



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“OBTENCIÓN DE NANOBARRAS DE ÓXIDO DE VANADIO (V) POR EL MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO, ASISTIDO POR MICROONDAS”

T E S I S

Que para optar por el título de:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

I.C.M. LILIANA MARGARITA GARCÍA ROJAS

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ

Instituto de Investigaciones en Materiales

COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

PROF. ERNESTO E. MARINERO

School of Materials and Electrical and Computer Engineering, Purdue University, USA.

MÉXICO, D. F., NOVIEMBRE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“En el hombre se interrelacionan todos los elementos que componen el Universo y todos los principios existentes. Toca con los pies la tierra; con los brazos el Aire; y con la cabeza el cielo, y a través del espíritu entra en contacto con la Divinidad; de donde proviene y a donde ha de regresar”.

V.M. Samael Aun Weor.

Agradecimientos

- Gracias a la fuerza universal y cósmica por asistirme en mi realización profesional.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de esta Máxima casa de estudios; por brindarme la oportunidad de superarme en sus aulas y por compartir el orgullo de ser parte de sus egresados a lo largo de su egregia existencia.
- De igual modo quiero agradecer al Instituto de Investigaciones en Materiales por acogerme y ser parte fundamental en mi desarrollo profesional.
- A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, por la constancia de su atención en todos los aspectos de la elaboración en este trabajo.
- Al Dr. José Ocotlán Flores Flores, por sus consejos, su determinación y tiempo invertidos durante la realización de este trabajo.
- Quiero agradecer al Profesor Ernesto E. Marinero su apoyo a través de las adversidades acontecidas; por su paciencia y confianza brindadas y especialmente por embuir en mí la inquietud de la superación profesional.
- También agradezco a la Dra. Patricia Santiago Jacinto, por su gestión ante el Instituto Nacional de Petróleo para la obtención de imágenes tomadas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
- A todos los técnicos sin cuya ayuda no me habría sido posible concluir este trabajo: Adriana Tejeda por Difracción de rayos X; a Esteban Fregoso por Análisis Termogravimétricos y Calorimetría Diferencial de Barrido; a Omar Novelo Peralta por Microscopía Electrónica de Barrido y a Carlos Flores por Microscopía Electrónica de Transmisión.
- A mis compañeros de laboratorio por el intercambio de experiencias profesionales y personales.
- Gracias por supuesto, a la Dra. Patricia Ponce Peña por su amistad incondicional y, sobre todo, por promover mi desarrollo intelectual e invertir algo de su tiempo a nivel personal.
- Gracias al Programa de Apoyo a Estudios de Posgrado (PAEP-UNAM) por la adquisición de material y reactivos para la realización de este trabajo.
- De igual manera, doy gracias al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por el apoyo económico (Beca 12BCM0413) otorgado durante mi último semestre (2013-I) inscrita en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, además del apoyo (Beca 12BTM0392) brindado para la culminación de este trabajo.

Dedicatoria

A mi madre de quien siempre he recibido apoyo en cada etapa de mi vida; apoyo mismo por el que hoy y gracias a ella, he logrado arribar a una más de mis metas. Gracias por tu paciencia, por los regaños que me merecía y que no entendía, sobre todo, por confiar en mí; esta tesis es fruto de tus consejos y enseñanzas. Gracias Mamá por estar al pendiente durante toda esta etapa.

A mi hermano José Alberto, a quien hago una dedicatoria especial; pues instruiste en mí el sentido de la responsabilidad, me enseñaste que una caída no necesariamente representa fracaso; por tus virtudes infinitas y tu gran corazón que hacen de ti, mi ejemplo a seguir.

A mis verdaderas amigas, mis hermanas María y Claudia; con quienes he compartido tantos momentos inmemorables, por la fe que han depositado en mí y, sobre todo, por su cariño y su comprensión, porque gracias a ellas puedo estar agradecida con mi pasado y vivir orgullosamente mi presente.

A mi amigo y compañero de andanzas, Joel Martínez Estrada, quien me ha demostrado su apoyo incondicional en todo momento. No fue sencillo culminar exitosamente este proyecto, sin embargo estuviste a mi lado en momentos de vital importancia; *Gracias*, por formar parte de un capítulo más en mi vida.

A Luis Grande, Raúl Gonzales y Alba Hernández; quienes directa o indirectamente, han sido partícipes en cada uno de mis logros.

A mis sobrinos, Erik, Elian, Ari y María Luisa, que iluminan mi vida con su sola existencia.

“Por último, quiero dedicar esta fase de mi existencia, a mi Padre de quien conservo tantos y tan bellos recuerdos que forman parte esencial de mi vida”.

Resumen

En este trabajo se efectuó la síntesis de nanobarras de Óxido de Vanadio (V) que presentaron dimensiones mínimas de 10 nm de diámetro y 80 nm de longitud, por el método sol-gel modificado, asistido por microondas. La síntesis se realizó utilizando policristales de Óxido de Vanadio (V), poliacrilamida, ácido etilendiamintetraacético y como medio de activación térmica, microondas; dando como resultado un gel deshidratado.

Un posterior tratamiento térmico de este gel a 500 grados Celsius, durante 72 h, dio como resultado la formación de nanobarras de Óxido de Vanadio (V) con estructura cristalina ortorrómbica. Estas barras presentaron longitudes variables de 10 a 220 nm.

La transformación a nanobarras de Óxido de Vanadio (V) del gel deshidratado, se estudió en muestras a una temperatura constante de 500 grados Celsius, tomadas cada 6 h, para determinar su morfología y verificar la estructura cristalina, así como el comportamiento del material en cada tratamiento térmico.

A este gel deshidratado, se le realizó un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido para determinar la temperatura de estabilidad termodinámica y las temperaturas de descomposición de la fase orgánica; también se realizó difracción de rayos X para conocer la fase cristalina; identificando dos polimorfos cristalinos presentes, Óxido de Vanadio (V) ortorrómbico y Bannermanite monoclinica; los datos obtenidos por difracción de rayos X, se corroboraron por las técnicas de: Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución y Microscopía Electrónica de Barrido, determinando de esta manera, la existencia de nanobarras de Óxido de Vanadio (V) con estructura cristalina ortorrómbica.

Abstract

In this work, we obtained nanorods of V_2O_5 exhibiting diameters down to 10 nm and 80 nm in length. These were synthesized by the sol-gel method assisted by microwave excitation of the following reaction precursors: V_2O_5 polycrystals, acrylamide, and EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) as complexing agent. A dehydrated gel was produced that was subsequently exposed to thermal treatments around 500 °C for up to 72 h. Orthorhombic V_2O_5 nanorods of lengths between 10-220 nm were produced depending on the annealing temperature and time of the thermal treatment. Structural studies of the evolution of the V_2O_5 nanorod microstructure were conducted after 6, 12, 24, 36 and 72 h of annealing at 500 °C.

This dehydrated gel was characterized by Thermo Gravimetric Analysis (TGA) to measure its thermodynamic stability and temperature-induced decomposition of the organic component phases of the sol. Using X ray diffraction, two crystalline polymorphs were identified: orthorhombic V_2O_5 and monoclinic Bannermanite. The X ray (XRD) results were confirmed employing scanning electron microscopy (SEM) and High-resolution scanning transmission electron microscopy (HRTEM). Thus confirming, the V_2O_5 synthesized nanorods microstructure.

Índice

Resumen	I
Abstract.....	II
Índice de Figuras	VI
Índice de Tablas.....	VII
Nomenclatura	VIII
Introducción.....	1
Objetivos.....	5
Hipótesis.....	5
Capítulo 1. Antecedentes.....	6
1.1. Vanadio	6
1.2. Óxido de Vanadio (V).....	7
1.2.1. Estructura Cristalina del V_2O_5	7
1.2.2. Propiedades Eléctricas.....	9
1.2.3. Propiedades Ópticas	10
1.2.4. Propiedades Catalíticas	10
1.3. Propiedades de los “nanomateriales”	11
1.4. Crecimiento Cristalino	11
1.5. Equilibrio Termodinámico en el Crecimiento Cristalino	12
1.6. Hábito Cristalino	13
1.7. Métodos de Síntesis para nano-materiales	14
1.8. Métodos Clásicos de Depósito de nanocristales.....	14
1.8.1. Impregnación.....	14
1.8.2. Adsorción Iónica	14
1.8.3. Depósito- Precipitación (DP)	15
1.8.4. Depósito de Coloides	15
1.8.5. Depósito Fotoquímico	16
1.9. Irradiación con Microondas	16
1.10. Reducción Fotoquímica y Radioquímica	17
1.11. Utilización de Dendrímeros	17
1.12. Síntesis Solvotermal.....	18

1.13. Método de Sol-gel	18
Capítulo 2. Método Sol-gel	19
2.1. Método Sol-gel modificado con poliacrilamida asistido por Microondas	22
2.1.1. Efecto del pH en la Síntesis.....	26
Capítulo 3. Geles de Óxido de Vanadio (V) hidratado	28
3.1. Síntesis	28
3.2. Método de Fontenot	29
3.3. Propiedades de los geles hidratados de V ₂ O ₅	30
Capítulo 4. Desarrollo Experimental.....	32
4.1. Materiales y Equipo	32
4.1.1. Condiciones Generales.....	32
4.2. Metodología de la Síntesis	34
4.2.1. Síntesis	34
4.2.2. Irradiación con microondas.....	36
4.3. Tratamiento Térmico; Crecimiento de los Cristales.....	36
4.4. Caracterización.....	37
4.5. Técnicas de caracterización.....	38
4.5.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido ATG-CDB.....	38
4.5.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	38
4.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
4.5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	38
4.5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET AR).....	38
4.5.6. Análisis y Determinación de las Dimensiones de las nano-barras de V ₂ O ₅	39
Capítulo 5. Resultados y Discusión.....	40
5.1. Resultados de Análisis Termogravimétrico (ATG-CDB).....	40
5.2. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX).....	43
5.3. Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	44
5.4. Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. (MET Y MET-AR).....	48
5.5. Análisis y determinación de las dimensiones de las nanobarras de V ₂ O ₅	53
Discusión	56
Capítulo 6. Conclusiones.....	58
6.1. Perspectivas	59

Apéndices	60
A. Técnicas de Caracterización	61
B. Micrografías de las muestras tomadas por MEB y MET en diferentes regiones	72
C. Participaciones	82
Referencias	83

Índice de Figuras

Figura 1.2.1.1: Dos unidades elementales estructurales del V_2O_5	8
Figura 1.2.1.2: Estructura molecular de V^{5+} , en cristales V_2O_5	8
Figura 1.2.1.3: Vista del V_2O_5 a lo largo del plano b-c.....	9
Figura 1.6.1: Ejemplos de cristales mal formados	13
Figura 2.1: Proceso de formación	20
Figura 2.2: Reacción de una molécula de EDTA con un ión metálico M.....	21
Figura 2.1.2: Etapas de la reacción de polimerización de la AA con MBA y AIBN.....	24
Figura 2.1.1.1: Efecto del pH en la formación del gel.	27
Figura 4.2.1.1: Gel de V_2O_5	35
Figura 5.1.1: Gráfica TGA- CDB del gel deshidratado a 100 °C	41
Figura 5.3.1: Micrografía de MEB de V-6.....	45
Figura 5.3.2: Micrografía de MEB de V-12.....	46
Figura 5.3.3: Micrografía de MEB de V-24.....	46
Figura 5.3.4: Micrografía de MEB de V-48.....	47
Figura 5.3.5: Micrografía de MEB de V-72.....	48
Figura 5.4.1: Micrografía de MET de V-6.....	49
Figura 5.4.2: Micrografía de MET-AR de V-12.....	49
Figura 5.4.3: Micrografía de MET-AR de V-24.....	50
Figura 5.4.4: (a) Micrografías de MET-AR de V-48.....	51
Figura 5.4.4: (b) Micrografía de MET-AR de V-48.....	51
Figura 5.4.5: Micrografía de MET-AR de V-72.....	52
Figura 5.5.1: Gráficas de distribución de tamaños.....	54
Figura 5.5.2: Gráfica de cinética de crecimiento de las nanobarras.....	55
Figura A.1 Diferentes tipos de termogramas.....	61
Figura A.2 Colocación de la muestra	63
Figura A.4 Generación de Rayos X	67
Figura A.5 Componentes del equipo de MEB	69
Figura A.6 Componentes de un equipo para MET.....	71
Figura B.1 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-6 a 2.50 KX.....	72
Figura B.2 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-6 a 5.00 KX.....	73

Figura B.3 Micrografía tomada por MET de la muestra V-6.....	73
Figura B.4 Micrografía tomada por MET de la muestra V-6.....	74
Figura B.5 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-12 a 50.00 KX.....	74
Figura B.6 Micrografía tomadas por MEB de la muestra V-12 a 5.00 KX	75
Figura B.7 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-12.....	75
Figura B.8 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-12.....	76
Figura B.9 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-24 a 10,000 X.....	76
Figura B.10 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-24 a 50,000 X.....	77
Figura B.11 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-24.....	77
Figura B.12 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-24.....	78
Figura B.13 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-48 a 25,000 X.....	78
Figura B.14 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-48 a 200,000 X.....	79
Figura B.15 Micrografías tomadas por MEB de la muestra V-48	79
Figura B.16 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-72 a 10,000 X.....	80
Figura B.17 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-72 a 25 X.....	80
Figura B.18 Micrografías tomadas por MET-AR de la muestra V-72.....	81

Índice de Tablas

Tabla 2.1.1: Tamaños reportados por Cheng et. al.....	23
Tabla 4.1.1. Reactivos utilizados para la síntesis del gel hidratado	32
Tabla 4.1.2: Equipo empleado para la síntesis	33
Tabla 4.1.3: Equipo empleado para la caracterización.....	33
Tabla 4.2.1.1: Cantidades y reactivos utilizados para la formación del gel.	36
Tabla 4.3.1: Nomenclatura y condiciones de tratamiento térmico	37
Tabla 5.1.1: Relación del % en peso de masa perdida.	42
Tabla 5.5.1: Dimensiones que presentan las nanobarras.....	53

Nomenclatura

Abreviatura	Significado
AA	Acrilamida
AIBN	α,α -azoisobutironitrilo
ATG	Análisis termogravimétrico
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
DP	Depósito- precipitación
DRX	Difracción de rayos X
EDTA	Ácido etilendiamintetraácetico
MBA	N,N'-metilenbisacrilamida
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET-AR	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
MET	Microscopía electrónica de transmisión
nm	Nanómetros
RES	Reacción en estado sólido
SGAP	Sol-gel polimerizando con acrilamida (siglas en inglés)
V ₂ O ₅	Óxido de Vanadio (V)

Introducción

Todo material que vislumbre aplicaciones tecnológicas es centro de discusión e investigación. En las últimas décadas, el desarrollo de los métodos de producción de nuevos materiales ha servido de fundamentos para la evolución de estudios sistemáticos de propiedades de los materiales como; la estructura cristalina, el ordenamiento molecular, termodinámico o magnético, las propiedades ópticas, las de transporte eléctrico, entre otras; las que siguen siendo un tema que atrae considerablemente el interés de la comunidad científica a nivel internacional. Un claro ejemplo de esta actividad es el caso de los óxidos de vanadio (VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_4O_9 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , etc.) que representan una de las familias de óxidos metálicos más importantes en la actualidad.

Los sistemas vanadio-oxígeno son fases ampliamente usadas en la industria y sus principales aplicaciones están relacionadas a dispositivos sensores de temperatura, humedad, interruptores ópticos y electrónicos, sensores de luz, moduladores y polarizadores de radiación submilimétrica, medios para almacenamiento de datos ópticos, espejos reflectores variables, ventana de celdas solares, baterías, fuentes de potencia compactas, sistemas microelectromecánicos tales como microsensores y microactuadores y, en general, son aplicados en la microelectrónica, electroquímica y optoelectrónica, entre muchas otras; evidenciando una amplia variedad de propiedades físicas que extienden su interés al campo científico¹.

Inmerso en esta familia de compuestos, se encuentra el óxido de vanadio (V) V_2O_5 que cristaliza en una estructura cristalina ortorrómbica, compuesta por pirámides de VO_5 , las cuales están conectadas por caras, esquinas y bordes. Debido a esta cualidad es posible incorporar iones entre las capas sin sufrir reestructuración y modificando significativamente las propiedades estructurales, moleculares o de transporte de carga, entre otras. Dada la naturaleza exacta de su estructura cristalina el V_2O_5 , posee una alta anisotropía que evidencia cambios significativos en las propiedades físicas.

Las propiedades eléctricas, por ejemplo, están regidas por la presencia de valencias mixtas entre iones de vanadio (V^{4+} y V^{5+}), lo cual es característico para óxidos de metales de transición que contienen átomos con orbitales d vacíos².

El amplio conocimiento de estas propiedades físicas ha permitido la implementación del V_2O_5 , como catalizador en reacciones químicas³ (en la transformación de aldehídos a ésteres, sin catalizadores costosos, solventes secos, atmósferas inertes ni condiciones fotoquímicas) y cátodo en baterías de estado sólido, lo cual es posible debido a su estructura laminar, que permite la inserción de una amplia variedad de cationes metálicos, en particular de litio y de magnesio en películas del óxido metálico⁴⁻⁶. Entonces, el óxido de vanadio (V) (V_2O_5) es de suma importancia, debido a sus propiedades catalíticas, ópticas, fotovoltaicas, eléctricas y iónicas entre otras; una más de sus aplicaciones se encuentra en la fabricación de acumuladores de ion-litio, en sensores y también como reductores de la contaminación ambiental⁷.

Numerosos óxidos de metales de transición han sido investigados y evaluados como posibles electrodos positivos por nuevas rutas de síntesis o modificadas como lo es por ejemplo, el método de sol-gel modificado asistido por microondas utilizado, en particular, para metales de transición; tal método se caracteriza por las diferentes morfologías⁸ (en nanotubos, nanoalambres, nanofibras, nanocinturones y nanobarras^{7,9}) obtenidas directamente del estado del gel que combinadas con el control de composición, microestructura y bajas temperaturas de procesamiento, en comparación con otras técnicas convencionales, generan una amplia gama de aplicaciones como son:

- ♦ *Cátodos para baterías de litio*: Los geles de óxido de vanadio (V) exhiben mejores propiedades como cátodos reversibles para baterías de litio. Este comportamiento se debe a interacciones débiles entre láminas de V_2O_5 , que permiten la inserción de iones Li^+ entre las bandas, más que en los canales del V_2O_5 cristalino¹⁰.
- ♦ *Sensor de pH*: Las películas delgadas de xerogel de V_2O_5 , son usadas como transistor de efecto campo de compuerta extendida (EGFET) para sensar pH, caracterizados por su sensibilidad, tamaño y costo económico¹¹.

- ♦ *Materiales electro-ópticos*: Existen reportes que mencionan efectos electro-ópticos cuando se mezclan películas de vanadio y otros óxidos¹².

- ♦ *Recubrimientos electroquímicos*: Cuando soles y geles de óxido son sinterizados de disoluciones acuosas de ácido vanádico, dan surgimiento a mesofases. Exhibiendo un comportamiento de “cristal líquido” lo que permite la deposición de recubrimientos que exhiben propiedades electroquímicas¹³.

- ♦ *Bronces*: Muchos metales catiónicos, pueden ser intercalados en la estructura laminar de geles de óxidos de vanadio, generando una gran variedad de bronce sol-gel que exhiben mejores propiedades electroquímicas¹⁴.

- ♦ *Películas delgadas de VO₂ de alta resistencia eléctrica*: A partir de las películas de V₂O₅·nH₂O, obtenidas por el método de Müller y tratadas térmicamente en vacío, las películas delgadas de dióxido de vanadio (VO₂) son aplicadas como dispositivos sensores de temperatura, interruptores ópticos, moduladores y polarizadores de ondas de radiación submilimétrica, medios de almacenamiento óptico de datos y espejos reflectores variables entre otros¹⁵.

- ♦ *Recubrimientos antiestáticos*: Los geles de óxido de vanadio V₂O₅·nH₂O, han sido estudiados extensamente, debido a sus potenciales aplicaciones en recubrimientos que eliminan la carga estática de cationes, previniendo así daños por descargas electrostáticas. Su principal aplicación es en películas fotográficas, basadas en V₂O₅·nH₂O, dopados con plata¹⁶.

- ♦ *Intercalación*: Debido a su estructura laminar, los geles de óxido de vanadio (V), son capaces de intercalar una amplia variedad de especies orgánicas e inorgánicas. Dicha intercalación ocurre fácilmente a temperatura ambiente en unos pocos minutos cuando el gel es sumergido en una disolución acuosa de sales iónicas¹⁷.

El estudio de los geles de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ se ha profundizado, debido a sus propiedades eléctricas e iónicas que en realidad, sus aplicaciones están íntimamente relacionadas con las del óxido de vanadio¹⁸.

Por otra parte, las diversas morfologías cristalinas de V_2O_5 , presentan cambios en sus propiedades físico-químicas, tales como: una mejor resistencia mecánica, una mayor área superficial, y mejor estabilidad térmica¹⁹; por lo que uno de los factores más importantes que influyen en ellas es la temperatura, mediante la cual es posible obtener, por ejemplo, nanobarras con estructura ortorrómbica. Por ende, sus propiedades son generalmente modificadas de acuerdo al método de síntesis utilizado para su obtención así como los tratamientos térmicos empleados²⁰.

El crecimiento exponencial del proceso sol-gel arrojó un nuevo interés sobre la obtención de diferentes estructuras cristalinas de óxido de vanadio (V). Más de 100 investigaciones sobre el tema han sido publicadas durante la década pasada, muchas patentes han sido realizadas y algunas aplicaciones industriales parecen prometedoras; por ejemplo, se han obtenido nanocristales de óxido de vanadio (V) con aplicaciones como cátodos en baterías²¹.

La importancia del presente trabajo, además de ser un trabajo inédito hasta este momento, consiste en el hecho de que el proceso de síntesis utilizado proporciona las condiciones para la obtención de nanobarras de óxido de vanadio (V); ya que este tiene, entre sus ventajas, la utilización de un menor número de pasos en comparación con otros métodos utilizados^{7, 9, 19, 22}; es relevante destacar que no todos los óxidos metálicos son susceptibles a la formación morfológica aquí obtenida²³.

Objetivos

- ◆ Determinar los parámetros para sintetizar nanobarras de V_2O_5 por el método de sol-gel modificado, asistido por microondas.
- ◆ Estudiar la cinética de crecimiento que presentan las nanobarras del óxido de vanadio (V) en función del tiempo en un proceso isotérmico.
- ◆ Caracterizar el material obtenido por las técnicas de análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, con el objetivo de analizar su estabilidad termodinámica, estructura cristalina y morfología.

Hipótesis

El método de sol-gel ha sido utilizado para la síntesis de nanoestructuras de óxidos de metales de transición por ejemplo: YMn_2O_5 y ZnO ; por ende, es razonable pensar que es posible obtener nanobarras de óxido de vanadio (V), a través de dicho método. Además, modificando el método de síntesis utilizando poliacrilamida, EDTA como agente quelante del metal, MBA como agente reticulador del polímero, AIBN como iniciador de la reacción de polimerización y, mediante la incidencia de microondas, se puede conferir homogeneidad al material, resultando así, nanobarras de óxido de vanadio (V) con estructura ortorrómbica.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Vanadio

El vanadio es un elemento químico con número atómico 23, situado en el grupo V, y período 4, de la tabla periódica de los elementos; tiene la configuración electrónica $[Ar] 3d^3 4s^2$, por lo que sus principales estados de oxidación son: 2+, 3+, 4+ y 5+. Es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre y forma parte de aproximadamente 152 minerales diferentes. Por esta razón, se encuentran en forma óxido de vanadio (II) (VO), vanadio (III) (V_2O_3), vanadio (IV) (VO_2) y vanadio (V) (V_2O_5)^{24,25}.

El vanadio, también se usa para producir aleaciones de aceros especiales, tales como aceros de alta velocidad (HSS) utilizados en la manufactura de herramienta y dados, ya que conservan su dureza y su resistencia a temperaturas elevadas de operación²⁶; también es un componente de algunas aleaciones de superconducción, por ejemplo, la aleación galio/vanadio que resulta ser infalible para la fabricación de electroimanes. Por otra parte, el vanadio metálico es muy difícil de obtener ya que reacciona rápidamente a temperaturas elevadas con oxígeno, nitrógeno y carbono²⁷.

Dado que una de sus principales aplicaciones es como componente de aceros aleados, generalmente se prepara en forma de ferrovanadio²⁸, puesto que el vanadio confiere ductilidad y resistencia al choque térmico²⁷.

En su estado de oxidación V_2O_5 (5+), el comportamiento del vanadio es más parecido al de un no metal²⁸.

El óxido de vanadio (V) es una de las fases más estudiadas, debido a que es una de las fases más estables de estos óxidos, además que presenta una gran diversidad de propiedades²⁹.

1.2. Óxido de Vanadio (V)

El óxido de vanadio (V) V_2O_5 , es un sólido cristalino de color anaranjado que puede prepararse por el calentamiento de vanadio metálico en presencia de oxígeno; tiene ligera solubilidad en agua y es soluble en ácidos²⁹. Es uno de los compuestos más importantes del vanadio y resulta muy atractivo, debido a sus propiedades multifuncionales: (catalíticas²⁵, ópticas²⁹, eléctricas³⁰, entre otras). Entre éstas, destaca la de ser un material polimorfo; con frecuencia se encuentra en la literatura como, α - V_2O_5 (ortorrómbico), β - V_2O_5 (monoclínico o tetragonal), δ - V_2O_5 (una modificación del β - V_2O_5 y γ - V_2O_5 (ortorrómbico))³¹.

El óxido de vanadio (V) en su fase α ha sido estudiado tanto a altas presiones como a altas temperaturas (HP-HT por sus siglas en inglés) y también en condiciones ambientales. Dicha fase es la más conocida, estudiada y frecuentemente es nombrada como V_2O_5 ortorrómbico²⁹.

1.2.1. Estructura Cristalina del V_2O_5

La estructura cristalina del V_2O_5 ha sido estudiada desde hace mucho tiempo³¹. El primer estudio estructural que se dio a conocer, fue desarrollado por Ketelaar en 1936. Posteriormente, Byström, Wilhelmi y Brotzen, propusieron una descripción estructural basada en bipirámides triangulares que comparten caras y esquinas, formando láminas de V_2O_5 . Enjalbert y Galy, reportaron un estudio estructural detallado de este óxido y concluyeron, que la coordinación del oxígeno poliedro alrededor del átomo de vanadio debería ser descrita en términos de una pirámide de base cuadrada en vez de una bipirámide triangular³².

