



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Caracterización de Nanofibras de Óxido de Vanadio sintetizadas por el método de Electrohilado

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN NANOTECNOLOGÍA
Presenta:
Ing. Sergio Ricardo de Jesús Medina Cámara
Ing. Jesús Peet Manzón
Ing. José Laureano Rodríguez Alonzo**

**ASESOR:
Director: Dr. Francisco Espinosa Magaña
Codirectora: Dra. Diana María Carrillo Flores**

CHIHUAHUA, CHIH.

JUNIO 2014

RESUMEN

El pentóxido de vanadio (V_2O_5) tiene aplicaciones potenciales en el campo de actuadores, la catálisis, y sensores, así como material de cátodo para las baterías de iones de litio recargables debido a su alta capacidad teórica, bajo costo, abundancia y facilidad de síntesis. En este trabajo se buscó obtener V_2O_5 combinando las técnicas de electrohilado y de calcinación, partiendo de una solución conformada por H_2O (agua) y $VOSO_4$ (sulfato de óxido de vanadio (IV) hidratado) usando Polivinil Pirrolidona como agente de transporte para el electrohilado. Las fibras cerámicas de V_2O_5 obtenidas después de la calcinación fueron caracterizadas para estudiar su estructura morfológica y sus principales propiedades empleando técnicas y equipos de caracterización como lo son: SEM, TGA, TEM y HRTEM. Se comprobó que la técnica del electrohilado es fácil y eficaz (una vez que se cuenta con el equipo) en comparación con otras técnicas para obtener nanoestructuras de metales. La morfología de las estructuras del V_2O_5 podría adaptarse en función de la temperatura de recocido pudiendo obtenerse desde nanotubos porosos hasta estructuras cristalinas (nanorods) pasando por estructuras jerárquicas (nanobelts).

ABSTRACT

Vanadium pentoxide (V_2O_5) has potential applications in the field of actuators, catalysis, and sensors as well as cathode material for lithium-ion rechargeable batteries due to its high theoretical capacity, low cost, abundance and ease of synthesis. This study sought to obtain V_2O_5 combining the techniques of electrospinning and calcination, on a made up H_2O (water) and $VOSO_4$ (sulfate of vanadium oxide (IV) hydrate) using polyvinyl pyrrolidone as a transport agent for the electrospinning solution. V_2O_5 ceramic fibers obtained after calcination were characterized to study its morphological structure and their main properties using characterization techniques and equipment such as: SEM, TGA, TEM and HRTEM. It was found that the technique of electrospinning is easy and effective (once you have the equipment) compared with other techniques to get metal nanostructures. The morphology of the structures of V_2O_5 may be adapted according to the annealing temperature being obtainable from porous nanotubes up crystalline structures (nanorods) through hierarchical structures (nanobelts).

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	VIII
RECONOCIMIENTOS.....	IX
Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Antecedentes.....	3
<i>Óxido de Vanadio</i>	3
<i>Trabajos anteriores</i>	5
<i>Electrohilado</i>	6
<i>Polímeros</i>	11
<i>Electrodos – baterías Ion-Litio</i>	12
<i>Nanoestructuras</i>	13
<i>Nanocintas</i>	15
<i>Nanohilos</i>	15
<i>Nanorods</i>	15
<i>Estructura cristalina</i>	15
Capítulo 3: Justificación.....	16
Capítulo 4: Hipótesis.....	17
Capítulo 5:Objetivo principal.....	17
Capítulo 6: Objetivos particulares.....	17
Capítulo 7: Materiales y métodos.....	19
<i>Material estudiado</i>	19
<i>Metodología</i>	21

<i>Caracterización estructural</i>	21
Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	22
Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	24
Microscopía Elect. de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)....	27
Difracción de rayos X.....	28
<i>Caracterización de propiedades</i>	29
Análisis Termogravimétrico.....	29
Capítulo 8: Resultados y discusión.....	32
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las fibras electrohiladas</i>	32
<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	34
<i>Difracción de rayos X</i>	35
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los Nanomateriales obtenidos después de la calcinación</i>	36
<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	37
<i>Microscopía electrónica de transmisión de alta definición (HRTEM)</i>	37
Capítulo 9: Conclusiones.....	41
Capítulo 10: Referencias.....	42
Capítulo 11: Apéndices.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura Ortorrómica del V_2O_5

Figura 2. Óxido de Vanadio calcinado a diferentes temperaturas: a) 350°C, b) 400°C, c) 450°C, d) 500°C, e) 550°C y f) 600°C (Heng-guo Wang, et al)

Figura 3. Vista esquemática del equipo de electro-hilado con pantalla colectora estática y flujo horizontal (G. Fagio, et al., 2011)

Figura 4. Vista esquemática del equipo de electrohilado con la pantalla colectora estática y flujo vertical. (Tomado de textilelearner.blogspot .mx)

Figura 5. a) Formación del Cono de Taylor y b) Equipo de Electrohilado en CIMAV-Chihuahua, respectivamente. (Se puede apreciar un cable conectado a la aguja, suministrando una tensión de 15000 volts y se observa una pantalla colectora cilíndrica rotando a 578 r.p.m.).

Figura 6. Equipo de Electrohilado con pantalla colectora estática (CIMAV- Chihuahua) (D. Carrillo., 2013)

Figura 7. Fórmula del monómero y del polímero vinilpirrolidona

Figura 8. Representación esquemática del funcionamiento de una batería de iones de litio.

Con líneas continuas se indica la etapa de carga y con líneas discontinuas la etapa de descarga.

Figura 9. Representación esquemática de la red octaédrica de los materiales con estructura tipo espinela (J.M. Amarilla, 1995)

Figura 10. Componentes de un sistema de reflexión

Figura 11. Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido. (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 12. Componentes de un sistema óptico de transmisión (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 13. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 14. Sección transversal de un tubo de rayos X convencional (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 15. Análisis Termogravimétrico Isotérmico (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 16. Análisis Termogravimétrico Cuasi-isotérmico (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 17. Análisis Termogravimétrico Dinámico (M. Faraldos et al., 2011)

Figura 18. Micrografías de nanofibras de $\text{H}_2\text{O} + \text{VOSO}_4 + \text{PVP}$ obtenidas por electrohilado
(Colector fijo)

Figura 19. Micrografías de nanofibras de $\text{H}_2\text{O} + \text{VOSO}_4 + \text{PVP}$ obtenidas por electrohilado.
(Colector Rotatorio)

Figura 20. Análisis TGA de VOSO_4 PVP (Fibras electrohiladas).

Figura 21. Resultado Difractómetro automático de rayos X.

Figura 22. Micrografías del Oxido de vanadio después de la calcinación

Figura 23. a) Micrografía HRTEM de la red y b) Interface

Figura 24. Micrografías HRTEM de las fibras de V_2O_5 (Colector fijo)

Figura 25. Micrografías HRTEM de las fibras de V_2O_5 (Colector rotatorio)

Figura 26. Micrografía HRTEM donde se aprecia una estructura tipo tubular de V_2O_5
(Colector rotatorio)

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Longitudes de onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración (M. Faraldos et al., 2011)

RECONOCIMIENTOS

Agradecemos todo el apoyo recibido del Dr. Francisco Espinosa Magaña tanto en su carácter de coordinador de la Maestría en Nanotecnología como en su carácter de Director de la presente tesis. A la Dra. Diana María Carrillo Flores que con tanto entusiasmo nos guió en el laboratorio del CIMAV compartiendo sus conocimientos y experiencias así como el permitirnos el uso de su equipo de electrohilado.

Un agradecimiento especial al Rector de la Universidad Tecnológica Metropolitana Maestro Ariel Aldecua Kuk y al Director de la División Industrial M.C. Carlos Manuel Morcillo Herrera por todo el apoyo que nos brindaron.

1. Introducción

La nanotecnología es una ciencia-tecnología multidisciplinar relacionada con un conjunto de técnicas para manipular la materia a escala de átomos y moléculas. El prefijo “nano” hace referencia a la milmillonésima parte de un metro. Así, la nanotecnología trabaja con lo extremadamente pequeño, hasta un máximo de 100 nanómetros. Es necesario considerar que las propiedades físicas y químicas de la materia se comportan, a escala manométrica, de manera diferente a la escala macroscópica usual. De esta forma, el dominio de estas técnicas abre inmensas oportunidades de desarrollo en los más diversos campos. (R. Usero, et al., 2009).

Actualmente la nanotecnología tiene aplicaciones en: biología, medicina, alimentos, textiles, aeronáutica, agricultura, electrónica, mecatrónica, química orgánica e inorgánica, deportes por mencionar algunas.

El rápido desarrollo de fuentes alternativas de energía y transporte eléctrico ha llevado a un considerable esfuerzo investigador enfocado hacia la alta energía y alta densidad de potencia en baterías de iones de litio. El pentóxido de vanadio (V_2O_5), como uno de los más atractivos materiales multifuncionales, tiene aplicaciones potenciales en el campo de actuadores, la catálisis, y sensores, así como en materiales de la batería multi-electrón. Intercalación de iones de litio en V_2O_5 fue reportado por primera vez en 1976 por Whittingham. Intenso interés ha causado la aplicación de V_2O_5 como un material de cátodo para los LIB recargables debido a su alta capacidad teórica, bajo costo, abundancia y facilidad de síntesis. Por desgracia, hasta ahora, su aplicación práctica en los LIB recargables se ha visto seriamente obstaculizado por su estabilidad, ciclo pobre, baja conductividad electrónica

e iónica, y la lenta cinética electroquímica. (Neeta, L. et al., 2012).

