, utilizado en convertidores catalíticos; además están los óxidos no estequiométricos de praseodimio y terbio tetravalentes; los monóxidos de europio e iterbio siendo el primero ferromagnético a bajas temperaturas y un semiconductor;^[2] y los monóxidos de neodimio y samario.^[4]

Los oxohaluros son compuestos de formación intermedia entre los óxidos y los haluros con fórmula LnOX (Ln = Cation lantánido y X = Haluro), siendo aquellos con altos estados de oxidación, fuertes agentes oxidantes y similares en fuerza oxidativa a sus respectivos óxidos o

haluros. Ellos pueden ser fácilmente hidrolizables, debido a que los enlaces M-O son más fuertes que los enlaces M-X, otorgando una contribución de entalpía favorable en la energía libre de Gibbs de reacción.^[15] Son ácidos de Lewis en particular los compuestos con número de coordinación 3 ó 4, que al aceptar uno o más pares de electrones de una base de Lewis, se vuelven penta- o hexacoordinados.^[16] Sus enlaces son diferenciables por espectroscopía vibracional; los enlaces M-O tienden a vibrar en modo de elongación en la región de los 1000 cm^{-1} y los enlaces M-F en la región de los 800 cm^{-1} o a frecuencias inferiores; la diferencia de frecuencias observadas para estos enlaces tiende a aumentar según el peso atómico del halógeno o el metal involucrado.^[17] Además los oxohaluros de altos estados de oxidación son intensamente coloreados debido a las transiciones de transferencia de carga ligante-metal.^[18]

En general, esta serie de elementos se caracteriza por poseer propiedades luminiscentes, de excitación y emisión en distinta longitud de onda para cada elemento, describiendo así fenómenos de fluorescencia. Usualmente emiten en el rango del Visible, tal como sus formas iónicas en solución acuosa, según lo observado en la Tabla 1:

Tabla 1: Emisión de iones lantánidos en soluciones acuosas para diferentes estados de oxidación. Los fondos coloreados indican la tonalidad observada en el rango del Visible, los fondos incoloros indican emisiones no observadas en el rango del Visible.^[4]

<i>Estado de Oxidación</i>	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
+2						Sm ²⁺	Eu ²⁺						Tm ²⁺	Yb ²⁺	
+3	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
+4		Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺					Tb ⁴⁺	Dy ⁴⁺					

1.2) Óxidos lantánidos nanoestructurados^[19]

Se ha desarrollado una amplia gama de morfologías y tamaños de nanoestructuras de óxidos lantánidos. Su énfasis de estudio se ha dirigido principalmente a las propiedades

luminiscentes de estos óxidos, las cuales pueden ser moduladas según la superficie, composición química y la alteración de fases cristalinas, confiriendo interesantes aplicaciones. Las nanoestructuras de óxidos lantánidos se caracterizan por tener óptima luminiscencia y transferencia de energía, y una conversión ascendente regulable desde radiación infrarroja a luz visible que permite definir aplicaciones tales como láseres, fluorescencia a dos fotones, catodoluminiscencia, entre otras.^[20]

Se ha demostrado su aplicabilidad como material huésped para fuentes laser de alta potencia, el uso en catalizadores de alta eficiencia y de diagnóstico biológico o médico como marcado luminiscente.^[21] Para la obtención de estos óxidos de fases puras, en la mayoría de los casos se requiere de un tratamiento termal luego de la precipitación de precursores, usualmente hidróxidos, y como productos se obtienen polvos de gran polidispersidad y morfologías no controladas.^[21]

1.3) Oxihaluros lantánidos nanoestructurados

A diferencia de lo ampliamente estudiados que han sido los óxidos lantánidos nanoestructurados, el estudio de nanoestructuras de oxihaluros lantánidos es nuevo y escaso. En general, los oxihaluros lantánidos combinan las propiedades que poseen los cristales haluros y su matriz de óxido. En su forma nanoestructurada, se caracterizan por poseer propiedades únicas y excelentes, haciéndolas propicias para matrices luminiscentes; ejemplo de esto es que el LaOBr dopado con Eu y Tb se ha utilizado como un fósforo intensificador para rayos X; además poseen una baja energía de fonones y una estabilidad química que los hacen útiles como materiales ópticos para materiales luminiscentes de conversión ascendente;^[22] además, poseen interesantes y excelentes propiedades eléctricas y magnéticas por el hecho de tener iones Cl^- o Br^- como parte de la fase sólida.^[23] Actualmente, la investigación de oxifluoruros lantánidos nanoestructurados

ha sido limitada al desarrollo de cristales macro o bien capas delgadas obtenidas por pocas rutas químicas, tales como las reacciones en estado sólido a altas temperaturas, método sol-gel, deposición con vapores químicos o soluciones, pero además existen pocos trabajos de obtención de nanocristales de oxifluoruros en fase solución, ejemplo de ello es la obtención de oxifluoruros lantánidos en nanocristales por el calentamiento de mezclas de trifluoroacetatos lantánidos con ácido oleico/oleilamina.^[24]

1.4) Métodos de preparación de óxidos y oxihaluros lantánidos en solución y en estado sólido

En lo abundante y reciente de las investigaciones relacionadas con la obtención de nanoestructuras de óxidos y oxihaluros lantánidos, existen variados y detallados estudios de técnicas de obtención en fase solución, y escasas técnicas de obtención en estado sólido. Ejemplo de esto son fases Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 y Gd_2O_3 en forma de plaquetas o barras de hasta 80 nm en solución y depositado en autoclave,^[21] óxidos de Er, Tm, Yb y Lu en forma de nanotubos huecos con diámetros de hasta 6 nm obtenidos mediante co-precipitación y templado,^[25] nanopartículas esféricas y hexagonales de Er_2O_3 de 3 nm, cubiertas por nanotubos de carbono en medio acuoso y usando ultrasonido,^[26] nanobarras de óxidos lantánidos originados de nanobarras de hidróxidos lantánidos vía método hidrotermal,^[27] nanodiscos de óxidos de Sm, Gd y Dy de hasta 400 nm, formados por método sol-gel,^[28] placas delgadas de óxidos de Gd y Dy formados por deposición con vapores organometálicos,^[29] nanotubos de Eu_2O_3 obtenidos por método sol-gel^[30] y nanoplacas cuadradas de Gd_2O_3 de hasta 8,1 nm obtenidos en solución.^[31] Además se han obtenido fases de Lu_2O_3 dopado con Eu, Tb, Yb, Er, Tm y Ho en forma de nanoesferas con un diámetro máximo de 95 nm obtenido por co-precipitación en medio básico,^[32] nanopartículas de óxidos lantánidos inferiores a los 5 nm^[33] que pueden ser dopados

con otros lantánidos,^[34] toda la serie de oxifluoruros de lantánidos en forma de nanoplacas y nanopartículas mediante fluoración en solución,^[35] oxifluoruros de lantano dopados con Ce, Tb, Eu vía método solvotermal con surfactantes o en medio ácido,^[24,36] dopados con Yb y Er por método hidrotermal,^[37] y oxifluoruros de gadolinio dopados con Ce, Tb, Eu, Yb y Er por método solvotermal con surfactantes o en medio ácido^[24,36] y dopados con Er e Yb en método hidrotermal.^[22,38]

Los ejemplos antes mencionados efectuados en solución han tenido como propósito evaluar los factores que permiten modular el tamaño, la morfología, la composición química, las fases cristalinas y fundamentalmente, la luminiscencia de los nanomateriales formados para otorgar futuras y variadas aplicaciones. Entre estos factores se encuentran el elemento lantánido, las proporciones molares de cada elemento lantánido o bien de los ligantes usados en los precursores, temperatura de templado, uso de autoclaves y surfactantes, regulación del pH de reacción de los precursores, entre otros; **no obstante, a pesar de la ventaja que resulta obtener nanomateriales en solución con respecto a que se forman partículas de pequeño tamaño y de baja dispersión de tamaños y morfologías, su estabilización y aislación requiere de tratamientos complejos y condiciones de almacenamiento especiales, limitando así su aplicabilidad.**

Dentro de los escasos métodos en estado sólido están la obtención de óxidos de Yb, Er, Gd, Sm, Nd, Pr y Lantano a partir de la calcinación a 450 °C de precursores precipitables Sal Lantánida/hexadecilamina, notando que los precursores fueron sintetizados en solución y los calcinados tienen morfología mesoporosa, vale decir, con poros de pequeño tamaño y con una gran superficie,^[39] la formación de óxidos de Gd y Dy en forma de capas delgadas de granos a partir de la deposición de vapores de precursores organometálicos Lantánido-Guanadinato Gd(DPDMG)₃ y Dy(DPDMG)₃ sobre láminas de silicio y alúmina a baja presión y con

temperaturas entre los 300 y 700 °C, aumentado su cristalinidad y la altura de la capa conforme a mayores temperaturas,^[29] la obtención de óxidos metálicos dopados con cerio y lantano en fases CeO₂ y LaMO₃ (M = metal de transición) en forma de aglomerados con tamaños de hasta 450 nm compuestas de nanopartículas de entre 50 a 100 nm de tamaño, obtenidas por el calentamiento entre 900 y 1100 °C de mezclas sólidas de óxidos metálicos y óxidos lantánidos en distintas proporciones;^[40] y la formación de LaOCl y LaOBr a partir de la reacción directa entre óxido de lantano y cloruro o fluoruro de lantano a estado sólido por molienda que originan nanopartículas aglomeradas sin forma definida con un tamaño que bordea los 200 nm.^[23] Otros ejemplos son la obtención de fases Y₂O₃ dopadas con Eu, Tb, Tm, Er e Yb, en forma de nanoesferas con un tamaño entre 4 a 20 nm;^[20] óxidos de Nd, Sm, Yb, Pd y Lantano mesoporosos obtenidos por calcinación y remoción de surfactantes a altas temperaturas,^[39] nanomateriales de óxidos metálicos dopados con lantano de hasta 100 nm obtenidos por calcinación de fases óxidos metálicos a 1100 °C,^[40] y óxido de gadolinio dopado con europio en forma de esferas de hasta 600 nm de diámetro obtenidas por síntesis con polioles.^[41] y mezclas físicas de cloruro y fluoruro de lantano con óxido de lantano.^[23]

Los métodos desarrollados en estado sólido, producen nanomateriales de mayor tamaño, con grandes dispersiones de tamaños y con una cristalinidad variable. **A pesar de esto, no requieren estabilizantes, permite generar sistemas híbridos y “core-shell” que orientan a este tipo de óxidos hacia una aplicabilidad biológica y además desarrolla en forma sencilla aplicaciones magnéticas e incluso eléctricas como mostró en las secciones I.2) y I.3).**

1.5) Quitosano y PS-co-4-PVP

El quitosano es un polímero caracterizado por ser no tóxico, hidrofílico, biocompatible y biodegradable. Es un polisacárido^[42-45] obtenido mediante la desacetilación de Quitina, el

segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, que puede ser obtenido de los caparazones de crustáceos, moluscos, insectos y de algunos hongos. Ver su estructura en la Figura 1.

En esencia el quitosano es estructuralmente un co-polímero de N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina, cuya relación de sus cantidades varía por el porcentaje de desacetilación de la quitina, usualmente encontrado entre un 60 y 100%. Es una cadena polimérica que contiene enlaces β -1,4 entre cada unidad de D-glucosamina, que la hace similar a la celulosa a excepción del grupo amino que reemplaza el grupo hidroxilo en la posición C-2. La cadena de quitosano puede sufrir protonación según el pH de la solución a trabajar o el grado de desacetilación, confiriendo excelentes propiedades antibacterianas, antimicóticas y de fijación de metales tóxicos, útiles para la purificación de agua o de aire.^[43] Debido a la presencia de átomos de oxígeno (grupos -OH y C-O-C) pero principalmente por el hecho de tener grupos amino primarios fácilmente protonables en la cadena polimérica, este polímero puede enlazar diversos iones metálicos formando complejos macromoleculares.^[46-48] Aun cuando la capacidad de retener metales en solución ha sido ampliamente estudiada, sus complejos macromoleculares formados en estado sólido no han sido bien caracterizados. Sin embargo, para algunos complejos de Cu se han realizado estudios de Rayos-X y de EPR.^[49,50] El quitosano puede actuar como “estabilizante” en solución para la formación de nanopartículas metálicas.^[50-59]

Este polímero es de gran interés para la síntesis de nanomateriales debido a que se han desarrollado algunas aplicaciones biológicas^[60,61] incluyendo biosensores para glucosa^[62] y como soporte para ciertos procesos catalíticos.^[63] Son escasos los trabajos efectuados con este polímero, para obtener nanopartículas que contengan lantánidos: ejemplo de ello son los casos de obtención de nanocristales de 20 nm de LaF₃ dopados con Eu⁺³ coprecipitados con quitosano que actuando como surfactante, permitió mejorar solubilidad acuosa y biocompatibilidad;^[64] estructuras core-shell compuestas de un núcleo nanoparticulado de Quitosano con Eu⁺³ y Tb⁺³ formado en solución encapsulado en una matriz de sílica que permite conjugar la emisión

luminiscente de ambos lantánidos más emisiones anchas del quitosano y de la mezcla quitosano-sílica;^[65] la obtención de materiales híbridos porosos (con tamaño de poros de 2 a 50 nm) de quitosano-sílica funcionalizado con EDTA y DTPA mediante método hidrolítico para adsorber lantánidos con futura aplicación cromatográfica;^[66] la formación de nanoesferas entre 50 a 100 nm de quitosano dopadas con Tb, Eu y Gd y magnetita obtenidas en solución para iluminadores de núcleos celulares y vectores no virales fluorescentes en transporte de ADN plasmídico;^[67] nanopartículas autoorganizadas sobre 50 nm de tamaño de quitosano funcionalizados con ácido hialurónico y complejos de Eu^{+3} /2-tenoil trifluoroacetona/1,10-fenantrolina obtenidas en solución para su aplicación como polielectrolitos, que a su vez permite incrementar emisión luminiscente de Eu^{+3} respecto al uso de complejos sin funcionalización con polímeros^[68]; la formación de nanopartículas de CaF_2 dopado con europio estabilizadas y recubiertas con quitosano para luego utilizar los grupos amina de este polímero para entrecruzarlas con biomoléculas y proteínas como la Albúmina de Suero bovino^[69]; y la coordinación de LaCl_3 con quitosano en solución que produjo nanopartículas con tamaños de hasta 10 nm, utilizados para la catálisis de reacciones de aza-Michael de β -enaminona bajo microondas^[70]. A pesar de los ejemplos mostrados, no se conoce la participación de quitosano en estado sólido para la preparación de nanopartículas con lantánidos.

En consecuencia, se ha seleccionado este compuesto como “molde” para la preparación de nanopartículas en estado sólido, además, debido a su gran capacidad para generar enlaces de coordinación con iones metálicos, y fundamentalmente por su fácil disponibilidad, bajo costo y es un compuesto que es obtenido a partir de fuentes naturales en el país.

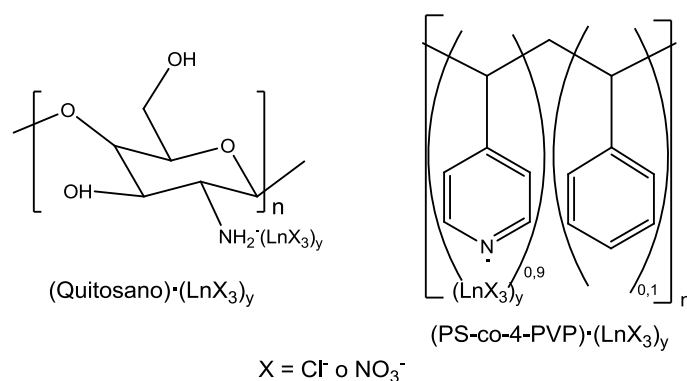


Figura 1: Representación general de la fórmula de los precursores formados por quitosano y poli(estireno-co-4-vinilpiridina) con las sales lantánidas.

La Poli(estireno-co-4-vinilpiridina), PS-co-4-PVP, es conocida como un co-polímero sintético, con las unidades 4-vinilpiridina y estireno distribuidas estrictamente al azar y que se puede sintetizar por polimerización radicalaria a partir de estireno y 4-vinilpiridina.^[71] Ver su estructura en Figura 1. Este polímero ha sido vastamente estudiado en lo que se refiere a la determinación de propiedades de equilibrio y de autoensamblado en soluciones acuosas según pH y fuerza iónica, su capacidad de interactuar con otros polímeros en solución y su formación de aductos vía puentes de hidrógeno polímero-soluto con otras estructuras poliméricas con grupos hidroxilo y piridilo. Además, este polímero genera interés debido a que la unidad vinilpiridina puede coordinar iones metálicos a través del grupo piridina y la unidad estireno forma ovillos dando lugar a estables complejos macromoleculares.^[71-75] Es así que la PS-co-4-PVP ha sido usado como “molde” y a la vez como “estabilizante” en la preparación de nanopartículas metálicas en solución.^[76-80] La utilización de este copolímero en combinación con lantánidos es considerablemente escasa: ejemplo de ello es el proceso de metilación de este copolímero para producir polímeros catiónicos unidos a aniones quelatos de nitratos de samario, europio y terbio para crear polímeros que puedan modificar propiedades luminiscentes bajo distintas cantidades de agua en el medio,^[81] y el uso de este copolímero en bloque para formar nanoestructuras híbridas en forma de películas conteniendo europio y preparados en solución

que muestran una conservación de las propiedades luminiscentes de europio.^[82] Sin embargo, hasta ahora no se ha informado el uso de este polímero como “molde” en estado sólido para la preparación de nanopartículas.^[83] Se ha seleccionado este polímero como un posible “molde” en estado sólido para la preparación de óxidos y oxiclорuros lantánidos nanoestructurados debido a que se conjuga la capacidad coordinativa de las unidades 4-vinilpiridina y el aporte de materia orgánica de la unidad antes mencionada y de las unidades estireno que al calcinar producen CO₂ necesario para generar huecos que permitan crecer en forma controlada las nanopartículas, tal como avalan anteriores trabajos en nuestro laboratorio con varios metales de transición al calcinar precursores macromoleculares que contienen este copolímero.^[83, 84]

1.6) Nuestra propuesta

En base a lo revisado previamente como estado del arte, se propuso con este trabajo un método sencillo y generalizado en estado sólido para la síntesis y caracterización de LnOCl y Ln₂O₃ nanoestructurados a partir de complejos macromoleculares LnX₃•Polímero (Ln = Lantánido y X = Anión de la sal lantánida) y su posterior calcinación al aire a 800 °C, usando como polímeros quitosano y PS-co-4-PVP como “moldes” en estado sólido. Previamente se han sintetizado complejos macromoleculares Metal-Polifosfaceno cuya pirólisis produce materiales nanoestructurados de fases metálicas, de óxidos metálicos y de fosfatos metálicos cuya variación de fases depende de la temperatura de calcinación y de los grupos ligantes alrededor de los polifosfacenos.^[85-90]

Con este método planteado se buscó estudiar la influencia que ejercieron cada uno de los polímeros, la relación molar sal/monómero de ligante, y las diversas sales lantánidas en el tamaño y morfología, cristalinidad y luminiscencia de las partículas obtenidas. Una representación del método se representa a continuación en la Figura 2.

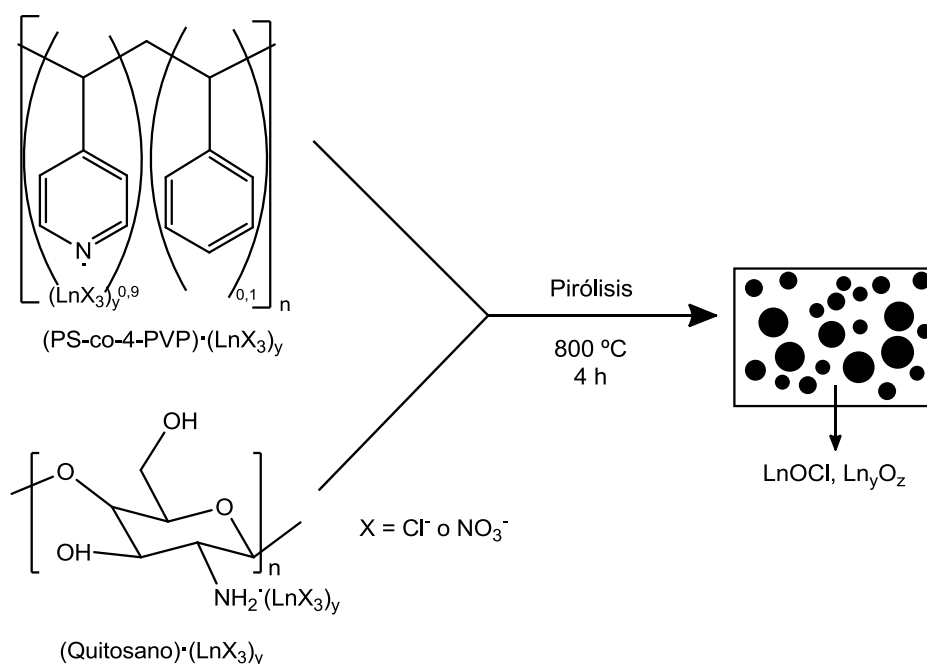


Figura 2. Esquema representativo generalizado de la técnica en estado sólido planteada para este trabajo. “Ln” representa al elemento lantánido y X representa a los aniones cloruro y nitrato.

1.7) Hipótesis

Los complejos macromoleculares $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ y $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ serían precursores adecuados para actuar como “moldes” en estado sólido en la posterior formación de materiales nanoestructurados de Ln_2O_3 y/o LnOCl mediante descomposición térmica al aire a 800 °C.

La variación de la relación molar sal lantánida/polímero, la naturaleza del polímero y de la sal lantánida usada como precursor, permitiría controlar fases cristalinas, tamaño, morfología y propiedades luminiscentes de los nanomateriales formados.

I.8) Objetivos

I.8.1) Objetivo General

Esta tesis tiene como propósito sintetizar y caracterizar óxidos y/u oxiclорuros de lantánidos nanoestructurados por medio del tratamiento térmico a 800 °C de los precursores macromoleculares de los tipos $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{Q}$ (Quitосano) y $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (Ln = Lantánido y X = Anión de la sal lantánida).

I.8.2) Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar los precursores macromoleculares $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{Q}$ (Quitосano) y $[\text{LnX}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (Ln = Lantánido y X = Anión de la sal lantánida). Estos precursores serán sintetizados en cuatro relaciones molares Sal Lantánida/Polímero, 1:1 y 1:5 en la coordinación con quitосano, y 1:2 y 1:10 al coordinar con PS-co-4-PVP, con el propósito de evaluar la influencia de estas relaciones molares en las propiedades de los productos pirolíticos.
- 2) Caracterizar los precursores del primer objetivo específico por medio de análisis espectroscópico FT-IR y termogravimétrico.
- 3) Generar en estado sólido nanomateriales de óxidos y/u oxiclорuros lantánidos por calcinación de los precursores macromoleculares al aire a una temperatura específica de 800°C por un tiempo de 4 horas.
- 4) Determinar la composición, morfología y tamaño de las nanoestructuras de óxidos y/u oxiclорuros lantánidos mediante difracción policristalina de Rayos X, y microscopías SEM y TEM respectivamente.
- 5) Estudiar luminiscencia y propiedades optoelectrónicas de los óxidos y oxiclорuros nanoestructurados mediante espectroscopía UV-Visible.

CAPITULO II:
MATERIALES Y METODOLOGÍA

II.1) Reactivos y Solventes Utilizados

Todos los reactivos, solventes y materiales en esta tesis fueron utilizados como se recibieron por parte del fabricante, sin tratamientos posteriores. El grado de pureza para estos reactivos es de un 99%, a excepción de los polímeros utilizados: para el quitosano el fabricante comunica un grado de desacetilación promedio de un 80%, mientras que para la Poli(estireno-co-4-vinilpiridina) se comunica un contenido de un 10% de estireno. Los reactivos y solventes provienen desde Aldrich, Merck y J.T. Baker.

II.2) Síntesis, Tratamiento y Caracterización de Precursores

Los trabajos de síntesis de precursores de esta tesis fueron realizados en una línea de vacío, mediante un sistema de tubos Schlenk. Los precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (I), $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (II), $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (III) y $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (IV), $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (V), $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (VI), $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (VII), $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (VIII), $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (IX), $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (X), $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (XI), $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (XII), $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosoano}$ (XIII), $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ (XIV), fueron trabajados en relaciones molares metal/monómero polimérico 1:1 y 1:5 para la coordinación con Quitosoano y en relaciones molares metal/monómero polimérico 1:2 y 1:10 para la coordinación con PS-co-4-PVP. Lo efectuado para la obtención de cada uno de estos precursores se representa por las reacciones químicas mostradas a continuación, señalando al costado derecho la numeración romana para cada sistema. Los detalles experimentales de cada una de las reacciones se muestran en la Tabla 2. La caracterización posterior de los precursores se efectuó por Espectroscopía FT-IR y análisis termogravimétrico.

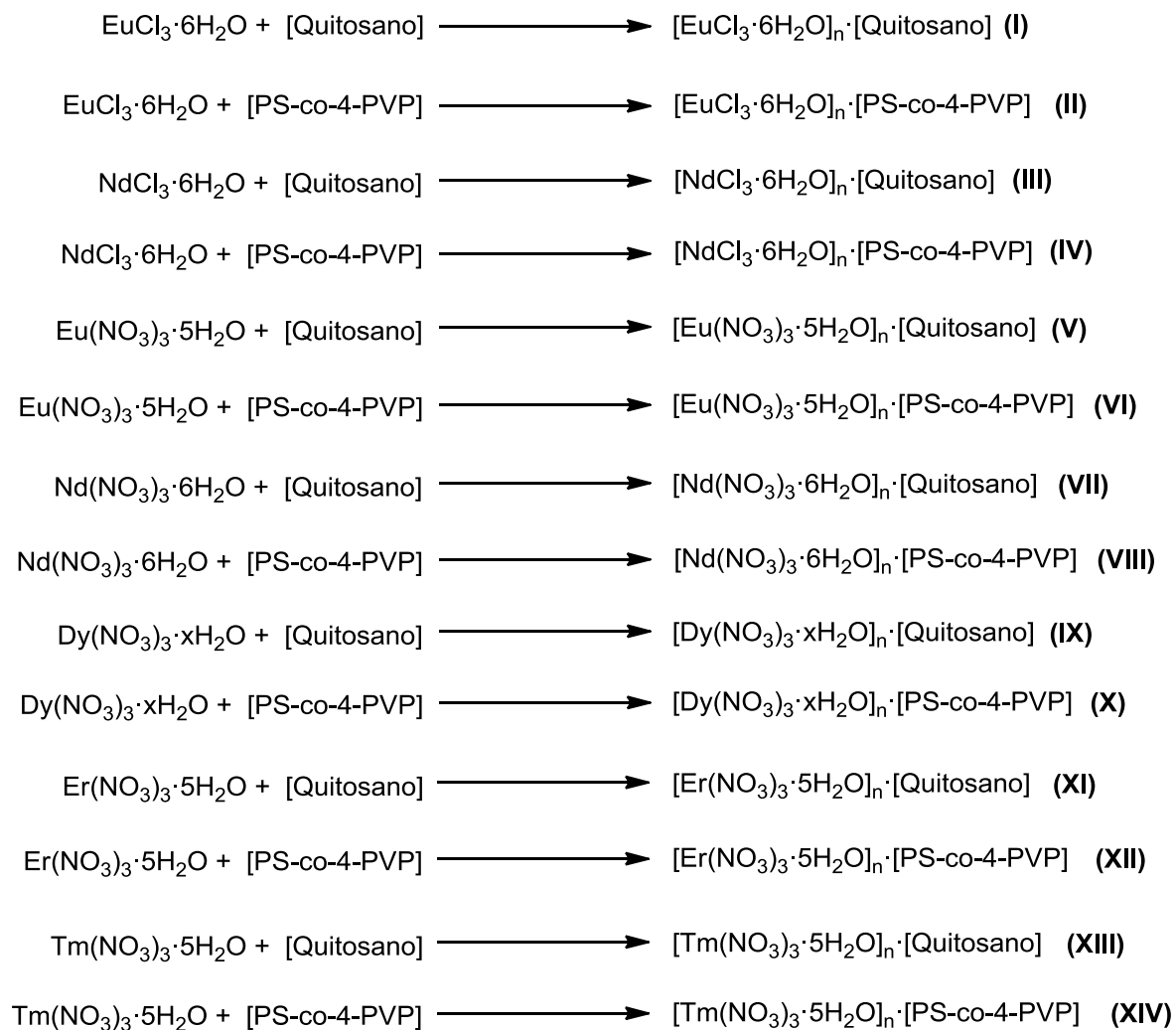


Tabla 2. Descripción del procedimiento de síntesis de los tipos de precursores **(I)** a **(VI)**

Tipo de precursor	Relación Molar Sal/Polímero	Masa de Sal Lantánida	Polímero y Masa Usada	Solvente y Volumen	Descripción Método	Observación Producto Final
(I)	1:1	EuCl ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,24 g	CH ₂ Cl ₂ , 20 mL	Mezcla de la sal y el polímero, con este último siendo agitado con el solvente en primera instancia. Agitación por 21 días a temperatura ambiente. Inicialmente se forma una suspensión de color amarillo pardo. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente a vacío.	Precipitados de color blanco.
	1:5	EuCl ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 1,17 g	CH ₂ Cl ₂ , 40 mL		
(II)	1:2	EuCl ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,29 g	CH ₂ Cl ₂ , 20 mL	Es el mismo método usado en (I) , con agitación por 21 días a temperatura ambiente. Se observan formación de coloides al séptimo día. Eliminación del solvente por vacío.	Sólido de color blanco.
	1:10	EuCl ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 1,43 g	CH ₂ Cl ₂ , 40 mL		Vidrios de color blanco.
(III)	1:1	NdCl ₃ ·6H ₂ O, 1,00 g	Quitosano, 0,48 g	CH ₂ Cl ₂ , 20 mL	Es el mismo método usado en (I) , con agitación por 14 días a temperatura ambiente. Se forman inicialmente suspensiones de color amarillo pardo. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente a vacío.	Precipitados de color blanco.
	1:5	NdCl ₃ ·6H ₂ O, 1,00 g	Quitosano, 2,39 g	CH ₂ Cl ₂ , 40 mL		
(IV)	1:2	NdCl ₃ ·6H ₂ O, 1,00 g	PS-co-4-PVP, 0,58 g	CH ₂ Cl ₂ , 20 mL	Es el mismo método usado en (I) , con agitación por 14 días a temperatura ambiente. Se observa formación de coloides al tercer día. Eliminación del solvente por vacío.	Vidrios de color blanco.
	1:10	NdCl ₃ ·6H ₂ O, 1,00 g	PS-co-4-PVP, 2,92 g	CH ₂ Cl ₂ , 40 mL		
(V)	1:1	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,20 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Mezcla de la sal y el polímero, con este último siendo agitado con el solvente en primera instancia. Agitación por 14 días a temperatura ambiente. Inicialmente se forma una suspensión amarillenta. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente por vacío.	Precipitados de color amarillo pálido.
	1:5	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 1,00 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL		
(VI)	1:2	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,25 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo método usado en (V) , con agitación por 14 días a temperatura ambiente. Inicialmente se forma una suspensión blanca. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente por vacío.	Precipitado de color blanco.
	1:10	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 1,22 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL	Es el mismo método y observaciones descritos en (V) . Eliminación del solvente por vacío.	Vidrios de color amarillento.

Tabla 2, continuación. Descripción del procedimiento de síntesis de los tipos de precursores (VII) a (XII).

Tipo de precursor	Relación Molar Sal/Polímero	Masa de Sal Lantánida	Polímero y Masa Usada	Solvente y Volumen	Descripción Método	Observación Producto Final
(VII)	1:1	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,20 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo método usado en (V). Se forma inicialmente suspensión de color rosado pálido. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente por vacío.	Precipitados de color rosado pálido.
	1:5	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,98 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL		
(VIII)	1:2	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,24 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo método usado para (V), con agitación por 14 días a temperatura ambiente. Se observa formación de coloides de color morado pálido al segundo día. Eliminación del solvente por decantación y posteriormente por vacío.	Sólido de color rosado.
	1:10	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 1,19 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL		Vidrios de color rosado pálido.
(IX)	1:1	Dy(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,25 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Mezcla de la sal y el polímero, con este último siendo agitado con el solvente en primera instancia. Agitación por 8 días a temperatura ambiente. Inicialmente se forma una suspensión de color blanco. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente por vacío.	Precipitados de color blanco.
	1:5	Dy(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 1,23 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL		
(X)	1:2	Dy(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,30 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo método usado en (IX), con agitación por 9 días a temperatura ambiente. Se observa formación de coloides al tercer día. Eliminación del solvente por vacío.	Sólidos de color blanco.
	1:10	Dy(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 1,50 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL		
(XI)	1:1	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,19 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo procedimiento y observaciones descritas en (IX). Se forma inicialmente suspensión de color rosado.	Precipitados de color rosado.
	1:5	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,97 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL	Es el mismo procedimiento descrito en (IX). Se forma inicialmente suspensión de color rosado.	
(XII)	1:2	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,23 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo método usado para (IX), con agitación por 9 días a temperatura ambiente. Se observa formación de coloides al segundo día. Eliminación del solvente por vacío.	Sólido de color rosado.
	1:10	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 1,18 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL		Vidrios de color rosado pálido.

Tabla 2, continuación. Descripción del procedimiento de síntesis de los tipos de precursores (XIII) a (XIV).

Tipo de precursor	Relación Molar Sal/Polímero	Masa de Sal Lantánida	Polímero y Masa Usada	Solvente y Volumen	Descripción Método	Observación Producto Final
(XIII)	1:1	Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,19 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Mezcla de la sal y el polímero, con este último siendo agitado con el solvente en primera instancia. Agitación por 14 días a temperatura ambiente. Inicialmente se forma una solución coloidal de color blanco. Eliminación del solvente mediante decantación y posteriormente por vacío.	Precipitados de color blanco.
	1:5	Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	Quitosano, 0,96 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL	Es el mismo procedimiento descrito para relación 1:1. Inicialmente se forma una solución coloidal de color amarillo pálido. Agitación por 14 días a temperatura ambiente.	Precipitado de color amarillo pálido.
(XIV)	1:2	Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 0,24 g	CH ₂ Cl ₂ , 30 mL	Es el mismo método usado en (XIII), con agitación por 14 días a temperatura ambiente. Se observa formación de suspensión de color blanco.	Sólidos de color blanco.
	1:10	Tm(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, 0,50 g	PS-co-4-PVP, 1,18 g	CH ₂ Cl ₂ , 50 mL	Es el mismo método y observaciones descritos en (XIII). Se observa formación de una solución de color amarillo pálido. Eliminación del solvente por vacío.	Sólidos y vidrios de color amarillo pálido.

II.3) Pirólisis de Precursores

Se siguió un protocolo único para pirolizar cada uno de los precursores trabajados utilizando un horno mufla Wisd WiseTherm LEF-304 P1, Daihan Scientific, Co. Ltd. Dicho protocolo se describe a continuación:

- 1) Se tomó una masa específica de cada precursor puesto en un crisol de porcelana. La medición de la masa de la muestra se efectuó por diferencia.
- 2) Se ambientó el horno programando el aumento de temperatura hasta los 200 °C en 30 minutos, luego de este tiempo se colocó el crisol con la muestra.
- 3) El horno permaneció a 200 °C por 10 minutos, posteriormente se elevó su temperatura a 800 °C en 60 minutos, para finalmente permanecer a esta temperatura por 4 horas.
- 4) Se enfrió el crisol por el lapso de 12 horas, para finalmente masar la muestra calcinada por diferencia respecto de la masa del crisol. Con este dato se calcula el rendimiento de síntesis de la reacción.

Este procedimiento se expresa en una secuencia de rampas de temperatura establecida según Figura 3.

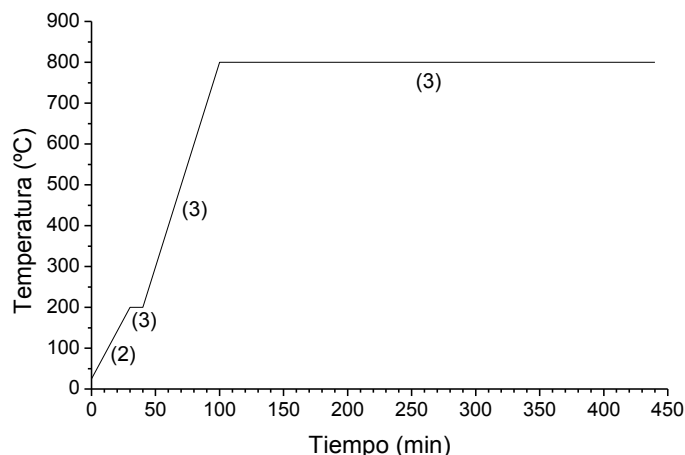


Figura 3. Gráfico esquemático del proceso pirolítico de los precursores macromoleculares Ln-Polímero. La numeración está asociada a las etapas explicadas en este apartado.

Los productos pirolíticos fueron sólidos de polvos finos observados con los siguientes colores: blanco para los obtenidos desde precursores de tipo **(I)**, **(II)**, **(V)**, **(VI)**, **(IX)**, **(X)**, **(XIII)** y **(XIV)**; blanco invierno para los obtenidos a partir de precursores de tipo **(III)**, **(IV)**, **(VII)** y **(VIII)**; y rosado claro para los obtenidos desde precursores de tipo **(XI)** y **(XII)** en todos ellos independiente de la relación molar sal/monómero polimérico trabajada.

A continuación en la Tabla 3 se muestran los rendimientos pirolíticos obtenidos para los precursores trabajados en esta tesis a distintas relaciones molares sal/monómero de ligante. Estos rendimientos se definen como el porcentaje remanente de masa que queda en el producto desde una cantidad inicial de precursor, asumiendo esto último como un 100 %.

Los rendimientos siguen la tendencia esperada de acuerdo a la proporción de polímero, esto es: $1:1 > 1:2 > 1:10$. Para estas relaciones, el exceso de polímero respecto a la relación 1:1, es decir, en las relaciones 1:2 y 1:10, se elimina como CO_2 y H_2O .

Tabla 3. Rendimientos de calcinación para los productos pirolíticos de precursores de tipo (I) a (XIV).

Precursor	Relación Molar Sal/Polímero	Rendimiento Pirolítico (%)
[EuCl ₃] _n •Quitosano (I)	1:1	37,46
	1:5	15,51
[EuCl ₃] _n •PS-co-4-PVP (II)	1:2	27,81
	1:10	12,52
[NdCl ₃] _n •Quitosano (III)	1:1	36,00
	1:5	19,17
[NdCl ₃] _n •PS-co-4-PVP (IV)	1:2	35,67
	1:10	10,87
[Eu(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (V)	1:1	21,85
	1:5	12,37
[Eu(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (VI)	1:2	28,69
	1:10	10,92
[Nd(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (VII)	1:1	28,27
	1:5	15,07
[Nd(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (VIII)	1:2	23,01
	1:10	11,96
[Dy(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (IX)	1:1	28,67
	1:5	12,61
[Dy(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (X)	1:2	26,63
	1:10	6,60
[Er(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (XI)	1:1	31,65
	1:5	14,79
[Er(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (XII)	1:2	30,16
	1:10	10,35
[Tm(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (XIII)	1:1	30,65
	1:5	14,37
[Tm(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (XIV)	1:2	29,37
	1:10	10,82

II.4) Caracterización de Precursores Macromoleculares y Productos Pirolíticos

II.4.1) Espectroscopia Infrarroja

Para este trabajo, la técnica se utilizó para caracterizar vibraciones asociadas a la coordinación de las sales lantánidas con cada uno de los polímeros. Los espectros fueron medidos en sólido usando pastillas de KBr (MM: 119,01 g/mol, Aldrich, grado ACS 99%) con

los espectrofotómetros FT-IR Spectrum BX II, Perkin Elmer Inc. y FT/IR-4600, Jasco Inc, del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Nanoquímica de la Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. El rango de barrido de frecuencias fluctuó entre 4400 y 400 cm^{-1} .

II.4.2) Termogravimetría y Análisis Diferencial

Con el propósito de evaluar cómo ocurre la descomposición térmica de los polímeros y sales en los precursores macromoleculares con sus respectivas pérdidas de masa y rendimientos de coordinación, se utilizó un equipo de termogravimetría TGA4000S, Perkin Elmer Inc., del Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas de la Universidad Autónoma de Chile. Para ello se masó entre 1 a 10 mg de cada uno de los precursores macromoleculares, los que fueron sometidos a medición permanente de pérdida de masa al aumentar la temperatura, con un calentamiento bajo flujo de aire a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con el propósito de simular las condiciones efectuadas en la pirólisis de los precursores. El rango de temperatura trabajado fluctuó entre temperatura ambiente y 800 $^{\circ}\text{C}$.

II.4.3) Difracción de Rayos X

La identificación de los productos pirolíticos fue realizada a través de difracción de Rayos X, usando un difractómetro D8 Advance, Bruker Corp. para muestras policristalinas, del Laboratorio CIMAT de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, aplicando un potencial de 40 kV @ 30 mA para la radiación correspondiente a un ánodo de cobre $\text{K}\alpha_1$ con $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; el ángulo 2θ medido comprendió el intervalo entre 2 y 80 $^{\circ}$. Con el propósito de análisis, procesamiento y comparación de los datos obtenidos se ocupó el programa informático Diffract Plus V15 (2009) en conjunto con la Base de Datos Estructural CCDC, Cambridge Structural Database (2011).

II.4.4) Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los productos pirolíticos de los precursores fue medida usando microscopios de barrido electrónico JSM-6380LV, Jeol Ltd. del Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica de la Universidad de Concepción, y complementariamente el microscopio JSM-IT300, Jeol Ltd. de la Facultad de Odontología, Universidad de Chile, bajo una aceleración de potencial de 20 keV. Ambos microscopios fueron acompañados respectivamente de espectrómetros de dispersión de energía de rayos X (EDS) INCA X-Sight y X-Act, Oxford Instruments plc, cuyo rango de medición de potencial está entre 0 y 20 keV. Las muestras fueron previamente recubiertas con una capa de oro por “sputtering”.

II.4.5) Microscopía Electrónica de Transmisión

La revisión del tamaño de las nanoestructuras obtenidas en los productos pirolíticos de los precursores fue obtenida usando un microscopio de transmisión electrónica JEM-1200 EX II, Jeol Ltd. del Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica de la Universidad de Concepción, aplicando un potencial de 120 kV, con las imágenes y patrones de difracciones tomadas con una cámara CCD ES500W Erlangshen, Gatan Inc. Las muestras fueron tratadas por molienda fina y luego dispersándolas en isopropanol de 50°, para ser luego depositarlas sobre grillas de cobre recubiertas de carbono, secándolas finalmente con calor.

II.4.6) Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

El tamaño y la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas en los productos pirolíticos de los precursores fueron observadas y analizadas usando un microscopio de efecto de campo JEM-2100F II, Jeol Ltd. del Centro de Servicios Técnicos de la Universidad de Oviedo,

España, aplicando un potencial de 200 kV. El microscopio fue acompañado de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) X-Max, Oxford Instruments plc, cuyo rango de medición de potencial está entre 0 y 20 keV. Las muestras fueron dispersadas en 2-propanol bajo ultrasonido por 15 minutos, para finalmente depositarse sobre grillas de cobre recubiertas de carbono, secándolas posteriormente a temperatura ambiente por 12 horas.

II.4.7) Espectroscopia UV-Visible

Esta técnica se utilizará para describir en forma rutinaria transiciones f-f asociadas a la emisión característica de los elementos lantánidos y para evaluar brechas de banda en productos pirolíticos. Para ello las muestras se medirán en sólido a masa constante, depositándose sin tratamiento previo sobre una ventana de cuarzo en espectrofotómetros FP-8000 y V-760 (este último equipo utiliza esfera de integración), Jasco Inc. Para evitar la emisión de sobretonos, se utilizó un filtro de color rojo en función del elemento lantánido en evaluación. Los espectros fueron evaluados con longitudes de onda de excitación y emisión de entre 200 y 900 nm. Con el propósito de optimizar la luminiscencia observada, se efectuaron barridos de longitudes de onda de excitación y emisión, conjugando esto con información obtenida a partir de literatura.^[91-97]

CAPITULO III:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1) Caracterización de Precursores Macromoleculares Ln-Polímero

III.1.1) Análisis mediante espectroscopía FT-IR

Con el propósito de describir a este tipo de precursores se recurrió a la utilización de espectroscopía FT-IR en estado sólido por medio de pastillas de KBr. Para ello se ha analizado previamente a los dos polímeros, quitosano y PS-co-4-PVP sin coordinar, para observar si sus vibraciones registradas varían respecto a cuando están coordinados con sales lantánidas en los precursores macromoleculares.

De acuerdo a la Figura 4, en el caso de quitosano fue posible observar diversas señales: a 3445 cm^{-1} asociado a las vibraciones de tensión del enlace -OH ; a 2903 cm^{-1} asociado a las vibraciones de los enlaces C-H ; a 1660 cm^{-1} asociado a las vibraciones de tensión del enlace C=O en la amida; a 1595 cm^{-1} asociada a las vibraciones de flexión de los enlaces N-H en las amidas desacetiladas; a 1424 cm^{-1} asociada a la flexión de los enlaces C-H y a 1381 cm^{-1} asociado a la flexión del enlace O-H ; y otra señal a 1085 cm^{-1} asociada a la vibración esquelética que involucra la tensión del enlace C-O .^[98] En el caso de PS-co-4-PVP se destaca la observación de diversas señales que están asociadas a vibraciones de tensión C=N en el anillo piridínico: a $1607, 1597, 1556$ y 1417 cm^{-1} .^[99]

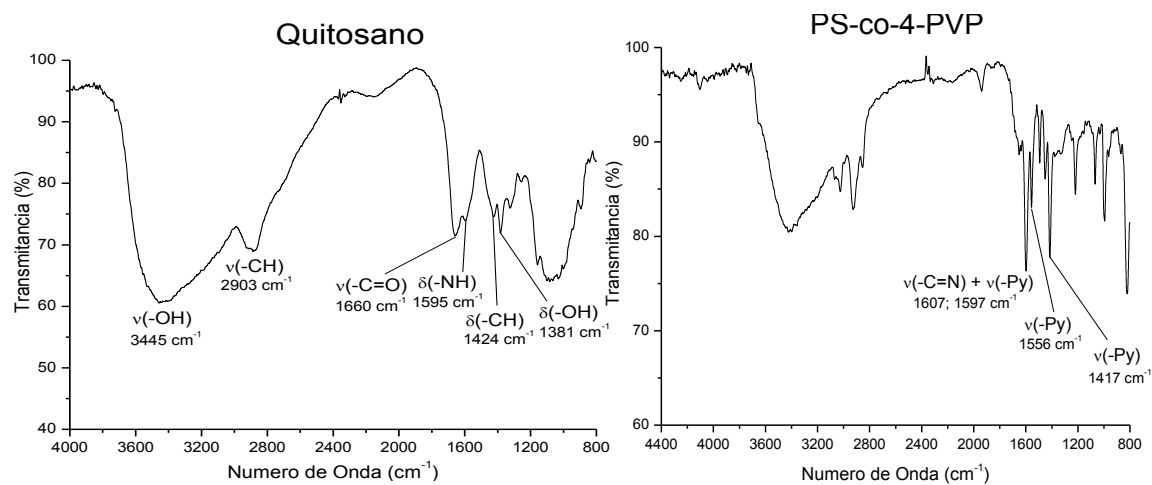


Figura 4. Espectros FT-IR para Quitosano y PS-co-4-PVP.

En base a lo descrito anteriormente, se observaron variaciones en las frecuencias de los diversos grupos funcionales de quitosano de hasta 75 cm^{-1} , según lo registrado en Tabla 4 para precursor de tipo **(IX)** con relación sal/polímero 1:1: disminución de frecuencias de las vibraciones asociadas al grupo amida desacetilado (tensión C=O, flexión N-H y flexión C-H) hasta valores de 1630 y 1465 cm^{-1} respectivamente; mientras que las vibraciones restantes aumentaron sus frecuencias hasta 3520 y 2930 cm^{-1} , ver Figura 5.^[98] Estas variaciones confirmaron la coordinación de las sales lantánidas con quitosano que ocurrió específicamente en los grupos $-\text{NH}_2$ no desacetilados y $-\text{OH}$ de los anillos de la cadena polimérica, fenómeno similar a lo descrito por Tarannum y colaboradores para catalizadores macromoleculares La/Quitosano que son en efecto, compuestos de coordinación cuya reacción de obtención fue controlada por acidez.^[70] En nuestro trabajo, en cambio, la coordinación fue posible sin control alguno en su acidez.

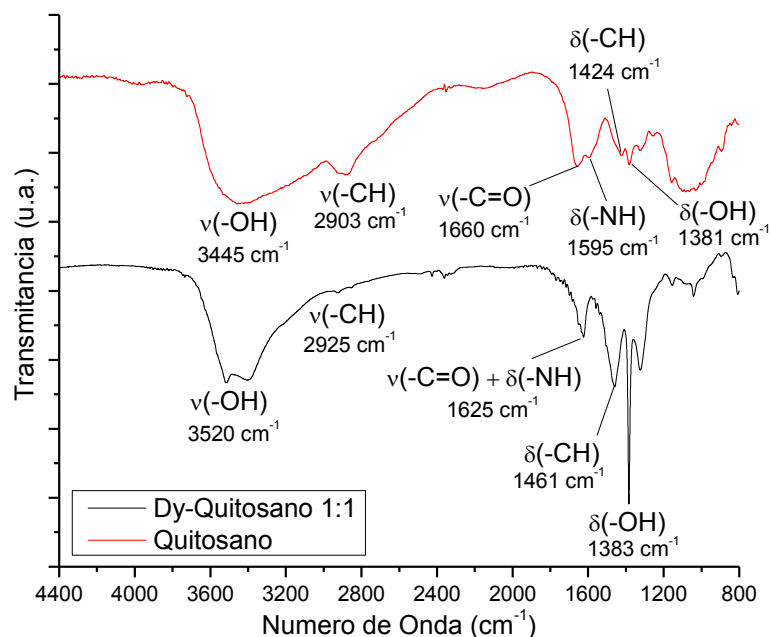


Figura 5. Espectros FT-IR para precursor Dy-Quitosano contrastada con polímero sin coordinar, relación molar sal/ligante 1:1.

También se observaron variaciones de frecuencias de vibración en grupos funcionales del PS-co-4-PVP de hasta 52 cm^{-1} para precursor de tipo (XIV), bajo relación sal/polímero 1:2, como se observa de la Tabla 4: consistió en un aumento de frecuencias en dos de las vibraciones de tensión del anillo piridínico, en particular las dos más altas hasta 1650 y 1615 cm^{-1} ; mientras que las dos últimas tienden a disminuir hasta 1495 y 1380 cm^{-1} . Las variaciones aquí explicadas confirman la coordinación de las sales lantánidas con PS-co-4-PVP, y sugiere que ocurre por una unión con el átomo de nitrógeno de los anillos piridínicos de la cadena polimérica, tal como se puede observar a modo de ejemplo en la Figura 6.

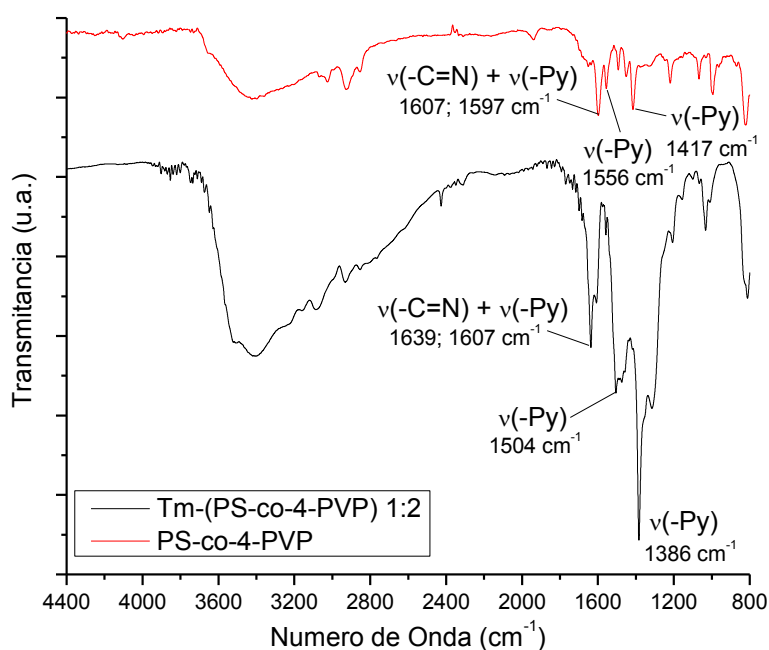


Figura 6. Espectros FT-IR para precursor Tm-(PS-co-4-PVP), contrastada con copolímero sin coordinar, relación molar sal/ligante 1:2.

Tabla 4. Comparación de frecuencias de vibración para polímeros libres y coordinados con sales lantánidas. Valores de frecuencias coordinadas son los registrados para coordinación con nitratos de disprosio y de tulio según Figuras 5 y 6.

Polímero	Vibración	ν o δ Libre (cm^{-1})	ν o δ Coordinado (cm^{-1})	Δ de coordinación (cm^{-1})
Quitosano*	$\nu(-\text{OH})$	3445	3520	75
	$\nu(-\text{CH})$	2903	2925	22
	$\nu(-\text{C}=\text{O})$	1660	1625	35
	$\delta(-\text{NH})$	1595		30
	$\delta(-\text{CH})$	1424	1461	37
	$\delta(-\text{OH})$	1381	1383	2
PS-co-4-PVP [†]	$\nu(-\text{C}=\text{N})$	1607	1639	32
	$\nu(-\text{Py})$	1597	1607	10
	$\nu(-\text{Py})$	1556	1504	52
	$\nu(-\text{Py})$	1417	1386	31

* Para complejo $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosano}$, relación sal/polímero 1:1

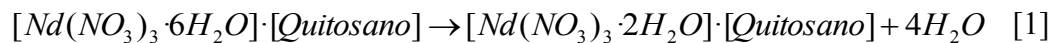
[†] Para complejo $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$, relación sal/polímero 1:2

III.1.2) Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (TGA/DTA)

Esta técnica fue útil para complementar lo descrito por espectroscopía infrarroja, con el objeto de confirmar la coordinación entre cada una de las sales y los polímeros, pero además, para poder demostrar cómo ocurre la descomposición de los precursores macromoleculares bajo tratamiento pirolítico; por lo que fue necesario separar previamente el comportamiento pirolítico de cada uno de los polímeros y de cada una de las sales trabajadas.

Se evaluó para cada polímero, sal lantánida y precursor la masa residual y su respectivo porcentaje perdido desde la masa inicial de analito para cada rango de temperatura. Aquello fue contrastado de manera teórica con masas molares residuales y porcentajes de pérdida según cada rango de temperatura para establecer la formación de diversas fases intermedias y de productos. Un ejemplo de esto se muestra a continuación.

La descomposición del complejo tipo **(VII)**, relación sal/polímero 1:1 ocurrió bajo tres etapas planteadas con estas reacciones químicas para llegar finalmente al producto:



En cada una de las reacciones [1] a [3] se calculó el porcentaje de masa teórica obtenida de producto de la siguiente forma:

$$\%_{teorico} = \frac{MM_{prod} \cdot 100}{MM_{react}} [4]$$

Y el porcentaje de masa experimental de cada producto de las reacciones [1] a [3] se calculó a partir de los datos de cada curva termogravimétrica de la siguiente forma:

$$\%_{exp} = \frac{m_{prod} \cdot 100}{m_{inicial}} [5]$$

De esta manera, si los porcentajes obtenidos de masa teórico y experimental [4] y [5] son similares entre sí, quiere decir que cada una de las ecuaciones [1], [2] y [3] son adecuadas para describir el proceso pirolítico del precursor.

Al analizar las calcinaciones de los polímeros libres y por separado (ver Figura 7), se pudo observar para el caso del quitosano 3 decaimientos de masa, con picos a 78, 312 y 543 °C, siendo el primero asociado a la pérdida de agua fisisorbida por la matriz polimérica, el segundo asociado a la pérdida de los carbonos que contienen los grupos NH₂, CH₂OH y OH con una pérdida del 46,0 % de masa, y el tercero asociado a la combustión del anillo central del quitosano con una pérdida de masa del 39,1 %. En el caso del PS-co-4-PVP, se registraron 2 decaimientos de masa, con picos a 382 y 530 °C, siendo el primero asociado a la descomposición

de las unidades 4-vinilpiridina con una pérdida del 89,6 % de masa, y el segundo asociado a la descomposición de las unidades estireno, con una pérdida del 7,8 %; resultado que es coherente con lo declarado por el fabricante: el contenido de un 10 % de unidades estireno. En ambos polímeros solo se generaron como residuo trazas de carbono, puesto que por combustión se liberó dióxido de carbono y agua. Estos resultados se muestran a continuación en la Tabla 5 y la Figura 7.

Tabla 5. Pérdidas de masa obtenidas por TGA para polímeros

Polímero	Rango de Temperatura (°C)	Masa Residual (mg)	Masa perdida (%)
Quitosano	30-216	3,554	10,4
	216-401	1,732	46,0
	401-800	0,180	39,1
PS-co-4-PVP	30-409	0,359	89,6
	409-800	0,091	7,8

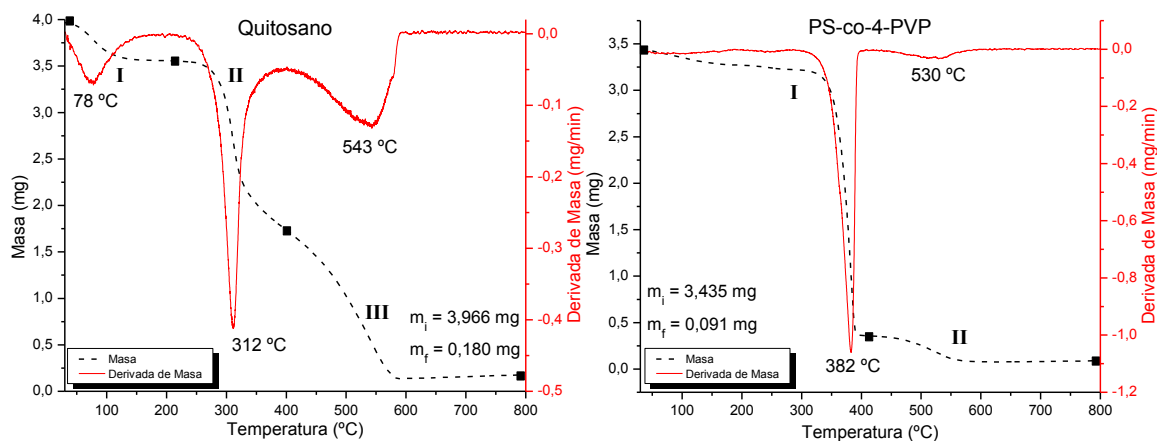


Figura 7. Curvas TGA/DTA para Quitosano y PS-co-4-PVP.

Al analizar la calcinación de las sales por separado, se pudo observar para los cloruros de europio y de neodimio, tres rangos de temperatura cuyos picos de decaimiento de masa ocurrieron a intervalos de temperaturas similares: 113-134 °C, 206-242 °C y 357-424 °C. El primer rango de temperatura fue asociado a la pérdida de ligantes acuosos de estas sales (hasta

en un 26% de pérdida de masa), el segundo rango a la pérdida de un ion Cl^- en la sal de europio o bien de un ligante acuoso en la sal de neodimio (hasta en un 6,4 % de pérdida de masa), mientras que el tercer rango se asoció a la liberación de un segundo ion Cl^- para la sal de europio o de dos iones Cl^- para la sal de neodimio (con pérdidas de masa de hasta 13,7 %), produciendo una mezcla de fases de óxido y oxiclورو de europio (según patrón XRD obtenido en Figura S1 de Información Suplementaria) y fase oxiclورو de neodimio^[100], ver Figura 8 y Tabla 6.

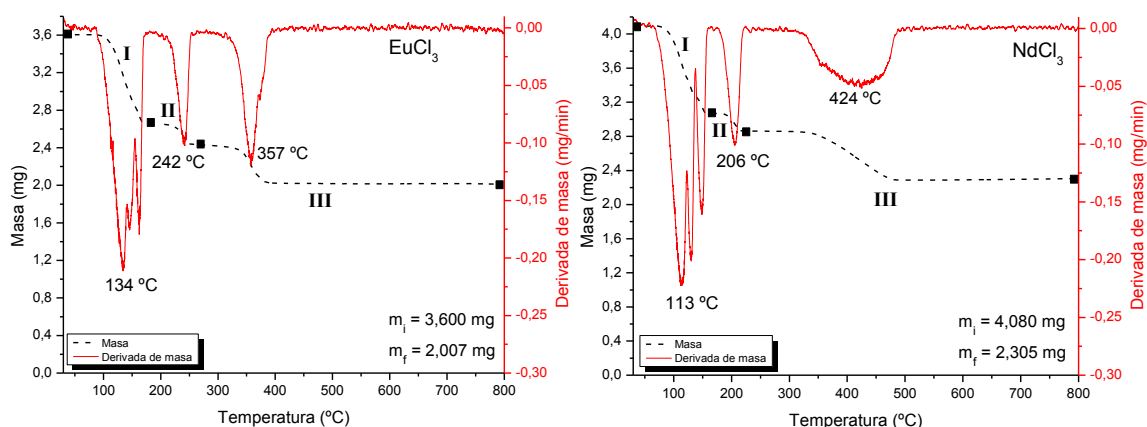


Figura 8. Curvas TGA/DTA para EuCl_3 y NdCl_3 .

Para los nitratos de disprosio, europio y neodimio, se observaron similares comportamientos en su descomposición, cada uno con cuatro rangos de temperatura equivalentes y porcentajes de pérdidas de masa similares, ver Figura 9. En el caso del nitrato de erbio se registraron 3 rangos de temperatura. El primer rango, comprendido entre la temperatura ambiente y 315 °C, fue asociado a la ruptura de 5 o 6 ligantes acuosos en todas estas sales con pérdida de masa de hasta un 25 %; el segundo rango, entre los 260 y 445 °C, se asoció a la salida de NO_2 y de un ión NO_3^- , generando especies de tipo LnONO_3 ; ^[101] con pérdidas de hasta un 27 % de masa. El tercer rango, excepto para el caso del erbio, comprendido entre los 400 y 540 °C y con pérdidas de masa que fluctúan entre 7 y 8 %, se asoció al reemplazo de grupos nitrato por CO_2 por parte del elemento lantánido, generando las especies de tipo $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; mientras

que el cuarto rango, comprendido entre los 525 a 800 °C involucró la sustitución de CO₂ de los dioxicarbonatos lantánidos por átomos de oxígeno, generando así las fases Ln₂O₃, asociado a pérdidas de masa cercanas al 3 %. Para el caso de erbio, su tercer rango de pérdida de masa, comprendido entre los 385 a 800 °C, fue asociado a la sustitución de grupos nitrato por átomos de oxígeno hacia una fase Er₂O₃, con un pico de decaimiento de masa a los 515 °C. El detalle de las masas trabajadas y sus porcentajes de pérdida se encuentran en la Tabla 6.