La base de esta pirámide es cuasi-plana o mejor dicho, pirámides de base cuadrada deformadas, VO_5 (figura 1.2.1.1 (izq)) en donde el átomo de vanadio se encuentra, aproximadamente, sobre la base, mientras que los cinco átomos de oxígeno se encuentran en las esquinas³⁰, creando cadenas dobles que están conectadas por sus bordes formando cadenas en zigzag. Como resultado, cada unidad de óxido de vanadio consiste en un octaedro coordinado VO_6 , con tres tipos diferentes de oxígenos que están monocoordinados ($V=O$ (O_1)), dicoordinados (O_2), y tricoordinados (O_3), a átomos de vanadio con distancias de enlaces V-O, diferentes (figura 1.2.1.1 (der))^{28,31}. El ion vanadio es ligeramente desplazado hacia el vértice de la pirámide, creando un enlace $V=O_{(1)}$ fuerte y corto de 1,58 Å. La distancia V- $O_{(3)}$ en dirección opuesta es mucho más larga (2,79 Å). Las cuatro uniones V- $O_{(2)}$ en el plano basal tienen una longitud de 1,83 Å (Figura 1.2.1.2)³¹.

Dichas pirámides comparten entre ellas esquinas y bordes alternadamente, unas hacia arriba y otras hacia abajo, lo cual, se debe a la repulsión $V^{5+}-V^{5+}$. La estructura cristalina, a la cual corresponde dicho ordenamiento, es ortorrómbico (α - V_2O_5) con simetría de grupo espacial $D_{13}2h$ Pmmn y parámetros de red $a = 11.5 \text{ \AA}$, $b = 3.56 \text{ \AA}$ y $c = 4.37 \text{ \AA}$, respectivamente³⁰.

Los estudios estructurales por medio de difracción de rayos-X ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 A) muestran señales características para el V_2O_5 , en 15.39° (200), 20.26° (001), 21.71° (101), 26.12° (110) y 31.00° (301)¹⁸.

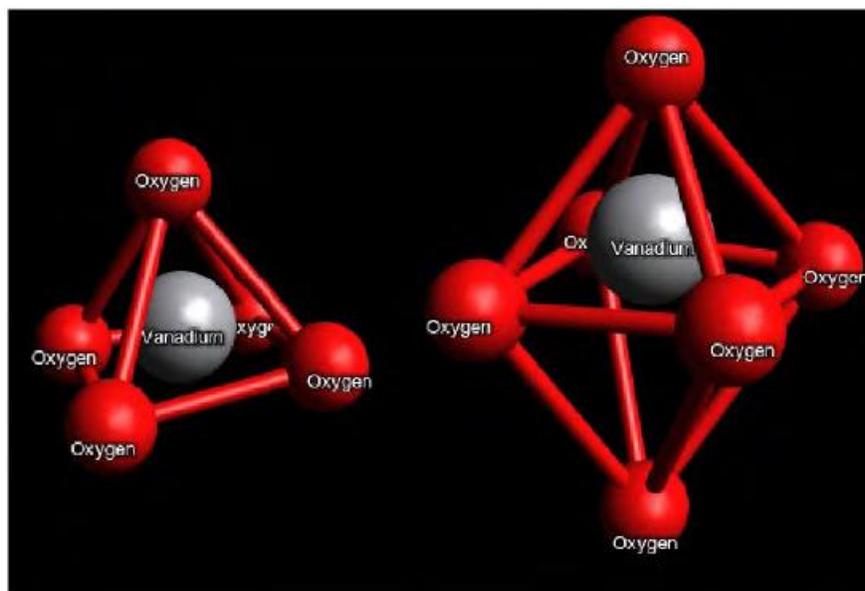


Figura 1.2.1.1: Dos unidades elementales estructurales del V_2O_5 ¹⁸

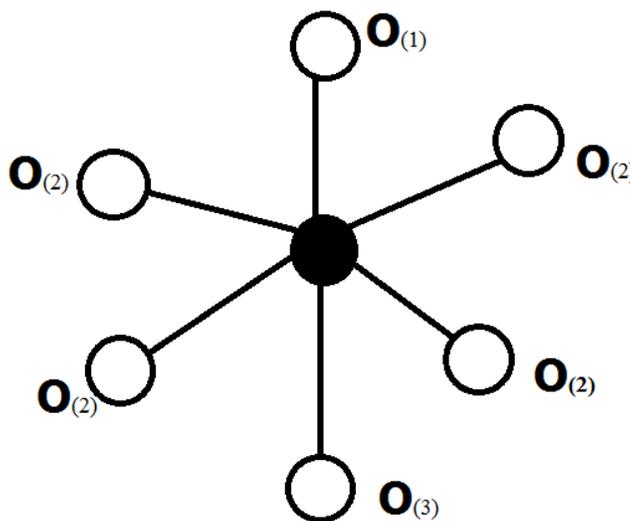


Figura 1.2.1.2: Estructura molecular de V^{5+} , en cristales V_2O_5 ²⁵.

La estequiometría del V_2O_5 puede ser considerada de dos formas¹⁸:

- I. Compuesta por dos estructuras triangulares de oxígeno a lo largo del plano a-c, formando de V_2O_5
- II. Construida por bipirámides triangulares distorsionadas, enlazadas por átomos de oxígeno, que comparten bordes y con una esquina de átomos de vanadio formando dobles cadenas de $(V_2O_4)_n$, en zigzag como lo muestra la figura 1.2.1.3

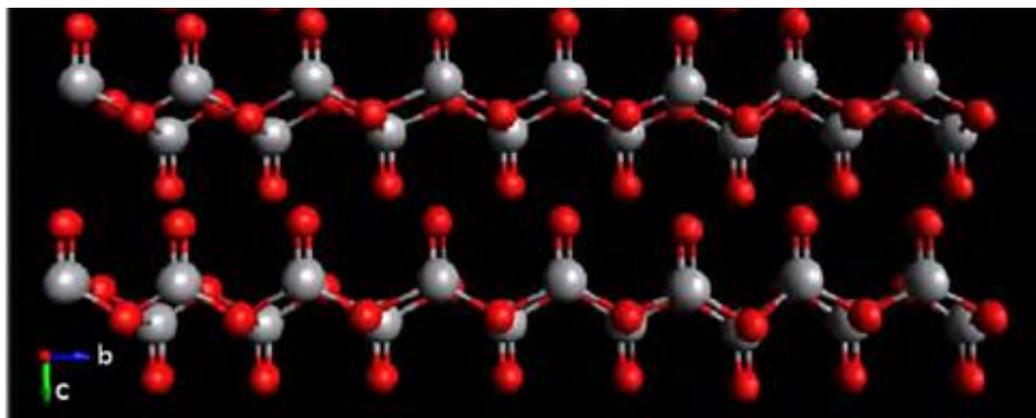


Figura 1.2.1.3: Vista del V_2O_5 a lo largo del plano b-c¹⁸.

1.2.2. Propiedades Eléctricas

La conductividad eléctrica en óxidos de metales de transición, es atribuida al salto de electrones térmicamente activados entre centros metálicos, en diferentes estados de oxidación; es decir, salto de electrones no apareados entre iones. En el caso particular del óxido de vanadio (V) estos iones son V^{4+} y V^{5+} ³³.

El V_2O_5 , es conocido por ser un semiconductor tipo n; esta propiedad surge de la no estequiometría del óxido, en donde las vacancias de oxígeno son compensadas por iones de vanadio en un bajo estado de oxidación llamado V^{4+} . De esta manera, el óxido de vanadio (V) es un compuesto de valencia mixta y sus propiedades semiconductoras se deben a un proceso de salto entre iones V^{4+} y V^{5+} , por lo que se observa un fuerte acoplamiento electrón-fonón en su estado no estequiométrico³³.

Existe una gran cantidad de estudios realizados para determinar la conductividad eléctrica de cristales de V_2O_5 , pero los resultados frecuentemente son contradictorios. Por esta razón, la energía de activación de la conductividad (E_a) no ha podido ser establecida. De ahí que algunos

valores publicados se encuentran generalmente entre 0.2 y 0.4 eV, en el intervalo de la temperatura ambiente. Otros reportes, indican que la energía de activación decrece a temperaturas altas y bajas, pero no todos los autores están de acuerdo con esta observación³⁴.

1.2.3. Propiedades Ópticas

En el cambio de fase de un óxido cristalino se presentan grandes cambios en el comportamiento eléctrico y óptico. Por ejemplo, los cristales de óxido de vanadio son capaces de conmutar de forma reversible, desde el estado semiconductor al estado metálico. Por lo que, estos óxidos, tienen un uso potencial, particularmente, cuando se utilizan en forma de película delgada para una amplia variedad de aplicaciones que implican dispositivos de conmutación electrónicos u ópticos, activados térmicamente.

Tales estructuras son de un considerable interés técnico, debido a las aplicaciones en sensores químicos, revestimientos de conservación de energía, conductores transparentes y materiales de conmutación. Son numerosas sus aplicaciones en dispositivos electrónicos, ópticos y optoelectrónicos³⁵.

1.2.4. Propiedades Catalíticas

El V_2O_5 , es un catalizador muy poderoso y versátil, que es usado ampliamente en procesos industriales³⁶. Alrededor del 5% de la producción anual de óxido de vanadio (V) es utilizada para catálisis en la producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4), cuya presencia es importante en el refinamiento del crudo de petróleo, así como en la fabricación de fertilizantes y pinturas; también es utilizado como electrolito en pilas y baterías entre otros usos.

Por otra parte, la utilización de catalizadores de V_2O_5 , en la oxidación de o-xileno es el proceso industrial más importante para la producción de anhídrido ftálico, el cual, es requerido para la fabricación de algunos colorantes utilizados en la industria cosmética. Además, el óxido de vanadio (V) juega un papel de importancia en la reducción de la contaminación ambiental, ya que infiere en algunos de los gases de combustión, por ejemplo: los óxidos de nitrógeno que son expedidos por las centrales eléctricas (los llamados NO_x)³⁷.

De hecho el vanadio (V) es el metal más importante en la catálisis de óxidos metálicos³⁸. Los óxidos de vanadio soportados, son catalizadores selectivos en procesos de oxidación industrial^{39,40,41}. Son empleados exitosamente para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído⁴², oxidación parcial de metano a formaldehído^{43,44,47}, oxidación total de

benceno⁴⁶, oxidación y amoxidación de hidrocarburos aromáticos⁴⁷⁻⁵⁷. La química y diversidad catalítica de los óxidos de vanadio dependen de dos factores:

- a. La variedad de los estados de oxidación (2+ a 5+)
- b. Las geometrías de coordinación del oxígeno; las cuales pueden ser octaédricas, bipirámides pentagonales, pirámides trigonales, y tetraédricas; y pueden combinarse compartiendo esquinas, aristas y caras, dando lugar a una variedad impresionante de arreglos estructurales.

Tal riqueza estructural es la fuente para la existencia de los iones de oxígenos coordinados de manera diferente, lo cual se ve reflejado en las propiedades químicas⁵⁸. Además, sus propiedades físicas superficiales están directamente involucradas con las dimensiones del material; es por ello que existe un gran interés en la obtención de nanocristales del óxido de vanadio para lograr una mejor interacción sobre la superficie con otros óxidos. Este interés radica en que los cristales de tamaño nanométrico, frecuentemente, exhiben nuevas propiedades, por ejemplo, el incremento de la superficie de contacto⁵⁹. Hasta el momento, solamente existe el reporte de la síntesis de V₂O₅, en forma de nano-tubos, dirigida por micelas para la elaboración de electrodos en capacitores electroquímicos⁶⁰, por el método hidrotermal⁷, nanobarras por los métodos de: micelas⁶¹, electrodeposición¹⁴ y por el método hidrotermal²³. Cada método implica al menos dos procesos, en particular, para la obtención de nanobarras.

1.3. Propiedades de los “nanomateriales”

En los últimos años el desarrollo de los nanomateriales, se ha enfocado al control de la morfología y el tamaño de los cristales, ya que éstos, son factores que modifican las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas de los mismos y difieren drásticamente de las propiedades de los materiales convencionales⁶³.

1.4. Crecimiento Cristalino

Los cuerpos amorfos entre los cuales se encuentran los gases, los líquidos y algunos sólidos (vidrio y gel), se caracterizan por una distribución irregular, estadística de estos materiales. Como resultado de ello, se comportan igual en todas las direcciones; sus propiedades en conjunto, no permiten reconocer diferencias de dirección. La forma que toma uno de estos

cuerpos al crecer sólo depende de la aportación de sustancia y del medio que lo rodea. En los cristales, por el contrario, los componentes estructurales más pequeños, que pueden ser iones, átomos o moléculas, se ordenan de modo regular.

En el año de 1723, el médico Capeller de Lucerna expuso en forma aún hoy comprensible la idea de que “todo crecimiento cristalino se debe a que las partículas más pequeñas tienden a rodearse de sus iguales dentro del mayor grado de simetría posible”. Ésta tendencia fundamental, posee menor energía libre (energía libre de Gibbs) y, por consiguiente, mayor estabilidad que una arreglo irregular⁶⁴.

1.5. Equilibrio Termodinámico en el Crecimiento Cristalino

Como se mencionó anteriormente, la estructura cristalina que adopta un material en crecimiento se debe a su tendencia a la estabilidad termodinámica; es decir, que un núcleo será estable solamente si su radio excede un tamaño crítico en el cual será estable y crecerá, ya que un núcleo con un radio más pequeño, se deshará en la disolución para disminuir la energía libre de Gibbs. Cuando la concentración disminuye después de la nucleación inicial no se formarán más núcleos y procede, entonces, el crecimiento cristalino hasta que la concentración de las especies en crecimiento llegue a la concentración o solubilidad de equilibrio.

Es necesario mencionar que el cambio en la energía libre de Gibbs, por unidad de volumen de la fase sólida ΔG_v , depende de la concentración del soluto, como puede verse en la siguiente ecuación:

$$\Delta G_v = -(kT/\Omega)\ln(1+\sigma) \quad (1)$$

En donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, Ω es el volumen atómico y σ es la supersaturación definida por $(C-C_0)/C_0$ y C , es la concentración de soluto y C_0 es la concentración de equilibrio.

Sin supersaturación ($\sigma = 0$), ΔG_v es cero y no ocurre la nucleación. Si $C > C_0$, ΔG_v es negativa y la nucleación ocurre de forma espontánea⁶².

1.6. Hábito Cristalino

Cuando el crecimiento cristalino alcanza su equilibrio termodinámico, se evidencia la existencia de una forma geométrica en el material, lo cual es denominado como “hábito cristalino”. Este término se usa para designar la geometría de los cristales como cúbica, octaédrica, prismática etc. Sin embargo, el hábito es controlado por el medio ambiente en el que crecen los cristales y éste puede ser natural o inducido; en ambos casos pueden existir variaciones en las dimensiones de las caras de los cristales en crecimiento, debido a que éste puede darse de manera rápida o lenta en alguna de las direcciones del cristal⁶⁶. De acuerdo a lo anterior, el hábito suele describir a la morfología que adoptan cristales en términos como: *a) tabular*, *b) acicular*, *c) prismático*, *d) fibroso* y *e) planar*; a este tipo de cambios se les denomina como “hábito modificado”; de ésta manera, los cristales presentan, raramente, sólo una forma geométrica ideal⁶⁵.

Pero aún en cristales mal formados o defectuosos, la evidencia de la simetría está presente en el aspecto físico de las caras y en la posición simétrica de los ángulos interfaciales. En la figura 1.6.1, se muestran varias formas cristalinas, primero las desarrolladas idealmente y luego defectuosas. En el inciso a) se muestra un cubo ideal seguido de un y cubo mal formado; en b) un octaedro ideal y octaedro mal formado y en el c) un dodecaedro ideal y dodecaedro mal formado⁶⁶.

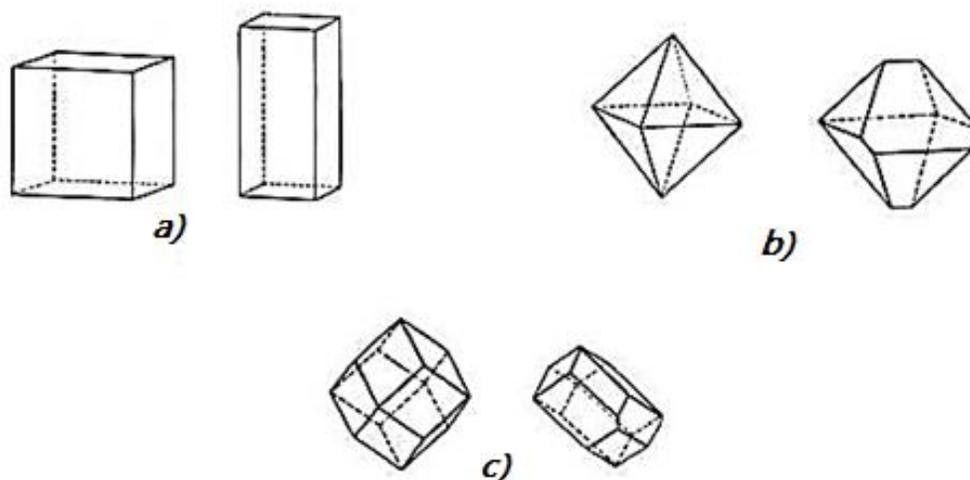


Figura 1.6.1: Ejemplos de cristales mal formados⁶⁶

1.7. Métodos de Síntesis para nano-materiales

En principio el tamaño promedio y la distribución del tamaño de grano pueden ser controlados seleccionando adecuadamente las condiciones de síntesis como pueden ser, presión, temperatura o cantidad de precursores, por mencionar algunas⁶⁷, ya que existen métodos (como los que se describen en la siguiente sección) que permiten el control racional del tamaño y la forma geométrica de los materiales y proveen los medios para adaptar las propiedades de éstos a una aplicación específica. Uno de los objetivos centrales de la nanociencia, es construir estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Los nanocristales inorgánicos son particularmente atractivos como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas⁵⁹.

1.8. Métodos Clásicos de Depósito de nanocristales

1.8.1. Impregnación

Consiste en el llenado de poros de un soporte con una disolución de algún precursor metálico (normalmente una sal) en el que el volumen suele ser el necesario para llenar los poros, o bien, un exceso de volumen que después de un periodo de maduración es removido por evaporación, de tal forma que el precursor metálico y su contra-ión permanecen sobre la superficie del soporte. Este es un método sencillo y barato, por lo tanto es el método clásico de preparación de catalizadores a nivel industrial; las desventajas de este método son: (a) no se tiene control de la manera en que interactúa el precursor metálico con el soporte, (b) no se logra una eliminación eficiente del contra-ión del precursor metálico.

Una vez que se logra la interacción de los precursores metálicos con el soporte, el material obtenido se somete a tratamientos térmicos en mezclas, de gases, reductoras u oxidantes para obtener el nanomaterial depositado en el soporte⁵⁹.

1.8.2. Adsorción Iónica

En este método se puede utilizar tanto la adsorción de aniones como de cationes, estos últimos pueden ser adsorbidos a través de una interacción electrostática con los grupos superficiales del soporte cargados negativamente, en donde los iones de una sustancia se concentran en una

superficie, como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie; lo que se logra cuando el pH de la disolución en la que está suspendido el soporte es superior al punto isoeléctrico (PIE) del soporte.

Las especies aniónicas pueden ser adsorbidas en los grupos superficiales del soporte, cargados positivamente (OH^{2+}) cuando el pH de la disolución es inferior al PIE.

Por otra parte, las superficies de óxidos o hidróxidos pueden ser protonadas o desprotonadas, dependiendo del pH de la disolución. El valor en el cual la carga eléctrica total de la superficie es cero, es el punto de carga cero, que tiene el mismo valor en pH que el PIE⁶³.

1.8.3. Depósito- Precipitación (DP)

Éste consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte en donde el material precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte mismo, propiciando que la fase activa sea ligada a éste sin permanecer suspendida en la disolución.

Este método, al igual que el de adsorción iónica, presenta la ventaja sobre el método de impregnación, de que la mayor parte de los contra-iones del precursor metálico, pueden eliminarse de manera eficiente por medio de lavados repetidos de las muestras luego del depósito del precursor metálico. Como en los métodos anteriores, la obtención de los nanomateriales depositados se logra después de un tratamiento térmico del precursor metálico en interacción con el soporte en atmósferas de gases, reductoras u oxidantes, dependiendo de las propiedades químicas de la especie depositada y el estado de oxidación deseado del material depositado⁵⁹.

1.8.4. Depósito de Coloides

La ventaja de usar una ruta coloidal para preparar materiales metálicos soportados, radica en el hecho de que las condiciones de preparación pueden ser manipuladas para obtener cristales con una distribución de tamaños, estrecha en torno al tamaño deseado; inclusive, por este método puede ser controlada la forma de los cristales. Los nanocristales metálicos pueden ser inmovilizados en el soporte, sumergiendo éste en una dispersión coloidal, seguido por un proceso de lavado y secado. Idealmente, las partículas una vez soportadas, no deberán ser más grandes que las obtenidas en la disolución coloidal, para lograrlo se requiere mantener un delicado balance entre algunos parámetros como: la naturaleza y concentración del estabilizante, la relación metal/estabilizante y por supuesto, la naturaleza del soporte⁶⁷.

En principio, el depósito de coloides no es un problema a menos que sea necesario remover el estabilizante por tratamiento térmico; tal es el caso del proceso de sol-gel, donde en el último paso, el material es sometido a tratamiento térmico, en donde se busca la descomposición del material orgánico para que finalmente se forme el material deseado⁶³.

1.8.5. Depósito Fotoquímico

Se basa en el mecanismo de foto-reducción, en donde ciertos cationes metálicos con potenciales redox suelen ser depositados en un soporte y reducidos por fotoelectrones creados por la iluminación de semiconductores. En este método se pueden utilizar estabilizantes orgánicos para evitar el crecimiento desmedido del material⁶⁴. La desventaja de este método es que su eficacia depende de las características tanto del bulto, como de la superficie del soporte. La mayor ventaja es que no es necesario tratar térmicamente las muestras, ya que después de la preparación el metal se encuentra reducido por la irradiación con UV⁶⁸.

1.9. Irradiación con Microondas

La técnica de irradiación con microondas, produce nanocristales con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como sucede en la mayoría de las técnicas ya mencionadas. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas, como las moléculas polares en un disolvente o en iones conductores en un sólido. Los disolventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material.

En los últimos años el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud, por ejemplo, nanocristales coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd, estabilizados por polímeros, han sido preparadas por calentamiento con microondas a partir de las sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol.

Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas⁵⁹.

1.10. Reducción Fotoquímica y Radioquímica

La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radioquímica (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen ventaja sobre el método de reducción química, debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos; estos métodos producen nano-cristales de alta pureza. Además la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nano-cristales en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.

La reducción fotoquímica en disolución se emplea frecuentemente en la síntesis de cristales de metales nobles⁵⁹.

1.11. Utilización de Dendrímeros

Igual que las micelas y emulsiones, los dendrímeros son utilizados como nanoreactores, que permiten la síntesis de cristales de forma y tamaño definidos; ésto se logra alterando su naturaleza, ya que son moléculas altamente ramificadas, que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm. y representan nuevos tipos de cadenas entrecruzadas que combinan el alto peso molecular y la baja viscosidad de sus disoluciones, con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. Los dendrímeros, con un pequeño número de unidades intermediarias, existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades, forman estructuras esféricas tridimensionales.

Los grupos terminales de los dendrímeros, regularmente son modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros⁵⁹.

1.12. Síntesis Solvotermal

En la síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas que consisten en un precursor metálico disuelto en un líquido que es calentado por encima de su punto de ebullición y que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de los 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que, difícilmente se disuelven en agua, pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logra disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales⁶⁹.

1.13. Método de Sol-gel

El método *sol-gel* es un proceso químico en fase húmeda, utilizado ampliamente en la ciencia de los materiales para preparar una gran variedad de materiales nanoestructurados (normalmente óxidos metálicos). La característica más importante de las reacciones sol-gel, es el mecanismo de mezclado de los reactivos, lo cual ocurre a nivel molecular eliminando la barrera de difusión de los cationes durante el proceso de calcinación. Esto aumenta la homogeneidad del producto y permite la obtención de polvos nanométricos a temperaturas más bajas⁶⁷.

Se parte de una disolución química o *sol*, que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel, son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que suceden varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que después de una polimerización lenta forma un gel⁵⁹. Este método, se describe con detalladamente en el capítulo 2.

Capítulo 2

Método Sol-gel

Desde hace cinco décadas los métodos sol-gel han sido utilizados para el procesamiento de materiales cerámicos. El éxito que ha tenido esta técnica en la producción de diversos nanomateriales ha hecho que éstos, actualmente, se sigan empleando en la obtención de compuestos más complejos. Esta técnica, también se ha aplicado en la producción de películas delgadas, que ha resultad en materiales muy interesantes desde el punto de vista tecnológico y comercial.

Los primeros en utilizar esta técnica de síntesis fueron Della y Rustom Roy⁶⁷, quienes en 1950, prepararon una serie de materiales con fases homogéneas empleando tetraóxido de silicio y sales metálicas de nitratos. Éllos encontraron que los materiales preparados por este método presentan mejores características que aquellos producidos por la reacción convencional en estado sólido (RES) en donde se emplean elevadas temperaturas de síntesis y en donde es necesario realizar sucesivas moliendas y calentamientos. “Las técnicas húmedas” como también se denomina a los métodos sol-gel, pueden superar algunas de las limitaciones que se presentan en el método RES⁶⁷.

Ahora bien, es importante definir lo que es un *sol* y un *gel*; para éllo, es necesario definir lo que es un coloide. Un coloide es una suspensión en la cual, la fase dispersa es tan pequeña (1-100 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como de van der Waals y de cargas superficiales. Además la inercia de la fase dispersa es lo suficientemente pequeña como para exhibir un movimiento Browniano (recorrido aleatorio conducido por momentos impartidos por colisiones con moléculas del medio suspendido). En una dispersión coloidal se llama fase dispersa o dispersoide a la sustancia disuelta que se halla en menor proporción, y medio de dispersión, al medio en que se hallan dispersas las moléculas¹².

De esta manera, un *sol* es una suspensión coloidal, en la que sus componentes presentan dimensiones menores a $1\mu\text{m}^{70}$.

Un *gel* se forma a partir de moléculas de soles, cuando las fuerzas de dispersión atractivas entre ellas provocan coaliciones, forman una red continua entrecruzada. Debido a la continuidad de su estructura sólida los geles son elásticos; además, éstos suelen ser en su mayoría amorfos y/o porosos. Así, un gel, es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo, dentro de una fase líquida, o puede ser definido como un sólido continuo y una fase fluida de dimensiones coloidales.

Por lo general el proceso de formación del gel inicia con agregados fractales que crecen hasta que existan interacciones físicas de unos con otros, así estos conglomerados de átomos empiezan a unirse; es decir, cerca del punto gel, enlaces formados aleatoriamente entre conglomerados cercanamente estacionarios forman una red. Inmediatamente después del proceso de gelificación existe un cambio en la estructura y propiedades del material, llamado “envejecimiento”, en donde existe un cambio en el módulo de elasticidad y una reorganización estructural de la red; este proceso, permite la reorganización de la estructura por disolución y precipitación, resultando un material cristalino.

El envejecimiento, se caracteriza, por presentar polimerización, la cual es el incremento en la conectividad de la red producida por reacciones de condensación.