En esta tesis buscaremos obtener fibras nanométricas de pentóxido divanadio (V_2O_5), mediante el método de electrohilado preparando un sol-gel con $VOSO_4 + PVP$ y posteriormente calcinarlo a diferentes temperaturas para que a través de la caracterización estudiemos su composición química y sus propiedades físicas resultantes. Las actividades a realizar serán:

- Síntesis de las nanoestructuras y análisis de la morfología de las fibras antes de la calcinación a través de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Calcinación de fibras y determinación de la temperatura de calcinación a través de Análisis Termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés: Thermogravimetric Analysis).
- Análisis semicuantitativo y morfológico del V_2O_5 obtenida a través de MEB y EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry)
- Análisis de la estructura cristalina a través de HRTEM.

2. Antecedentes

En este capítulo se comentan o definen algunos términos que se estarán usando en los siguientes capítulos

2.1. Óxido de Vanadio

El vanadio es un metal de color grisáceo con densidad de 6.11 g/cm^3 . En la tabla periódica se ubica como el primer elemento de transición del grupo VB, tiene como número atómico 23, configuración electrónica $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$, masa atómica 50.95, punto de fusión $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ y punto de ebullición $3600 \text{ }^\circ\text{C}$. Existe en diferentes estados de oxidación que van de -1 a +5, y generalmente pasa de un estado a otro por la transferencia de un electrón a través de procesos de oxidación-reducción. (IPCS 1988, Rehder 1991, Hirao 2000, EFSA 2004)

El pentóxido de vanadio (V_2O_5) de funcionalidad cerámica es un material que ha sido objeto de una intensa investigación por su aplicabilidad en diversas áreas, tales como los dispositivos de conmutación óptica (Benmoussa et al. 2002), la catálisis (Im et al. 2008), celdas solares (Huang et al. 2009), sensores (Dhayal Raj et al. 2010), materiales de cátodo en baterías de Li (Ban et al. Dispositivos de 2009), y electrocrómicos (Jin et al. 2010).

El V_2O_5 tiene una celda unitaria ortorrómbica (grupo espacial Pmmn 59) con parámetros de red $a = 11.510 \text{ \AA}$, $b = 4.369 \text{ \AA}$ y $c = 3.563 \text{ \AA}$. El V_2O_5 es un semiconductor tipo n con una banda prohibida de aproximadamente 2.4 eV y una conductividad eléctrica de cerca de 0.5 S/cm . La absorción de luz en el V_2O_5 termina en la formación de estados excitados de $[\text{V}^{4+}\cdot\text{O}]$, que se consideran para mejorar las propiedades catalíticas (Kaliyamoorthy y Kandikere 2011) y fotoeléctricas (Moshfegh y Ignatiev 1990) de V_2O_5

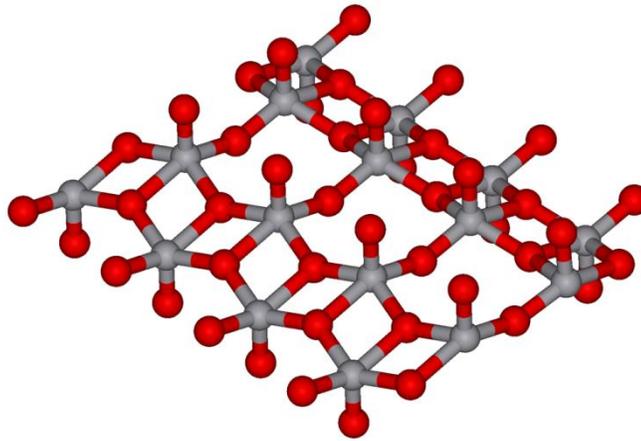


Figura 1. Estructura Ortorrónica del V_2O_5

Una gran variedad) de métodos físicos y químicos se han utilizado para sintetizar nanoestructuras de V_2O_5 (Levi et al . 2010), que incluyen procesos secos físicos tales como tratamiento térmico , pulverización en flama y la pirolisis oxidativa , plasma de microondas , pirolisis por láser , y procesos químicos y húmedos ; láser asistido por oxidación del metal tal como la síntesis química, deposición electroquímica, el método de plantillas , de auto-ensamblaje , y sol-gel para preparar nanopartículas (Pol et al 2009 ; Asimet al. 2009), nanofibras (Viswanathamurthi et al., 2003), nanocables (Mai et al, 2010; Shahid et al., 2010; Avansi et al., 2011) , nanorods (Dhayal Raj et al., 2010) , nanoagujas (Ding et al., 2009), nanoplaquetas (Ferreira et al . 2010), nanocintas (Avansi et al. 2010) , nanoesferas (Wang et al 2010), Nanoláminas (Gao et al. 2005), nanocintas , nanoanillos y microlazos (Liu y Xue 2010). Sin embargo, estas técnicas adolecen de escalabilidad y/o simplicidad. En los últimos años, se ha logrado hacer énfasis en la síntesis de materiales avanzados y especializados (materiales inteligentes), lo cual se ha hecho por una técnica de nanofabricación

con una solución escalable conocida como electrospinning (ES) (Teo et al., 2011; Ramakrishna et al., 2010). El ES funciona con en el principio de arqueado asimétrico de un chorro de líquido cargado con óptima viscosidad, generalmente una solución polimérica, mientras pasa a través de un campo eléctrico uniforme. trabajos

A continuación se presentan investigaciones preliminares al presente trabajo.

2.2 Trabajos anteriores

La intercalación electroquímica de iones de litio reversible en V_2O_5 era reportado por primera vez en 1976 por Whittingham. (Danmei Yu, et al, 2010).

En Noviembre del 2010 los investigadores Danmei Yu, Changguo Chen, Shuhong Xie, Yanyi Liu, Kwangsuk Park, Xiaoyuan Zhou, Qifeng Zhang, Jiangyu Li y Guozhong Cao publicaron la investigación titulada “Mesoporous vanadium pentoxide nanofibers with significantly enhanced Li-ion storage properties by electrospinning” en la cual reportan la obtención de nanofibras mesoporosas de V_2O_5 obtenidas por la combinación de los procesos de electrohilado y recocido en aire. “Fibras a base de pentóxido de vanadio con superficies lisas eran preparado por electrospinning de una solución de color rojo oscuro transparente que contiene 1: 2.5 V_2O_5 precursores sol-gel y PVP. Después del recocido a $500^\circ C$ en aire durante 1 h, fibras de color amarillento decenas de micras de longitud eran formado con una reducción evidente de diámetro de la fibra desde 750 nm a 350 nm. (Danmei Yu, et al, 2010).

En julio de 2012 los investigadores Heng-guo Wang, De-long Ma, Yun Huang y Xin-bo Zhang publicaron su trabajo “Electrospun V₂O₅ Nanostructures with Controllable Morphology as High-Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries” en el cual mencionan que mediante el electrohilado de fibras precursoras de vanadio (IV) en acetylacetona/PVP/DMF lograron mediante la calcinación de muestras a diferentes temperaturas logrando obtener nanotubos porosos de V₂O₅, nanofibras V₂O₅, estructuras jerárquicas y estructuras monocristalinas de V₂O₅. (Heng-guo Wang, et al, 2012)

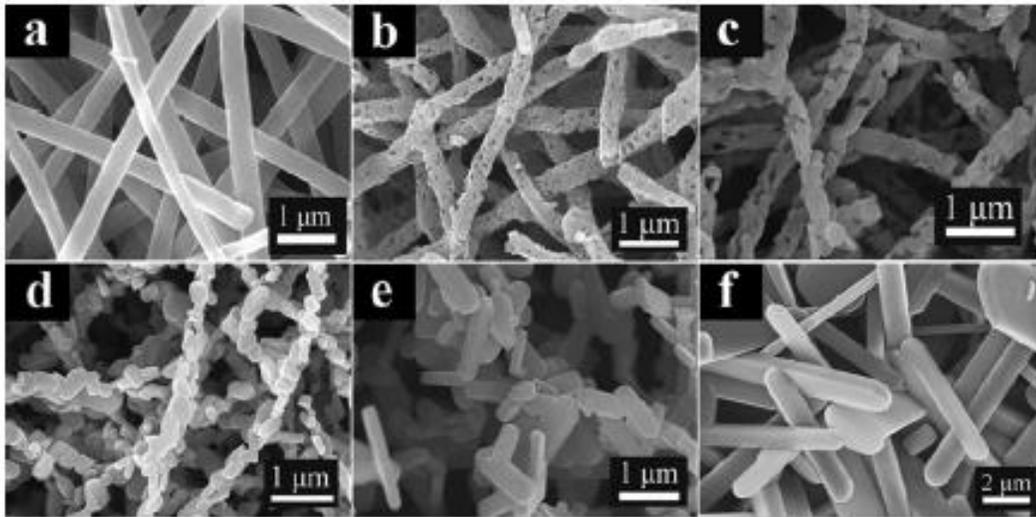


Figura 2. Óxido de Vanadio calcinado a diferentes temperaturas: a) 350°C, b) 400°C, c) 450°C, d) 500°C, e) 550°C y f) 600 °C (Heng-guo Wang, et al 2012)

2.3. Electrohilado

El proceso de electrohilado (electro spinning) utiliza fuerzas electrostáticas para la

generación de fibras poliméricas nanométricas. Al aplicar un campo electrostático de alto voltaje, las gotas de polímero son sometidas a una inestabilidad, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica. Los parámetros a considerar para variar los diámetros de las fibras obtenidas son la distancia entre la aguja y el colector de fibras, así como el voltaje aplicado, incluso el número de aguja utilizado (diámetro y largo).