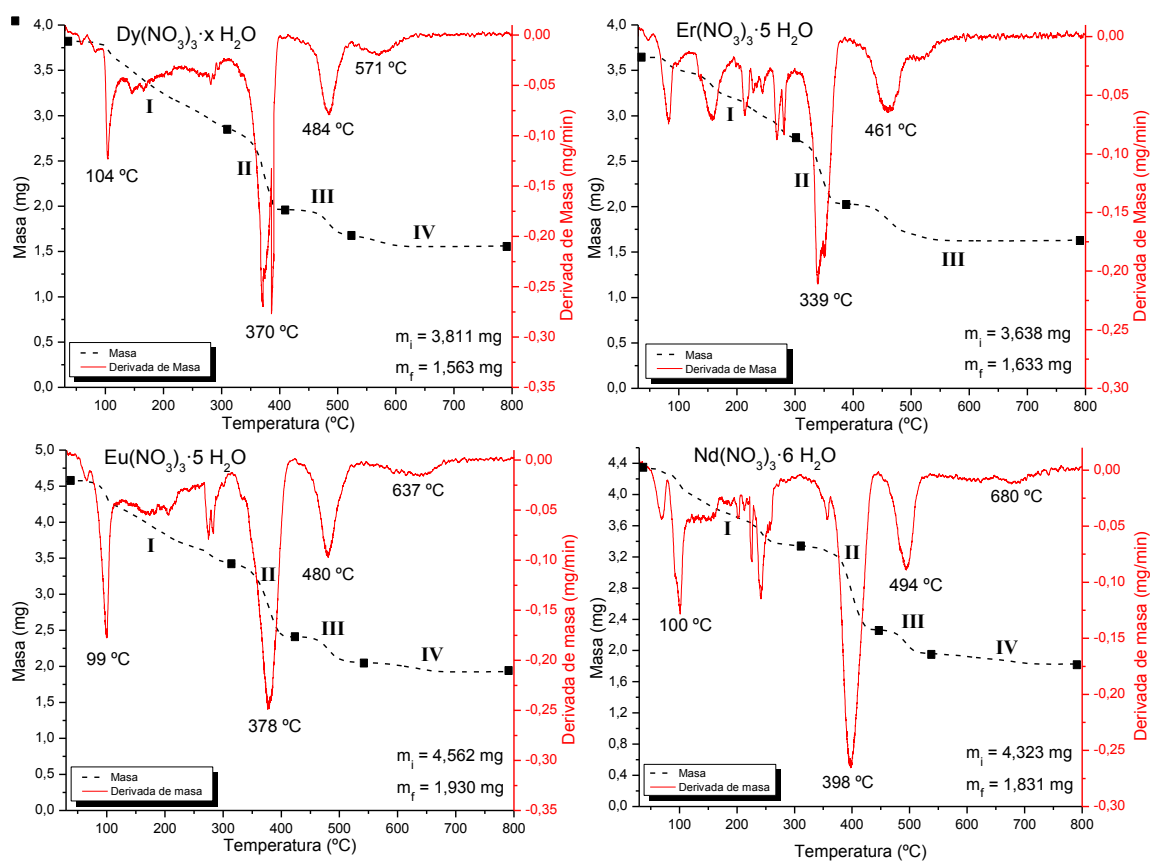


Figura 9. Curvas TGA/DTA para nitratos de disprosio, erbio, europio y neodimio.

Tabla 6. Pérdidas de masa obtenidas por TGA para sales lantánidas.

Sal Lantánida	Rango de Temperatura (°C)	Masa Residual (mg)	Masa perdida experimental (%)	Masa perdida teórica (%)	Fase Obtenida
Dy(NO₃)₃·XH₂O	30-310	2,863	24,9	23,7	Dy(NO ₃) ₃
	310-402	1,965	23,6	23,6	DyONO ₃
	402-524	1,675	7,6	9,1	Dy ₂ O ₂ CO ₃
	524-800	1,563	3,0	4,6	Dy₂O₃
Er(NO₃)₃·5H₂O	32-299	2,954	18,8	20,3	Er(NO ₃) ₃
	299-385	2,036	25,3	24,4	ErONO ₃
	385-800	1,633	11,1	12,2	Er₂O₃
Eu(NO₃)₃·5H₂O	30-260	3,625	20,5	21,0	Eu(NO ₃) ₃
	260-424	2,410	26,6	25,3	EuONO ₃
	424-538	2,055	7,8	7,5	Eu ₂ O ₂ CO ₃
	538-800	1,930	2,7	5,1	Eu₂O₃
Nd(NO₃)₃·6H₂O	30-363	3,251	24,8	24,6	Nd(NO ₃) ₃
	363-445	2,264	22,8	24,7	NdONO ₃
	446-536	1,961	7,0	9,4	Nd ₂ O ₂ CO ₃
	536-800	1,831	3,0	2,9	Nd₂O₃
EuCl₃·6H₂O	30-181	2,663	26,0	25,8	EuCl ₃ ·H ₂ O
	181-264	2,434	6,4	8,7	Eu(OH)Cl ₂
	264-405	2,007	11,9	10,0	EuOCl + Eu₂O₃
NdCl₃·6H₂O	30-164	3,070	24,8	25,1	NdCl ₃ ·H ₂ O
	164-225	2,863	5,1	5,0	NdCl ₃
	225-800	2,305	13,7	15,3	NdOCl

A partir de lo descrito anteriormente, respecto a la caracterización para los precursores macromoleculares trabajados en esta tesis fue posible distinguir tres perfiles de calcinación, tomando en cuenta que para todos los casos existe un primer rango de temperatura en común, comprendido entre temperatura ambiente y 260 °C y con pérdidas de masa de hasta un 18 %, que está asociado a la pérdida de agua fisisorbida o como ligante en el precursor:

- 1) *Transformación desde el precursor macromolecular hacia el óxido u oxiclورو lantánido vía intermediarios hidroxicluros lantánidos:* Esto fue observado para

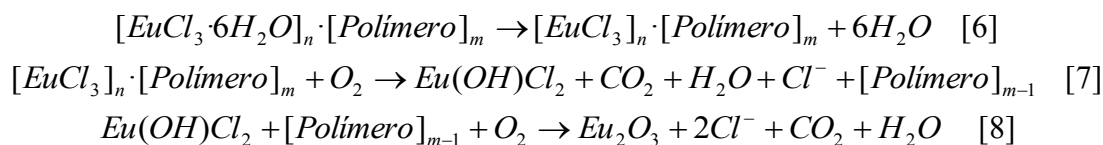
precursores macromoleculares que poseen cloruros de europio y neodimio. Fue posible distinguir tres o cuatro rangos de temperatura, conforme a lo observado en la Figura 10.

Al trabajar con cloruro de europio, se observó un primer rango entre temperatura ambiente a 171 °C asociado a la ruptura de los ligantes acuosos en el precursor; un segundo rango entre 130 y 396 °C que fue asociado a la eliminación de uno o dos iones Cl^- produciendo los intermediarios $\text{Eu}(\text{OH})\text{Cl}_2$ y $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{Cl}$ respectivamente, siendo esto confirmado con pérdidas de masa equivalentes de hasta un 85,6%, y provocado por la ruptura de los grupos funcionales del quitosano, conservando solo un grupo OH^- de ellos, o bien provocado por la ruptura de las unidades 4-vinilpiridina del copolímero; y un tercer rango entre 378 y 800 °C asociado a la transformación de las fases $\text{Eu}(\text{OH})\text{Cl}_2$ o $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{Cl}$ hacia la fase Eu_2O_3 o mezcla de fases Eu_2O_3 y EuOCl , con pérdidas de masa de hasta un 35,5 % que fue consecuentemente provocado con la ruptura y combustión del anillo central de quitosano o de las unidades estireno del copolímero.

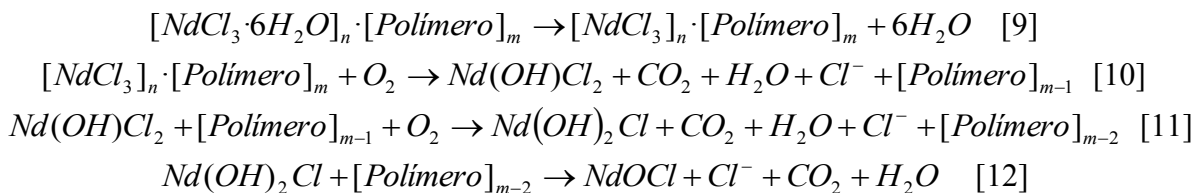
Al trabajar con cloruro de neodimio fue posible observar cuatro rangos de decaimiento de masa cuando se coordinaba con quitosano y 3 rangos cuando se coordinaba con copolímero; de similar manera que para el uso de cloruro de europio, existe un primer rango entre temperatura ambiente y 212 °C asociado a la eliminación de ligantes acuosos en el complejo; un segundo rango entre 130 y 340 °C asociado a la eliminación de un ion Cl^- y de un ion H^+ , produciéndose la fase $\text{Nd}(\text{OH})\text{Cl}_2$ provocado por la ruptura de los grupos funcionales del quitosano y sujeto a pérdidas de masa de hasta un 32,2 %; un tercer rango entre los 305 y 432 °C que es consecuente con la eliminación de un ion Cl^- y la inserción de un átomo de oxígeno, produciéndose la fase $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{Cl}$, asociado a una pérdida de masa de hasta un 10,2 %; y un cuarto rango entre 406 y 800 °C que es asociado a la eliminación de una molécula de agua provocado por la ruptura del anillo central del quitosano, transformándose finalmente en NdOCl , sujeto esto a pérdidas de

masa de hasta un 32,0 %. Al utilizar PS-co-4-PVP con esta sal fue posible observar un segundo rango entre 212 y 435 °C con pérdidas de masa de hasta un 23,5 %, asociado a la eliminación de un ion Cl⁻ y provocado por la ruptura parcial de las unidades 4-vinilpiridina, generándose la fase Nd(OH)Cl₂; para luego continuar con un tercer rango entre 435 y 800 °C asociado a la eliminación de un segundo ión Cl⁻ inducido por la descomposición de unidades 4-vinilpiridina remanentes y unidades estireno del copolímero, consecuente con pérdidas de masa de hasta un 27,2 %. Los picos de decaimiento de masa en el segundo rango ocurrieron a menor temperatura respecto a lo registrado para los polímeros sin coordinar, demostrando así la coordinación entre polímero y sal lantánida.

Las etapas mencionadas pueden representarse bajo estas reacciones químicas para precursores con cloruro de europio:



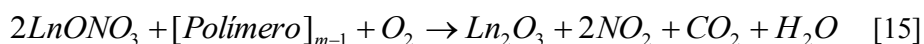
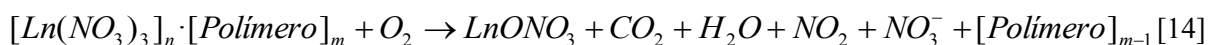
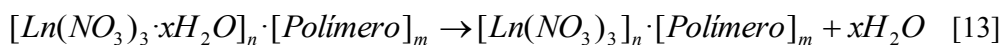
Mientras que para precursores con cloruro de neodimio, las etapas mencionadas se pueden representar bajo estas reacciones químicas. La reacción [11] no ocurre para complejos de tipo (IV):



- 2) *Transformación desde el precursor hacia el óxido con un intermediario oxinitrato*: El proceso fue observado para precursores conteniendo nitrato de disprosio, erbio, precursores de tipo [Eu(NO₃)₃]_n•Quitosano, [Eu(NO₃)₃]_n•PS-co-4-PVP solo en relación

sal/ligante 1:10, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosano}$, $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ solo en relación sal/ligante 1:5 y $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

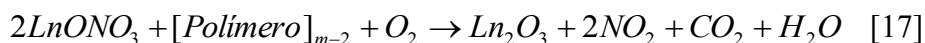
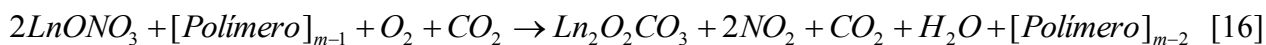
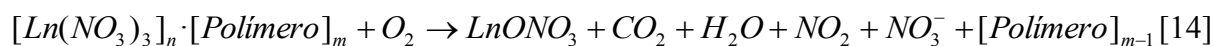
Se observaron tres rangos de temperatura. El primero entre temperatura ambiente y 205 °C asociado a la salida total o parcial de agua de hidratación en las sales antes mencionadas. Un segundo rango comprendido entre 89 y 457 °C y con pérdidas de peso de hasta un 71,8 %, asociado a la eliminación de ligantes acuosos restantes de las sales más la pérdida de los carbonos con los grupos NH_2 , CH_2OH y OH para los precursores que contienen quitosano y la pérdida de las unidades 4-vinilpiridina para los precursores que contienen PS-co-4-PVP que provocó la liberación de un ion NO_3^- y de NO_2 y en consecuencia la formación de la fase intermediaria LnONO_3 ; además, los picos de decaimiento de masa ocurren a menor temperatura respecto a lo registrado para los polímeros sin coordinar, demostrando así la coordinación entre polímero y sal lantánida. Un tercer y último rango entre los 236 y 800 °C se asoció a la eliminación de NO_2 desde la fase intermediaria LnONO_3 , generando las fases Ln_2O_3 , registrado esto con pérdidas de masa de hasta un 32,9 %, consecuentemente provocado por la combustión del anillo central del quitosano o la descomposición de las unidades estireno en el polímero PS-co-4-PVP. Todo ello fue observado a partir de lo registrado a modo de ejemplo en la Figura 11. Las etapas descritas en esta transformación pueden representarse bajo las siguientes reacciones químicas:



- 3) *Transformación desde el precursor hacia el óxido con intermediarios oxinitrato y dioxicarbonato*: Cambio químico observado para precursores de tipo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS}$ -

co-4-PVP solo en relación sal/ligante 1:2, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ y $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ solo en relación sal/ligante 1:1.

Fue posible observar cuatro rangos de decaimiento de masa. De similar forma que para los casos 1) y 2), se observó un primer rango entre temperatura ambiente y 238 °C asociado a la eliminación de agua como ligante en las sales lantánidas. Un segundo rango entre los 136 y 421 °C asociado a la descomposición total o parcial de las unidades 4-vinilpiridina del PS-co-4-PVP que provocó la eliminación de NO_2 y de iones NO_3^- , generando así fases LnONO_3 , relacionadas con pérdidas de masa de hasta un 45,7 %. Un tercer rango entre los 270 y 560 °C, asociado a la sustitución de iones nitrato por CO_2 del ambiente, provocando una transformación de fases LnONO_3 a $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, con pérdidas de masa de hasta un 34,9 % coincidentes a su vez con la eliminación de unidades remanentes de 4-vinilpiridina y unidades estireno del copolímero o bien de los grupos funcionales del quitosano. Finalmente hay un cuarto rango entre los 400 y 800 °C que se asocia a una transformación minoritaria de dioxicarbonatos lantánidos ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) a óxidos lantánidos con pérdidas de masa de hasta un 4 %, provocado por la descomposición de los grupos estireno del copolímero o de los anillos centrales de quitosano que favorecen la eliminación de CO_2 en la fase intermediaria lantánida. Las etapas descritas en esta transformación se pueden expresar bajo las siguientes reacciones químicas:



En general se observó que para estas tres vías de calcinación los picos de decaimiento de masa en los segundos y cuartos rangos de temperaturas ocurrieron a valores considerablemente más bajos que para esta misma etapa en los polímeros sin coordinar, demostrando así la coordinación entre la sal lantánida el polímero. Se muestran las curvas TGA para todos los precursores trabajados en esta tesis en las imágenes S2 a S8 de Información Suplementaria.

Una información más detallada acerca de los rangos de temperatura con sus respectivas pérdidas de masa determinadas en gramos y porcentajes para cada precursor macromolecular trabajado, se enlista en la Tabla 7.

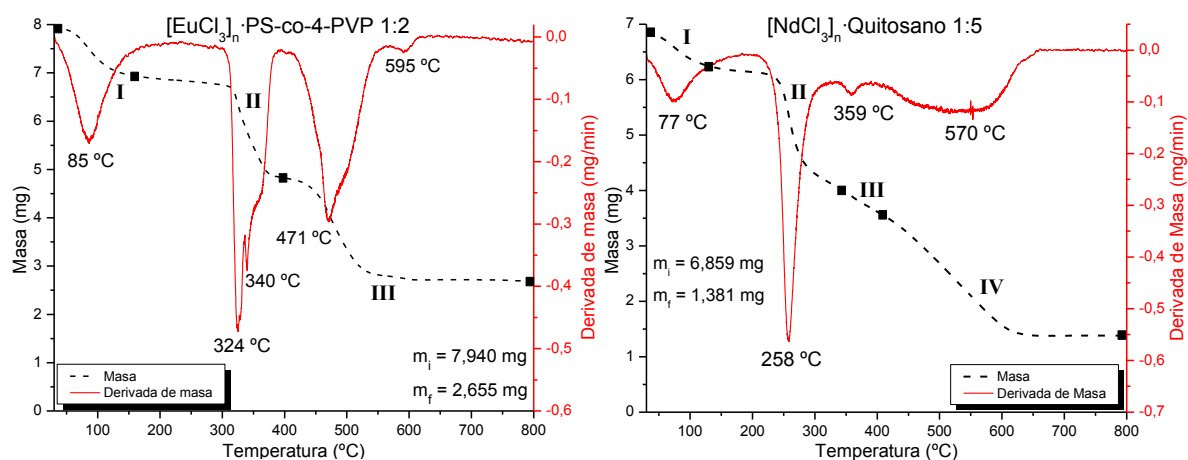


Figura 10. Curvas TGA/DTA para precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ y $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ en relaciones molares sal/ligante 1:2 y 1:5 respectivamente. Curvas demostrativas asociables a transformaciones de precursor macromolecular a óxidos lantánidos via intermediarios hidroxiclорuros lantánidos.

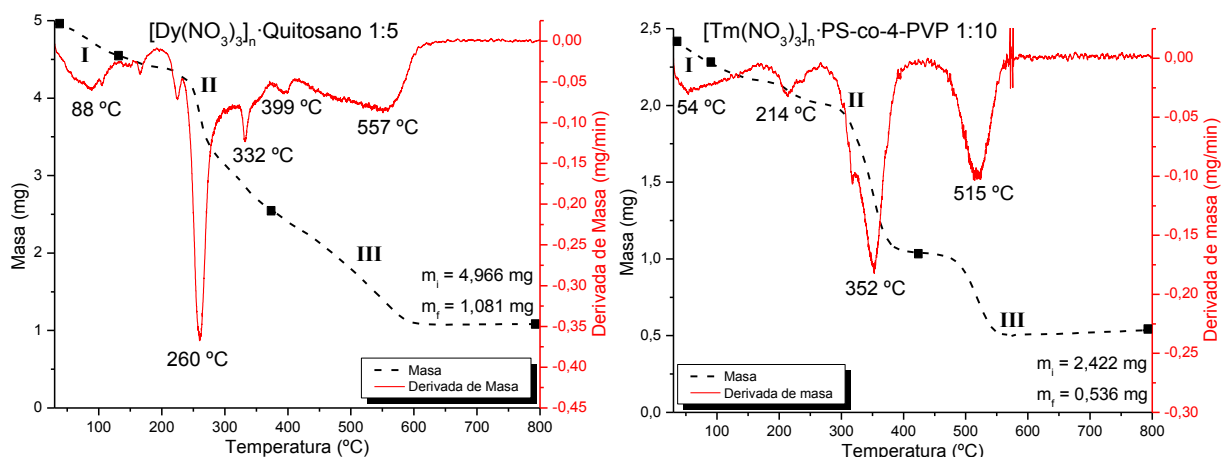


Figura 11. Curvas TGA/DTA para precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosano}$ y $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ bajo relaciones molares sal/ligante 1:5 y 1:10 respectivamente. Curvas demostrativas asociables a transformaciones de precursor macromolecular a óxidos lantánidos mediante intermediarios oxinitratos.

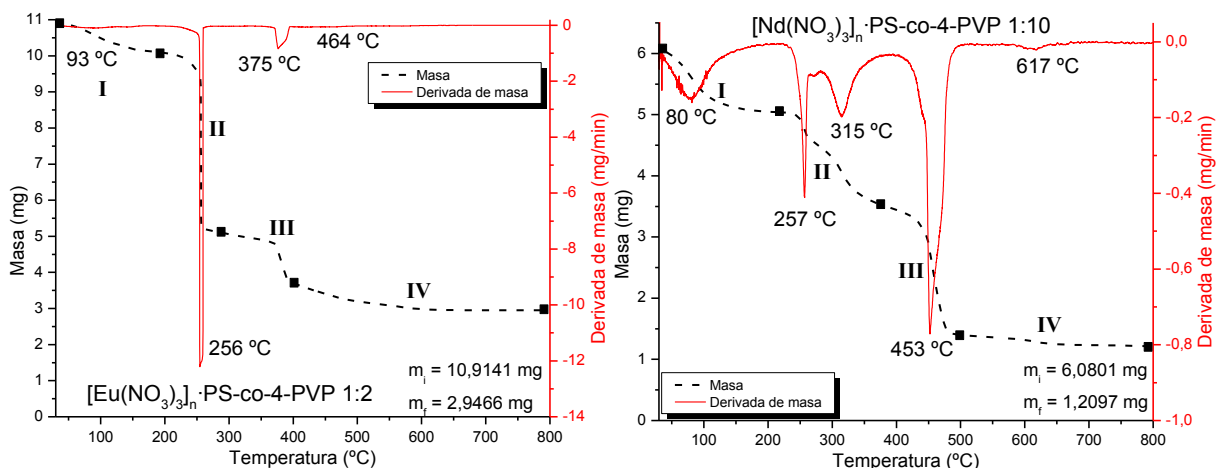


Figura 12. Curvas TGA/DTA para precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ y $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$ bajo relaciones molares sal/ligante 1:2 y 1:10 respectivamente. Curvas demostrativas asociables a transformaciones de precursor macromolecular a óxidos lantánidos mediante intermediarios oxinitratos y dioxicarbonatos.

Tabla 7. Pérdidas de masa y rendimientos de coordinación obtenidas por TGA para precursores macromoleculares.

Precursor	Relación Molar Sal/Ligante	Rango de Temperatura (°C)	Masa Residual (mg)	Masa perdida (%)	Masa perdida teórica (%)	Fase Obtenida
[EuCl ₃] _n •Quitosano (I)	1:1	31-150	2,719	13,4	13,4	EuCl ₃ ·2H ₂ O
		150-396	1,797	29,4	26,7	Eu(OH)Cl ₂
		396-800	1,150	20,6	25,1	Eu₂O₃
	1:5	30-171	3,340	9,2	8,9	EuCl ₃
		205-378	1,923	38,7	38,7	Eu(OH)Cl ₂
		378-800	0,618	35,5	36,8	Eu₂O₃
[EuCl ₃] _n •PS-co-4-PVP (II)	1:2	30-153	6,948	12,5	12,5	EuCl ₃ ·2H ₂ O
		153-395	4,837	26,6	26,1	Eu(OH)Cl ₂
		395-800	2,655	27,5	29,0	Eu₂O₃
	1:10	31-129	4,223	1,1	1,2	EuCl ₃ ·5H ₂ O
		129-414	0,568	85,6	68,8	Eu(OH) ₂ Cl
		414-800	0,126	10,4	16,6	EuOCl + Eu₂O₃
[NdCl ₃] _n •Quitosano (III)	1:1	30-185	8,428	17,0	17,0	NdCl ₃ ·H ₂ O
		185-305	6,702	17,0	23,7	Nd(OH)Cl ₂
		305-432	5,666	10,2	3,5	Nd(OH) ₂ Cl
		432-800	3,614	20,2	21,6	NdOCl
	1:5	30-130	6,245	9,0	9,0	NdCl ₃
		130-340	4,033	32,2	32,2	Nd(OH)Cl ₂
		340-406	3,574	6,7	6,7	Nd(OH) ₂ Cl
		406-800	1,381	32,0	35,9	NdOCl
[NdCl ₃] _n •PS-co-4-PVP (IV)	1:2	30-212	4,641	15,8	15,8	NdCl ₃ ·H ₂ O
		212-435	3,357	23,3	23,3	Nd(OH)Cl ₂
		435-800	1,750	29,2	26,5	NdOCl
	1:10	31-260	5,883	14,0	13,9	NdCl ₃
		260-432	4,278	23,5	25,6	Nd(OH)Cl ₂
		432-800	2,633	24,1	35,4	NdOCl

Tabla 7, continuación. Pérdidas de masa y rendimientos de coordinación obtenidas por TGA para precursores macromoleculares.

Precursor	Relación Molar Sal/Ligante	Rango de Temperatura (°C)	Masa Residual (mg)	Masa perdida (%)	Masa perdida teórica (%)	Fase Obtenida
[Eu(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (V)	1:1	30-196	2,389	18,0	17,5	Eu(NO ₃) ₃
		196-236	1,415	33,4	31,9	EuONO ₃
		236-800	0,743	23,1	22,0	Eu₂O₃
	1:5	30-186	8,227	7,9	8,3	Eu(NO ₃) ₃
		186-395	3,650	51,2	48,8	EuONO ₃
		395-800	1,083	28,7	29,3	Eu₂O₃
[Eu(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (VI)	1:2	30-190	10,103	7,4	8,2	Eu(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		190-285	5,110	45,7	49,7	EuONO ₃
		285-400	3,692	13,0	10,5	Eu ₂ O ₂ CO ₃
		400-800	2,947	6,8	5,7	Eu₂O₃
	1:10	30-164	7,740	5,2	4,8	Eu(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
		164-437	3,784	48,7	48,0	EuONO ₃
437-800		1,493	28,2	35,4	Eu₂O₃	
[Nd(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (VII)	1:1	31-203	6,159	10,9	11,8	Nd(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
		203-232	3,113	44,1	38,3	NdONO ₃
		232-800	1,684	20,7	22,2	Nd₂O₃
	1:5	30-183	4,299	6,7	7,0	Nd(NO ₃) ₃ ·H ₂ O
		183-383	2,248	44,5	44,2	NdONO ₃
		383-800	0,637	34,9	35,7	Nd₂O₃
[Nd(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (VIII)	1:2	31-238	4,004	17,6	16,7	Nd(NO ₃) ₃
		238-444	2,503	30,9	29,3	NdONO ₃
		444-560	2,012	10,1	13,4	Nd ₂ O ₂ CO ₃
		560-800	1,818	4,0	3,3	Nd₂O₃ + Nd₆O₁₁
	1:10	31-220	5,037	17,2	14,1	Nd(NO ₃) ₃
		220-377	3,524	24,9	25,5	NdONO ₃
		377-498	1,399	34,9	33,8	Nd ₂ O ₂ CO ₃
		498-800	1,210	3,1	4,3	Nd₂O₃ + Nd₆O₁₁

Tabla 7, continuación. Pérdidas de masa y rendimientos de coordinación obtenidas por TGA para precursores macromoleculares.

Precursor	Relación Molar Sal/Ligante	Rango de Temperatura (°C)	Masa Residual (mg)	Masa perdida (%)	Masa perdida teórica (%)	Fase Obtenida
[Dy(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (IX)	1:1	31-178	3,745	11,5	11,5	Dy(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
		178-354	2,244	35,5	35,5	DyONO ₃
		354-800	1,321	21,8	23,2	Dy₂O₃
	1:5	31-128	4,554	8,3	8,3	Dy(NO ₃) ₃ ·H ₂ O
		128-370	2,576	39,8	42,1	DyONO ₃
		370-800	1,081	30,1	35,3	Dy₂O₃
[Dy(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (X)	1:2	30-112	3,150	5,4	5,4	Dy(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O
		112-390	2,024	33,8	29,7	DyONO ₃
		390-800	0,951	32,2	36,9	Dy₂O₃
	1:10	30-147	4,245	3,6	3,6	Dy(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		147-419	1,085	71,8	66,9	DyONO ₃
		419-800	0,383	15,9	17,1	Dy₂O₃
[Er(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (XI)	1:1	30-151	4,353	5,9	5,9	Er(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		151-411	2,395	42,3	40,8	ErONO ₃
		411-800	1,622	16,7	22,1	Er₂O₃
	1:5	30-116	3,981	7,0	7,0	Er(NO ₃) ₃
		116-338	2,453	35,7	35,7	ErONO ₃
		338-800	0,803	38,6	42,5	Er₂O₃
[Er(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (XII)	1:2	30-201	4,551	8,3	8,3	Er(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
		201-391	2,979	31,7	34,6	ErONO ₃
		391-800	1,429	31,2	27,8	Er₂O₃
	1:10	30-170	3,271	3,6	3,6	Er(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
		170-457	1,247	59,7	59,1	ErONO ₃
		457-800	0,363	26,1	24,5	Er₂O₃

Tabla 7, continuación. Pérdidas de masa y rendimientos de coordinación obtenidas por TGA para precursores macromoleculares.

Precursor	Relación Molar Sal/Ligante	Rango de Temperatura (°C)	Masa Residual (mg)	Masa perdida (%)	Masa perdida teórica (%)	Fase Obtenida
[Tm(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (XIII)	1:1	31-136	1,624	5,9	5,9	Tm(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		136-270	1,171	26,3	26,3	TmONO ₃
		270-400	0,827	19,9	18,8	Tm ₂ O ₂ CO ₃
		400-800	0,516	18,0	18,7	Tm₂O₃
	1:5	31-205	1,443	5,6	5,6	Tm(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		205-406	0,772	43,9	43,9	TmONO ₃
406-800		0,291	31,5	35,6	Tm₂O₃	
[Tm(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (XIV)	1:2	32-176	3,933	8,2	8,2	Tm(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		176-438	2,455	34,3	34,5	TmONO ₃
		438-800	1,294	27,1	27,8	Tm₂O₃
	1:10	30-89	2,277	6,0	6,0	Tm(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
		89-424	1,041	51,0	51,1	TmONO ₃
		424-800	0,536	20,9	30,6	Tm₂O₃

En base a caracterización por TGA se establecieron rendimientos de coordinación para los precursores trabajados. Esto se define como la retención porcentual en moles del producto respecto a los moles requeridos de precursor a calcinar, considerando para ello como productos a óxidos y oxiclорuros lantánidos según sea cada caso. En general para la obtención de estos rendimientos se utilizan estas reacciones, con X = Aniones Cl⁻ o NO₃⁻:



Luego en paralelo se determinan los moles teóricos y experimentales para precursores y productos. Para ello se utilizan estas relaciones:

$$n_{\text{óxido}}^{\text{teórico}} = \frac{n_{\text{precursor}}^{\text{teórico}}}{2} \quad [20]$$

$$\%_{\text{coord}} = \frac{n_{\text{óxido}}^{\text{exp}} \cdot 100}{n_{\text{óxido}}^{\text{teórico}}} \quad [21]$$

La relación [20] es válida solo para la reacción general [18]. Los valores observados fueron entre un 76,3 y un 100 %, ver Tabla 8. En los precursores de tipo **(I)**, **(III)**, **(VII)** y **(VIII)** bajo altas cantidades de polímero, y **(VI)** bajo pequeñas cantidades de polímero se registraron rendimientos de coordinación sobre un 100 %, debiéndose esto a la formación de residuos carbonáceos que acompañaron a las fases oxídicas o oxiclорuras obtenidas como consecuencia de la combustión incompleta de exceso de polímero, en consecuencia, se observaron señales intensas de carbono en los espectros EDS a 0,28 keV, registrados en Información Suplementaria. Las pérdidas de masa obtenidas en cada precursor son diferentes a los obtenidos para las sales lantánidas o a los polímeros sin coordinar, denotando entonces la existencia de coordinación entre cada uno de los elementos lantánidos y los polímeros.

Tabla 8. Rendimientos de coordinación obtenidos por TGA para precursores macromoleculares.

Precursor	Relación Molar Sal/Ligante	Rendimiento de Coordinación (%)
[EuCl ₃] _n •Quitosano (I)	1:1	76,3
	1:5	107,0
[EuCl ₃] _n •PS-co-4-PVP (II)	1:2	91,0
	1:10	N/D
[NdCl ₃] _n •Quitosano (III)	1:1	96,7
	1:5	118,2
[NdCl ₃] _n •PS-co-4-PVP (IV)	1:2	92,3
	1:10	78,3
[Eu(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (V)	1:1	82,9
	1:5	89,1
[Eu(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (VI)	1:2	100,7
	1:10	92,9
[Nd(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (VII)	1:1	88,0
	1:5	105,6
[Nd(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (VIII)	1:2	88,7
	1:10	105,0
[Dy(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (IX)	1:1	96,3
	1:5	88,2
[Dy(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (X)	1:2	95,2
	1:10	78,4
[Er(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (XI)	1:1	100,0
	1:5	97,5
[Er(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (XII)	1:2	98,4
	1:10	80,4
[Tm(NO ₃) ₃] _n •Quitosano (XIII)	1:1	95,2
	1:5	96,3
[Tm(NO ₃) ₃] _n •PS-co-4-PVP (XIV)	1:2	99,7
	1:10	83,9

III.1.3) Coordinación de precursores macromoleculares y mecanismo de formación de óxidos y oxiclорuros lantánidos nanoestructurados

A partir de lo observado según espectroscopía infrarroja, y basado en lo expuesto por literatura,^[5,70] se propone para los precursores trabajados en esta tesis, un modelo de coordinación simple consistente en una matriz tridimensional en la que se unen las sales lantánidas con los polímeros bajo tres tipos de enlace: O-Ln-O y H₂N-Ln-NH₂ para la

coordinación con quitosano; y $C_5H_5N-Ln-NC_5H_5$ para la coordinación con PS-co-4-PVP. Debido que estos polímeros pueden estabilizarse autoorganizándose en forma de “ovillos”, existen altas posibilidades de generar enlaces de coordinación entre la sal lantánida y unidades coordinantes no consecutivas de cada polímero, razón por la que los rendimientos de coordinación puedan ser hasta de un 100 %. Luego, en la etapa de calentamiento se produce un entrecruzamiento del complejo macromolecular que genera la ruptura y formación de enlaces.

En consecuencia, se proponen esquemas mostrando la coordinación de cada una de las sales lantánidas con quitosano en la Figura 13, mientras que la coordinación de cada sal lantánida con PS-co-4-PVP se muestra en la Figura 14.

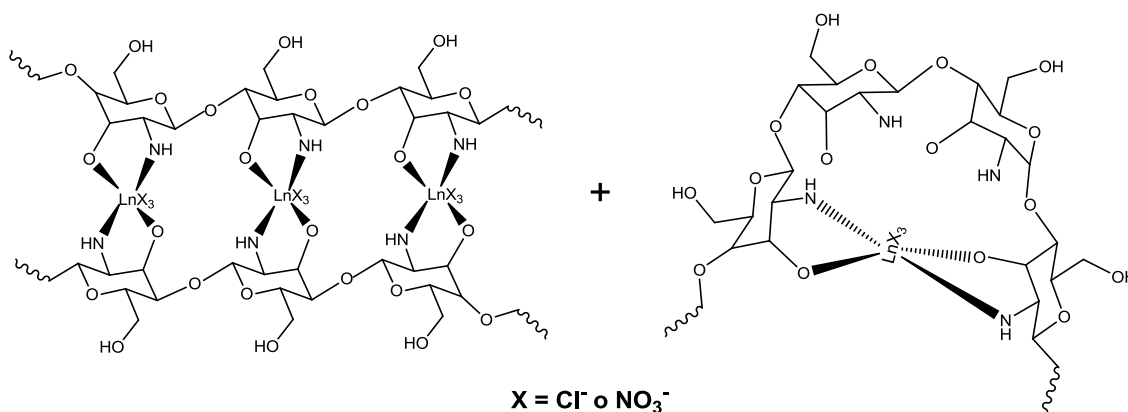


Figura 13. Modelo simple de coordinación entre moléculas de sal lantánida y de quitosano.

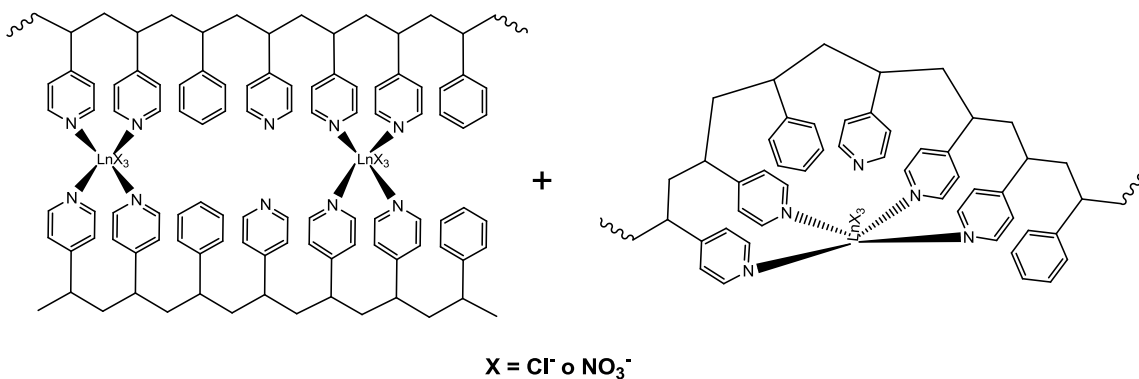


Figura 14. Modelo simple de coordinación entre moléculas de sal lantánida y de PS-co-4-PVP.

En base a lo descrito anteriormente por análisis termogravimétrico, se establecen tres posibles rutas de calcinación. Esto es posible gracias a que la formación de las especies intermediarias hidroxiclорuros, oxinitratos y dioxicarbonatos son altamente dependientes de la acidez y de la cantidad de CO₂ disponible en el medio. El cloruro de neodimio expuesto a humedad y temperatura ambiente es susceptible de transformarse a fases hidroxiclорuradas de neodimio, tal como lo afirman Bosco y colaboradores^[100]; a partir de esta premisa en este trabajo se descubrió de acuerdo al perfil pirolítico 1), que la coordinación entre cloruro de europio y neodimio provoca la transformación hacia fases intermediarias hidroxiclорuradas Ln(OH)₂Cl y/o Ln(OH)Cl₂ en forma sistemática y a temperaturas superiores a las del ambiente, permitiendo obtener fases NdOCl a temperaturas más altas de lo habitual^[100], propiedad que es extensiva hacia la formación de la fase Eu₂O₃ por medio de precursores con cloruro de europio. Gobichon y colaboradores^[101] afirmaron de que existe una transformación de fases nitrato a oxinitrato de lantano LaONO₃ en flujo de aire entre 300 y 400 °C y de que la fase oxinitrato tiene una excepcional reactividad con CO₂, transformándose así en dioxicarbonato de lantano La₂O₂CO₃, requiriendo de apenas 50 ppm de CO₂ en el aire;^[101] así entonces se pudieron observar similares franjas de temperatura con decaimientos de masa equivalentes para esta transformación química en otras sales lantánidas, representadas bajo la reacción [16]. No obstante, dicha reacción no se pudo observar en el segundo perfil pirolítico antes descrito, debido a una disminución en la cantidad de CO₂ disponible en el ambiente como consecuencia de la baja temperatura de destrucción y combustión inicial de los polímeros.

III.2) Caracterización de Productos Pirolíticos de Precursores Macromoleculares Ln-Polímero

III.2.1) Difracción de Rayos X en polvos policristalinos

Esta técnica fue útil para identificar qué tipo de estructuras cristalinas se obtuvieron luego de calcinar los precursores macromoleculares. Cabe recordar que los pirolizados obtenidos son polvos policristalinos.

Al pirolizar precursores de tipo **(I)**, **(II)**, **(V)** y **(VI)** se obtuvo la fase Eu_2O_3 sin importar la relación molar sal/polímero con la que se haya trabajado inicialmente. Esta fase se encontró en dos tipos de celdas cristalinas: cúbica centrada en el cuerpo (bcc, grupo espacial $Ia\bar{3}$) conforme a los patrones PDF 03-065-3182 y 00-034-0392, y monoclinica (grupo espacial $C2/m$) conforme a los patrones PDF 00-043-1009 y 00-034-0072. Ver datos de difractogramas en Tablas S1 y S2 para precursores de tipo **(I)** y **(II)** y Tablas S3 y S4 para precursores de tipo **(V)** y **(VI)** en Información Suplementaria. Al trabajar altas cantidades de polímero respecto a cloruro de europio se observaron dos tipos de celdas: al usar quitosano se observaron los dos tipos de celdas de óxido de europio mencionadas anteriormente siendo la fase monoclinica con señales menos intensas respecto a las de la fase tipo bcc y al utilizar PS-co-4-PVP, se pudo obtener la fase óxido bcc y en menor medida una fase EuOCl tetragonal, con similar grado de cristalinidad que la fase óxido, observable esto en la Figura 16. Previamente se han observado patrones XRD similares para EuOCl preparados usando métodos en solución.^[102] Los pirolizados desde nitrato de europio se componen únicamente de fases Eu_2O_3 de tipo bcc; sin embargo, al pirolizar complejos de esta sal con PS-co-4-PVP en relación molar sal/ligante 1:2 también se observaron señales menos intensas respecto a la fase bcc, asociadas a celdas de tipo monoclinica. Existen antecedentes de la formación de patrones XRD similares para Eu_2O_3 nanoestructurado usando

métodos en solución y en estado sólido.^[93,103] Los patrones registrados para Eu_2O_3 obtenido a partir de precursores con cloruro de europio se muestran en la Figura 15, mientras que para las fases Eu_2O_3 obtenidas desde precursores con nitrato de europio se muestran en la Figura 16.

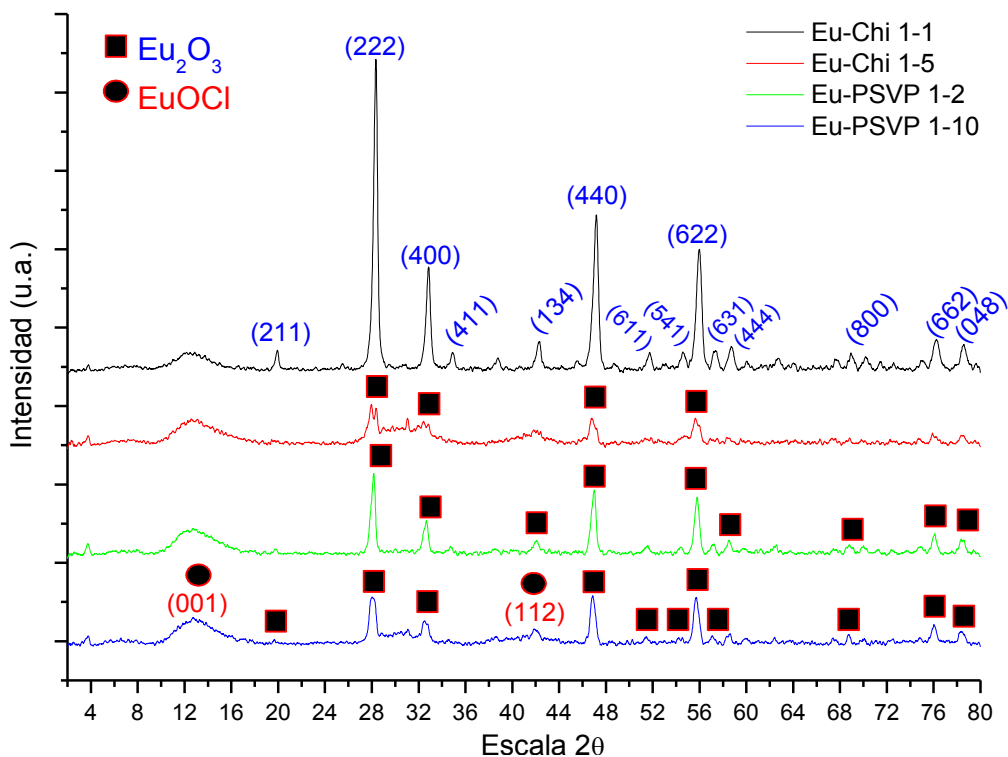


Figura 15. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

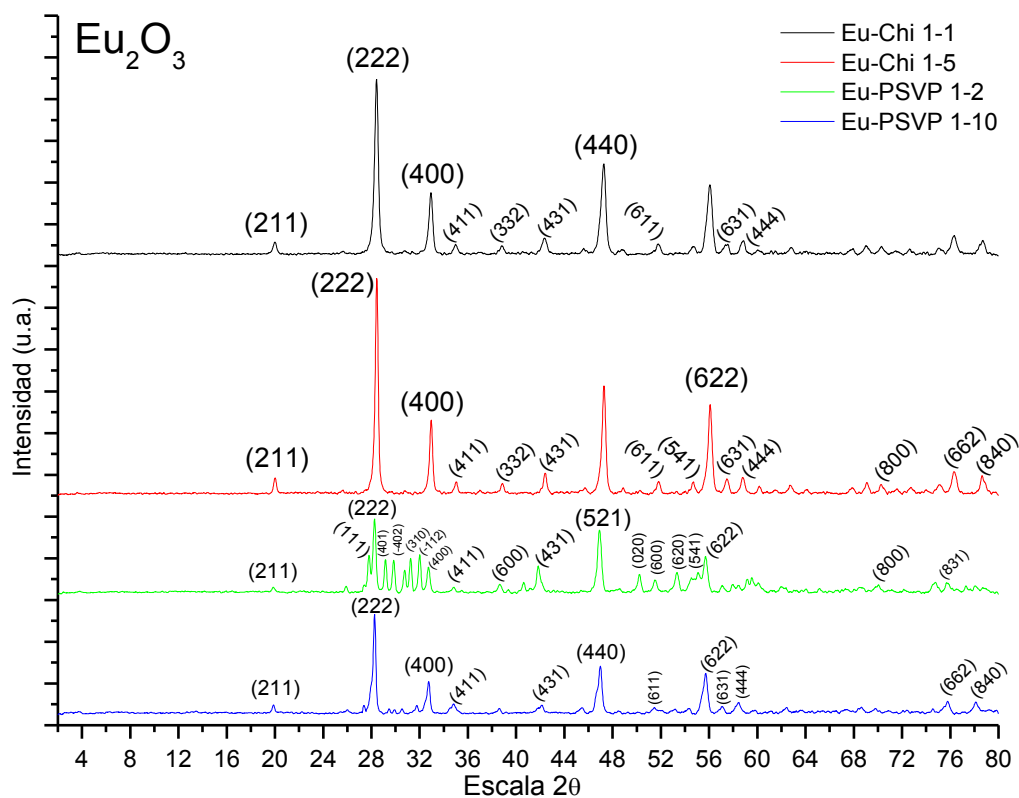


Figura 16. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

Los difractogramas XRD obtenidos para pirolizados de precursores con cloruro de neodimio indican la formación de la fase NdOCl de tipo tetragonal (grupo espacial $P4/nmm$) sin importar el polímero o la relación molar sal/polímero trabajado inicialmente en el precursor, según lo observado en la Figura 20. Las fases obtenidas se asignaron conforme a lo descrito por el patrón PDF 01-085-1198, ver datos de difractogramas en Tablas S5 y S6 en Información Suplementaria. Las señales observadas son agudas y muy intensas, indicando la presencia de fases policristalinas, a excepción del pirolizado obtenido a partir de precursor con alta cantidad de PS-co-4-PVP cuya cristalinidad es considerablemente menor respecto a lo obtenido con el resto de precursores con cloruro de neodimio; además, no hay variación de la cristalinidad de esta fase al modificar las cantidades de quitosano en el precursor. Los difractogramas obtenidos

para estos pirolizados son similares respecto a las fases NdOCl preparadas a partir de métodos en solución y en estado sólido^[104-106].

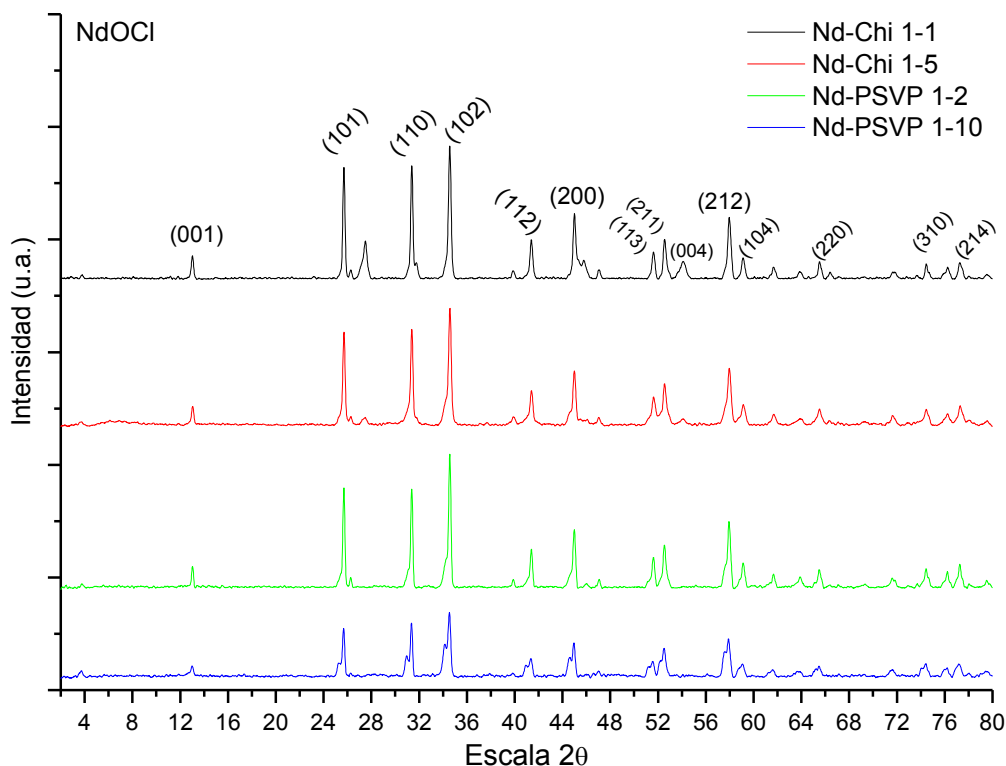


Figura 17. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

La pirólisis de precursores con nitrato de neodimio conllevó a la formación de las fases Nd_2O_3 y Nd_6O_{11} . Se observó a la primera de ellas siendo de tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc, grupo espacial $Ia\bar{3}$) o de tipo hexagonal (grupo espacial $P\bar{3}m1$), mientras que la segunda fase es de tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc, grupo espacial $Ia\bar{3}$), siendo las señales asignadas de acuerdo a los patrones PDF 00-021-0579, 01-074-2139 y 00-045-0087 respectivamente. Al utilizar quitosano en el precursor se obtuvo únicamente la fase Nd_2O_3 bcc sin importar la cantidad de polímero contenido en el complejo, mientras que al utilizar PS-co-4-PVP fue posible distinguir la fase Nd_2O_3 hexagonal y Nd_6O_{11} bajo pequeñas cantidades de

copolímero y las tres fases antes descritas bajo mayores cantidades de copolímero. Un mayor detalle de las señales registradas en estos pirolizados se encuentra en las Tablas S7 y S8 de Información Suplementaria. Las señales observadas son muy agudas e intensas, indicando que existen fases policristalinas. El grado de cristalinidad es similar en las fases obtenidas desde diferentes cantidades de quitosano en el precursor, y es mayor respecto el grado de cristalinidad que se consigue al utilizarse PS-co-4-PVP; la disminución aún mayor de la cristalinidad al utilizar alta cantidad de copolímero en el precursor, dio paso a la formación de múltiples tipos de celdas cristalinas de óxidos de neodimio.

Basado en lo explicado por termogravimetría, los precursores con copolímero generaron un segundo intermediario de tipo dioxicarbonato, lo que provocó que los pirolizados se compongan de diversas fases cristalinas de óxido de neodimio. En cambio, los precursores con quitosano, sólo produjeron un intermediario, el oxinitrato de neodimio, lo que hizo que se obtuviera solo la fase sesquióxida de óxido de neodimio. Las fases observadas de los productos obtenidos en este trabajo difieren de aquellos obtenidos por otros métodos en estado sólido, en el aspecto de que nuestros compuestos se componen principalmente de fases bcc por sobre hexagonales de Nd_2O_3 , sin embargo, se coincide en que es posible obtener diversas estructuras cristalinas de óxido de neodimio.^[107]

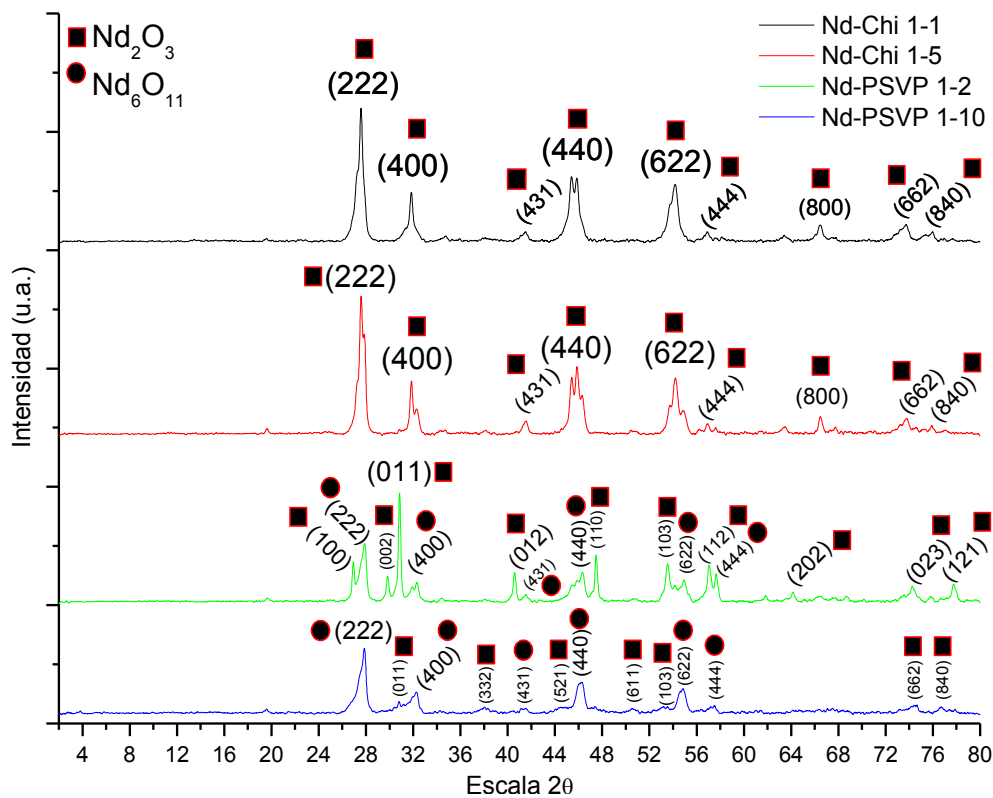


Figura 18. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

Los difractogramas XRD obtenidos para los pirolizados de precursores con nitrato de disprosio indican la formación de fases Dy_2O_3 de tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc, grupo espacial $Ia\bar{3}$), con señales asignadas de acuerdo a patrones PDF 00-022-0612 y 01-086-1327. Un mayor detalle de las señales registradas en estos pirolizados se encuentra en las Tablas S9 y S10 de Información Suplementaria. Las señales observadas en todos los casos son muy agudas e intensas, estando ante la presencia de fases policristalinas. En la Figura 19 se observan para el caso del pirolizado a partir de precursor con alta cantidad de quitosano, señales con escala 2θ entre 10 a 17, y 30 respectivamente, de carácter amorfo y sin poderse asociar a alguna fase conocida, sugiriendo algún resto de carbono amorfo dentro del producto pirolítico. Se pudo observar una tendencia a disminuir la cristalinidad al momento de aumentar la cantidad de

polímero en el precursor, tendencia que es diferente a lo registrado con pirolizados conteniendo europio y neodimio. Estos resultados son similares a los obtenidos por otras rutas de obtención en estado sólido de Dy_2O_3 nanoestructurado.^[28,95]

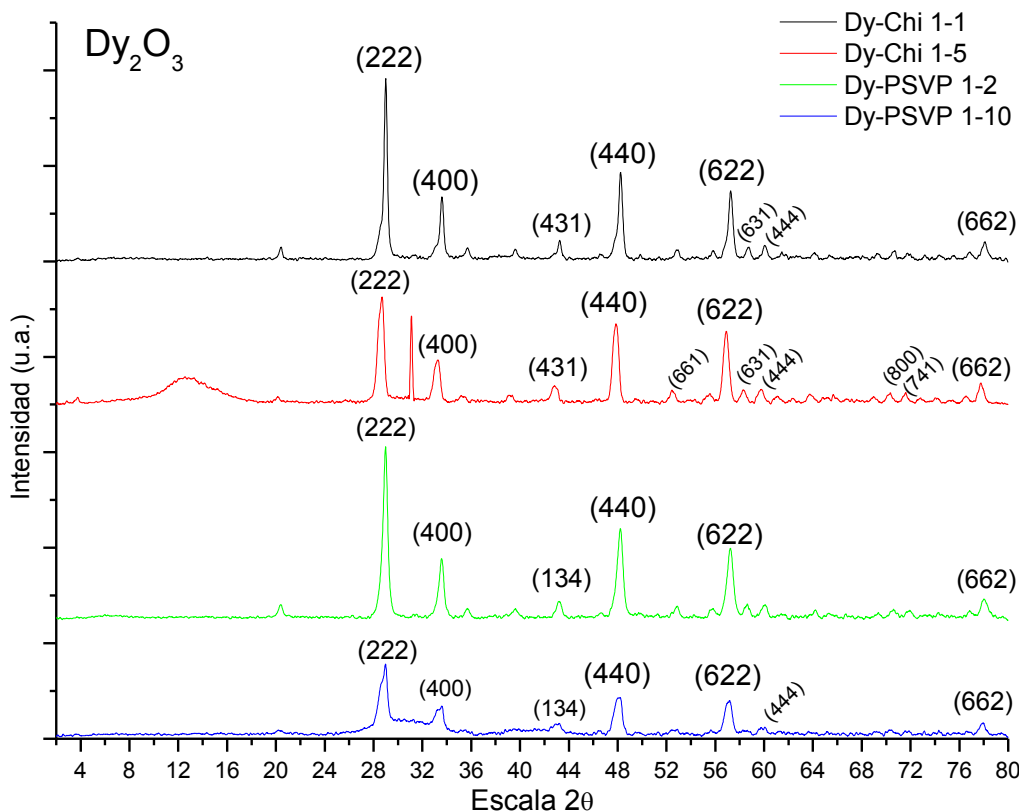


Figura 19. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

Los difractogramas XRD obtenidos para pirolizados de precursores con nitrato de erbio indican la formación de fases puras Er_2O_3 de tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc, grupo espacial $Ia\bar{3}$), con señales observadas conforme al patrón PDF 00-008-0050. Las señales observadas para estos pirolizados son muy delgadas e intensas, estando frente a fases policristalinas, de acuerdo a lo registrado en la Figura 20 y siendo detalladamente descritas en las Tablas S11 y S12 de Información Suplementaria. Se consiguió ver una mayor cristalinidad al

utilizar PS-co-4-PVP respecto a quitosano como parte del precursor, reflejado esto por un aumento en la intensidad de las señales correspondientes a los planos indexados; además se observan aumentos en la intensidad de las señales al momento de utilizar menos cantidad de copolímero en el precursor, situación que no ocurre al variar la cantidad de quitosano en el precursor. Los planos indexados para estos pirolizados coinciden con aquellos de las fases Er_2O_3 nanoestructurado obtenidos por métodos en estado sólido y en solución.^[26,108]

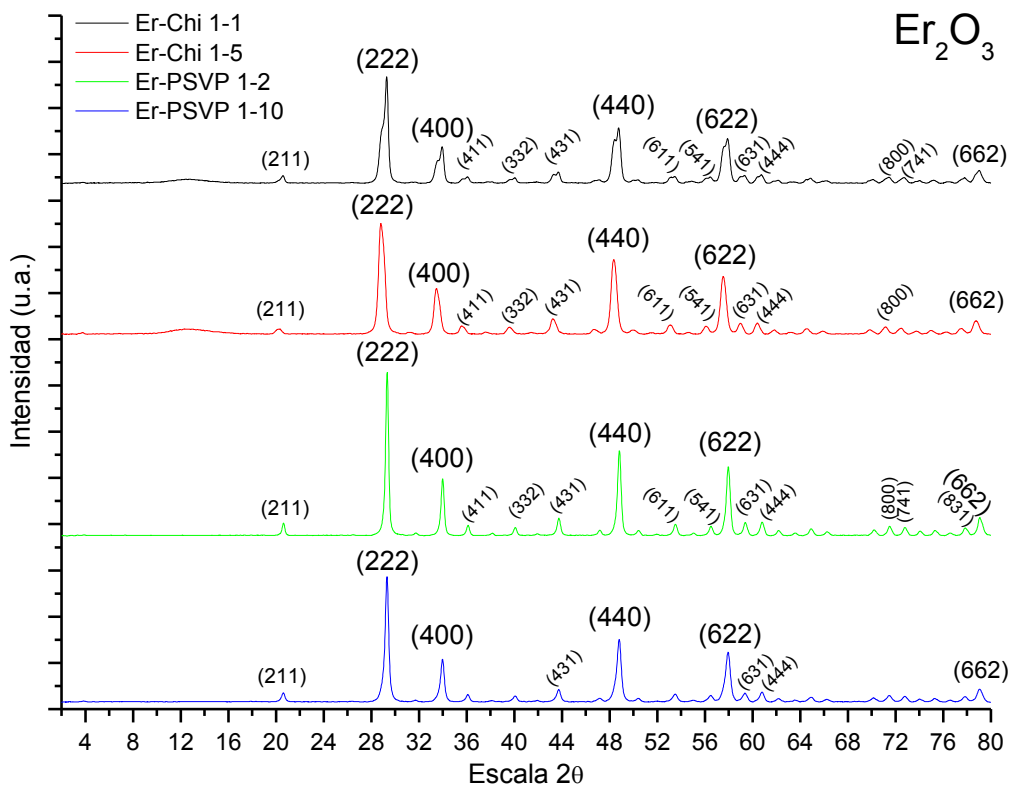


Figura 20. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

Al pirolizar precursores que contienen nitrato de tulio, sus difractogramas XRD obtenidos indicaron la formación únicamente de la fase Tm_2O_3 de tipo cúbica centrada en el cuerpo (bcc, grupo espacial $Ia\bar{3}$), con señales observadas conforme a los patrones PDF 00-041-1090 y 01-074-1982. Las señales observadas para estos pirolizados son agudas e intensas,

indicando la existencia de fases policristalinas, según lo mostrado en la Figura 21 y descritas en detalle en las Tablas S13 y S14 de Información Suplementaria. Se observó que la cristalinidad de estos pirolizados es mayor al utilizar quitosano como precursor como consecuencia de altas intensidades de las señales indexadas, y existe una disminución notoria en la cristalinidad de las fases obtenidas al utilizar altas cantidades de copolímero en el precursor. Lo observado para estos pirolizados es coincidente con lo obtenido para fases Tm_2O_3 a partir de otros métodos en estado sólido.^[109]

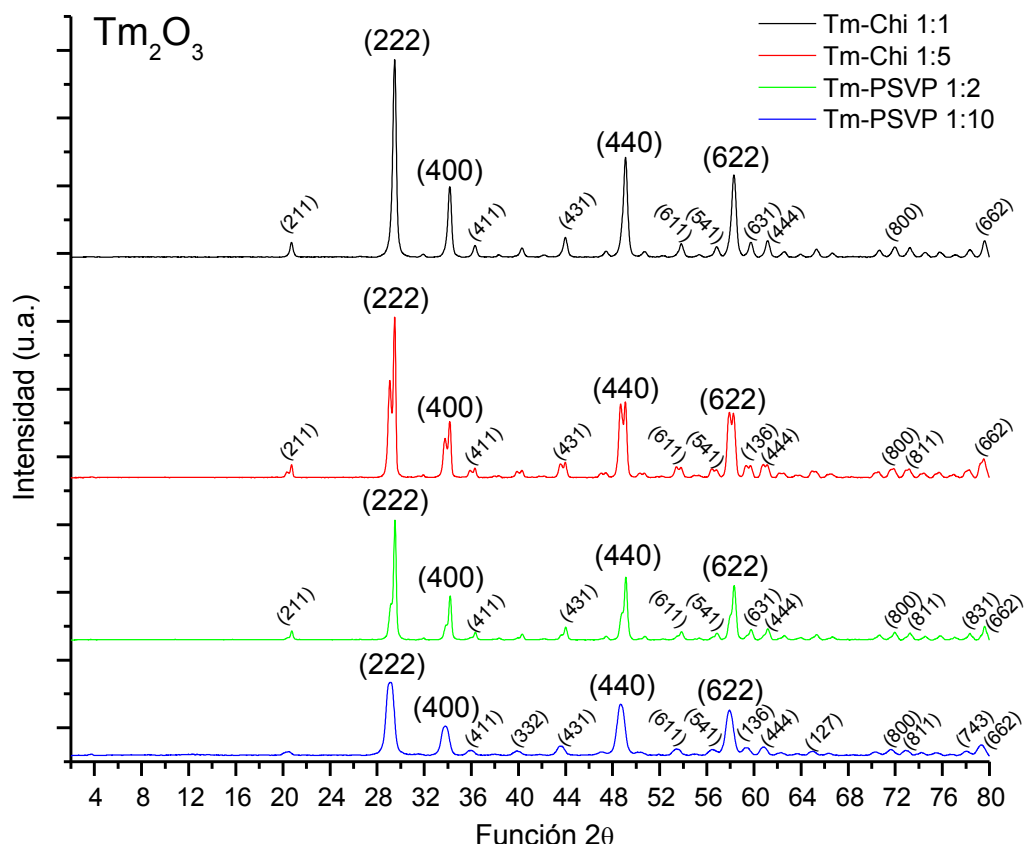


Figura 21. Patrones de difracción XRD de los productos pirolíticos de precursores de tipo $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

III.2.2) Morfología de pirolizados según Microscopía Electrónica de Barrido

La utilización de microscopía electrónica de barrido permitió describir la morfología de las fases oxídicas y oxiclорuros a escala micrométrica.