Figura 2.1: Proceso de formación

Los cambios estructurales que ocurren durante dicho envejecimiento tienen un efecto importante en el proceso de secado; cuando el gel se deshidrata a condiciones ambiente el producto obtenido es llamado xerogel, mientras que si el gel húmedo es colocado en un autoclave y secado bajo condiciones supercríticas (o hipercríticas) el producto es llamado un aerogel¹²(Figura 2.1).

En el proceso de sol-gel los precursores para la preparación de un coloide consisten de elementos metálicos o metaloides, rodeados por varios ligantes (agentes complejantes) que pueden ser, bidentados, tridentados, tetradentados...etc., comúnmente llamados multidentados.

Un ligante multidentado puede estar unido a un metal mediante uno o más “dientes” formando de esta manera, una estructura anular, también llamada *quelatos* y los reactivos multidentados, *agentes quelantes*. Los quelatos se caracterizan por poseer una estabilidad notablemente elevada en comparación con los compuestos formados por ligantes monodentados (unidos sólo por un punto con un ión metálico) que contienen grupos funcionales similares.

Los agentes quelantes multidentados que resultan efectivos son las moléculas cuyos átomos donadores son tanto oxígeno como nitrógeno, tal es el caso particular del ácido etilendiaminetetraacético (EDTA) que forma complejos extraordinariamente estables. La figura 2.2, muestra la reacción de complejamiento de la molécula de EDTA con un ion metálico⁷¹.

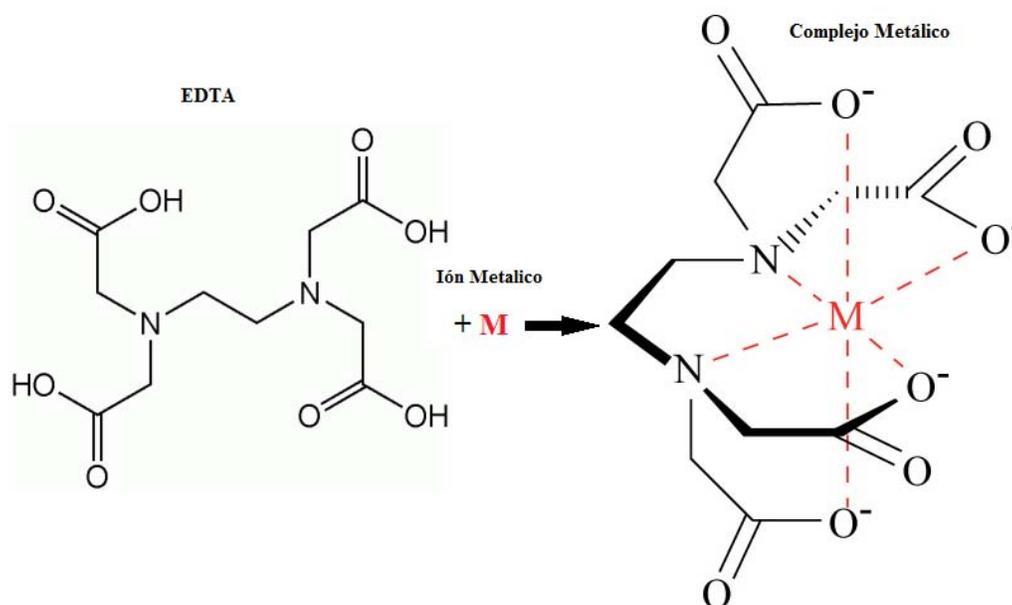


Figura 2.2: Reacción de una molécula de EDTA con un ión metálico M

Un agente quelante multidentado, puede compararse a un pulpo que utiliza todos sus brazos para sujetar a su presa, el ion metálico. Los agentes quelantes más fuertes son los multidentados que forman anillos de seis miembros, cuya estabilidad es particularmente elevada; una excepción de lo anterior sería el caso de la plata, la cual contiene un número de coordinación bajo y, en este caso, los complejos monodentados presentan mayor estabilidad en comparación con los quelatos⁷¹.

En general, el proceso de sol-gel, está basado en la hidrólisis (reacción de moléculas de agua con ciertos iones metálicos para formar un hidróxido metálico, un complejo oxi o algunas veces un óxido) y condensación de precursores moleculares. Esta red de óxido está formada en la disolución a través de reacciones de polimerización.

Como es de esperarse en una disolución química, las interacciones débiles (enlaces de hidrógeno, van der Waals, las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas) no se pierden más bien, son involucradas en la formación de auto-ensamblaje entre los precursores moleculares; además, juegan un papel importante durante el crecimiento de la red del óxido.

La condensación de precursores inorgánicos puede ser controlada por medio de la modificación química de los precursores metálicos con ligantes como la acetil acetona, EDTA entre otros¹².

2.1. Método Sol-gel modificado con poliacrilamida asistido por Microondas

Como se mencionó en el apartado anterior, el método RES conlleva, por lo general la obtención de cristales de grandes dimensiones (micras), con una distribución de tamaño no homogénea.

El método *sol-gel*, como se ha venido mencionando, ofrece la ventaja, entre otras, de obtener un material homogéneo de escala nanométrica; las dimensiones de un material tienen gran énfasis en sus propiedades tanto físicas como químicas. Ésto se logra gracias al mecanismo de mezclado de los reactivos, que ocurre a nivel molecular, eliminando la barrera de difusión de los cationes durante el proceso de calcinación⁶⁷.

También se sabe que en la producción de nanomateriales cerámicos con *sol-gel*, se ha utilizado la reacción química de polimerización de la acrilamida (SGAP) por sus siglas en inglés. Esta es una técnica interesante por ser económica y porque se puede realizar a escalas industriales⁶¹.

El paso más importante en el método SGAP, es la creación de un gel polimérico, que consiste en un arreglo de cadenas entrecruzadas que forman una red. La polimerización de la acrilamida ocurre a través de un mecanismo de radicales libres que se activan por el termo-iniciador A,A-azoisobutironitrilo (AIBN). Para promover la formación del gel se adiciona N,N'-metilenbiscacrilamida (MBA) que funciona como agente de entrecruzamiento. Cheng y colaboradores, reportaron la síntesis de nanocristales de LaCoO₃ (LCO) por un método similar. Ellos encontraron que el tamaño de cristal del compuesto es modulado por la variación entre la concentración de cationes y la cantidad total de precursores orgánicos (acrilamida y el agente entrecruzante) en la mezcla⁶⁷.

A continuación (Tabla 2.1.1) se muestra el tamaño de los cristales obtenidos por Cheng en relación a algunos precursores utilizados y las temperaturas de formación (T_f) en la síntesis del compuesto LCO, empleando el método sol-gel.

Precursor	T_f (°C)	Tamaño (nm)
Acrilamida	600	31-60
Ácido esteárico	500-600	20-90
Base de Schiff	500	12-13
Ácido cítrico	600	~50
Ácido cítrico	550	20

Tabla 2.1.1: Tamaños reportados por Cheng et.al⁶⁷

De acuerdo con diversas investigaciones realizadas esto es posible debido al mecanismo de reacción en cadena. La reacción en cadena comienza con la activación de la acrilamida. En las disoluciones con cationes metálicos complejados se mezclan adicionando la acrilamida (AA) y el agente de reticulación, N,N' metilenbisacrilamida (MBA).

Las cantidades de estos dos componentes en la reacción se expresan generalmente en términos de su relación T/C, en donde T = ((w / v)% de AA) y C = ((w / v)% de MBA). Finalmente, se añade el iniciador químico, α , α -azoisobutironitrilo (AIBN). El AIBN inicia la reacción de polimerización cuando la temperatura del sistema es de ~80 °C⁷⁴.

La reacción procede rápidamente y en pocos minutos se produce un hidrogel. En la figura 2.1.2, se muestran el mecanismo de la reacción de polimerización de la acrilamida, sin considerar los

quelatos metálicos. El primer paso es la descomposición de AIBN en N_2 (gaseoso) y dos especies radicales que atacan al monómero de acrilamida para empezar la reacción de polimerización. La función del agente entrecruzante, es unir las diferentes cadenas de poliacrilamida para formar el hidrogel⁶⁷.

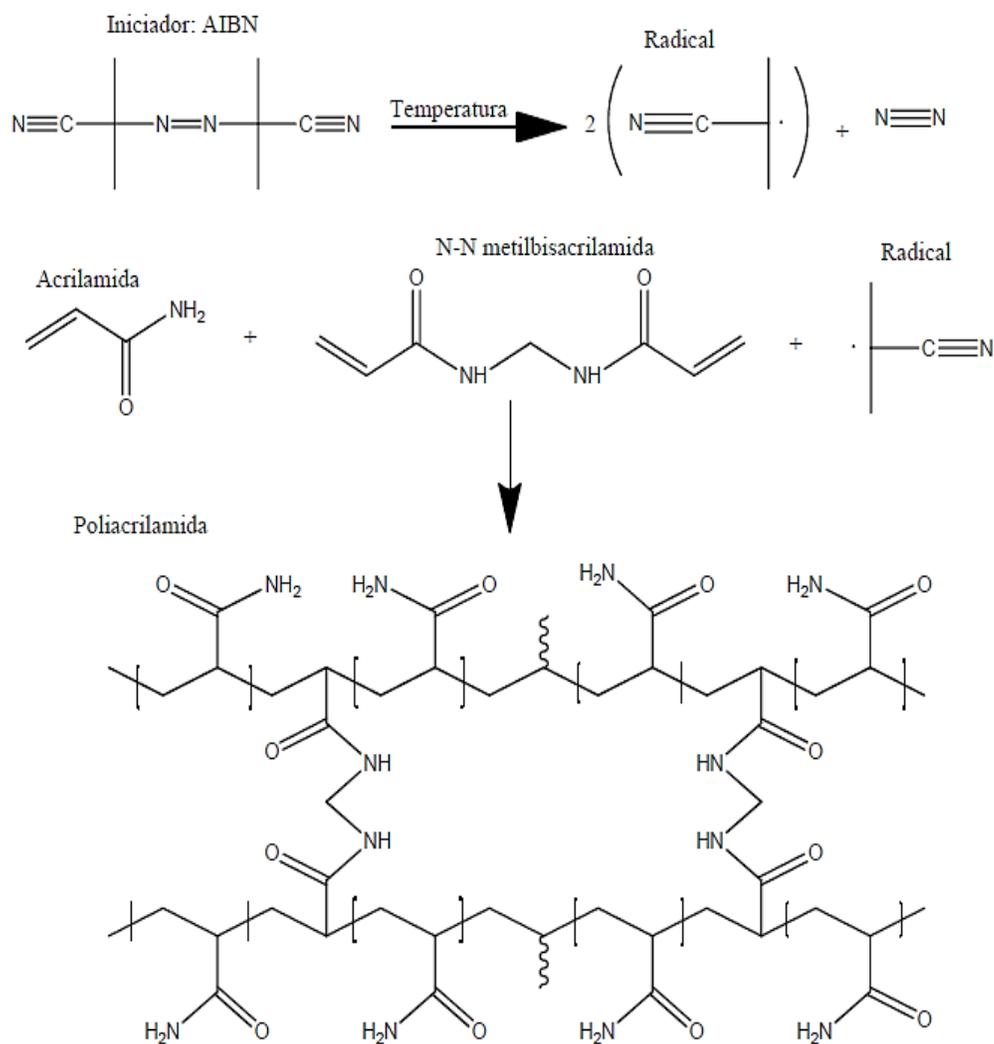


Figura 2.1.2: Etapas de la reacción de polimerización de la AA con MBA y AIBN⁶⁷

Varios factores afectan la reacción de polimerización y es muy importante tener en cuenta estos factores, porque es esencial en la obtención de un gel reproducible. Por ejemplo, la naturaleza química del iniciador controla el porcentaje de polimerización, así como el cruzamiento natural

y la abundancia de acrilamida que controla el tamaño de poro en el *gel*, su elasticidad y homogeneidad⁷⁴.

La polimerización se puede iniciar sólo por termopolimerización o foto-polimerización de UV. En el primer caso el AIBN inicia la reacción de polimerización cuando la solución alcanza una temperatura de aproximadamente 80 °C. En ambos casos el paso a la gelificación, puede ser muy rápido y tomar menos de 15 minutos, es más rápido que otros métodos de gelificación conocidos. Este hecho hace al proceso muy atractivo para aplicaciones a gran escala⁷⁴.

Con este proceso de gelificación, se puede obtener una gran cantidad de policristales en una sola corrida y en un volumen bajo de *gel*. Además, es importante destacar que combinando la síntesis por microondas con el método *sol-gel*, se pueden obtener materiales de tamaño nanométrico en la mayoría de los casos, ya que posibilita un mayor control en las propiedades de los materiales.

La interacción de la materia con la radiación de microondas permite la síntesis de numerosos materiales en tiempos entre 10 y 1000 veces inferiores a los necesarios cuando se realiza la síntesis a través del método convencional (*sol-gel*).

La aplicación de radiación de microondas al *gel* obtenido se emplea para la síntesis de materiales utilizados como electrodos de batería de litio; por ejemplo, Suryakala y Venckatesh realizaron una síntesis asistida por microondas, utilizando ácido cítrico como agente complejante y acrilamida como agente gelificante⁷⁵.

Las ventajas de utilizar este método de síntesis modificado con microondas son las siguientes⁷³:

- Alta homogeneidad y pureza de los materiales
- Obtención de cristales de tamaño nanométrico (1-2 nm)
- Gran estabilidad termodinámica en condiciones de temperatura y presión ambiente.
- Distribución de tamaño de poro controlada y bien definida, mediante un proceso isotérmico.
- La obtención de diferentes estructuras inorgánicas que pueden ser generadas en el sol.
- Permite el diseño de propiedades estructurales, ópticas etc. variando los parámetros de síntesis.
- Control sobre la nucleación y crecimiento de los cristales.

De manera general el método *sol-gel* consiste en tres pasos⁷²:

- 1) Formación del *sol*, que es un sistema coloidal de iones metálicos; los cuales pueden estar en forma de quelato.
- 2) La disolución coloidal (*sol*) se transforma en un *gel*; para que esto se pueda realizar en corto tiempo (segundos) se debe mezclar el *sol* en un compuesto químico que se pueda polimerizar.
- 3) El *gel* se somete a tratamiento térmico para eliminar el material orgánico y obtener el producto deseado.

Cabe destacar que el proceso de polimerización por acrilamida, generalmente, es en un medio acuoso cerca de un pH neutro, pero que se puede realizar en un intervalo muy grande de pH (de 1 a 10)⁷³.

2.1.1. Efecto del pH en la Síntesis

La síntesis de materiales por sol-gel, puede realizarse en condiciones ácidas (pH de 1.5 a 6), en condiciones básicas (pH de 8 a 11) o en condiciones neutras (pH=7); para ello se utilizan diferentes catalizadores de hidrólisis. Para la síntesis de materiales gelificados a pH ácido se usan ácidos fuertes como el HCl, H₂SO₄, HF, etc.; ácidos débiles, como el ácido acético, el oxálico o el fórmico. En la gelificación a pH neutro se puede usar una disolución buffer y a pH básico, se emplea amoníaco⁷³.

Boonstra⁷⁶, reporta que en condiciones muy ácidas la hidrólisis ocurre con mucha rapidez y el tiempo para la formación del gel se incrementa sustancialmente. Andrianov⁷⁷, por su parte, propone que la reacción de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica, ya que, bajo condiciones ácidas, el grupo alcoxi se protona muy rápidamente en una sola etapa. La carga positiva del alcóxido protonado se reduce y el resultado es un estado de transición en donde la eliminación del grupo OH del alcohol se facilita; es decir, el anión correspondiente al ácido ataca al átomo metálico central e incrementa su coordinación.

La hidrólisis tiene lugar a través del enlace M-X de las especies del estado de transición. Cuando la hidrólisis ocurre en condiciones básicas la reacción sigue un camino de sustitución nucleofílica biomolecular, se vuelve más lenta y la polimerización se cataliza por la base.

Aelion *et al.*⁷⁸, obtuvo las constantes de velocidad de gelificación de tetra-metoxi-silano y tetra-etoxi-silano en condiciones ácidas, y observando que, cuando se utiliza HCl como catalizador de hidrólisis, la reacción es de primer orden, y sus subproductos son alcohol y agua. Los demás ácidos fuertes tienen un comportamiento similar, mientras que los débiles requieren mayor tiempo de gelificación. Con una concentración diluida de una base fuerte como KOH, la reacción es de primer orden. Al emplear bases débiles, como la piridina o el amoníaco, la velocidad de reacción se incrementa a altas concentraciones de la base utilizada.

El mecanismo de gelificación en condiciones básicas, se lleva cabo por un ataque nucleofílico de los grupos hidroxilos sobre el metal, desplazando así el radical alcoxi.

El metal adquiere una carga negativa en el estado de transición y las especies $-OH$ y $-OM$, que ayudan a estabilizar la carga negativa sobre el metal incrementan la velocidad de hidrólisis por la sustitución del grupo OH.

El efecto de los diferentes catalizadores ácido-base utilizados en las reacciones de hidrólisis y condensación resaltan la importancia de los átomos de hidrógeno y los iones hidroxilo sobre el tiempo de gelificación. Bajo condiciones ácidas los granos en el sol y en el gel son uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm, lo que da a los materiales la propiedad de ser altamente porosos. Por otra parte, en una gelificación básica los granos que se forman inicialmente, tienen un diámetro aproximado de 1 nm, incrementando su tamaño en función de la evolución de la gelificación; en dicho caso el gel resultante tiende a ser mesoporoso⁷⁹.

Cuando la reacción se realiza a pH 7, el tamaño de grano en el sol se encuentra entre 2.5 y 20 nm y tiene una distribución de tamaño de poro no uniforme. El área superficial y el tamaño de los poros varían con el pH (figura 2.1.1.1).

Asimismo, se ha observado que los mesoporosos (2 a 5 nm) y los macroporosos (>50 nm) aumentan a expensas de los microporosos (< 2.0 nm) si el pH se incrementa⁷³. La determinación del pH dependerá de los requerimientos o expectativas requeridas ya que el pH juega un papel importante en la síntesis⁷².

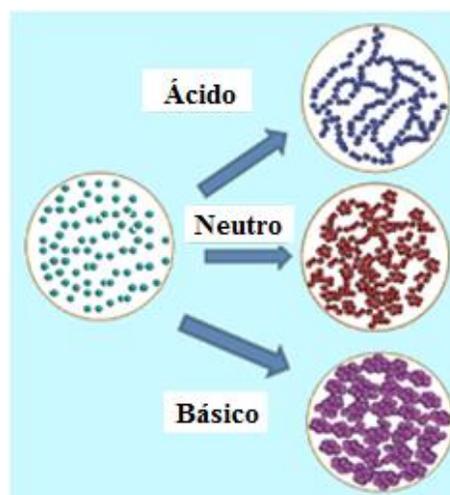


Figura 2.1.1.1: Efecto del pH en la formación del gel.⁷³

Capítulo 3

Geles de Óxido de Vanadio (V)

3.1. Síntesis

Como se ha visto en los capítulos anteriores, existen diversas variaciones entre los métodos utilizados para obtener *soles* y *geles*, en el Capítulo 1 de este trabajo se menciona que tales metodologías pueden ser usadas para obtener ambas fases. Algunos de los métodos más utilizados para obtener *soles* o *geles* hidratados de pentóxido de vanadio ($V_2O_5 \cdot nH_2O$), son descritas a continuación.

- A) *Método de Fontenot*.- Düllberg reportó la obtención de geles de óxido de vanadio utilizando H_2O_2 y V_2O_5 cristalino como precursores. En el apartado 3.2 de este capítulo, se abordara nuevamente este método⁸⁰.
- B) *Obtención de sol Biltz*.- El *sol* de V_2O_5 , se obtiene a partir de vanadato de amonio con ácido hidroclicórico, el cual es disuelto en agua. A la disolución coloidal obtenida se denomina “sol Biltz”⁸¹.
- C) *Sol Müller*.- Se utiliza como precursor, vanadio en agua incrementando la temperatura a 800 °C de esta manera, se obtienen geles de óxido de vanadio (V)¹⁵.
- D) *VOCL₃*.- Otra manera de obtener *soles* de V_2O_5 es mediante la termohidrólisis de disoluciones acuosas de $VOCL_3$ ⁸².
- E) *Hidrólisis*.- Es un método sugerido por Prandtl y Hess que consiste en la hidrólisis de eter isoamílico y ácido de ortovanadio, obteniendo así, un sol ácido de vanadio⁸³.

Cabe destacar que los métodos de síntesis más confiables para la obtención de geles de óxido de vanadio (V), son los que están basados en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares tales como los vanadatos o alcóxidos de vanadio⁸⁴.

Aunque utilizar alcóxidos de vanadio es confiable, su principal desventaja consiste en que, usualmente, son inestables como precursores, a más de tener un alto costo. De tal manera, el método más empleado, y estudiado, para preparar geles y xerogeles de V₂O₅, es mediante la acidificación de vanadatos NaVO₃ en disolución acuosa.

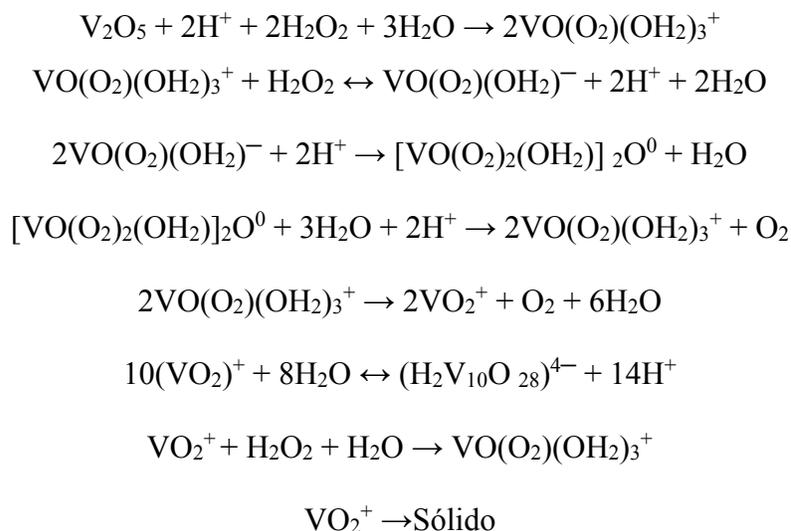
En éste método los precursores -los cationes- ácido decavanádico [H₂V₁₀O₂₈]⁴⁻ y dioxovanadio [VO₂]⁺ propician la formación de óxido de vanadio (V).

3.2. Método de Fontenot

En este trabajo el inicio de la síntesis está basado en este método, ya que es un proceso comúnmente utilizado para la síntesis de algunos óxidos de metales de transición, como WO₃, MoO₃, V₂O₅ o TiO₂.

Se caracteriza por la utilización de precursores metálicos u óxidos en disoluciones de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), se cree que este último conduce a la formación de peroxovanadatos, sin embargo, el proceso químico que guía a la precipitación de los óxidos o peróxidos aún no está bien definida. La disolución del V₂O₅ en H₂O₂, suele realizarse a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno con el propósito de controlar la formación del *gel*, ya que a concentraciones muy altas (≥ 30%), la reacción suele ser exotérmica y en ocasiones, violenta.

De esta manera, las especies peroxo son el resultado de disolver V₂O₅ en peróxido de hidrógeno⁸¹. Hasta ahora, el mecanismo de reacción que conduce a la formación del compuesto V₂O₅·nH₂O, no ha sido bien definido, Fontenot *et. al.* proponen la siguiente ruta como la más probable:



Como ya se mencionó, una de las cualidades más importantes del V_2O_5 , consiste en sus propiedades catalíticas y, precisamente, éstas favorecen la descomposición de complejos peroxo, permitiendo las reacciones de condensación a proceder.

Los geles de óxido de vanadio $V_2O_5 \cdot nH_2O$, son muy diferentes de los polvos de V_2O_5 , puesto que los geles de pentóxido de vanadio cuentan con la propiedad de permanecer estables por meses, inclusive por años; siempre y cuando se mantengan en condiciones óptimas para su preservación⁸⁰.

3.3. Propiedades de los geles hidratados de V_2O_5

Los geles de óxido de vanadio (V) han sido conocidos por más de un siglo, éstos son materiales compósitos, hechos por moléculas de solvente (H_2O) atrapadas dentro de una red de óxido (V_2O_5) con fuertes interacciones para que la interface óxido/agua y el gel de óxido de vanadio se comporte como un sistema monofásico; lo cual provoca que los componentes sólidos y líquidos no puedan ser separados bajo fuerzas gravitacionales usuales⁸¹.

Se sabe que el tamaño de los cristales obtenidos por medio de geles de V_2O_5 depende del método de crecimiento, ya que dependiendo de éste, el proceso de envejecimiento, la proporción de crecimiento de los cristales, regularmente, se incrementa en una sola dirección (eje c), mientras que para la otra (eje a) es bajo, y respecto al eje b, el espesor permanece prácticamente constante. Una característica de importancia, que presentan estos geles, es la presencia de moléculas de agua en la red; es decir, que el agua penetra únicamente en las cavidades entre las moléculas, guiando a una separación entre las láminas del óxido⁸³.

La presencia de moléculas de agua conduce a la exhibición de propiedades eléctricas del material; ya que la conducción iónica surge de la contribución del salto de protones H^+ a través de la estructura laminar del óxido de vanadio (V), en donde se supone el salto de protones, se debe al movimiento rotacional de las moléculas de H_2O ; esto ocurre solo cuando las moléculas de H_2O , toman su orientación en dirección al hidrógeno enlazante⁸³.

Es de tomar en cuenta que, además de las moléculas de agua, existe la formación de H_3O^+ en el *gel*, lo que se atribuye a la disociación ácida de moléculas de agua que ocurre para la interface V_2O_5/H_2O , guiando a la formación de especies adicionales que, de acuerdo a los análisis térmicos, sólo pueden ser removidos mediante tratamientos térmicos por encima de 300 °C.

La mayoría de autores citados reportan un proceso de tres pasos que, al parecer, es el más confiable para describir la salida térmica de agua y que por encima de los 250 °C, se obtiene el óxido de vanadio amorfo, mientras que la cristalización ocurre a partir de los 350 °C.



La dependencia del grado de hidratación del gel con la distancia interplanar es compleja, debido principalmente, a que cuando la intercalación toma lugar, es posible que la distancia basal sea incrementada o reducida, posiblemente debido a la inserción de nuevos iones o moléculas.

En resumen, las propiedades físicas de los cristales de V_2O_5 , dependen del método de crecimiento empleado, la química, la exposición térmica y del grado de confinamiento del óxido¹⁵.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

4.1. Materiales y Equipo

4.1.1. Condiciones Generales

A continuación se describen los materiales y el equipo utilizados durante el proceso de síntesis (tabla 4.1.1 y tabla 4.1.2) además de los equipos empleados (tabla 4.1.3) en las diferentes técnicas de caracterización del material obtenido en el presente trabajo.