El equipo de electrohilado consiste de una pantalla colectora conectada a tierra, una bomba dosificadora del compuesto polimérico con una aguja sometida a un alto voltaje con polaridad positiva, como se muestra en la figura 3 (pantalla colectora estática en posición para un electrohilado con la aguja horizontal) y figura 4 (aquí la aguja se encuentra en posición vertical) y también existen equipos que cuentan con una pantalla colectora cilíndrica y dinámica que provoca que los hilos sufran un estiramiento adicional y que se nota en el grosor final, cuando es realizada la caracterización. En esta tesis se usará el método de pantalla estática con flujo horizontal y el método de pantalla dinámica con flujo vertical.

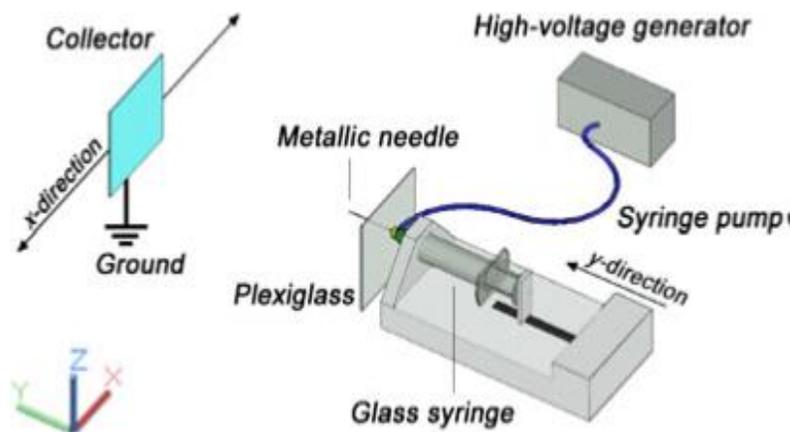


Figura 3. Vista esquemática del equipo de electro-hilado con pantalla colectora estática y flujo horizontal (G. Fagio, et al., 2011)

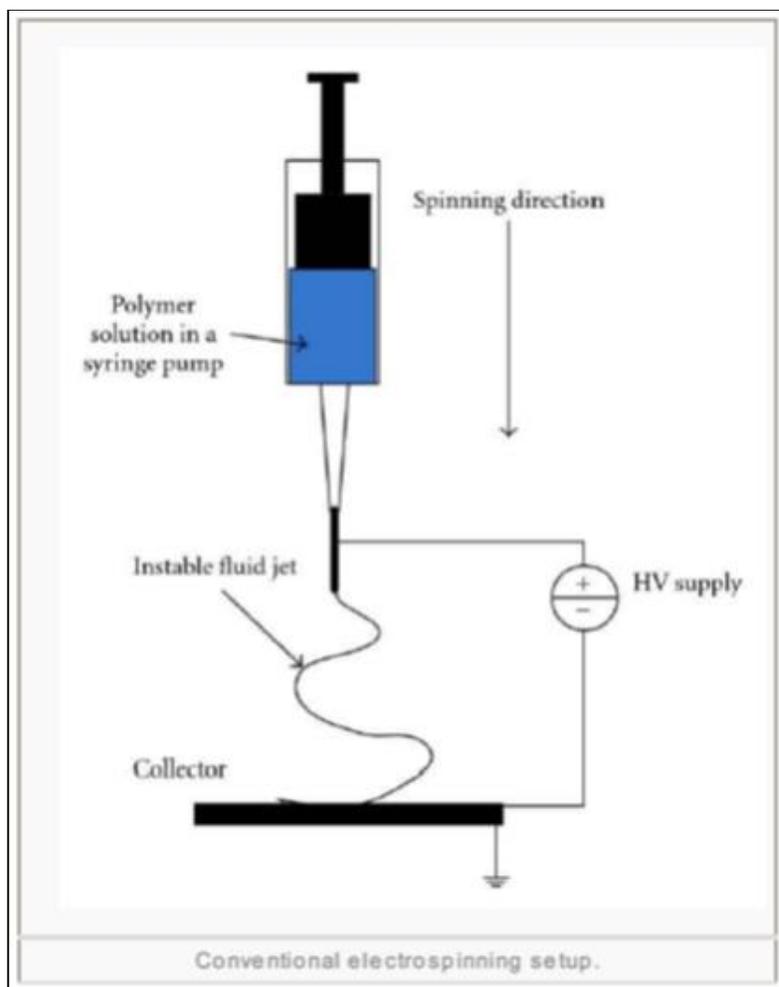


Figura 4. Vista esquemática del equipo de electrohilado con la pantalla colectora estática y flujo vertical. (Tomado de textilelearner.blogspot .mx)

Por el efecto de la polarización y la carga originadas por el campo eléctrico, la solución es arrojada en forma de chorro o cono hacia una superficie conductora conectado con tierra a una distancia entre los 5 y 30 cm del cono o aguja. Durante la creación del chorro, el disolvente gradualmente se evapora, y el producto obtenido (polímero) se deposita en forma de manta de fibra no-tejida compuesta de nanofibras con diámetros entre 50 nm y 10 μm . A lo largo del flujo las cargas son inducidas en el fluido a través de la distancia de separación de

los electrodos y esto provoca una rotura de la tensión superficial. Un hecho relevante es el proceso de transformación de la gota polimérica en fibra. Este hecho es debido a que la gota líquida está sujeta el extremo de la aguja por su tensión superficial hasta que la repulsión mutua de las cargas en la superficie de la gota es más fuerte y provoca una fuerza en sentido contrario a la contracción de la gota. La superficie de la gota sufre progresivamente el efecto de esta fuerza hasta que comienza a alargarse y a formar un cono inverso, llamado cono de Taylor. El proceso de elongación llega a un límite en el que la concentración de la carga es tan elevada que sobrepasa a la tensión superficial y da lugar a un haz en la punta del cono. El haz recorre varias trayectorias inestables durante las cuales se alarga, reduce su diámetro y pierde todo el disolvente (evaporándose o solidificándose). (R. Usero, et al., 2009).

No siempre es posible obtener resultados positivos, ya que en ocasiones, según la naturaleza del disolvente empleado para la realización del polímero, la concentración de éste o las variables de la máquina de electrospinning, podemos observar que el polímero no se transforma en nanofibra, simplemente se queda como polímero (en forma de gotas) o fibras mezcladas con gotas (electrospraying). (R. Usero, et al., 2009).

El cono es denominado cono de Taylor en honor a Geoffrey Ingram Taylor, quien en 1900, produjo la primera discusión teórica de la interacción de una gota de fluido con el campo eléctrico.

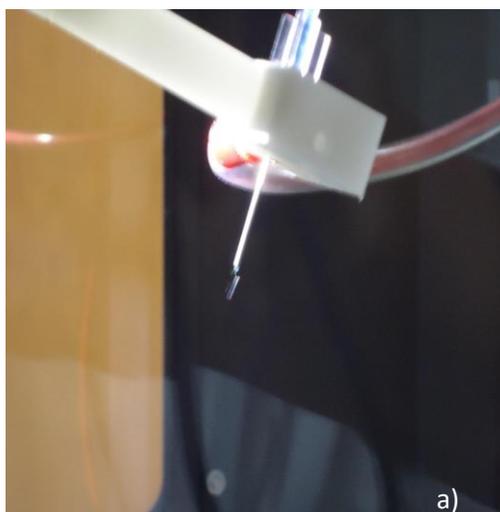


Figura 5. a) Formación del Cono de Taylor y b) Equipo de Electrohilado en CIMAV-Chihuahua, respectivamente. (Se puede apreciar un cable conectado a la aguja, suministrando una tensión de 15000 volts y se observa una pantalla colectora cilíndrica rotando a 578 r.p.m.).



Figura 6. Equipo de Electrohilado con pantalla colectora estática (CIMAV- Chihuahua) (D. Carrillo., 2013)

2.3.1. Polímeros

Los polímeros son materiales constituidos por grandes moléculas (macromoléculas) formadas por la unión entre sí de moléculas pequeñas llamadas monómeros. Es habitual designar a un polímero en particular anteponiendo “poli” al nombre del monómero que lo forma, por ejemplo: “polietileno”, asociación de moléculas de etileno. La unión de los monómeros puede dar lugar a cadenas lineales, a cadenas ramificadas o a redes. Las distintas formas de asociación de los monómeros participa en la determinación de las propiedades del polímero y, por lo tanto, en su utilidad para diversas aplicaciones. (R. Usero, et al., 2009).

En esta investigación usamos como solvente para el electrohilado polivinilpirrolidona (PVP) que es un material muy utilizado para el desarrollo de nanofibras. Es higroscópico y soluble en agua y en otros compuestos polares. Funciona como un vehículo que facilita la formación del cono de Taylor, fenómeno indispensable para el electrohilado.

El monómero es carcinógeno y extremadamente tóxico para la vida acuática; pero su polímero, PVP, en estado puro no es tóxico.

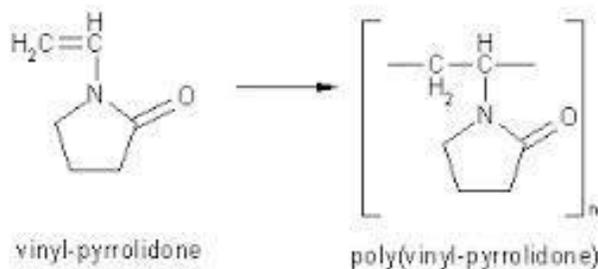


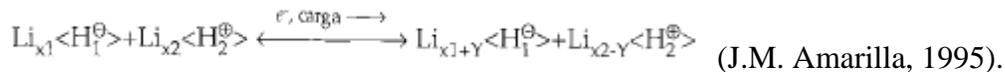
Figura 7. Fórmula del monómero y del polímero vinilpirrolidona

2.4 Electrodo – baterías Ion-Litio

La evolución de aparatos electrónicos portátiles (móviles, ordenadores, etc.) apunta claramente hacia el desarrollo de dispositivos con mayores prestaciones y menor tamaño. Este desarrollo requiere de baterías del mínimo tamaño con mayor densidad de energía.