Para los pirolizados con Eu_2O_3 se observaron tres tipos de morfologías: granulares al coordinarse cloruro de europio con quitosano o con bajas cantidades de copolímero, o al coordinar nitrato de europio con altas cantidades de copolímero; aglomeradas al coordinar nitrato de europio con quitosano o PS-co-4-PVP sin importar la relación sal/polímero con la que se haya trabajado; y espumas oxídicas al coordinar cloruro de europio con copolímero, o nitrato de europio con quitosano o con bajas cantidades de copolímero. Ver para esto la Figura 22.

Se notó un mayor grado de compactamiento de los granos al trabajar con una mayor cantidad de quitosano coordinado a cloruro de europio, ejemplo de esto se observa en Imágenes A y B de Figura 22. Mientras que se observó un cambio de morfologías desde una mezcla de aglomerados sin definición geométrica en forma de granos rugosos con superficies en forma de espumas de óxidos altamente porosas hacia únicamente este tipo de espumas al aumentar la cantidad de copolímero coordinado con cloruro de europio, de acuerdo a lo observado en Imágenes C y D de Figura 22.

Se observó un cambio de morfologías al variar la cantidad de cada uno de los polímeros coordinados a nitrato de europio: se pasó de una predominancia por las espumas oxídicas hacia aglomerados de gran tamaño al aumentar la cantidad de quitosano o copolímero respecto a la sal, según lo visto en imágenes A y B de Figura 23; el tamaño de poros en las espumas era mayor al usar bajas cantidades de polímero (entre 0,5 y 3,8 μm para uso de quitosano, y entre 0,7 a 16,0 μm para uso de copolímero; ver imágenes A y D, Figura 23) y se dio la particularidad de que al utilizarse altas cantidades de copolímero fue posible generar arreglos en forma de “hojuelas

enrolladas”, todo ello descrito según lo visto en imágenes C y D de Figura 23. Lo observado en este trabajo es similar a lo ya trabajado previamente, puesto que se ha descrito la formación en exclusiva de morfologías de espumas para materiales nanoestructurados de $\text{EuOCl}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ sintetizados en estado sólido a partir de precursores $\text{Eu}/\text{L-Asparagina}$,^[107] pero además es posible modificar la morfología de este óxido en función del precursor que se utilice, ejemplo de ello son trabajos previos usando $\text{Eu}(\text{OH})_3$ irregular para su transformación en estado sólido a Eu_2O_3 en forma de granos y la preparación de óxido de europio nanotubular a partir de precursores de metacrilato de europio autoorganizados en forma de nanocables en fase solución.^[93,103]

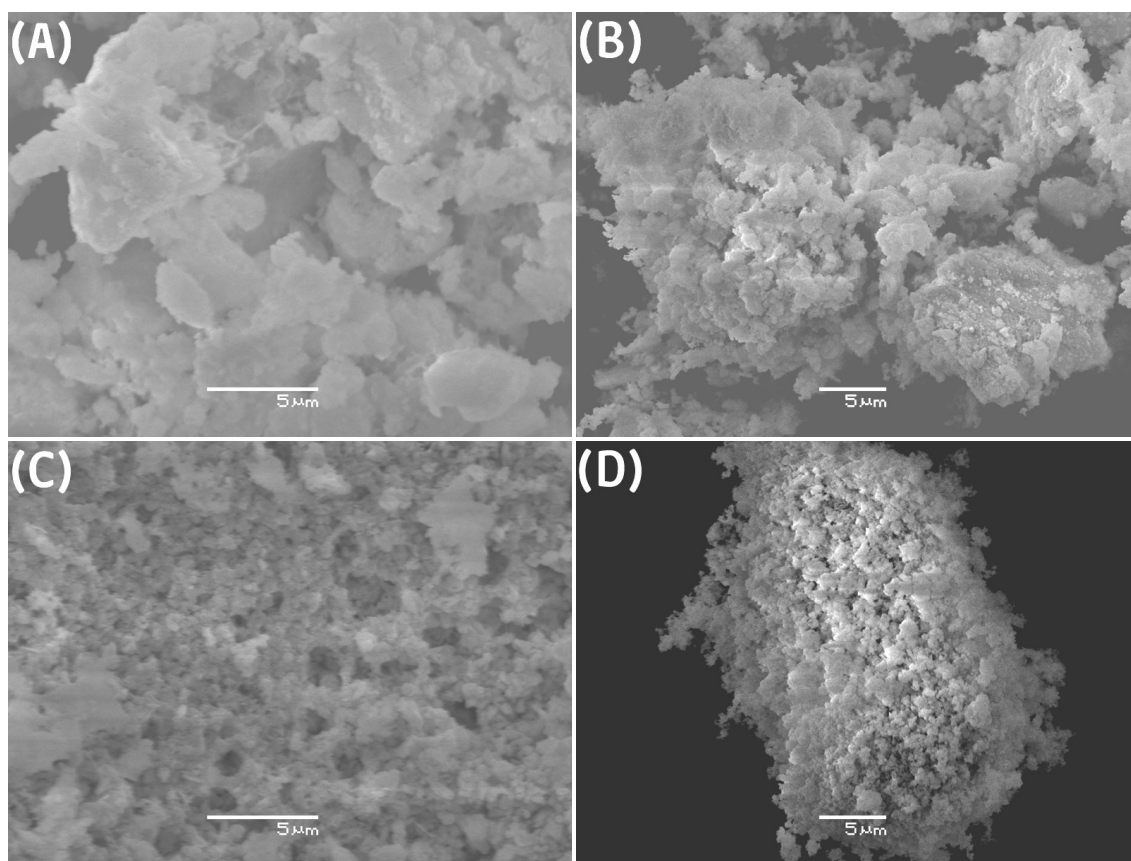


Figura 22. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{EuCl}_3]_n$ -Polímero. Imágenes A y B representan morfologías obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan estructuras obtenidas para relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente.

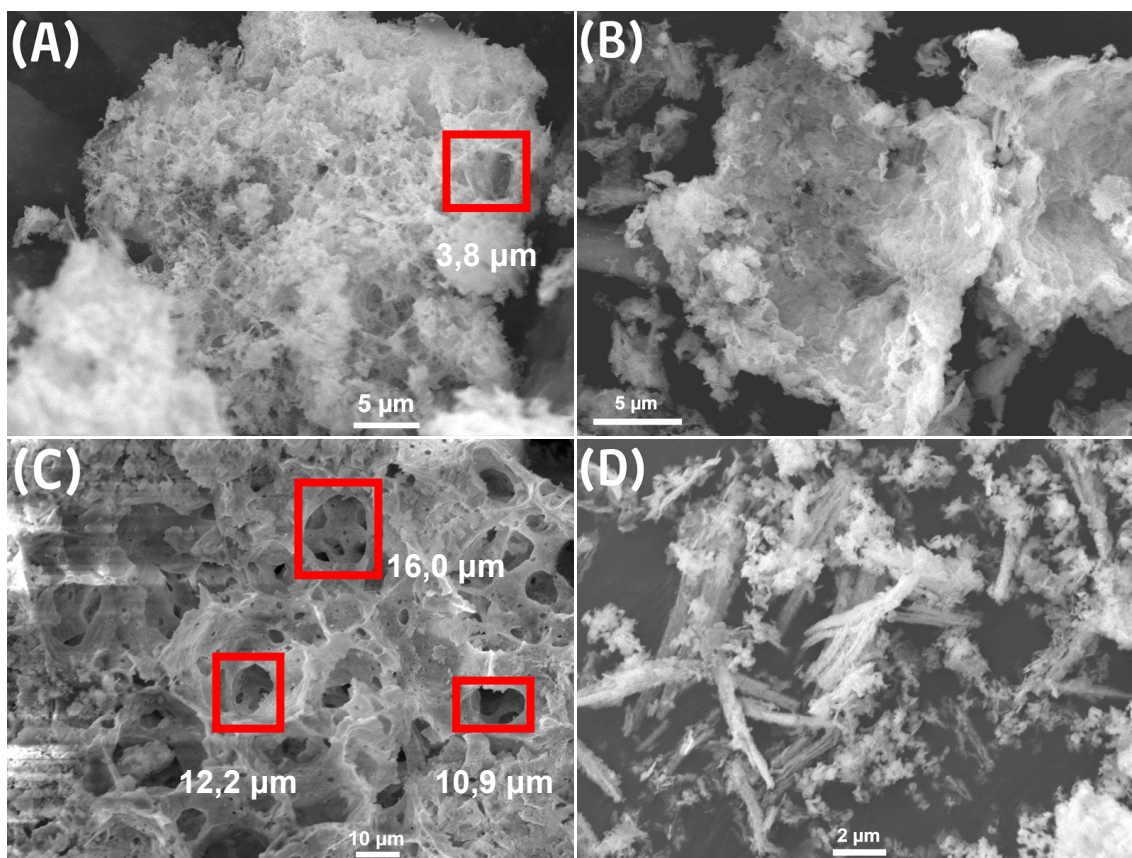


Figura 23. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n\text{-Polímero}$. Imágenes A y B representan estructuras obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan morfologías obtenidas con relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Cuadrícula en imagen A indica poro de $3,8 \mu\text{m}$. Cuadrículas en imagen C indican porosidades en los tamaños medidos.

Las fases NdOCl fueron obtenidas bajo pirólisis en dos tipos de morfologías: aglomeradas granulares y espumas oxihaluras continuas. La utilización de quitosano coordinado a cloruro de neodimio favoreció la formación en exclusiva de aglomerados, variando su composición desde granos de gran tamaño, rugosos y sin definición geométrica, hacia estructuras de caras lisas que sugieren estructuras laminares conforme se aumenta la cantidad de quitosano respecto a la sal, ver para ello Imágenes A y B de Figura 24. La coordinación de copolímero con cloruro de neodimio consiguió cambios drásticos de morfologías: pasando desde aglomerados compuestos de granos de superficie rugosa sin forma definida que logran

superponerse entre sí en forma aleatoria en el espacio o bien en forma de capas, hacia estructuras continuas de espumas de oxihaluros conforme se aumentaba la cantidad de copolímero respecto a la sal, descrito aquello según lo observado en Imágenes C y D de Figura 24.

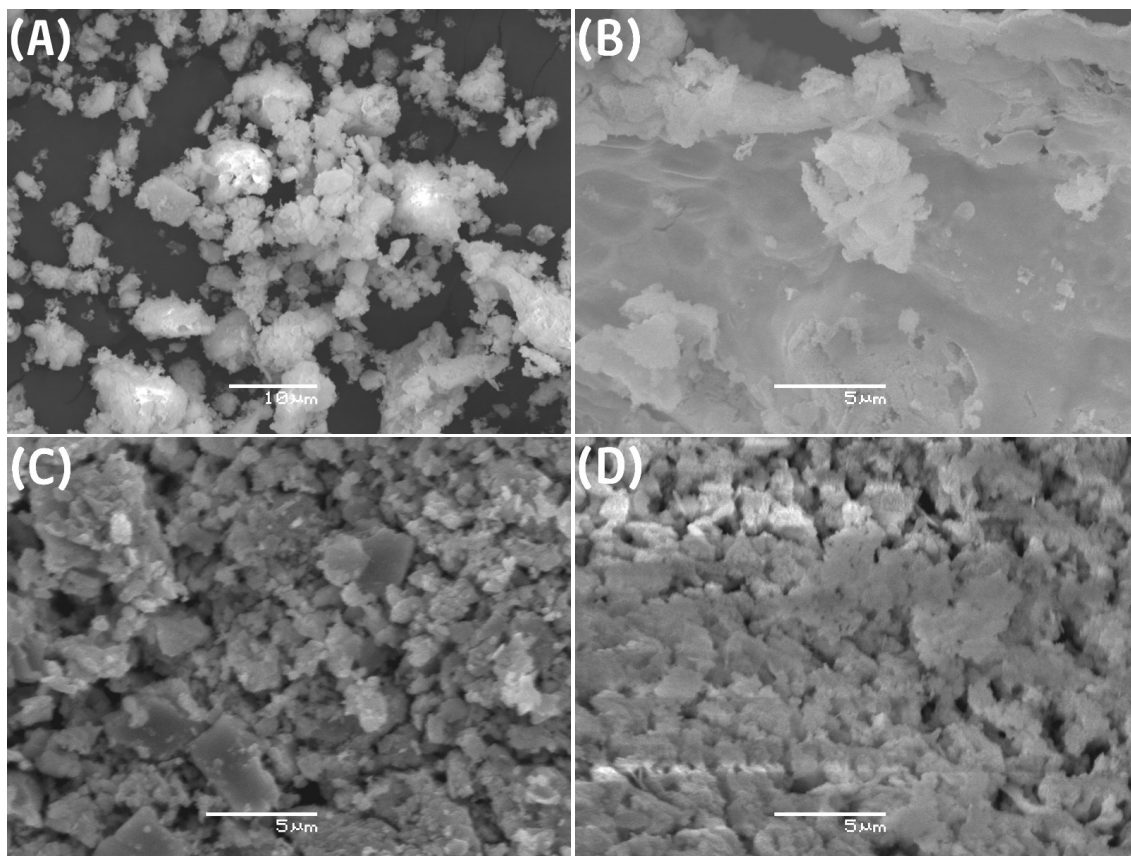


Figura 24. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B representan morfologías obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan estructuras obtenidas para relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente.

La obtención en estado sólido de Nd_2O_3 permitió observar tres tipos de morfologías: granulares, aglomerados de gran tamaño, y espumas oxidicas. Al utilizar quitosano coordinado a nitrato de neodimio se observaron cambios de morfología, pasando desde granos de gran tamaño con superficie irregular y ciertas zonas con espumas de óxidos (con tamaños de poro entre 0,5 a 1,8 μm , mostrado en imagen A, Figura 25) hacia aglomerados de gran tamaño con caras lisas, sugiriendo la existencia de estructuras laminares al aumentar la cantidad de polímero coordinada

a esta sal, visto en las imágenes A y B de Figura 25. Mientras que al coordinar PS-co-4-PVP con nitrato de neodimio, se observó en común la formación de aglomerados de gran tamaño; además, se observó minoritariamente el paso desde sectores puntuales con granos menores y espumas oxídicas (de tamaños de poro entre 1,0 a 4,8 μm , mostrado en imagen C, Figura 25) hacia superficies irregulares y porosas al aumentar la cantidad de copolímero coordinado a la sal, según las Imágenes C y D de Figura 25. Lo observado en este trabajo es similar respecto a la diversidad de morfologías registradas previamente, ejemplo de esto es la formación en exclusiva de espumas con materiales nanoestructurados de Nd_2O_3 sintetizados en estado sólido a partir de precursores Nd/L-Asparagina,^[107] o bien alambres si se combustiona una mezcla en solución de nitrato de neodimio con oxalil dihidrazida,^[110] la diferencia respecto a estos trabajos radica en que en lo aquí expuesto, con un polímero es posible obtener mezclas de morfologías utilizando un polímero y distintas relaciones molares sal/polímero.

Al preparar Dy_2O_3 en estado sólido a partir de los precursores de tipo **(IX)** y **(X)**, se obtuvieron múltiples morfologías: Aglomerados laminares, hojuelas, granos grandes y espumas oxídicas. Cuando se coordinó quitosano con nitrato de disprosio se observaron cambios en sus morfologías, pasando desde aglomerados irregulares superpuestas en diversas zonas y minoritariamente como hojuelas porosas, hacia estructuras laminares irregulares de gran tamaño superpuestas entre sí, en conjunto con granos irregulares que poseen un cierto ordenamiento cóncavo, según se aumentaba la cantidad de quitosano coordinada a la sal; observado esto según Imágenes A y B de Figura 26. De similar manera, la coordinación de PS-co-4-PVP con sal de disprosio, consiguió una variación de morfologías, pasando desde un interesante arreglo de espumas oxídicas con poros entre 0,7 a 2,1 μm de tamaño, más ciertas zonas altamente lisas, hacia estructuras fusionadas de gran tamaño mezclada con minoritarias zonas de espumas oxídicas de poros pequeños, según se aumentaba la cantidad de copolímero coordinada con la sal,

siendo esto observado en imágenes C y D de Figura 26. Previamente existió un trabajo en estado sólido consistente en la obtención de este óxido sólo en forma de esferas a partir de precursores $\text{Dy}(\text{acac})_3$,^[28] en contraste, con este trabajo fue posible variar las morfologías obtenidas de fases Dy_2O_3 en función del polímero a utilizar y de su cantidad respecto a la sal con la que se coordinó.

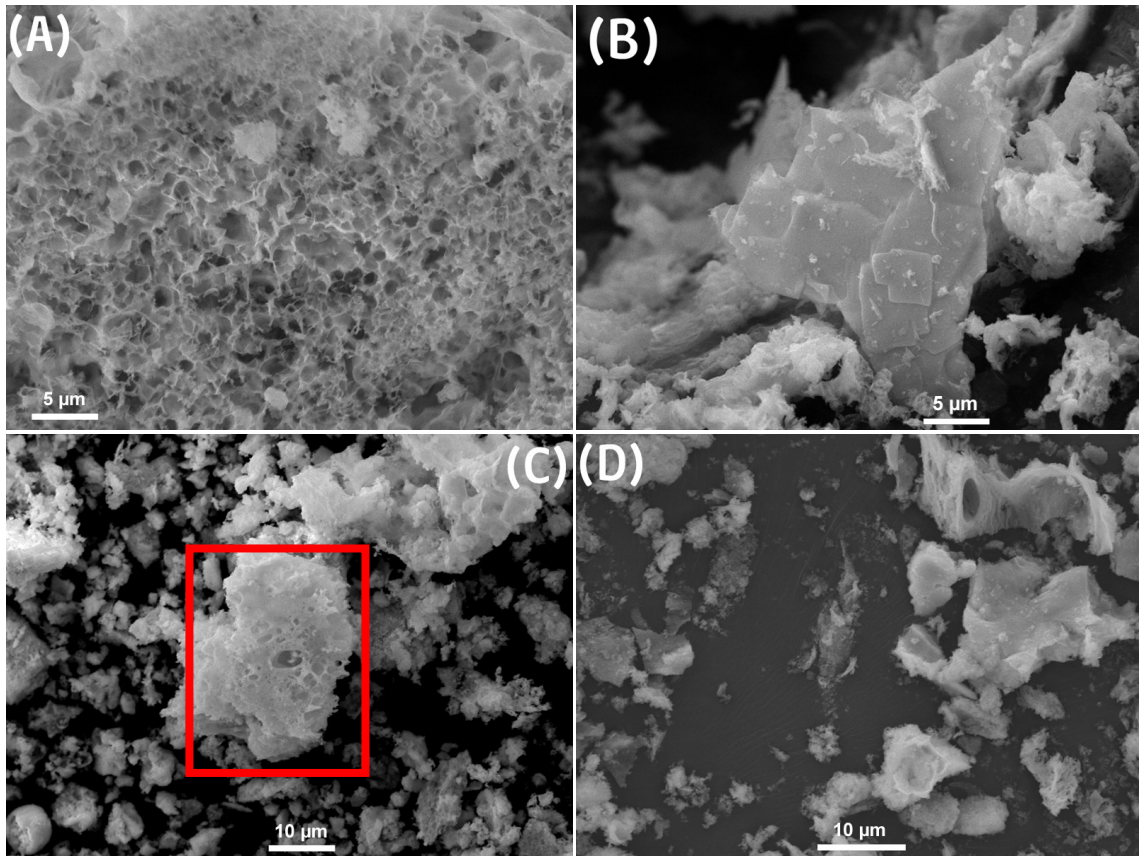


Figura 25. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B representan estructuras obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan morfologías obtenidas con relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Imagen A describe a poros con tamaños entre 0,5 a 1,8 µm en toda su superficie. Cuadrícula roja en imagen C describe a poros con tamaños entre 1,0 a 4,8 µm.

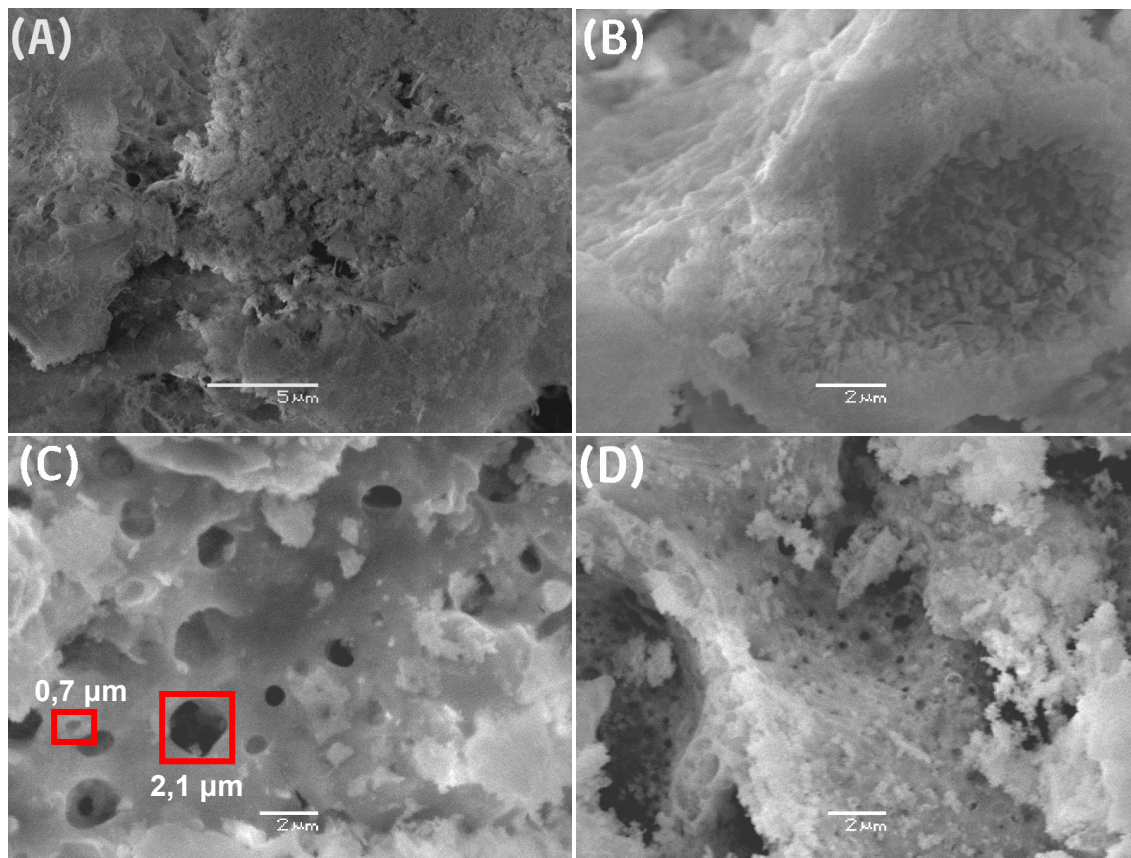


Figura 26. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n$ -Polímero. Imágenes A y B representan morfologías obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan estructuras obtenidas con relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. En imagen C se observan poros con tamaños entre 0,7 y 2,1 μm .

La obtención de Er_2O_3 en estado sólido desde precursores de tipo (XI) y (XII) conllevó a la formación de tres tipos de morfologías: Aglomerados laminares, espumas oxídicas y fusionados grandes. Al coordinar quitosano con nitrato de erbio se observaron aglomerados irregulares superpuestos en forma de láminas sin importar la cantidad de polímero usada; no obstante, se vieron minoritariamente espumas oxídicas cuyo tamaño de poros disminuye conforme aumenta la cantidad de polímero coordinado a la sal. Al utilizar la relación Nd/Quitosano 1:1 se observaron poros entre 0,1 a 1,3 μm de tamaño, mientras que con la

relación Nd/Quitosano 1:5, los poros observados son entre 0,1 a 0,3 μm de tamaño. Todo esto visto con Imágenes A y B de Figura 27.

La coordinación de PS-co-4-PVP con nitrato de erbio, logró variar las morfologías obtenidas en los pirolizados, pasando de predominantes espumas oxídicas de alta porosidad con poros grandes (entre 0,2 a 4,9 μm de tamaño, según imagen C, figura 27) hacia predominantes y grandes fusionados irregulares dispuestos en forma laminar conforme aumentó la cantidad de copolímero coordinada a la sal, visto esto en Imágenes C y D de Figura 27. Fue posible observar similares cambios de morfologías en trabajos previos en este laboratorio con este método en estado sólido utilizando sales metálicas, de lantano y de praseodimio coordinadas con quitosano y PS-co-4-PVP como moldes,^[111,112] por lo que si se desea controlar de mejor manera la morfología de estos óxidos es más útil trabajar métodos en fase solución, ejemplo de ello es la obtención de óxido de erbio en forma de cubos, esferas o granos a partir del tratamiento con ultrasonido de una solución con ErCl_3 .^[26]

La formación en estado sólido de Tm_2O_3 a partir de precursores de tipo (XIII) y (XIV) produjo cuatro tipos de morfologías: Aglomerados, granos, fusionados grandes, y espumas oxídicas. Existieron cambios de morfologías al variar el polímero y su cantidad coordinada a nitrato de tulio. El uso de quitosano permitió pasar desde estructuras aglomeradas grandes en conjunto con zonas porosas puntuales (con tamaños de poro entre 0,1 a 0,6 μm ; ver imagen A, Figura 28), hacia la formación de granos organizados en estructuras poco porosas, según aumentaba la cantidad de polímero coordinada a la sal, visto esto en Imágenes A y B de Figura 28. El uso de PS-co-4-PVP permitió pasar desde estructuras aglomeradas indefinidas con escasas superficies porosas (cuyo tamaño de poros varió entre 0,2 a 0,8 μm ; ver imagen C, Figura 28), hacia únicamente fusionados lisos grandes, según lo visto en Imágenes C y D de Figura 28. Lo obtenido aquí para óxidos de tulio es diferente a lo visto en trabajos previos en estado sólido y

solución descritos por literatura, puesto que aquí fue posible modificar la morfología al utilizar un polímero y variar su cantidad respecto a la sal de tulio en el precursor. Previamente fue posible generar morfologías únicamente en forma de estructuras sinterizadas con tamaño creciente en proporción a la temperatura de calentamiento de precursores acetato de tulio,^[109] de láminas a partir de precipitados obtenidos con nitrato de tulio y amoníaco,^[113] o nanotubos de óxido de tulio a partir del templado de una mezcla en solución con sal de tulio, dodecilsulfato de sodio, urea y agua.^[25]

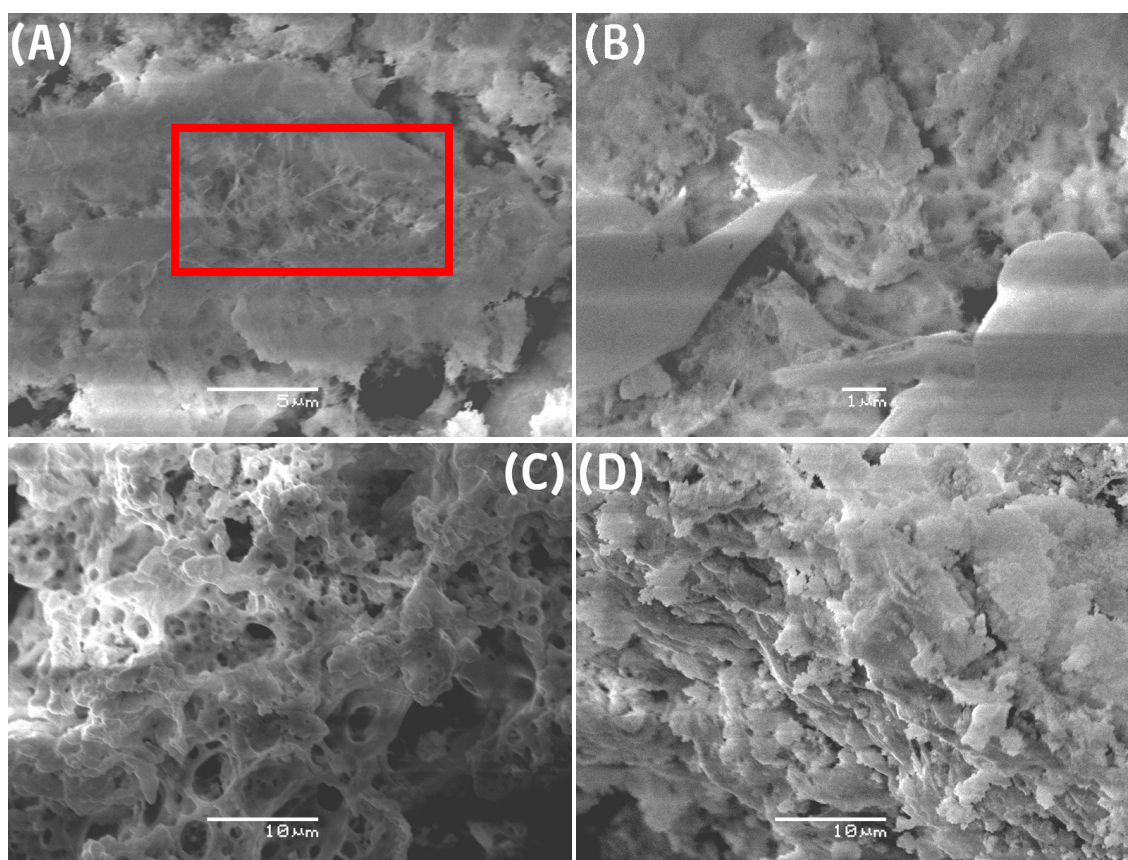


Figura 27. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n$ -Polímero. Imágenes A y B representan estructuras obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan morfologías obtenidas con relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Cuadrícula roja en imagen A indica presencia de poros entre 0,1 a 1,3 μm de tamaño. En imagen B se ven poros de entre 0,1 a 0,3 μm de tamaño. En imagen C se observan poros de entre 0,2 a 4,9 μm de tamaño.

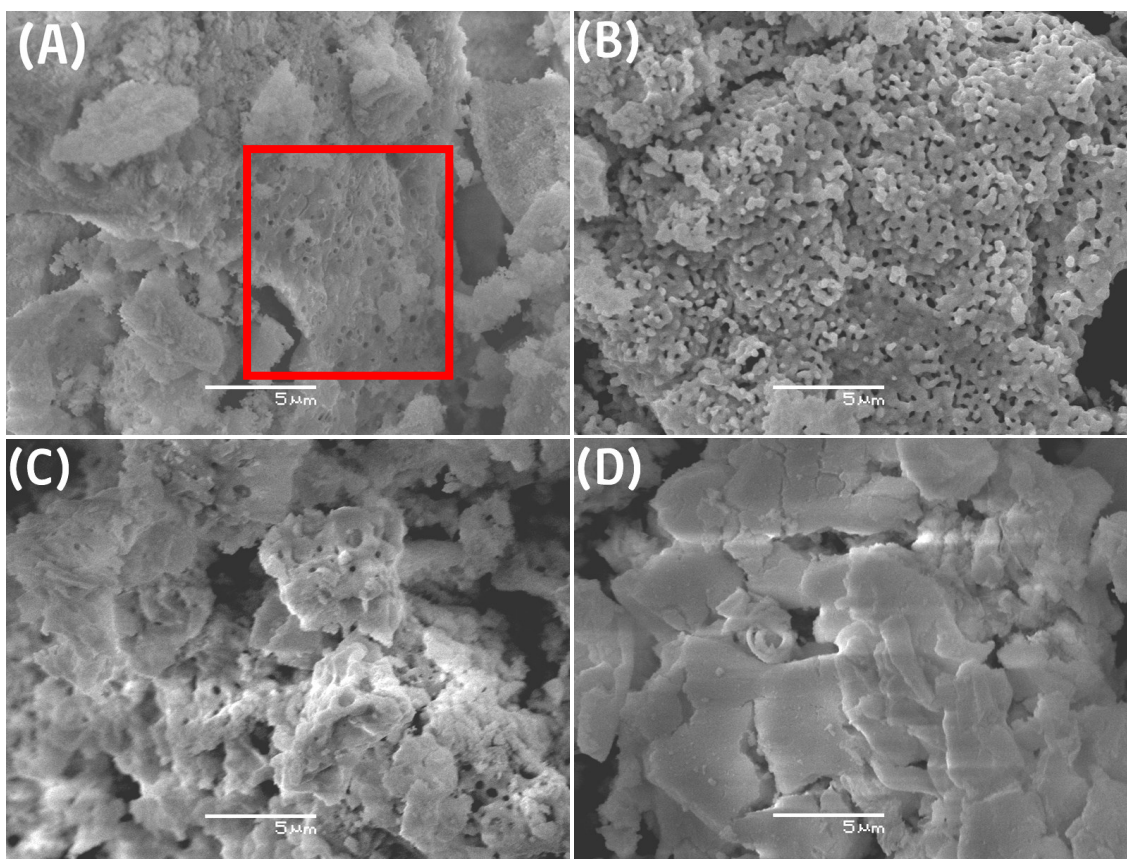


Figura 28. Micrografías SEM para pirolizados de precursores $[Tm(NO_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B representan morfologías obtenidas para relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan estructuras obtenidas con relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Cuadrícula en imagen A señala a poros entre 0,1 a 0,6 μm de tamaño. En imagen C se observaron poros entre 0,2 a 0,8 μm de tamaño.

En resumen y basado en lo antes descrito en este apartado, se estableció una tendencia general a formar pirolizados compuestos de estructuras aglomeradas, granulares y de espumas oxídicas. Además, se estableció un efecto del polímero en el precursor macromolecular sobre la morfología y el tamaño de las nanopartículas. El polímero quitosano tendió a generar mayoritariamente estructuras aglomeradas o bien granulares, con ciertas zonas puntuales de espumas que aparecieron en función de la sal lantánida trabajada; mientras que el copolímero PS-co-4-PVP tendió a generar morfologías más variadas, no obstante en sus pirolizados se

observaron siempre espumas oxídicas, las cuales se combinaron con morfologías aglomeradas o granulares dependiendo de la sal lantánida o de la cantidad de copolímero en los precursores.

Cabe señalar que estas mezclas de morfologías en los óxidos lantánidos obtenidos por este método, son típicos de la obtención de nanopartículas por estado sólido.^[111]

Un resumen de todos los productos pirolíticos trabajados describiendo las morfologías antes señaladas en este apartado se muestra en la Tabla 9.

Para los productos pirolíticos mediante espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDS) se observó en forma predominante la presencia de los elementos lantánidos Eu, Nd, Dy, Er y Tm, en compañía con oxígeno confirmando la existencia de fases Eu_2O_3 , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 y Tm_2O_3 respectivamente, mientras que para los pirolizados originados de cloruro de neodimio, se observó predominantemente los elementos Nd, O y Cl, señalando la existencia de NdOCl . En el pirolizado desde de cloruro de europio coordinado con alta cantidad de copolímero se observó una señal asociada a cloro además de las de europio y oxígeno, indicando la existencia de una mezcla de fases EuOCl y Eu_2O_3 (Ver imagen D, Figura S11). Se observó además en general un pico a 2,1 keV que se asocia a oro proveniente del tratamiento de “sputtering” para cada muestra, y en algunos casos, picos de intensidad variable a 0,2 keV asociados a carbono, proveniente de dos fuentes: la cinta que permite fijar la muestra o de trazas de residuos carbonáceos de los pirolizados. Los espectros EDS fueron tomados a partir de secciones cuadrículadas, barridos lineales o a partir de toda el área abarcada por una imagen y se muestran en Información Suplementaria con las Imágenes D o C según sea el caso en las Figuras S9 a S36.

Tabla 9. Resumen descriptivo de las fases con sus morfologías obtenidas a partir de la pirolisis de precursores Ln-Polímero.

Tipo de Precursor	Relación Molar Sal/Polímero	Fase	Morfología (SEM)
(I)_P	1:1	Eu ₂ O ₃	Granos rugosos sin geometría
	1:5	Eu ₂ O ₃	Granos rugosos sin geometría más compactados
(II)_P	1:2	Eu ₂ O ₃	Aglomerados de granos rugosos. Zonas de espumas oxídicas altamente porosas.
	1:10	Eu ₂ O ₃ EuOCl	Espumas oxídicas altamente porosas
(III)_P	1:1	NdOCl	Aglomerados con granos rugosos de gran tamaño
	1:5	NdOCl	Aglomerados con granos lisos laminares
(IV)_P	1:2	NdOCl	Aglomerados de granos rugosos superpuestos entre sí.
	1:10	NdOCl	Espumas oxihaluras continuas.
(V)_P	1:1	Eu ₂ O ₃	Espumas oxídicas altamente porosas. Zonas puntuales con aglomerados de gran tamaño.
	1:5	Eu ₂ O ₃	Aglomerados rugosos de gran tamaño. Espumas oxídicas minoritarias con poros de pequeño tamaño.
(VI)_P	1:2	Eu ₂ O ₃	Espumas oxídicas con poros de gran tamaño. Zonas específicas con aglomerados de gran tamaño.
	1:10	Eu ₂ O ₃	Aglomerados rugosos con granos de gran tamaño. Formación de “hojuelas enrolladas”.
(VII)_P	1:1	Nd ₂ O ₃	Granos de gran tamaño de superficie irregular y ciertas zonas con morfología de espumas de óxidos
	1:5	Nd ₂ O ₃	Aglomerados de gran tamaño con caras lisas, existencia de estructuras laminares.
(VIII)_P	1:2	Nd ₂ O ₃ Nd ₆ O ₁₁	Aglomerados de gran tamaño en ciertas zonas con granos menores y Minoritaria formación de espumas oxídicas.
	1:10	Nd ₂ O ₃ Nd ₆ O ₁₁	Aglomerados de superficie irregular y Escasas zonas con grandes superficies porosas.
(IX)_P	1:1	Dy ₂ O ₃	Aglomerados irregulares superpuestos en forma laminar y de hojuelas porosas.
	1:5	Dy ₂ O ₃	Laminar irregular de gran tamaño superpuesto entre sí. En menor medida granular con ordenamiento levemente cóncavo.
(X)_P	1:2	Dy ₂ O ₃	Espumas oxídicas altamente porosas. Ciertas zonas altamente lisas.
	1:10	Dy ₂ O ₃	Fusionados de gran tamaño. En menor medida espumas oxídicas de baja porosidad.

Tabla 9, continuación. Resumen descriptivo de las fases con sus morfologías obtenidas a partir de la pirolisis de precursores Ln-Polímero.

Tipo de Precursor	Relación Molar Sal/Polímero	Fase	Morfología (SEM)
(XI) _P	1:1	Er ₂ O ₃	Aglomerados irregulares superpuestos en forma laminar. Zonas con espumas oxídicas, poros de gran tamaño.
	1:5	Er ₂ O ₃	Aglomerados irregulares superpuestos en forma laminar. Zonas con espumas oxídicas, poros de pequeño tamaño.
(XII) _P	1:2	Er ₂ O ₃	Espumas oxídicas altamente porosas. Ciertas zonas altamente lisas.
	1:10	Er ₂ O ₃	Fusionados de gran tamaño. En menor medida espumas oxídicas de baja porosidad.
(XIII) _P	1:1	Tm ₂ O ₃	Estructuras aglomeradas de gran tamaño. Zonas puntuales que poseen porosidades.
	1:5	Tm ₂ O ₃	Granos dispuestos en forma de superficies porosas sin definición geométrica.
(XIV) _P	1:2	Tm ₂ O ₃	Conjuntos de aglomerados sin definición geométrica con minoritarios sectores de superficies porosas.
	1:10	Tm ₂ O ₃	Fusionados lisos de gran tamaño.

III.2.3) Tipo y Tamaño de Nanopartículas según Microscopía Electrónica de Transmisión

El uso de microscopía electrónica de transmisión permitió establecer el tipo y tamaño de partículas a escala de nanómetros. Se establecieron tamaños promedio en nanómetros, sobre la base de que las partículas observadas fueron medidas con un rango comprendido entre 5 y 180 nm. Se establecieron además diversas tendencias en tipos y tamaños de partículas en función de la sal lantánida, el polímero y la relación molar sal/polímero que haya utilizado, información que se encuentra en la Tabla 10.

En base a lo descrito según el estado del arte, las formas y tamaños no homogéneos de estas fases obtenidas son una consecuencia inconveniente al trabajar un método en estado sólido,

sin embargo, la mayoría de las rutas de obtención de nanomateriales lantánidos conduce a la formación de partículas de gran tamaño y dispersión de morfologías respecto a los creados por métodos en solución.^[111] Ejemplos de aquello son la obtención de nanoestructuras de Eu_2O_3 porosas y rugosas continuas, obtenidas en estado sólido a partir de la calcinación de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ electrodepositado en electrodos de SnO_2 ,^[93] la preparación de nanotubos de óxido de europio a partir de precursores de metacrilato de europio autoorganizados en forma de nanocables en fase solución,^[103] la no existencia de métodos en estado sólido, pero sí la formación de nanoflores entre 85 a 95 nm compuestas de nanoramas de NdOCl obtenidas a partir del calentamiento de una mezcla en solución de NdCl_3 , ácido oleico y oleilamina,^[102] la formación en exclusiva de estructuras porosas y continuas nanoestructuradas de Nd_2O_3 sintetizados en estado sólido a partir de precursores Nd/L-Asparagina ,^[107] o bien nanopartículas irregulares entre 20 y 100 nm de tamaño obtenidas por combustión de una mezcla en estado sólido de nitrato de neodimio con oxalil dihidrazida, frente a la formación de nanoalambres entre 25 y 90 nm con método hidrotermal entre los reactivos antes mencionados.^[110] También está la obtención en estado sólido de nanohojuelas de Dy_2O_3 autoorganizadas en forma de esferas a partir de precursores $\text{Dy}(\text{acac})_3$ ^[28] o de nanopartículas irregulares entre 5 y 90 nm obtenidas en estado sólido a partir de precursores de nitrato de disprosio con glicina,^[95] la obtención de nanotubos de óxidos de erbio y tulio de 6 nm de diámetro obtenidos a partir de un método en solución conteniendo nitratos de erbio y tulio, urea y dodecilsulfato de sodio,^[25] de nanopartículas irregulares de Er_2O_3 entre 50 y 200 nm a partir del tratamiento con ultrasonido de una solución con ErCl_3 ,^[26] la preparación de nanoláminas cuadradas ultradelgadas de Tm_2O_3 fácilmente enrollables (menores a 10 nm de grosor) a partir de precipitados obtenidos con nitrato de tulio y amoníaco.^[113]

Tabla 10. Tamaños promedio y tipo de nanopartículas obtenidas a partir de la pirolisis de precursores Ln-Polímero.

Tipo de Precursor	Relación Sal/Polímero	Fase	Tamaño Medio (nm)	Tipo de Nanopartículas
(I) _P	1:1	Eu ₂ O ₃	46,6	Irregulares, con barras bajo relación largo/ancho entre 3,3 y 7,4
	1:5	Eu ₂ O ₃	69,0	Irregulares de gran tamaño fácilmente aglomerables
(II) _P	1:2	Eu ₂ O ₃	73,9	Irregulares de gran tamaño fácilmente aglomerables
	1:10	Eu ₂ O ₃ EuOCl	94,7	Irregulares de gran tamaño fácilmente aglomerables, con barras bajo relación largo/ancho entre 2,9 y 5,5
(III) _P	1:1	NdOCl	50,9	Irregulares, fácilmente dispersables
	1:5	NdOCl	50,6	Irregulares, con barras bajo relación largo/ancho entre 2,2 y 3,0
(IV) _P	1:2	NdOCl	79,6	Irregulares grandes de caras lisas
	1:10	NdOCl	44,6	Irregulares pequeñas de caras lisas, con barras bajo relación largo/ancho entre 2,2 y 7,8
(V) _P	1:1	Eu ₂ O ₃	40,3	Irregulares y esféricas, concatenadas fácilmente dispersables
	1:5	Eu ₂ O ₃	48,3	Irregulares y esféricas, concatenadas fácilmente aglomerables
(VI) _P	1:2	Eu ₂ O ₃	47,8	Irregulares y concatenables
	1:10	Eu ₂ O ₃	70,6	Irregulares y fácilmente aglomerables, con barras bajo relación largo/ancho entre 2,3 y 10,2
(VII) _P	1:1	Nd ₂ O ₃	49,6	Irregulares y aglomerables
	1:5	Nd ₂ O ₃	56,2	Irregulares y aglomerables, con barras bajo relación largo/ancho entre 3,3 y 5,7
(VIII) _P	1:2	Nd ₂ O ₃ Nd ₆ O ₁₁	42,7	Irregulares y aglomerables, con barras bajo relación largo/ancho entre 2,2 y 5,0
	1:10	Nd ₂ O ₃ Nd ₆ O ₁₁	41,8	Irregulares y concatenables, con barras bajo relación largo/ancho entre 3,3 y 4,3
(IX) _P	1:1	Dy ₂ O ₃	41,1	Irregulares y concatenables
	1:5	Dy ₂ O ₃	45,1	Irregulares, fácilmente dispersables
(X) _P	1:2	Dy ₂ O ₃	30,7	Irregulares de caras lisas, fácilmente dispersables
	1:10	Dy ₂ O ₃	46,4	Irregulares grandes de caras lisas, fácilmente aglomerables
(XI) _P	1:1	Er ₂ O ₃	47,4	Irregulares y concatenables
	1:5	Er ₂ O ₃	39,3	Irregulares, fácilmente dispersables

Tabla 10, continuación. Tamaños promedio y tipo de nanopartículas obtenidas a partir de la pirolisis de precursores Ln-Polímero.

Tipo de Precursor	Relación Sal/Polímero	Fase	Tamaño Medio (nm)	Tipo de Nanopartículas
(XII) _P	1:2	Er ₂ O ₃	34,7	Irregulares de caras lisas, fácilmente aglomerables y/o concatenables
	1:10	Er ₂ O ₃	43,7	Irregulares de caras lisas, esféricas, fácilmente dispersables
(XIII) _P	1:1	Tm ₂ O ₃	82,8	Irregulares
	1:5	Tm ₂ O ₃	64 a 117*	Irregulares y circulares grandes
(XIV) _P	1:2	Tm ₂ O ₃	84,5	Esféricas y minoritariamente irregulares, fácilmente dispersables
	1:10	Tm ₂ O ₃	52 a 123*	Irregulares, grandes y aglomerables

* Se muestran rangos debido a la dificultad para medir con certeza tamaño de partículas en dichos pirolizados

Según lo observado en esta tabla, al obtener nanoestructuras de óxido de europio en estado sólido se estableció un aumento de tamaños promedio al aumentar la cantidad de polímero en el precursor sin importar la sal de europio utilizada; a la vez que se hallaron partículas más grandes utilizando cloruro de europio, existió por ende la posibilidad de observar nanopartículas más pequeñas usando nitrato de europio. La coordinación de bajas cantidades de quitosano o de altas cantidades de copolímero hacia el cloruro de europio produjo minoritariamente zonas de barras irregulares con relación de aspecto largo/ancho que fluctuó entre 3,3 y 7,4 (ver imágenes A y D, figura 29); de similar forma al coordinar altas cantidad de copolímero con nitrato de europio, se observaron escasas zonas de nanobarras cuya relación de aspecto largo/ancho varió entre 2,3 y 10,2 (ver imagen D, Figura 30).

En general al utilizar cloruro de europio en los precursores se obtuvieron nanopartículas irregulares y fácilmente aglomerables, en especial con los pirolizados originados usando copolímero, provocando dificultad en la medición de tamaños, ver la Figura 29. La utilización de nitrato de europio en los precursores obtuvo en general nanopartículas irregulares, alternándose con partículas esféricas desde pequeñas cantidades de quitosano; el grado de dispersión y concatenación de estas partículas fue mayor respecto a los pirolizados originados desde cloruro

de europio, y existió una tendencia a la aglomeración a medida que aumentó la cantidad de polímero coordinada a la sal, ejemplo de esto se puede observar en la Figura 30.

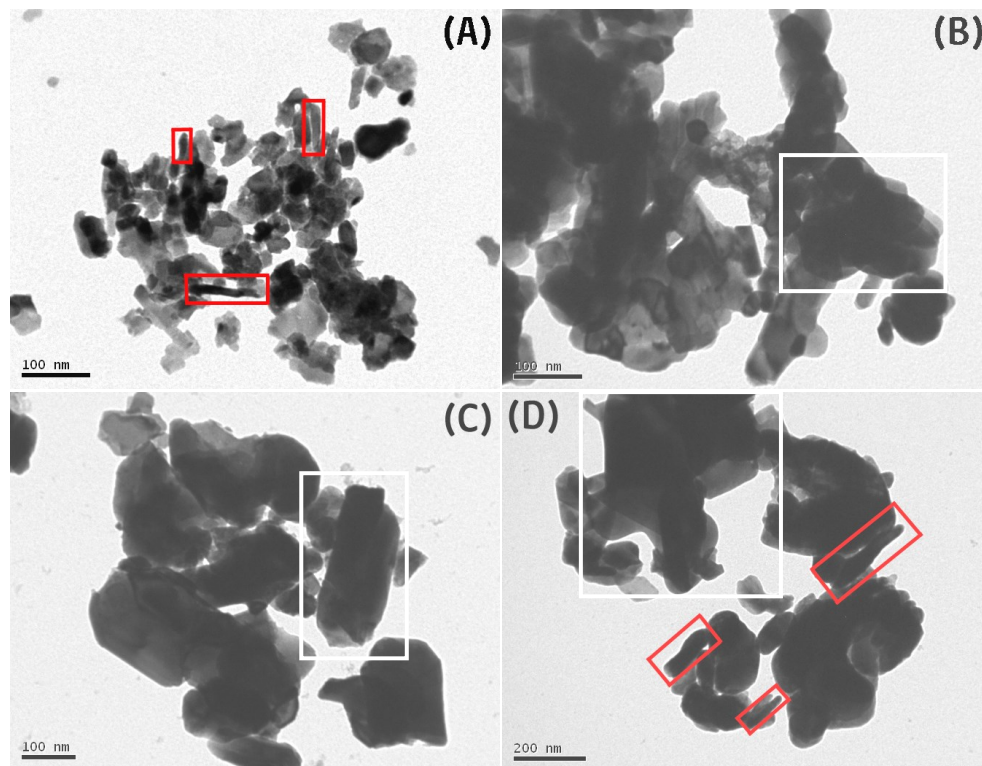


Figura 29. Micrografías TEM de pirolizados de precursores $[\text{EuCl}_3]_n$ -Polímero. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Las cuadrículas rojas en A y D indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,9 y 7,4. Las cuadrículas blancas en B, C y D muestran una tendencia a aglomerar las nanopartículas de cada muestra al momento de registrar las micrografías.

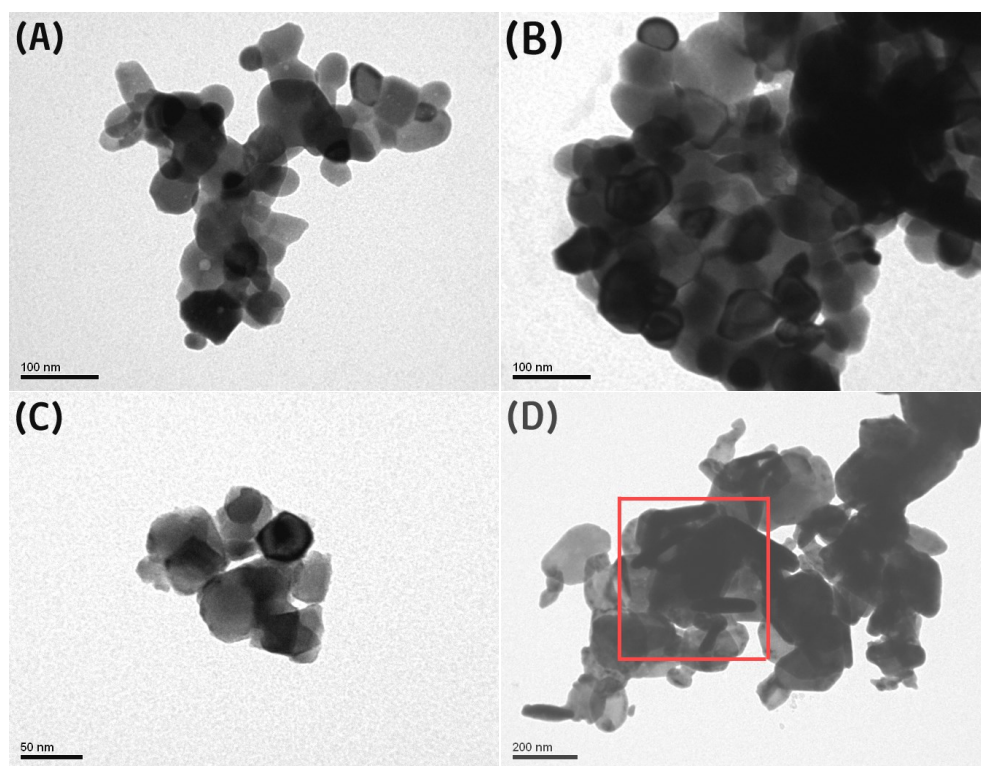


Figura 30. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. La cuadrícula roja en Imagen D indica nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,3 y 10,2.

La obtención de nanoestructuras conteniendo neodimio estableció diferentes tendencias respecto a tamaños promedio y tipo de nanopartículas obtenidas según polímero y sal utilizada.

Las fases NdOCl nanoestructuradas obtenidas desde precursores con cloruro de neodimio reflejó una nula variación en tamaño promedio de partículas si se aumenta la cantidad de quitosano coordinada a la sal, mientras que al aumentar la cantidad de copolímero en el precursor, se estableció una interesante tendencia a la disminución del tamaño de partículas, relación contraria a lo antes mencionado para los casos con europio (79,6 y 44,6 nm respectivamente para relaciones molares de precursor 1:2 y 1:10); la explicación para aquello radica en que la autoorganización en forma de espumas limitó los espacios disponibles para el

crecimiento de la fase cristalina. Las fases NdOCl eran compuestas de nanopartículas irregulares de caras rugosas cuando fueron obtenidas desde distintas cantidades de quitosano; mientras que al ser obtenidas desde varias cantidades de copolímero, eran compuestas de nanopartículas indefinidas con caras lisas. Al aumentar la cantidad de cualquiera de los dos polímeros respecto a la sal, estas nanopartículas tendían a aglomerarse, razón por la que hubo más dificultad al momento de medir tamaño de partículas. Para todo esto, ver la Figura 31.

La formación de fases Nd_2O_3 nanoestructuradas desde precursores con nitrato de neodimio estableció un aumento del tamaño promedio de partículas vinculado a un aumento de la cantidad de quitosano en el precursor, mientras que no hubo variación de tamaño promedio si se modificaba la cantidad de copolímero coordinado a esta sal. Las fases Nd_2O_3 fueron compuestas únicamente de nanopartículas irregulares capaces de concatenarse sin importar el polímero utilizado en el precursor. La única diferencia fue que al trabajar con altas cantidades de copolímero, puesto que las nanopartículas generadas eran fácilmente aglomerables, un ejemplo de lo descrito se muestra en Figura 32

Además de lo antes descrito, al coordinar altas cantidades de quitosano y copolímero con cloruro de neodimio se observaron zonas puntuales con nanobarras, cuyas relaciones de aspecto largo/ancho fluctuaron entre 2,2 y 3,0 para el quitosano; y entre 2,2 y 7,8 para el copolímero (ver imágenes B y D de Figura 31). La aparición menos frecuente de nanobarras ocurrió sin importar el polímero coordinado a nitrato de neodimio, con relaciones de aspecto largo/ancho que fluctuaron entre 2,0 y 5,7 (ver Figura 32).

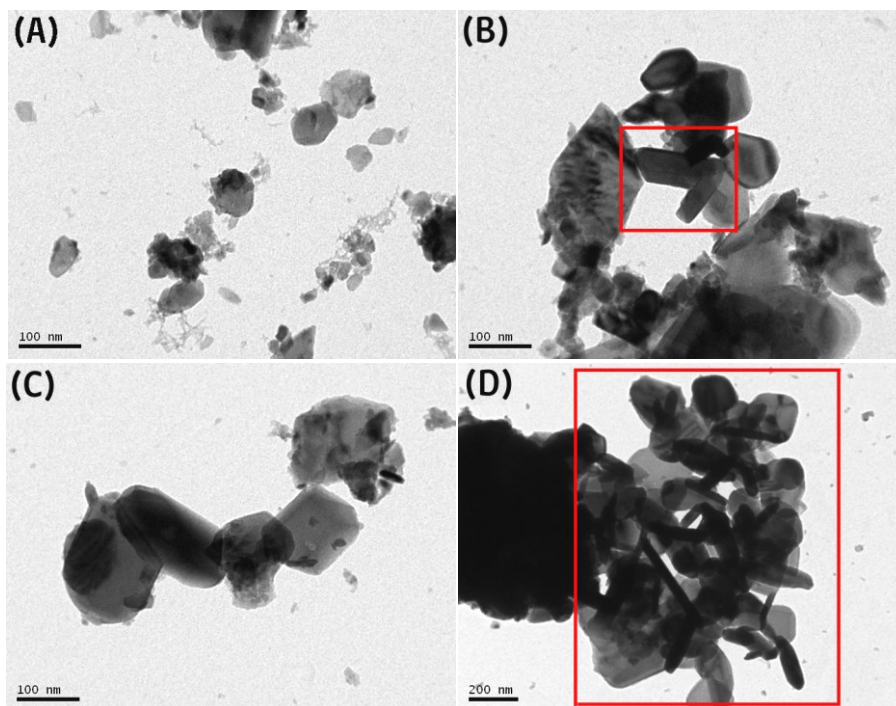


Figura 31. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Las cuadrículas rojas en B y D indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,2 y 7,8.

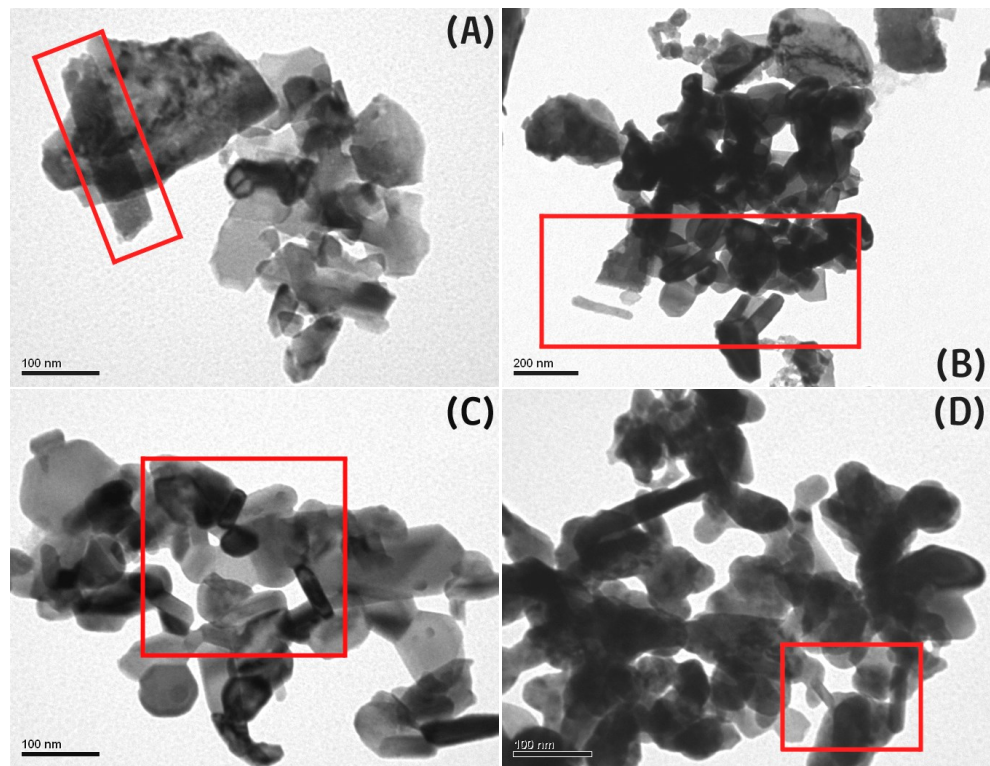


Figura 32. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Las cuadrículas rojas en las imágenes indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,0 y 5,7.

Las nanoestructuras conteniendo disprosio, erbio y tulio, obtenidas con el método planteado en esta tesis poseen similares tendencias respecto a tamaños promedio y tipo de nanopartículas obtenidas de acuerdo al polímero y su cantidad utilizada respecto a los nitratos de disprosio, erbio y tulio.

En consecuencia, la obtención de Dy_2O_3 , Er_2O_3 y Tm_2O_3 mostró un aumento del tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas al aumentar la cantidad de quitosano o de PS-co-4-PVP en el precursor, a excepción de la coordinación de nitrato de erbio con quitosano, en donde se describió una disminución del tamaño promedio de partículas (de 47,4 a 39,3 nm) al aumentar la cantidad de polímero en el complejo. Estas fases obtenidas fueron compuestas de

nanopartículas que en general son irregulares, de caras lisas y en menor medida se observaron partículas esféricas para pirolizados de precursores de tipo (XII) relación 1:10 (ver Imagen D de Figura 34), de tipo (XIII) relación 1:5 (ver Imagen B de Figura 35) y de tipo (XIV) relación 1:2 (ver Imagen C de Figura 35). La capacidad de concatenación de estas nanopartículas tendió a favorecer a los pirolizados de precursores con bajas cantidades de polímero y se observó la posibilidad de aglomerar o de dispersar las nanopartículas en el caso de pirolizados de precursores con altas cantidades de polímero. Todo lo descrito para estos pirolizados fue visto de acuerdo a las Imágenes 33, 34 y 35 para compuestos con disprosio, erbio y tulio respectivamente.

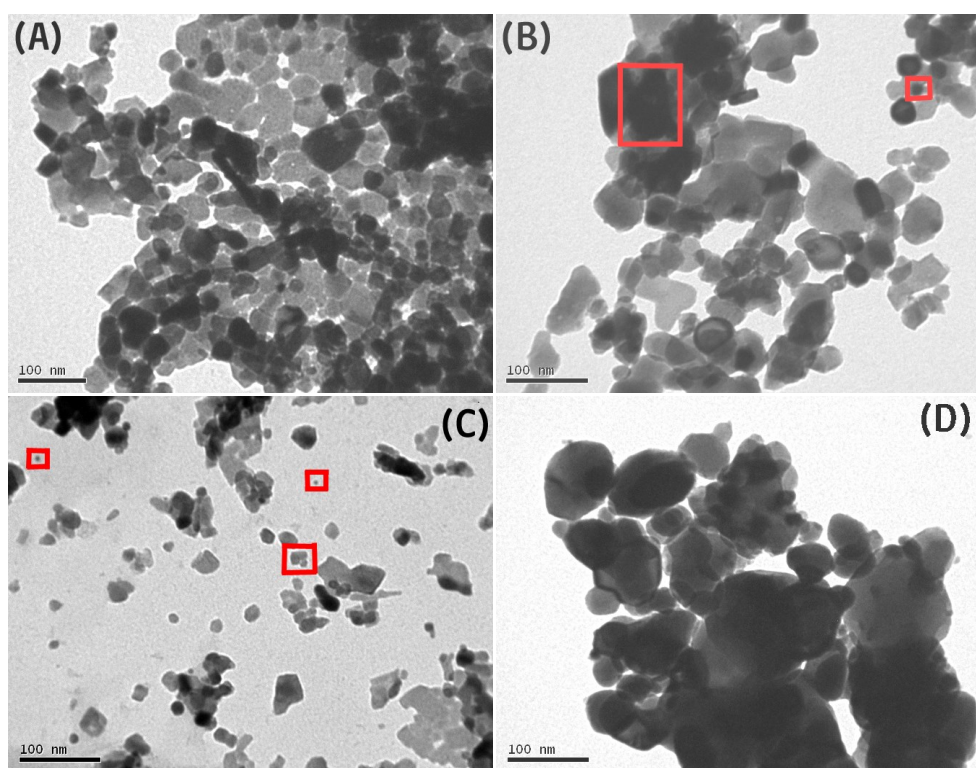


Figura 33. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n$ -Polímero. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente. Las cuadrículas rojas en B y C señalan a nanopartículas con tamaños entre los 6 y 101 nm.