Tabla 4.1.1. Reactivos utilizados para la síntesis del gel hidratado

Reactivos	Descripción
Óxido de Vanadio (V)	Cerac 99%
Peróxido de Hidrógeno H ₂ O ₂	Novap Farmacéutica, 11 volúmenes
Ácido nítrico HNO ₃	J.T. Baker 69-70 %
Ácido etilendiamintetraacético EDTA	Fluka 99 %
Acrilamida	Sigma 99 %
N, N'-metilenbisacrilamida	Fluka 99.5 %
α,α -azoisobutironitrilo AIBN	Fluka 98 %.
Hidróxido de amonio NH ₄ OH	J.T.Baker, 28.0-30.0 %.

Tabla 4.1.2: Equipo empleado para la síntesis

Equipo	Descripción
Mortero de ágata	Retsch RM 100
Microondas	Marca ESEVE Mic IV
Parrilla eléctrica	Thermo Scientific
Mufla	Thermolyne F48000

Tabla 4.1.3: Equipo empleado para la caracterización

Tipo de Análisis	Descripción
Difracción de Rayos X	Bruker-AXS D8-Advance
Microscopía electrónica de Barrido de Alta Resolución	JEOL JSM-7600F
Microscopía electrónica de transmisión	JEOL JEM – 1200 EXII
Microscopía electrónica de transmisión de Alta Resolución	JEOL JEM-2200 FS
Análisis termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido	SDT Q600 V8.3 Build 101. TA Instruments

4.2. Metodología de la Síntesis

A continuación se describe a grandes rasgos la metodología llevada a cabo en este trabajo para la obtención del gel hidratado.

1. *La obtención del sol, es el primer paso de la síntesis; lo cual se logra mediante la disolución de policristales de pentóxido de vanadio (Tabla 4.1.1).*
2. *Una vez obtenido el sol, se adecúa el pH de la disolución, el cual, debe ser neutro $\text{pH}=7$, con una solución básica (utilizando papel pH, como indicador) para crear el medio adecuado y agregar el agente quelante.*
3. *Toda vez ajustado el pH, se incorpora el EDTA (agente quelante), el cual, crea complejos con el metal vanadio (seis enlaces).*
4. *Después de formar complejos, comienza la formación del gel mediante la incorporación de la poli(acrilamida), la bis-acrilamida como entrecruzante y el AIBN como iniciador de la polimerización.*
5. *Una vez formado el gel, es expuesto a radiación con microondas, dando como resultado, el gel semideshidratado, que es tratado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para completar la deshidratación.*
6. *El material obtenido (gel deshidratado), es llevado a molienda en un mortero de ágata RM 100 (modelo Retsch), produciéndose un polvo.*
7. *Por último, se tomó una parte representativa del material tratado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, para realizar un análisis termogravimétrico y determinar el comportamiento del material.*
8. *Gracias al análisis termogravimétrico, se determinó la temperatura en que se llevó a cabo el tratamiento isotérmico, o sea, a temperatura constante ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) en la cual, se favorece el crecimiento cristalino.*

4.2.1. Síntesis

La síntesis del material, comienza mediante la obtención del *sol*, lo que se efectuó empleando el método reportado por Wang⁷⁹ y Fontenot *et al*⁷⁸, en donde se parte de la formación del *sol* a temperatura ambiente, empleando como precursores policristales de V_2O_5 y H_2O_2 , al 30% dando como resultante una disolución parcial. Posteriormente, se adicionó HNO_3 , para terminar de disolver los policristales.

Con el objetivo de propiciar el medio adecuado para que el agente quelante sea más eficiente, se agregó NH_4OH hasta alcanzar un $\text{pH}=7$. Toda vez alcanzado el pH deseado, se adicionó EDTA, para formar complejos con el ion metálico.

Posterior a la disolución se agregó, primero, la poliacrilamida como monómero; después se añadió el agente reticulador N-N'-metilen-bis-acrilamida, que sirve para entrecruzar el polímero.

Continuando con la polimerización, se adicionó a la disolución el iniciador químico α,α -azoisobutironitrilo (AIBN) manteniendo así la agitación a una temperatura de $\sim 80^\circ\text{C}$ para propiciar la formación del hidrogel (Figura 4.2.1.1). El AIBN, es el catalizador de la reacción de polimerización.



Figura 4.2.1.1: Gel de V_2O_5

En la tabla 4.2.1.1, se muestran los reactivos y sus cantidades utilizadas para la formación del *gel*; estas cantidades son el resultado de los cálculos estequiométricos realizados para la síntesis.

Tabla 4.2.1.1: Cantidades y reactivos utilizados para la formación del gel.

Reactivos	Cantidades (g)
Acrilamida C_3H_5NO	15
Metilbisacrilamida, MBA $NN-C_7H_{10}N_2O_2$	7.5
Azobisisobutironitrilo, AIBN $\alpha\alpha-C_8H_{12}N_4$	7.5
Ácido etilendiamino tetracético, EDTA $C_{10}H_{16}N_2O_8$	1.6

4.2.2. Irradiación con microondas

El gel hidratado fue irradiado con microondas; esto último se realizó en un horno-microondas acondicionado para funcionar en atmósfera inerte; la irradiación toma parte durante 24 minutos (con intervalos de 2 min e intervalos de reposo de 30 min para favorecer el enfriamiento del material y evitar la combustión).

Las microondas actuaron sobre el gel excitando los átomos y provocando una vibración intramolecular, entre las moléculas de agua y el metal que se encuentran en el gel, provocando así el incremento en la temperatura siendo ésta mayor a los 1000 °C; propiciando de esta manera, la deshidratación y descomposición del material.

Por último, el material es tratado a 100°C durante 5 h, obteniendo de esta manera un gel deshidratado.

4.3. Tratamiento Térmico; Crecimiento de los Cristales

Para conocer el comportamiento de equilibrio termodinámico del gel deshidratado se optó por realizar un análisis ATG-CDB, que nos proporcionó una curva de descomposición térmica, en donde se identificó la temperatura de equilibrio termodinámico del material; mediante esta información se colocó la muestra a 500 °C, para propiciar la descomposición de la fase orgánica y el crecimiento cristalino; el tiempo total de exposición térmica fue de 72 horas.

Se tomaron muestras del material a las 6, 12, 24, 48 y 72 horas para llevar un monitoreo de la cinética de crecimiento cristalino. En la tabla 4.3.1, se muestran las condiciones en las que el tratamiento térmico se llevó a cabo. La temperatura de exposición se incrementó en pasos de 100 °C.

Tabla 4.3.1: Nomenclatura y condiciones de tratamiento térmico

Muestra	Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	Atmósfera
V-6	6	500	Aire
V-12	12	500	Aire
V-24	24	500	Aire
V-48	48	500	Aire
V-72	72	500	Aire

Los tratamientos térmicos fueron realizados en una mufla Thermoline modelo 48000 con incertidumbre de ± 5 °C. Para cada muestra, se realizaron las técnicas de caracterización que se mencionan en la siguiente sección.

4.4. Caracterización

El monitoreo de la cinética de crecimiento se llevó a cabo mediante las técnicas de DRX, MEB, MET Y MET-AR (apéndice A) para estudiar la estructura cristalina y la morfología. A continuación se describen las características de éstas técnicas.

4.5. Técnicas de caracterización

4.5.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido ATG-CDB

Como ya se mencionó en la sección 4.2, antes de realizar la descomposición del gel deshidratado, el material fue analizado por medio de ATG-CDB para determinar el comportamiento de estabilidad termodinámica de la muestra; para lo cual se utilizó un equipo STD Q600 marca TA Instruments. La muestra se colocó en un porta-muestra de alúmina, en atmósfera de aire, en un intervalo de temperatura desde 0 °C a 100 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C.

4.5.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar la existencia de fases cristalinas y amorfas en el material se realizó difracción de rayos X, en un equipo Bruker-AXS D8-Advance, con un avance de pasos de 0.020 y un tiempo de barrido de 1.2s, desde 2° a 70° en 2θ, a temperatura ambiente.

4.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías obtenidas por MEB se realizaron en un equipo de emisión de campo tipo schottky JEOL Microscope JSM-7600F con detector EDS Oxford INCA X-ACT, a temperatura ambiente. Para analizar la muestra, se deposita el material en polvo en una cinta de carbono de doble cara situada sobre un portamuestras para MEB.

4.5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La estructura cristalina del V₂O₅ fue estudiada por medio de microscopía electrónica de transmisión en un JEOL 1200EX Jeol Microscope, con detector EDS para análisis químico, detector EELS para elementos ligeros, capa de televisión y sistema de barrido. El patrón de difracción fue tomado con un voltaje de 120 kV, con una intensidad de 70-80μA y con una cámara de longitud de 100 cm. La muestra se preparó con un émbolo de vidrio que esparce el material a analizar sobre una rejilla para MET.

4.5.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET AR)

Las muestras tomadas a partir de las 12 horas de tratamiento térmico, fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en un JEOL modelo JEM2200 FS, con emisión de campo y equipado con un corrector de aberración esférica para la lente

condensadora y un filtro omega cuyo voltaje de aceleración máximo es de 200 kV; el equipo cuenta con una resolución de 0.19 nm punto a punto, logrando así resolver estructuras en distancias interplanares de 1Å. El montaje de las muestras es el mismo que se utiliza en MET.

4.5.6. Análisis y Determinación de las Dimensiones de las nanobarras de V₂O₅

Para determinar el tamaño de las nanobarras obtenidas se analizaron las micrografías correspondientes a cada tratamiento térmico, empleando el software Image-J Launcher (desarrollado por Research Services Branch, RSB, by National Institutes of Health, NIH).

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo, se presentan los resultados de los tratamientos térmicos realizados a las muestras obtenidas de la síntesis descrita en el método experimental.

Mediante ATG, se obtuvo la temperatura de estabilidad termodinámica del gel deshidratado, la cual fue de 500 °C. También, se exponen las micrografías obtenidas por las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET Y MET-AR) realizadas a las muestras V-6, V-12, V-24, V-48 y V-72, lo que nos permitió observar una morfología en barras, así como la medición de sus dimensiones; además por medio de estas técnicas se corroboraron los resultados obtenidos por DRX.

5.1. Resultados de Análisis Termogravimétrico (ATG-CDB)

Para determinar el comportamiento termodinámico del gel deshidratado, se realizó un análisis termogravimétrico a una parte representativa de la muestra tratada a 100°C. En éste caso, el ATG (curva verde de la figura 5.1.1) arrojó como resultado, una pérdida de peso de ~1 %, en el intervalo de temperatura de ambiente a 100 °C (termograma de la figura 5.1.1, letra A), lo cual se atribuye a la evaporación de agua en la superficie del gel tratado, asociado a un proceso endotérmico, como se aprecia en la curva de CDB, curva azul de la figura 5.1.1, (letra A').

También se aprecia, claramente la disminución de ~22 % del peso, en el intervalo de temperatura de 200 °C – 550 °C (letra B) lo cual, indica combustión del material y se asocia con las tres señales exotérmicas presentadas en el mismo intervalo de temperatura en la curva de CDB. La figura 5.1.2, muestra una amplificación de ésta parte del análisis detallando las temperaturas de los eventos exotérmicos (338.84 °C, 401.96 °C y 477.11 °C) asociados a las letras U, V y W respectivamente, junto con el porcentaje de peso residual asociado a éstas temperatura. En la tabla 5.1.1, se puede observar el porcentaje de peso residual asociado al proceso de calentamiento y las exotermas registradas en la curva de CDB.

Sample: ECHLG GELDESH V2O5 AIRE SDT
 Size: 8.3550 mg
 Method: Ramp

ATG-CDB

File: ECHLG_GELHV2O5_AIRE_SDT(05-02-10).txt
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 05-Feb-2010 13:57
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

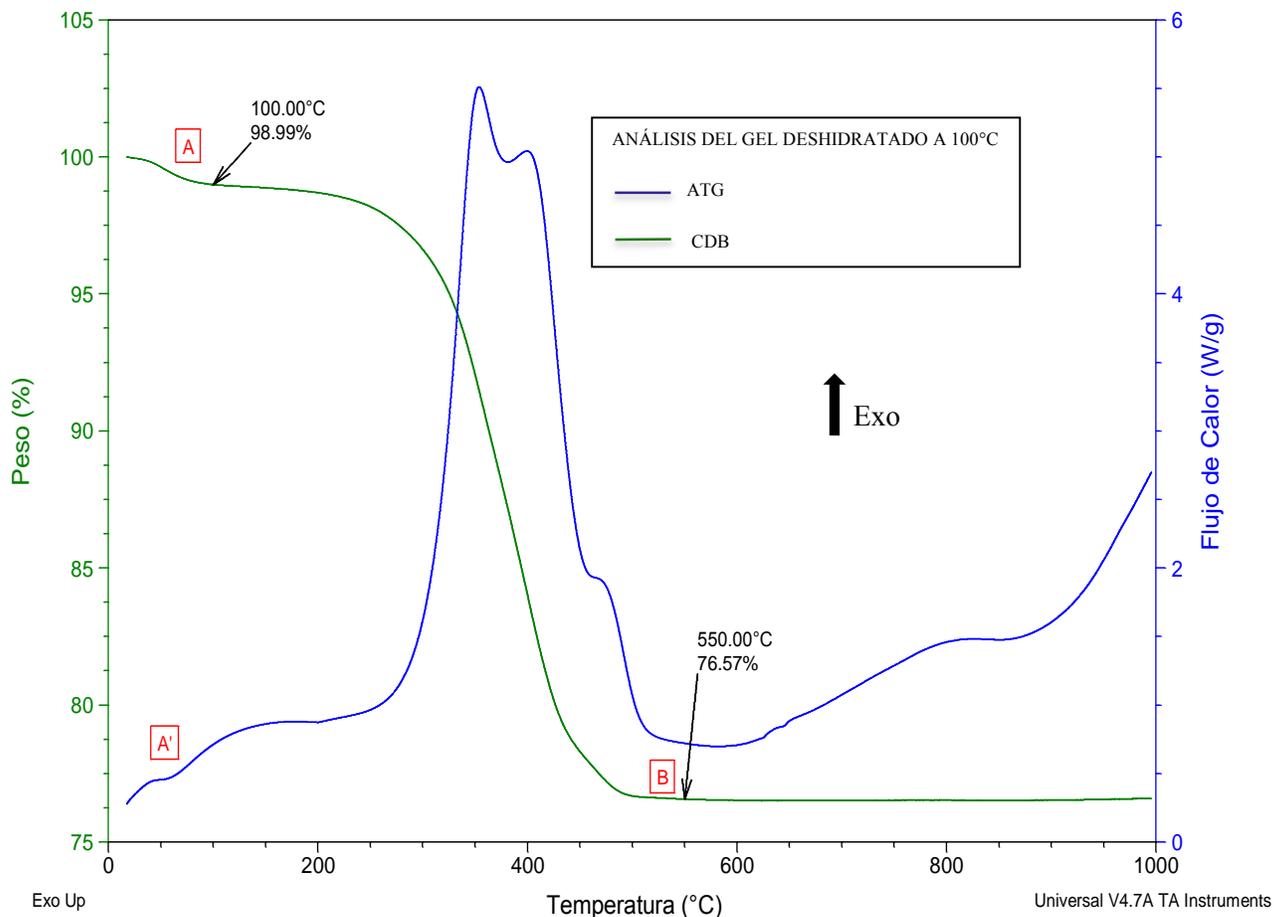


Figura 5.1.1: Gráfica TGA- CDB del gel deshidratado a 100 °C

El porcentaje de pérdidas de peso que se muestran en la figura 5.1.2 en la curva correspondiente al ATG (línea verde), están asociadas a los procesos exotérmicos (U, V y W) que aparecen en la curva de CDB (línea azul); en donde el primer evento (U) se atribuye al inicio de la cristalización de la fase α -V₂O₅. El siguiente evento, V, puede ser debido a un cambio de morfología de la fase α , en este caso de nanocristales a nanobarras. La tercer exoterma (W) podría estar relacionada con la formación de la fase β -V₂O₅.

Sample: ECHLG XEROGEL V2O5 AIRE SDT
 Size: 8.3550 mg
 Method: Ramp

ATG-CDB

File: ECHLG_GELHV2O5_AIRE_SDT(05-02-10).txt
 Operator: E FREGOSO
 Run Date: 05-Feb-2010 13:57
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

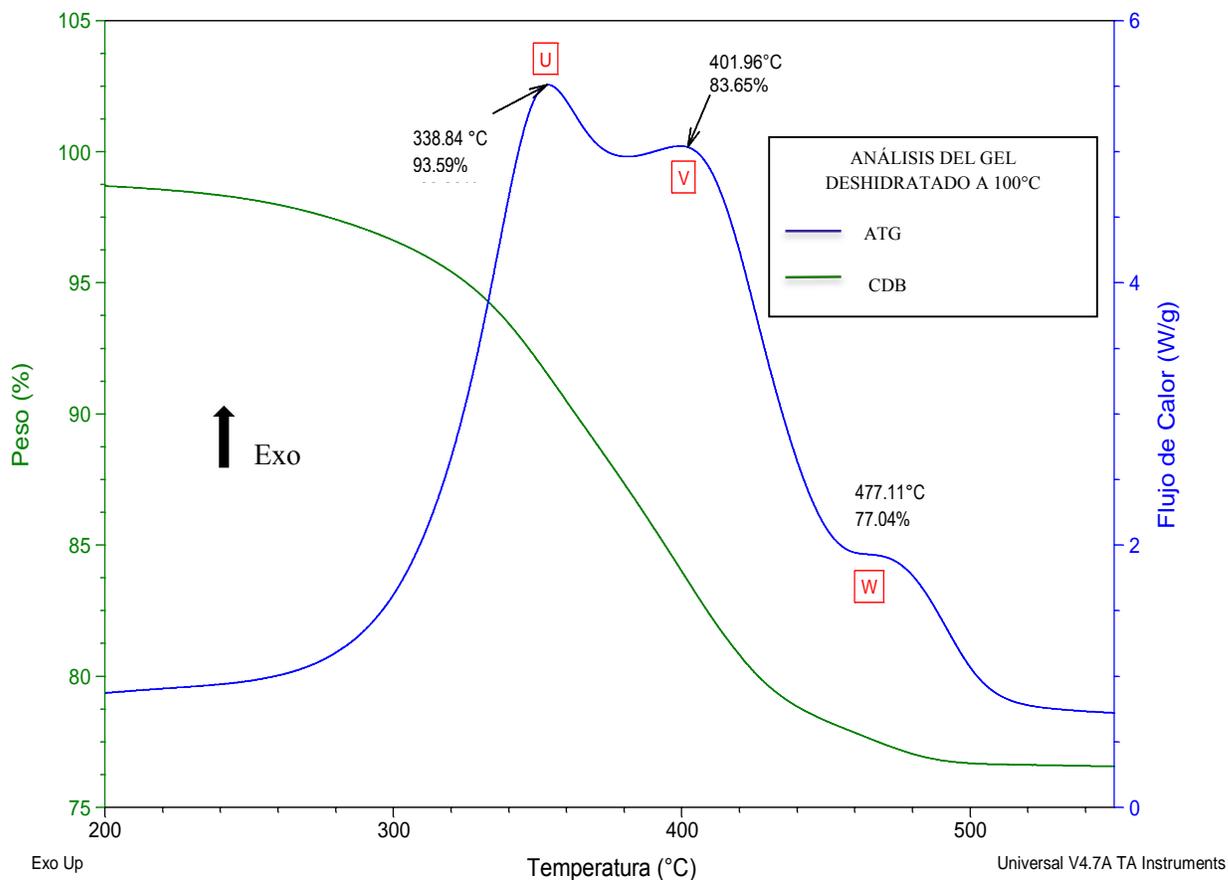


Figura 5.1.2: Ampliación de la Figura 5.1.1 en el intervalo de temperatura de 200 a 600 °C

Tipo de evento	Curva CDB	% pérdida Observado
Formación α	U	5.52
Transformación	V	9.95
Formación β	W	6.62

Tabla 5.1.1: Relación del % en peso de masa perdida.

El remanente de ~76 %, corresponde a la fase inorgánica del V_2O_5 , que se mantiene estable hasta los 1000 °C. Razón por la cual, el tratamiento térmico, se extendió hasta 72 horas para asegurar la total eliminación de material orgánico en la muestra.

5.2. Resultados de Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó un análisis de difracción de rayos X, a las muestras obtenidas de los diferentes tratamientos térmicos (tabla 4.3.1.) que al igual que en ATG, se observó la disminución del componente orgánico en función del tiempo de tratamiento térmico. El objetivo del análisis por difracción de rayos X en polvos, fue identificar las fases cristalinas y amorfas del material en estudio durante éste proceso.

La figura 5.2.1, muestra el patrón de difracción de cada una de las muestras; en donde se identificó la estructura cristalina del V_2O_5 , presentando ensanchamiento en las señales de difracción. Este comportamiento, se puede atribuir a la presencia de cristales de dimensiones nanométricas. Desde luego, se puede sospechar de una falta de homogeneidad en las dimensiones de los cristales. Lo anterior se corroborará más adelante con los análisis de MEB y MET.

En el difractograma correspondiente a la muestra **V-6** (figura 5.2.1) es difícil identificar alguna fase cristalina, pues la presencia de la fase existente parece ser esencialmente amorfa.

A partir del tratamiento térmico de 12 horas (**V-12**) se observan claramente, máximos de difracción; lo que indica la presencia de una fase cristalina junto con la fase amorfa. Los máximos de difracción observados presentan ensanchamiento en la base, lo que se asocia a la presencia de cristales de dimensiones nanométricas.

Durante el análisis se identificó la estructura cristalina conocida como Shchervinaite (a partir de la muestra **V-12**) y su composición química según la base de datos Powder Diffraction File PDF: 41-1426 es α - V_2O_5 , con una celda unitaria ortorrómbica y parámetros de red: $a= 11.5160$ Å, $b= 3.5656$ Å y $c= 4.3727$ Å. Grupo espacial Pmmn (59).

También, se identificó la fase Bannermanite monoclinica (β - V_2O_5) de la base de datos PDF: 24-1155, señalada con (*) en el difractograma rotulado como **V-72** de la figura 5.2.1, con el grupo espacial, A 2m (12).

La indexación realizada muestra los planos de difracción característicos de Shchervinaite V_2O_5 como se aprecia en el difractograma correspondiente a la muestra **V-72**; en donde se indican los planos (hkl) más representativos de la fase en estudio. Mientras que los indicados como (*) corresponden a la fase minoritaria formada (Bannermanite).

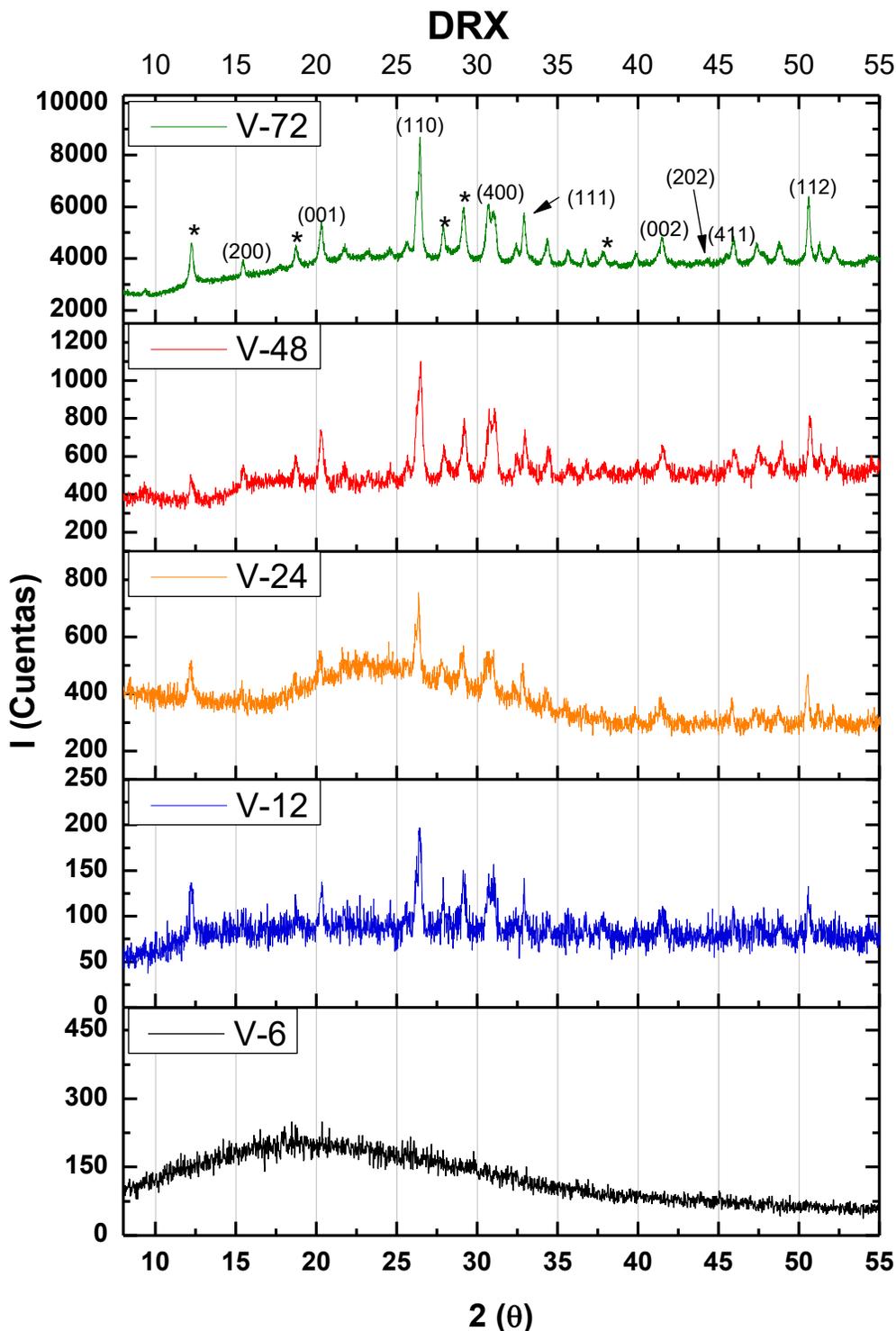


Figura 5.2.1: Patrones de difracción de las muestras tratadas a 500°C

Es importante mencionar, que los datos recabados por ésta técnica, se corroboraron mediante las técnicas de MEB, MET y MET-AR (véase el apartado 5.3 y 5.4).

5.3. Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Las micrografías obtenidas por medio de la microscopia electrónica de barrido de alta resolución, ayudaron a determinar el tamaño de los cristales formados e identificar la morfología del material después del tratamiento térmico realizado a 500 °C, durante diferentes periodos de tiempo.

A continuación, en las figuras 5.3.1 a 5.3.5, se muestran las micrografías obtenidas; en donde podemos observar la evolución de los nanocristales obtenidos conforme incrementa el tiempo del tratamiento térmico.

Iniciando con la figura 5.3.1, que corresponde a la muestra **V-6**, se pueden apreciar algunos cúmulos que carecen de geometría alguna. Además se aprecia una fase amorfa, atribuible a la fase polimérica presente en la muestra.