Actualmente las baterías recargables basadas en litio presentan las mejores prestaciones en este sentido. (A. K. Cuentas, et al., 2002).

Las baterías de iones de litio se caracterizan por emplear como materiales activos de los electrodos positivo y negativo dos compuestos capaces de insertar Li^+ reversiblemente. Desde un punto de vista tecnológico, la principal ventaja que tienen las baterías de ion Li es la eliminación del grave problema de formación de dendritas asociado a las baterías de litio convencionales, mostrando éstas una mayor seguridad. La reacción electroquímica global que tiene lugar en una batería de iones litio se puede esquematizar de acuerdo con la ecuación:



Durante la etapa de carga (reacción de oxidación), los iones de litio se liberan del electrodo positivo y tras ser transportados por el electrolito, se insertan en el electrodo negativo. En la etapa de descarga (reacción de reducción) el proceso tiene lugar en sentido inverso. Resumiendo se puede decir que durante el ciclaje de una batería, los iones Li^+ se “balancean” de un electrodo al otro, a la vez que los electrones se transfieren a través del circuito exterior de utilización. (J.M. Amarilla, 1995).

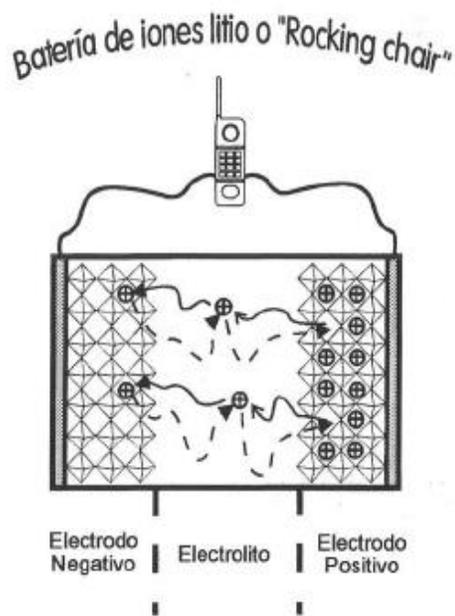


Figura 8. Representación esquemática del funcionamiento de una batería de iones de litio. Con líneas continuas se indica la etapa de carga y con líneas discontinuas la etapa de descarga.

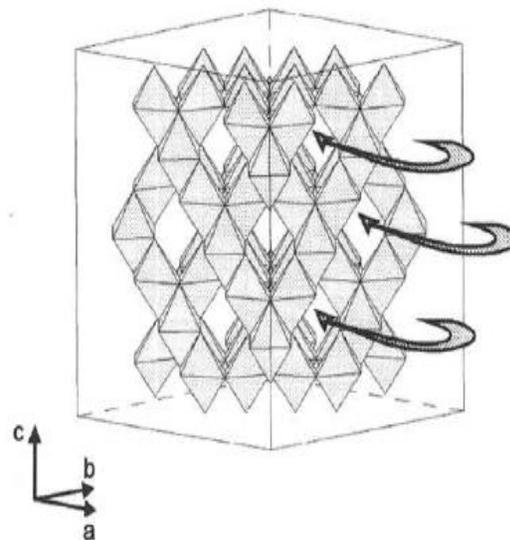


Figura 9. Representación esquemática de la red octaédrica de los materiales con estructura tipo espinela (J.M. Amarilla, 1995)

Los materiales comúnmente utilizados como electrodos positivos de las baterías de ion de litio, son óxidos de metales de transición como el V_2O_5 que poseen una estructura tipo espinela y con iones Li^+ ocupando las posiciones tetraédricas (figuras 8 y 9)

2.5. Nanoestructuras

La física del estado sólido moderna está principalmente basada en el descubrimiento de nuevos materiales que exhiben propiedades inesperadas y nuevas funcionalidades. En general, estos materiales son complejos y contienen más de un elemento, en geometrías inusuales.

Una de las vías más fructíferas para el descubrimiento de nuevos fenómenos físicos se basa en la preparación de materiales a partir de los elementos, arreglándolos en geometrías que no aparecen en la naturaleza. Este tipo de materiales puede consistir en pequeños cúmulos organizados en geometrías regulares (arrays), películas delgadas en contacto directo con otras películas (heteroestructuras) o repetidas periódicamente (multicapas y súper redes). Generalmente estos materiales exhiben propiedades interesantes cuando su tamaño a lo largo de una o varias dimensiones es comparable (o menor) a longitudes características de alguna propiedad física de interés como la superconductividad, el magnetismo, la elasticidad, etc. En general, las longitudes características de interés son del orden de 1 a 100 nanómetros (nm) y por eso, estos materiales son conocidos como nanoestructuras.

Existe una gran variedad de técnicas experimentales que permiten la preparación de nanoestructuras con un alto grado de control. En la práctica, las propiedades de interés están fuertemente afectadas por el desorden inherente e inevitable, independientemente del tipo de preparación de estas nanoestructuras. Cambios de tipo estructural incluso pueden ocurrir después de la preparación de las nanoestructuras. Por esta razón, es de suma importancia caracterizar las nanoestructuras a escala atómica, cuantitativamente, después de su preparación.

Las propiedades físicas de nanoestructuras exhiben comportamientos interesantes que no existen en los materiales naturales, incluyendo efectos de dimensionalidad reducida, una variedad de efectos de proximidad, magneto resistencia gigante, anomalías mecánicas, etc. (M. I. Montero - I. K. Schuller, 2013)

2.5.1 Nanocintas

Las nanocintas pueden entenderse como láminas bidimensionales que tienen anchos equivalentes a decenas de nanómetros. Estas láminas si se enrollan se obtienen cilindros conocidos como nanotubos y viceversa.

2.5.2 Nanohilos

Un nanohilo se considera parecido a un alambre nanométrico estructurado de forma lateral en aproximadamente 10 nanómetros y de longitud variable. Se les conoce también como “quantum wires” (hilos cuánticos).

2.5.3 Nanorods

Los nanorods son estructuras bidimensionales que asemejan a tubos cortos y de anchura variable y que pueden producirse por síntesis química.

2.6. Estructura cristalina

La estructura cristalina se refiere a la manera de ordenarse de los átomos, sean también moléculas o iones, en las formas sólidas de la materia. En los sólidos, donde aparecen estas estructuras en forma ordenada y repetitiva, formando las redes cristalinas; si se toma una fracción de estas partes es la que se conoce como celdas unitarias.

3. Justificación

En la actualidad las formas de trabajar en las oficinas, centros fabriles e incluso los estudiantes ha cambiado radicalmente y año con año se demandan nuevos aparatos electrónicos que nos hacen la vida más fácil; pero los mismos cada día son más pequeños, veloces y con más capacidades.

Se sabe que el pentóxido de vanadio tiene aplicaciones potenciales en el campo de actuadores, catálisis, sensores y en las baterías de iones de litio. El lograr obtener cátodos de V_2O_5 permitiría también su aplicación no sólo en el campo de la electrónica sino que también para aplicar en un futuro no lejano en las baterías de los automóviles eléctricos.

Se ha encontrado que una de las formas más fáciles de sintetizar la nanoestructura del pentóxido de vanadio es a través del electrospinning y es por eso que en el presente trabajo se busca sintetizar el pentóxido de vanadio a través de dicho método y posteriormente caracterizarlo para observar y comprender la estructura y propiedades obtenidas.

4. Hipótesis

Al someter a electrohilado la suspensión $\text{VOSO}_4 + \text{PVP}$ se obtienen fibras nanométricas, sin embargo estos materiales electrohilados aun poseen el polímero que no se logró evaporar durante el electrohilado. Al calcinar las fibras se obtendrá V_2O_5 .

5. Objetivo principal

Obtener V_2O_5 combinando las técnicas de electrohilado y de calcinación, partiendo de una solución conformada por H_2O (agua) y VOSO_4 (sulfato de óxido de vanadio (IV) hidratado) usando Polivinil Pirrolidona como agente de transporte para el electrohilado y realización de un caracterización de la estructura morfológica y algunas propiedades del V_2O_5 nanoestructurado, empleando técnicas y equipos de caracterización como lo son: MEB, TGA, MET y HRTEM.

6. Objetivos particulares

1. Síntesis de las nanoestructuras por medio de electrohilado y calcinación.
2. Determinar la temperatura de calcinación, mediante Análisis Termogravimétrico (TGA).
3. Análisis de la morfología de las fibras obtenidas del electrohilado antes de la calcinación a través de MEB.

4. Análisis semicuantitativo y morfológico del V_2O_5 obtenida después de la calcinación a través de MEB
5. Determinar la estructura obtenida mediante Difracción de Rayos X (DRX)
6. Análisis de la estructura cristalina del V_2O_5 a través de HRTEM

7. Materiales y métodos

En relación con los trabajos realizados para obtener los nanomateriales de V_2O_5 , por medio de la combinación de las técnicas de electrohilado y calcinación, se puede mencionar que éste proceso se llevó a cabo considerando la molaridad de una solución, las temperaturas en el TGA y las diferentes caracterizaciones para corroborar los datos estructurales y las propiedades de los nanomateriales en las diferentes etapas de su sintetización, dichos trabajos y estudios se mencionan en los apartados siguientes.

7.1 Material estudiado

Para el material estudiado se siguió el siguiente procedimiento. Como primer paso para la síntesis de la nanofibras de óxido de vanadio, se tomó una sección del proceso de sol-gel, (el Sol), preparando una solución conformada por H_2O (agua) y $VOSO_4$ (sulfato de óxido de vanadio (IV) hidratado).