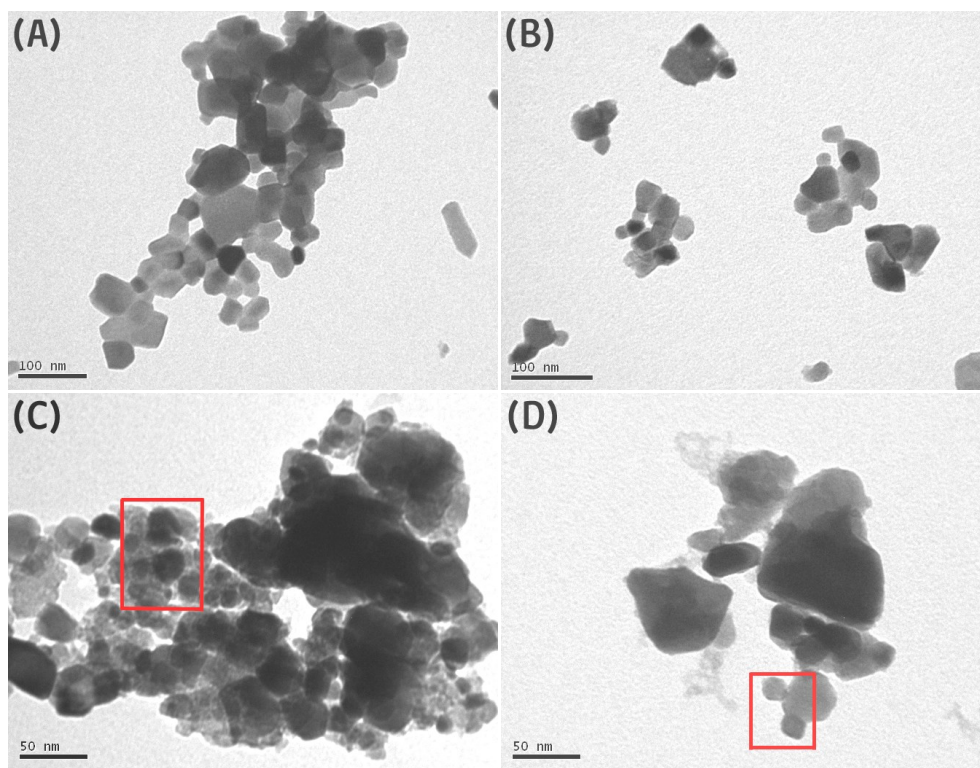


Figura 34. Micrografías TEM para pirolizados de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente, y sus cuadrículas rojas indican nanopartículas con tamaños desde los 10 nm.

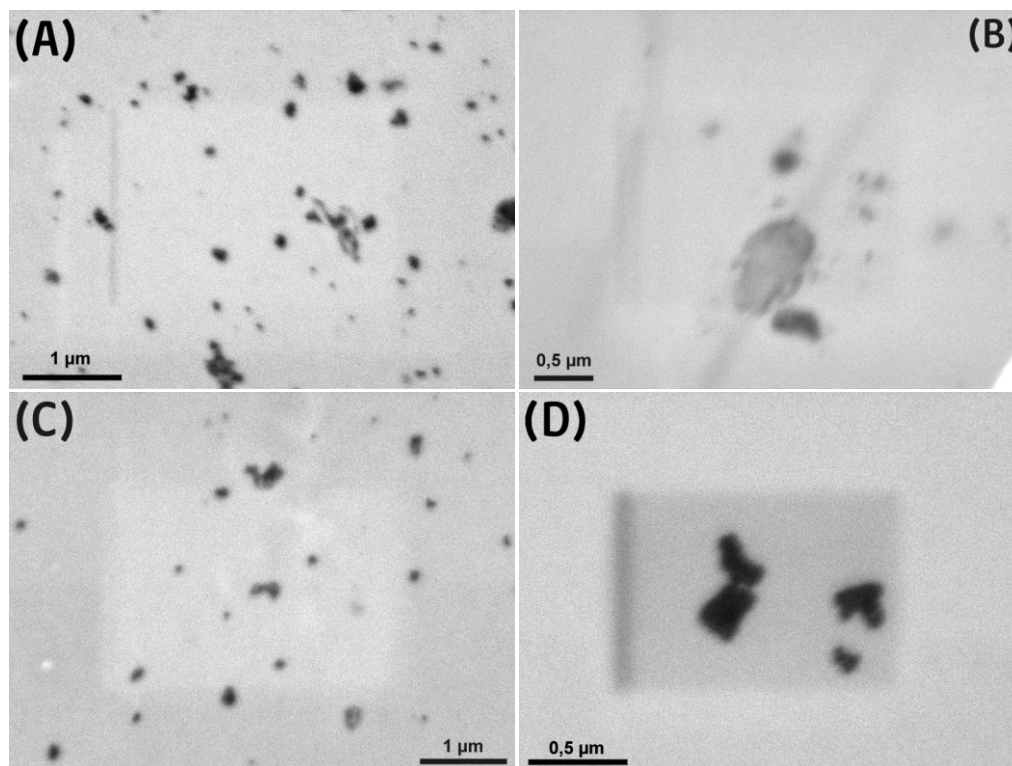


Figura 35. Micrografías STEM para pirolizados de precursores $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$. Imágenes A y B muestran partículas obtenidas desde relaciones molares sal/quitosano 1:1 y 1:5 respectivamente. Imágenes C y D representan partículas obtenidas desde relaciones molares sal/copolímero 1:2 y 1:10 respectivamente.

En resumen y de acuerdo en lo descrito en este apartado, existe una tendencia general a formar nanopartículas irregulares, posibles o no de combinarse con nanopartículas esféricas o nanobarras dependiendo de la sal lantánida utilizada. La cantidad de polímero utilizada en el precursor es proporcional al tamaño promedio de partículas, es decir, una menor cantidad de polímero por precursor macromolecular indujo a nanopartículas de menor tamaño, limitando así el crecimiento de las nanopartículas. Las excepciones a lo antes explicado ocurrieron para los casos de NdOCl obtenidos desde quitosano, Nd_2O_3 obtenidos desde PS-co-4-PVP y Er_2O_3 obtenido desde quitosano. No existe una correlación generalizada entre el grado de dispersión de las partículas y la cantidad de polímero utilizado. En relación al estado del arte antes discutida, el tipo y tamaño de nanopartículas obtenidas en este trabajo es similar a lo conseguido en otros

trabajos previos en estado sólido y es diferente respecto a nanocompuestos obtenidos con métodos en solución, puesto que sólo es posible controlar el tamaño pero no el tipo de partículas, dado esto por la cantidad de polímero que se haya utilizado.

Los tamaños de partículas en los pirolizados de esta tesis fueron medidos a partir de baterías de micrografías registradas en las Figuras S37 a S64 de Información Suplementaria.

En los pirolizados fue posible observar en general amplias distribuciones de tamaños de partículas. Dichas distribuciones de tamaños fueron unimodales para pirolizados de precursores de tipo **(I)**, **(V)**, **(VI)** solo bajo relación molar sal/ligante 1:2, **(VII)** solo bajo relación molar sal/ligante 1:5, **(VIII)**, **(IX)**, **(X)**, **(XI)** y **(XII)**; mientras que se establecieron distribuciones multimodales para pirolizados de precursores de tipo **(II)**, **(VI)** solo bajo relación molar sal/ligante 1:10, **(VII)** solo bajo relación molar sal/ligante 1:1, **(XIII)** y **(XIV)**. No obstante se observaron estrechas distribuciones de tamaños de partículas, que son concordantes con bajas desviaciones estándar para todos los pirolizados con disprosio, erbio, y para pirolizados de precursores de tipo **(V)** bajo relación molar sal/ligante 1:1. Esta información se obtiene a partir de lo graficado en los histogramas mostrados en las Figuras S65 a S67 de Información Suplementaria. A consecuencia de lo explicado previamente, no fue posible establecer vínculo alguno generalizado entre la dispersión del tamaño de las nanopartículas y la utilización de diversos polímeros, sus cantidades en precursores o tipo de sal lantánida.

La microscopía TEM de alta resolución permitió observar distintos planos cristalinos indexados de acuerdo a lo antes caracterizado por difracción policristalina de rayos X. Esto fue realizado en colaboración con el Dr. Alejandro Presa, en el Centro de Servicios Técnicos de la Universidad de Oviedo, España.

Al pirolizar los precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$ se confirmó la obtención de nanopartículas irregulares grandes vistas en microscopía TEM, siendo fácilmente dispersables o aglomerables dependiendo de la cantidad de polímero en el precursor (ver imágenes A, Figuras 36, 37 y 38), además se dejó en evidencia que la existencia de partículas con relación de aspecto observadas en TEM es minoritaria (ver imagen A, Figura 37). La obtención de fases tetraédricas NdOCl quedó de manifiesto con la observación de ordenamientos de las nanopartículas según planos (101), (001) (Imágenes B y C, Figura 36), (200) y (110) (Imágenes B y C, Figura 37); además, de acuerdo a patrones SAED se observaron los planos (001), (101), (102), (002), (110), (200) y (211) de la fase NdOCl (Ver imágenes D en Figuras 36 y 37, e imagen C, Figura 38). Los planos observados con esta técnica son concordantes a lo registrado a partir de nanoestructuras de NdOCl preparado en solución o en estado sólido.^[104-106]

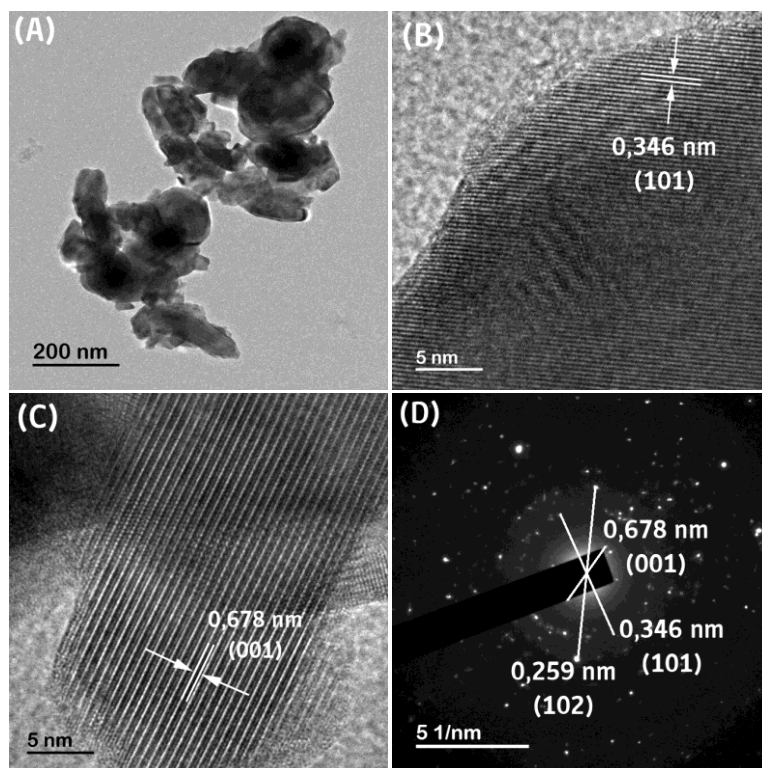


Figura 36. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(III)**, relación molar sal/ligante 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imágenes B y C señalan respectivamente nanopartículas ordenadas según planos indexados (101) y (001) de la fase NdOCl. Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 01-085-1198 de la fase NdOCl.

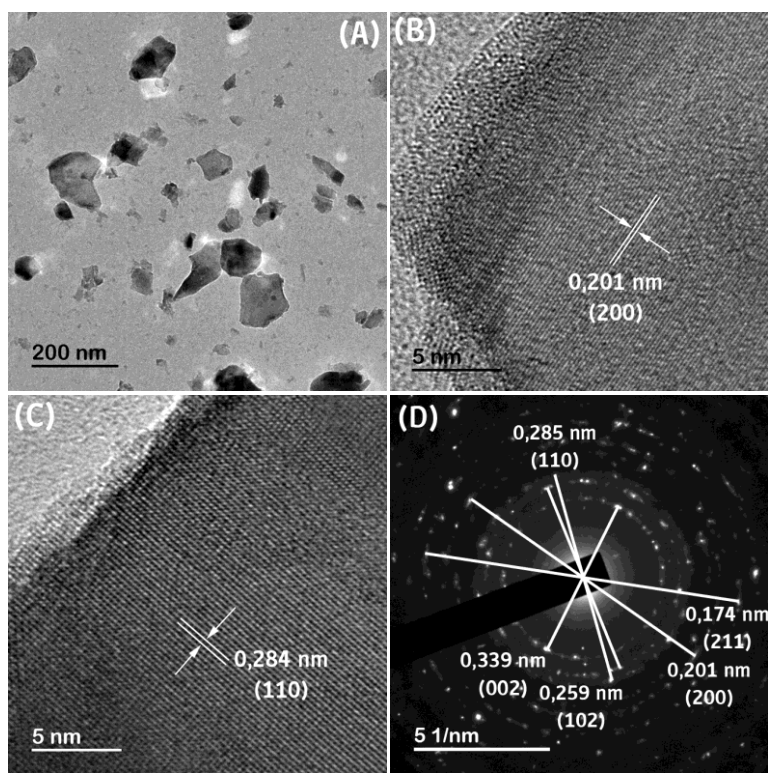


Figura 37. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(III)**, relación molar sal/ligante 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imágenes B y C muestran respectivamente nanopartículas ordenadas según planos indexados (200) y (110) de la fase NdOCl. Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 01-085-1198 de la fase NdOCl.

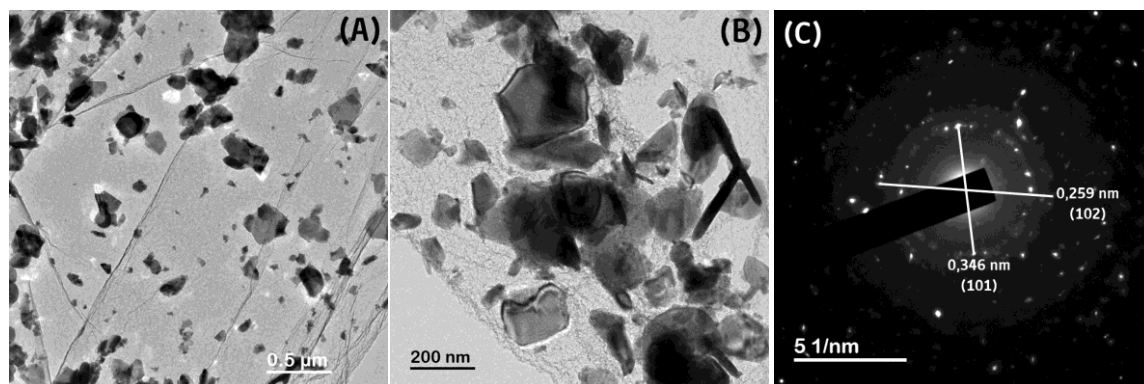


Figura 38. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(IV)**, relación molar sal/ligante 1:2. Imágenes A y B obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La imagen C corresponde al patrón SAED indexado a los planos (101) y (102) de la fase NdOCl según PDF 01-085-1198.

La pirólisis de los precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$ bajo esta técnica confirmó la obtención de nanopartículas concatenadas al utilizar quitosano en el precursor (ver imágenes A, Figura 39 y 40), o de nanopartículas irregulares de dispersión variable al utilizar copolímero en el precursor (ver imágenes A, Figuras 41 y 42), observadas previamente por microscopía TEM de resolución normal. Estos pirolizados se componen de nanopartículas orientadas según planos (400) (Imágenes B y C, Figura 39; Imagen D, Figura 40 e Imagen B, Figura 41); (211) (Imágenes C en Figuras 40 y 41) y (222) (ver Imagen C, Figura 41 e Imagen B, Figura 42); además, de acuerdo a lo observado por patrones SAED, se establecieron orientaciones según los planos observados por micrografías más los planos, (332), (431), (440) y (622) (Ver Imagen D, Figura 39; Imagen B, Figura 40; Imagen D, Figura 41 e Imagen C, Figura 42) asociados a la fase Dy_2O_3 , de tipo cúbica centrada en el cuerpo, según patrones de referencia PDF 00-022-0612 y 01-086-1327.

Estos planos son coincidentes con lo registrado en otros trabajos de obtención de Dy_2O_3 en estado sólido descritos previamente en el estado del arte.^[28,95]

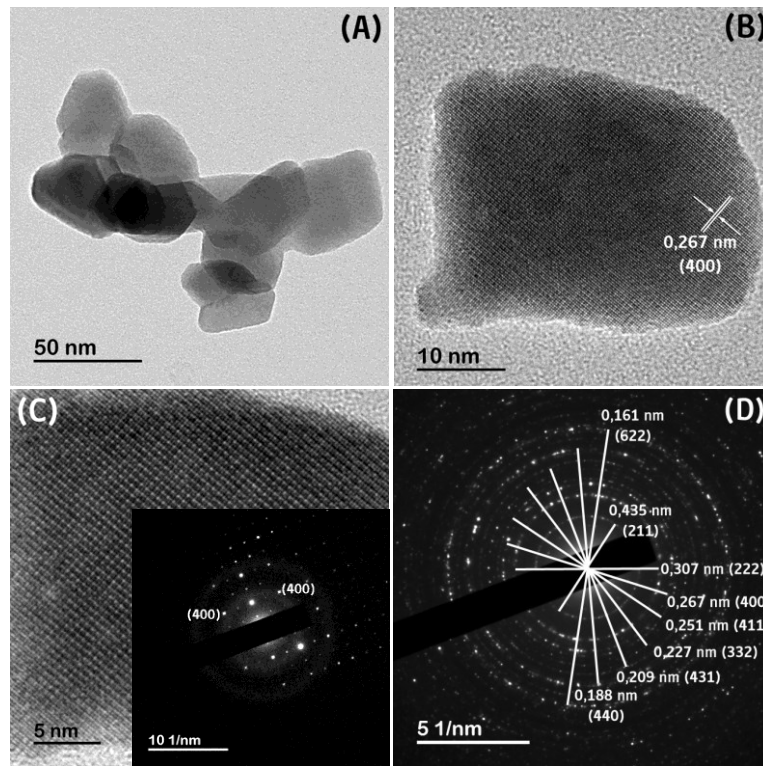


Figura 39. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(IX)**, relación molar sal/ligante 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La inserción en imagen C corresponde al patrón SAED indexado al plano (400) de la fase Dy_2O_3 asociado a dicha imagen. Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-022-0612 de la fase Dy_2O_3 .

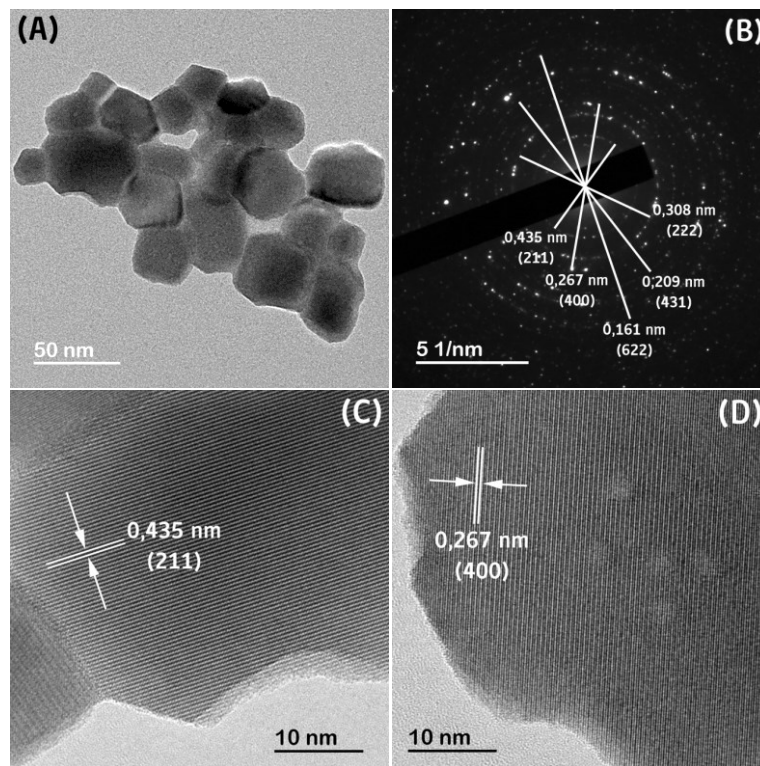


Figura 40. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(IX)**, relación molar sal/ligante 1:5. Imágenes A, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imagen B corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-022-0612 de la fase Dy_2O_3 . Las imágenes C y D muestran respectivamente ordenamientos cristalinos según planos indexados (211) y (400) de la fase antes tipificada.

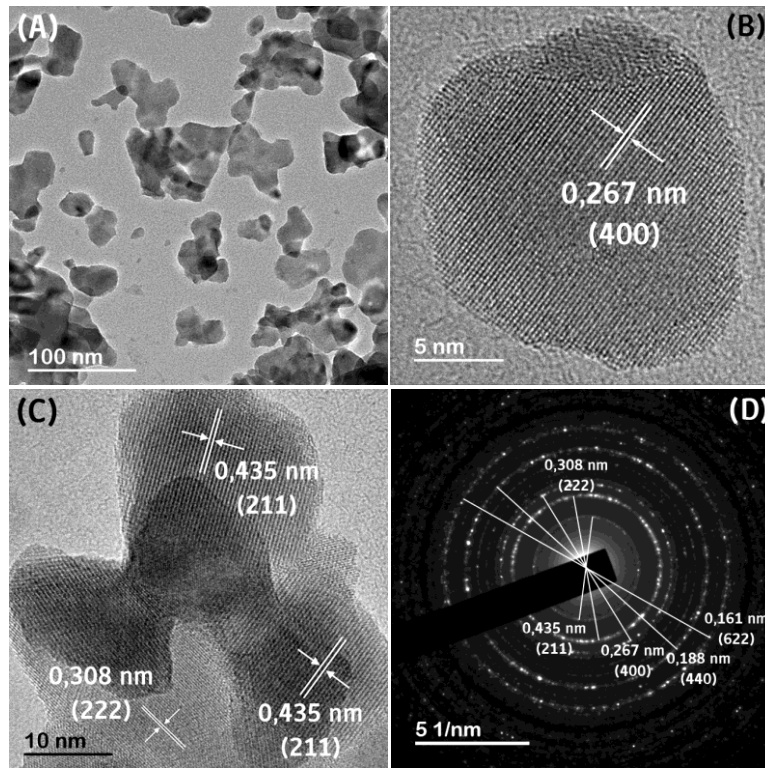


Figura 41. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (X), relación molar sal/ligante 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las imágenes B y C muestran ordenamientos cristalinos según planos indexados (400); (211) y (222) de la fase Dy_2O_3 . Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 01-086-1327 de la fase Dy_2O_3 .

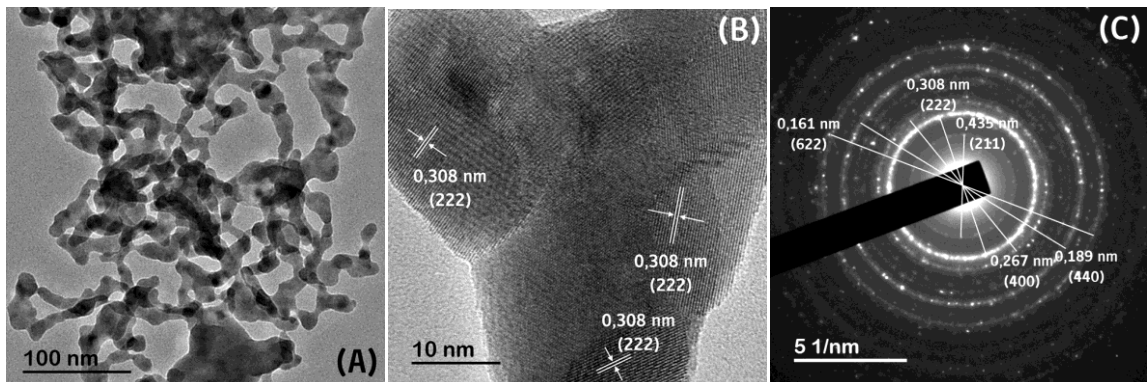


Figura 42. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (X), relación molar sal/ligante 1:10. Imágenes A y B obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imagen B muestra nanopartículas con ordenamientos cristalinos según plano indexado (222) de la fase Dy_2O_3 . Imagen C corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-022-0612 de la fase Dy_2O_3 .

Al pirolizar precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$ con el método planteado en este trabajo se confirmó la obtención de nanopartículas irregulares, con la posibilidad de concatenarse al utilizar quitosano en el precursor (ver imágenes A, Figura 43 y 44), o bien nanopartículas irregulares dispersables o aglomerables al utilizar distintas cantidades de copolímero en el precursor (ver imágenes A, Figuras 45 y 46), previamente observadas por microscopía TEM de resolución normal. En estos pirolizados se observaron ordenamientos según los planos (400) (Imágenes B y C, Figura 43; Imagen C, Figura 44 e Imagen B, Figura 46); (211) (Imágenes C en Figuras 44, 45 y 46); (222) (Imagen C, Figura 44 e Imagen B, Figura 45) y (411) (Imagen C, Figura 45); pero además, en base a patrones SAED, los planos antes mencionados más los planos (431), (440) y (622) (Ver Imágenes D en Figuras 43 a 46), que se asocian a la fase Er_2O_3 , de tipo cúbica centrada en el cuerpo, según patrón de referencia PDF 00-008-0050.

Para estos pirolizados, los planos obtenidos están en coincidencia con lo obtenido en solución para esta fase a escala nanométrica, previamente descritos bajo estado del arte.^[25]

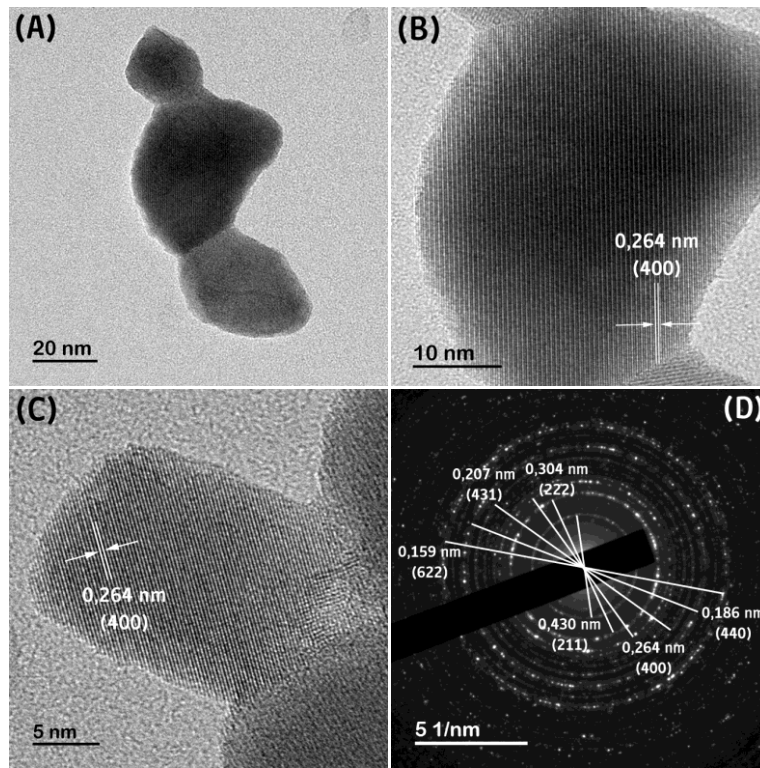


Figura 43. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(XI)**, relación molar sal/ligante 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imágenes B y C muestran nanopartículas ordenadas según plano indexado (400) de la fase Er_2O_3 . Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-008-0050 de la fase Er_2O_3 .

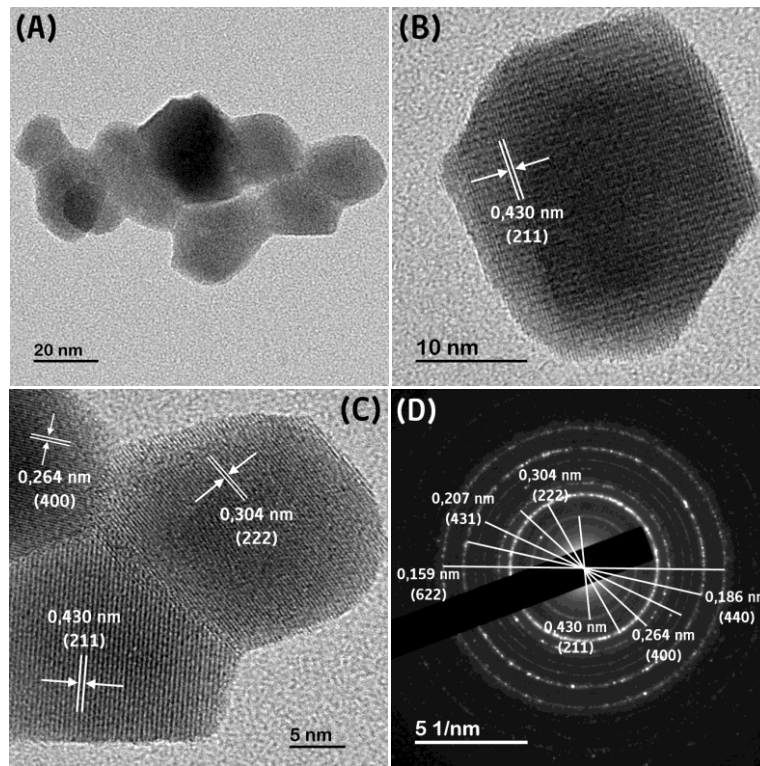


Figura 44. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo **(XI)**, relación molar sal/ligante 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imágenes B y C muestran nanopartículas ordenadas según planos indexados (211), (400) y (222) de la fase Er_2O_3 . Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-008-0050 de la fase Er_2O_3 .

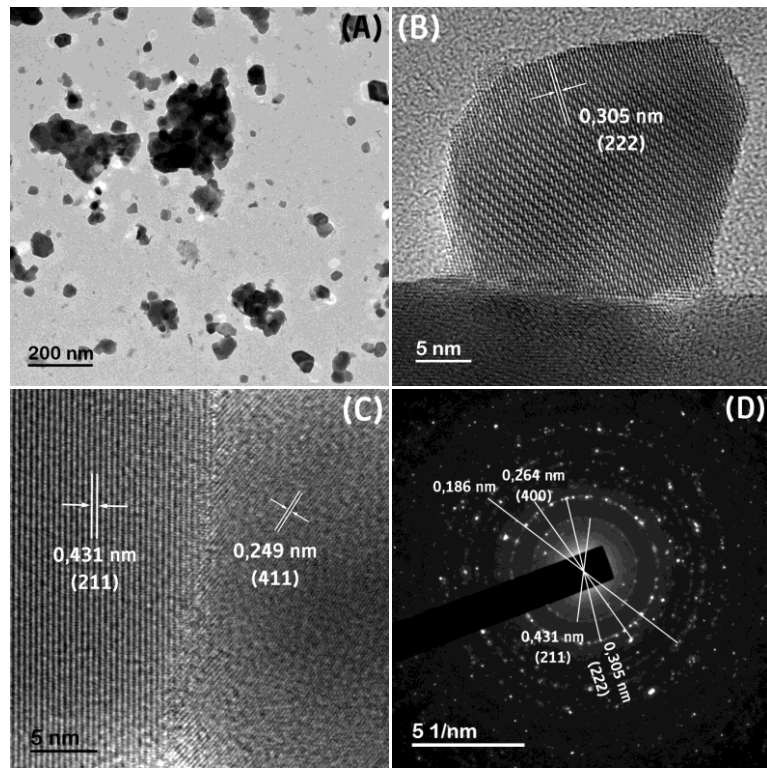


Figura 45. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (XII), relación molar sal/ligante 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Imágenes B y C muestran nanopartículas ordenadas según planos indexados (222), (211) y (411) de la fase Er_2O_3 . Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-008-0050 de la fase Er_2O_3 .

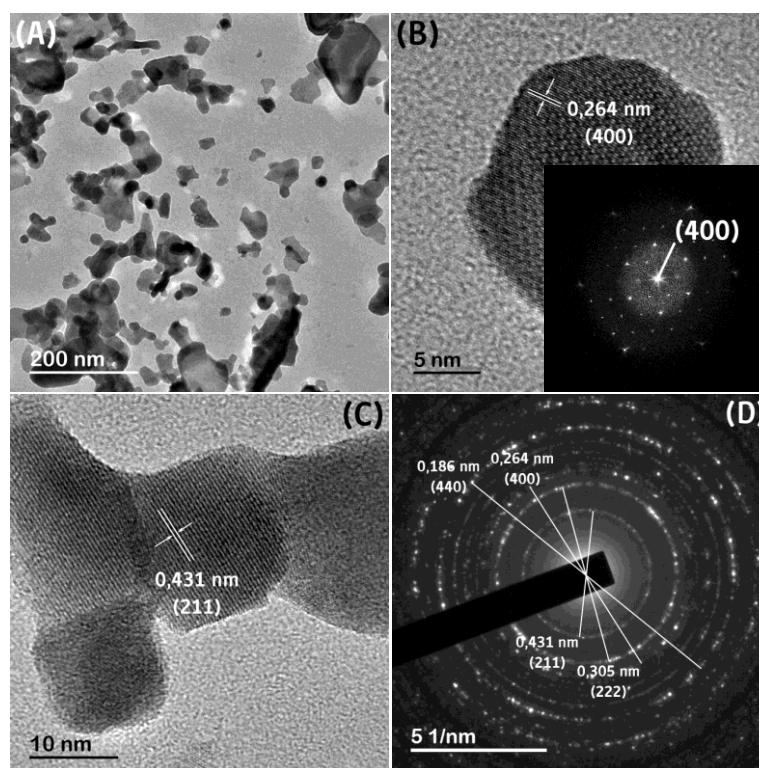


Figura 46. Micrografías HR-TEM de pirolizados de precursores de tipo (XII), relación molar sal/ligante 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La inserción en imagen B corresponde al patrón SAED de dicha micrografía bajo el plano (400) de la fase Er_2O_3 . Imagen C muestra nanopartículas ordenadas según plano indexado (211) de la fase Er_2O_3 . Imagen D corresponde a un patrón SAED con planos indexados según PDF 00-008-0050 de la fase Er_2O_3 .

Para las fases NdOCl , Dy_2O_3 y Er_2O_3 , con esta técnica no fue posible observar la existencia de ordenamiento cristalino en forma de maclas para las zonas observadas, sino que solo se observan nanopartículas cada una con un ordenamiento cristalino en particular, dado por los planos indexados antes mencionados.

Con todo lo descrito en esta sección, se estableció que en general los pirolizados de precursores Ln-Polímero se componen exclusivamente de partículas a escala nanométrica, gracias a que los tamaños promedios observados siempre se obtuvieron por debajo de los 100 nm, además siendo ellas de forma irregular, y la aparición en conjunto y de forma minoritaria de

barras, en función de la sal lantánida y de los polímeros y/o su cantidad trabajada en el precursor. La microscopía TEM de alta resolución estableció además que las nanopartículas obtenidas, ejemplificadas en los casos con neodimio, disprosio y erbio se componen de estructuras policristalinas de tipo oxiclорuro u óxidos, debido a su orientación en planos específicos de dichas fases.

III.2.4) Espectroscopía UV-Visible: Propiedades Optoelectrónicas de Pirolizados

La espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa para estos pirolizados permitió determinar las propiedades ópticas y electrónicas de las fases nanoestructuradas de óxidos lantánidos, a partir de esto, se recurrió al análisis según método de Tauc^[93] para evaluar brechas directas entre la banda de valencia y de conducción, donde se utiliza una relación entre el coeficiente de absorción $k(\lambda)$ y la energía de fotones incidente $h\nu$, descrita como:

$$F(R_\infty) = \frac{k(\lambda)}{s(\lambda)} E = \frac{(1 - R_\infty)}{2R_\infty} = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad [22]$$

Donde $s(\lambda)$ es el coeficiente de dispersión, E es la energía de fotones incidente, A es una constante, E_g es la brecha de banda óptica, $F(R_\infty)$ es la función Kubelka-Munk y R_∞ es la reflectancia difusa de la muestra. La brecha de banda óptica es obtenida de acuerdo a un gráfico entre $(F(R_\infty) \cdot E)^2$ y $h\nu$, donde se establece un intercepto a lo largo del eje de la energía fotónica extrapolando desde la porción lineal del gráfico.^[114]

A escala macrométrica se han establecido valores de brechas de banda para óxidos lantánidos, siendo de 4,40 eV; 4,70 eV; 4,90 eV; 5,49 eV y 5,40 eV para las fases Eu_2O_3 , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 y Tm_2O_3 respectivamente.^[115,116]

Preliminarmente se ha descrito en literatura diversas modificaciones a los valores de brechas de banda de óxidos lantánidos al momento de obtener estructuras a escala nanométrica. Ejemplo de aquello son una tendencia a su disminución para nanocompuestos de óxido de

europio (4,0 eV) rugosas de gran tamaño provocando comportamiento semiconductor, obtenidas en estado sólido a partir de la calcinación de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ electrodepositado en electrodos de SnO_2 .^[93] Para nanopartículas de óxido de disprosio irregulares entre 5 y 90 nm obtenidas en estado sólido a partir de precursores de nitrato de disprosio con glicina hacia comportamiento conductor (2,6 eV)^[95] o semiconductor si se calcina carbonato de disprosio nanoparticulado preparado en solución acuosa (4,1 eV);^[117] y películas de óxidos de erbio obtenidos por pirólisis en estado sólido en conjunto con matrices de sílica hacia comportamientos menos aislantes (5,30 eV);^[118] pero además, se ha observado que la brecha de banda para óxido de neodimio nanoestructurado tiende a aumentar hacia comportamientos más aislantes (hasta 5,66 eV) a medida que se aumenta la relación área/volumen, como consecuencia de la existencia de morfologías altamente porosas;^[107] y películas de óxido de tulio depositado en láminas de sílice en estado sólido que modifican su comportamiento electrónico hacia bandas más aislantes.^[119]

Las brechas de banda obtenidas para los pirolizados compuestos de óxidos lantánidos se muestran a continuación en la Tabla 11. Una descripción gráfica de acuerdo a método de Tauc directo se muestra en las Figuras S68 a S70 de Información Suplementaria.

Tabla 11. Resumen de brechas de banda obtenidas para óxidos lantánidos nanoestructurados.

Tipo de Precursor y Relación Molar Sal/Ligante	Fase	E_g (eV)	Tipo de Precursor y Relación Molar Sal/Ligante	Fase	E_g (eV)
(I), 1:1	Eu_2O_3	4,36	(IX), 1:1	Dy_2O_3	4,88
(I), 1:5		4,38	(IX), 1:5		4,80
(II), 1:2		4,37	(X), 1:2		4,90
(II), 1:10		4,40	(X), 1:10		4,92
(V), 1:1	Eu_2O_3	4,42	(XI), 1:1	Er_2O_3	5,39
(V), 1:5		4,40	(XI), 1:5		5,29
(VI), 1:2		4,33	(XII), 1:2		5,32
(VI), 1:10		4,40	(XII), 1:10		5,40
(VII), 1:1	Nd_2O_3	4,33	(XIII), 1:1	Tm_2O_3	5,32
(VII), 1:5		4,27	(XIII), 1:5		5,27
(VIII), 1:2		4,41	(XIV), 1:2		5,31
(VIII), 1:10		4,40	(XIV), 1:10		5,28

Con lo determinado para los productos pirolíticos trabajados en esta tesis, se observó una nula o discreta disminución de las brechas de banda para óxidos de europio y disprosio, por lo que no fue posible establecer un efecto de confinamiento cuántico para las nanopartículas obtenidas con dichas fases, por ello y en contraste con lo comunicado por literatura para la obtención de estos óxidos, una fehaciente disminución del tamaño de partículas a escala nanométrica no necesariamente significan variaciones hacia comportamientos electrónicos más semiconductores. En estos casos existió una coincidencia en que las nanopartículas posean amplios rangos de tamaño, que favorece la no variación de los valores de brechas de banda.

No obstante para los casos de óxidos de neodimio, erbio y tulio preparados por este método, fue posible establecer una disminución de los valores de brechas de banda hacia comportamientos menos aislantes. Respecto a lo registrado previamente para óxidos de neodimio y tulio, lo visto en este trabajo es un comportamiento nuevo; estas fases obtenidas en este trabajo se caracterizan por disponerse en morfologías poco porosas en conjunto con nanopartículas de amplias distribuciones de tamaños que reducen la posibilidad de registrar la absorción fundamental de estos óxidos según transiciones directas.^[114] Para lo registrado con óxidos de erbio, está de acuerdo con lo registrado previamente por referencias,^[118] y se vio favorecida la tendencia a disminuir brechas de banda gracias a que las nanopartículas formadas en este método tuvieron la más estrecha distribución de tamaños, favoreciendo a una consecuente disminución del tamaño promedio de partículas.

No fue posible establecer una correlación generalizada entre polímeros y su cantidad usada en los precursores, con la modificación de valores de brechas de banda en cada pirolizado, puesto que fue posible observar brechas similares para nanocompuestos con distintos tamaños promedio de partículas y con morfologías distintas al variar la cantidad de polímero en los precursores, quedando esto de manifiesto para precursores de tipo **(I)**, **(II)**, **(V)**, **(VIII)**, **(X)**, **(XIII)** y **(XIV)**.

III.2.5) Espectroscopía UV-Visible: Luminiscencia de Pirolizados

La espectroscopía UV-Visible de Fotoluminiscencia efectuada a los productos pirolíticos de los precursores de tipo **(I)**, **(II)**, **(V)**, **(VI)**, **(IX)**, **(X)**, **(XI)**, **(XII)**, **(XIII)** y **(XIV)** permitió observar bandas asociadas a las diversas transiciones f-f de los iones Eu^{+3} , Dy^{+3} , Er^{+3} y Tm^{+3} . Se utilizó para todos los pirolizados la misma masa de muestra, que es 10,5 mg para óxidos de europio, disprosio y erbio; y de 5,9 mg para óxido de tulio.

Para los pirolizados de óxido de europio obtenidos a partir de precursores de tipo **(I)**, **(II)**, **(V)** y **(VI)**, se observaron bandas en el rango del visible para los espectros de emisión (ver Imágenes A y B de Figura 47) que corresponden a transiciones del tipo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, con $J = 1$ (débil, entre 583 y 602 nm), $J = 2$ (intensa, entre 602 y 635 nm), $J = 3$ (muy débil, a 650 nm) y $J = 4$ (débil, entre 680 y 715 nm), bajo excitación a 395 nm. Las bandas en el rango del visible para los espectros de excitación (ver Imágenes A y B de Figura 48) corresponden a transiciones del tipo ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_K$, con $K = 7$ (débil para precursores con cloruro de europio e intensa para precursores con nitrato de europio, a 363 nm), $K = 5$ (débil para precursores con cloruro de europio e intensa para precursores con nitrato de europio, a 383 nm), $K = 4$ (intensa o muy intensa, a 395 nm), $K = 3$ (muy intensa para precursores con cloruro de europio y débil para precursores con nitrato de europio, a 410 nm), $K = 2$ (intensa, a 467 nm) y $K = 1$ (moderada para precursores con cloruro de europio e intensa para precursores con nitrato de europio, entre 522 a 542 nm), bandas observadas que son similares en longitudes de onda respecto a iones Eu^{+3} en solución y contenidos en complejos organometálicos derivados de piridina obtenidos bajo otros métodos.^[91,92]

La igual masa de muestra en todos los pirolizados dejó en evidencia que la variación de intensidad luminiscente en el espectro de cada producto pirolítico es influenciada por la

morfología y en menor medida, del tamaño de los compuestos generados: La máxima intensidad de emisión luminiscente se consiguió al coordinar bajas cantidades de copolímero con cloruro o nitrato de europio, favorecido por la existencia de nanopartículas de mediano o gran tamaño que están organizados en estructuras de espumas altamente porosas, propiciándose una mayor área de superficie y en consecuencia, una mayor cantidad de iones Eu^{+3} en ella. La formación de morfologías granulares rugosas, de hojuelas o aglomeradas irregulares obtenidas desde estas sales coordinadas con bajas cantidades de quitosano o altas cantidades de copolímero atenuaron la intensidad luminiscente debido a una menor cantidad de iones Eu^{+3} presentes en superficie, y además por lo variado de los tamaños promedios de partículas y de sus anchas distribuciones de tamaños. La coordinación con altas cantidades de quitosano indujo a la formación de nanopartículas de gran tamaño promedio estando organizados en morfologías aglomeradas o granulares grandes, estos dos efectos sumados consiguieron las menores cantidades de iones Eu^{+3} en superficie y por ello, la menor intensidad de emisión luminiscente.

Las emisiones obtenidas para estos nanomateriales se correlacionan con lo obtenido según metodologías en estado sólido previamente trabajadas en este laboratorio,^[112] no obstante, la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ es menos intensa respecto a las de nanomateriales de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuOCl}$ preparados en solución, resultado que es coincidente con la obtención de fases a escala macrométrica de Eu_2O_3 dispuestas en fases cúbicas, de acuerdo a lo afirmado por Bazzi y colaboradores.^[33,34,120]

A partir de los espectros de luminiscencia para las fases Eu_2O_3 obtenidas en este trabajo fue posible distinguir varios aspectos: La emisión más intensa observada se encuentra entre 602 y 635 nm asociada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de tipo dipolo-eléctrico forzada, y que descrito previamente por Zeng y colaboradores, es un fenómeno clásico para nanopartículas compuestas de fases cúbicas,^[93] tal como se describió a los pirolizados en la sección III.2.1).

Wang y colaboradores establecieron un interesante “efecto antena” otorgado por quelatos de Eu(III) ricos en grupos diacetatos que lograban variar los máximos de intensidad entre las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ dependiendo si los complejos eran respectivamente asimétricos o simétricos, debido a que los átomos de nitrógeno de los ligantes absorbían radiación incidente.^[121] En los casos trabajados aquí la absorción luminiscente puede ser ejercida directamente por los átomos de oxígeno o por los átomos de europio. Contrastando esto, y de acuerdo a lo observado en este trabajo, el máximo de emisión luminiscente de este óxido está en la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, lo que infiere que a pesar de que los pirolizados se componen de fases cúbicas y monoclinicas simétricas espacialmente, se describa un comportamiento luminiscente similar al de complejos de europio con ligantes asimétricos.

Entonces, para precursores con cloruro de europio, se desprende que morfologías más porosas conjugadas con nanopartículas de menor tamaño dejan al descubierto en la superficie una mayor cantidad de átomos de oxígeno y europio capaces de absorber más radiación incidente y en consecuencia, aumentar la intensidad de dicha transición.

Para los pirolizados obtenidos desde nitrato de europio, se pudo observar según la imagen B en Figura 48, una alta intensidad para todas las transiciones de absorción específicamente en el caso del pirolizado desde bajas cantidades de copolímero, frente a la menor intensidad de absorción de los restantes pirolizados de precursores tipo **(V)** y **(VI)**.

Además, se pudo observar en los pirolizados obtenidos desde cloruro de europio, de acuerdo a la imagen A en Figura 48, un incremento de la intensidad de excitación para la transición $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ en precursores con mayor cantidad de polímero, por sobre los pirolizados obtenidos de precursores con menor cantidad de polímero. Esto se debió a que las morfologías granulares grandes en conjunto con nanopartículas de gran tamaño limitaron la cantidad de átomos de oxígeno y europio en fases cristalinas Eu_2O_3 cúbicas o monoclinicas disponibles en superficie.

Si las morfologías predominantes son espumas oxídicas por sobre aglomeradas, conjugadas con nanopartículas de bajo tamaño promedio, se favorecen mayores cantidades de oxígeno y de europio en la fase cristalina Eu_2O_3 de superficie, por ello, fue posible excitar a los iones Eu^{+3} a diversos estados excitados.

Según lo observado bajo estos espectros luminiscentes, se plantea la posibilidad de observar para óxidos de europio nanoestructurado 6 excitaciones a partir del estado fundamental $^7\text{F}_0$; y 4 emisiones a partir del estado excitado $^5\text{D}_0$, y no desde el estado excitado $^5\text{D}_7$. Esto sugiere que para estos pirolizados existe una relajación no radiativa desde los distintos estados excitados hacia el estado $^5\text{D}_0$, para luego emitir en el rango del visible hacia los distintos niveles del término ^7F . Un esquema de energía planteado para las transiciones electrónicas observadas se describe en la Figura 49. Lo planteado aquí es similar a esquemas de energía de iones Eu^{+3} para la obtención de $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ dopado con iones Eu^{+3} [122] y para vidrios de germanato-antimonio dopados con Ag^0 y Eu^{+3} . [123]

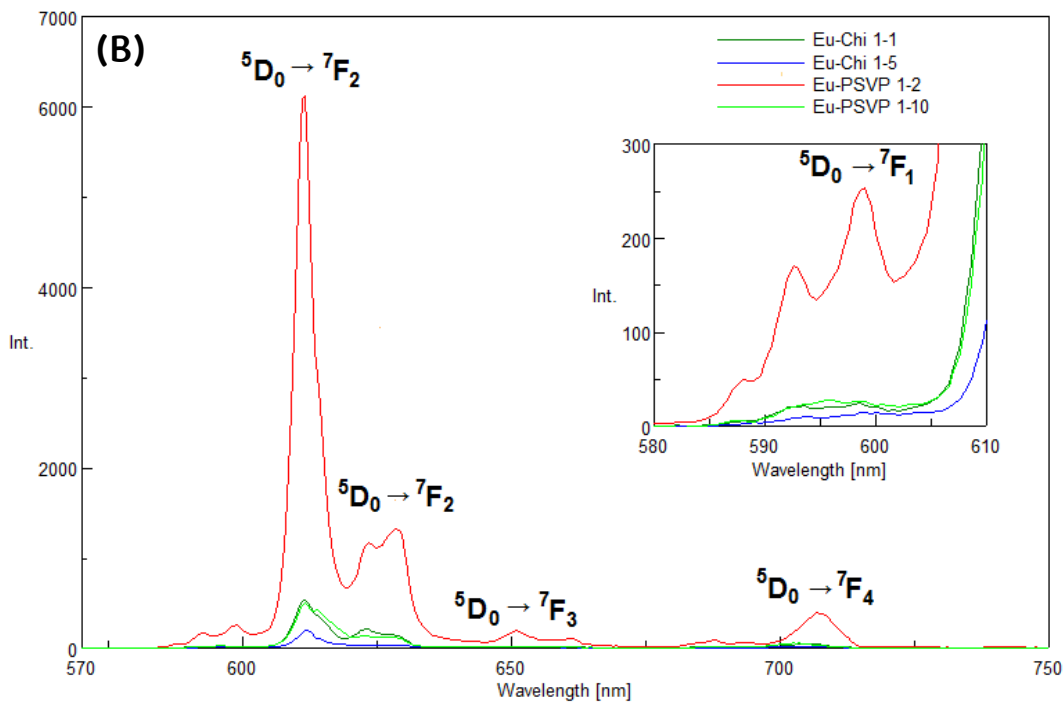
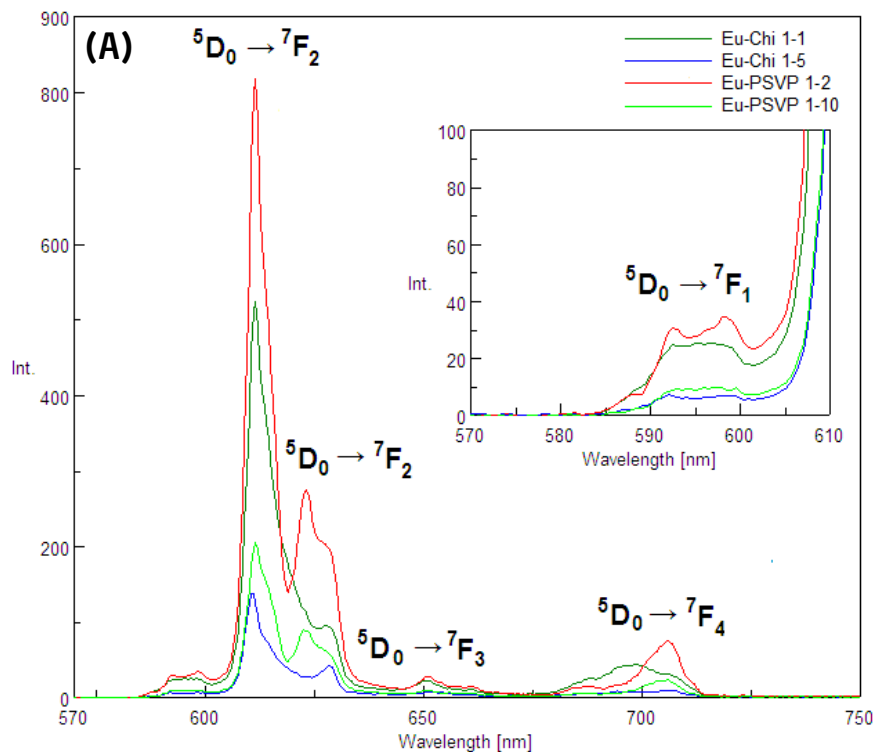


Figura 47. Espectro UV-Visible de Emisión Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Eu-Polímero. Medido en sólido con las transiciones observadas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ con $J = 1-4$. Imagen A representa a pirolizados obtenidos desde cloruro de europio e imagen B a pirolizados obtenidos desde nitrato de europio. $\lambda_{exc} = 395$ nm.

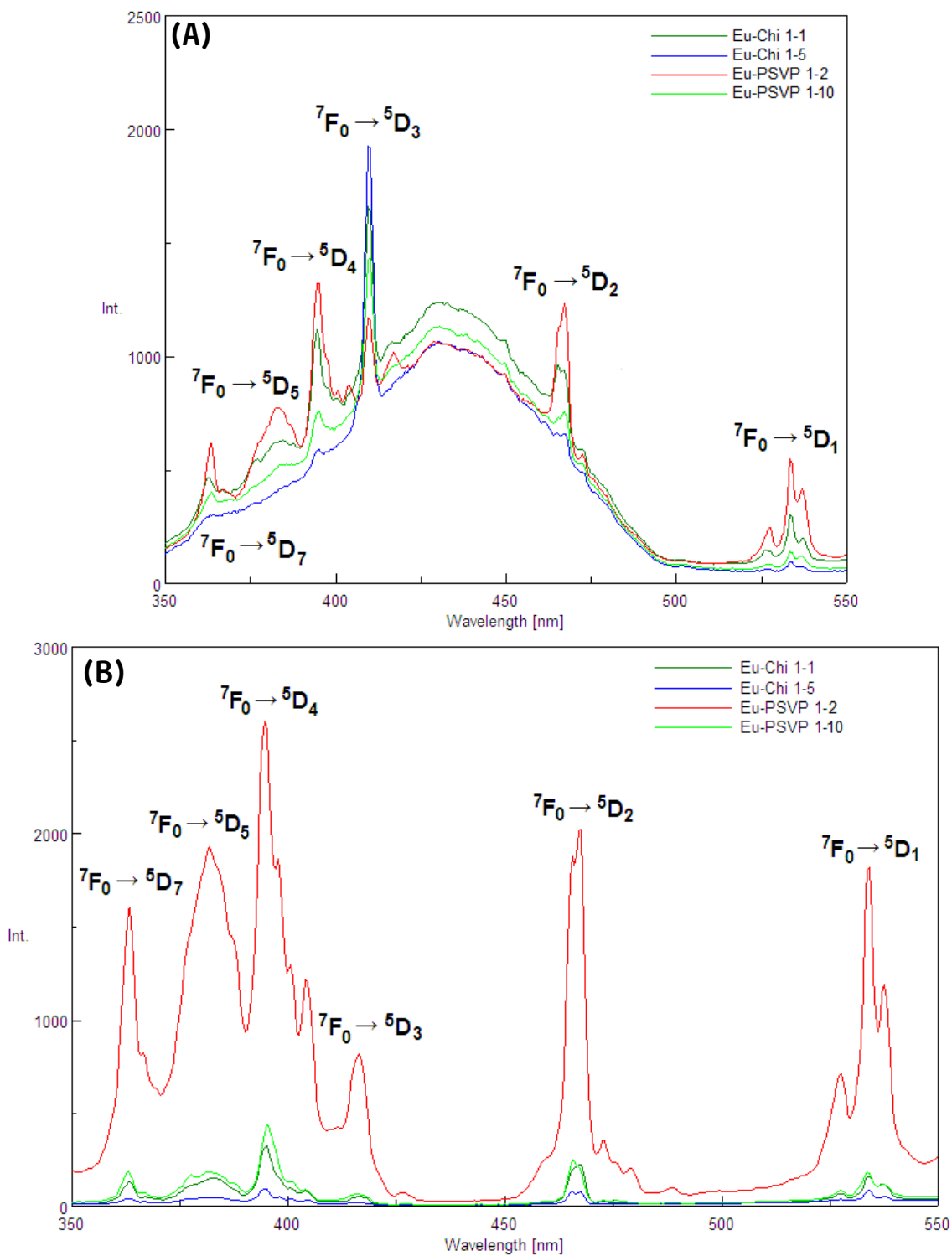


Figura 48. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Eu-Polímero. Medido en sólido con las transiciones observadas ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_K$ con $K = 1-7$. Imagen A representa a pirolizados obtenidos desde cloruro de europio e imagen B a pirolizados obtenidos desde nitrato de europio. $\lambda_{em} = 615$ nm.

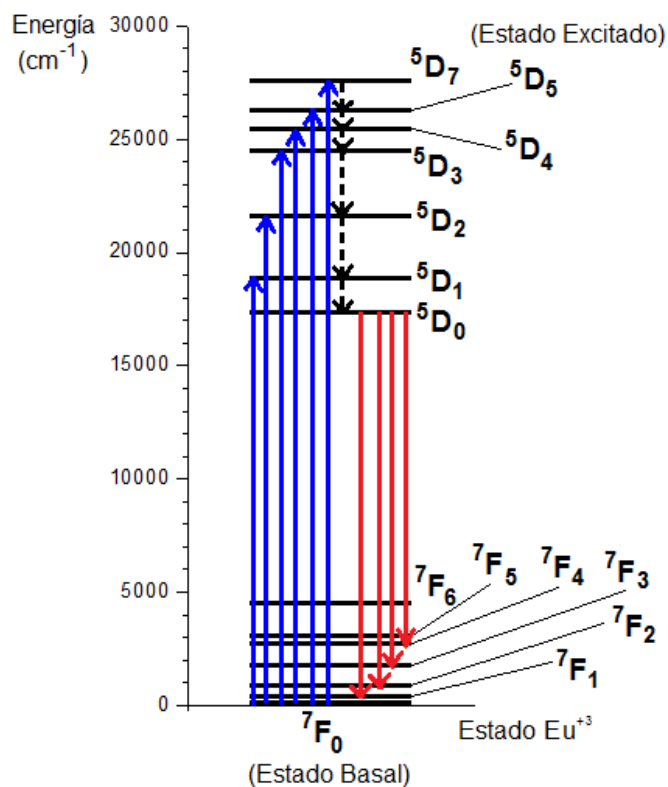


Figura 49. Esquema de energía de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Eu-Polímero. Diagrama hecho a partir de los espectros de emisión y excitación luminescente según Figuras 47 y 48. Las flechas negras indican las transiciones no radiativas que ocurren previas a las emisiones observadas.

Los compuestos con iones Nd³⁺, como los obtenidos desde los precursores de tipo (III), (IV), (VII) y (VIII), se caracterizan por poseer luminiscencia en el rango de infrarrojo cercano, con transiciones de emisión comprendidas entre 800 y 1320 nm, requiriendo para ello excitación en el rango del Visible.^[91] Por este motivo y debido a que el equipo trabajado para caracterizar luminiscencia solo comprende el rango UV-Visible, fue imposible analizar este fenómeno para los pirolizados compuestos de Nd₂O₃ y NdOCl.

Respecto a los productos pirolíticos de los precursores con nitrato de disprosio se observaron bandas asociadas a las diversas transiciones f-f de iones Dy³⁺. De acuerdo a lo

registrado en la Figura 50, las bandas de emisión en el espectro correspondieron a transiciones del tipo ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$, con $J = 15/2$ (fuerte, peak en 466 nm) y $J = 13/2$ (intensa, peak en 579 nm), cuando son excitados respectivamente a 245 y 300 nm. Según lo registrado en la Figura 51, las bandas de excitación en el espectro correspondieron a transiciones del tipo ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ (intensa, peak en 310 nm), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (débil, peak en 382 nm), ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (fuerte, peak en 420 nm), y ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (intensa, peak en 437 nm). Las transiciones observadas son equivalentes a las obtenidas para iones Dy^{+3} en solución^[91] o contenidas como dopaje en fases cristalinas de tipo $YPVO_4$.^[94] La variación de intensidad de los espectros de cada producto pirolítico, al igual que para el caso de los compuestos con europio, se vio influenciada por la morfología y tamaño de los compuestos generados: con el uso de quitosano si bien es cierto que se produjeron nanopartículas con bajo tamaño promedio de partículas y de más acotadas distribuciones de tamaño respecto a nanocompuestos de óxidos de europio, se dispusieron en morfologías aglomeradas grandes, laminares y granulares, con menor área de superficie y por ello, con menores cantidades de ion Dy^{+3} presente; mientras que al usar PS-co-4-PVP, con su capacidad de generar nanocompuestos de menor tamaño respecto a quitosano bajo pequeñas cantidades, sumado a la tendencia de disponerlas en forma de espumas oxídicas, consigue generar mayor área de superficie, mejorando así la intensidad de emisión de iones Dy^{+3} , pero este efecto se pierde al aumentar la cantidad de copolímero a coordinar puesto que cambia las morfologías hacia estructuras fusionadas de menor área de superficie. Cabe mencionar que para lo trabajado aquí, las diferencias de intensidades no son tan marcadas respecto a lo observado con Europio; no obstante, este trabajo refleja una mejora considerable de las intensidades de emisión respecto a otros métodos en estado sólido de obtención de Dy_2O_3 nanoestructurado.^[95] También se estableció en literatura que un aumento de la temperatura de formación de nanoestructuras de Dy_2O_3 conseguía aumentar la intensidad de emisión de iones Dy^{+3} y permitía observar las transiciones de emisión ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 15/2, 13/2$ y $11/2$) antes mencionadas como

consecuencia de una obtención de fases cristalinas puras de este óxido;^[95] así entonces este trabajo permitió siempre observar estas transiciones de emisión luminiscente, con lo que queda en evidencia la formación de fases cristalinas puras de óxido de disprosio.

De acuerdo a lo observado bajo estos dos espectros de luminiscencia, se plantea la posibilidad de registrar 4 estados de excitación a partir del estado fundamental $^6H_{15/2}$, y 2 estados de emisión a partir desde el estado excitado $^4F_{9/2}$. Esto hace aseverar que para estos pirolizados existe una relajación no radiativa desde los distintos estados excitados hacia el estado $^4F_{9/2}$, para luego emitir en el rango del visible hacia niveles $^6H_{15/2}$ y $^6H_{13/2}$. Un esquema de energía planteado para las transiciones electrónicas observadas se describe en la Figura 52. Lo aquí planteado es semejante a esquemas de energía de iones Dy^{+3} para la obtención de nanopartículas de Dy_2O_3 obtenidos en sólido desde precursores con nitrato de disprosio y glicina,^[95] y a partir de la emisión sujeta a una excitación a 350 nm para fases Y_2O_3 dopadas con disprosio y europio.^[124]

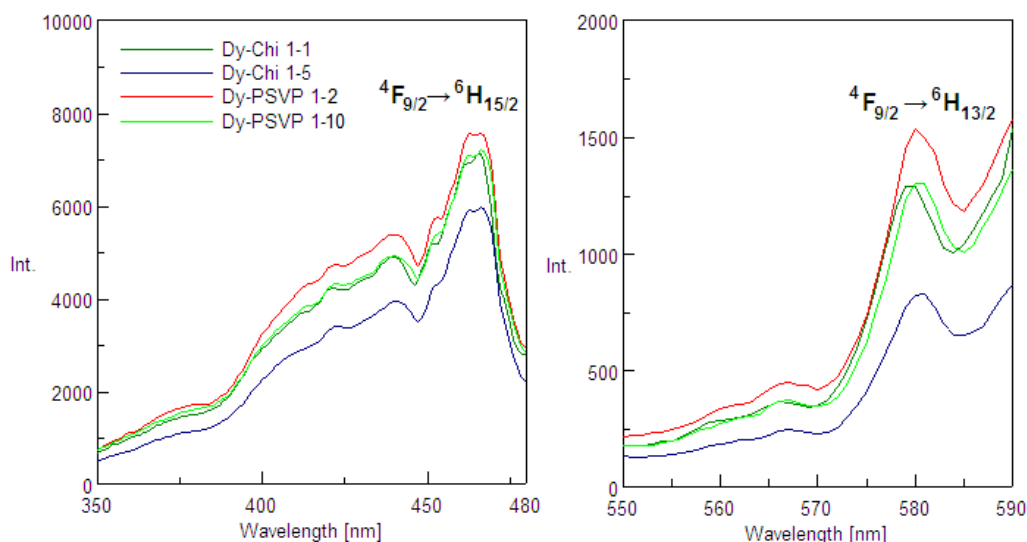


Figura 50. Espectro UV-Visible de Fotoluminiscencia para productos pirolíticos de precursores Dy-Polímero. Medido en sólido con las transiciones observadas $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$, $\lambda_{exc} = 245$ nm para el espectro izquierdo, $\lambda_{exc} = 300$ nm para el espectro derecho.