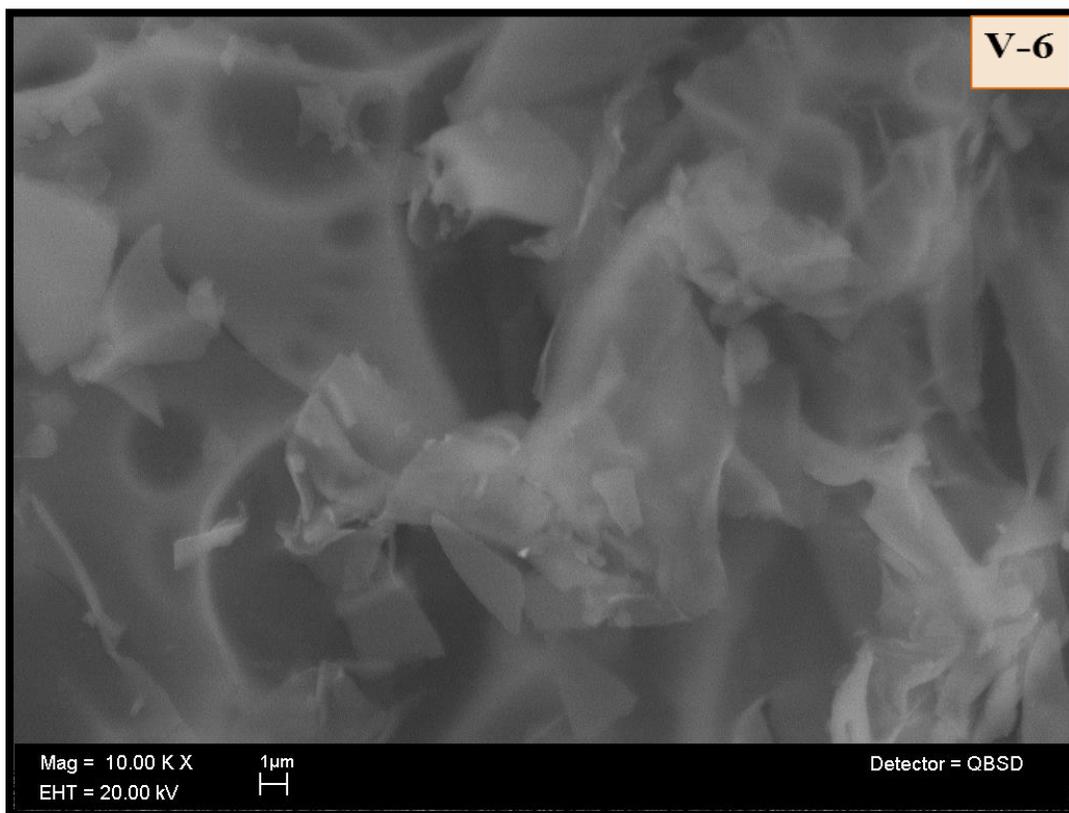


Figura 5.3.1: Micrografía de MEB de V-6

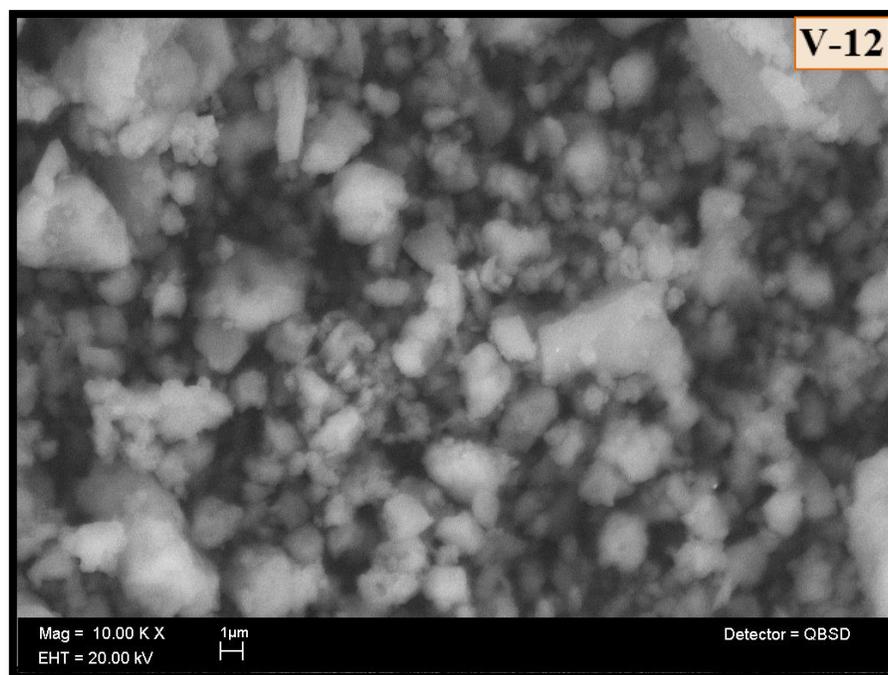


Figura 5.3.2: Micrografía de MEB de V-12

A las 12 horas de tratamiento térmico, en la muestra **V-12** (figura 5.3.2) se puede observar aún la presencia de la fase orgánica (amorfa), además se aprecia una falta de homogeneidad en tamaño de los cúmulos.

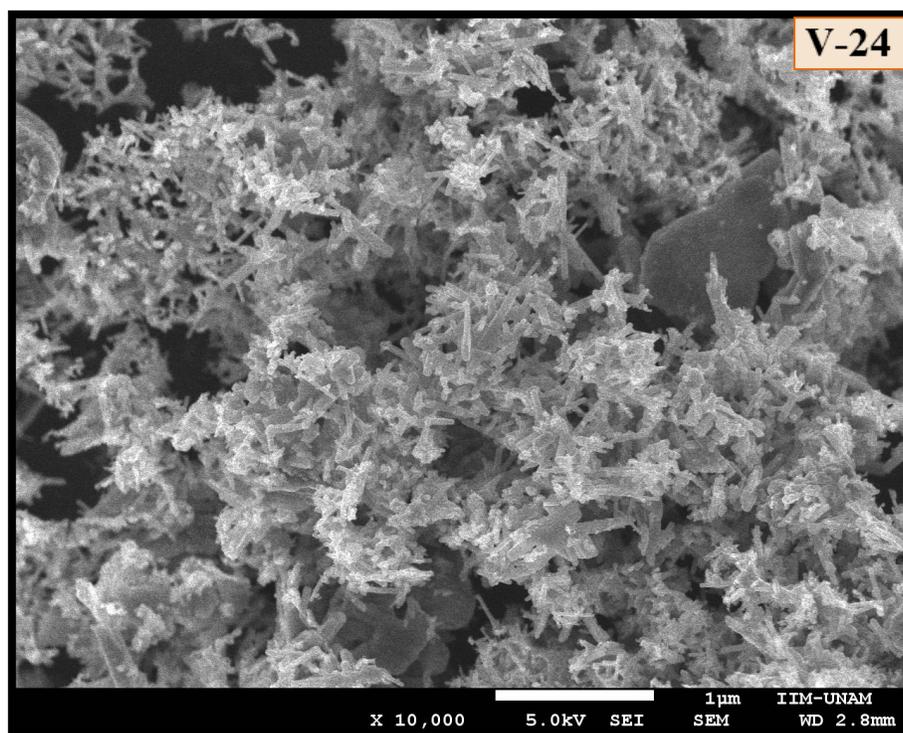


Figura 5.3.3: Micrografía de MEB de V-24

Respecto a la micrografía de la muestra **V-24** (fig. 5.3.3) se observa que comienza la formación de cristales, aunque su morfología aún no puede ser definida con exactitud, por su apariencia podrían ser nanoalambres, nanotubos o nanoagujas.

Referente a la muestra con 48 horas de tratamiento térmico, **V-48** (figura 5.3.4) se observa claramente la formación de cristales en forma de nanobarras, con tamaño aparentemente uniforme.

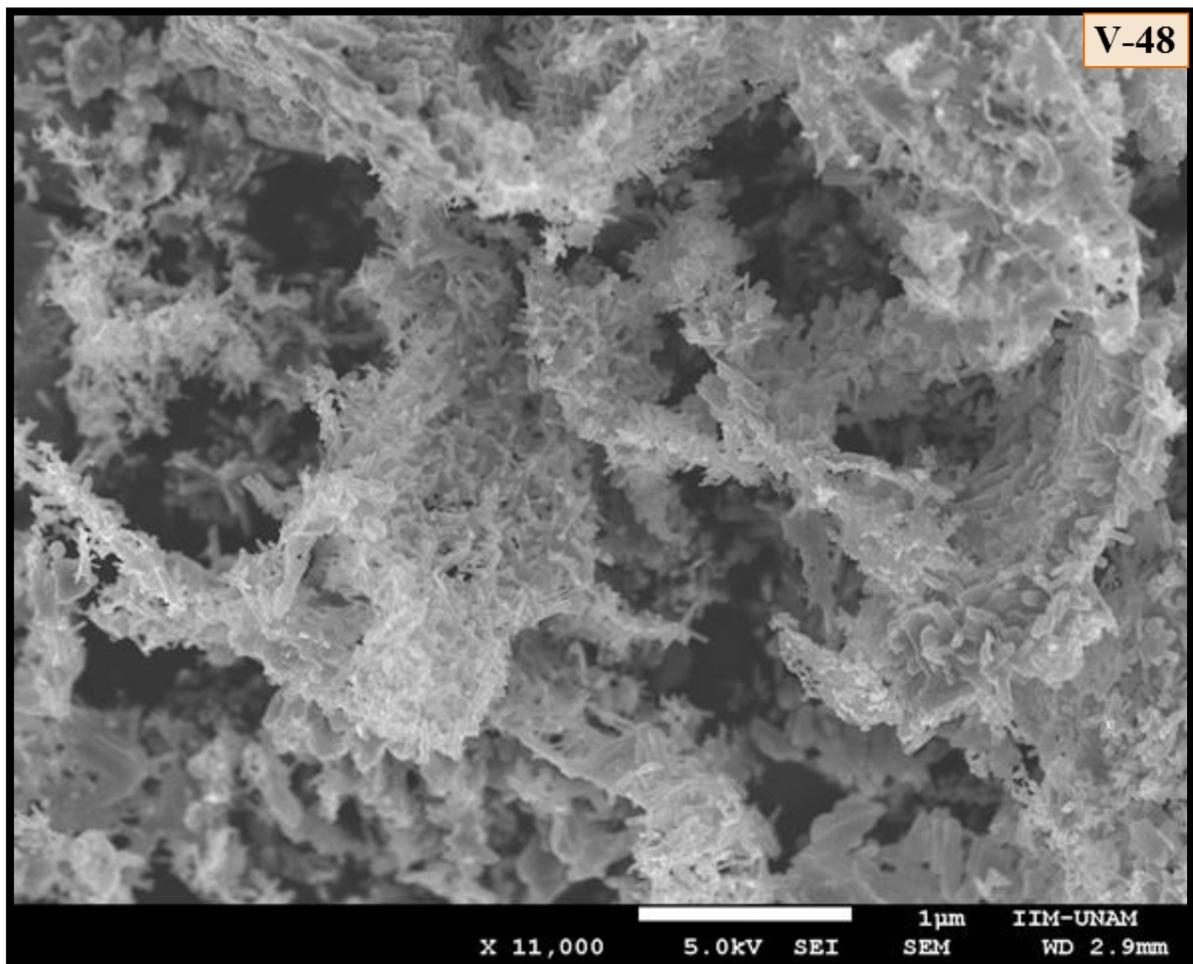


Figura 5.3.4: Micrografía de MEB de V-48

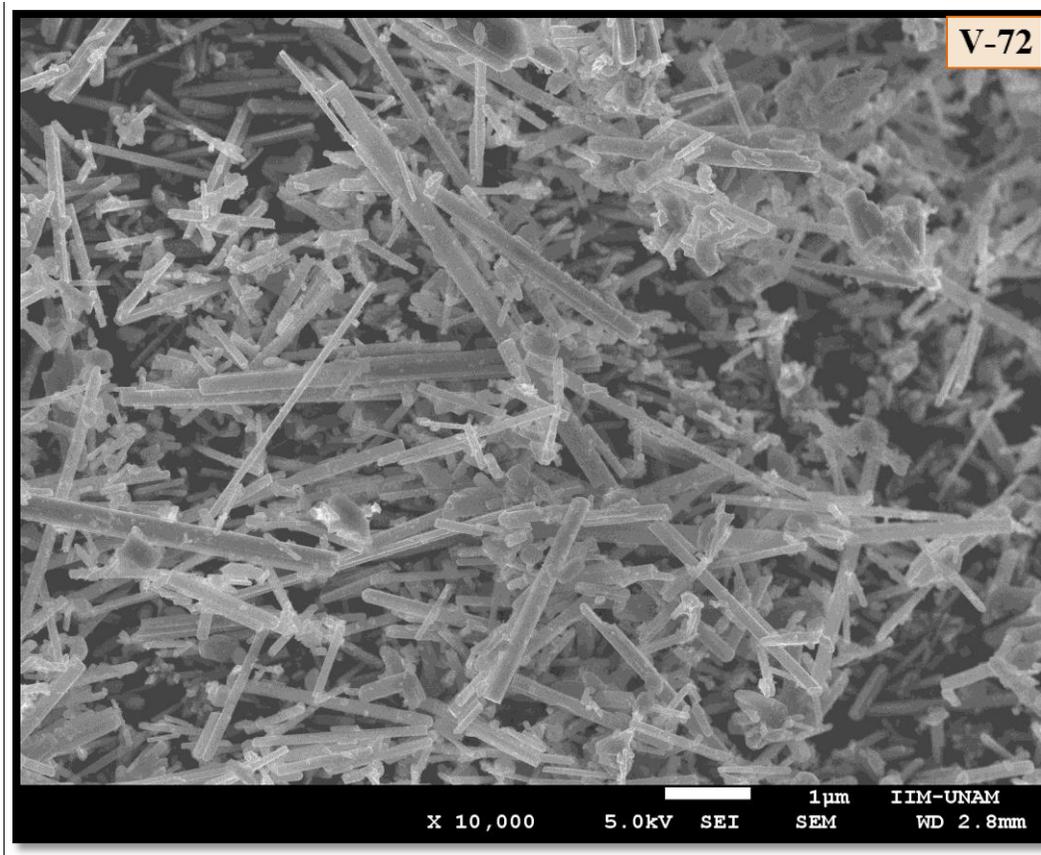


Figura 5.3.5: Micrografía de MEB de V-72

Por último, en la muestra **V-72** (figura 5.3.5) se observa claramente que las dimensiones de los cristales ha aumentado a décimas de micra en forma de barras. Además, se observa la formación de pequeños cúmulos con características amorfas, esto último, puede deberse a la presencia de la otra fase identificada por difracción de rayos X.

5.4. Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. (MET Y MET-AR)

Las microscopías observadas con microscopía electrónica de transmisión proporcionaron la información necesaria para determinar la presencia de una morfología en barras; también se corroboraron algunos datos obtenidos por difracción de rayos X, como la estructura cristalina ortorrómbica.

A continuación se muestran las micrografías obtenidas de cada muestra, por estas técnicas:



Figura 5.4.1: Micrografía de MET de V-6

La muestra **V-6** fue analizada por MET, en ella se puede observar un cúmulo de cristales (figura 5.4.1) los cuales no se aprecian con mucha claridad debido a la existencia de humedad en la muestra.

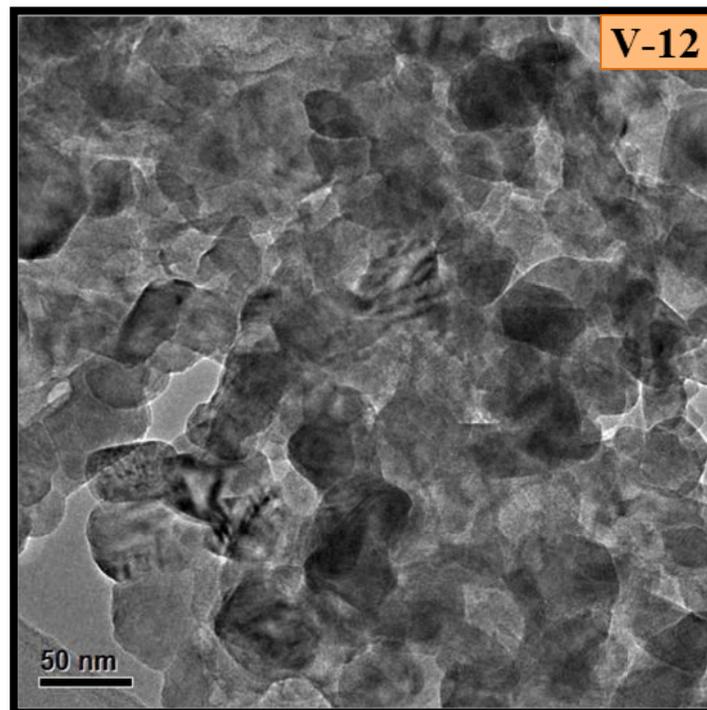


Figura 5.4.2: Micrografía de MET-AR de V-12

En la figura 5.4.2, correspondiente a la muestra **V-12**; la definición de la imagen es mucho mejor en comparación con la muestra **V-6**, pero aún se aprecia amorfocidad, lo cual, es debido a la presencia del polímero.

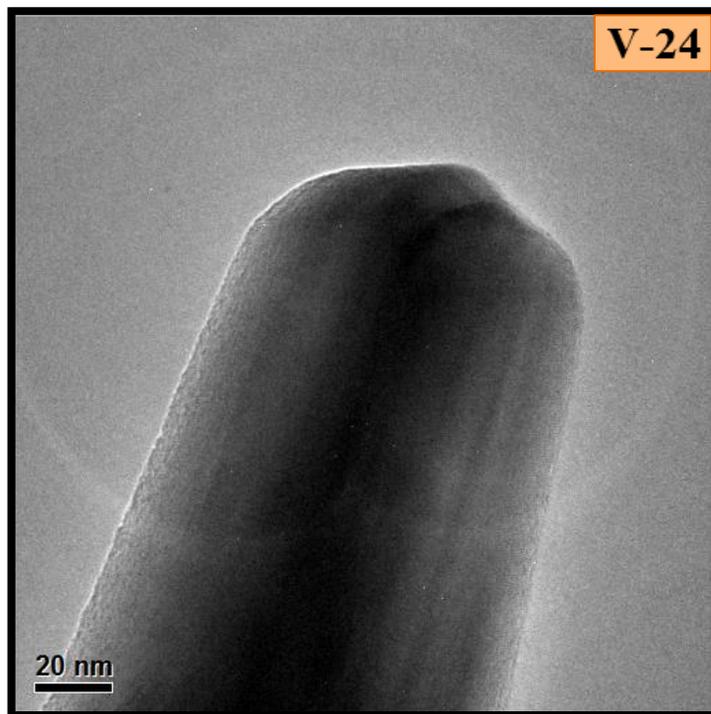


Figura 5.4.3: Micrografía de MET-AR de V-24

Continuando con la interpretación, en la figura 5.4.3, se observa la muestra **V-24**, en la cual se realizó un acercamiento a uno de los cristales presentes y se observó uno de los extremos, en donde se aprecia claramente la morfología que presentan los nanocristales en forma de barra.

La figura 5.4.4 (a), presenta un acercamiento a una nanobarra formada a 48 horas de tratamiento térmico **V-48** utilizando la técnica de MET-AR. En esta micrografía se indica la dirección de crecimiento preferencial de los cristales en forma de nanobarras esta micrografía fue tomada a la muestra sobre el eje de zona $[1 \ -3 \ -1]$. Además, los patrones de difracción de electrones que se muestran en las figuras 5.5.4(a) y 5.5.4 (b) indican que se trata de una estructura cristalina ortorrómbica, tal como, se identificó por difracción de rayos X.

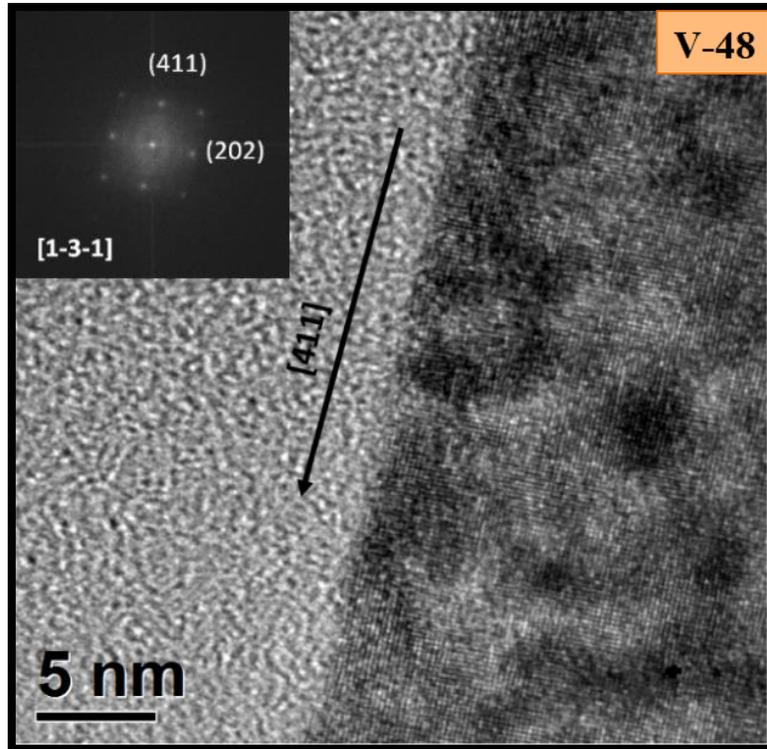


Figura 5.4.4: (a) Micrografías de MET-AR de V-48

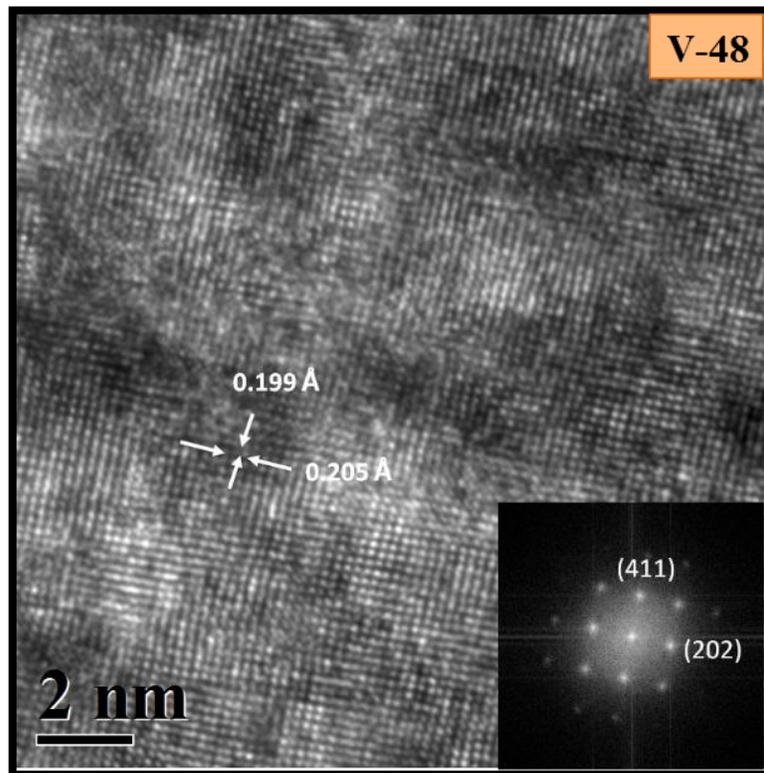


Figura 5.4.4: (b) Micrografía de MET-AR de V-48

Por último, en la figura 5.4.5, se presenta la muestra **V-72**; en donde se visualizan algunos cristales con morfología en barras bien definidas.

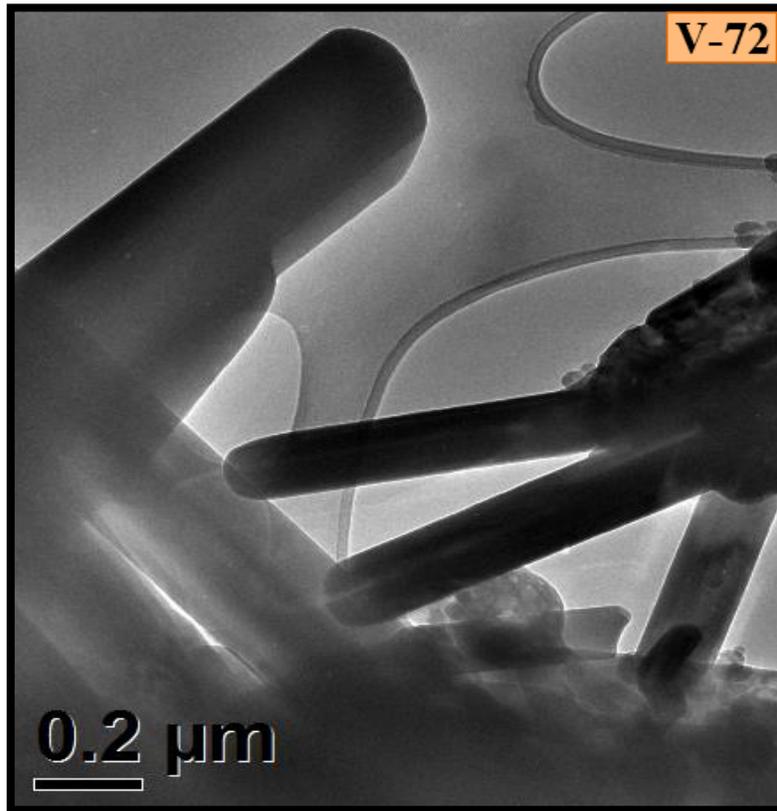


Figura 5.4.5: Micrografía de MET-AR de V-72

Nota: En el apéndice B, se pueden observar más micrografías tomadas en diferentes regiones, tanto de MEB, como de MET

5.5. Análisis y determinación de las dimensiones de las nanobarras de V_2O_5 .

Con ayuda del programa ImageJ, se determinaron las dimensiones que presentaron las nanobarras en cada una de las muestras. En la tabla 5.5.1, se presenta el resultado de cada medición, en donde se observa una clara relación entre el crecimiento de las nanobarras con el tiempo de tratamiento térmico.

Muestra	Diámetro (nm)	Longitud (nm)
V-6	----	----
V-12	----	----
V-24	22.31 ± 0.89	67.45 ± 0.081
V-48	43.13 ± 0.85	82.71 ± 1.41
V-72	75.81 ± 2.78	898.25 ± 49.37

Tabla 5.5.1: Dimensiones que presentan las nanobarras conforme se incrementa el tiempo de tratamiento térmico. Los números en la columna 1 (izq.) indican las horas de tratamiento térmico.

La figura 5.5.1, expone la distribución de tamaño de las nanobarras con respecto al tiempo de tratamiento térmico. De la muestra V-6 se realizaron 11 mediciones correspondientes a pequeños cúmulos visualizados por la técnica de MET (figura 5.4.1) arrojando como resultado un tamaño promedio de 10.12 ± 0.33 nm; como se indica en la figura 5.5.3 inciso a).