La solución fue de la siguiente manera:

Volumen del Solvente: 10 ml de H_2O

Se determinó que la solución tendría una Molaridad de 0.75 moles/litro

por consiguiente se utilizó el siguiente cálculo para determinar la cantidad de masa de Soluta a utilizar.

$$M = \frac{\text{Masa del soluto}}{\frac{\text{Peso molecular del soluto}}{\text{Volúmen del solvente}}}$$

despejando “masa del soluto” queda:

$$\text{Masa del soluto}_{VOSO_4} = M * \text{Volúmen del solvente} * \text{Peso molecular del soluto}$$

$$\text{Masa del soluto}_{\text{VO}_2\text{SO}_4} = 0.75 \text{ mol/l} * .010 \text{ l} * 163 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa del soluto}_{\text{VO}_2\text{SO}_4} = 1.2225 \text{ g}$$

Esta solución se agitó por espacio de 10 minutos, para que los iones de vanadio se disociaran homogéneamente en el solvente.

Posteriormente se realizó el cálculo para agregarle PVP (polivinilpirrolidona) a una relación del 10 % de la solución

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{v} = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 1 \text{ g/ml}$$

por lo tanto si se tienen 10 ml de agua como solvente esto equivale a 10 g de masa del solvente.

Entonces:

$$10 \text{ gr} = 100 \%$$

$$x \text{ g} = 10 \%$$

$$X \text{ g} = 1 \text{ gr de PVP}$$

Esta solución se estuvo agitando por un espacio de 2 horas, monitoreándola cada 10 o 15 minutos para comprobar el grado de homogenización de la mezcla hasta convertirse en una solución.

El siguiente paso fue realizar todos los preparativos previos para realizar la generación de nanofibras por medio del electrohilado. Para este procedimiento se utilizó un equipo comercial de electrohilado, marca Nabound_Neo en modo de placa de aluminio sobre un rodillo giratorio, con una distancia entre la aguja y la placa colectora de 15 cm aproximadamente. El voltaje aplicado entre la aguja de la jeringa y la placa colectora fue de

14 kV. La velocidad angular del cilindro fue de 580 revoluciones por minuto, a una velocidad de inyección de 0.5ml por hora. Se inyectaron en el primer proceso de electrohilado una cantidad de 4 ml de solución, sulfato de óxido de vanadio + Agua + Polivinilpirolydona.

Una vez teniendo las nanofibras electrodepositadas en la placa colectora, se procedió a obtener las fibras retirándolas de la placa recolectora, se obtuvieron un total de 0.9098 gramos de nanomaterial de electrohilado, la cual fue colocada en una cánula de combustión, de la cual 4.7 miligramos se tomaron para someterlas a la prueba de calcinación de fibras por medio de TGA, para determinar la temperatura de calcinación del compuesto, el cual nos servirá para determinar los parámetros que se utilizaran para el proceso de calcinación de las fibras de electrohilado, para obtener el óxido de vanadio en alguna de sus variantes.

El proceso de calcinación fue el siguiente: la muestra se calienta a razón de 3°/min desde los 25°C hasta los 600°C, posteriormente se mantiene durante una hora a esa temperatura, y luego se baja la temperatura a razón de 3°C desde los 600 °C hasta 25°C.

7.2 Metodología

El estudio de los nanomateriales electrohilados de óxido de vanadio V₂O₅ en cuanto a sus propiedades estructurales, morfológicas y características de su estructura cristalina se llevó a cabo empleando distintas técnicas experimentales las cuales se describirán a continuación.

7.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural consiste en el estudio de la morfología, estructura molecular, fases del nanocompuesto, tanto de las nanoestructuras obtenidas por el proceso de

electrohilado así como de los nanomateriales obtenidos al final del proceso, es decir, el V_2O_5 .

7.2.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es una de las técnicas empleadas, cuyo funcionamiento está basado en principios básicos de la óptica; es decir, el sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión (Figura 10). En este método el objeto de estudio se ilumina de forma frontal, cuando el objeto refleja los haces de luz que inciden sobre él, éstos son captados y son los responsables de los datos finales.

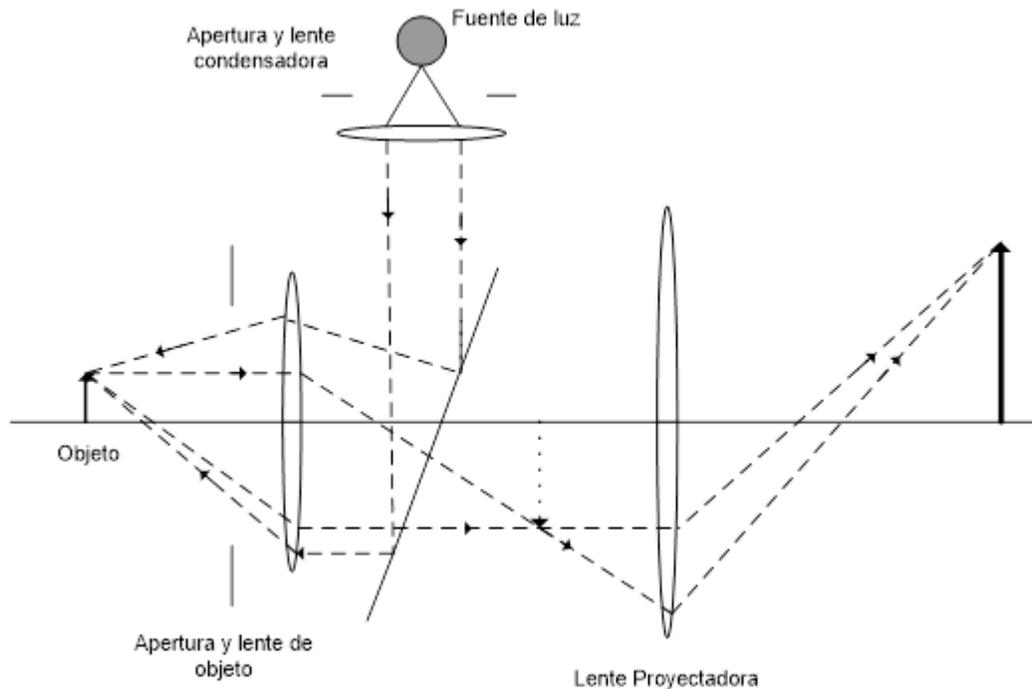


Figura 10. Componentes de un sistema de reflexión

En el Microscopio Electrónico de Barrido, en lugar de usar haces de luz, se emplean haces de electrones, los cuales son tratadas por lentes condensadoras y de objetivo (todas las lentes son lentes magnéticas, para posteriormente utilizar el haz de electrones para realizar un

barrido a lo largo de la pieza por medio de las bobinas de barrido, esto da como resultado la emisión de diversos tipos de electrones, de los cuales un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La imagen de la superficie de la muestra se forma en un monitor, al utilizar la señal procedente del detector de electrones secundarios (retrodispersados) para modular la intensidad del haz de electrones del monitor.

La figura 11 muestra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido, el cual consiste en un haz fino de electrones (de hasta 40 kV) que es enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra

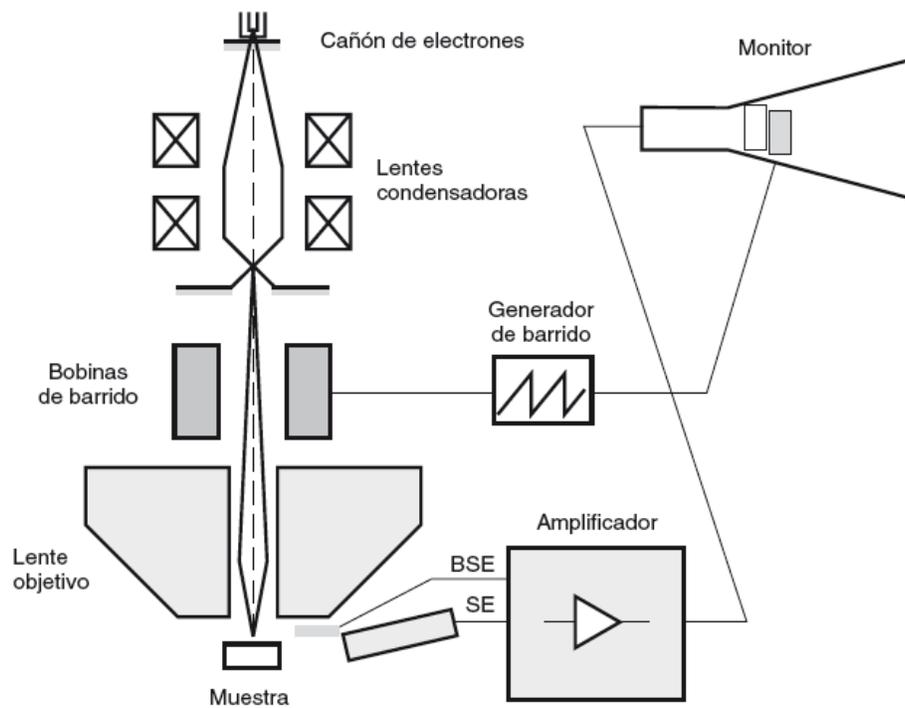


Figura 11. Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido. (M.

Faraldos et al., 2011)

Esta técnica nos proporciona información sobre la estructura del material a estudiar, en

otras palabras la distribución y los espacios entre los átomos, los tamaños y forma que tienen las partículas que constituyen al material sólido. Este método también nos puede brindar información sobre la textura superficial del material, que está muy relacionado con el tamaño y la forma.

Para obtener las imágenes para este análisis estructural se utilizó el Microscopio de Electrónico de barrido JEOL-JSM7401F que opera con un voltaje máximo de 30 kV, con resoluciones de 1.0 nm a 15 Kv y de 1.5 nm a 1 Kv.