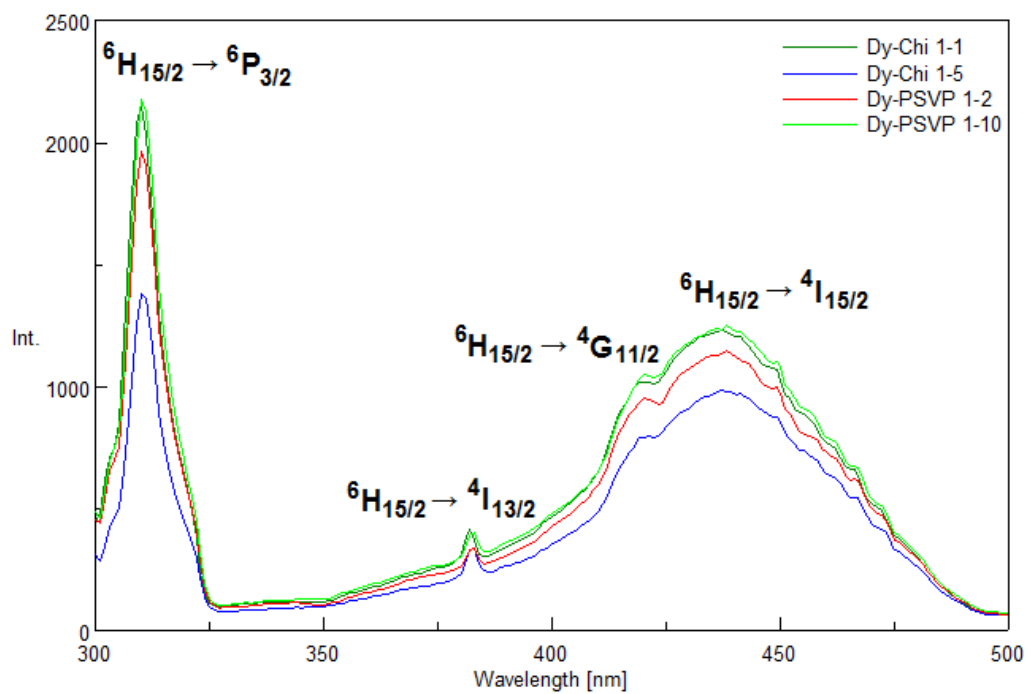


Figura 51. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Dy-Polímero. Medido en sólido con las transiciones observadas desde ${}^6H_{15/2}$ a los estados ${}^6P_{3/2}$, 4I_K y ${}^4G_{11/2}$, con $K = 13/2 - 15/2$. $\lambda_{em} = 615$ nm.

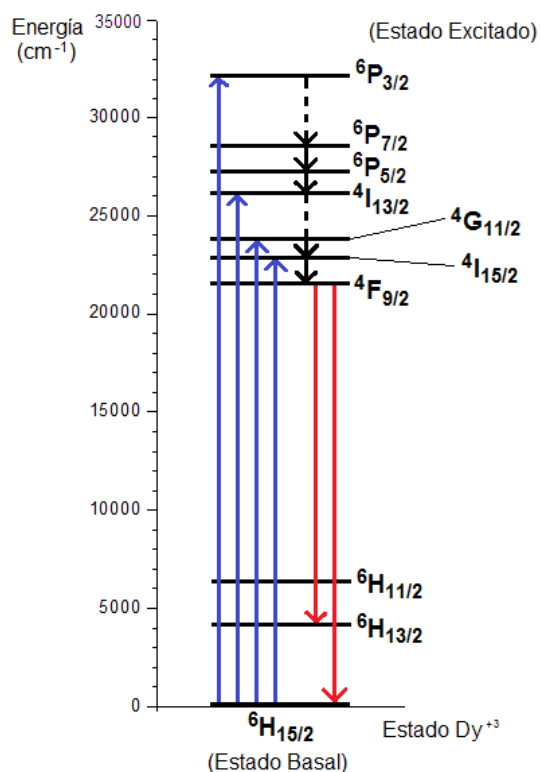


Figura 52. Esquema de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Dy-Polímero. Diagrama hecho a partir de los espectros de emisión y excitación luminiscente según Figuras 50 y 51. Las flechas negras indican las transiciones no radiativas que ocurren previas a las emisiones observadas.

En lo concerniente a los pirolizados de precursores con nitrato de erbio se observaron ciertas bandas de emisión asociadas a las diversas transiciones f-f de los iones Er^{+3} sólo en la escala UV-Visible. Para poder mejorar la medición de las transiciones observadas se optimizaron las longitudes de onda de excitación y de emisión. Las bandas observadas en los espectros de emisión luminiscente, según lo registrado en la Figura 53, corresponden a transiciones de tipo ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ en 543 nm, bajo excitación a 235 nm; y de tipo ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ en 661 nm, excitándose a 455 nm. Las bandas de excitación observadas en los espectros de la Figura 54, sometidas bajo emisión a 521 nm corresponden a transiciones del tipo ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_J$ (con $J = 9/2$, débil, pico en 374 nm; y con $J = 11/2$, muy débil, pico en 386 nm), y del tipo ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_K$ (con $K = 5/2$, intensa, pico en 442 nm; y con $K = 7/2$, débil, pico en 487 nm). Las señales

observadas en este trabajo están de acuerdo con lo informado para iones Er^{+3} contenidos en complejos organo-erbio, con la salvedad de que en este trabajo no hubo sensibilización luminiscente con grupos orgánicos de por medio.^[96]

La intensidad con la que varía el espectro de emisión de cada producto pirolítico, a diferencia del caso de los compuestos con europio y disprosio, se vio influenciada por la morfología y fundamentalmente por el tipo y tamaño de sus nanopartículas. Radziuk y colaboradores confirmaron que la transición de emisión ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ logra equipararse en intensidad a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ si las nanopartículas de Er_2O_3 son esféricas; mientras que la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ tiene una intensidad considerablemente mayor que la transición ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ cuando las nanopartículas de Er_2O_3 son hexagonales, todo esto considerando que las fases cristalinas son de tipo bcc, tal como se obtuvo en este trabajo.^[26] En consecuencia, y basado en este trabajo, se afirma que las nanopartículas irregulares de Er_2O_3 favorecen una emisión más intensa en la transición ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ por sobre la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, describiendo un comportamiento similar al de nanopartículas esféricas de esta fase.

En particular para lo observado en la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, los pirolizados originados desde quitosano poseen arreglos laminares con una menor área de superficie e implicando allí menores cantidades de ion Er^{+3} presente; mientras que en los pirolizados originados desde PS-co-4-PVP, se generaron nanocompuestos de pequeño tamaño y de acotadas dispersiones de tamaño, de disposición favorecida en forma de espumas oxídicas, lo que generó mayor área de superficie y mejoró la intensidad de emisión de iones Er^{+3} ; no obstante, este efecto se pierde al aumentar la cantidad de copolímero en el precursor puesto que se obtuvieron morfologías fusionadas de muy baja área de superficie. La influencia de las morfologías y tamaños no se consigue distinguir en los espectros de emisión de la transición ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ y de excitación puesto que las intensidades son similares entre sí.

Los iones Er^{+3} se caracterizan por poseer luminiscencia no tan solo en el rango UV-Visible, sino que también en el rango de infrarrojo cercano, con transiciones de emisión comprendidas entre 980 y 1530 nm asignadas como ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ y ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ respectivamente, requiriendo para ello excitación en el rango del Visible.^[96] Por este motivo y debido a que el equipo utilizado para caracterizar luminiscencia solo comprende el rango UV-Visible, fue imposible analizar estas dos transiciones de emisión para estos pirolizados.

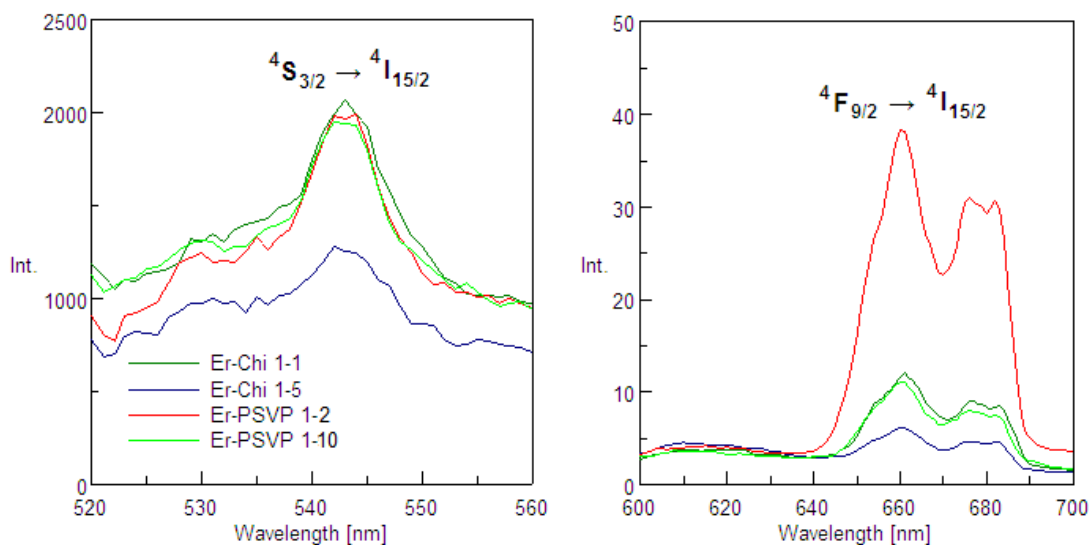


Figura 53. Espectro UV-Visible de Emisión Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Er-Polímero. Medido en estado sólido con las transiciones mencionadas en los gráficos, $\lambda_{\text{exc}} = 235 \text{ nm}$ para el espectro izquierdo, $\lambda_{\text{exc}} = 455 \text{ nm}$ para el espectro derecho.

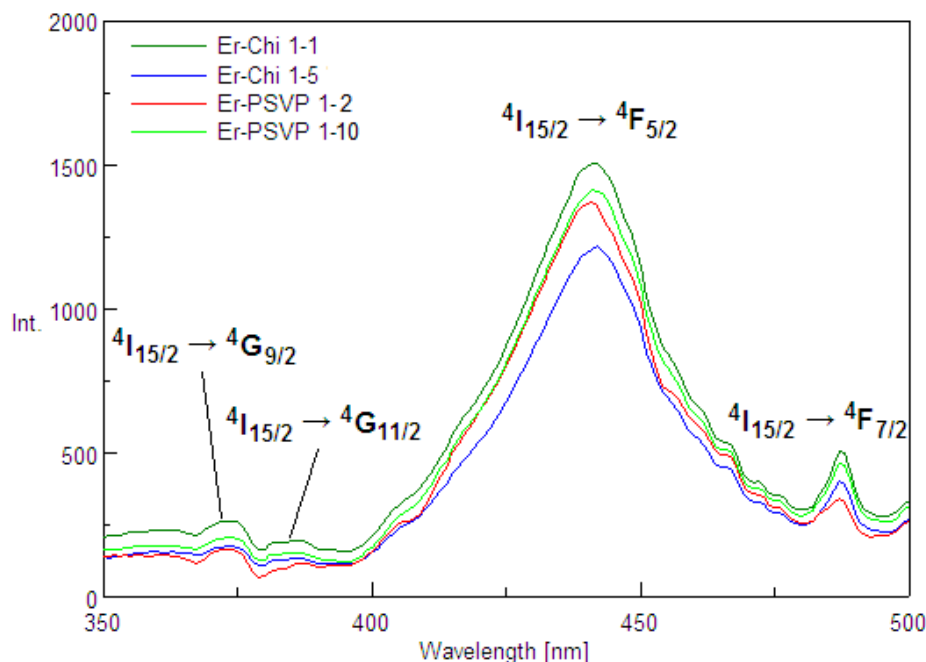


Figura 54. Espectro UV-Visible de Excitación Luminescente para productos pirolíticos de precursores Er-Polímero. Medido en sólido con las transiciones observadas desde $^4I_{15/2}$ a 4G_J y 4F_K , con $J = 9/2$ y $11/2$, y $K = 5/2$ y $7/2$. $\lambda_{em} = 521$ nm.

De acuerdo a lo observado bajo estos dos espectros de luminiscencia y solamente a escala UV-Visible, se plantea la posibilidad de observar 4 transiciones de excitación a partir del estado fundamental $^4I_{15/2}$, en conjunto con 2 transiciones de emisión, desde los estados excitados $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ al estado basal. También, y bajo estas condiciones de medición, es posible afirmar que en estos pirolizados existe una relajación no radiativa desde los distintos estados excitados hacia el estado $^4S_{3/2}$ o el estado $^4F_{9/2}$, para luego emitir en el rango del visible hacia el nivel $^4I_{15/2}$. Un esquema de energía planteado para las transiciones electrónicas observadas se describe en la Figura 55. Este esquema planteado aquí coincide con esquemas de energía de iones Er^{+3} para la obtención de nanopartículas esféricas, hexagonales o irregulares unidas a nanotubos de carbono,^[26] para fases Y_2O_3 ^[20] y Lu_2O_3 dopadas con erbio.^[34]

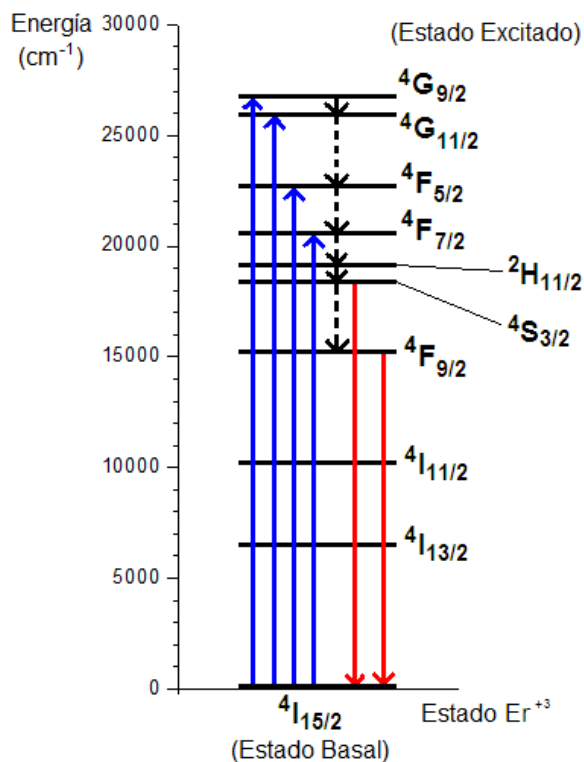


Figura 55. Esquema de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Er-Polímero. Diagrama hecho a partir de los espectros de emisión y excitación luminiscente según figuras 53 y 54. Las flechas negras indican las transiciones no radiativas que ocurren previas a las emisiones observadas.

Respecto a los pirolizados de precursores con nitrato de tulio se observaron bandas asociadas a diversas transiciones f-f de los iones Tm^{+3} solo en el rango del visible, puesto que además posee emisiones en el rango del infrarrojo cercano, tal como lo informan Blackburn^[97] y Carnall^[125] para complejos que contienen iones Tm^{+3} . Las bandas visibles en los espectros de la Figura 56, corresponden a transiciones de emisión de tipo $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, intensa, a 489 nm; y de tipo $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, con $J = 3$ (muy débil, a 735 nm) y $J = 2$ (muy débil, a 765 nm), bajo excitación a 690 nm. Las bandas observadas en los espectros de excitación de la Figura 57, corresponden a transiciones de capa f-f de tipo $^3H_6 \rightarrow ^1I_6$ (moderada, a 290 nm) y $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ (intensa, a 433 nm) bajo una emisión a 650 nm. Las transiciones observadas para Tm_2O_3 en este trabajo fueron a longitudes de onda similares respecto a otros trabajos que incorporan iones Tm^{+3} , en específico

contenidos en complejos órgano-tulio^[97] o como dopante en una matriz de LaF₃ obtenido teóricamente.^[125] Previamente, Blackburn y colaboradores también establecieron que fue posible registrar todas las transiciones posibles de emisión para iones Tm⁺³ bajo distintas longitudes de onda de excitación y hecho bajo solución de d₆-DMSO, y que para efectos de registrar con la máxima intensidad posible las transiciones ¹D₂ → ³F₃ y ¹D₂ → ³F₂ se debió excitar las muestras a 683 nm,^[97] en consecuencia, en este trabajo fue posible registrar las emisiones antes mencionadas por cierto, con menor intensidad respecto a la transición de emisión ¹G₄ → ³H₆, hecho que es por primera vez visto trabajándose en estado sólido y sin tratamiento previo de los pirolizados.

La igual masa de muestra en todos los pirolizados, permitió dejar en evidencia que la intensidad de emisión y de excitación con la que varió el espectro de cada producto pirolítico fue influenciada netamente por la morfología de la que se componen los pirolizados: la coordinación con quitosano consiguió aumentar la intensidad luminiscente a medida que se obtuvieron morfologías más porosas usando pequeñas cantidades de este polímero, se logró por ende una alta área superficial, aumentando la cantidad de iones Tm⁺³ en superficie; mientras que al usar PS-co-4-PVP no existió variación de intensidad de emisión luminiscente al modificar la cantidad de copolímero en el precursor, a pesar de que hay un notorio cambio en el tipo de morfologías de gran tamaño, no obstante, como dichas morfologías propician una menor área de superficie, hubo menos cantidad de iones Tm⁺³ en superficie y la intensidad de emisión fue menor a los productos pirolíticos obtenidos desde quitosano. Esta discusión no es válida para la transición de excitación ³H₆ → ¹G₄; para este caso, las morfologías más lisas asociadas a pirolizados trabajados con mayores relaciones sal/ligante mejoran significativamente la posibilidad de alcanzar estados excitados intermedios del tulio, debido a que requiere de menos energía para este proceso.

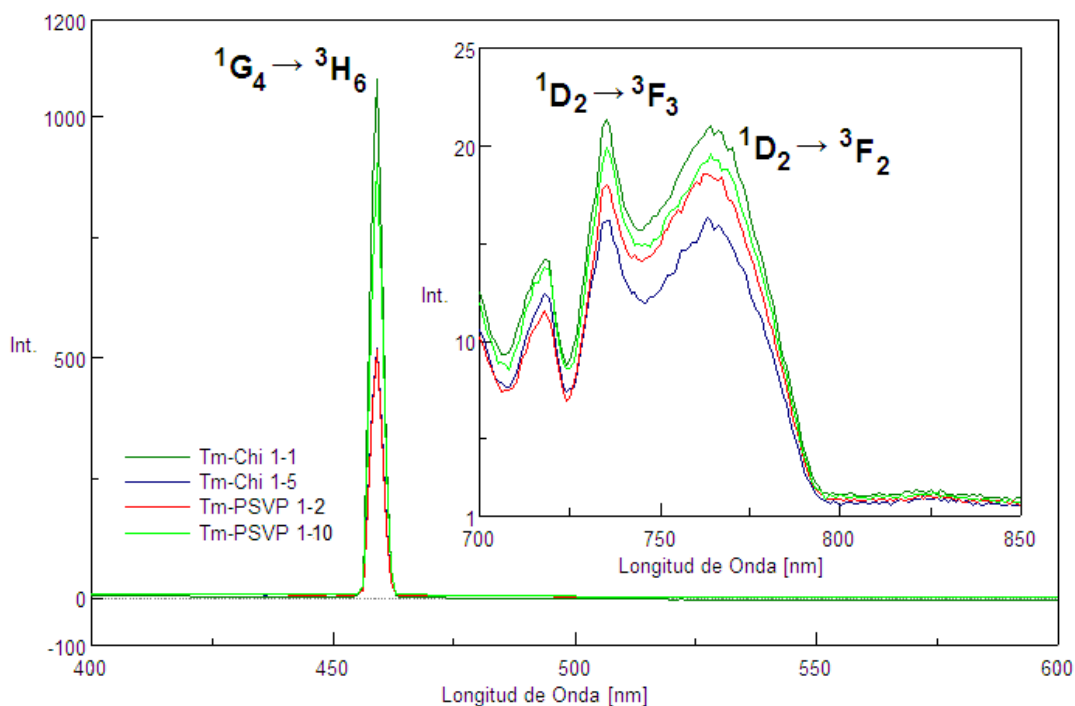


Figura 56. Espectro UV-Visible de Emisión Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Tm-Polímero. Medido en sólido con $\lambda_{exc} = 690$ nm.

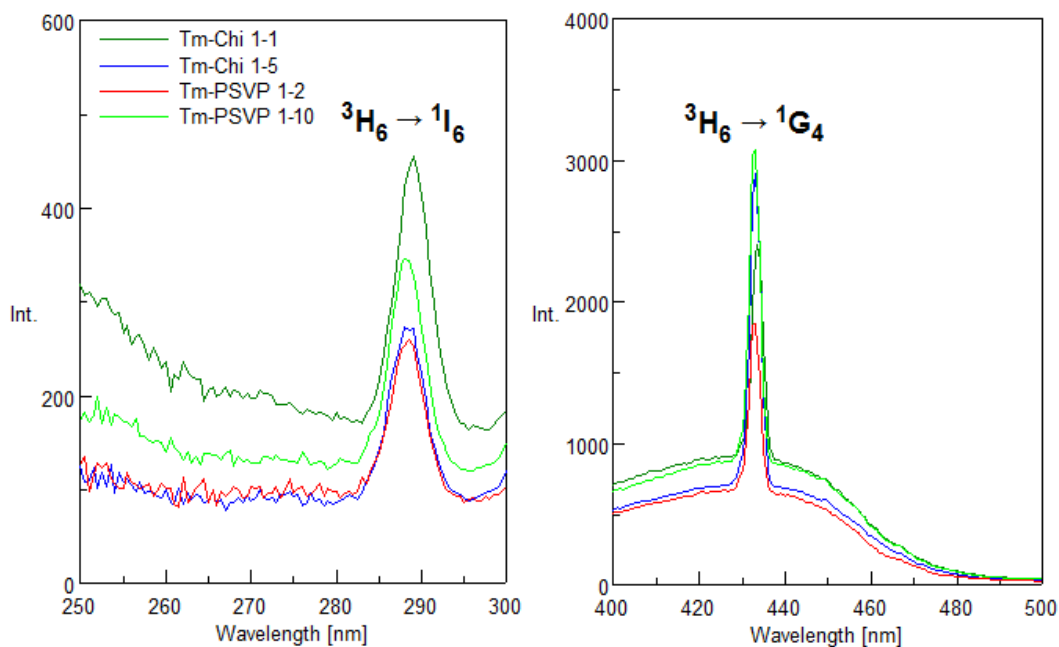


Figura 57. Espectro UV-Visible de Excitación Luminiscente para productos pirolíticos de precursores Tm-Polímero. Medido en sólido con las transiciones observadas ${}^3H_6 \rightarrow {}^1I_6$ y ${}^3H_6 \rightarrow {}^1G_4$. $\lambda_{em} = 650$ nm.

En base a lo observado en los espectros de luminiscencia y solamente a escala UV-Visible, puesto que el tulio posee además transiciones en la escala de IR cercano, se plantea la posibilidad de excitar desde el nivel fundamental 3H_6 hacia un estado excitado intermedio 1G_4 y hacia otro superior 1I_6 . Del estado excitado 1I_6 se plantea la existencia de una relajación no radiativa hacia el estado excitado 1D_2 para posteriormente emitir a los estados 3F_2 y 3F_3 en la escala del visible. Es posible además excitar con menor energía desde el estado fundamental hasta el estado excitado intermedio 1G_4 para emitir de regreso en la escala UV hacia el estado fundamental. Un esquema de energía planteado para las transiciones electrónicas observadas se describe en la Figura 58. El esquema propuesto coincide en la absorción y emisión en el rango del visible con esquemas de energía para iones Tm^{+3} en triflatos de tulio disueltos en diversos solventes.^[97]

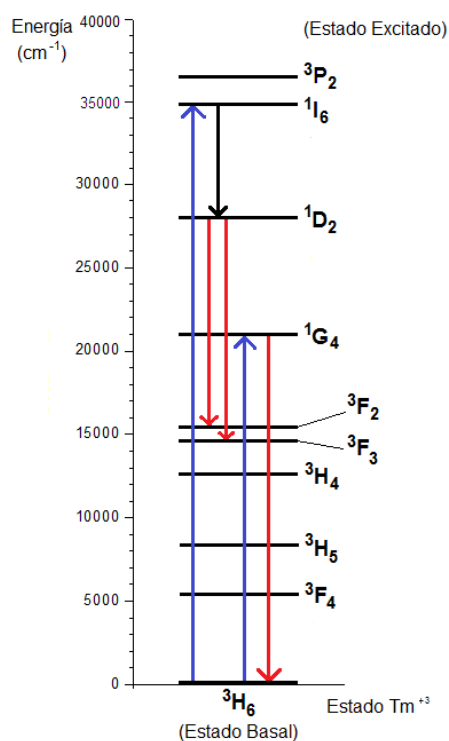


Figura 58. Esquema de transiciones luminiscentes observadas para productos pirolíticos de precursores Tm-Polímero. Diagrama hecho a partir de los espectros de emisión y excitación luminiscente según figuras 56 y 57. La flecha negra indica la transición no radiativa que ocurre previa a las emisiones hacia 3F_2 y 3F_3 .

III.2.6) Discusión General

Los productos pirolíticos generados desde precursores macromoleculares con cloruros lantánidos, son compuestos de fases oxiclорурas o en combinación con fases oxídicas. Mientras que los productos pirolíticos Ln_2O_3 generados a partir de precursores macromoleculares con nitratos lantánidos son compuestos en forma exclusiva de fases oxídicas; esto se debió a que no existió presencia alguna de cloro en el precursor ni como oclusión de compuestos clorados con el solvente. La variación de composición de fases cristalinas al utilizar cloruros lantánidos en los precursores se debió porque la formación de las especies intermediarias hidroxiclорuros durante la calcinación, forzó a que los productos finales se generasen a mayor temperatura respecto a las sales sin coordinar, algo que para el caso de cloruro de europio favoreció la formación de fase óxida por sobre la oxiclорuro, al contrario de lo esperado para la sal sin coordinar que bajo calcinación obtuvo una mezcla homogénea de óxido y oxiclорuro, tal como lo visto por XRD en Figura S1 de Información Suplementaria. Bosco y colaboradores afirmaron que la obtención de NdOCl a partir de Nd_2O_3 bajo flujo de gas cloro se consigue con temperaturas por debajo de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ y su descomposición ocurre sobre los $1200\text{ }^\circ\text{C}$; bajo esta premisa y considerando que la sal contenía iones cloruro, es que se forma dicha fase en los productos pirolíticos de este trabajo y no la fase Nd_2O_3 .^[100]

Los precursores de tipo **(I)** y **(II)** describieron rutas pirolíticas idénticas a similares rangos de temperatura, pasando sucesivamente por las fases $\text{Eu}(\text{OH})\text{Cl}_2$ y $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{Cl}$ para formar finalmente Eu_2O_3 o en combinación con EuOCl . No existió influencia clara respecto al tipo y cantidad de polímero utilizados en el tipo de nanopartículas obtenidas, porque en todos los casos se obtuvieron nanopartículas irregulares. No obstante, sí existió una influencia entre el tamaño de nanopartículas y el tipo de morfologías, con el tipo y cantidad de polímero utilizados:

esto se explica porque al trabajar con quitosano la destrucción de los anillos hexosa que definen la estructura espacial del polímero ocurre a temperaturas sobre 400 °C, haciendo que la formación de la fase Eu_2O_3 ocurra en sitios de gran tamaño generando así morfologías granulares, sin posibilidad de dejar huecos de aire a temperaturas mas bajas, como ocurrió al trabajar con PS-co-4-PVP; con este último copolímero, la ruptura de la estructura polimérica comenzó desde los 250 °C, generó huecos donde se liberaron iones cloruro y se pudo fijar oxígeno del ambiente, limitó el crecimiento de la fase óxida y generó así morfologías de espumas. Además, al haber una mayor cantidad de polímero, los efectos antes descritos durante la calcinación se acompañaron con un mayor tamaño de partículas como consecuencia de una alta coordinación de la sal con cada uno de los polímeros que favorecieron la posibilidad de que las nanopartículas crecieran más de tamaño.

De igual forma que en el uso de precursores con cloruro de europio, los precursores de tipo **(III)** y **(IV)** tuvieron una ruta pirolítica que pasó sucesivamente por las fases $\text{Nd}(\text{OH})\text{Cl}_2$ y $\text{Nd}(\text{OH})_2\text{Cl}$ para formar finalmente NdOCl . No se pudo fijar una dependencia generalizada entre el tamaño de las partículas y el tipo y cantidad de polímero en el precursor; no obstante se encontró una inusual disminución de tamaño promedio al aumentar la cantidad de copolímero en el precursor conjugado esto con arreglos en forma de espumas, debido a que el rendimiento de coordinación para dicho caso fue menor respecto a la relación molar 1:2, generó mayor espaciamiento de los sitios de coordinación, una alta cantidad de huecos a causa de la gradual liberación de iones cloruro y ruptura gradual de los grupos estireno y 4-vinilpiridina, que limitó el crecimiento de las nanopartículas y las ordenó en espacios pequeños. La formación de aglomerados se pudo deber, de igual manera que al usar cloruro de europio, a que la destrucción de los anillos hexosa del quitosano ocurrió a temperaturas sobre 400 °C, conjugado con rendimientos de coordinación cercanos al 100 %, que evitó la posibilidad de formar huecos de

aire, favoreciendo el crecimiento de la fase cristalina en espacios más grandes. Se estableció una tendencia a la alternancia de nanopartículas irregulares con barras al aumentar la cantidad de polímero usado en el precursor, netamente como consecuencia de que una mayor cantidad de polímero favoreció el crecimiento de morfologías de mayor tamaño.

Los precursores de tipo **(V)** y **(VI)** describieron una ruta pirolítica que pasó por la fase EuONO_3 para formar como producto la fase Eu_2O_3 , a excepción del precursor **(VI)** relación molar sal/ligante 1:2, que pasó por las fases sucesivas EuONO_3 y $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ para llegar finalmente a Eu_2O_3 ; en este último caso la formación del intermediario dioxicarbonato fue provocada por la ruptura gradual de la cadena polimérica, primero por las unidades 4-vinilpiridina que dejaron huecos en la cadena polimérica y liberaron NO_2 y ion NO_3^- generando la especie oxinitrato, y luego la ruptura de las unidades estireno que indujo la inserción de CO_2 del ambiente en dichos huecos.

Se observó una influencia entre el tamaño promedio y tipo de nanopartículas, y las morfologías. Los cambios de morfologías desde espumas hacia aglomerados y el aumento de tamaños promedio de partículas a medida que aumentaba la cantidad de polímero fue debida a que cuando se trabajó con pocas cantidades de polímero hubieron importantes caídas de masa en rangos muy estrechos de temperatura, en especial con quitosano, provocando la formación de poros grandes que limitaron ostensiblemente el crecimiento de las estructuras de la fase intermediaria oxinitrato y posteriormente la formación de la fase óxida; mientras que cuando se usaron altas cantidades de polímeros en el precursor, las pérdidas importantes de masa ocurrieron en rangos más amplios de temperatura, evitando la formación de sitios huecos que limitasen el crecimiento de las fases intermediaria y óxida. Bajas cantidades de polímero lograron limitar el crecimiento de la fase Eu_2O_3 obteniendo nanopartículas de bajo tamaño promedio, algo que no sucedió al aumentar la cantidad de polímeros en los precursores. No se

observó una influencia que relacione al rendimiento de coordinación de los precursores con la morfología, el tamaño o el tipo de nanopartículas obtenidas, puesto que en todos los casos supera el 80 %.

Los precursores de tipo **(VII)** describieron una ruta pirolítica que pasó por la fase NdONO_3 para formar como producto la fase Nd_2O_3 , mientras que los precursores tipo **(VIII)** pasaron sucesivamente por las fases NdONO_3 , $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ para llegar finalmente a Nd_2O_3 . Los precursores con quitosano tuvieron bajas posibilidades de formar sitios vacíos en la transformación hacia la fase oxinitrato como consecuencia de la ruptura de los grupos funcionales de la cadena polimérica, y además esto pudo ocurrir en rangos chicos o grandes de temperatura dependiendo si hubo menos o más cantidad respectiva de quitosano, por ende propició que la fase óxida finalmente creciera en espacios más grandes, formó morfologías predominantemente aglomeradas o granulares y los tamaños promedios de nanopartículas fueron mayores a los obtenidos con el copolímero. En cambio, los precursores con PS-co-4-PVP tuvieron más posibilidades de formar sitios huecos previo a la formación de la fase óxida, puesto que la transformación inicial del precursor a la fase oxinitrato fue provocada por la salida parcial de unidades 4-vinilpiridina, posibilitó la inserción de CO_2 de la combustión de esas unidades desintegradas, generando así el segundo intermediario dioxicarbonato, que limitó de forma marginal, el crecimiento de la fase óxida final, para finalmente formar morfologías de aglomerados combinados minoritariamente con espumas. La descomposición paulatina de quitosano en función de la temperatura estando en alta cantidad en el precursor, permitió modular el tamaño de nanopartículas, aumentando su tamaño promedio; este efecto fue imposible de ver al usar PS-co-4-PVP independiente de su cantidad en el precursor. No se pudo relacionar el rendimiento de coordinación de los precursores con la morfología, el tamaño o el tipo de nanopartículas obtenidas, debido a que en todos los casos los valores superaron el 88 %.

Los precursores macromoleculares de tipo **(IX)** y **(X)** mostraron una ruta pirolítica idéntica, que pasó por la fase DyONO_3 para formar como producto la fase Dy_2O_3 . La calcinación con quitosano formó la fase oxinitrato a causa de una descomposición paulatina a un rango amplio de temperatura de los grupos funcionales del polímero; esto desfavoreció la formación de sitios huecos donde pudiese fijar CO_2 u oxígeno del medio y en su lugar provocó que la formación final de la fase óxida ocurra en sitios de gran tamaño y que esa fase crezca sin mayores restricciones, por esto las morfologías obtenidas fueron aglomeradas y laminares. Al contrario, la calcinación involucrando PS-co-4-PVP provocó la transformación inicial de la sal de disprosio en una fase oxinitrato debida a la descomposición de las unidades estireno a un rango de temperatura amplio, que posibilitó la formación de huecos, limitando el crecimiento de las fases óxidas finales, por ende se obtuvieron morfologías de espumas oxídicas con un menor tamaño promedio de nanopartículas, en especial al utilizar bajas cantidades de copolímero en el precursor. Se estableció una relación proporcional entre la cantidad de polímero utilizada por precursor y su tamaño promedio de nanopartículas, siendo esto más notorio con PS-co-4-PVP; una mayor cantidad de polímero permitió que la fase óxida pueda crecer más en sus nanopartículas, siendo más grandes. No se observó una relación generalizada entre rendimientos de coordinación de los precursores y las morfologías, el tipo y tamaño de nanopartículas.

De igual manera que en los precursores con disprosio, los precursores macromoleculares de tipo **(XI)** y **(XII)** describieron una ruta pirolítica que pasó por la fase ErONO_3 para formar como producto la fase Er_2O_3 . La pirólisis de precursores con quitosano no estableció cambios significativos de morfologías al aumentar la relación Ln/Polímero, pero describió, mencionado en secciones anteriores, una interesante disminución de tamaño promedio de nanopartículas al aumentar la cantidad de polímero en el precursor: fue provocado por eliminaciones sucesivas de NO_2 , ion NO_3^- y de los grupos funcionales del polímero en un rango amplio de temperatura, que

limitó sustancialmente la formación de sitios huecos, generó así morfologías aglomeradas combinadas con zonas minoritarias de espumas que limitaron parcialmente el crecimiento final de Er_2O_3 , además esto fue estimulado por la descomposición de los anillos hexosa del polímero en un segundo rango amplio de temperatura; este efecto fue más evidente en la relación molar sal/ligante 1:1, que favoreció la formación de nanopartículas más grandes que las obtenidas según relación molar 1:5. La calcinación de precursores con PS-co-4-PVP en cambio, logró modular morfologías mientras aumentaba la cantidad de polímero utilizado, pasando desde estructuras altamente porosas hacia fusionados; una baja cantidad de polímero provocó la eliminación parcial de grupos 4-vinilpiridina, que indujo la formación de sitios huecos mientras se formaba la fase oxinitrato; esto luego conllevó a una formación limitada en el espacio de la fase óxida y a causa de esta baja cantidad de polímero, de nanopartículas con un bajo tamaño promedio; mientras que al usar grandes cantidades de copolímero en el precursor, hubo un importante decaimiento de masa ocurrido entre 217 y 457 °C asociado a la eliminación y combustión de los grupos 4-vinilpiridina, que favoreció el crecimiento sin formación de sitios huecos de por medio de la fase intermedia oxinitrato y en consecuencia, la fase óxida en estructuras fusionadas grandes, además, la alta cantidad de copolímero en el precursor favoreció a la formación de nanopartículas de gran tamaño promedio.

De similar manera que para los precursores con nitratos de europio y neodimio, los precursores de tipo **(XIII)** describieron una ruta pirolítica que pasó por la fase TmONO_3 , sucesivamente por la fase $\text{Tm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ solo para la relación molar sal/ligante 1:1, para finalmente obtener la fase Tm_2O_3 ; mientras que los precursores de tipo **(XIV)** pasaron por la fase intermedia oxinitrato TmONO_3 para obtener finalmente Tm_2O_3 .

Las morfologías obtenidas a partir de precursores con quitosano tendieron a ser estructuras aglomeradas grandes y minoritariamente porosas debido a que existieron

decaimientos de masa en intervalos grandes de temperatura donde se obtuvieron y crecieron las fases intermediarias oxinitrato y dioxicarbonato, a consecuencia de que eliminaron sólo los grupos funcionales del polímero, que favoreció en forma limitada la formación de sitios huecos y que finalmente la fase óxida creciera en estructuras más continuas, conjugado con una paulatina pérdida final de masa asociada a la ruptura de los anillos hexosa en función de la temperatura. La variación de las morfologías al utilizar precursores con PS-co-4-PVP, desde estructuras aglomeradas con zonas minoritarias porosas hacia fusionados grandes al aumentar la cantidad de copolímero presente, se debió netamente a la cantidad de polímero utilizada: durante la formación de la fase oxinitrato se descomponen parcialmente las unidades 4-vinilpiridina desde temperaturas por debajo de los 300 °C, generando sitios huecos que limitan el crecimiento en el espacio de la fase intermedia sólo cuando hay bajas cantidades de copolímero en el precursor; luego de esta etapa, sobre los 400 °C ocurrió un importante decaimiento de masa en rangos acotados de temperatura debido a la descomposición de las unidades 4-vinilpiridina restantes y todas las unidades estireno, que favoreció el crecimiento de la fase óxida final en grandes espacios. No se pudo asociar los efectos aquí explicados con el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas y con los rendimientos de coordinación, puesto que en todos los pirolizados poseen nanopartículas de gran tamaño promedio y sus rendimientos de coordinación son muy cercanos al 100 %, excepto para el precursor tipo (XIV) relación molar 1:10.

La coordinación Sal Lantánida/Polímero permitió establecer una ruta de pirolisis que puede tomar tres caminos en función de la cantidad de polímero o de qué sal lantánida se haya utilizado. Así entonces se sugiere el siguiente mecanismo de pirólisis mostrado en la Figura 59.

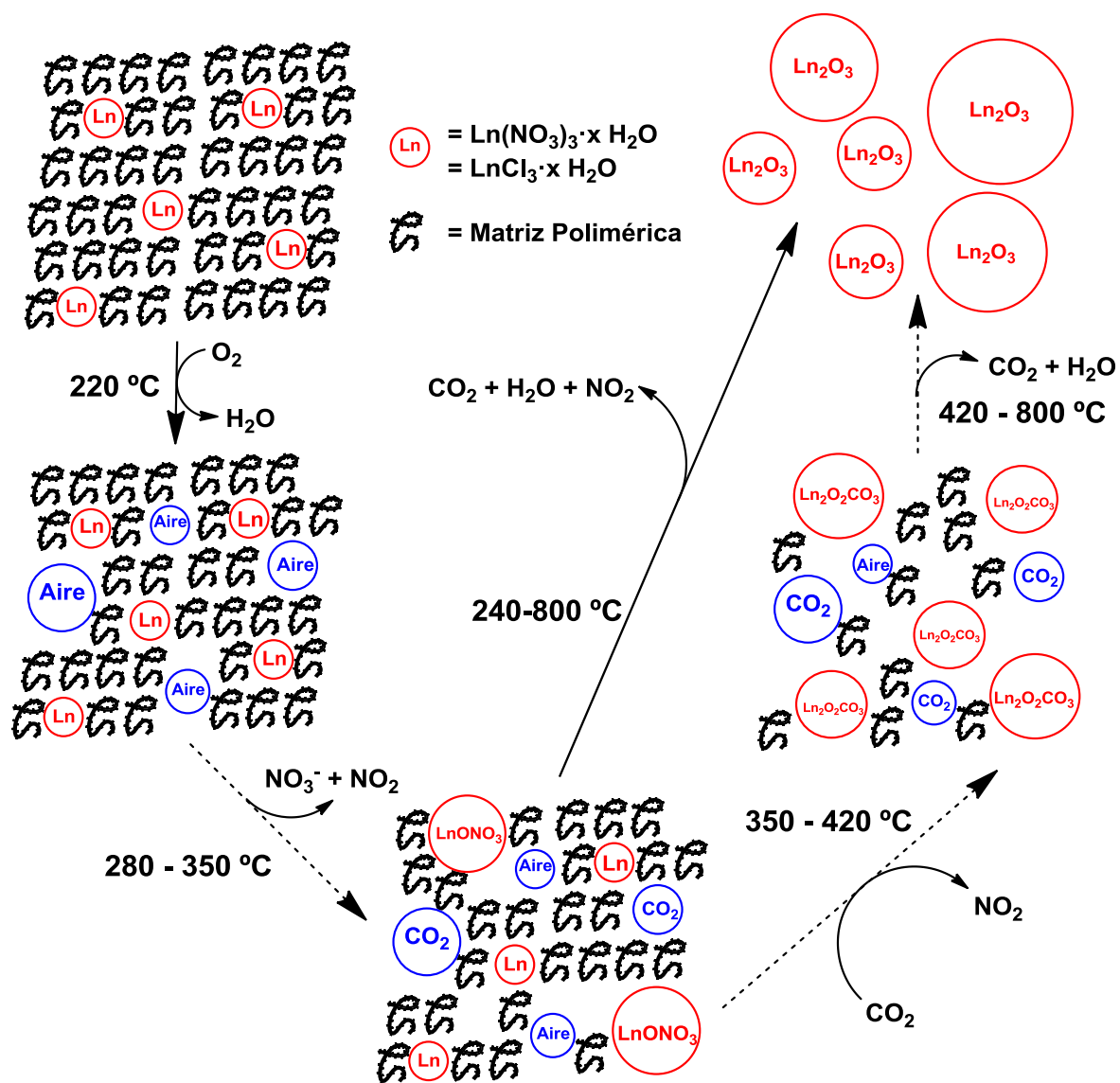


Figura 59. Esquema sugerido para la pirólisis de precursores Ln-Polímero.

En la sección III.2.5) se explicó detalladamente para los compuestos con europio, disprosio, erbio y tulio que se encontró un efecto en la intensidad de la emisión o excitación que está relacionado con la morfología y tamaño de los nanomateriales generados. En general, si las nanoestructuras poseen menor área de superficie y mayor tamaño, se consigue una menor intensidad de emisión; relación vinculada a un efecto directamente proporcional entre el tamaño

de la partícula y el aumento de la cantidad de polímero usado en el precursor, que provocó pérdida de intensidad de emisión a medida que se usa más polímero en cada precursor. Si bien es cierto que los elementos disprosio, erbio y tulio poseen emisión luminiscente predominante a nivel de infrarrojo cercano, aquello no fue impedimento para observar también en estos casos las bandas de emisión de la escala UV-Visible.

Los nanomateriales con Eu_2O_3 poseen fases cúbicas, las cuales favorecieron un incremento de intensidad de la transición de emisión dipolo-eléctrico forzado ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, respecto las otras registradas para este elemento, además, por el hecho de que esta fase tiene iones Eu^{+3} unidos a átomos de oxígeno, estos últimos átomos absorbieron una radiación incidente tal que si estaban más expuestos a la superficie, permitía excitar al ion Eu^{+3} en todos los estados excitados en la escala UV-Visible, así entonces se lograba una intensidad de emisión potenciada para la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, efecto muy notorio para nanocompuestos de bajo tamaño de partícula promedio y dispuestas en morfologías con más poros. Este “efecto pantalla” ejercido por átomos de oxígeno no ha sido estudiado en otros complejos que contienen lantánidos.

Otro ejemplo de variación de intensidad en las emisiones luminiscentes en función de la fase cristalina, se dio en caso de nanopartículas con óxido de erbio. Lo obtenido en este trabajo se caracteriza por poseer nanopartículas irregulares, cuya transición de emisión ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ es más intensa respecto a la transición ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$; dicho comportamiento se aproxima hacia comportamientos clásicos de nanopartículas esféricas de óxido de erbio, lo cual es una novedad respecto a lo investigado previamente y comentado antes en la sección III.2.5).

Se estableció para los nanomateriales de óxido de disprosio, que un mayor grado de cristalinidad significaba una mayor intensidad de emisión luminiscente, y que esto se conseguía con mayor temperatura de calcinación. Esta característica se cumple a cabalidad para los compuestos obtenidos en este trabajo, las transiciones de emisión señaladas en sección III.2.5)

son muy intensas, y es además una característica extensiva a nanomateriales de óxidos de europio, erbio y tulio de este trabajo.

Se estableció la capacidad de observar transiciones de excitación específicas en función al tipo de morfologías obtenidas, novedad para nanoestructuras con elementos lantánidos, puesto que esta cualidad solo se ha observado previamente para modificaciones en complejos lantánidos, como se tiene en antecedente en sección III.2.5). Caso observado para los óxidos de europio y para los óxidos de tulio: si estos óxidos se disponen con morfologías lisas o no porosas (originadas desde precursores con mayores relaciones sal/ligante) se favorece la excitación desde el estado basal hacia un estado excitado en particular que no es superior (5D_3 para iones Eu^{+3} y 1G_4 para iones Tm^{+3}) por sobre los estados excitados restantes de estos iones. En cambio, si las morfologías de estos óxidos suelen ser más porosas o con mayor área de superficie (originadas desde precursores con menores relaciones sal/ligante) se lograrán excitar la mayor cantidad de estados excitados de estos iones. Aquí no entra en consideración el tipo de celda cristalina de ambos óxidos, puesto que son de tipo bcc.

Hay aspectos que merecen ser comentados respecto a la obtención de brechas de banda en óxidos lantánidos, basado en un estudio previo hecho por Prokofiev y colaboradores.^[116]

Los valores de E_g están íntimamente conectados con las características energéticas de los enlaces químicos en los cristales. La transición óptica desde la banda de valencia 2p de oxígeno a la banda de conducción 5d6s de los lantánidos tiene una naturaleza interatómica y puede ser considerado formalmente como una ruptura parcial del enlace Ln-O. Por el contrario, la transición 4f \rightarrow 5d(6s) es interatómica. Lo primero debiera ser fuertemente afectado por las energías de enlace y ésta se relaciona con la energía de disociación (o atomización, D). De esta manera, si E_g está determinada por la transición desde la banda de valencia hacia la de

conducción debiera relacionarse con D. No debiera haber relación entre $E_g(Z)$ y $D(Z)$ si la brecha de banda estuviera determinada por la transición de banda 4f hacia la de conducción.^[116]

En la Figura 60 se muestra la dependencia de E_g en función de los elementos lantánidos para óxidos de acuerdo a valores de literatura. De acuerdo a la curva negra, los óxidos de La, Gd y Lu poseen valores máximos de $E_g = 5,5$ eV, y los valores de E_g de óxidos de Ho, Er y Tm son cercanos a los máximos. Se destaca que el valor más bajo corresponde a cerio y además, existe un segundo mínimo para terbio. Se pudieron ver mínimas menos pronunciadas para óxidos de europio e iterbio. Existen anomalías al comienzo (Ce y Tb) y al final (Eu y Yb) de las dos mitades de las series, donde cada mitad consiste de ocho lantánidos con gadolinio siendo un elemento común a ambos. Entonces la curva en W entre Sm y Dy demuestra una periodicidad en la variación de E_g a lo largo de la serie.^[116]

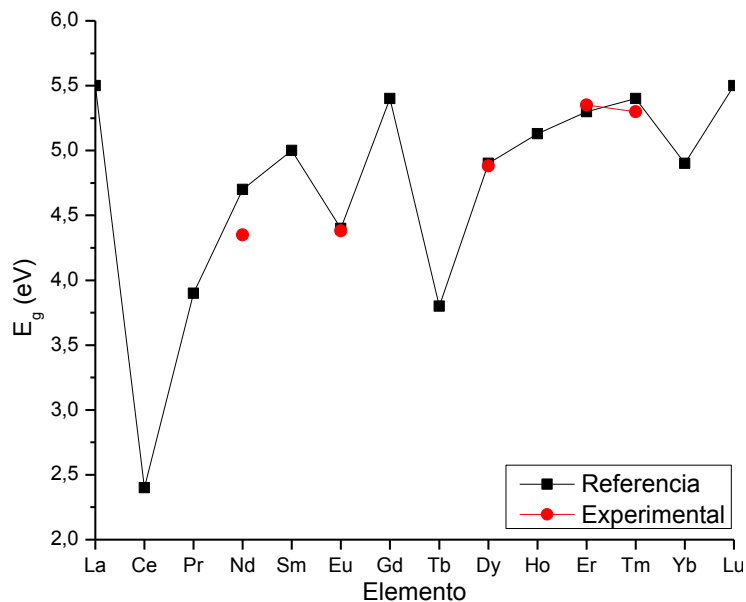


Figura 60. Variación de las brechas de banda E_g en la serie de óxidos lantánidos. Los puntos negros indican valores de referencia^[116] y los puntos rojos indican resultados en promedio obtenidos en este trabajo para cada elemento.

Por definición la serie de óxidos lantánidos se caracteriza por ser de comportamiento aislante. En esto juega un rol activo la banda 4f en la determinación de E_g para óxidos

lantánidos. Comenzando con el ion Ce^{+3} , la energía de la capa f se vuelve más baja que las de capa d y decrece más todavía a lo largo de la serie de los lantánidos. Sin embargo, esta caída no es monótona, y esta monotonía es interrumpida al comienzo de la segunda mitad. Si la banda f está situada en una brecha prohibida, entonces E_g está determinada por la brecha f-d. Si la banda f cae hacia la banda de valencia y por debajo de ella, entonces E_g está determinada por la brecha entre las bandas de valencia y conducción. Estos factores determinan el cambio periódico de E_g .

Los valores de E_g de óxidos de La, Gd y Lu están en los máximos. Por una parte, los niveles 4f vacíos en La^{+3} se ubican mucho más altos que el pozo de la banda 5d; y por otra parte, debido a la alta estabilidad de las capas 4f semillenas o llenas, la posición de las bandas 4f de los óxidos de Gd y Lu debiesen ubicarse más cercanas a la banda 5d. La proximidad de E_g para los tres óxidos (uno de ellos sin electrones de capa f) indica que el E_g está determinado por la misma brecha de banda entre la banda de valencia (formada por estados 2p del Oxígeno) y la banda de conducción. Para Ce, Pr y Tb, la energía de la transición 4f-5d es menor que para el resto de los lantánidos y la banda 4f está por sobre la banda de valencia, en consecuencia, esta transición corresponde a la banda de absorción de estos óxidos.

Para los óxidos de Pr, Nd y Sm, y comenzando por el óxido de Dy, la energía de la capa 4f disminuye y E_g aumenta en las secuencias Ce_2O_3 - Pr_2O_3 - Nd_2O_3 - Sm_2O_3 y Tb_2O_3 - Dy_2O_3 - Ho_2O_3 . A medida que las bandas f se acercan a la banda 2p de oxígeno, los valores de E_g se vuelven constantes. Los óxidos de Sm, Ho, Er y Tm tiene la misma posición de su banda 4f, dentro de la banda de valencia, como en los óxidos de Gd y Lu.

La curva negra de la Figura 60 muestra además que los óxidos de Eu y Yb tienen mínimos de E_g . Sin embargo, ellos no pueden ser explicados por las mismas razones usadas para los óxidos de Ce, Pr y Tb. Las configuraciones $4f^6$ y $4f^{13}$ de Eu^{+3} y Yb^{+3} son bastante estables energéticamente, por ello, la banda 4f en dichos óxidos se acercará a la banda de valencia.^[116]

Respecto a los valores de E_g obtenidos experimentalmente, considerándolos como promedios de los pirolizados trabajados y mostrados con puntos rojos en la Figura 60, se observaron mínimas variaciones respecto a lo informado para los óxidos de europio y disprosio. Existe un mínimo aumento para el óxido de erbio y hay disminuciones de E_g para los óxidos de neodimio y tulio.

Lo observado aquí permite afirmar que los óxidos de europio, disprosio y erbio a escala nanométrica con diversos tipos de partículas, rangos de tamaños y de morfologías no poseen variaciones significativas en la energía de sus orbitales 4f, siguen estando en los mismos niveles cercanos a la banda de valencia, por lo que no existe confinamiento cuántico. Por el contrario, se afirma que los óxidos de neodimio y tulio a escala nanométrica sufren variaciones de energía de sus orbitales 4f hacia niveles más altos respecto a la banda de valencia, interrumpiendo la tendencia periódica de regularse hacia valores de E_g más altos, y por ello describiendo comportamientos semiconductores.

CAPITULO IV: CONCLUSIONES

- 1) La calcinación de los compuestos de inclusión Ln-Quitosano y Ln-(PS-co-4-PVP) a 800 °C con diversas relaciones molares Ln/Polímero, como método en estado sólido, formó fases LnOCl y Ln₂O₃ cuando se trabajó con cloruros de lantánidos, y fases puras Ln₂O₃ cuando se utilizaron nitratos como sales lantánidas.
- 2) Este método en estado sólido, que es general para elementos lantánidos, da lugar a la formación de nanopartículas, cuyas morfologías y tamaños variaron en función del elemento lantánido, del polímero utilizado y la relación molar sal/polímero para cada precursor, no observándose una tendencia regular. Estas variaciones no han sido estudiadas ampliamente en trabajos previos de obtención en estado sólido de óxidos lantánidos nanoestructurados.
- 3) El PS-co-4-PVP indujo morfologías más definidas y uniformes de los productos pirolíticos. Este copolímero induce en general morfologías porosas, y con menores relaciones molares sal/polímero se obtuvieron morfologías de espumas de óxidos. La ocurrencia y tamaño de porosidades disminuyeron al utilizar mayor cantidad de este polímero en el precursor macromolecular.

El quitosano, en cambio, indujo morfologías más irregulares en los pirolizados, siendo de menor tamaño a menores relaciones molares sal/polímero. No hubo diferencias significativas de tamaño al utilizar este polímero cuando se varió la relación sal/polímero, salvo para el caso de los óxidos de neodimio, donde las morfologías tendieron a ser aglomerados de aspecto irregular, y también para el caso de óxidos de erbio, donde se generaron espumas de óxidos que tienden a desaparecer al utilizar una relación

lantánido/polímero más pequeña. No se observó influencia alguna en el cambio de tamaño de las nanopartículas respecto al polímero utilizado en el precursor.

- 4) Se pudo establecer una disminución de tamaño de nanopartículas asociado a los elementos lantánidos mostrados en el orden: Tm>Eu>Nd>Dy>Er.

A modo general no se pudo establecer una correlación entre la relación molar sal/polímero y el tamaño de los óxidos nanoestructurados. Esta correlación sólo se apreció en forma específica para cada una de las sales lantánidas trabajadas.

- 5) La caracterización de las propiedades fluorescentes de cationes trivalentes de Eu, Dy, Er y Tm permitió observar transiciones de capa f-f en el rango del visible. Una mayor intensidad luminiscente para compuestos con erbio y disprosio es correlacionada con un menor tamaño de partículas. Respecto a los compuestos con europio y tulio, es correlacionada una mayor intensidad luminiscente con morfologías más porosas o de mayor área superficial. La excepción estuvo con las morfologías de Tm₂O₃ de gran tamaño y baja área superficial, que favoreció la excitación a estados intermedios de Tm⁺³.

- 6) Se establecieron influencias del tipo y crecimiento de la estructura cristalina, del tipo de nanopartículas, y de la morfología de estructuras con el aumento de intensidad de transiciones luminiscentes específicas de emisión y excitación para los óxidos de europio, disprosio, erbio y tulio.

- 7) Se establecieron tres caminos posibles para obtener nanomateriales de óxidos y oxiclорuros lantánidos:

- Oxiclорuros u óxidos lantánidos vía intermediarios hidroxiclорuros lantánidos usando precursores con cloruros lantánidos, para precursores con cloruros de europio y neodimio.
- Óxidos lantánidos vía intermediarios oxinitrato, para precursores con nitratos de europio, neodimio, disprosio, erbio y tulio.
- Óxidos lantánidos vía intermediarios oxinitrato y dióxido de carbono, para precursores con nitratos de europio, neodimio y tulio.

Además, por medio de análisis termogravimétrico se establecieron rendimientos de coordinación desde un 76 al 100 %.

- 8) Respecto del promedio de brechas de banda obtenidas para cada elemento lantánido, se registraron notorias disminuciones de valores de E_g para nanomateriales de óxidos de neodimio y tulio, y mínimas variaciones de E_g para nanomateriales de óxidos de europio, disprosio y erbio; y gracias al estudio de la periodicidad de valores de E_g en la serie de lantánidos, se dejó en evidencia que no para todos los óxidos lantánidos ocurre una modificación de la energía de las capas 4f hacia comportamientos semiconductores.

CAPITULO V: BIBLIOGRAFÍA

- [1] FUKAI, Yuh. The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties. 2a ed. Nueva York, Springer. 2005, 497p. (Springer Series in Materials Science).
- [2] COTTON, Simon. Lanthanide and Actinide Chemistry. Hoboken, Wiley. 2006. 280p.
- [3] Bochkarev, M. N.; Fedushkin, I. L.; Fagin, A. A.; Petrovskaya, T. V.; Ziller, J. W. y col. Synthesis and Structure of the First Molecular Thulium(II) Complex: $[\text{TmI}_2(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$. *Angew. Chem. Int. Ed. English*. **36**(12): 133–135.
- [4] GREENWOOD, Norman N. y Earnshaw, Alan. Chemistry of the Elements. 2a ed. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997. pp. 1230–1242.
- [5] Dehnicke, K. y Greiner, A. 2003. Unusual Complex Chemistry of Rare-Earth Elements: Large Ionic Radii—Small Coordination Numbers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**(12): 1340–1354.
- [6] Kobayashi, S., Hamada, T., Nagayama, S. y Manabe, K. 2001. Lanthanide Trifluoromethanesulfonate-Catalyzed Asymmetric Aldol Reactions in Aqueous Media. *Org. Lett.* **3**(2): 165–167.
- [7] Aspinall, H. C., Dwyer, J. L. M., Greeves, N. y Steiner, A. 1999. $\text{Li}_3[\text{Ln}(\text{binol})_3] \cdot 6\text{THF}$: New Anhydrous Lithium Lanthanide Binaphtholates and Their Use in Enantioselective Alkyl Addition to Aldehydes. *Organometallics* **18**(8): 1366–1368.
- [8] Parac-Vogt, T. N., Pachini, S., Nockemann, P., Van Hecke, K., Van Meervelt, L. y col. 2004. Lanthanide(III) Nitrobenzenesulfonates as New Nitration Catalysts: The Role of the Metal and of the Counterion in the Catalytic Efficiency. *Europ. J. Org. Chem.* **2004**(22): 4560–4566.
- [9] GREENWOOD, Norman N. y Earnshaw, Alan. Chemistry of the Elements. 2a ed. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997. pp. 1242.
- [10] ATWOOD, David A. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications. Hoboken, Wiley. 2012. 624p.
- [11] WELLS, A.F. Structural Inorganic Chemistry. 5a ed. Oxford, Oxford Science. 1984.
- [12] Hulliger, F. 1979. Capítulo 33: Rare Earth Pnictides. En: GSCHNEIDER Jr., K.A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. North-Holland Publishing Company. pp. 100–110.
- [13] GREENWOOD, Norman N. y Earnshaw, Alan. Chemistry of the Elements. 2a ed. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997. p. 147.
- [14] Binary Rare Earth Oxides, eds. G. Adachi, Nobuhito Imanaka, Zhen Chuan Kang; Springer, 2006.
- [15] GREENWOOD, Norman N. y Earnshaw, Alan. Chemistry of the Elements. 2a ed. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997. pp. 824.
- [16] GREENWOOD, Norman N. y Earnshaw, Alan. Chemistry of the Elements. 2a ed. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1997. pp. 996.
- [17] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 5a ed. Parte A. Hoboken, Wiley, 1997, Tablas II-4c, II-6g, II-6h, II-7b, II-8c.
- [18] SHRIVER & Atkins, Inorganic Chemistry. 5a ed. Nueva York, W. H. Freeman & Co., p. 386.
- [19] Anh, T. K., Benalloul, P., Barthou, C., Giang, L. K., Vu, N. y col. 2007. Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y_2O_3 Nanomaterials Doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} Ions. *Journal of Nanomaterials*. 2007. 10p.
- [20] Karmaoui, M., Ferreira, R. A. S., Mane, A. T., Carlos, L. D. y Pinna, N. 2006. Lanthanide-Based Lamellar Nanohybrids: Synthesis, Structural Characterization, and Optical Properties. *Chem. Mater.* **18**(18): 4493–4499.
- [21] Li, Y., Wei, X. y Yin, M. 2011. Synthesis and upconversion luminescent properties of Er^{+3} doped and Er^{+3} - Yb^{+3} codoped GdOCl powders. *J. All. Comp.* **509**(41): 9865–9868.
- [22] Lee, J., Zhang, Q. y Saito, F. 2001. Mechanochemical Synthesis of LaOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) and Their Solid State Solutions. *J. Solid State Chem.* **160**(2): 469–473.