En la misma figura pero inciso b); se visualiza el histograma de la muestra V-12 en donde el tamaño promedio fue de 13.02 ± 0.43 nm; las mediciones para esta muestra (11 en total) fueron tomadas de cúmulos, que pueden ser fácilmente distinguibles en la figura 5.3.2.

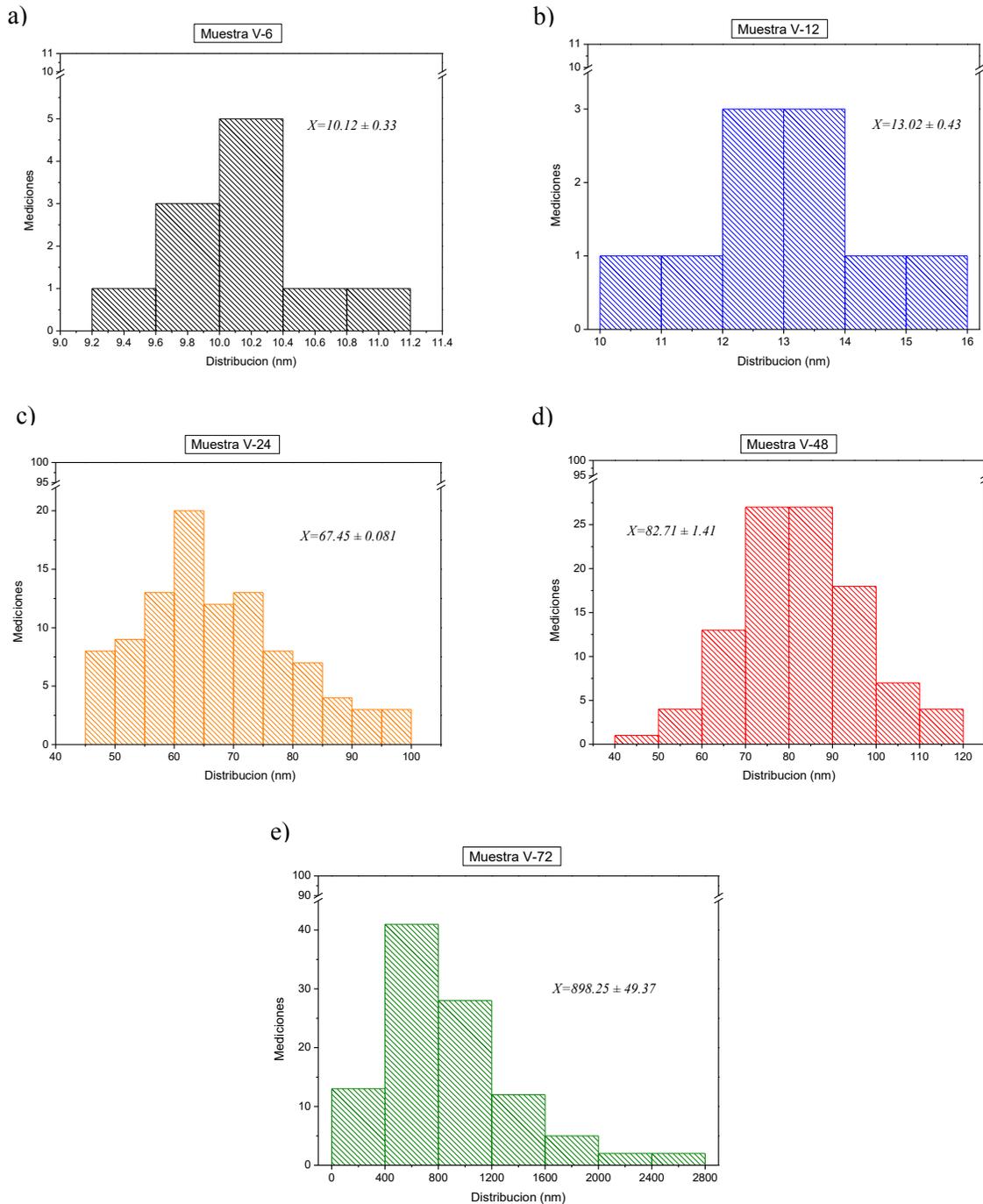


Figura 5.5.1: Gráficas de distribución de tamaños; a) distribución de cúmulos en V-6, b) distribución de cúmulos en V-12, c) distribución de nanobarras en V-24, d) distribución de nanobarras en V-48 y e) distribución de nanobarras en V-72

El histograma de la figura 5.5.1, inciso c) muestra V-24, es el resultado de los cálculos realizados a 100 mediciones tomadas de la figura 5.3.3, originando un tamaño promedio de nanobarras de 67.45 ± 0.081 nm.

De la misma forma, se realizaron 100 mediciones a la muestra V- 48, originadas de la figura 5.3.4, arrojando un tamaño promedio de nanobarras de 82.71 ± 1.41 nm como se puede apreciar en la figura 5.5.3, inciso d). Por último de la figura 5.3.4, se realizaron 100 mediciones correspondientes a la muestra V-72, originando un histograma (figura 5.5.3, inciso e)) que indica que el tamaño promedio de cristales en barra es de 898.25 ± 49.37 nm.

Para complementar el estudio del crecimiento de los cristales en función del tiempo se graficaron los resultados obtenidos por ImageJ como lo muestra la figura 5.5.2, en donde se observa la cinética de crecimiento cristalino que presentaron las nanobarras de V_2O_5 , a partir de las 24 h de tratamiento térmico y, que está asociada a la dirección de crecimiento [411] identificada por MET-AR (sección 5.4) que de acuerdo con la siguiente gráfica, presentan una curva de forma sigmoideal.

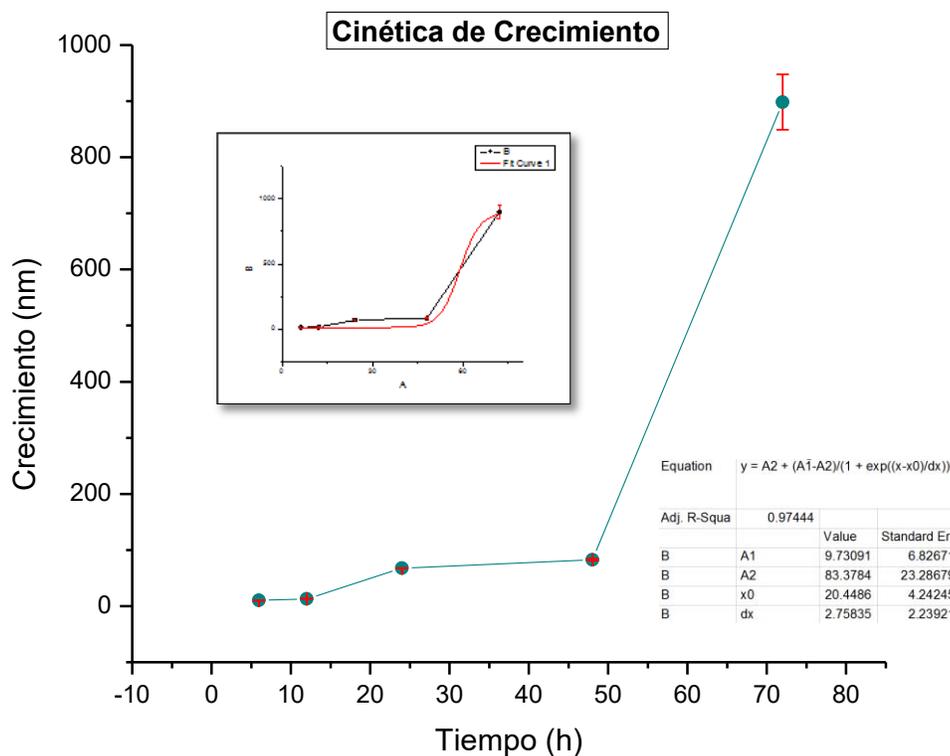


Figura 5.5.2: Gráfica de cinética de crecimiento de las nanobarras.

Discusión

El análisis realizado por ATG, proporcionó la estabilidad termodinámica del material, y en base a ello se estableció la temperatura de tratamiento isotérmico, la cual fue de 500 °C, mediante un seguimiento realizado cada 6 h, se pudo observar la cinética de crecimiento de las nanobarras por diferentes técnicas (ATG-CDB, DRX, MEB, MET y MET-AR).

A través de ATG-CDB se observó la eliminación de la fase polimérica y la formación de los polimorfos, α -V₂O₅ (ortorrómbico) a partir de los 350 °C y β -V₂O₅ (monoclínico) a partir de los 450 °C, estas fases fueron identificadas por difracción de rayos X, DRX (figura 5.2.1) a partir de las 12 h de tratamiento térmico (muestra V-12) mismas que se fueron definiendo conforme incrementó el tiempo de exposición térmica a 24, 48 y 72 h (muestras V-24, V-48 y V-72)

Asimismo por DRX, se observó un incremento de ruido, principalmente en la muestra V-72, lo que es atribuido a residuos de la fase orgánica amorfa; esto último se confirmó con los análisis realizados por MEB y MET-AR, en donde se observó carbón residual en forma de pequeños cúmulos amorfos que igual que en DRX incrementaron en relación con el tiempo de exposición térmica, esto se puede observar con mayor claridad en la muestra V-72, tanto en MEB, como en MET-AR (ver apéndice B).

Respecto al crecimiento de las nanobarras, se distingue claramente la transición de nanocúmulos observados por MEB (Muestra V-12) a nanobarras (muestra V-24) que está asociada al evento exotérmico registrado por CDB a los 401.96 °C, éste mismo acontecimiento se vio reflejado en DRX, en donde se observó el inicio del crecimiento cristalino a partir de las 12 h de exposición térmica.

Las nanobarras obtenidas por el método que aquí se propone, presentaron un alto grado de homogeneidad, principalmente a las 48 h, visible por MEB (véase apéndice B, muestra V-48) que igualmente sugiere la figura 5.5.1-a, a través del histograma correspondiente a dicha muestra, en donde se registró un tamaño promedio de 82.71 ± 1.41 nm.

Como advierte la figura 5.5.1, con referencia a la distribución de tamaños, junto con la gráfica de la figura 5.5.2; la cristalización presenta una estrecha relación con el tiempo de tratamiento isotérmico, pues como lo indica la figura 5.5.2; existe un crecimiento de tipo exponencial

claramente visible en el último tratamiento térmico, muestra V-72 con un tamaño promedio de 898.25 ± 49.37 nm, mismo que se asoció a la sinterización existente entre las nanobarras, que se presenta de manera longitudinal en la frontera de grano como se observó por MEB, en la micrografía de la figura 5.3.5 y que además se ve reflejado por DRX mediante señales de difracción más finas. Por lo tanto, la formación de nanobarras no depende únicamente de la variación de temperatura en un tratamiento térmico, mejor dicho; la formación de barras cristalinas, dependerá de diversos parámetros como son: el método de síntesis, la cantidad de precursores utilizados, la temperatura de tratamiento térmico y el tiempo de exposición térmica.

De acuerdo a lo expuesto hasta ahora, se considera que la utilización del método de sol-gel modificado, asistido por microondas; es adecuado para la obtención de nanobarras de óxido de vanadio (V) de esta manera, la investigación aquí realizada, nos brinda información de gran importancia acerca de un método novedoso de síntesis utilizado para la obtención de un material (nanobarras de V_2O_5) con aplicaciones ilimitadas. Es importante resaltar que no existen hasta el momento, publicaciones que hagan referencia a la síntesis de nanobarras de V_2O_5 por éste método.

Capítulo 6

Conclusiones

- ♦ Mediante el método de sol-gel modificado, asistido por microondas es posible sintetizar nanobarras de V_2O_5 , con estructura cristalina ortorrómbica.
- ♦ Las dimensiones mínimas que presentan las nanobarras logradas son de 80 nm de longitud y 10 nm de diámetro, mientras que a altos valores de tiempo de tratamiento térmico, el registro fue de 100 nm a más de 2 μm de longitud, obtenidos mediante el programa ImageJ.
- ♦ Mediante un análisis ATG, se pudo conocer, el proceso de descomposición de este material para formar V_2O_5 , y establecer la temperatura (500 °C) para el tratamiento isotérmico de esta síntesis.
- ♦ El análisis de CDB, registró tres eventos exotérmicos, que están asociados a las temperaturas de combustión de la fase orgánica, fortaleciendo de ésta manera la idea de tratar térmicamente el sol-gel para sintetizar el V_2O_5 .
- ♦ A partir de la combinación de las técnicas de caracterización de ATG, CDB, DRX, MEB y MET-AR, se pudo observar la cinética de crecimiento de las nanobarras, en función del tiempo, así como, identificar su estructura cristalina ortorrómbica y morfología en forma de barra cilíndrica.
- ♦ A partir de las 24 horas de tratamiento térmico se observaron nanobarras de V_2O_5 bien definidas, pero poco abundantes y con restos de material sin cristalizar, pero los mejores resultados de síntesis de nanobarras se observaron a las 48 horas de tratamiento térmico registrando un tamaño medio de barras de 82.13 ± 1.41 nm.

En resumen, el método de síntesis utilizado en este trabajo, resultó ser novedoso y muy eficiente para la obtención de nanocristales de V_2O_5 . Así mismo favorece preferencialmente el crecimiento de cristales con morfología en barra en tamaño nanométrico, siendo éstas inferiores a las reportadas por algunos de los métodos de síntesis ya descritos, cabe destacar que el tiempo de tratamiento térmico en el que se obtienen las nanobarras (48 horas) resultó ser adecuado, pues como se observó en las micrografías, existe una homogeneidad en los cristales. Finalmente, no existen registros que indiquen la síntesis de éste material por medio de este método.

6.1. Perspectivas

A partir de la síntesis de éste material, la metodología puede aplicarse para:

- Realizar estudios acerca de las propiedades ópticas de las nanobarras con potenciales aplicaciones en láseres o celdas solares.
- Realizar estudios de propiedades eléctricas del material, ya que el V_2O_5 presenta características de sensibilidad a la humedad relativa del medio ambiente, por lo tanto, puede también ser utilizado, como sensor de humedad.
- El V_2O_5 por su naturaleza catalítica, se puede utilizar como parte de baterías, mediante la intercalación con otros elementos como Li o Yb. Entre otras futuras investigaciones.

Apéndices

Apéndice A

Técnicas de Caracterización Método Termogravimétrico (TG) ⁸⁵.

En un análisis termogravimétrico, se registra de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, ya sea en función de la temperatura o, bien, en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo) y en el segundo (experimento isoterma) la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura, se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Existen otros tipos de análisis denominados, termogravimetría diferencial, en donde se registra o representa la variación de masa o, derivada, con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. La siguiente figura ilustra los dos tipos de termograma a) convencional y b) diferencial.

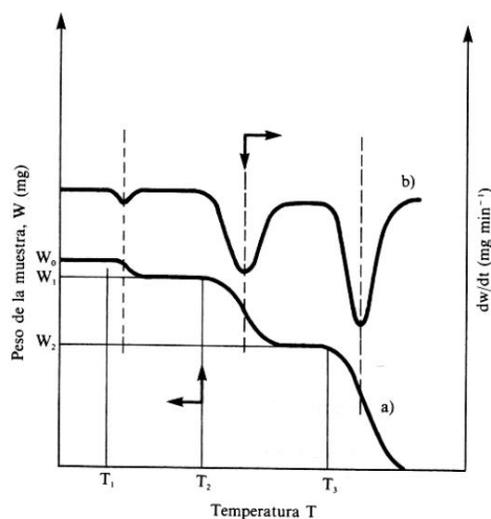


Figura A.1 Diferentes tipos de termogramas

Instrumentación

Los instrumentos generalmente empleados en termogravimetría constan de:

1. Balanza analítica sensible
2. Horno
3. Sistema de gas de purga para atmósfera inerte
4. Microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Balanza

El tipo de balanza más comúnmente utilizada, tiene un intervalo de medición entre 5 y 20 mg. Si bien el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno.

Un cambio en la masa de la muestra, provoca una desviación del brazo que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E que está situada entre uno de los polos de un imán permanente F .

El campo magnético, generado por la corriente de la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge se transforma en información sobre la masa, o pérdida de masa, en el sistema de adquisición de datos. En muchos casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.

Horno

El intervalo de temperatura de la mayoría de los hornos utilizados en termogravimetría, van desde la temperatura ambiente, hasta 1500°C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno, desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min.

Para evitar la transferencia de calor a la balanza, es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente, se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis.

Preparación de la muestra

En general, la preparación de una muestra no presenta dificultades; en la siguiente figura se aprecia la manipulación de una muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica; en este paso se coloca la muestra sobre una cápsula de platino y, ésta se deja suspendida mediante un soporte de un alambre en forma de gancho, quedando finalmente en el interior del horno que a su vez, está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de la muestra.

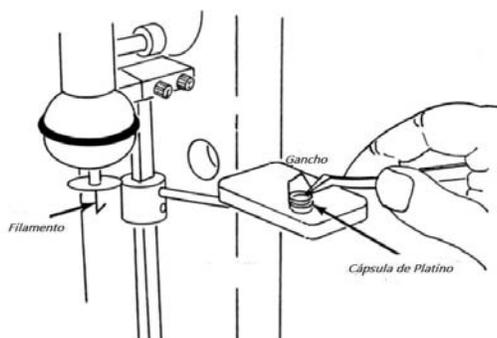


Figura A.2 Colocación de la muestra

Aplicaciones

Los métodos termogravimétricos, están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

Quizás entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentra el estudio de polímeros, ya que éstos proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas fases poliméricas.

Además los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero, y en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación.

Calorimetría Diferencia de Barrido (CDB)^{86,87}.

La caloría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los se produce una variación entálpica, como puede ser la determinación de calores específicos, los puntos de ebullición y cristalización y la pureza de compuestos cristalinos etc.

Como se sabe, los materiales al ser calentados o enfriados pueden cambiar su estructura o composición, entre otros eventos; estas transformaciones están ligadas al intercambio de calor. La calorimetría diferencial de barrido, mide el flujo de calor desde y hacia la muestra, esto es, que mide las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlada, determinando la temperatura a la cual se produce un evento térmico.

Los cambios de energía permiten encontrar y medir las transiciones que ocurren en la muestra cualitativamente y anotar la temperatura donde ellos ocurren, para así caracterizar un material por sus procesos de fusión, medidas de transiciones vítreas, etc.

Como ya se mencionó, la propiedad que es medida por CDB, es el flujo de calor, el flujo de energía dentro o fuera de la muestra como una función de la temperatura o el tiempo. El valor real de la medida de flujo de calor depende del efecto de la referencia y no es absoluto. Existen dos convenciones diferentes para visualizar la curva de flujo de calor: una muestra endotermas en la dirección hacia abajo y la otra hacia arriba. Tradicionalmente el flujo de calor en sistemas endotérmicos son mostrados hacia abajo, en donde las transiciones endotérmicas resultan en una temperatura diferencial negativa. Cuando el barrido comienza éste se toma un periodo de tiempo para que la energía sea transmitida a ambos, la muestra y la referencia, con el fin de producir la velocidad de calentamiento requerida; así existe siempre un corto periodo de inestabilidad al comenzar el barrido antes de que la velocidad de calentamiento (o enfriamiento) sea establecida. Éste quizás aparezca como un paso endotérmico pero debe variar de barrido a barrido. Este periodo es denominado transición vítrea (T_g) y ésta es la temperatura asignada a una región por encima de la cual los materiales amorfos son fluidos o elásticos y, por debajo de la cual, son inmóviles y rígidos.

Algunos materiales en su estado amorfo exhiben cambios substanciales en las propiedades físicas durante la transición vítrea, lo que la hace, una de las medidas de transición más comunes usando métodos térmicos. Además es exhibida solamente por estructuras amorfas; los materiales totalmente cristalinos no muestran esta transición.

Difracción de Rayos X^{88,89}

Las radiaciones electromagnéticas de las longitudes de onda comprendidas entre 0.02 y 100 Å, se conocen como rayos X; las distancias interplanares en un sólido cristalino son del orden de 1 a 10 Å y ello permite el uso de los rayos X para producir fenómenos de difracción a partir de los cuales se puede determinar la estructura cristalina.

Los rayos X se producen al impactar un haz de electrones acelerados sobre una placa metálica mediante un potencial externo, extremadamente alto, entre 15 y 45 kV.

Los electrones proceden de un filamento incandescente, generalmente de wolframio, que actúa como cátodo y la placa metálica, que constituye el ánodo (también llamado anticátodo) en un recinto cerrado y al alto vacío. Tras el choque de la corriente de electrones sobre el anticátodo éste emite fotones de longitudes de onda correspondientes a los rayos X.

Esta emisión de energía es consecuencia de los electrones del haz que poseen energía suficiente para arrancar otros electrones en los orbitales más profundos de los átomos metálicos del anticátodo. Una vez producida esta ionización, otros electrones de los orbitales, más externos saltan a esos orbitales profundos y se libera energía en forma de radiación electromagnética como lo describe la siguiente ecuación:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

En donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda.

La frecuencia de la radiación emitida es característica del metal que forma el anticátodo, ya que cada elemento tiene una distribución energética específica en su configuración electrónica.

Entre las radiaciones utilizadas en la difracción de rayos X, están las de los anticátodos de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de Mo ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), la primera radiación se utiliza especialmente para muestras en polvo y la segunda para monocristal.

Estas radiaciones son intensas y están formadas por dos haces de longitud de onda muy próxima, $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ (ya que las $K\beta$ se eliminan mediante el uso de filtros formados por láminas metálicas que absorben dichas radiaciones). No obstante, se considera que la radiación emitida es monocromática.

El siguiente esquema describe la emisión de rayos X: radiaciones $K\alpha$ y $K\beta$

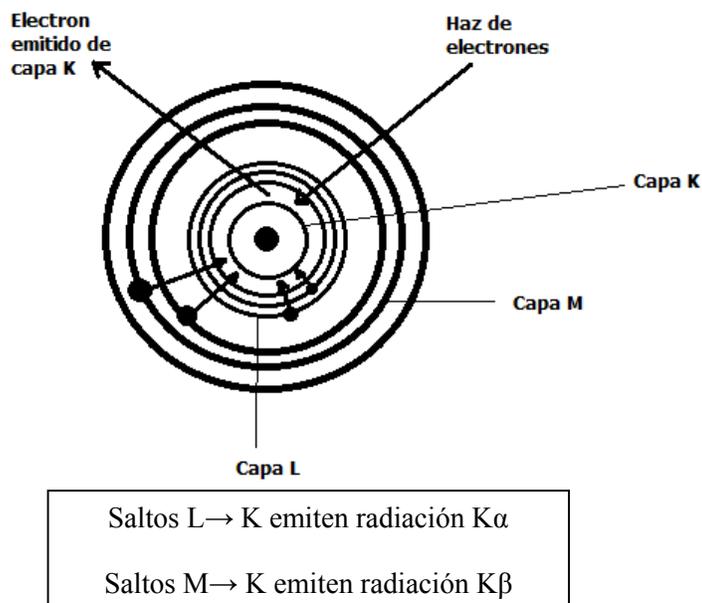


Figura A.3 Producción de radiaciones $K\alpha$ y $K\beta$

Los rayos X, interaccionan con los electrones de los átomos y son dispersados en diferentes direcciones. La dirección de propagación de las radiaciones electromagnéticas es la definida por la interacción de un campo eléctrico, E , y de un campo magnético, H , orientados perpendicularmente entre sí. La componente del campo eléctrico interacciona con los electrones de los átomos y se produce un fenómeno de resonancia que forma que la vibración emitida por los electrones es de la ismo frecuencia que la de los rayos X incidentes.

Este fenómeno se conoce como dispersión (o difusión, *scattering*) coherente de la dispersión incidente por parte de los electrones de los átomos, y se conserva la longitud de onda de la radiación y por lo tanto, su energía; se dice entonces que la dispersión es elástica.

El poder de dispersión de un átomo, dependerá del número de electrones que tenga en su envolvente electrónica. Éste se mide como factor de dispersión de un átomo, siendo proporcional al número total de electrones, aunque no directamente proporcional; ya que se producen fenómenos de interferencias parcialmente destructivas entre las radiaciones reemitidas por cada uno.

Ley de Bragg

A partir de una serie de planos (hkl) y teniendo en cuenta las condiciones geométricas de reflexión, se enuncia la ley de Bragg: “la diferencia de caminos ópticos entre rayos difractados por planos consecutivos debe ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda”. Las condiciones geométricas de la reflexión óptica son dos:

- 1.- Los ángulos de reflexión e incidencia deben ser iguales.
- 2.- El rayo incidente, el de reflexión y la normal al plano de reflexión deben estar en un mismo plano, perpendicular a aquel.

Así, considerando una serie de planos (hkl) cuya separación es d_{hkl} , emerge de la reflexión en dos planos consecutivos como se muestra en la siguiente figura.

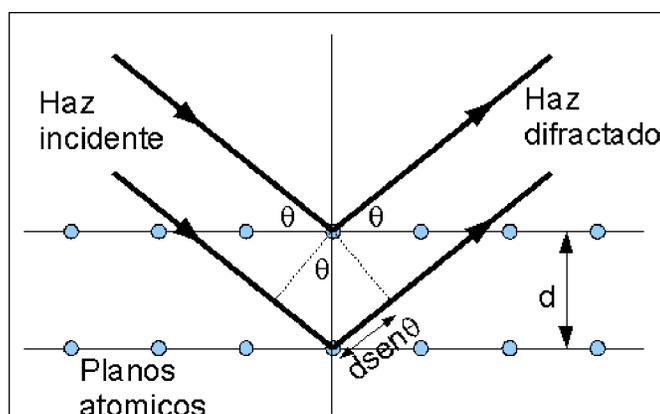


Figura A.4 Generación de Rayos X

Expresión que también se puede reescribir de la siguiente forma:

$$2 \operatorname{sen} \theta = n\lambda / (d_{hkl} / n) = \lambda / d_{nh \ nk \ nl}$$

Esto evidencia que el espacio interplanar en las familiar de planos ($nh \ nk \ y \ nl$); es decir, con los índices de Miller múltiplos de una serie (hkl) dada, es $1/n$ el valor del espaciado de éstos últimos.

El factor n se denomina orden de la reflexión y se corresponde con los sucesivos conos de difracción, de menor ángulo con respecto al eje.

Así, la reflexión de orden n de la serie (hkl) coincide con la reflexión de primer orden ($n=1$) de la serie $(nh nk y nl)$ de tal forma que:

$$d_{nh nk nl} = (1/n) d_{hkl}$$

Las técnicas de difracción de rayos X, se basan en la medida de los espaciados d_{hkl} variando otros de los parámetros de la ley de Bragg, Θ o λ .

Los requisitos geométricos de la difracción son previos a que este fenómeno pueda producirse y, como se ha dicho, son comunes a cualquier tipo de radiación electromagnética, ya sean fotones, o la asociada con electrones o neutrones en movimiento. En cambio, la intensidad de la difracción requiere un tratamiento específico para cada radiación.

Tamaño de Cristalito

La determinación del tamaño de cristalito y su correlación con diferentes propiedades del sólido, reviste un gran interés en muchos dominios de las ciencias aplicadas. Es así como las técnicas de difracción de rayos X por polvos, tienen una utilización creciente en la determinación de tales morfologías.