7.2.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) la muestra a estudiar es “iluminada” por la parte posterior. El cañón que genera el haz de electrones que “ilumina” la muestra está situado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB₆) o de emisión de campo.

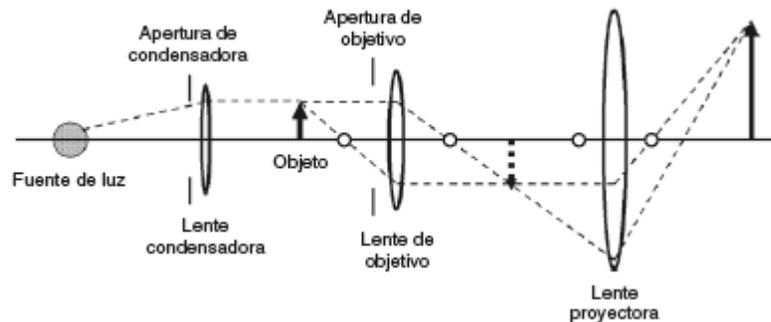


Figura 12. Componentes de un sistema óptico de transmisión (M. Faraldos et al., 2011)

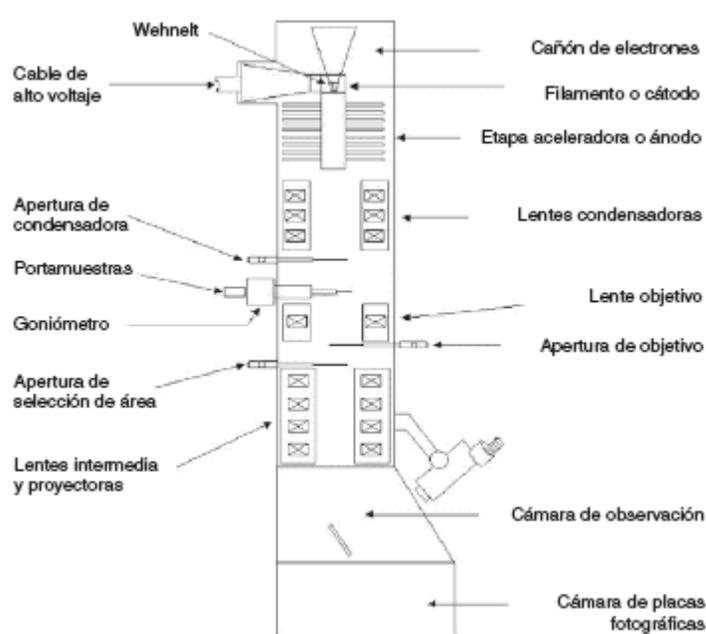


Figura 13. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (M. Faraldos et al., 2011)

Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta lente de objetivo tiene una importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen. (M. Faraldos et al., 2011)

Tabla 1. Longitudes de onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración (M. Faraldos et al., 2011)

kV	100	200	300	400
λ (Å)	0.0370	0.0251	0.0197	0.0164

Cuando el haz pasa a través del cristal los electrones son dispersados o reflejados por los planos del cristal con índices de Miller hkl . De acuerdo con la ley de Bragg la interferencia constructiva entre los haces dispersados tiene lugar cuando:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Donde:

d_{hkl} es la distancia interplanar,

θ es el ángulo incidente

n es un número entero (M. Faraldos et al., 2011)

El fenómeno de difracción es igual al que tiene lugar con los rayos X excepto que estos no están cargados, con lo cual no se pueden focalizar y consecuentemente no pueden formar una imagen. Los rayos X son sensibles a la distribución electrónica del dispersor mientras que los electrones lo son a la distribución del potencial electrostático. Otra gran diferencia es que la interacción de los electrones con la materia es mucho más intensa que la de los rayos X, por lo que la difracción está dominada por efectos dinámicos y la aproximación cinemática no se puede aplicar salvo en el caso de cristales muy delgados. (M. Faraldos et al., 2011)

7.2.1.3 Microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las imágenes de microscopía de transmisión electrónica de alta definición (HRTEM) se forman por medio de un proceso llamado contraste de fase. Este se basa en las diferencias en el índice de refracción de diferentes materiales para diferenciar entre las estructuras bajo análisis. Este proceso permite obtener imágenes de muy alta resolución, por lo que es posible distinguir los átomos individuales entre sí por sus diferentes índices de refracción.

El contraste se logra por la interferencia constructiva o destructiva de la onda electrónica cuando atraviesa un material. No es usada la apertura del objetivo; la apariencia de la imagen puede ser cambiada alterando el enfoque.

Las imágenes se forman mediante la eliminación de la apertura del objetivo total o mediante el uso de una apertura de objetivo muy grande. Esto con el fin de que no sólo el haz transmitido sirva, sino también los difractados se les permita contribuir a la imagen.

La simulación de imágenes es necesaria para verificar la interpretación de la imagen grabada.

Como consecuencia de que la formación de imágenes de contraste de fase se basa en las diferencias de fase entre los electrones que salen de la muestra, los cambios de fase adicionales que se producen entre la muestra y la pantalla de visualización pueden hacer que la imagen sea difícil de interpretar. Por lo que es necesario un muy bajo grado de aberración del objetivo y por ende los avances en la corrección de la aberración esférica han permitido alcanzar resoluciones más complejas.

7.2.1.4 Difracción de rayos X.

Por medio de la difracción de rayos x es posible realizar un análisis cualitativo, el cual está basado en que la intensidad del patrón de difracción de una determinada fase en una mezcla depende de la concentración de cada elemento en una mezcla.

También es posible definir el grado de cristalinidad de un elemento, ya que la difracción de un elemento que tiene un ordenamiento alto, presenta picos muy definidos, con alta intensidad y una anchura mínima y los elementos amorfos presenta bandas con baja altura y muy anchas. Esta propiedad permite la identificación de un compuesto aislado o presente en una mezcla, diferenciando incluso formas alotrópicas de una misma sustancia puesto que la difracción no es específica de una composición determinada, sino de la distribución espacial que adquieren los átomos en el material. En la figura 14 se encuentra el ejemplo de un tubo de rayos x.

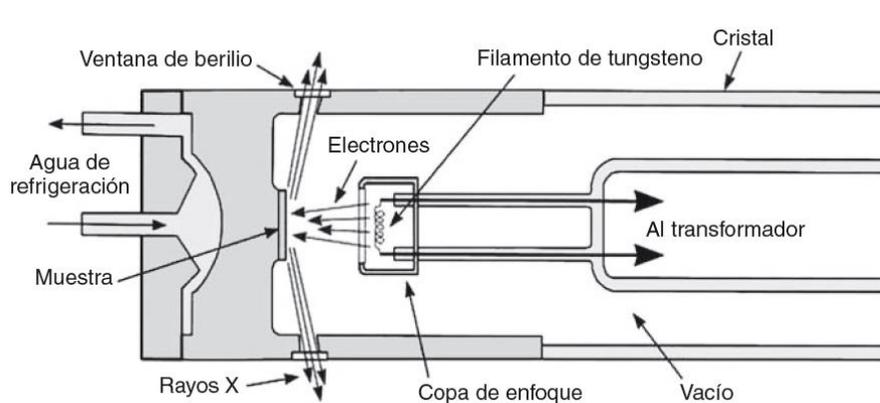


Figura 14. Sección transversal de un tubo de rayos X convencional (M. Faraldos et al., 2011)

El análisis de difracción de rayos-X (DRX) de los materiales fue llevado a cabo a 25°C en un difractómetro automático Bruker, modelo D8 Advance.

7.2.2 Caracterización de propiedades

A continuación se describen la técnica empleada para la caracterización térmica del V_2O_5 .

7.2.2.1 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Se pueden definir, básicamente, tres tipos de análisis termogravimétricos:

Análisis termogravimétrico isotérmico, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante.

Análisis termogravimétrico cuasi-isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.

Análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

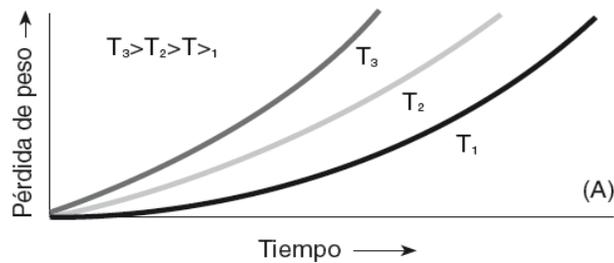


Figura 15. Análisis Termogravimétrico Isotérmico (M. Faraldos et al., 2011)

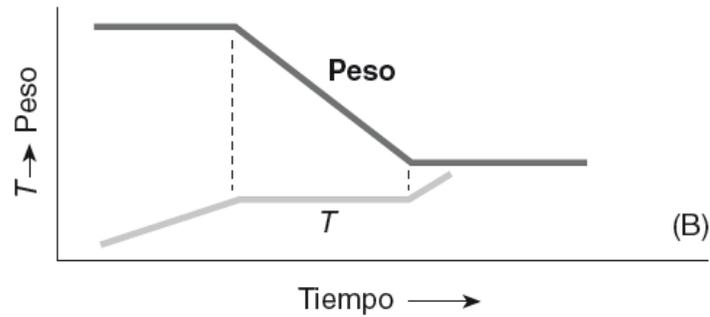


Figura 16. Análisis Termogravimétrico Cuasi-isotérmico (M. Faraldos et al., 2011)

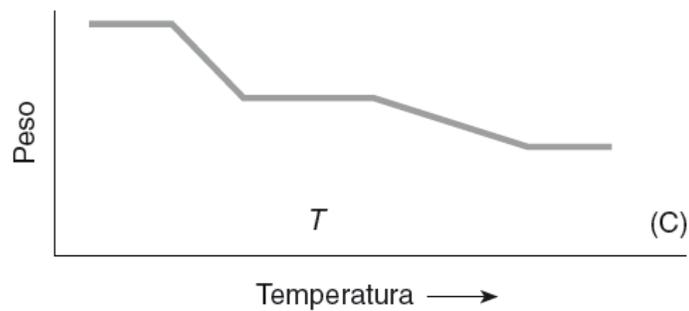


Figura 17. Análisis Termogravimétrico Dinámico (M. Faraldos et al., 2011)

La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

En general el análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Esta propiedad física debe ser medida y expresada en función de la temperatura así como por un programa controlado de temperatura.