- [23] Du, Y. P., Zhang, Y. W., Sun, L. D., Yan, C. H., 2008. Luminescent Monodisperse Nanocrystals of Lanthanide Oxyfluorides Synthesized from Trifluoroacetate Precursors in High-Boiling Solvents. *J. Phys. Chem. C* **112**(2): 405-415.
- [24] Yada, M., Mihara, M., Mouri, S., Kuroki, M. y Kijima, T. 2002. Rare Earth (Er, Tm, Yb, Lu) Oxide Nanotubes Templated by Dodecylsulfate Assemblies. *Adv. Mater.* **14**(4): 309-312.
- [25] Radziuk, D., Skirtach, A., Gebner, A., Kumke, M. U., Zhang, W. y col. 2011. Ultrasonic Approach for Formation of Erbium Oxide Nanoparticles with Variable Geometries. *Langmuir*. **27**(23): 14472-14480.
- [26] Zhang, N., Yi, R., Zhou, L., Gao, G., Shi, R. y col. 2009. Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods. *Mat. Chem. Phys.* **114**: 160-167.
- [27] Xiao, H., Li, P., Jia, F. y Zhang, L. 2009. General Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ Phosphor. *J. Phys. Chem. C* **113**: 21034-21041.
- [28] Milanov, A. P., Toader, T., Parala, H., Barreca, D., Gasparotto, A., y col. 2009. Lanthanide Oxide Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition Employing Volatile Guanadinate Precursors. *Chem. Mater.* **21**(22): 5443-5455.
- [29] Wu, G., Zhang, L., Cheng, B., Xie, T. y Yuan, X. 2004. Synthesis of Eu_2O_3 Nanotube Arrays through a Facile Sol-Gel Template Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(19): 5976-5977.
- [30] Isupova, L. A., Obyskalova, E. A., Rogov, V. A., Tsybulya, S. V., Dovlitova, L. S. y col. 2006. Doped ceria – LaMeO_3 (Me = Mn, Fe, Co) nanocomposites: synthesis via mechanochemical activation route and properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **885E**. 6p.
- [31] Li, R., Gai, S., Wang, L., Wang, J. y Yang, P. 2012. Facile synthesis and multicolor luminescent properties of uniform $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ (Ln = Eu^{+3} , Tb^{+3} , $\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$, $\text{Yb}^{+3}/\text{Tm}^{+3}$, and $\text{Yb}^{+3}/\text{Ho}^{+3}$) nanospheres. *J. Colloid Interface. Sci.* **368**: 165-171.
- [32] Bazzi, R., Flores-González, M. A., Louis, C., Lebbou, K., Dujardin, C. y col. 2003. Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles. *J. Lumin.* **102-103**: 445-450.
- [33] Bazzi, R., Flores, M. A., Louis, C., Lebbou, K., Zhang, W. y col. 2004. Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. *J. Colloid Interface Sci.* **273**: 191-197.
- [34] Sun, X., Zhang, Y. W., Du, Y. P., Yan, Z. G., Si, R. y col. 2007. From Trifluoroacetate Complex Precursors to Monodisperse Rare-Earth Fluoride and Oxyfluoride Nanocrystals with Diverse Shapes through Controlled Fluorination in Solution Phase. *Chem. Eur. J.* **13**(8): 2320-2332.
- [35] Lee, S. S., Park, H. I., Joh, C. H. y Byeon, S. H., 2007. Morphology-dependent photoluminescence property of red emitting $\text{LnOCl}:\text{Eu}$ (Ln = La and Gd) *J. Solid State Chem.* **180**(12): 3529-3534.
- [36] Luo, Y., Xia, Z. y Liao, L. 2012. Phase formation evolution and upconversion luminescence properties of $\text{LaOF}:\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ prepared via a two-step reaction. *Ceram. Int.* **38**(8): 6907-6910.
- [37] Li, Y., Wei, X., Tong, B., Liu, Y. y Zhang, Q. 2012. Effect of Er^{+3} concentration on the upconversion luminescence of $\text{GdOCl}:\text{Er}^{+3}$ powders with excitation of 514.5 nm. *Mat. Let.* **80**: 184-186.
- [38] Lyons, D. M., Harman, L. P. y Morris, M. A. 2004. Preparation of a series of mesoporous lanthanide oxides by a neutral supramolecular templating route. *J. Mater. Chem.* **14**: 1976-1981.
- [39] Cao, Y. Charles. 2004. Synthesis of Square Gadolinium-Oxide Nanoplates. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(24): 7456-7457.
- [40] Flores-González, M. A., Louis, C., Bazzi, R., Ledoux, G., Lebbou, K. y col. 2005. Elaboration of nanostructured Eu^{+3} -doped Gd_2O_3 phosphor fine spherical powders using polyol-mediated synthesis. *Appl. Phys. A* **81**: 1385-1391.

- [⁴¹] Walsh, D., Arcelli, L., Ikoma, T., Tanaka, J. y Mann, S. 2003. Dextran templating for the synthesis of metallic and metal oxide sponges. *Nature Mat.* **2**: 386-390.
- [⁴²] Desai, K., Kit, K., Li, J. y Zivanovic, S. 2008. Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers. *Biomacromolecules*. **9**(3): 1000-1006.
- [⁴³] Li, Q., Dunn, E., Grandmason, E. y Goosen, M. 1992. Application and properties of chitosan. *J. Bioact. Compat. Polym.* **7**(4): 370-397.
- [⁴⁴] Aranaz, I., Mengibar, M., Harris, R., Panos, I., Miralles, B. y col. 2009. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Curr. Chem. Biol.* **3**: 203-230.
- [⁴⁵] Bonne, R., Reyes, O. y Ramalho, L. 2007. Chemical Equilibrium in the Complexation of First Transition Series Divalent Cations, Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} , with Chitosan. *J. Braz. Chem. Soc.* **18**(7): 1388-1396.
- [⁴⁶] Lima, I. y Airolidi, C. 2004. A thermodynamic investigation on chitosan-divalent cation interactions. *Thermochim. Acta.* **421**(1-2): 133-139.
- [⁴⁷] Taboada, E., Cabrera, G. y Cárdenas, G. 2003. Retention capacity of chitosan for copper and mercury ions. *J. Chil. Chem. Soc.* **48**(1): 7-12.
- [⁴⁸] Ogawa, K. y Oka, K. 1993, X-Ray study of chitosan-transition metal complexes. *Chem. Mater.* **5**(5): 726-728.
- [⁴⁹] Schlick, S. 1986. Binding sites of copper (II) in chitin and chitosan. An electron spin resonance study. *Macromolecules* **19**(1): 192-195.
- [⁵⁰] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J. y col. 2001. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* **42**(8): 3569-3580.
- [⁵¹] Huang, H. y Yang, X. 2004. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydrate Research*. **339**(15): 2627-2631.
- [⁵²] Ding, Y., Xia, X.H. y Zhang, C. 2006. Synthesis of metallic nanoparticles protected with N,N,N-trimethyl chitosan chloride via a relatively weak affinity. *Nanotechnology*. **17**(16), 4156-4162.
- [⁵³] Adlim, M., Bakar, M., Liew, K. y Ismail, J. 2004. Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity. *J. Mol. Cat.* **212**(1-2): 141-149.
- [⁵⁴] Okitsu, K., Mizukoshi, Y., Yamamoto, T. A., Maeda, Y. y Nagata, Y. 2007. *Mater. Lett.* **61**(16): 3429-3431.
- [⁵⁵] Yang, K. H., Liu, Y. C., Hsu, T. C. y Tsai, H.I. 2010. pH-insensitive fabrication of gold nanoparticles with high concentration by ultrasound-assisted electrochemical process via aid of chitosan. *Mater. Research Bulletin*. **45**(1): 63-68.
- [⁵⁶] Zhitomirsky, I. y Hashambhoy, A. 2007. Chitosan-mediated electrosynthesis of organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Proc. Tech.* **191**(1-3): 68-72.
- [⁵⁷] Huang, H., Yuan, Q. y Yang, X. 2004. Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites. *Coll. Surf. B.* **39**(1-2): 31-37.
- [⁵⁸] Chang, Y. C. y Chen, D. H. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J. Coll. Interf. Sci.* **283**(2): 446-451.
- [⁵⁹] Ding, L., Hao, Ch., Xue, Y. y Ju, H. 2007. A Bio-Inspired Support of Gold Nanoparticles-Chitosan Nanocomposites Gel for Immobilization and Electrochemical Study of K562 Leukemia Cells. *Biomacromolecules* **8**(4): 1341-1346.
- [⁶⁰] Du, Y., Luo, X. L., Xu, J. J. y Chen, H. Y. 2007. A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor. *Bioelectrochemistry*. **70**(2): 342-347.

- [61] Luo, X. L., Xu, J. J., Zhang, Q., Yang, G. J. y Chen, H. Y. 2005. Electrochemically deposited chitosan hydrogel for horseradish peroxidase immobilization through gold nanoparticles self-assembly. *Biosensors and Bioelectronics*. **21**(1): 190-196.
- [62] Guibal, E. 2005. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Prog. Polym. Sci.* **30**(1): 71-109.
- [63] Wang, F., Zhang, Y., Fan, X. y Wang, M. 2006. One-pot synthesis of chitosan/LaF₃:Eu³⁺ nanocrystals for bio-applications. *Nanotechnology*. **17**: 1527-1532.
- [64] Liu, F., Carlos, L., Ferreira, R., Rocha, J., Ferro, M. y col. 2010, Synthesis, Texture, and Photoluminescence of Lanthanide-Containing Chitosan-Silica Hybrids. *J. Phys. Chem. B*. **114**(1): 77-83.
- [65] Roosen, J., Spooren, J. y Binnemans, K. 2014. Adsorption performance of functionalized chitosan-silica hybrid materials toward rare earths. *J. Mater. Chem. A*. **2**: 19415-19426.
- [66] Wang, W., Jiang, X. y Chen, K. 2012. Lanthanide-doped chitosan nanospheres as cell nuclei illuminator and fluorescent nonviral vector for plasmid DNA delivery. *Dalton Trans.* **41**: 490-497.
- [67] Guo, J., Tang, J., Wang, J., Mao, S., Li, H. y col. 2018. Europium(III)-induced water-soluble nano-aggregates of hyaluronic acid and chitosan: structure and fluorescence. *MRS Communications*. **8**(3): 1224-1229.
- [68] Tian, Y., Yu, J., Qi, X., Wu, X., Hua, R. y col. 2009. Bio-Conjugation of CaF₂:Eu/Chitosan Nanoparticles with BSA and Photoluminescent Properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. **20**: 439-444.
- [69] Tarannum, S. y Siddiqui, Z. 2016. Lanthanum immobilized on chitosan: a highly efficient heterogeneous catalyst for facile synthesis of novel (α,β -unsaturated) β -aminoketones. *Appl. Organometal. Chem.* **30**: 473-480.
- [70] Guo, P., Guan, W., Liang, L. y Yao, P. 2008. Self-assembly of pH-sensitive random copolymers: Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) *J. Colloid. Interf. Sci.* **323**(2): 229-234.
- [71] Belfiore, L., McCurdie, M. y Ueda, E. 1993. Polymeric coordination complexes based on cobalt, nickel, and ruthenium that exhibit synergistic thermal properties. *Macromolecules* **26**(25): 6908-6917.
- [72] Haynes, A., Maitlis, P., Quayoum, R., Pulling, C., Adams, H. y col. **2002**. Structure and reactivity of polymer-supported carbonylation catalysts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (12): 2565-2572.
- [73] Franco, C., Marques da Silva, M., Goulart, G., C.P. De Lima, L., Noda, L. y col. 2006. Thermal analysis, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy of new polymeric material containing in-chain ruthenium complex: Poly-{trans-[RuCl₂(vpy)₄]-co-styrene} and poly-{trans-[RuCl₂(vpy)₄]-4 vinylpyridine-styrene} *Mater. Letters*. **60**(21-22): 2549.
- [74] Antonietti, M., Wenz, E., Bronstein, L. y Seregina, M. 1995. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Adv. Mater.* **7**(12): 1000-1005.
- [75] Wen, F., Zhang, W., Wei, G., Wang, Y., Zhang, J. y col. 2008. Synthesis of Noble Metal Nanoparticles Embedded in the Shell Layer of Core-Shell Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Microspheres and Their Application in Catalysis. *Chem. Mater.* **20**(6): 2144-2150.
- [76] Klingelhöfer, S., Heitz, W., Greiner, A., Östreich, S., Förster S. y col. 1997. Preparation of Palladium Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Use for the Catalysis of the Heck Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **119**(42): 10116-10120.
- [77] Zheng, P., Jiang, X., Zhang, X., Zhang, W. y Shi, L. 2006. Formation of Gold@Polymer Core-Shell Particles and Gold Particle Clusters on a Template of Thermoresponsive and pH-Responsive Coordination Triblock Copolymer. *Langmuir*. **22**(22): 9393-9396.
- [78] Zou, H., Wu, S. y Shen, J. 2008. Preparation of Silica-Coated Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Particles and Hollow Particles. *Langmuir*. **24**(18): 10453-10461.

- [79] Dhanalakshmi, C. P., Vijayalakshmi, L., Narayanan, V. 2013. Synthesis and characterization of poly(4-vinyl pyridine-co-styrene)/FHAP nanocomposite, and its biomedical application. *Appl. Nanosci.* **3**: 373-382.
- [80] Zhao, Y., He, L., Qin, S. y Tao, G. H. 2016. Tunable luminescence of lanthanide (Ln = Sm, Eu, Tb) hydrophilic ionic polymers based on poly(*N*-methyl-4-vinylpyridinium-co-styrene) cations. *Polym. Chem.* **7**: 7068-7077.
- [81] Gatsouli, K. D., Pispas, S. y Kamitsos E. I. 2005. Eu⁺³/Block copolymer nanostructured hybrid materials. *J. Phys.: Conference Series.* **10**: 255-258.
- [82] Díaz, C., Valenzuela, M. L., Lavayen, V., Mendoza, K., Peña, O. y col. 2011. Nanostructured copper oxides and phosphates from a new solid-state route. *Inorg. Chim. Acta* **377**: 5-11.
- [83] Díaz, C., Platoni, M. S., Molina, A., Valenzuela, M. L., Geaney, H. y col. 2014. Novel Solid-State Route to Nanostructured Tin, Zinc and Cerium Oxides as Potential Materials for Sensors. *J. of Nanosci. Nanotechnology* **14**: 7648-6753.
- [84] Jiménez, J., Laguna, A., Sanz, J. A., Díaz, C., Valenzuela, M. L. y col. 2009. Metallocyclo- and Polyphosphazenes Containing Gold Or Silver :Thermolytic Transformations into Nanostructured Materials. *Chem. Eur. J.* **15**: 13509-13529.
- [85] Diaz, C., Valenzuela, M. L., Laguna, A., Lavayen, V., Jimenez, J. y col. Metallophosphazene Precursors Routes to the Solid-State Deposition of Metallic and Dielectric Microstructures and Nanostructures on Si and SiO₂. *Langmuir*, **26**: 10223-10233.
- [86] Díaz, C., Valenzuela, M. L., Bravo D., Lavayen, V., y O'Dwyer, C. 2008. Synthesis and Characterization of Cyclotriphosphazenes Containing Silicon as Single Solid-State Precursors for the Formation of Silicon/Phosphorus Nanostructured Materials. *Inorg. Chem.* **47**: 11561-11569.
- [87] Diaz, C., Valenzuela, M. L., Caceres, S. y O'Dwyer, C. 2013. Solution and surfactant-free growth of supported high index facet SERS active nanoparticles of rhenium by phase demixing. *J. Mater. Chem. A*, **1**: 1566-1572.
- [88] Díaz Valenzuela, C., Carriedo, G. A., Valenzuela, M. L., Zuñiga, L. y O'Dwyer, C. 2013. Solid State Pathways to Complex Shape Evolution and Tunable Porosity during Metallic Crystal Growth. *Sci. Rep.* **3**: 1-8.
- [89] Díaz Valenzuela, C., Valenzuela, M. L., Cáceres, S., Díaz, R. y O'Dwyer, C. 2013. Solvent and Stabilizer free growth of Ag and Pd nanoparticles using metallic salts/Cyclotriphosphazene mixtures. *Mater. Chem. Phys.* **143**: 124-132.
- [90] Werts, M. 2005 Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress.* **88**: 101-131.
- [91] Qi, W., Nono, K. N., Syrjänpää, M., Charbonnière, L. J., Hovinen, J. y col. 2013. Stable and Highly Fluorescent Europium(III) Chelates for Time-Resolved Immunoassays. *Inorg. Chem.* **52**: 8461-8466.
- [92] Zeng, C. H., Zheng, K., Lou, K. L., Meng, X. T., Yan, Z. Q. y col. 2015. Synthesis of Porous Europium Oxide Particles for Photochemical Water Splitting. *Elect. Acta.* **165**: 396-401.
- [93] Shanta, N., Kumar, N. y Bahadur, D. 2014. Multicolor tuning and white light emission from lanthanide doped YPVO₄ nanorods: energy transfer studies. *J. Mater. Chem. C.* **2**: 548-555.
- [94] Zelati, A., Amirabadizadeh, A., Kompany, A., Salamati, H. y Sonier, J. 2013. Manufacture and Characterization of Dy₂O₃ Nanoparticles via X-Ray Diffraction, TEM and Photoluminescence. *Indian J. Sci. Tech.* **6**: 5552-5558.
- [95] Ye, H. Q., Li, Z., Peng, Y., Wang, C. C., Li, T. Y. y col. 2014. Organerbium systems for optical amplification at telecommunications wavelengths. *Nature Materials.* **13**: 382-386.
- [96] Blackburn, O., Tropiano, M., Sørensen, T., Thom, J., Beeby, A. y col. 2012. Luminescence and upconversion from thulium(III) species in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**: 13378-13384.

- [97] Yasmeen, S., Kabiraz, M. K., Saha, B., Qadir, M. R., Gafur, M. A. y col. 2016. Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan-Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* **10**(4): 1-14
- [98] Chen, Y., Zhao, W. y Zhang, J. 2017. Preparation of 4-vinylpyridine (4VP) resin and its adsorption performance for heavy metal ions. *RSC Adv.* **7**: 4226-4236.
- [99] Bosco, M. V., Fouga, G. G. y Bohé, A. E. 2012. Kinetic study of neodymium oxide chlorination with gaseous chlorine. *Thermochimica Acta.* **540**: 98-106.
- [100] Gobichon, A. E., Auffrédic, J. P. y Louër, D. 1997. Thermal decomposition of neutral and basic lanthanum nitrates studied with temperature-dependent powder diffraction and thermogravimetric analysis. *Solid State Ionics* **93**: 51-64.
- [101] Mahajan, S. V., Hart, J., Everheart, A., Redigholo, M. L., Kokytsch, D. S. y col. 2008. Synthesis of RE(OH)₂Cl and REOCl (RE = Eu, Tb) nanostructures. *J. Rare. Earths.* **26**: 131-135.
- [102] Cui, F., Zhang, J., Cui, T., Liang, S., Ming, L. y col. 2008. A facile solution-phase approach to the synthesis of luminescent europium methacrylate nanowires and their thermal conversion into europium oxide nanotubes. *Nanotechnology.* **19**: 065607.
- [103] Li, X. H., Deng, X., Zhu, H., Feng, J., Peng, Y., y col. 2014. Well-defined flowerlike NdOCl nanostructures: nonaqueous sol-gel synthesis, nanoscale characterization and their magnetic and photoluminescence properties. *Chem. An-Asian J.* **9**: 584-589.
- [104] Yue, W. B., Xu, X. X., Su, Z. X., Irvine, J., Zou, Y. C. y col. 2012. Syntheses and proton conductivity of mesoporous Nd₂O₃-SiO₂ and NdOCl-SiO₂ composites. *J. Mater. Sci.* **47**: 2146-2154.
- [105] Wang, M. Z., Deng, X., Feng, J., Yu, B. Z., Zhu, H. y col. 2015: Nonhydrolytic colloidal synthesis of ligand-capped single-crystalline NdOCl nanocubes and their magnetic properties. *J. Alloys Compd.* **619**: 681-685.
- [106] Shen, Z. R., Zhang G. J., Zhou, H. J., Sun, P. C., Li, B. H. y col. 2008. Macroporous lanthanide-organic coordination polymer foams and their corresponding lanthanide oxides. *Adv. Mater.* **20**:984-988.
- [107] Si, R., Zhang, Y. W., Zhou, H. P., Sun, L. D. y Yan, C. H. 2007. Controlled-Synthesis, Self-Assembly Behavior, and Surface-Dependent Optical Properties of High-Quality Rare-Earth Oxide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **19**: 18-27.
- [108] Hussein, G., Mekhemer, G. y Balboul, B. 2000. Formation and surface characterization of thulium oxide catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**: 2033-2038.
- [109] Umesh, B., Eraiah, B., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Nagaraja, G., Shivakumara, C., Chakradhar, R. P. S. 2011. Synthesis and characterization of spherical and rod like nanocrystalline Nd₂O₃ phosphors. *J. All. Comp.* **509**: 1146-1151.
- [110] Diaz, C., Valenzuela, M. L., Metallic nanostructures using oligo and Polyphosphazenes as template or stabilizer in solid state, in Nalwa, H. S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. American Scientific Publishers; 2010. 16:239.
- [111] Díaz, C., Valenzuela, M. L., García, C., De La Campa, R. y Presa, A. 2017. Solid-state synthesis of pure and doped lanthanide oxide nanomaterials by using polymer templates. Study of their luminescent properties. *Mater. Lett.* **209**: 111-114.
- [112] Lee, S. W., Park, S. K., Min, B. K., Kang, J. G. y Sohn, Y. 2014. Structural/spectroscopic analyses and H₂/O₂/CO responses of thulium(III) oxide nanosquare sheets. *Appl. Surf. Sci.* **307**: 736-743.
- [113] Keikhaei, M., Motevalizadeh, L. y Attaran-Kakhki, E. 2016. Optical Properties of Neodymium Oxide Nanoparticle-Doped Polyvinyl Alcohol Film. *Int. J. Nanosci.* **15**: 1650012.
- [114] Gillen, R., Clark, S. y Robertson, J. 2013. Nature of the electronic band gap in lanthanide oxides. *Phys. Rev. B.* **87**: 125116.

- ^[115] Prokofiev, A.V., Shelykh, A.I. y Melekh, B.T. 1996. Periodicity in the band gap variation of Ln_2X_3 (X = O, S, Se) in the lanthanide series. *J. Alloys Compd.* **242**: 41-44.
- ^[116] Rahimi-Nasrabadi, M., Pourmortazavi, S. M., Ganjali, M. R., Novrouzi, P., Faridbod, F. y col. 2017. Preparation of dysprosium carbonate and dysprosium oxide efficient photocatalyst nanoparticles through direct carbonation and precursor thermal decomposition. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **28**: 3325-3336.
- ^[117] Kamineni, H. S., Kamineni, V. K., Moore II, R. L., Gallis, S., Diebold, A. C. y col. 2012. Optical and structural characterization of thermal oxidation effects of erbium thin films deposited by electron beam on silicon. *J. Appl. Phys.* **111**: 013104.
- ^[118] Wang, J. J., Ji, T., Zhu, Y. Y., Fang, Z. y Ren, W. Y. 2012. Band gap and structure characterization of Tm_2O_3 films. *J. Rare Earths.* **30**: 233-235.
- ^[119] Wakefield, G., Keron, H. A., Dobson, P. J. y Hutchison J. L. 1999. Synthesis and properties of sub-50-nm europium oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **215**: 179-182.
- ^[120] Wang, Q., Nono, K. N., Syrjänpää, M., Charbonnière, L. J., Hovinen, J. y col. 2013. Stable and Highly Fluorescent Europium(III) Chelates for Time-Resolved Immunoassays. *Inorg. Chem.* **52**: 8461-8466.
- ^[121] Carnall, W. T. y Crosswhite, H. 1983. Further interpretation of the spectra of Pr^{3+} - LaF_3 and Tm^{3+} - LaF_3 . *J. Less-Common Met.* **93**: 127-135.

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

METODOLOGÍA

II.1) Reactivos y Solventes Utilizados

Todos los reactivos, solventes y materiales usados en esta tesis se enlistan a continuación. El grado de pureza para estos compuestos es de un 99%, a excepción de los polímeros utilizados: para el quitosano el fabricante declara un grado de desacetilación promedio de un 80%; mientras que para la Poli(estireno-co-4- vinilpiridina) se declara un contenido de un 10% de estireno:

- Nitrato de erbio (III) pentahidratado, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 443,35 g/mol
- Nitrato de disprosio (III) hidratado, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 348,51 g/mol
- Nitrato de neodimio (III) hexahidratado, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 438,35 g/mol
- Nitrato de europio (III) pentahidratado, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 428,06 g/mol
- Nitrato de tulio (III) pentahidratado, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 445,03 g/mol
- Cloruro de neodimio hexahidratado, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 358,69 g/mol
- Cloruro de europio hexahidratado, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, MM: 366,41 g/mol
- Quitosano, Aldrich, bajo peso molecular. M_w : 61000 g/mol. $MM_{\text{monómero}}$: 169,56 g/mol según contenido porcentual declarado por fabricante.
- Poli(estireno-co-4-vinilpiridina), Aldrich. $MM_{\text{monómero}}$: 105,04 g/mol según contenido porcentual declarado por fabricante.
- Diclorometano, CH_2Cl_2 , Merck. MM: 84,93 g/mol

II.2) Equipamiento para Síntesis, Tratamiento y Pirólisis de Compuestos Sintetizados

El material fungible y no fungible con el que se pudo efectuar la síntesis y el tratamiento de secado, lavado y purificación de los precursores e inclusiones se enlista a continuación:

- Sistema Schlenk para vacío
- Tubos Schlenk con taponés de Silicona o vidrio
- Pipeta parcial con propipeta
- Embudos analíticos
- Probeta de 50 mL
- Vasos de precipitado de 100 mL
- Crisoles de porcelana
- Espátulas de diferentes tamaños
- Llaves de PTFE
- Agitadores Magnéticos
- Placas Calefactoras
- Parafilm
- Horno Mufla de Pirólisis Wisd WiseTherm LEF-304 P1, Daihan Scientific, Co. Ltd.

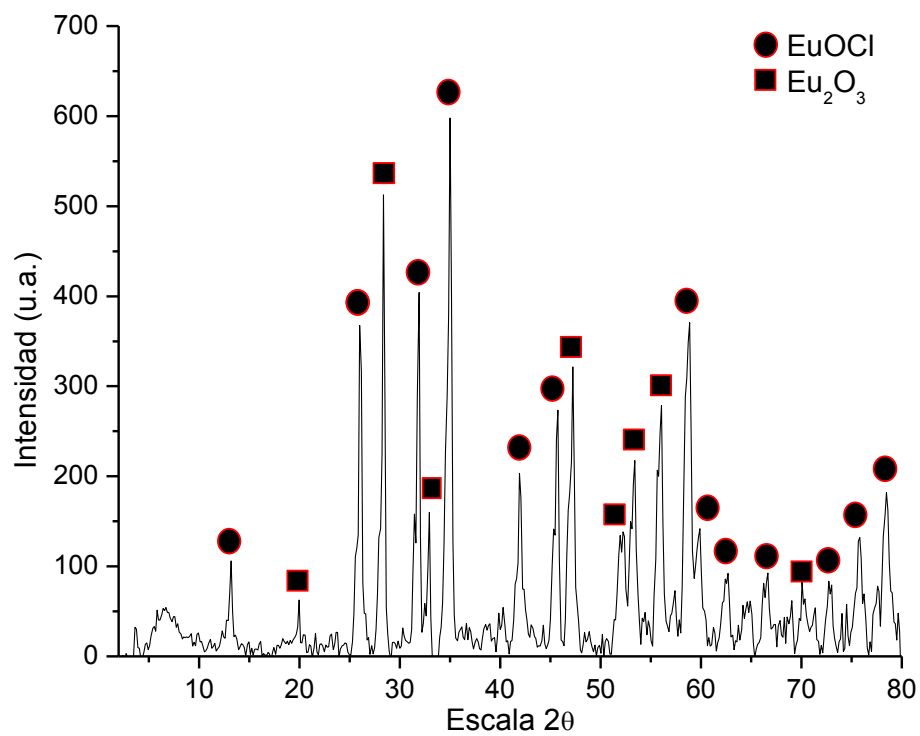


Figura S1. Patrón de difracción XRD del producto pirolítico de EuCl_3 .

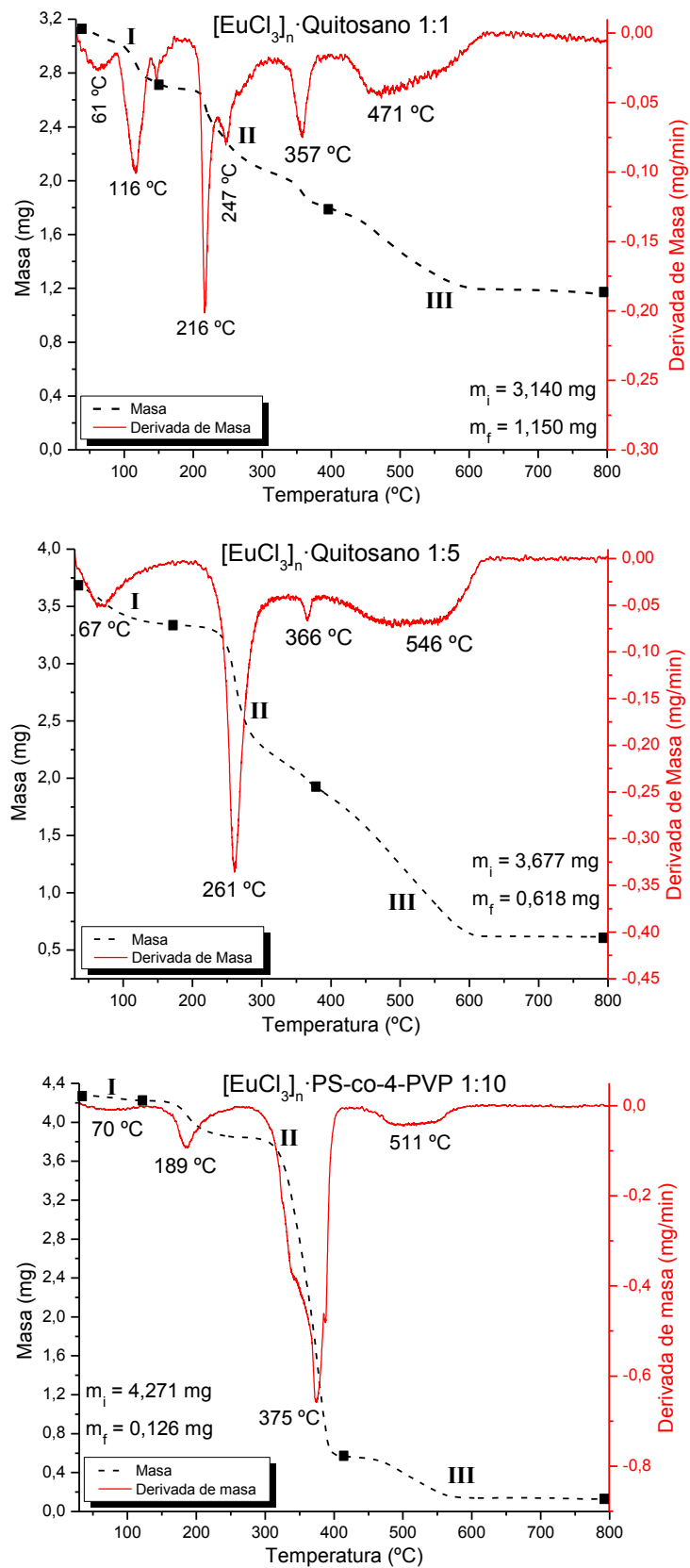


Figura S2. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo $[\text{EuCl}_3]_n$ ·Polímero.

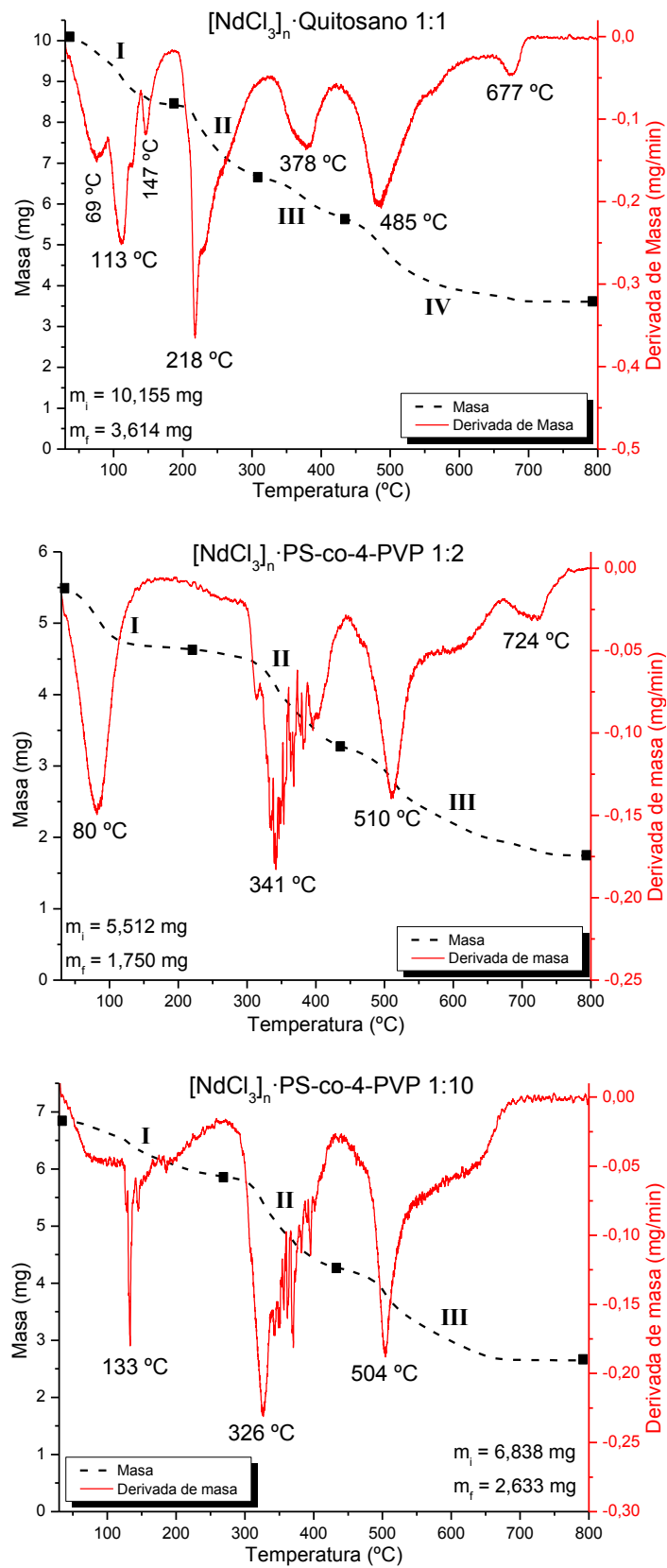


Figura S3. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo $[\text{NdCl}_3]_n$ · Polímero.

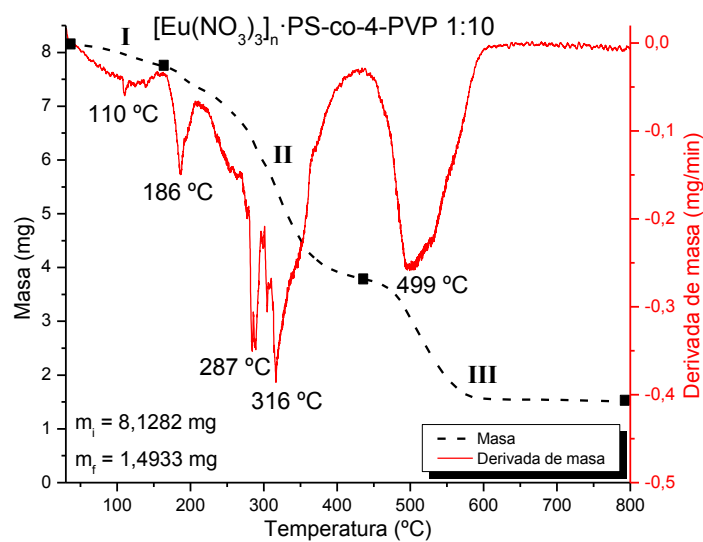
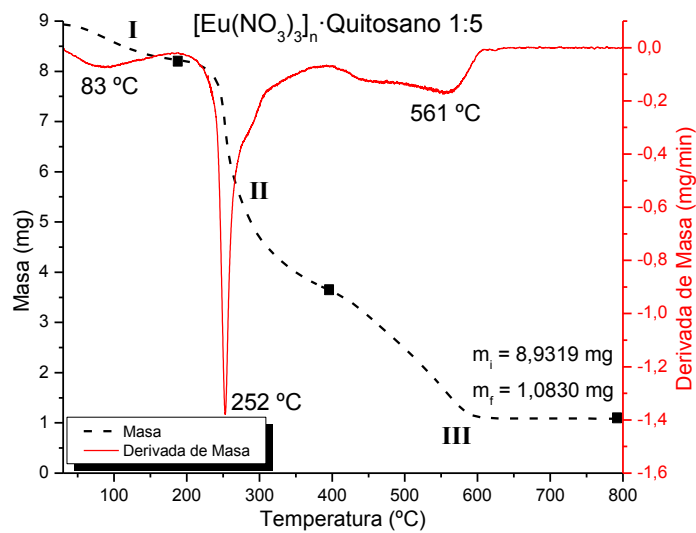
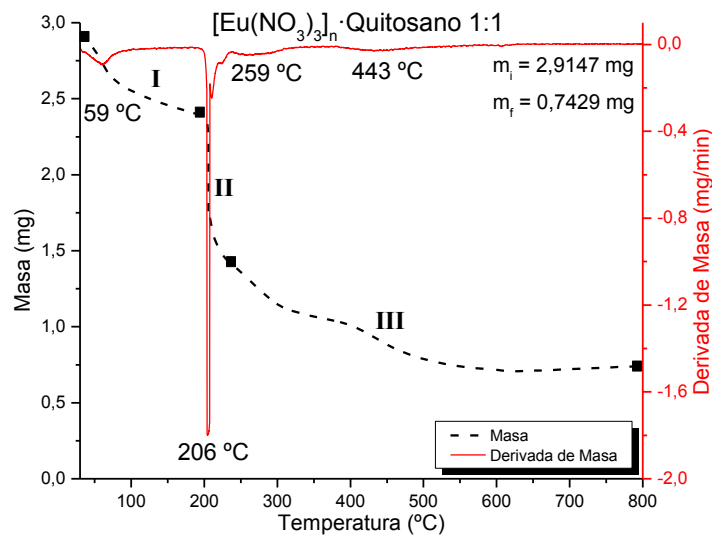


Figura S4. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo [Eu(NO₃)₃]_n · Polímero.

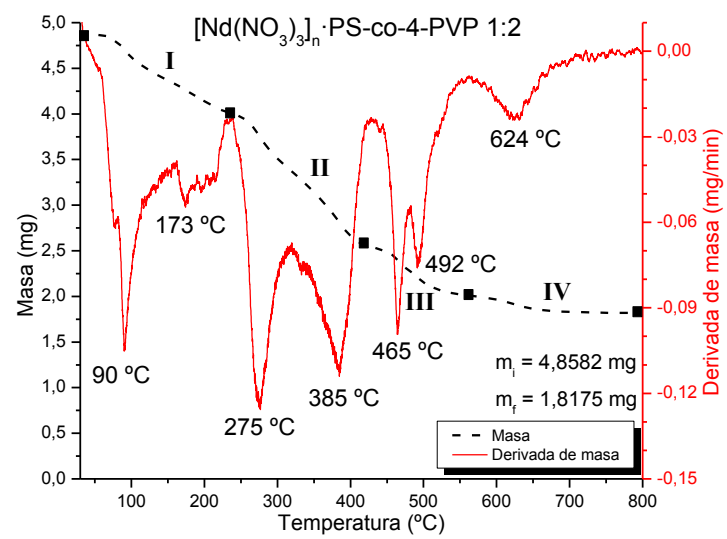
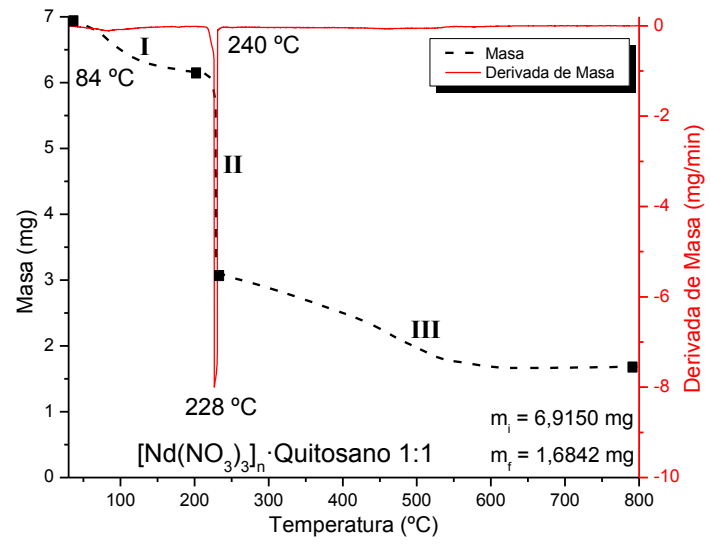
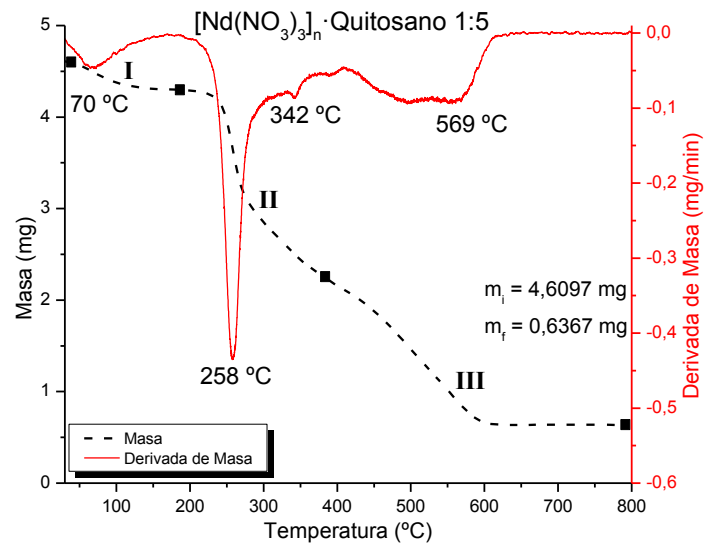


Figura S5. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo [Nd(NO₃)₃]_n · Polímero.

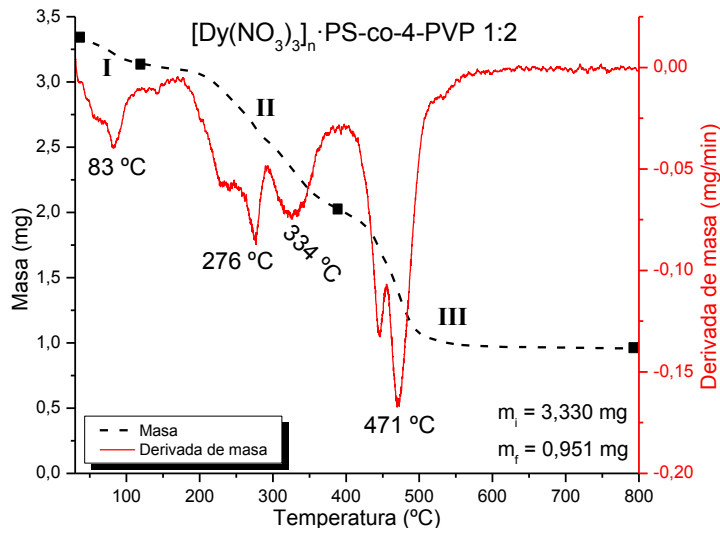
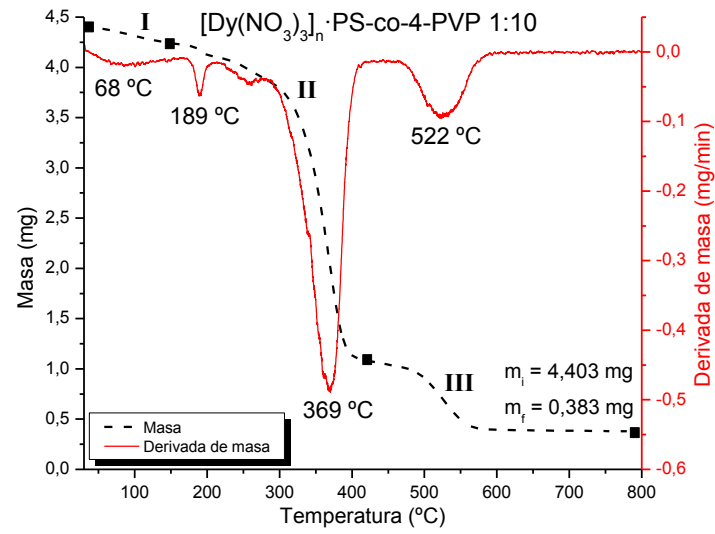
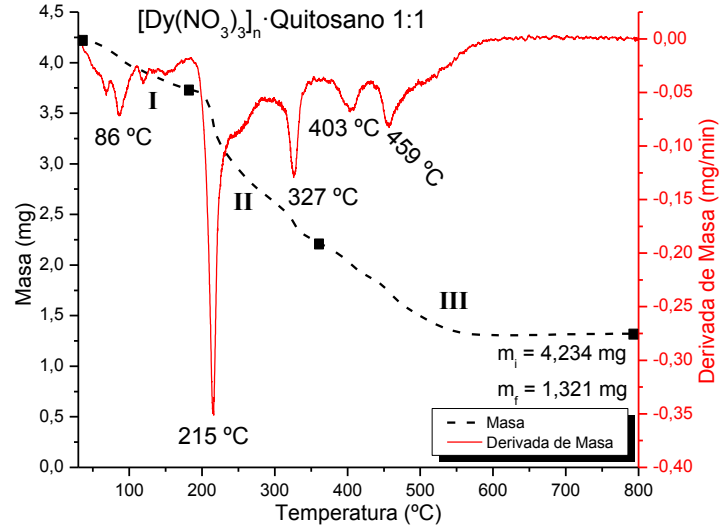


Figura S6. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo [Dy(NO₃)₃]_n · Polímero.

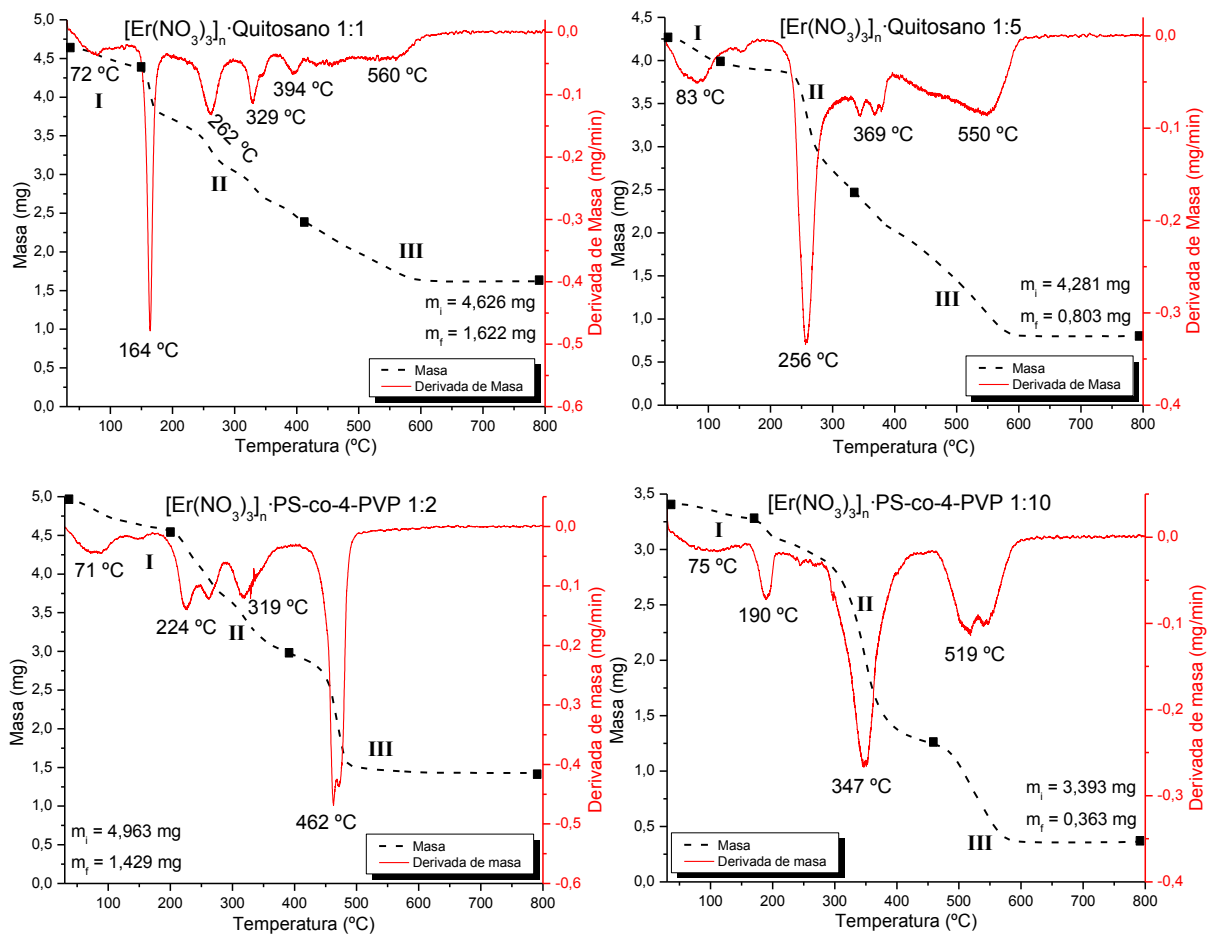


Figura S7. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n$ -Polímero.

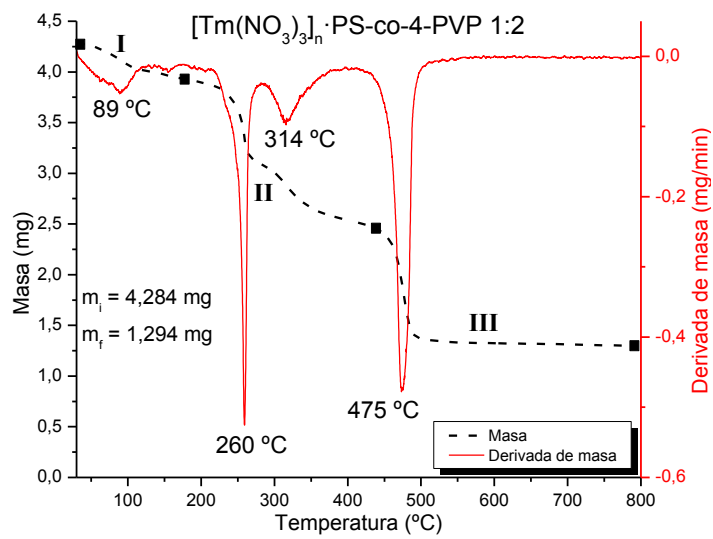
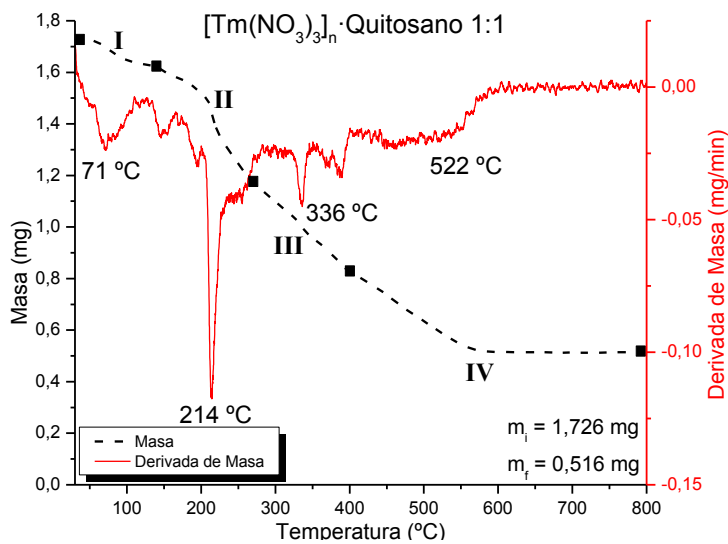
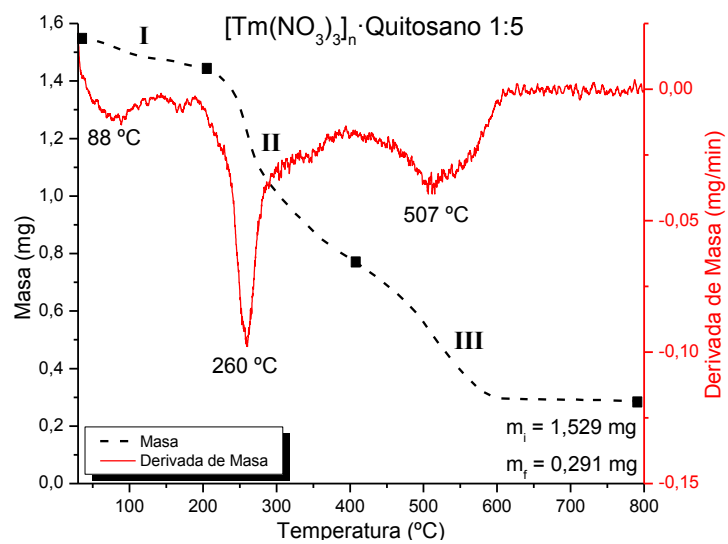


Figura S8. Curvas TGA/DTA para precursores de tipo [Tm(NO₃)₃]_n · Polímero.

Tabla S1. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Quitosano}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	Eu ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	19,928	20,005
		28,345	28,439
		32,846	32,955
		34,907	35,017
		42,301	42,394
		47,178	47,298
		51,738	51,841
		54,593	54,716
		55,975	56,116
		57,377	57,493
		58,729	58,850
		76,235	76,367
		78,556	78,728
1:5	Eu ₂ O ₃ Monoclínico, C2/m	28,373	27,965
		28,990	27,287
		29,753	29,992
		31,052	30,906
		31,956	32,031
	Eu ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	27,960	28,439
		32,821	32,955
		47,177	47,298
		55,957	56,116

Tabla S2. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:2	Eu ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	28,160	28,439
		32,673	32,955
		42,085	42,394
		46,999	47,298
		51,554	51,841
		55,788	56,116
		57,233	57,493
		58,514	58,850
		62,556	62,810
		68,788	69,122
		69,998	70,351
		76,082	76,367
		78,350	78,728
1:10	EuOCl Tetragonal, P4/nmm	12,716	13,214
		41,876	42,004
	Eu ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	28,019	28,439
		32,492	32,955
		46,863	47,298
		55,704	56,116
		57,078	57,493
		58,596	58,850
		68,734	69,122
		76,041	76,367
		78,379	78,728

Tabla S3. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitoso}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	Eu_2O_3 bcc, $Ia\bar{3}$	19,993	19,998
		28,418	28,422
		32,926	32,927
		34,991	34,990
		38,827	38,829
		42,364	42,363
		47,262	47,267
		51,795	51,809
		56,064	56,078
		57,477	57,453
		58,820	58,813
1:5	Eu_2O_3 bcc, $Ia\bar{3}$	20,006	19,998
		28,438	28,422
		32,944	32,927
		35,031	34,990
		42,404	42,363
		47,280	47,267
		51,817	51,809
		54,689	54,682
		56,088	56,078
		57,486	57,453
		58,809	58,813
		69,084	69,081
		76,335	76,312
		78,655	78,678

Tabla S4. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2 θ de muestra	2 θ de patrón
1:2	Eu ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	19,996	19,998
		28,439	28,422
		32,945	32,927
		35,015	34,990
		42,374	42,363
		46,827	45,683
		47,259	47,267
		51,805	51,809
		53,660	53,257
		54,707	54,682
		56,084	56,078
		57,436	57,453
		58,814	58,813
		60,080	60,144
		67,820	67,844
		69,024	69,081
		75,107	75,124
		76,305	76,312
	Eu ₂ O ₃ Monoclínico, C2/m	28,060	27,971
		29,342	29,297
		30,023	29,996
		30,947	30,906
		31,463	31,492
		32,218	32,196
1:10	Eu ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	20,024	19,998
		28,452	28,422
		32,957	32,927
		35,027	34,990
		42,411	42,363
		47,304	47,267
		51,838	51,809
		56,112	56,078
		57,475	57,453
		58,830	58,813
		69,112	69,081
		76,357	76,312
		78,707	78,678

Tabla S5. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{Quitosano}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	NdOCl	13,018	13,040
		25,705	25,716
		26,277	26,253
		31,385	31,407
		34,567	34,554
		39,872	39,834
		41,391	41,380
		45,002	45,010
		45,786	46,000
		47,058	47,063
		51,625	51,582
		52,551	52,560
		54,096	54,028
		57,960	57,956
		59,123	59,060
		61,180	61,648
		63,859	63,840
		65,821	65,546
		71,654	71,644
		74,456	74,487
76,252	76,268		
77,263	77,225		
1:5	NdOCl	13,038	13,040
		25,713	25,716
		26,285	26,253
		31,385	31,407
		34,576	34,554
		39,906	39,834
		41,402	41,380
		44,992	45,010
		45,505	46,000
		47,043	47,063
		51,632	51,582
		52,547	52,560
		57,963	54,028
		59,141	59,060
		61,688	61,648
		63,892	63,840
		65,511	65,546
		71,648	71,644
		74,451	74,487
		76,235	76,268
77,296	77,225		

Tabla S6. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{NdCl}_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:2	NdOCl	13,040	13,040
		25,701	25,716
		26,265	26,253
		31,385	31,407
		34,568	34,554
		39,883	39,834
		41,392	41,380
		44,987	45,010
		47,067	47,063
		51,615	51,582
		52,533	52,560
		57,943	57,956
		59,124	59,060
		61,660	61,648
		63,893	63,840
		65,495	65,546
		71,602	71,644
		74,438	74,487
		76,220	76,268
77,259	77,225		
1:10	NdOCl	12,999	13,040
		25,676	25,716
		31,362	31,407
		34,536	34,554
		39,850	39,834
		41,349	41,380
		44,959	45,010
		47,021	47,063
		51,553	51,582
		52,507	52,560
		57,898	57,956
		59,069	59,060
		61,597	61,648
		65,472	65,546
		71,617	71,644
		74,406	74,487
		76,192	76,258
77,197	77,225		

Tabla S7. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitoso}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	Nd_2O_3 bcc, Ia3	27,564	27,858
		31,847	32,268
		41,447	41,504
		45,596	46,309
		54,142	54,937
		56,884	57,637
		66,448	67,583
		73,681	74,610
		75,895	76,882
1:5	Nd_2O_3 bcc, Ia3	27,672	27,586
		31,884	31,959
		41,499	41,089
		45,851	45,825
		54,201	54,327
		56,925	56,957
		57,602	58,243
		66,484	66,815
		67,790	67,991
		73,747	73,739
		75,927	75,988

Tabla S8. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:2	Nd ₂ O ₃ Hexagonal, $P\bar{3}m1$	26,992	26,850
		29,825	29,762
		30,833	30,772
		40,570	40,511
		45,612	45,314
		47,477	47,724
		53,522	53,458
		57,086	56,998
		61,835	61,810
		64,147	64,097
		74,283	74,218
		75,822	75,799
	77,797	77,740	
	Nd ₆ O ₁₁ bcc, $Ia\bar{3}$	27,805	27,947
		32,217	32,412
		41,525	41,584
		46,280	46,234
		54,884	54,937
57,649		57,559	
1:10	Nd ₂ O ₃ Hexagonal, $P\bar{3}m1$	26,605	26,850
		30,809	30,772
		47,402	47,724
		53,513	53,458
		57,196	56,998
	Nd ₂ O ₃ bcc, $Ia\bar{3}$	38,007	38,067
		44,457	44,927
		50,563	50,765
		56,391	56,253
		61,020	61,526
		66,356	66,388
		67,488	67,583
		68,335	68,768
		73,209	73,462
		74,553	74,610
	76,693	76,882	
	Nd ₆ O ₁₁ bcc, $Ia\bar{3}$	27,851	27,947
		32,456	32,412
		41,506	41,584
		46,253	46,234
		54,833	54,937
57,500		57,559	

Tabla S9. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitoso}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	Dy_2O_3	20,411	20,400
		28,997	28,976
		33,599	33,588
		35,596	35,685
		39,620	39,613
		43,251	43,230
		48,244	48,245
		55,818	55,814
		57,258	57,250
		58,732	58,658
		60,055	60,047
		70,705	70,577
		76,838	76,816
		78,085	78,047
1:5	Dy_2O_3	28,685	28,976
		31,105	31,362
		33,264	33,588
		35,193	35,685
		39,368	39,613
		43,420	43,230
		47,873	48,245
		52,446	52,887
		55,551	55,814
		56,898	57,250
		58,296	58,658
		59,780	60,047
		61,100	61,404
		63,739	64,095
		68,989	69,301
		70,329	70,577
		71,594	71,836
		74,022	74,350
76,550	76,816		
77,753	78,047		

Tabla S10. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:2	Dy_2O_3	20,376	20,370
		28,965	28,963
		33,552	33,567
		35,694	35,669
		39,601	39,583
		43,206	43,196
		48,201	48,204
		52,847	52,847
		55,750	55,788
		57,220	57,220
		58,592	58,630
		60,028	60,018
		64,182	64,076
		70,582	70,552
		71,874	71,813
		76,868	76,778
78,036	78,001		
1:10	Dy_2O_3	20,224	20,370
		28,947	28,963
		33,524	33,567
		35,177	35,669
		38,891	39,583
		43,134	43,196
		48,118	46,581
		52,818	48,204
		55,669	55,788
		57,115	57,220
		58,338	58,630
		60,019	60,018
		70,345	70,552
		77,899	78,001

Tabla S11. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitosa}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	Er_2O_3	20,586	20,601
		29,287	29,307
		33,943	33,969
		36,067	36,101
		40,036	40,063
		43,691	43,722
		48,758	48,805
		53,455	53,503
		56,450	56,494
		57,895	57,943
		59,316	59,355
		60,728	60,775
		71,441	71,471
		72,698	72,753
79,011	79,064		
1:5	Er_2O_3	20,271	20,601
		28,805	29,307
		33,463	33,969
		35,585	36,101
		39,587	40,063
		43,241	43,722
		48,349	48,805
		53,101	53,503
		56,083	56,494
		57,535	57,943
		58,982	59,355
		60,400	60,775
		71,153	71,471
		72,474	72,753
78,748	79,064		

Tabla S12. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:2	Er_2O_3	20,599	20,601
		29,308	29,307
		33,966	33,969
		36,105	36,101
		40,046	40,063
		43,733	43,722
		48,805	48,805
		53,483	53,503
		56,482	56,494
		57,938	57,943
		59,383	59,355
		60,788	60,775
		71,512	71,471
		72,801	72,753
		77,853	77,805
78,960	79,064		
1:10	Er_2O_3	20,602	20,601
		29,275	29,307
		33,927	33,969
		43,687	43,722
		48,748	48,805
		57,894	57,943
		59,343	59,355
		60,748	60,755
		78,960	79,064

Tabla S13. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Quitósano}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:1	Tm_2O_3	20,731	20,712
		29,484	29,475
		34,160	34,156
		36,311	36,297
		43,981	43,984
		49,091	49,099
		53,841	53,836
		56,833	56,852
		58,302	58,312
		59,739	59,761
		61,171	61,179
		71,958	71,988
		79,593	79,639
1:5	Tm_2O_3	20,732	20,665
		29,462	29,387
		34,145	34,062
		36,288	36,198
		43,965	43,846
		49,064	48,939
		53,778	53,664
		56,441	56,658
		58,227	58,117
		59,533	59,553
		61,073	60,968
		71,812	71,716
		73,132	73,006
79,495	79,336		

Tabla S14. Ángulos de incidencia 2θ experimentales confrontados con patrones de las fases asignadas para productos pirolíticos de precursores $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{PS-co-4-PVP}$.