Las dimensiones de los cristalitos, así como sus formas, contribuyen a los ensanchamientos de las señales en los patrones de difracción de rayos X, Existen varios métodos para determinar, en ausencia de imperfecciones cristalinas, las dimensiones de los cristalitos:

1. El ancho a media altura, introducido por Scherrer.
2. El ancho integral de Laue.
3. La “variance”, propuesta por Tournarie
4. La transformada de Fourier de los máximos de difracción.

Microscopía Electrónica de Barrido⁹⁰.

El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo que ayuda a analizar las características microestructurales de un material, tales como: características de la superficie, forma y tamaño de grano, cantidades relativas de granos, inclusive el ordenamiento de los átomos.

La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del MEB y retirar todo el aire que se encuentra dentro de ella. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones.

Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes se dirigen al haz de electrones, de izquierda a derecha y de arriba abajo, de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra que se encuentra en la base de la cámara de vacío. Los electrones que golpean la muestra salen difractados hacia el detector. Este último capta esa señal y la manda a un procesador donde se convierte en imagen.

El siguiente esquema, muestra el funcionamiento del dispositivo.

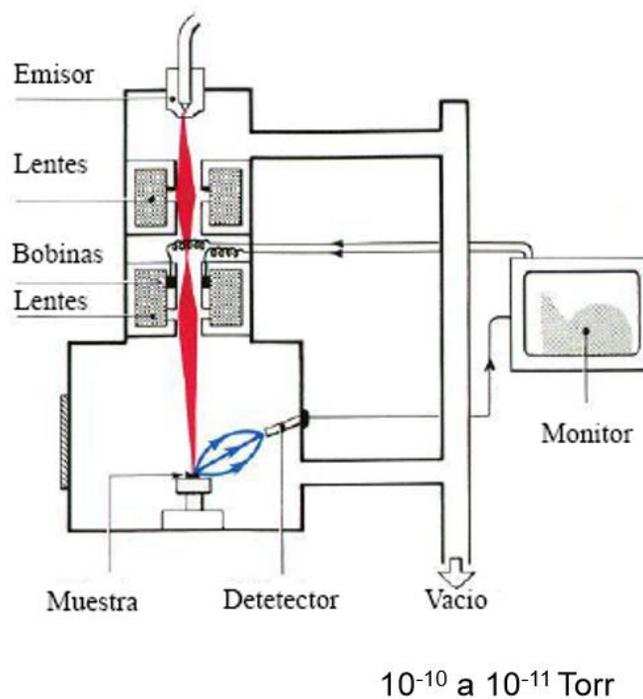


Figura A.5 Componentes del equipo de MEB

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución^{91,92}

La microscopía electrónica de transmisión se utiliza principalmente en materiales de tamaño nanométrico.

Las imágenes que se obtienen mediante esta técnica corresponden al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidas a través de la muestra; los mismo serán absorbidos de acuerdo a las características de la muestra que atraviesan. El contraste electrónico se debe a la difusión o difracción de los electrones por los átomos que componen la muestra.

Si la muestra es amorfa sólo existirá una difusión, si es cristalina; la absorción de los electrones dependerá de los dos fenómenos; por medio de ésta técnica es posible medir regiones a muy baja escala, inclusive se posibilita la selección de un solo cristal para su análisis. También puede ser utilizada para obtener imágenes que muestran la intensidad de los electrones difractados, mediante la variación en la intensidad de la difracción electrónica, lo cual es conocido como “contraste de difracción”; ésto permite observar defectos como dislocaciones, interfases o identificación de diferentes fases contenidas en la muestra analizada. Las imágenes se obtienen mediante transmisión (campo claro) de una zona de la muestra con la amplificación necesaria.

Las imágenes de campo claro se toman interceptando el haz difractado por la muestra del sistema de detección y amplificación, permitiendo que sólo el haz transmitido forme la imagen. Además posibilita obtener el patrón de difracción de electrones por efecto de la interacción del haz electrónico con la estructura cristalina del material obtenida por difracción de rayos X.

Por otra parte, es posible obtener las dimensiones de los cristales tomando imágenes de campo oscuro. Para lograrlo se toma uno de los haces difractados para formar la imagen electrónica. Esta imagen revela aquellas partes de la muestra que contribuyen a formar el haz difractado elegido, ya que cambia el contraste en la imagen obtenida en función de que cada cristal corresponda a la misma estructura cristalina o que cambie la orientación cristalina del mismo.

Debido a que la imagen de campo oscuro está controlada por un único haz difractado, su contraste es mayor que la imagen de campo claro, ésta depende de los distintos haces que pueden estar presentes. En un microscopio electrónico de transmisión los electrones de una fuente, como la de un cañón de electrones, una parte de éstos, rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra, los rayos o electrones dispersados son enfocados con un lente de objetivo y se amplifican con un proyector para finalmente producir la imagen.

En la figura A.6, se muestran los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

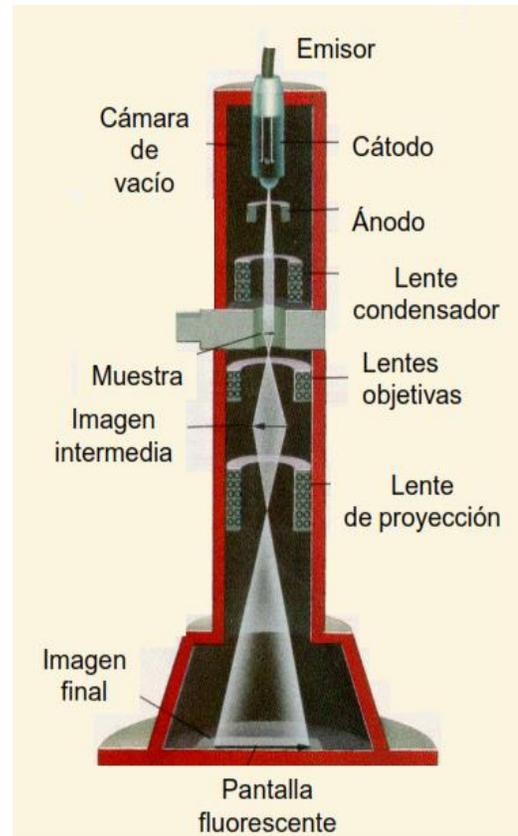


Figura A.6 Componentes de un equipo para MET

Apéndice B

Micrografías de las muestras tomadas por MEB y MET en diferentes regiones

En esta sección se muestran las micrografías tomadas a las diferentes muestras por MEB y MET; en diferentes regiones; las dos primeras imágenes corresponden a MEB y las dos inferiores generadas por MET.