Otro factor importante en este análisis es la Entalpía la cual es una magnitud termodinámica, cuya variación expresa la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico (cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno).

8. Resultados y discusión

8.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) de las fibras electrohiladas

Como se ha mencionado anteriormente la síntesis de los nanomateriales se llevaron a cabo mediante dos métodos o variantes, uno en colector fijo y otro en colector rotatorio, por lo cual en el caso de las caracterizaciones por medio del microscopio electrónico de barrido, se realizaron dos estudios, los cuales se presentan a continuación:

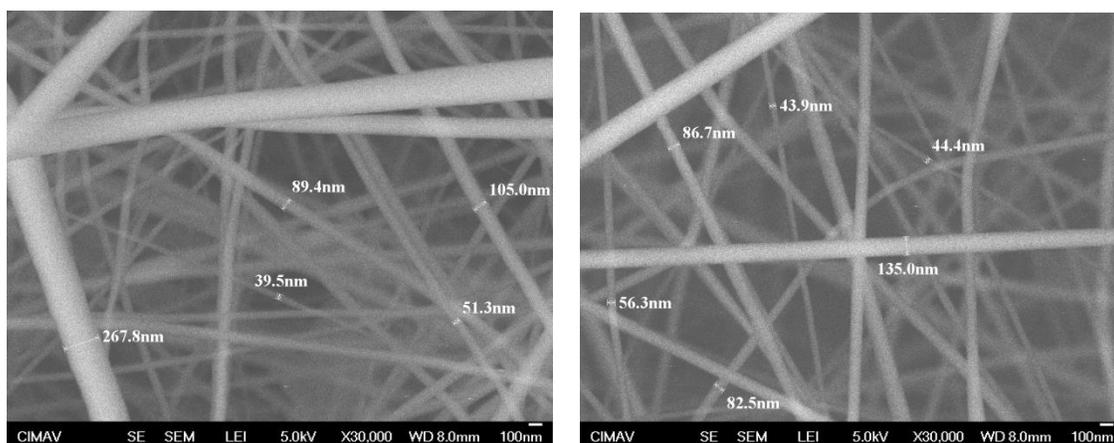


Figura 18. Micrografías de nanofibras de $\text{H}_2\text{O} + \text{VOSO}_4 + \text{PVP}$ obtenidas por electrohilado (Colector fijo)

Nanofibras electrohiladas en colector fijo (Figura 18): El material colector que se utilizaron fueron placas de papel aluminio, estas imágenes se realizaron con el microscopio de barrido modelo JEOL-JSM7401F en modo detector de electrones secundarios con una aplicación de voltaje de 5 kV con una amplificación de 30000X. Para esta caracterización se tomaron 2 muestras de dos secciones diferentes del material colectado para verificar la homogeneidad de las nanofibras, la mayoría de los nanomateriales midieron menos de 100

nanómetros, por lo que se puede decir o pronosticar que los óxidos que se generarán tendrán una característica muy semejante. Esto se comprobará al someter al mismo procedimiento al óxido de vanadio obtenido después de la calcinación.

En la figura 19 se presenta el resultado de la microscopia de barrido para los nanohilos generados en el colector rotatorio.

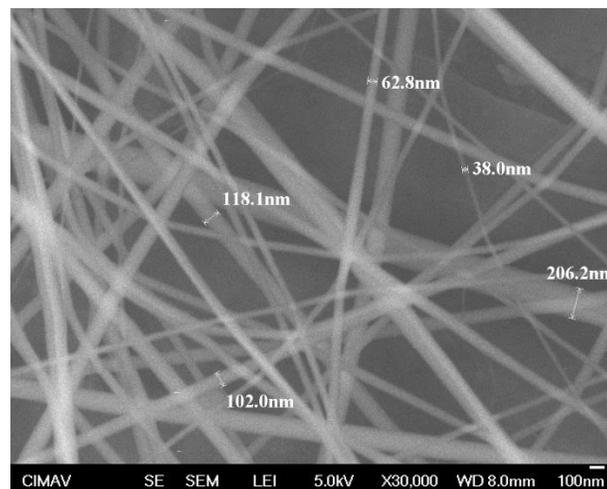


Figura 19. Micrografías de nanofibras de H₂O + VOSO₄ + PVP obtenidas por electrohilado.

(Colector Rotatorio)

Nanofibras electrohiladas en colector rotatorio: En este caso la prueba se realizó con el mismo equipo y con las mismas condiciones que en el anterior, sin embargo la placa de aluminio colectora se sujetó a un cilindro rotatorio. En la micrografía se puede apreciar que las nanofibras son más estéticas (estiradas) debido al movimiento rotatorio de colector y también se nota que las capas de las nanofibras son más distanciadas, esto es debido a que la placa colectora está colocada en un cilindro lo que nos permite tener un área mucho mayor para que se depositen las nanofibras, las cuales sufren una estiramiento adicional.

8.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de determinar la temperatura de calcinación más adecuada para la síntesis del V_2O_5 , mediante la observación de los cambios de masa de los compuestos de las fibras precursoras.

El análisis se realizó con un analizador termogravimétrico Q500, con una muestra de 3.39300 mg de $VOSO_4$ PVP realizando una rampa de calcinación de $5^\circ C/min$ a $800^\circ C$.

La figura 26 muestra los resultados del análisis realizado a la primera muestra de $VOSO_4$ PVP en el cual se obtuvo que la temperatura más propicia a la cual podrían obtenerse nanofibras de V_2O_5 sería de $550^\circ C$ a una rampa de $3^\circ C$. (La primera calcinación se realizó hasta los $600^\circ C$, lo que ocasionó que se crearan estructuras cristalinas simples (nanorods)).

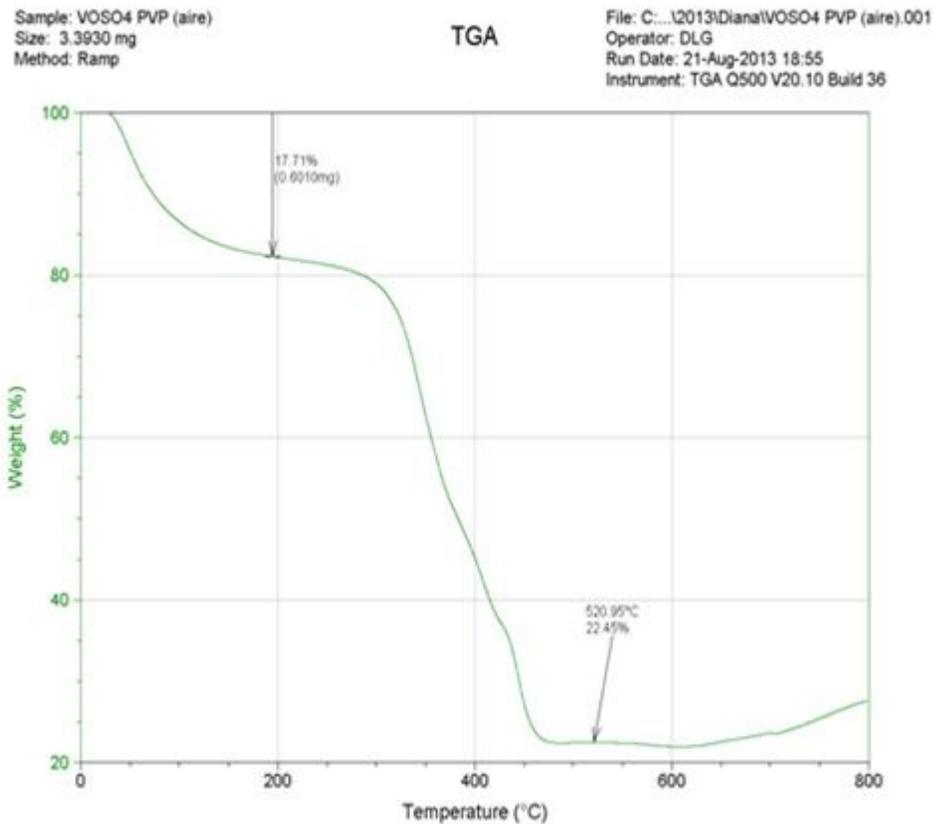


Figura 20. Análisis TGA de VOSO₄ PVP (Fibras electrohiladas).

8.3 Difracción de rayos X

El análisis con el difractómetro automático Bruker, dio como resultado que las muestras obtenidas después de la calcinación, estaban compuestas de Pentóxido de Vanadio, con cristales Ortorrómicos, con valores en $a=11.51 \text{ \AA}$, $b=4.3690 \text{ \AA}$, $c=3.5630$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90$ y $\gamma=90$. Según código de material 01-072-0433. El resultado del difractómetro se muestra en la figura 23.