Relación Molar Sal/Ligante	Fase	2θ de muestra	2θ de patrón
1:2	Tm_2O_3	20,753	20,712
		29,513	29,475
		34,189	34,156
		36,340	36,297
		44,008	43,984
		49,119	49,099
		53,845	53,836
		56,876	56,852
		58,321	58,312
		59,757	59,761
		61,189	61,179
		71,960	71,988
		73,259	73,290
		78,351	78,390
79,604	79,639		
1:10	Tm_2O_3	29,102	29,387
		33,787	34,062
		35,942	36,198
		39,914	40,174
		43,592	43,846
		48,704	48,939
		53,454	53,664
		56,478	56,658
		57,933	58,117
		59,352	59,553
		60,813	60,968
		64,968	65,105
		71,635	71,716
		72,938	73,006
78,026	78,083		

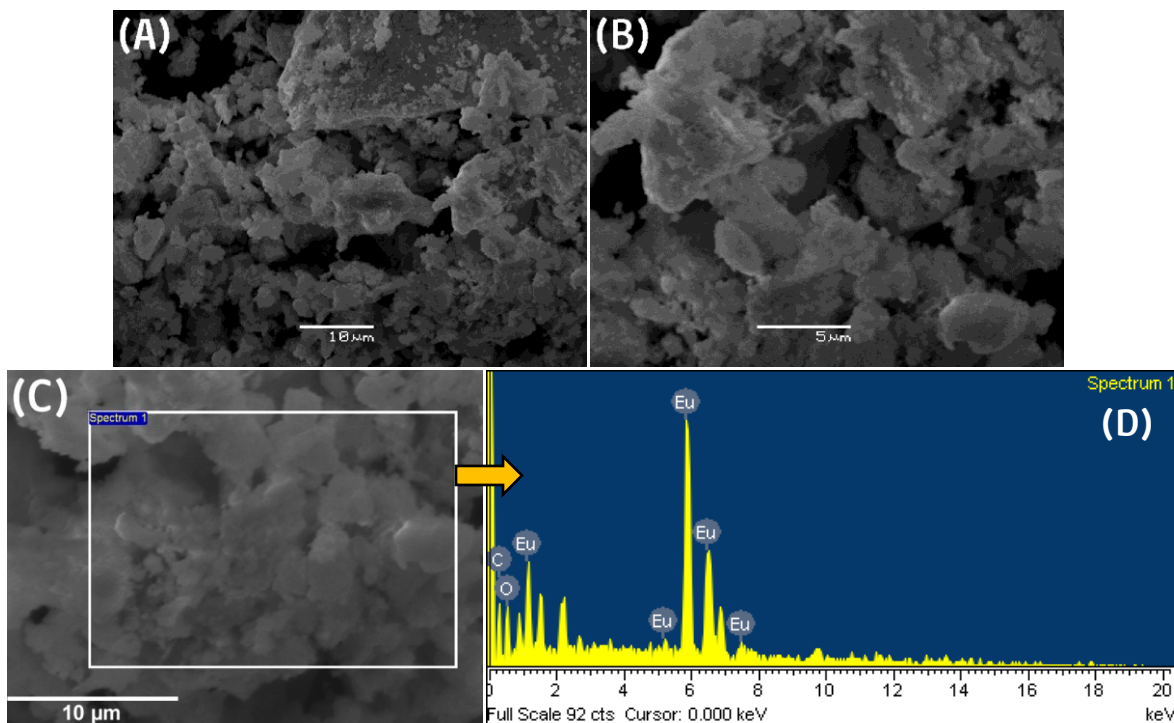


Figura S9. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(I)**, relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

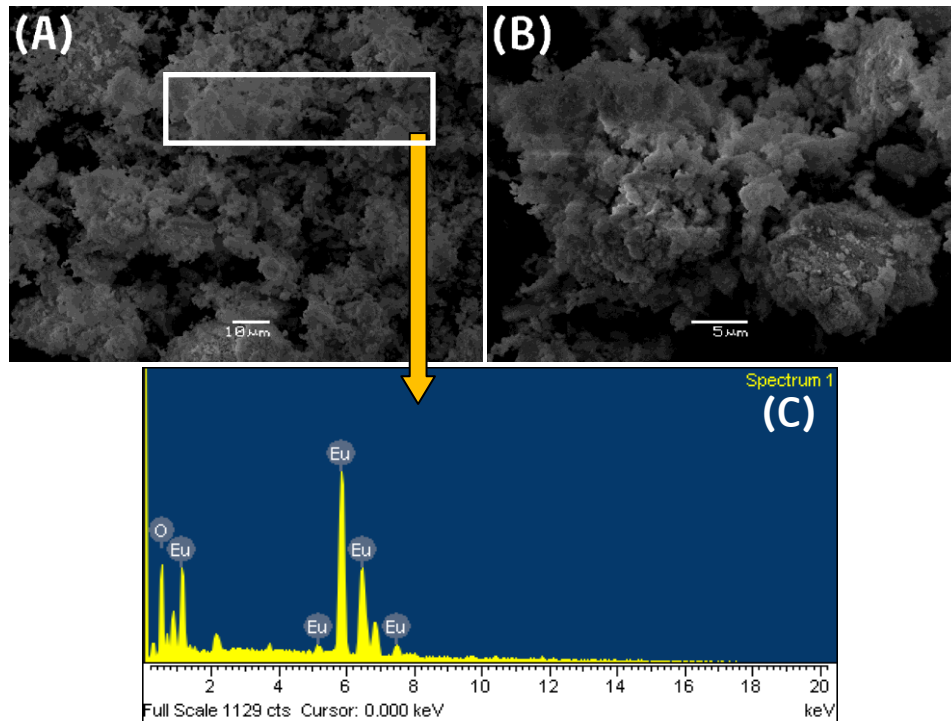


Figura S10. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(I)**, relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A y B obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen C muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen A.

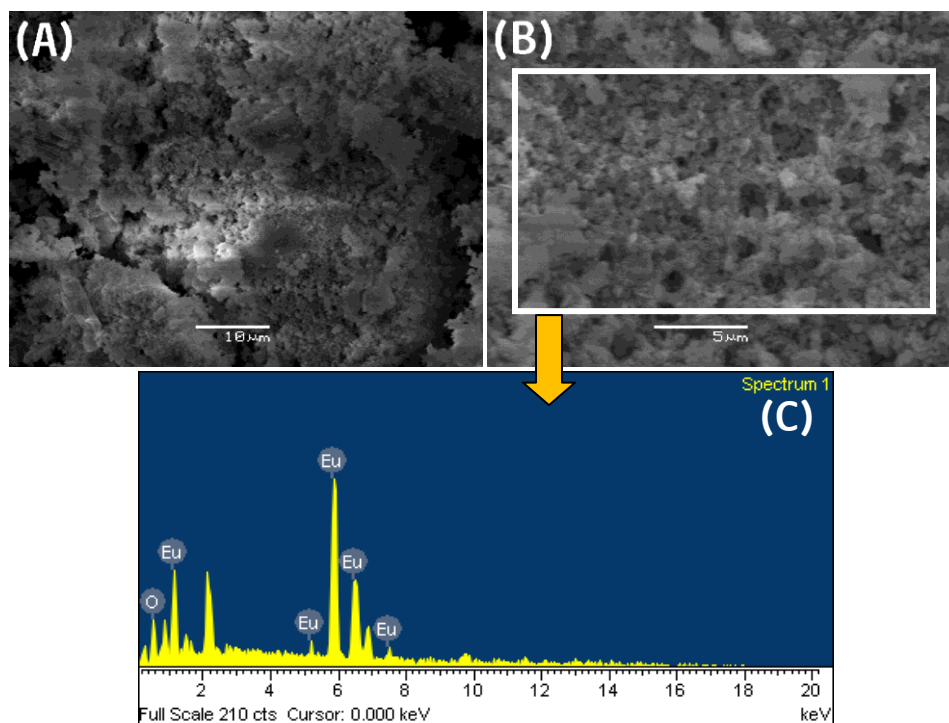


Figura S11. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(II)**, relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A y B obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen C muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen B.

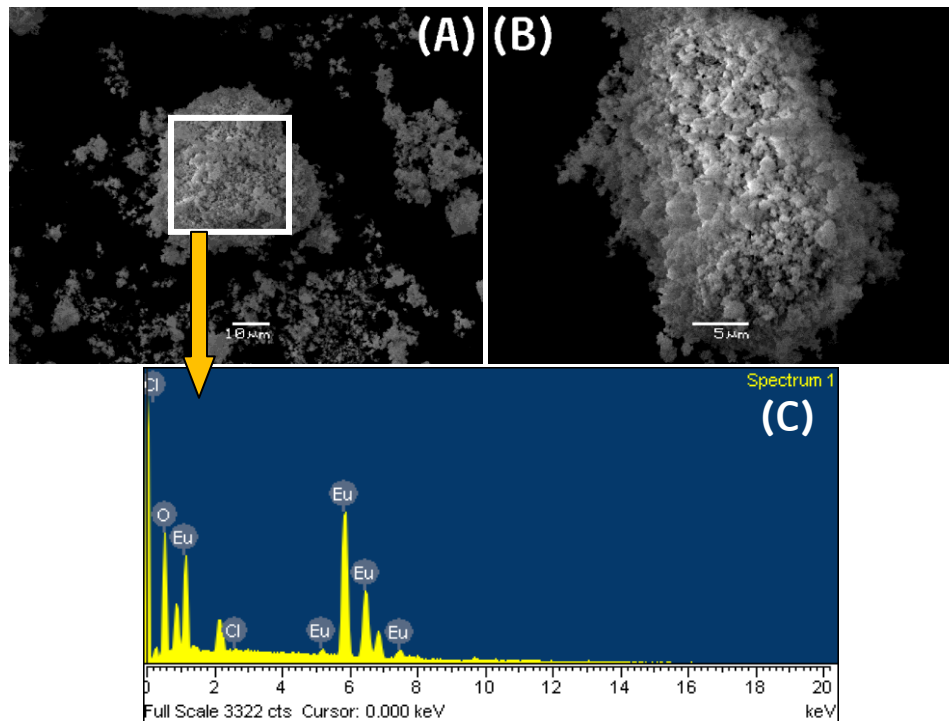


Figura S12. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(II)**, relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A y B obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen C muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen A.

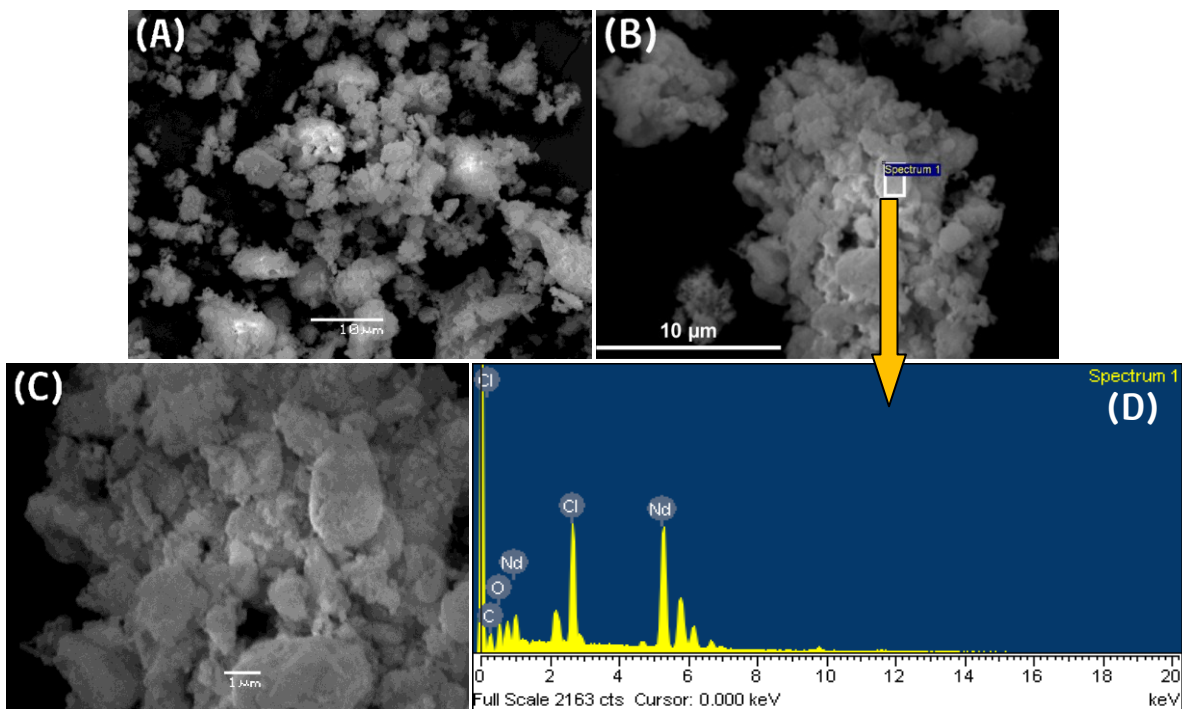


Figura S13. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(III)**, relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen B.

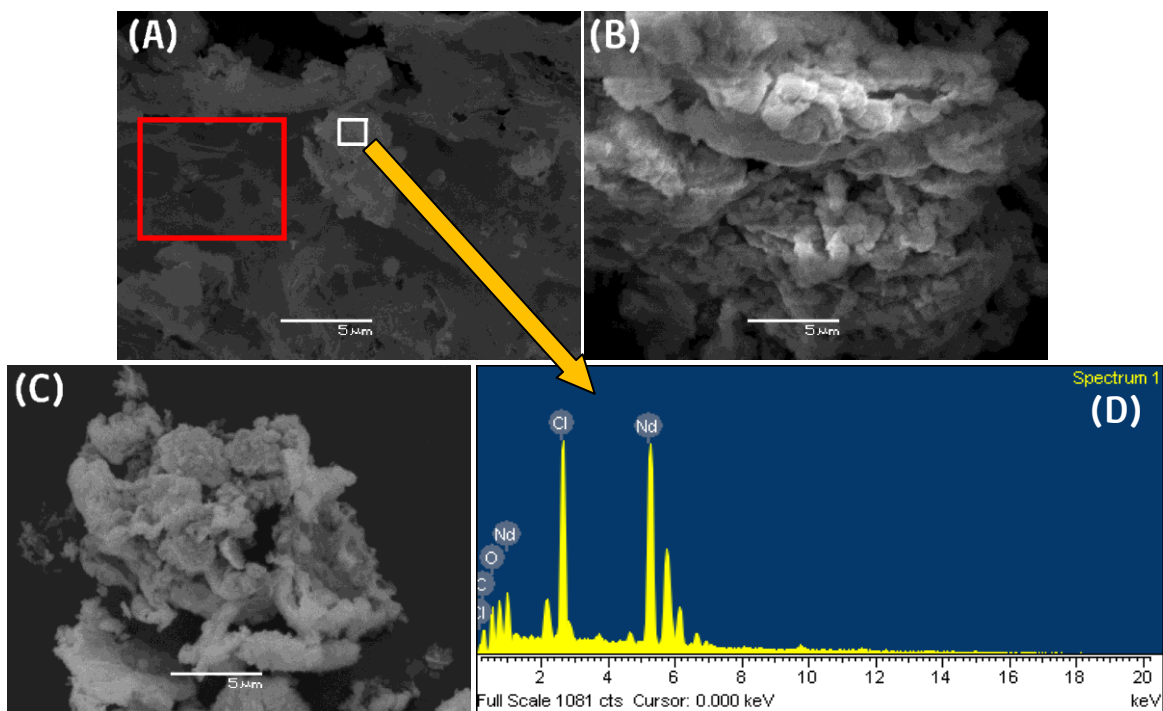


Figura S14. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(III)**, relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; la cuadrícula roja en imagen A indica un arreglo laminar; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen A.

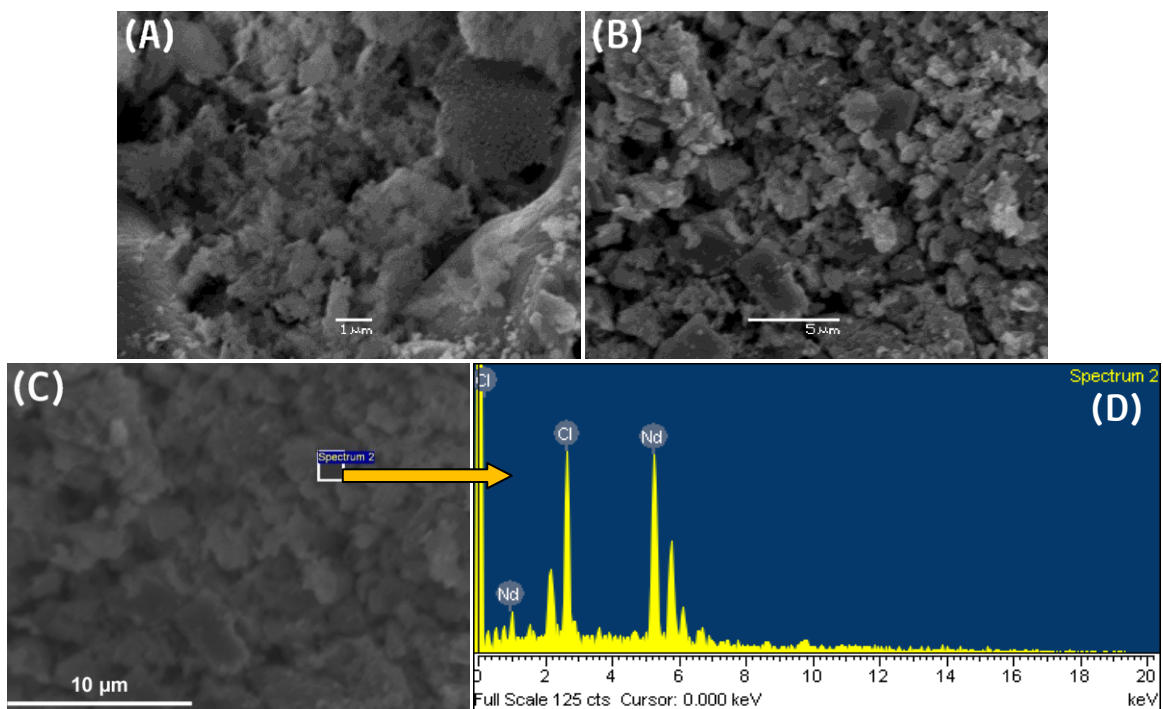


Figura S15. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (IV), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

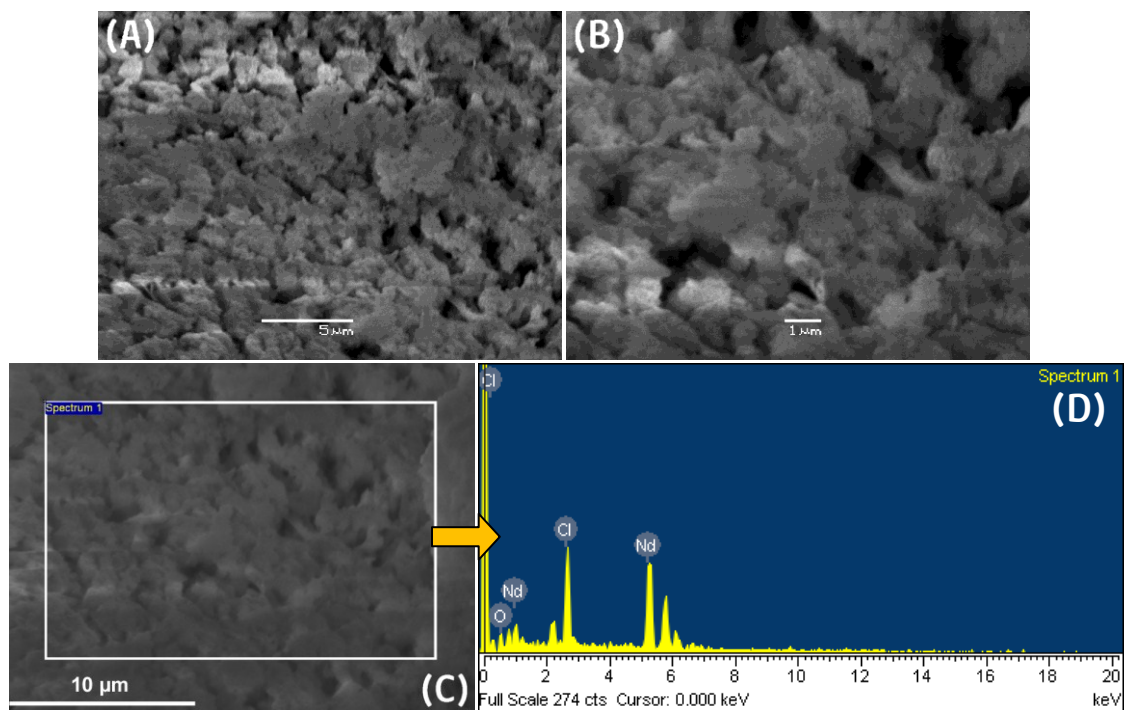


Figura S16. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (IV), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

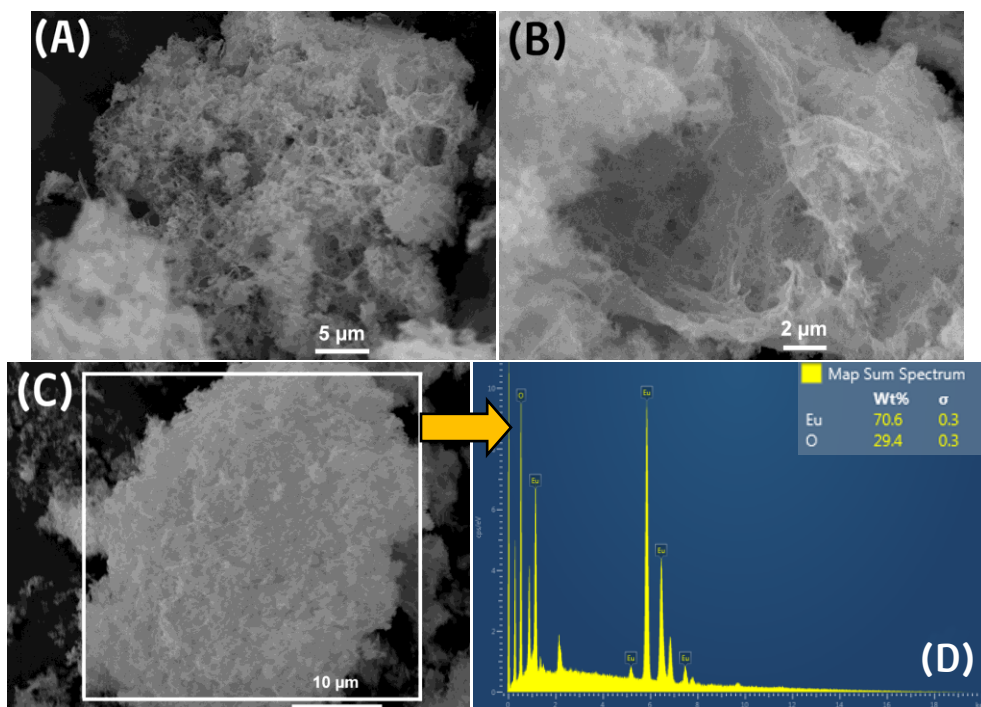


Figura S17. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (V), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

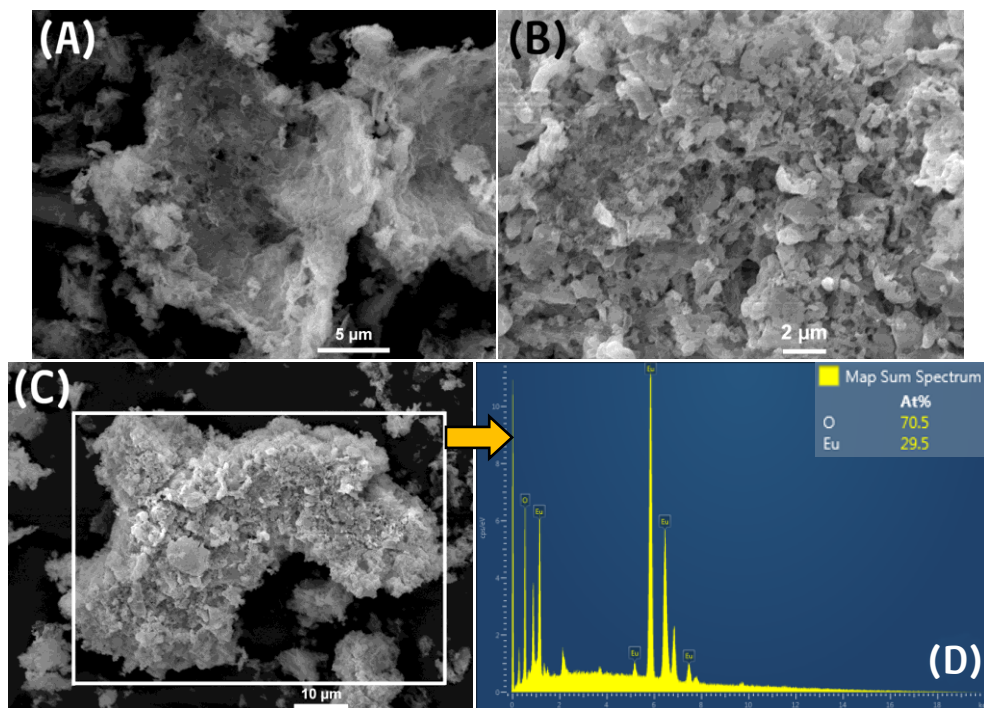


Figura S18. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (V), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

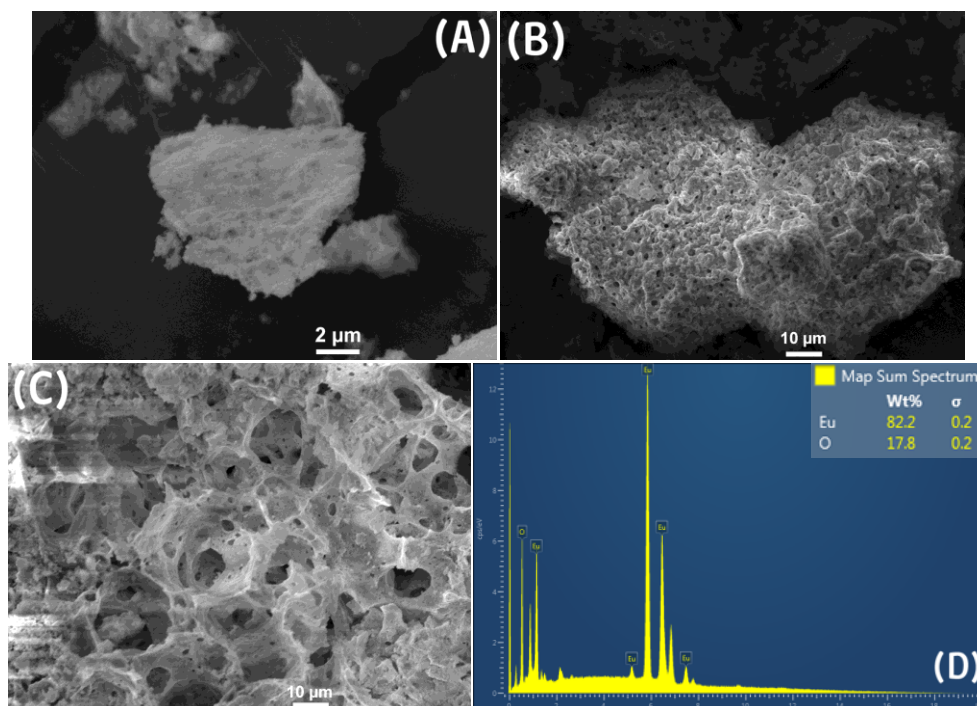


Figura S19. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (VI), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de toda la superficie representada en la imagen C.

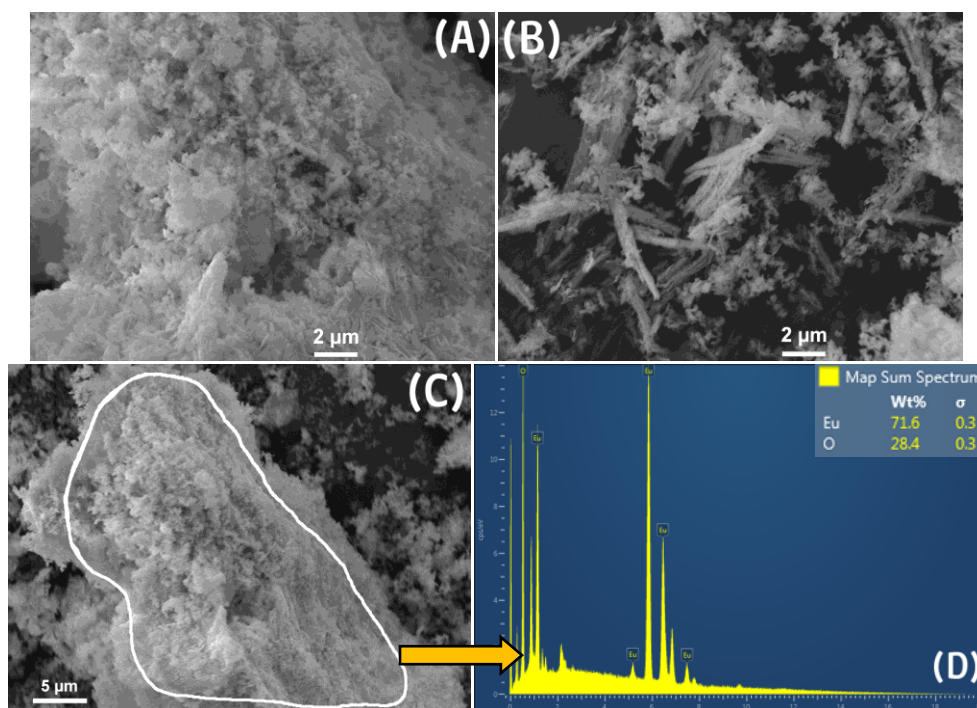


Figura S20. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (VI), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS del área demarcada en la imagen C.

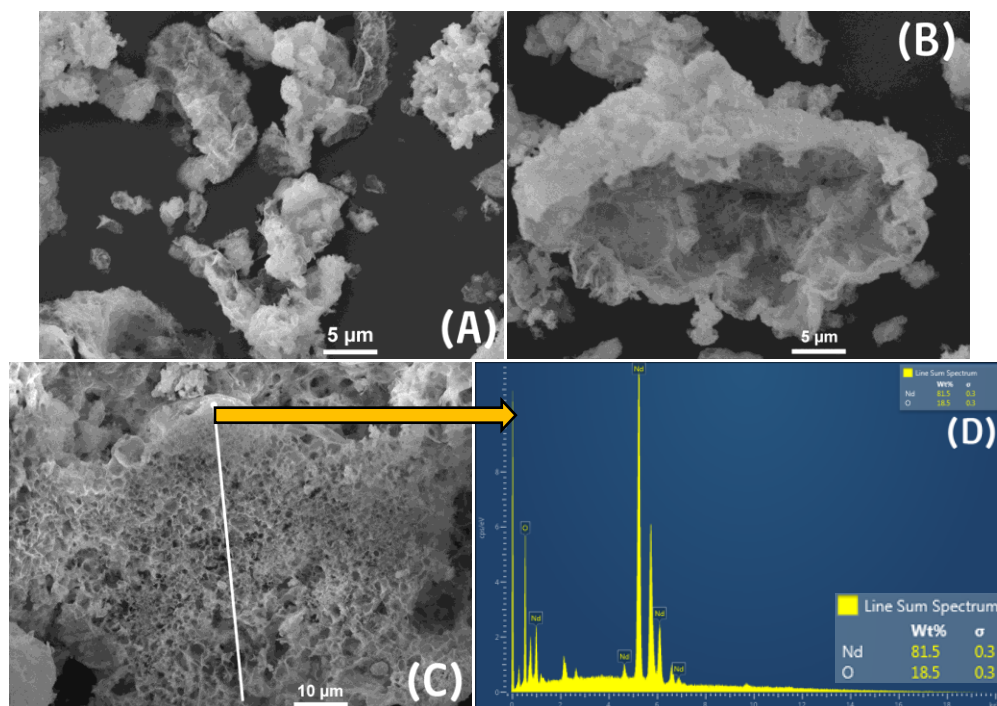


Figura S21. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (VII), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS del barrido lineal según lo marcado en la imagen C.

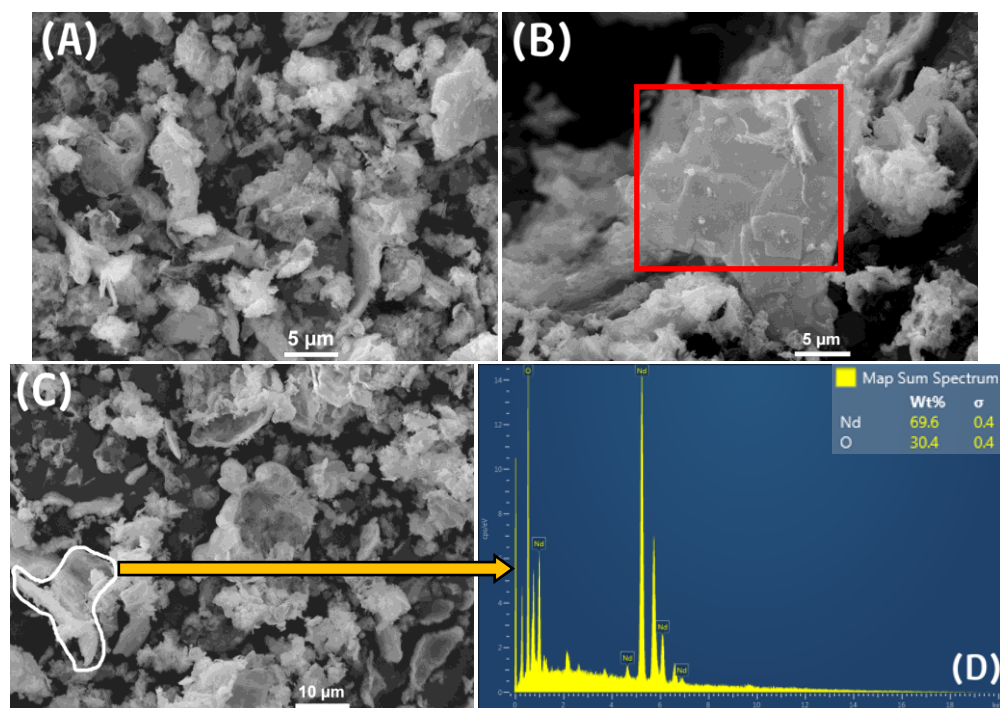


Figura S22. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (VII), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; la cuadrícula roja en imagen B señala morfologías laminares; imagen D muestra un espectro EDS de la zona seleccionada en la imagen C.

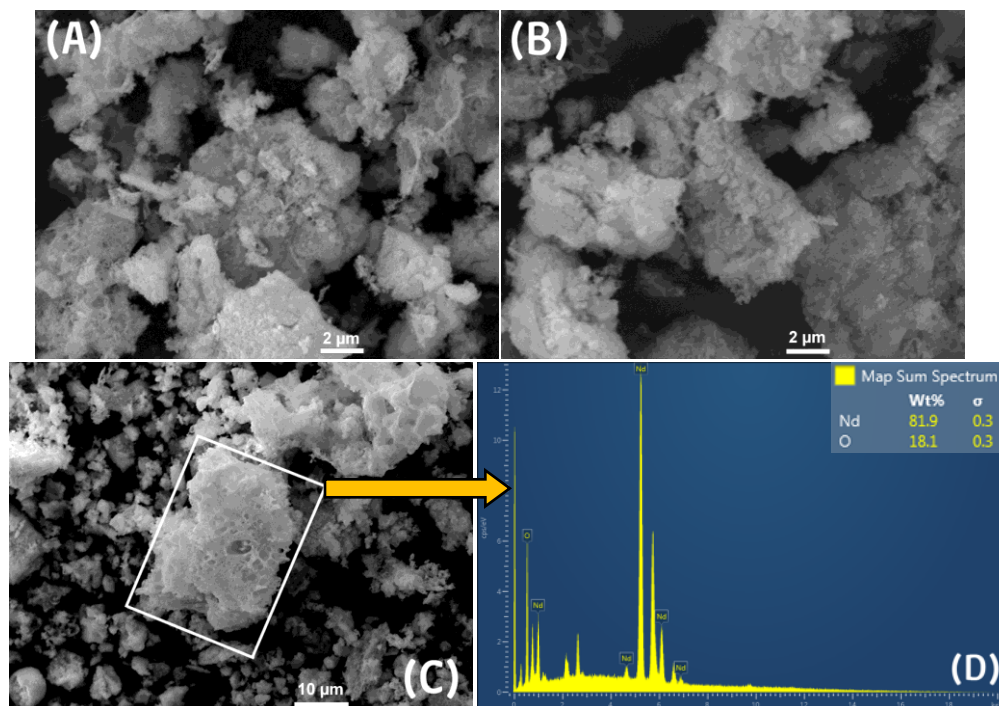


Figura S23. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (VIII), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

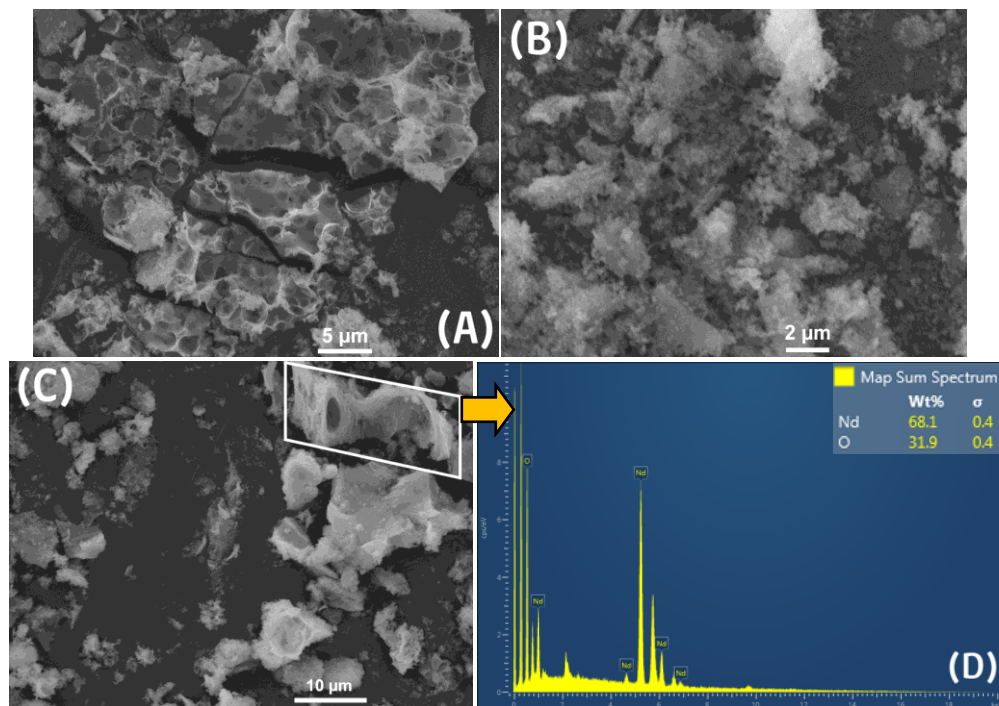


Figura S24. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (VIII), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona seleccionada en la imagen C.

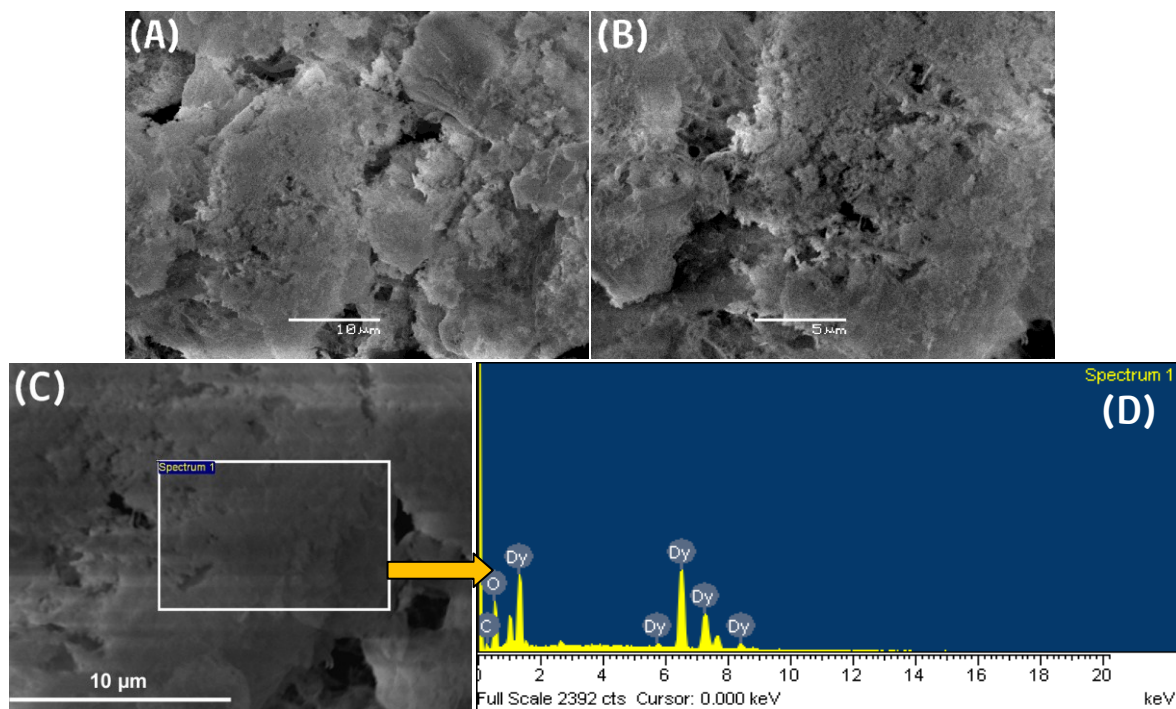


Figura S25. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(IX)**, relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

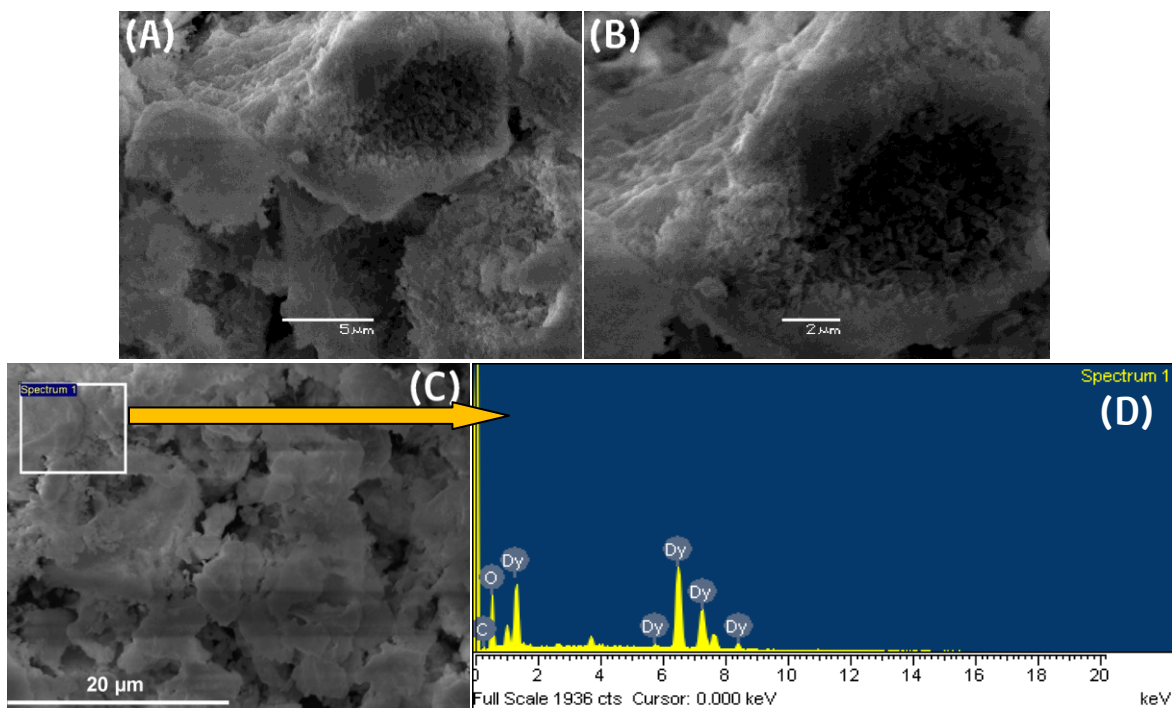


Figura S26. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo **(IX)**, relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

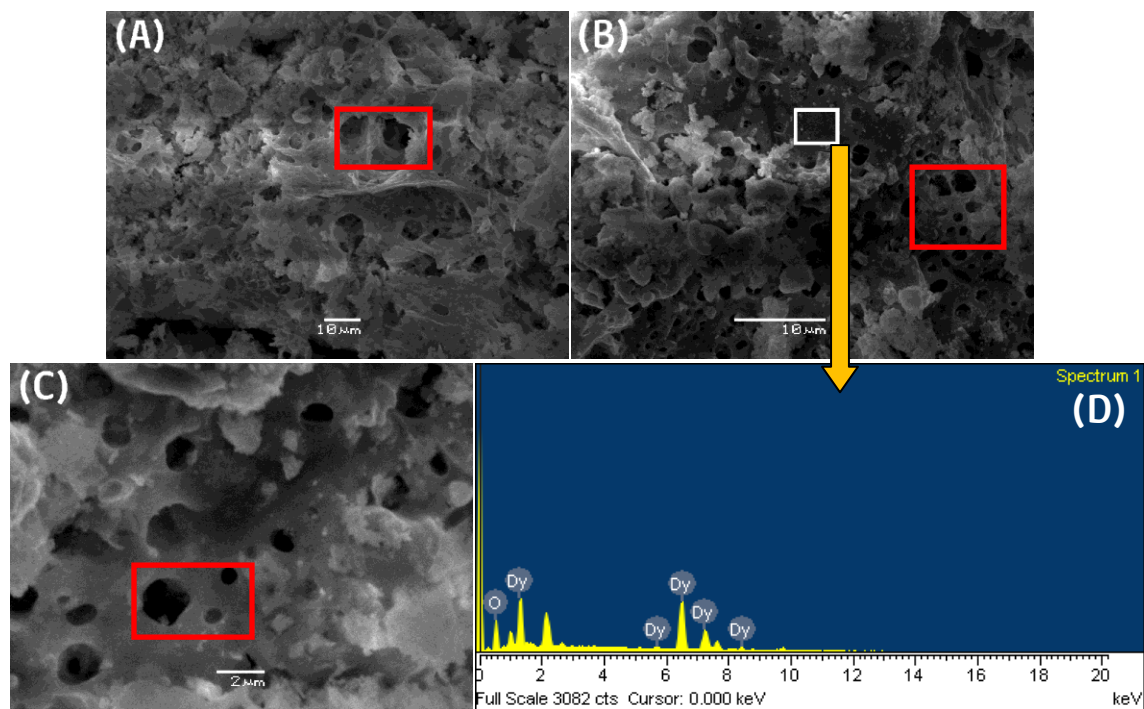


Figura S27. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (X), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos y cuadrículas en rojo indican presencia de poros en las morfologías; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadriculada en la imagen B.

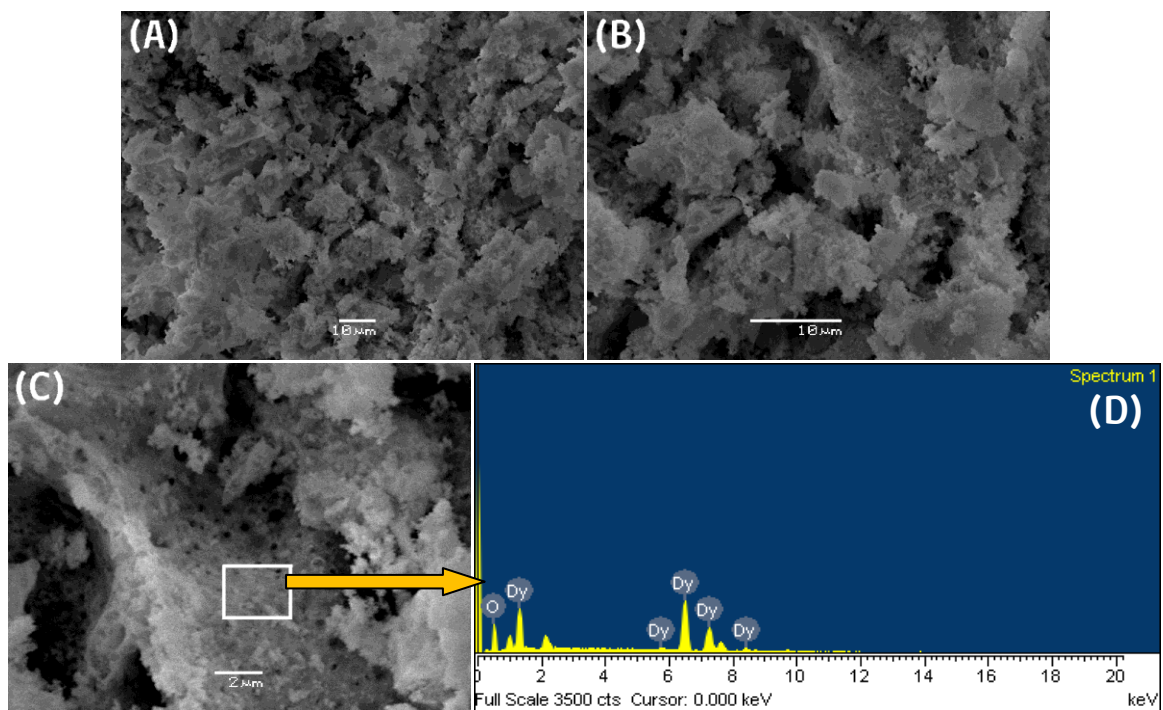


Figura S28. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (X), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadriculada en la imagen C.

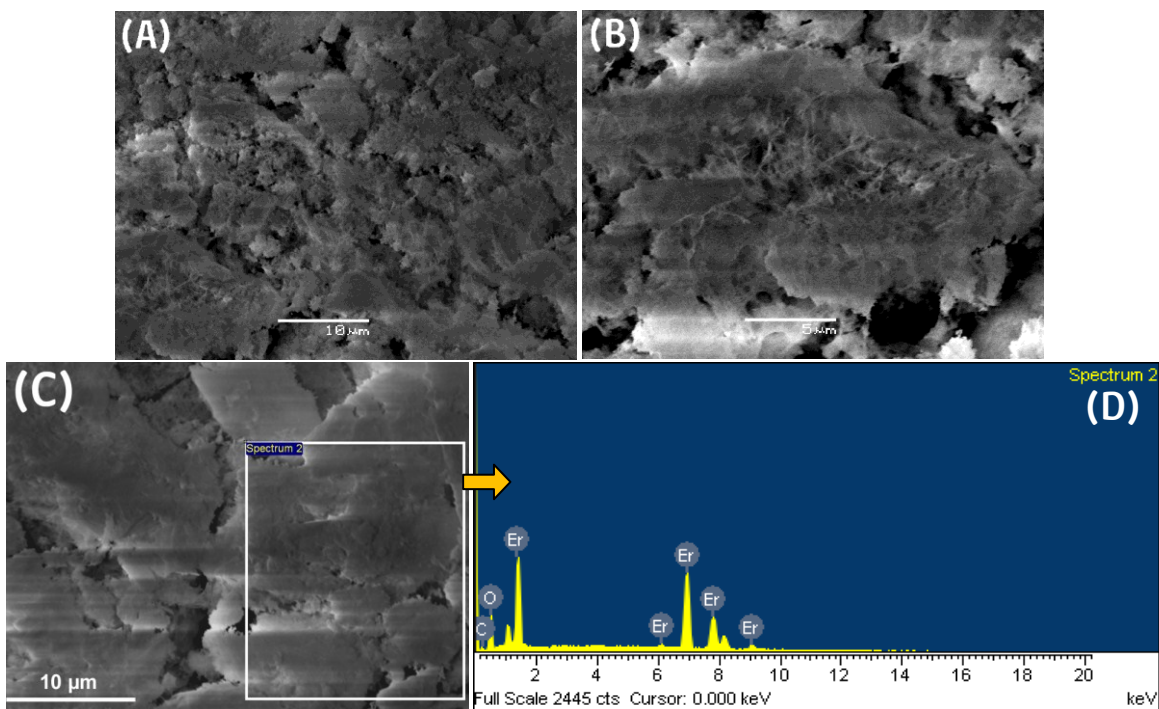


Figura S29. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XI), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

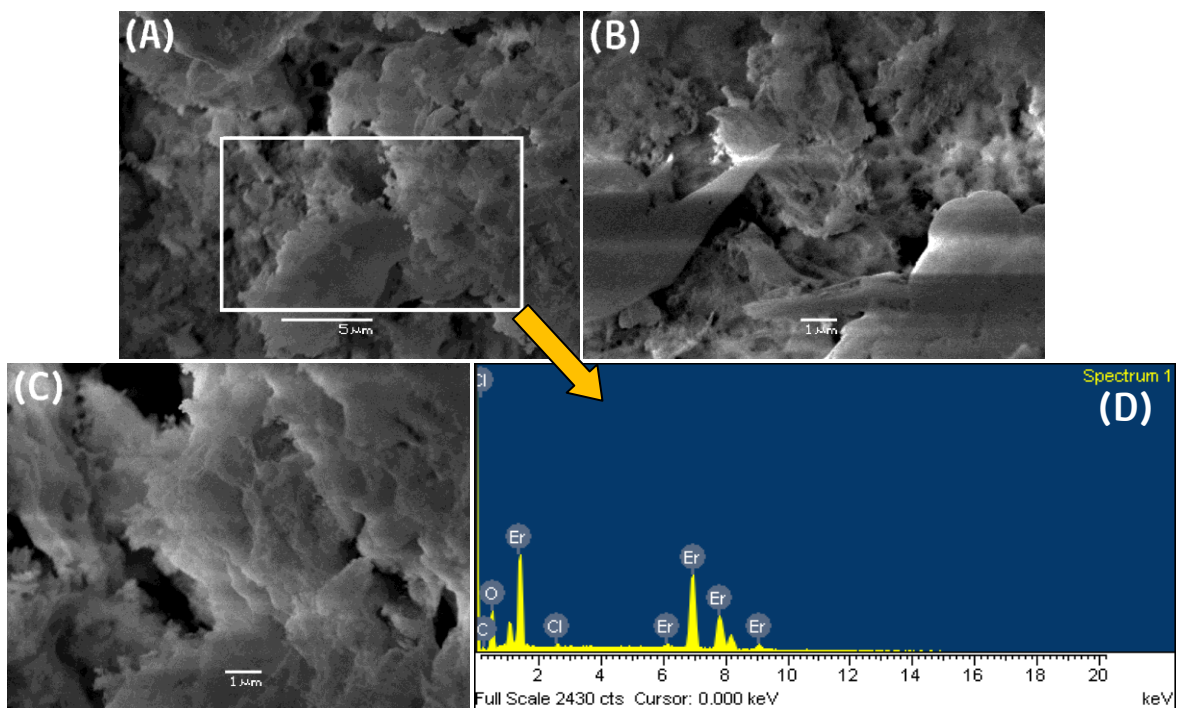


Figura S30. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XI), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen A.

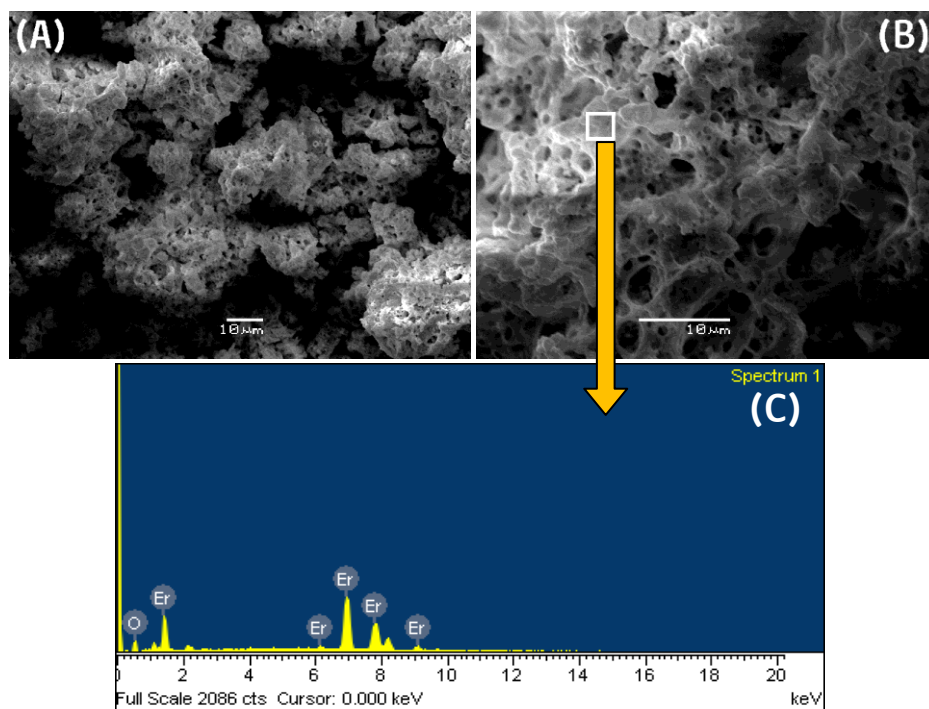


Figura S31. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XII), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A y B obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen C muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen B.

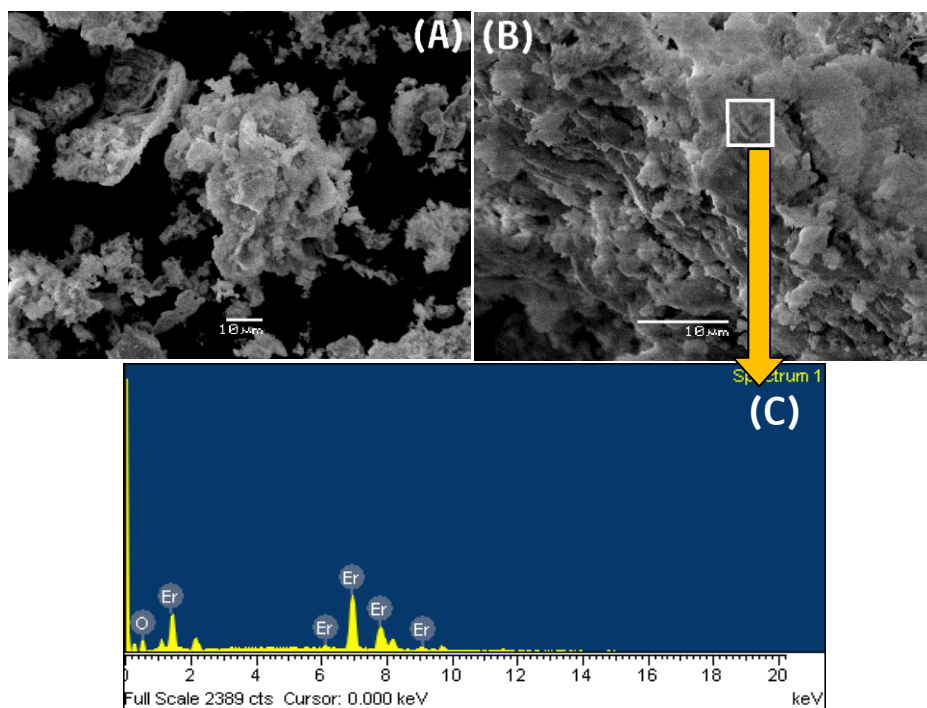


Figura S32. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XII), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A y B obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen C muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen B.

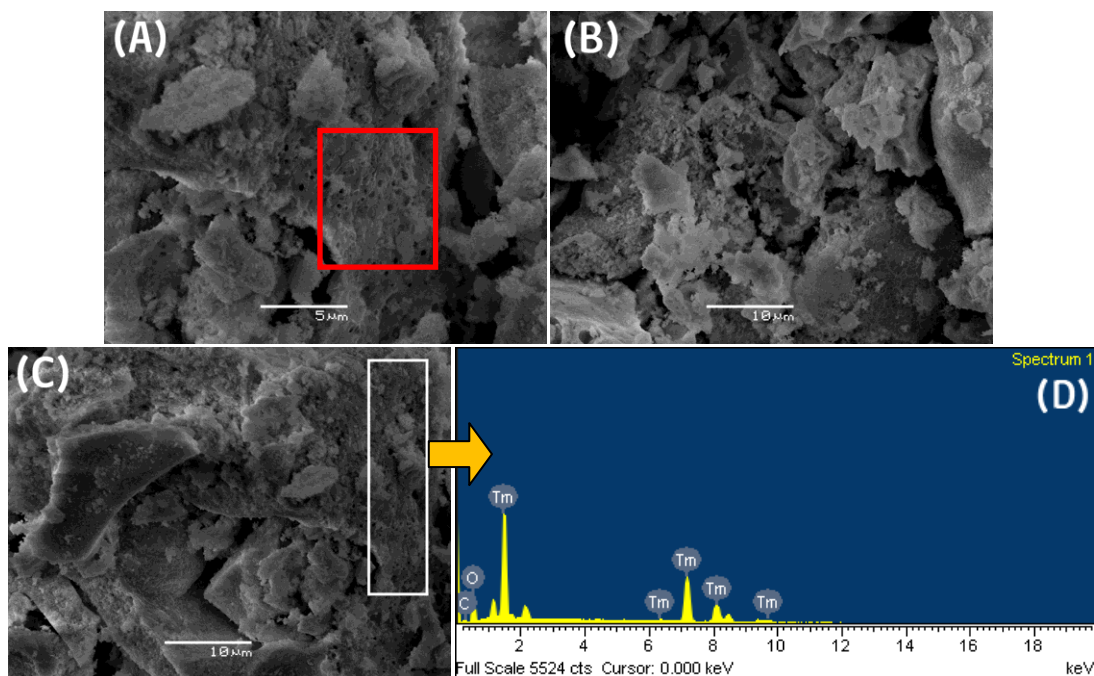


Figura S33. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XIII), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; la cuadrícula roja en imagen A indica presencia de poros; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadriculada en la imagen C.

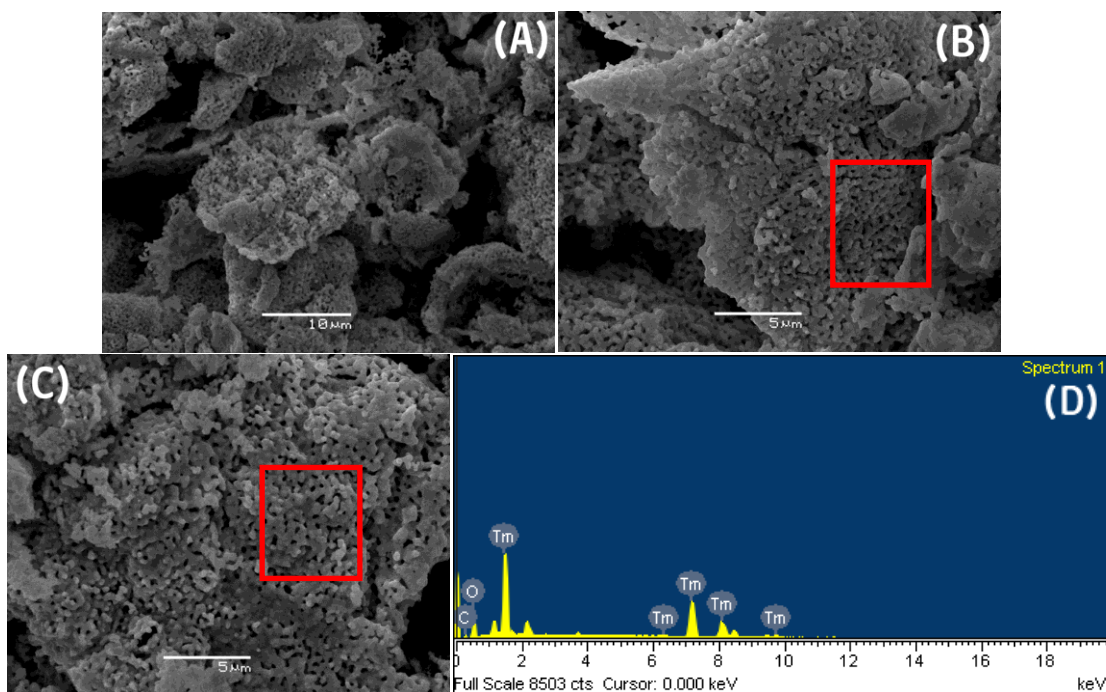


Figura S34. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XIII), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; cuadrículas rojas en imágenes B y C indican zonas porosas; imagen D muestra un espectro EDS de toda la superficie abarcada por la imagen C.