Muestra V-6

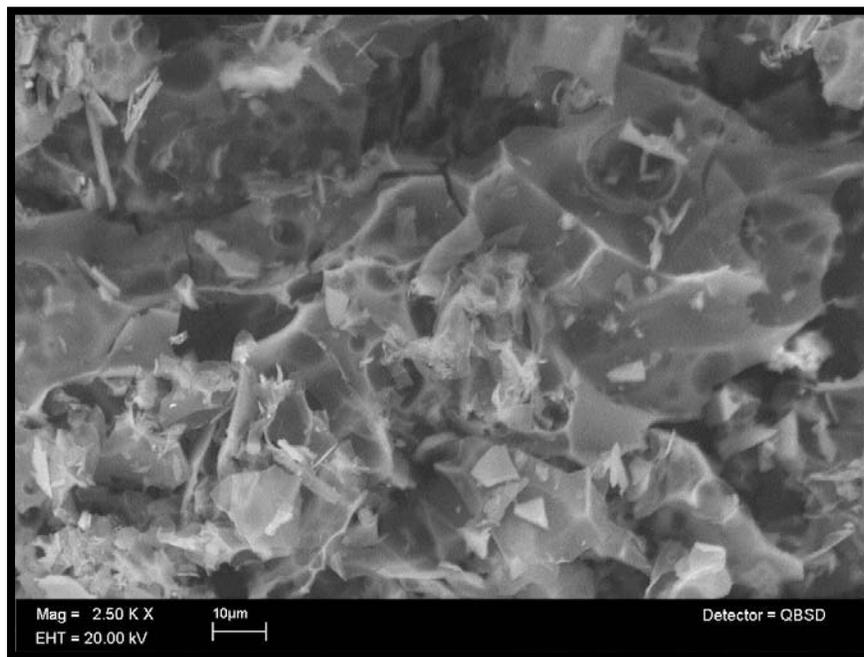


Figura B.1 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-6 a 2.50 KX

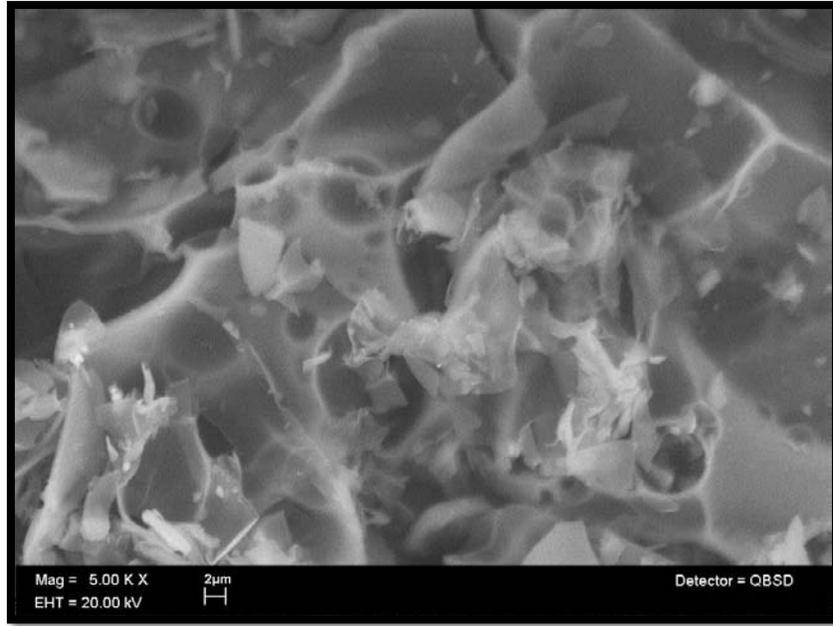


Figura B.2 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-6 a 5.00 KX

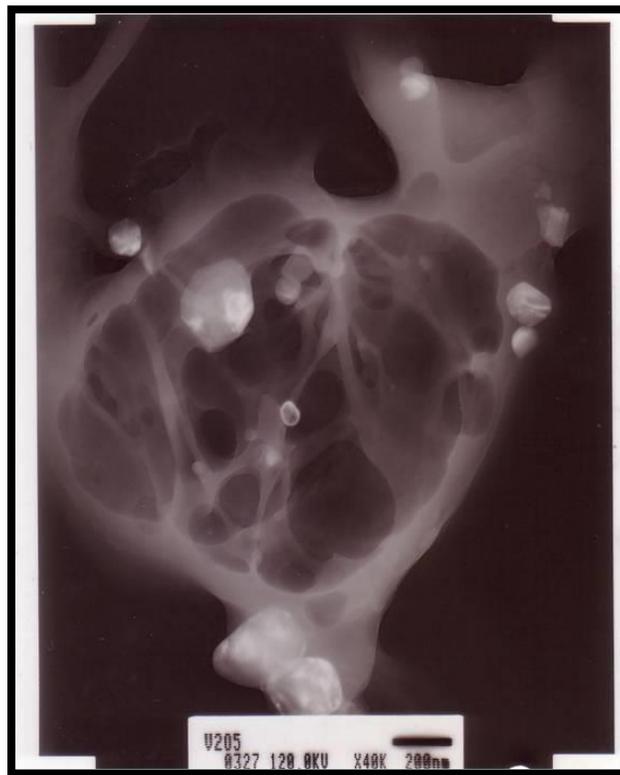


Figura B.3 Micrografía tomada por MET de la muestra V-6



Figura B.4 Micrografía tomada por MET de la muestra V-6

Muestra V-12

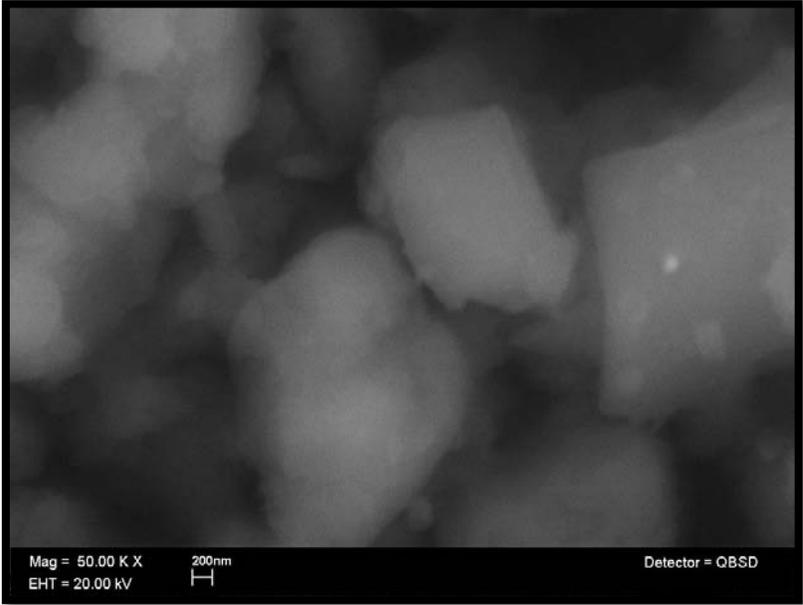


Figura B.5 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-12 a 50.00 KX

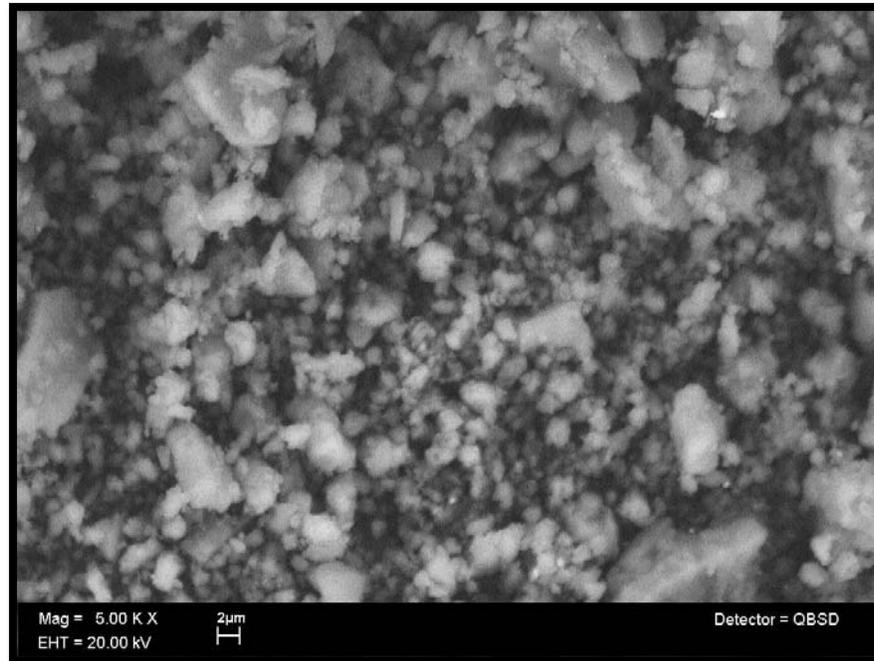


Figura B.6 Micrografía tomadas por MEB de la muestra V-12 a 5.00 KX

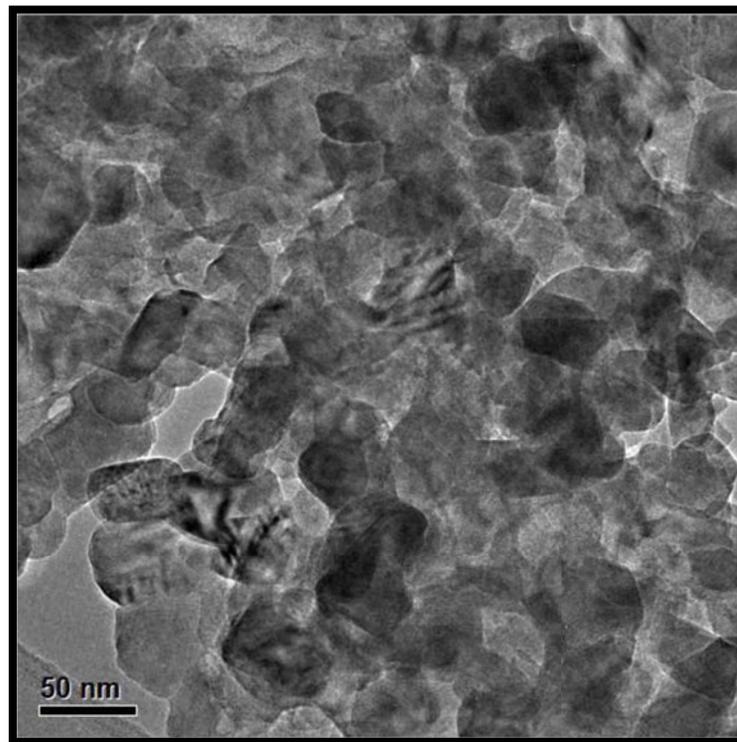


Figura B.7 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-12

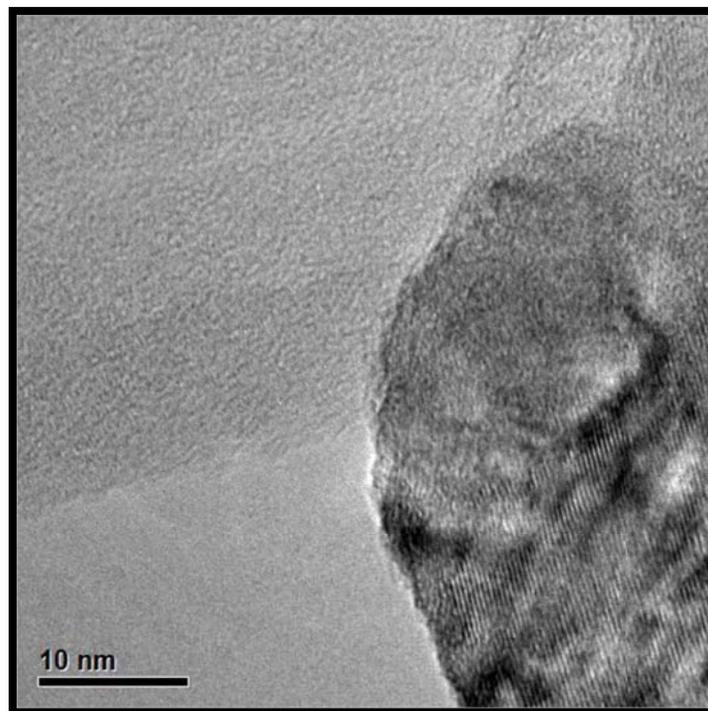


Figura B.8 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-12

Muestra V-24

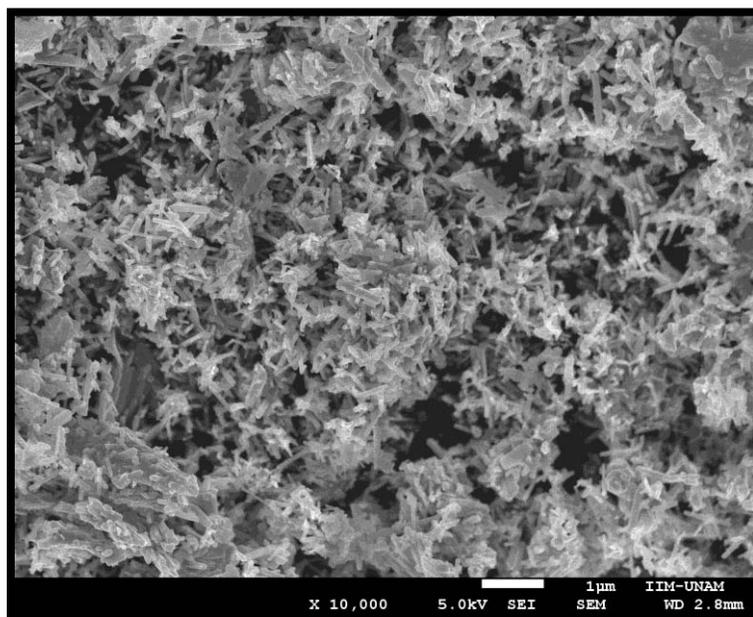


Figura B.9 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-24 a 10,000 X

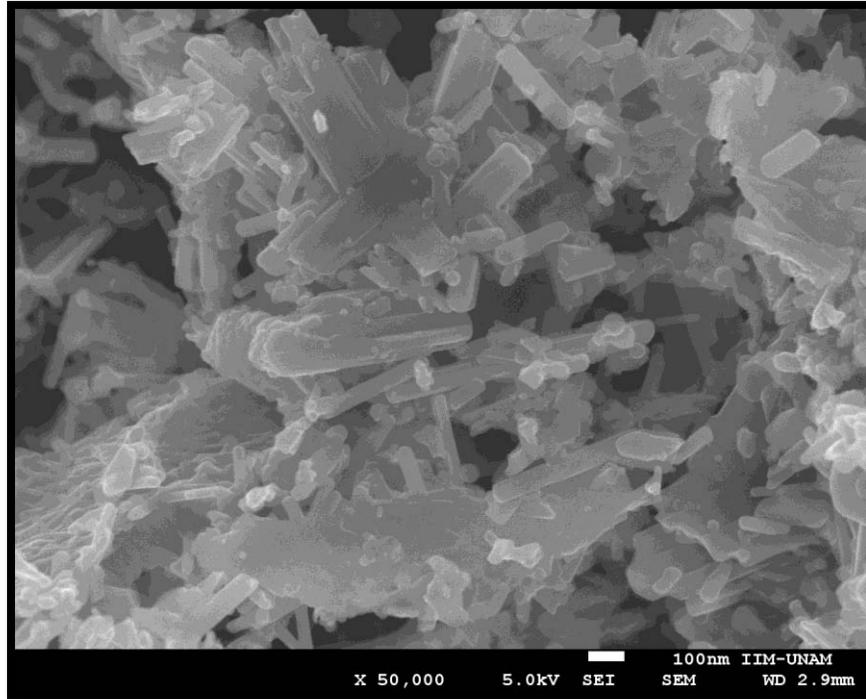


Figura B.10 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-24 a 50,000 X

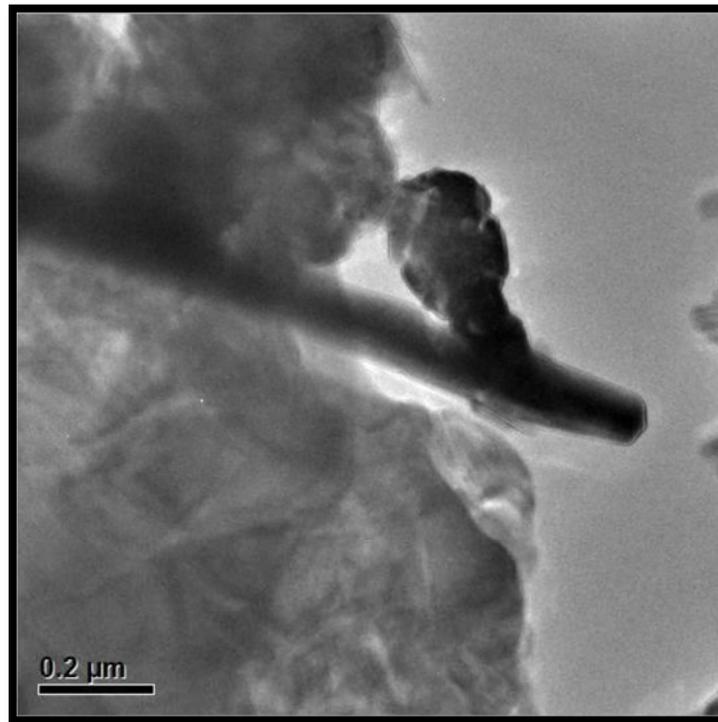


Figura B.11 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-24

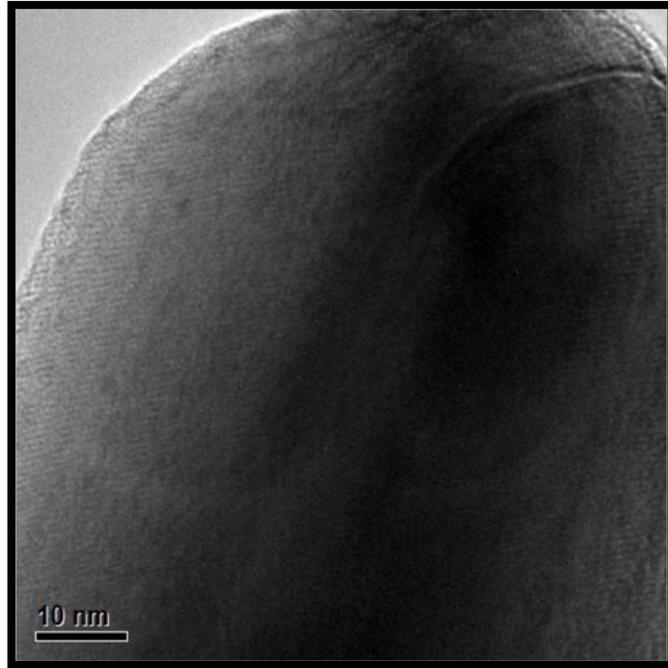


Figura B.12 Micrografía tomada por MET-AR de la muestra V-24

Muestra V-48

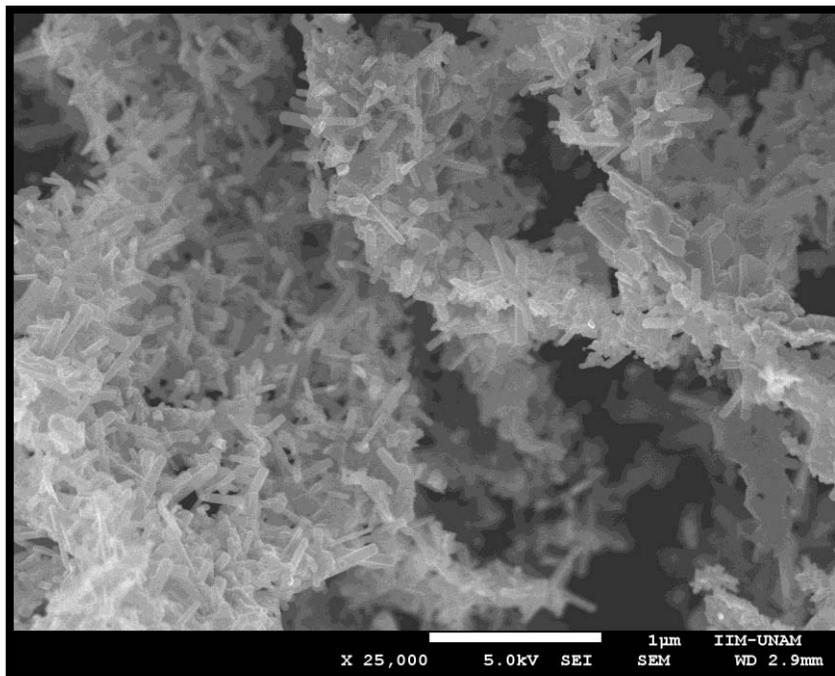


Figura B.13 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-48 a 25,000 X

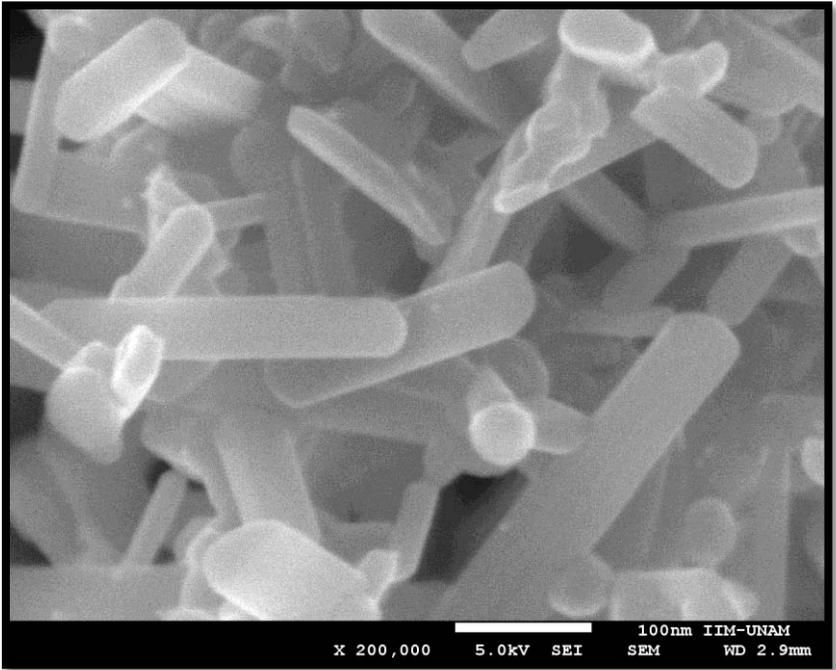


Figura B.14 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-48 a 200,000 X

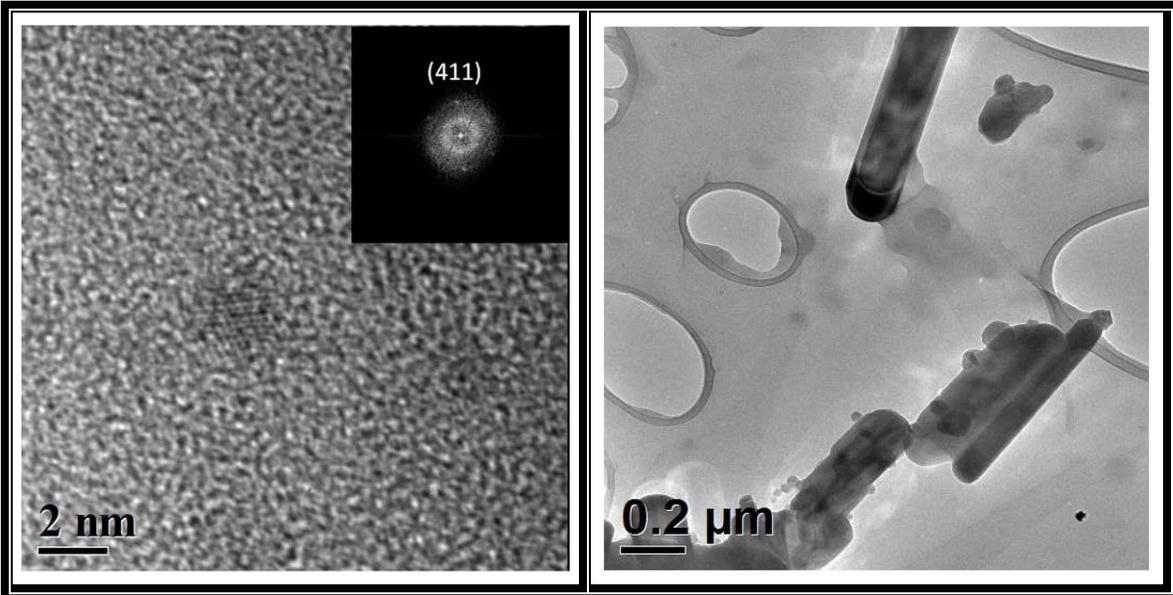


Figura B.15 Micrografías tomadas por MEB de la muestra V-48

Muestra V-72

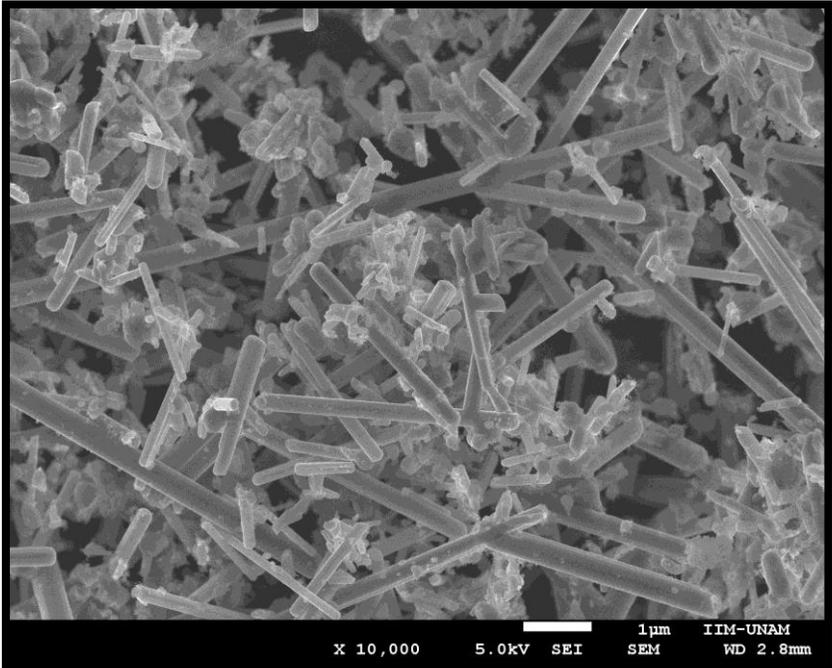


Figura B.16 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-72 a 10,000 X

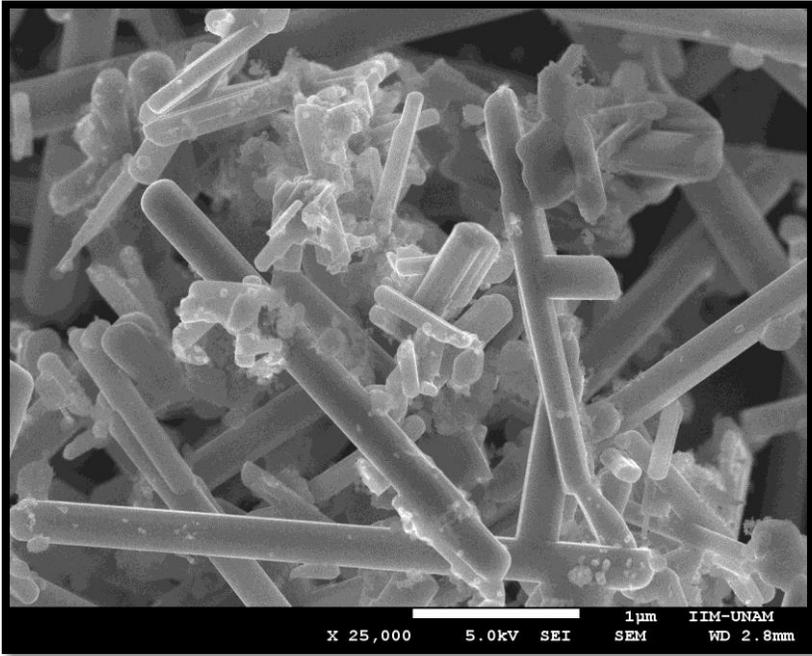


Figura B.17 Micrografía tomada por MEB de la muestra V-72 a 25 X

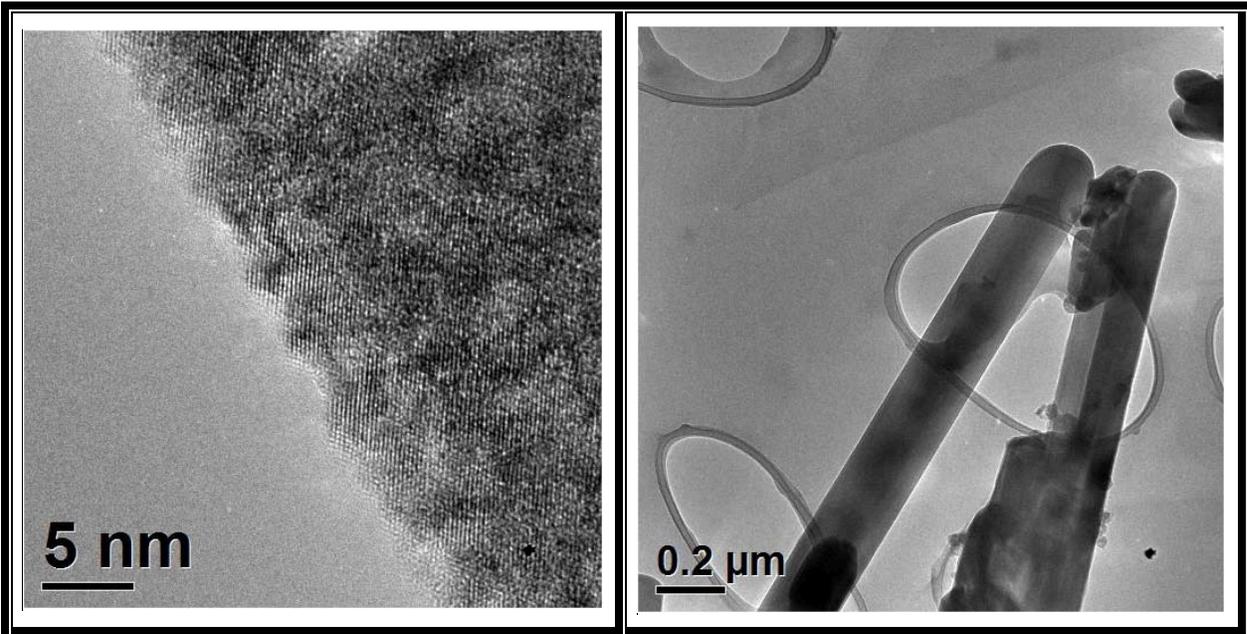


Figura B.18 Micrografías tomadas por MET-AR de la muestra V-72

Apéndice C

Participaciones

- Presentaciones en Congresos:

- ♦ XIX International Materials Research Congress (IMRC) Cancún México, Modalidad: Cartel. Agosto 15-19, 2010.
- ♦ Nanotecnología y Nanociencias en la UAM Ciudad de México, Modalidad: Cartel. Noviembre 15 y 16, 2010.
- ♦ 7° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Modalidad: Cartel, Diciembre 2010.
- ♦ XX International Materials Research Congress, (IMRC) Cancún México, Modalidad: Cartel. Agosto 14 - 19, 2011.
- ♦ March Meeting -APS 2012 Boston, Massachusetts, EUA. Modalidad: Oral. Febrero 27-Marzo 2, 2012.

- Participación en el libro “Cien Preguntas y Cien Respuestas sobre Nanomateriales”, apartado

¿Para qué elaborar nanocristales de vanadio?

Editorial Terracota, Autora Ana Martínez Vázquez, 2011.

Referencias

1. R.M. Abdel-Latif; *DC Electrical measurements on evaporated thin films of vanadium pentoxide*; Physica B, Vol. 254, 1998, pág. 273-276
2. M. Calatayud, F. Tielens, and F. De Proft. *Reactivity of gas-phase, crystal and supported V_2O_5 , systems studied using density functional theory based reactivity indices*. Chemical Physical Letters, Vol. 456, 2008, pág. 59-63.
3. Reddy, B.M. *Redox Properties of Metal Oxides*. [aut. Libro] J.L.G. Fierro. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Florida, USA: CRC Press Taylor & Francis (2005).
4. M. Benmoussa, A. Outzourhit, R. Jourdani, A. and E.L.Ameziane. *Structural, optical and electrochromic properties of sol-gel V_2O_5 , thin films*. Active and Passive Electronic Components, Vol. 26, 2003, pág. 245–256.
5. P. P. Prosini, Y. Xia, T. Fujieda, R. Vellone, M. Shikano, and T. Sakai. *Performance and capacity fade of V_2O_5 -lithium polymer batteries at a moderate-low temperature*. Electrochimica Acta, Vol. 46, 2001, pág. 2623–2629.
6. V. Shklover, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, and P. Novák. *Crystal structure of product of Mg^{2+} , insertion into V_2O_5 , single crystals*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 123, 1996, pág. 317–323.
7. S. Pavasupreea, Y. Suzukia, A. Kitiyanana, S. Pivsa-Artb and S. Yoshikawaa. *Synthesis and Characterization of Vanadium Oxides Nanorods*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, 2005, pág. 2152-2158.
8. Y. Iida, Y. Kaneko, and Y. Kanno. *Fabrication of pulsed-laser deposited V_2O_5 , thin films for electrochromic devices*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 197, 2008, pág. 261–267.
9. Katsunori Takahashi, Steven J. Limmer, Ying Wang, and Guozhong Cao; *Synthesis and electrochemical Properties of Single Crystal V_2O_5 Nanorod Arrays by Template Based Electrodeposition*, J. Phys Chem. B, Vol. 108, 2004, pág 9795-9800
10. E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, and W. H. Smyrl. *Raman spectroscopic investigations of li-intercalated V_2O_5 , xerogel*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 208, 1996, pág. 89–98.

11. E.M. Guerra y M. Mulato., *Synthesis and characterization of vanadium oxide/hexadecylamine membrane and its application as pH-EGFET sensor*. J. Sol-Gel Science Technol, Vol. 52, 2009, pág. 335-320.
12. G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, and J. Livage. *Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from V_2O_5 gels*. Catalysis Today, Vol. 78, 2003, pág 85-89.
13. N. Özer. *Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films*. Thin Solid Films, Vol. 305, 1997, pág. 80-87.
14. V. Bondarenka et al. *Sol-gel synthesis and XPS characterization of vanadium oxide bronzes*. Lithuanian Journal of Physics, Vol. 46, 2006, pág. 185–190
15. J. Livage., "*Vanadium pentoxide gels*", Chemistry of Materials, Vol. 3, 1991, pág. 578-593
16. Y. Dachuan, X. Niankan, Z. Jingyu, and Z. Xiulin. *High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method*. Materials Research Bulletin, Vol. 31, 1996, pág. 335–340.
17. G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, P. K. Biswas, and J. Livage. *Vanadium oxide: From gels to nanotubes*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 26, 2003, pág. 593–596.
18. C. Londoño Calderón (2010). *Síntesis y Caracterización del Compósito Poly (ethylene glyco) PEG/ V_2O_5* ; Tesis de maestría. Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Colombia.
19. Nilofar Asim, Shahidan Radiman, Mohd Ambar Yarmo, MS Banaye Golriz. *Vanadium Pentoxide: Synthesis and Characterization of nanorod and Nanoparticle V_2O_5 using CTAB Micelle Solution*, Microporous and Mesoporous Materials, Vol 120, 2009, pag. 397-401
20. Chin-Hsien Hung, Wha-Tzong Whang Nilofar; *A novel low-temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods*; Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, 2003, pág. 705–710
21. C. Ban, N. A. Chernova, and M. Stanley Whittingham. *Electrospun nanovanadium pentoxide cathode*. Electrochemistry Communications, Vol. 11, 2009, pág. 522–525

22. A. Dhayal Raj, T. Pazhanivel, P. Suresh Kumar, D. Mangalaraj, D. Nataraj, N. Ponpandian *Self Assembled V_2O_5 Nanorods for Gas Sensors*, Current Applied Physics, Vol 10, 2010, pag. 531-537
23. Kenneth J. Klabundle and Ryan M. Richards; *Nanoscale Materials in Chemistry*, Second Edition. Copyright 2009, pag. 172
24. K. Kosuge, *The phase diagram and phase transition of the V_2O_3 – V_2O_5 , system*, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 28, 1967, pág. 1613-1621.
25. Weckhuysen, B. M., Keller, D. E. *Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*; Catalysis Today; Vol. 78, 2003, pág. 25-46
26. S. Kalpakjian y S.R. SCHMID., *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*; Ed. Pearson Educacion. 4° Edición; 2002. Pág 151
27. I. Asimov., *Introducción a la Ciencia I Ciencias Físicas*; Editorial Polaris; 1985
28. Gillespie, Huphreys, Baird, Robinson; (1990); *Química*, Reverte, Barcelona, pág. 919
29. Elizabeth E. Chain *Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films*; Applied Optics, Vol. 30, 1991
30. A. A. Akl. *Crystallization and electrical properties of V_2O_5 , thin films prepared by RF sputtering*. Applied Surface Science, Vol. 253, 2007, pág. 7094–7099.
31. M. Przesniak-Welenc, M. Lapinski, T. Lewandowski, B. Koscielska, L. Wicikowski, and W. Sadowski, *The Influence of Thermal Conditions on V_2O_5 Nanostructures Prepared by Sol-Gel Method*, Journal of Nanomaterials Vol. 2015, 2015.
32. A. Dietrich, C.R.A. Catlow, and Mairret B. *Structural modelling of vanadium pentoxide. Molecular Simulation*, Vol. 11, 1993, pág. 251–265.
33. T. Szörényi, K. Bali, and I. Hevesi. *Amorphous vanadium oxides by cvd: Preparation, electrical and magnetic properties*. J. Phys. Colloques 42, 1981, C4- 997 C4– 1000.
34. M. Henry C. Sanchez, J. C. Grenet, and J. Livage, *Free and bound polaron sin vanadium pentoxide*. Journal of Physics C-Solid State Physics, Vol. 15, 1982, pág. 7133–7141.
35. Lucio Porto; *Desarrollo de materiales nanoestructurados a partir de micelas con uso potencial como electrodos en capacitores electroquímicos*; Tesis de maestría en ciencias químicas, UANL, Diciembre del 2007.
36. Cotton, A., Wilkinson, G. (1998); *Química Inorgánica Avanzada*. México : Limusa

37. Héctor Odetti, Eduardo Battani; (2006) *Introducción a la Química Inorgánica*; pág. 308.
38. S Albonetti, F Cavani, F Trifiro. *Key Aspects of Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins*, Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 38, 1996, pág. 413-438.
39. Ioffe, V., Patrina, I. Sov. Phys. Solid State, Vol. 10, 1968, pág. 639.
40. Blasco, T., Lopez Nieto, J. M. Appl. Catal. A: General, Vol. 157, 1997, pág. 117
41. Weckhuysen, B. M., Keller, D. E. Catal Today, Vol. 2811, 2002, pág. 1.
42. Centi, G. Appl. Catal. A: General, Vol. 147, 1996, pág. 267.
43. Burchman, L., Deo, G., Gao, X., Wachs, I. Top. Catal. , Vol. 11, 2000, pág. 85.
44. Bañares, M.A., Alemany, L.J., Granados, M.L., Faraldos, M, Fierro, J.L. Catal. Today, Vol. 33, 1997, pág. 73.
45. Parmaliana, A., Fursteri, F., Mezzapica, A., Scurrrell, M.S., Giordano, N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., pág. 751 (1993).
46. Vassileva, M., Andreev, A., Dancheva, S., *Complete catalytic oxidation of benzene over supported vanadium oxides modified by silver*; Appl. Catal., Vol. 69, 1991, pág. 221-234.
47. Herman, R.G., Sun, Q., Shi, C., Klier, K., Wang, C.B., Hu, H., Wachs, I., Bashin, M. Catal. Today, Vol. 37, 1997, pág. 1.
48. Hucknall, D. J. *Selective Oxidation of Hydrocarbons*. New York : Academic Press (1974).
49. Wainwright, M. S., Foster, N. E. Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 19, 1979, pág. 211.
50. Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S., Ruckenstein, E. Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 19, 1979, pág. 293.
51. Gellings, E. J., Bond, G. C. *Catalysis-Specialist Periodical Reports*. Londres. G. Webb, pág. 105 (1985).
52. Kung, H. H. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., *Desirable catalyst properties in selective oxidation reactions*; Vol. 25, 1986, pág. 171-178.
53. Bond, G. C., Tahir, S. E; *Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity*; Appl. Catal., Vol. 71, 1991, pág. 1.
54. Centi, G., Perathoner, S., Trifiró, F. Res. Chem. Intermed., Vol. 15, 1991, pág. 49.
55. Oyama, S. T. Res. Chem. Intermed., Vol.15, 1991, pág. 165.
56. Deo, G.Wachs, I. E., Haber, J. Crit. Rev. Surf. Chem., Vol. 4, 1994, pág. 141.

57. Corma, A., Iglesias, M., Sanchez, F. *Large pore Ti-zeolites and mesoporous Ti-silicalites as catalysts for selective oxidation of organic sulfides*; Catal. Lett., Vol. 39, 1996, pág. 153-156.
58. Lee, C. W., Lee, W. J., Park, Y. K., *Catalytic hydroxylation of benzene over vanadium-containing molecular sieves*; Catal. Today, Vol. 61, 2000, pág. 137-141.
59. Rodolfo Zanella *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*; Vol. 5, No. 1, junio, 2012
60. Spahr M.E., Stoschitzki-Bitterli P., Nesper R., Haas O., Novák P., *Vanadium Oxide Nanotubes*, *Journal of The Electrochemical Society*; Vol. 146, 1999, pág. 2780-2783.
61. N. Pinna, M. Willinger, K. Weiss, J. Urban, R. Schlögl., *Local Structure of Nanoscopic Materials: V₂O₅ Nanorods and Nanowires*, *Nano Letters*; 2003
62. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press (2004).
63. Tami C. Bond, Gazala Habib, Robert W. Bergstrom *Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state*; Volume 111, Issue D20, 27 October 2006
64. W. Bruhns y P. Ramdohr (1965); *Cristalografía*, 5^{ta} Edición; Editorial: Rabasa, página 6-10
65. McCann, J. T.; Gratt, M. And Xia, Y. *Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheelchemical*; *Physics Letters* 2004.
66. H.L. Bhat (2015) *Introduction to Crystal Growth, Principles and Practice* Editorial: CRC Press Taylor y Francis Grupo; Boca Raton.
67. G. Carabalí., *Novel sol-gel methodology to produce LaCoO₃ by acrylamide polymerization assisted by γ -irradiation*; *Radiation*; *Physics and Chemistry*, Volume 81, 2012, pág. 512-518.
68. Li, D., McCann, J. T., Gratt, M., y Xia, Y. (2004). "Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania". *Chemical Physics Letters*, 394, 387-391.
69. Xie, R. C., y Shang, J. K. (2007). "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide". *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 6583.
70. J. O. Flores Flores (2008). *Obtención de sonogeles de SiO₂ en ausencia de catalizadores*; Tesis de doctorado. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F.

71. A. Ringom, (1963), *Complexation in analytical chemistry*, edit: John Wiley & Sons, Inc. Páginas 1-4.
72. S. Eguía (2014)., *Estudio de las Condiciones d Síntesis para obtener Nanocristales de Fe_3O_4 , γFe_2O_3 y αFe_2O_3 por el método de sol-gel polimerizado con Acrilamida*. Tesis de Maestría. Instituto de investigaciones en materiales, UNAM. Mexico D.F.
73. T. Lopez Goerne (2003)., *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*; Springer +Business Media New York
74. A. Sin y P. Odier., *Gelation by Acrylamide, a Quasi-Universal medium for the Synthesis of fine Oxide Powders for Electroceramic Applications*; *Advanced Mater*, 12 No 9 (2000).
75. J. Prado-Gonjal y E. Morán., *Síntesis Asistida por microondas de sólidos inorgánicos*; *Real Sociedad Española De Química, An Quimica*, Vol 107, 2011, pág. 129-139;
76. A.H. Boonstra, T.N.M. Bernards; *The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step SiO_2 sol-gel process*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 105 (1988) pág. 207-213.
77. K.A. Andrianov, B.A. Izmailov; *Hydrolysis of higher dialkyldichlorosilanes*, *Russian Chemical Bulletin*, Vol. 16, 1967, pág. 1031-1037
78. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Editorial: Academic Press, Inc. USA, 1990, pág. 121
79. Ying Wang, Huamei Shang, Tammy Chou, and Guozhong Cao., *Effects of Thermal Annealing on the Li^+ Intercalation Properties of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Films*; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, 2005, pág. 11361-11366.
80. C.J. Fontenot. (2001); *Investigation of the peroxovanadate sol-gel process and characterization of the gels*; PhD Tesis, Iowa state University, USA.
81. B. Alonso and J. Livage., *Synthesis of Vanadium Oxide Gels From a Peroxovanadic Acid Solutions: $A^{51}V$ NMR Study*; *Journal of Solid State Chemistry* Vol. 148, 1999, pág. 16-19.
82. Mihir K. Chaudhuri, Soumitra K. Ghosh, and Nashreen S. Islam., *First Synthesis and Structural Assessment of Alkali-Metal Triperoxovanadates(V), $A[V(O)_2]_3$* ; *American Chemical Society, Inorg. Chem.* 1985, Vol. 24, 1984, pág. 2707-2712

83. S.S. Prandtl and L.Hess., *Vanadic Acid esters and some other organic Vanadium Compounds*; Z. anorg. allg. Chem, Vol. 82, 1913, pág. 103.
84. M. Gotić, S. Popović, M. Ivanda, and Muisé S. *Sol-gel synthesis and characterization of V_2O_5 powders*; Materials Letters, Vol. 57, 2003, pág. 3186–3192.
85. Métodos de análisis térmicos [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-ion/caracterización-demateriales/material-de-clase-1/Apuntes MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-ion/caracterización-demateriales/material-de-clase-1/Apuntes%20MÉTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf)
86. Elton N. Kaufmann ED. John Wiley Sons, (2003)., *Characterization of Materials Métodos de análisis Térmico Vol. 1*, New Jersey
87. D.A. Skoog et al. (2002). *Principios de Análisis Instrumental* Mc. Graw Hill.
88. C. Pico Marin (2007)., *Cristaloquímica de Materiales de la estructura a las Propiedades de los Sólidos Inorgánicos*; editorial: Síntesis, Madrid España, páginas 114-120.
89. Pedro Bosch Giral y Víctor Hugo Lara Corona (2010)., *Difracción y fluorescencia de rayos X para químicos, Materiales policristalinos*; Editorial Terracota, México D.F.
90. P. Gabbott.(2008)., *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Editorial: New Delhi, India.
91. B. Fultz, J. Howe, (2013)., *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*; 4° edición, editorial, Springer, pág. 59-79.
92. C. P. Poole Jr. y F.J. Owens, (2003)., *Introducción a la Nanotecnología*; editorial: Reverté, Barcelona España. Pág. 51-56