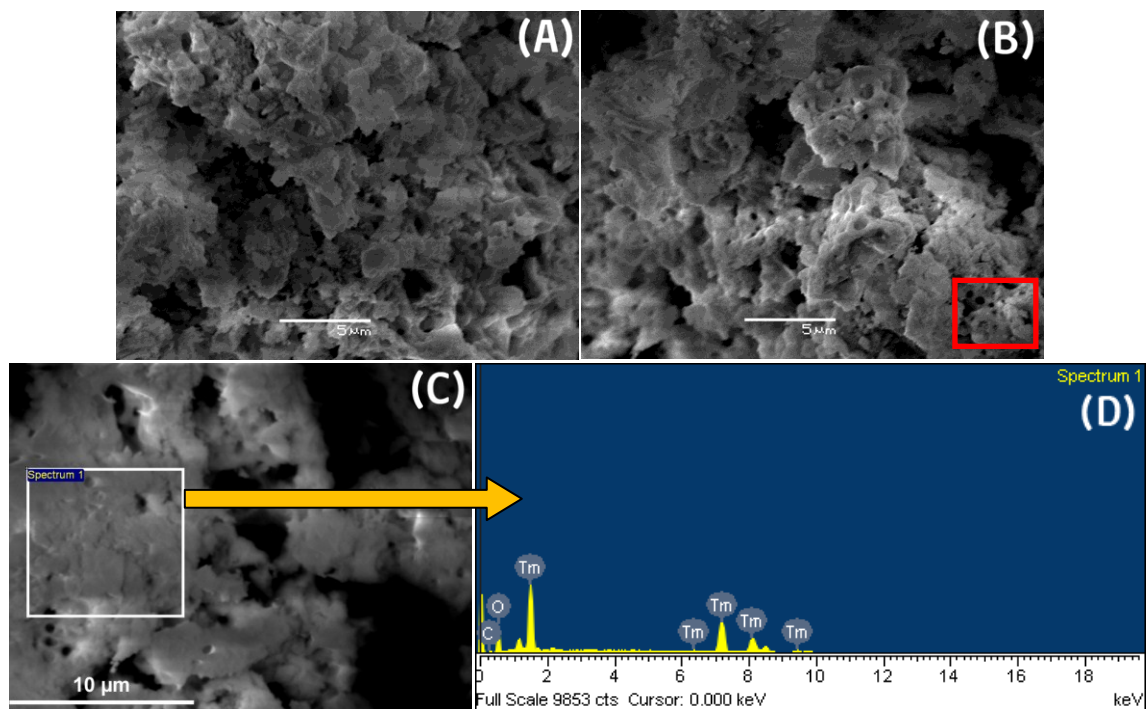


Figura S35. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XIV), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; la cuadrícula roja en imagen B indica presencia de poros; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

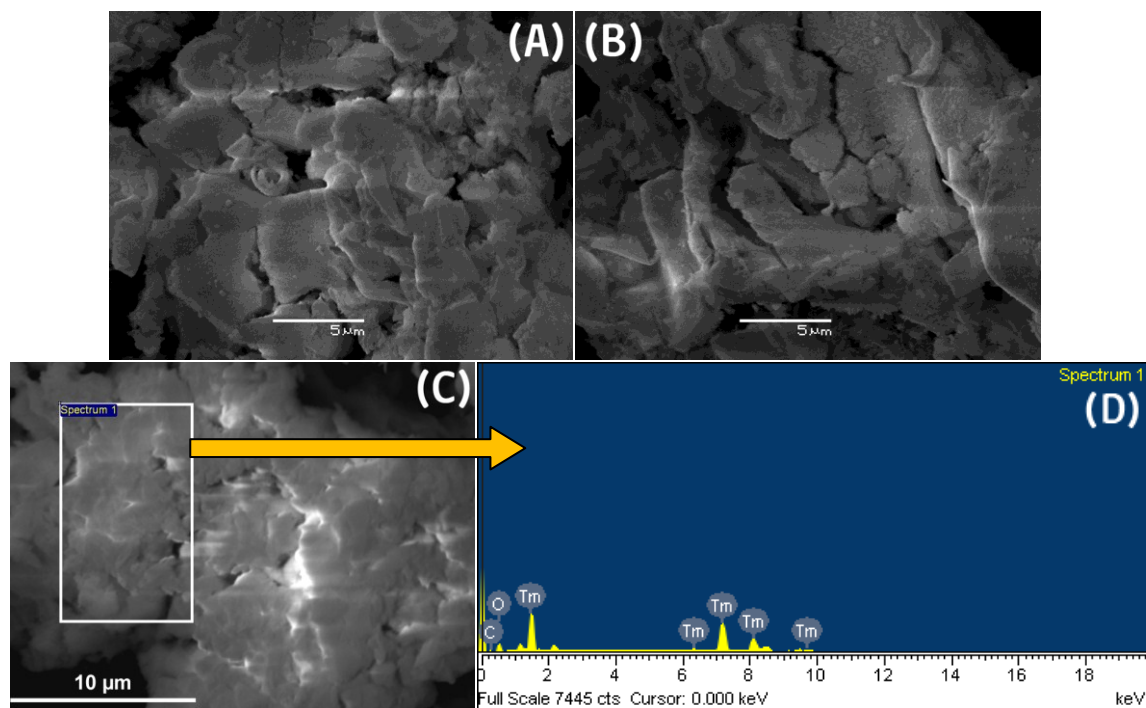


Figura S36. Micrografías SEM del pirolizado de precursor tipo (XIV), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de zonas examinadas a diversos aumentos; imagen D muestra un espectro EDS de la zona cuadrículada en la imagen C.

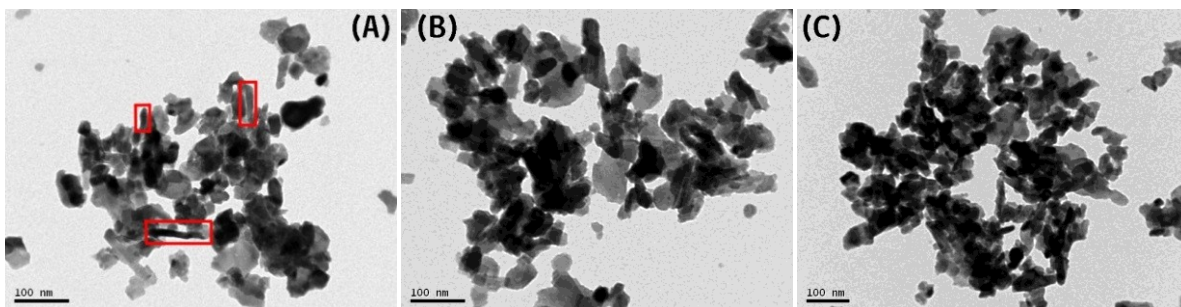


Figura S37. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (I), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 3,3 y 7,4.

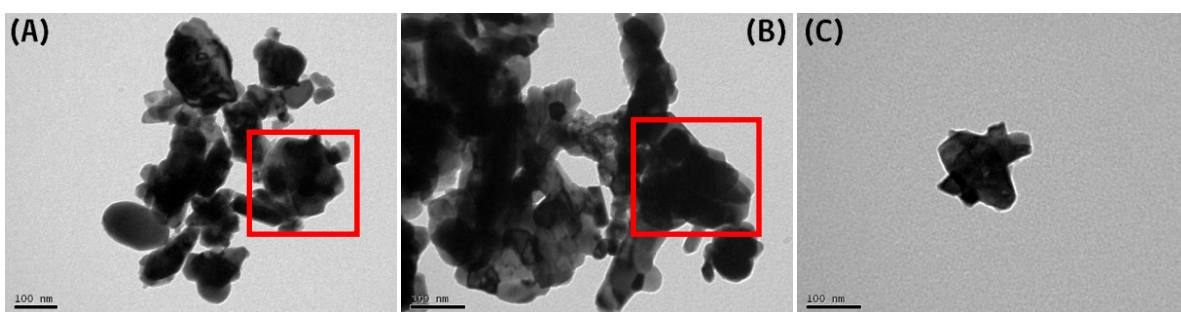


Figura S38. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (I), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y B señalan una fácil aglomeración de las nanopartículas al momento de intentar registrar la micrografía.

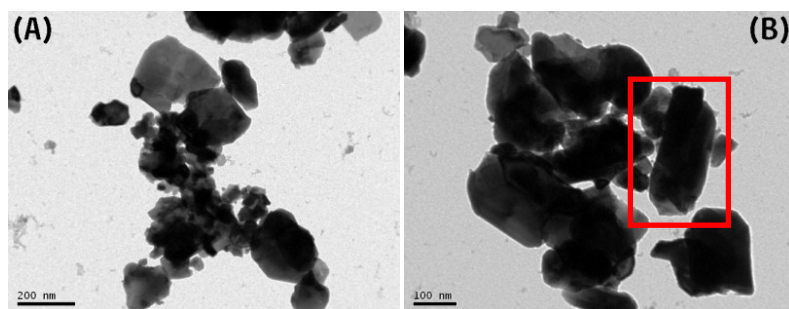


Figura S39. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (II), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A y B obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La cuadrícula roja en B señala una tendencia a aglomerar las nanopartículas de la muestra al momento de registrar la micrografía.

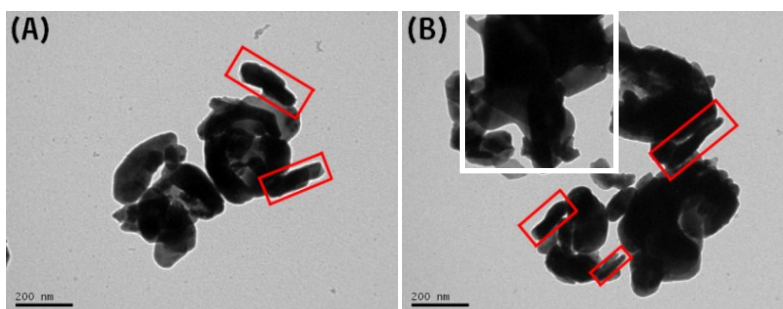


Figura S40. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo **(II)**, relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A y B obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y B indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,9 y 5,5. La cuadrícula blanca en B señala la fácil aglomeración de las nanopartículas al momento de registrar la micrografía.

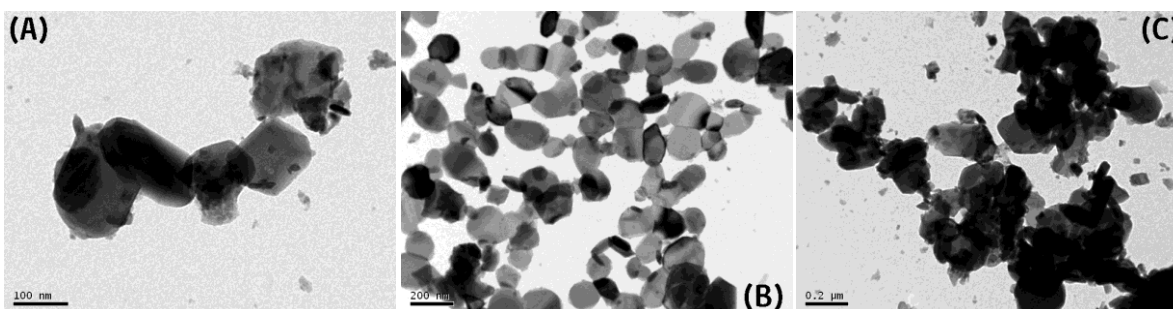


Figura S41. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo **(III)**, relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

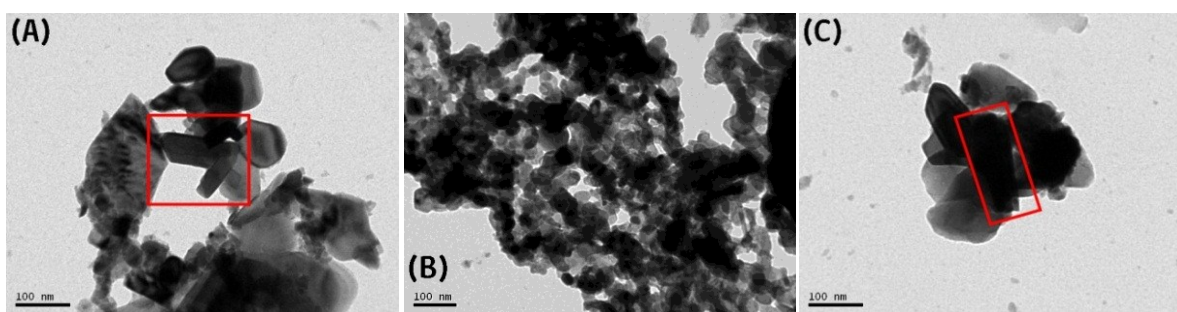


Figura S42. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo **(III)**, relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y C indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,2 y 3,0.

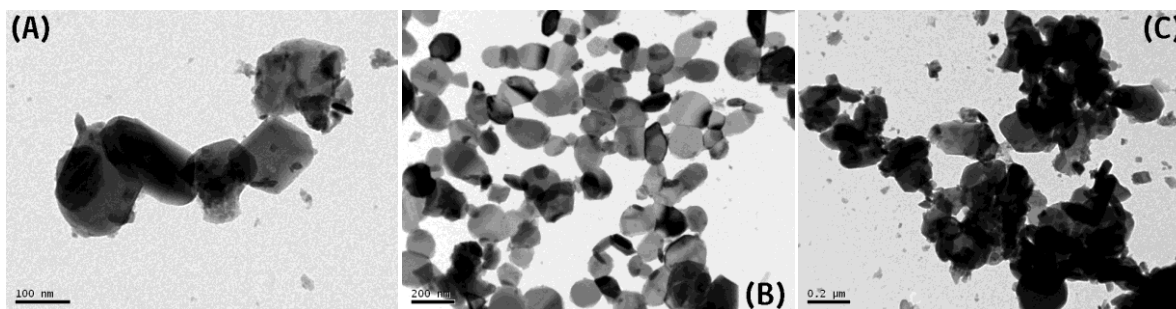


Figura S43. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (IV), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

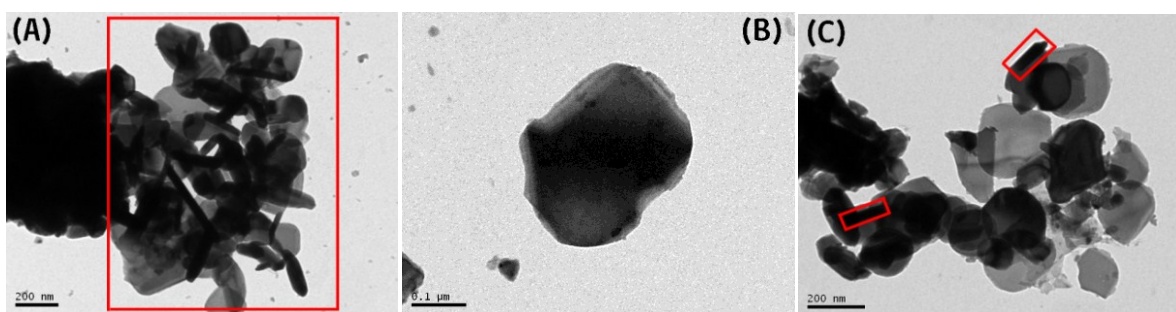


Figura S44. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (IV), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y C indican nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,2 y 7,8.

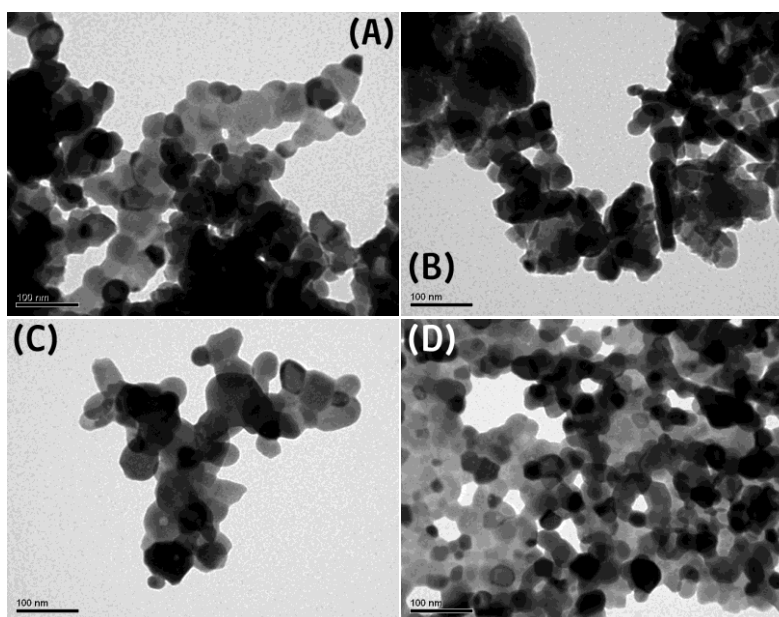


Figura S45. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (V), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

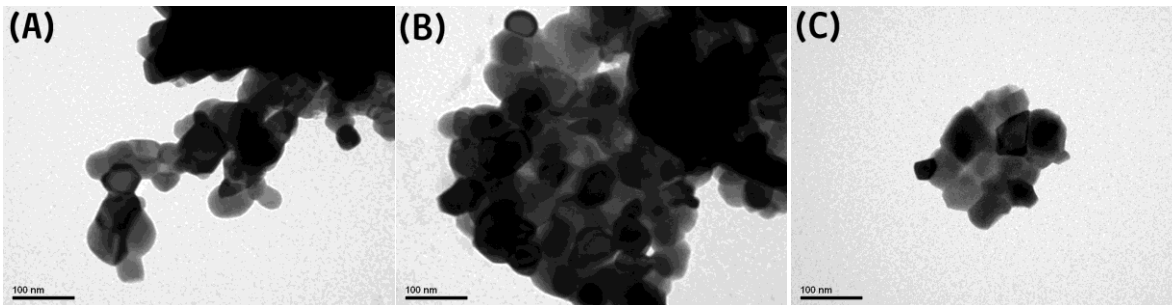


Figura S46. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (V), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

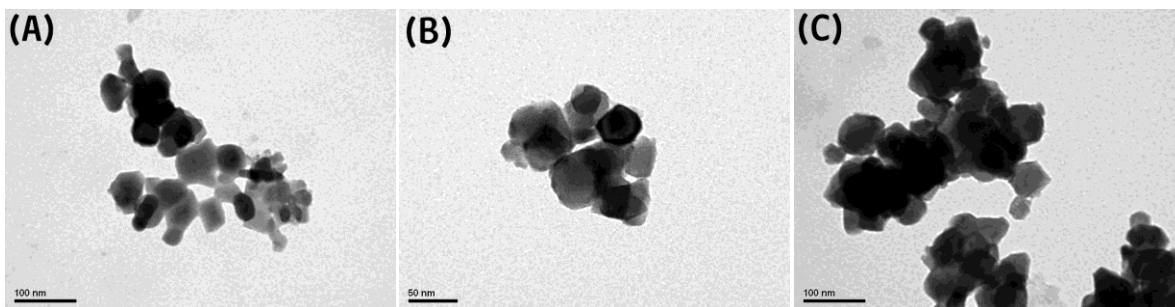


Figura S47. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (VI), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

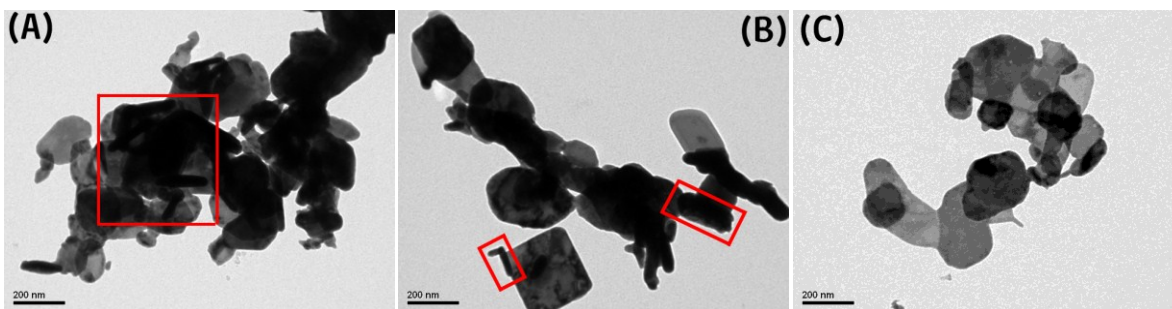


Figura S48. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (VI), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y B indican presencia de nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,3 y 10,2; además de aglomeración de partículas.

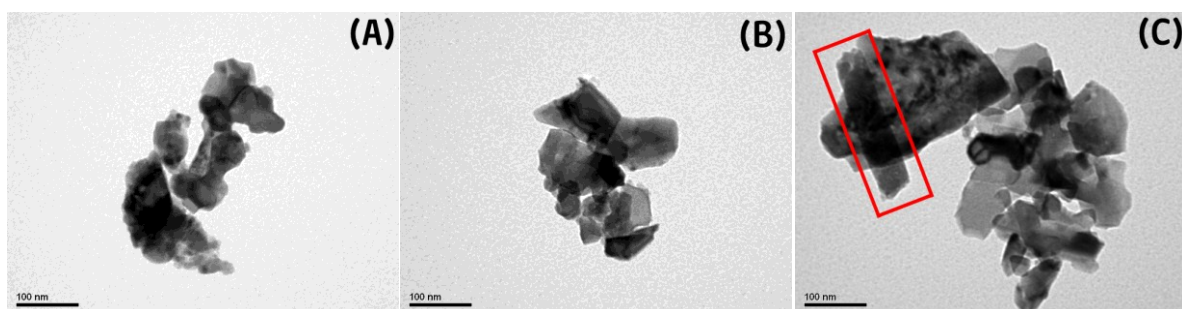


Figura S49. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (VII), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La cuadrícula en imagen C muestra una nanobarra con relación de aspecto largo/ancho de 4,34.

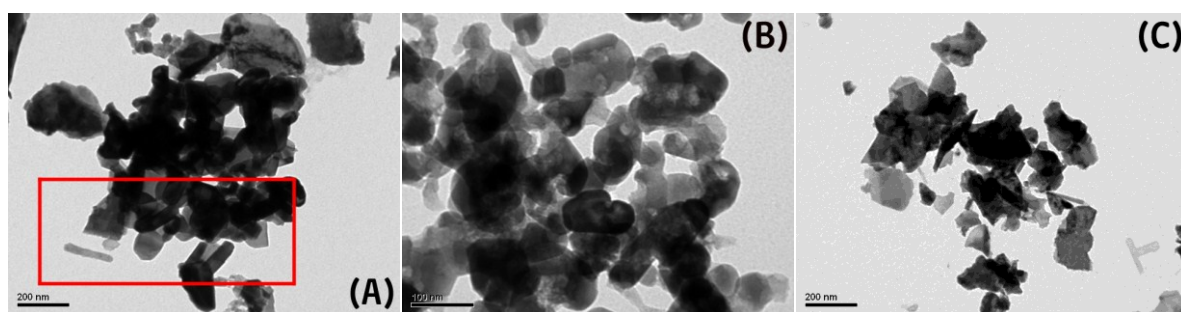


Figura S50. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (VII), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La cuadrícula en imagen A indica la ubicación de nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 4,0 y 5,7.

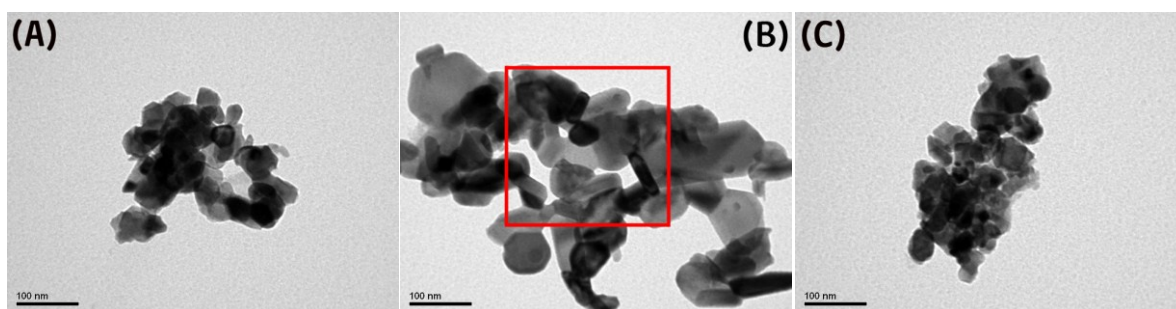


Figura S51. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (VIII), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La cuadrícula en imagen B indica la ubicación de nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 2,0 y 4,2.

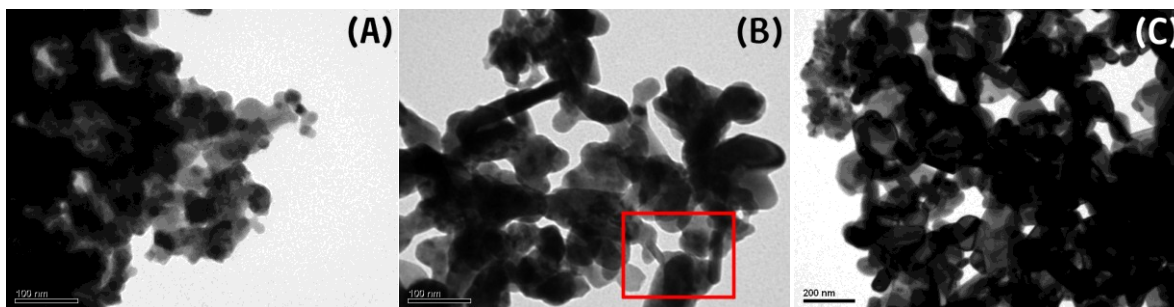


Figura S52. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (VIII), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La cuadrícula en imagen B indica la ubicación de nanobarras con relación de aspecto largo/ancho entre 3,6 y 4,3.

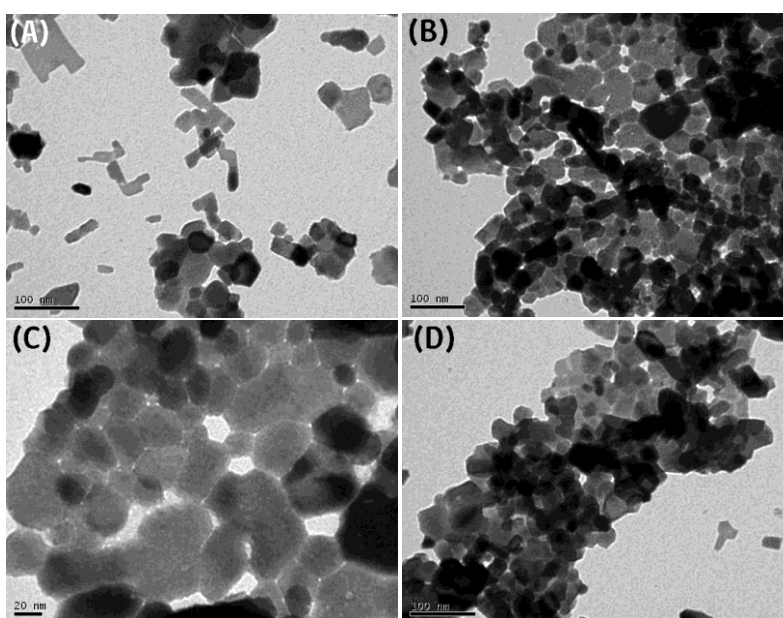


Figura S53. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (IX), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

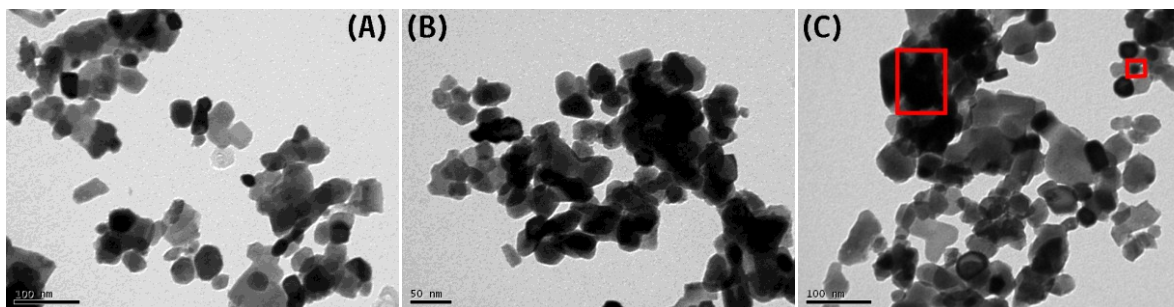


Figura S54. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (IX), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en C indican nanopartículas con tamaño de partículas de 101 nm (la más grande) y de 16 nm (la más pequeña).

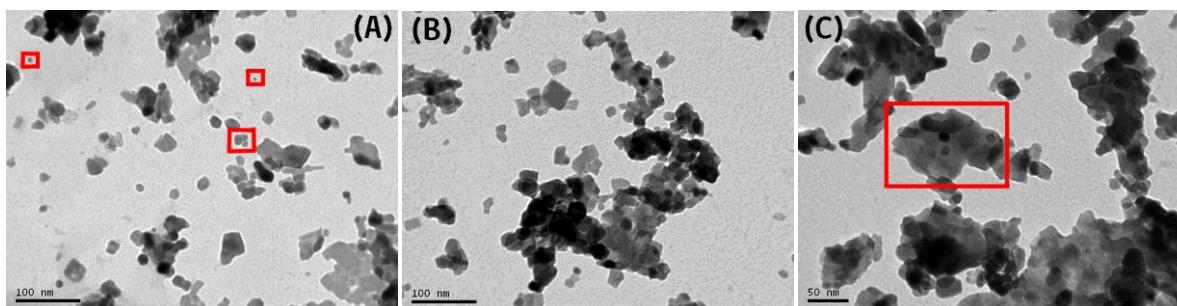


Figura S55. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (X), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A indican a nanopartículas con tamaños desde los 6 nm y en C indica a una nanopartícula con un tamaño de 135 nm.

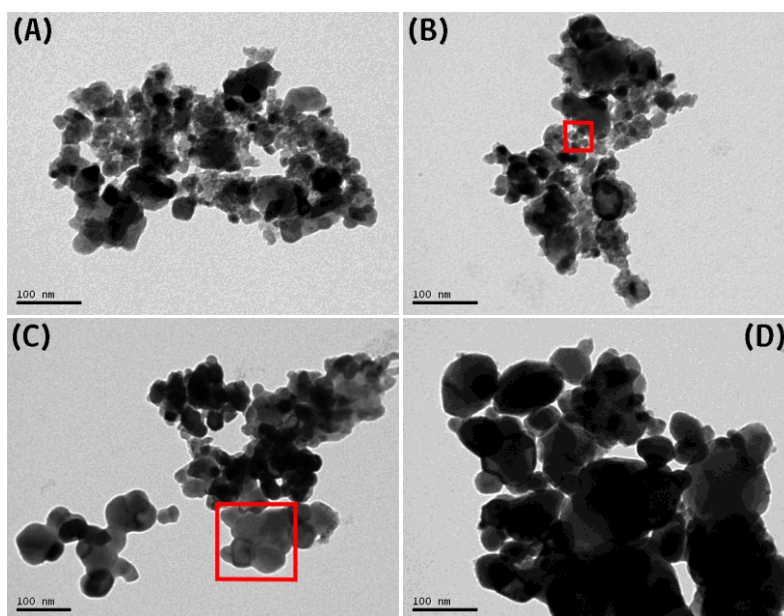


Figura S56. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (X), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. La cuadrícula roja en A indica a nanopartículas desde 7 nm y en C indica una nanopartícula con un tamaño de 126 nm.

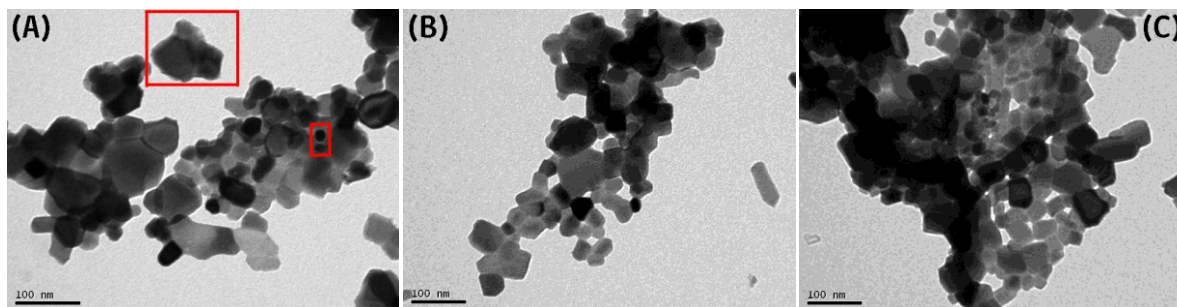


Figura S57. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (XI), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A indican nanopartículas con tamaño de partículas de 111 nm (la más grande) y de 19 nm (la más pequeña).

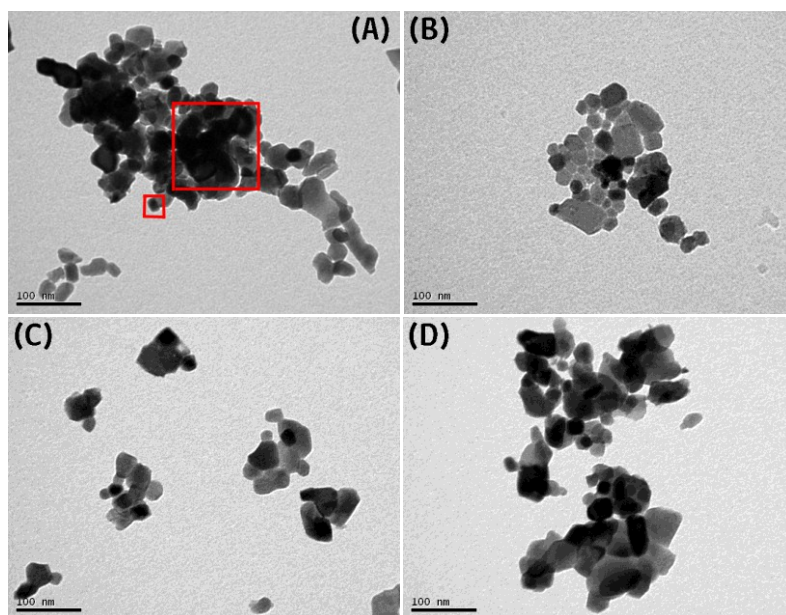


Figura S58. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (XI), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A indican nanopartículas con tamaño de partículas de 141 nm (la más grande) y de 15 nm (la más pequeña).

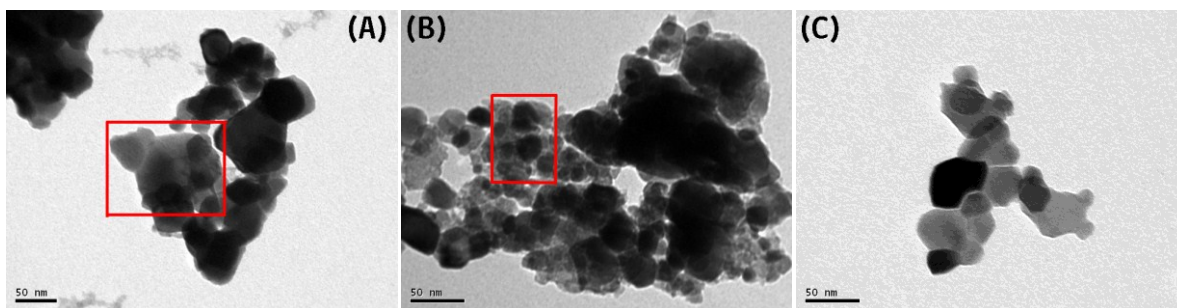


Figura S59. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (XII), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y B indican respectivamente nanopartículas con tamaño de partículas de 108 nm y de 10 nm.

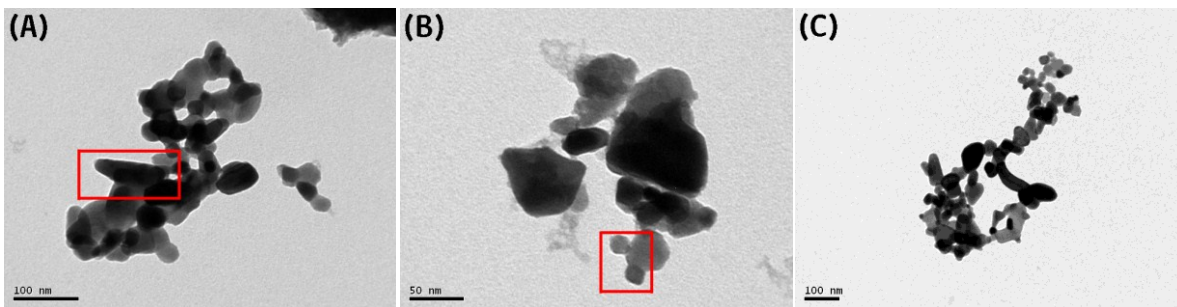


Figura S60. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (XII), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos. Las cuadrículas rojas en A y B indican respectivamente nanopartículas con tamaño de partículas de 110 nm y de 17 nm.

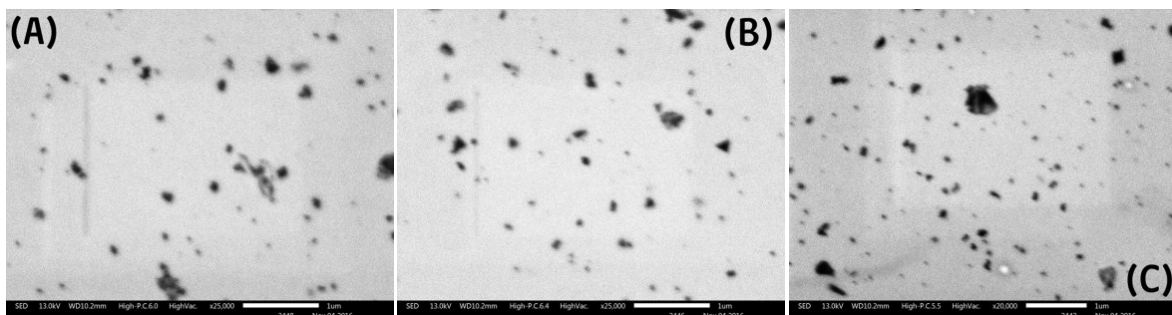


Figura S61. Micrografías STEM del pirolizado de precursor tipo (XIII), relación molar sal/polímero 1:1. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

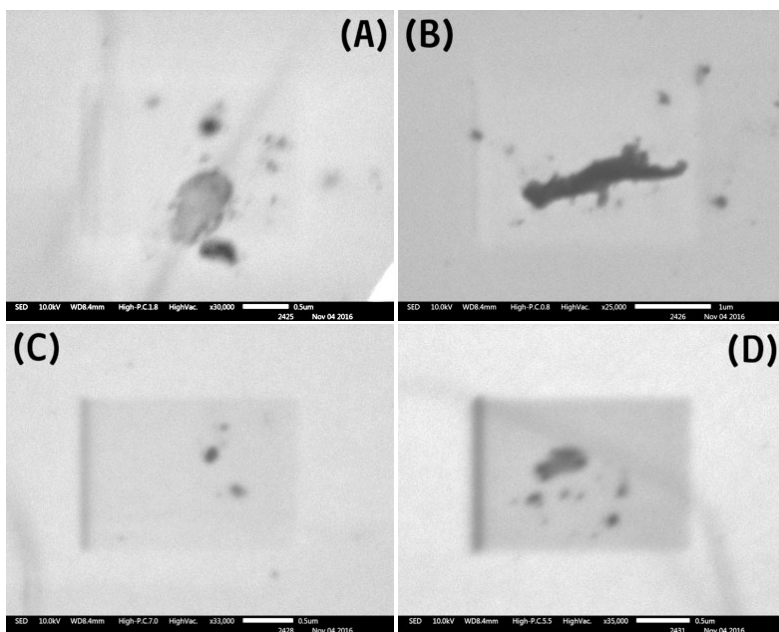


Figura S62. Micrografías STEM del pirolizado de precursor tipo (XIII), relación molar sal/polímero 1:5. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

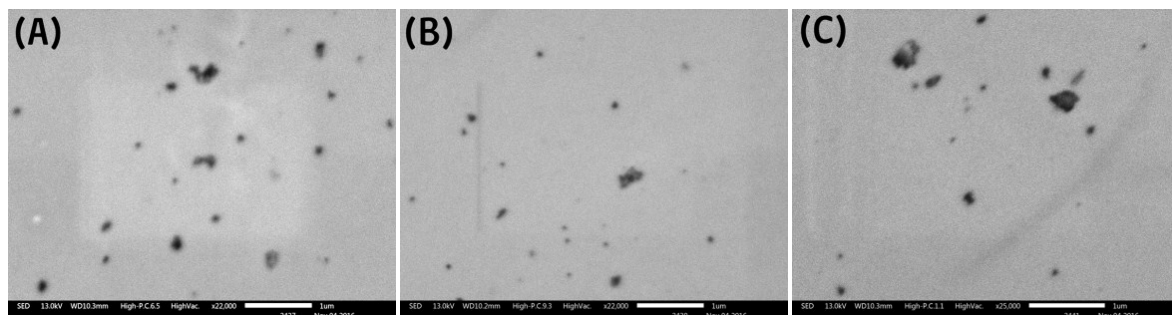


Figura S63. Micrografías STEM del pirolizado de precursor tipo (XIV), relación molar sal/polímero 1:2. Imágenes A, B y C obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

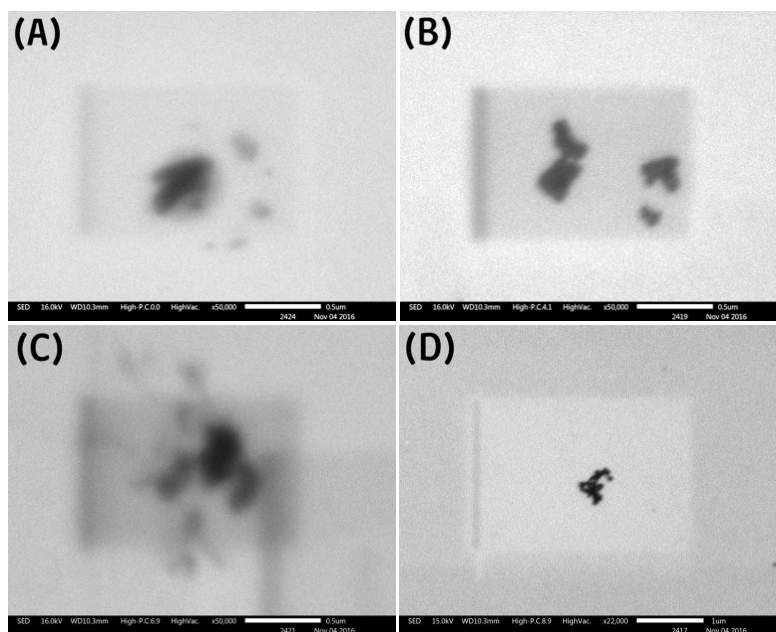


Figura S64. Micrografías TEM del pirolizado de precursor tipo (XIV), relación molar sal/polímero 1:10. Imágenes A, B, C y D obtenidas de diferentes zonas examinadas a diversos aumentos.

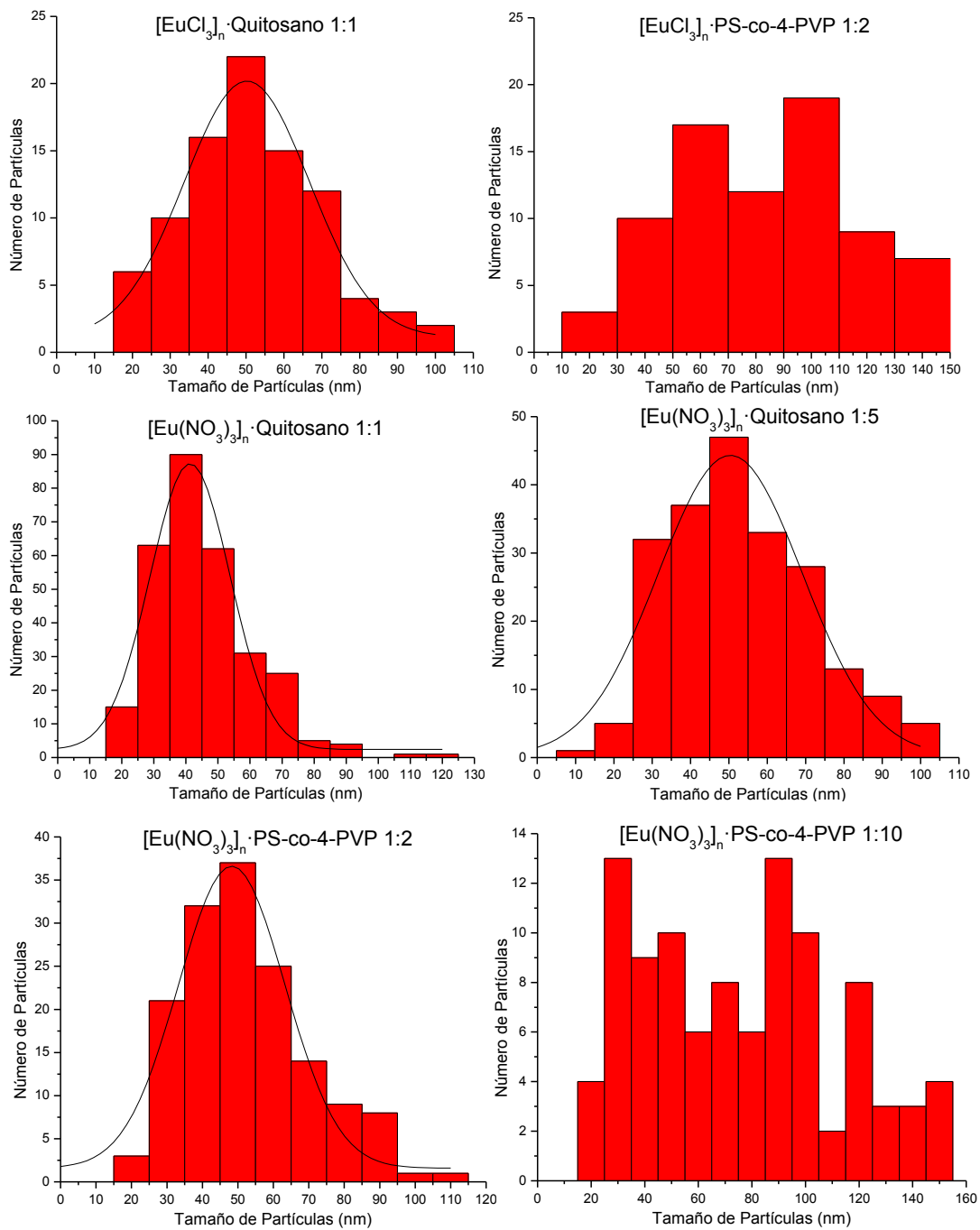


Figura S65. Histogramas de tamaños de partículas obtenidos en pirolizados de precursores $[\text{EuCl}_3]_n \cdot \text{Polímero}$ y $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

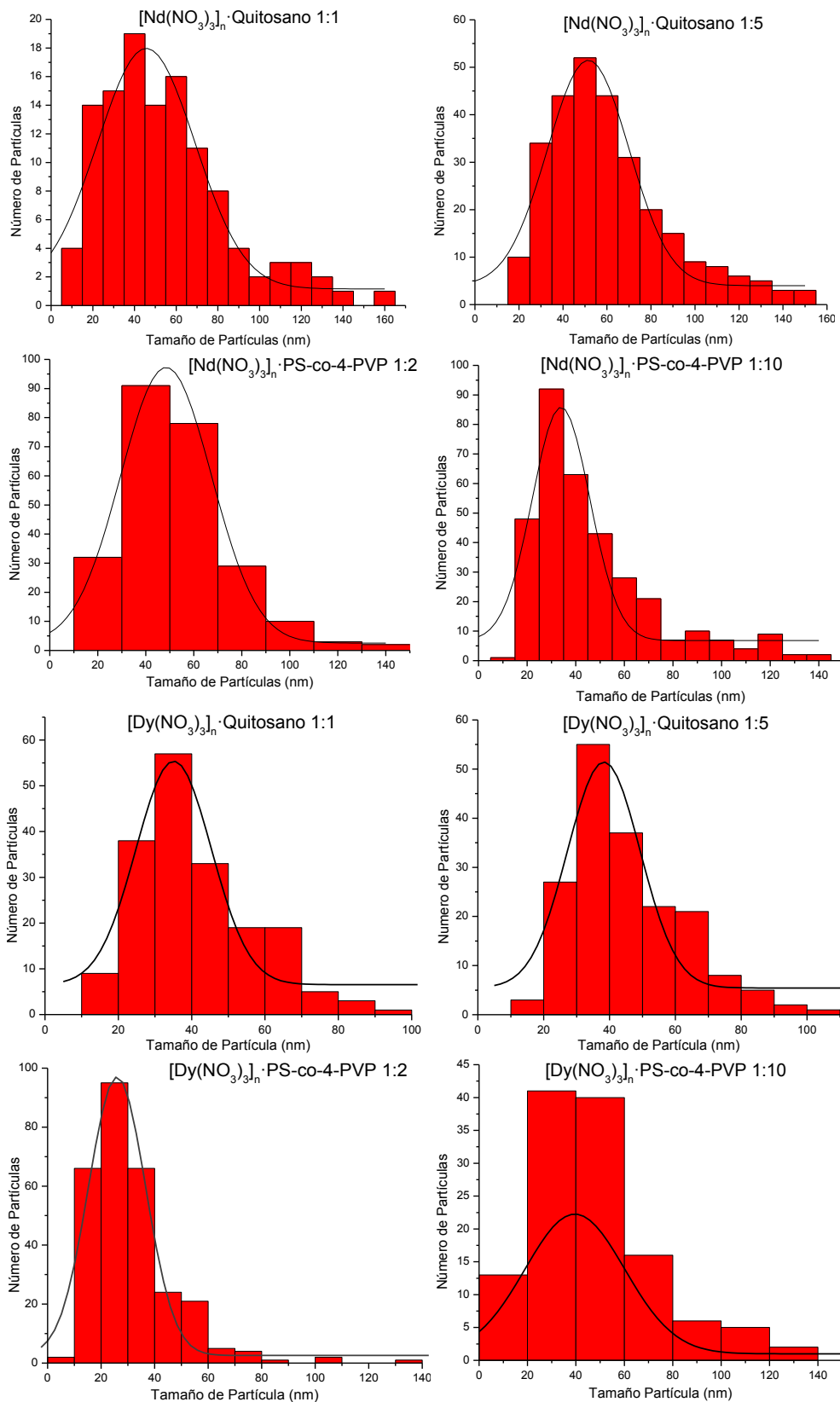


Figura S66. Histogramas de tamaños de partículas obtenidos en pirolizados de precursores $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$ y $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

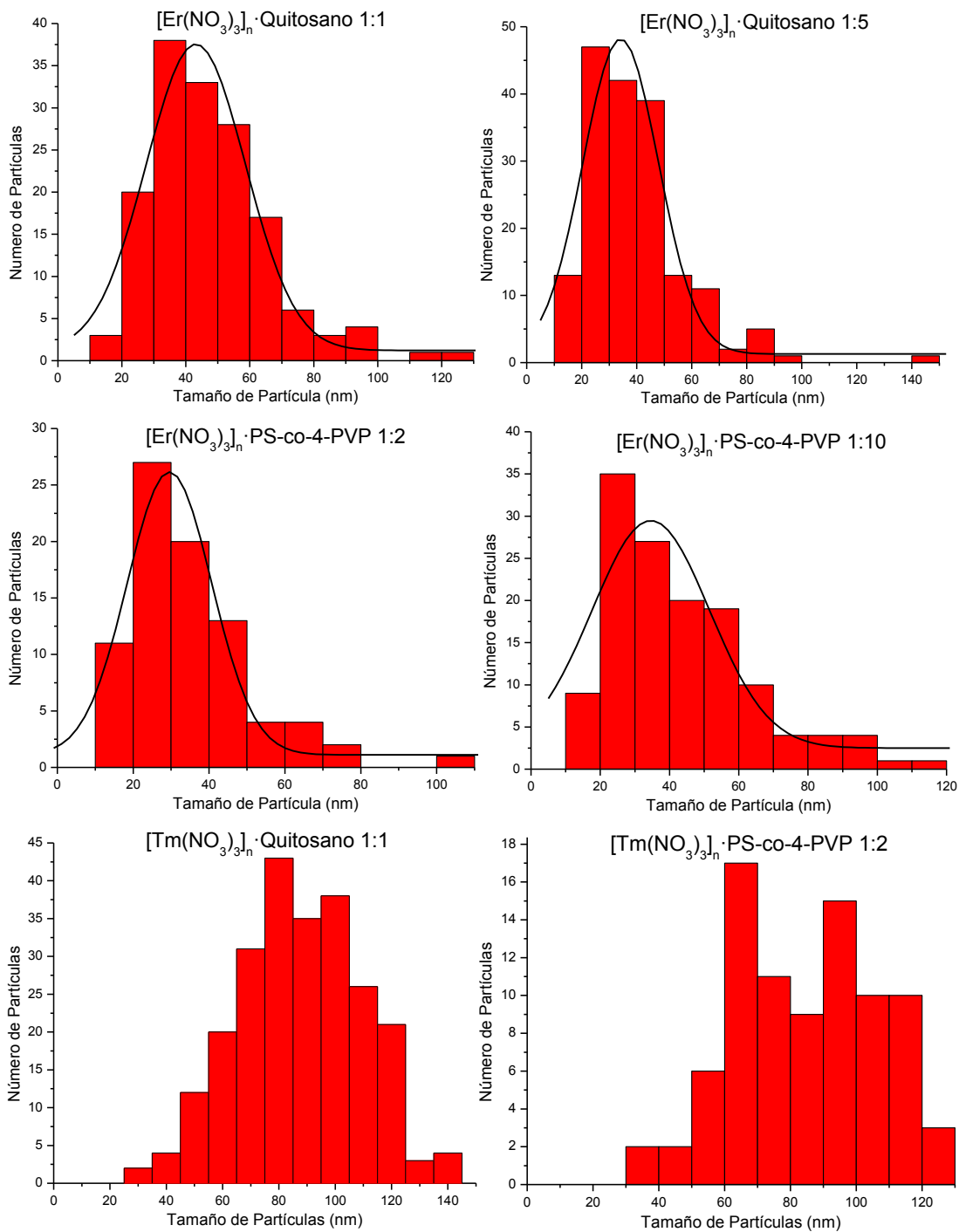


Figura S67. Histogramas de tamaños de partículas obtenidos en pirolizados de precursores $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$ y $[\text{Tm}(\text{NO}_3)_3]_n \cdot \text{Polímero}$.

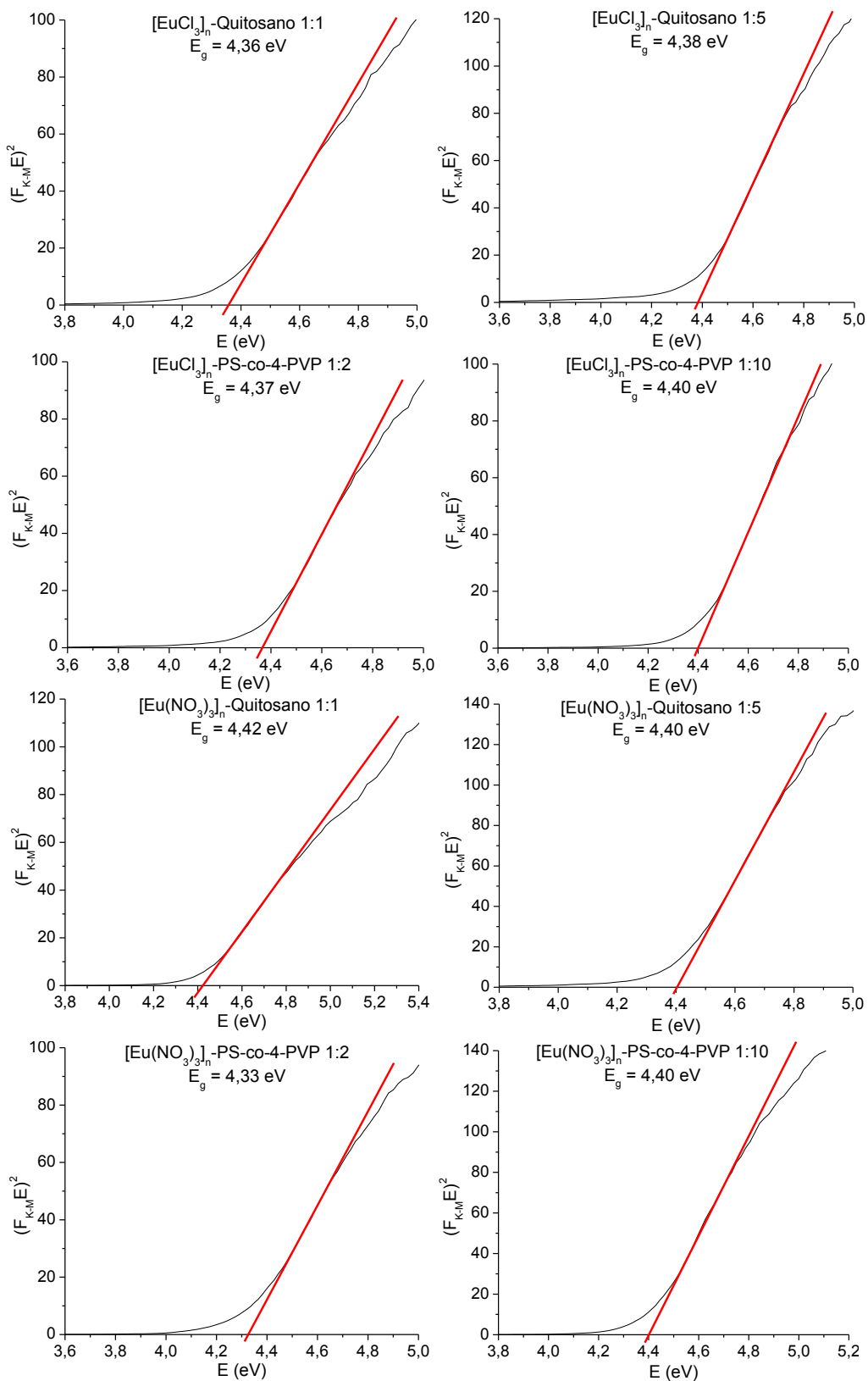


Figura S68. Gráficos de Tauc para brechas de banda de Eu_2O_3 nanoestructurados desde productos pirolíticos de precursores de tipo (I), (II), (V), y (VI).

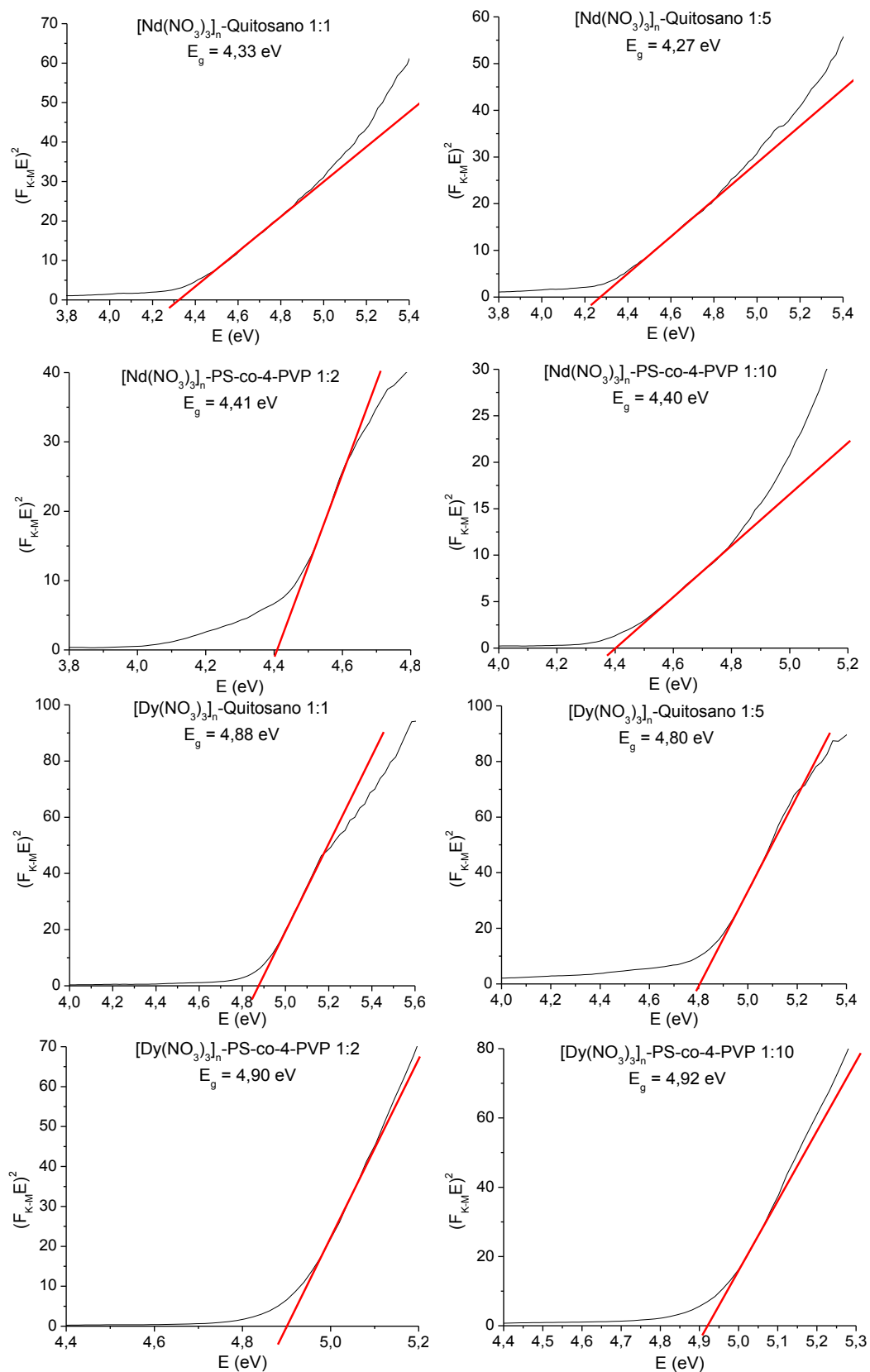


Figura S69. Gráficos de Tauc para brechas de banda de Nd_2O_3 y Dy_2O_3 nanoestructurados desde productos pirolíticos de precursores de tipo (VII), (VIII), (IX), y (X).

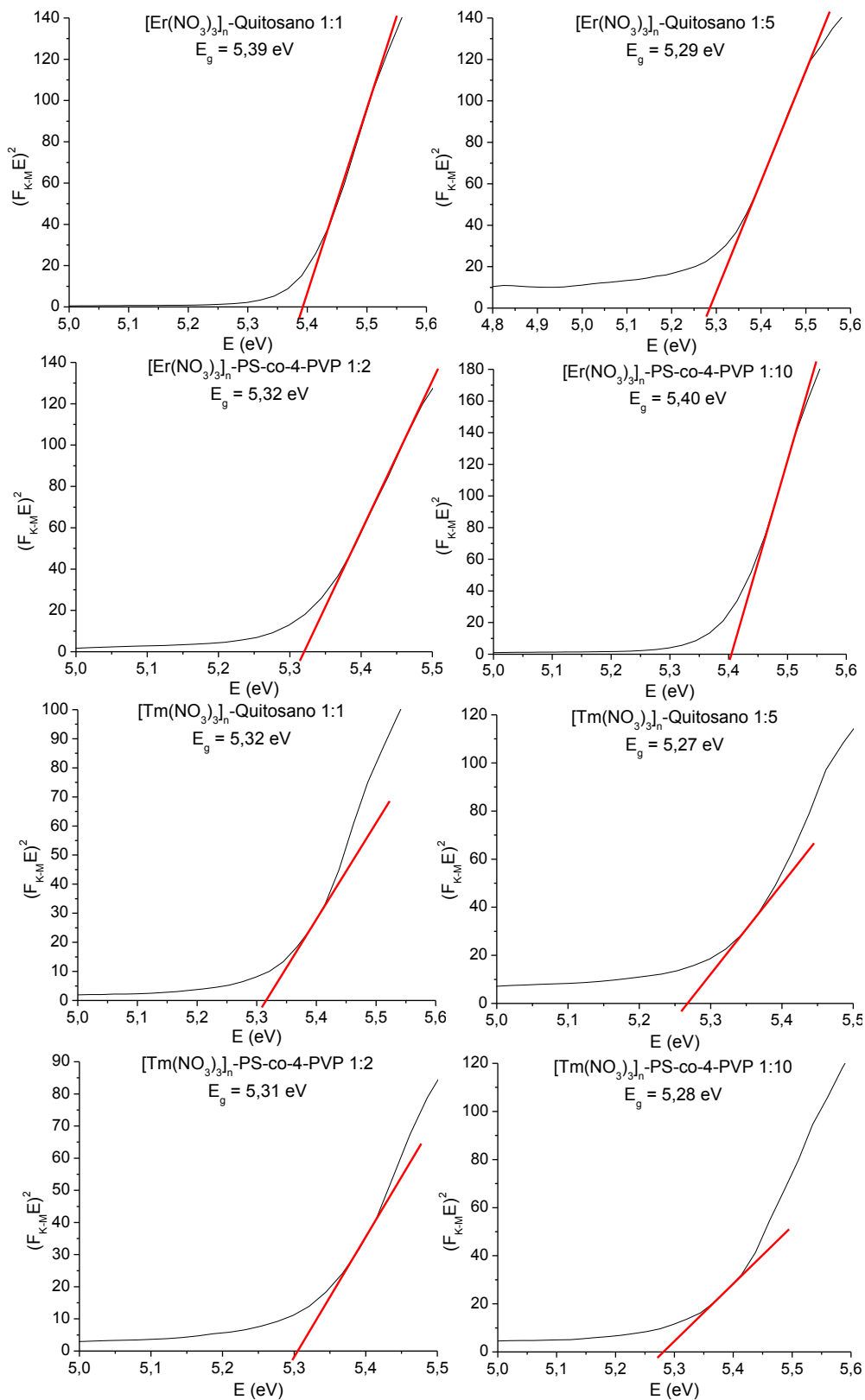


Figura S70. Gráficos de Tauc para brechas de banda de Er_2O_3 y Tm_2O_3 nanoestructurados desde productos pirolíticos de precursores de tipo (XI), (XII), (XIII), y (XIV).