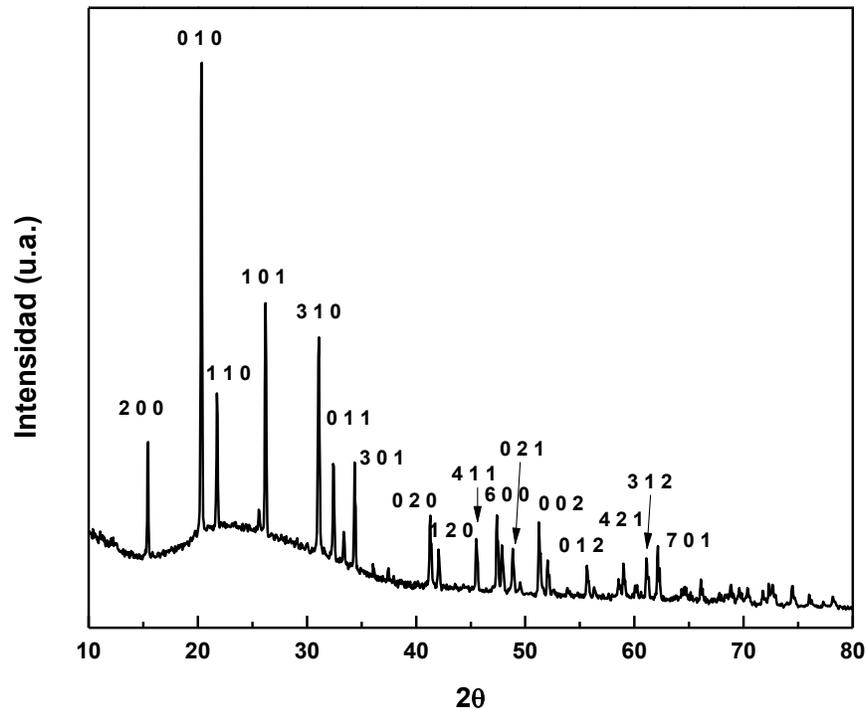


Figura 21. Resultado Difractómetro automático de rayos X.

8.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de los Nanomateriales obtenidos después de la calcinación

También se empleó la técnica del microscopio de electrónico de barrido, para comprobar la morfología (forma y tamaño) de las nanopartículas de óxido de vanadio. En este caso las imágenes se obtuvieron con el mismo microscopio de barrido, también en modo detector de electrones secundarios, con un nivel de voltaje de 5 kV, y con una amplificación de 5000X y 10000X. En estas imágenes se aprecia que las nanopartículas de V_2O_5 se aglomeraron, y fueron hasta cierto punto fuera de las medidas nano.

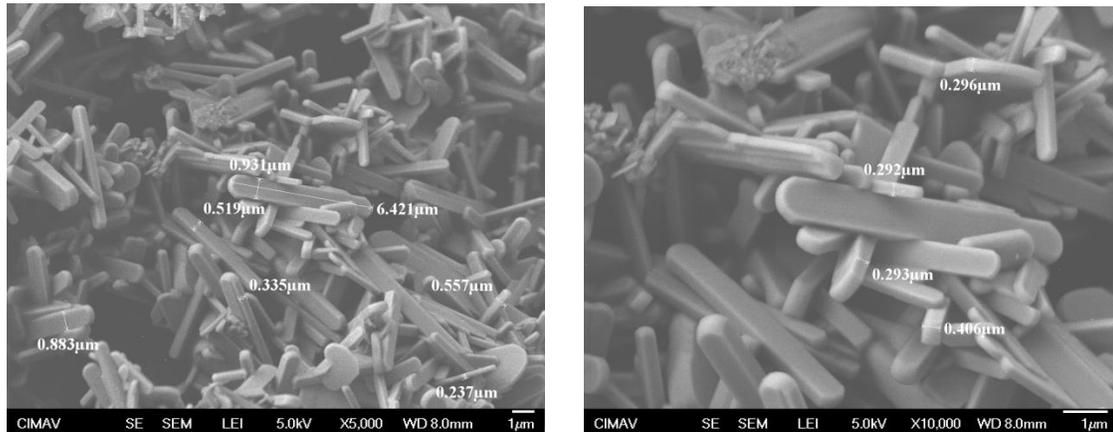


Figura 22. Micrografías del Oxido de vanadio después de la calcinación

8.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para enviar a estudio a través de microscopía TEM y HRTEM se toma una muestra de las fibras cerámicas de óxido de vanadio, se diluye en alcohol isopropílico y se mete a un equipo de ultrasonido durante 15 segundos con el propósito de que sea totalmente dispersada. A continuación se deposita una gota en la rejilla de difracción que será utilizada en la microscopía TEM. Esta muestra es secada bajo la luz de un reflector durante 40 minutos.

8.6 Microscopia electrónica de transmisión de alta definición (HRTEM)

Para obtener una mayor comprensión de la morfología y estructura de los nanorods de V_2O_5 , vistos en las micrografías SEM, se realizó un análisis TEM en alta resolución (HRTEM); la imagen del nanorod mostró celosías con una separación de 0.5 nm, lo que está en buen acuerdo con el espaciado de los planos (200) de V_2O_5 . La imagen HRTEM confirma que el nanorod resultante después de recocido a 600°C tenía una estructura simple cristalina que era alargada a lo largo de dirección [010]. Las micrografías de alta resolución (HRTEM) fueron obtenidas con el microscopio JEM2200FS.

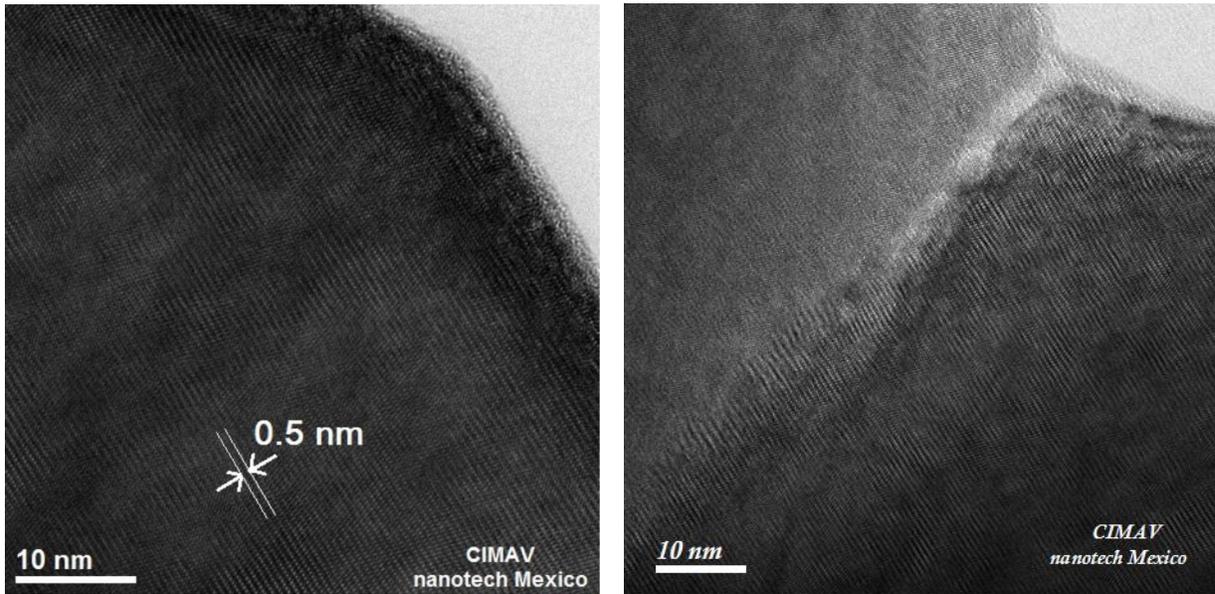


Figura 23. a) Micrografía HRTEM de la red y b) Interface

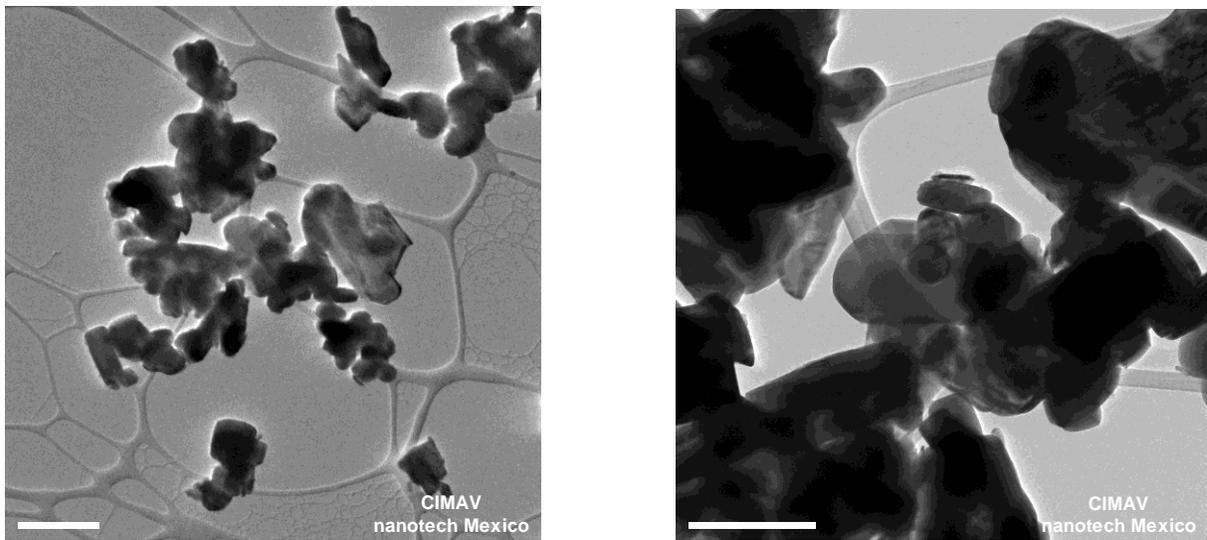


Figura 24. Micrografías HRTEM de las fibras de V₂O₅ (Colector fijo)

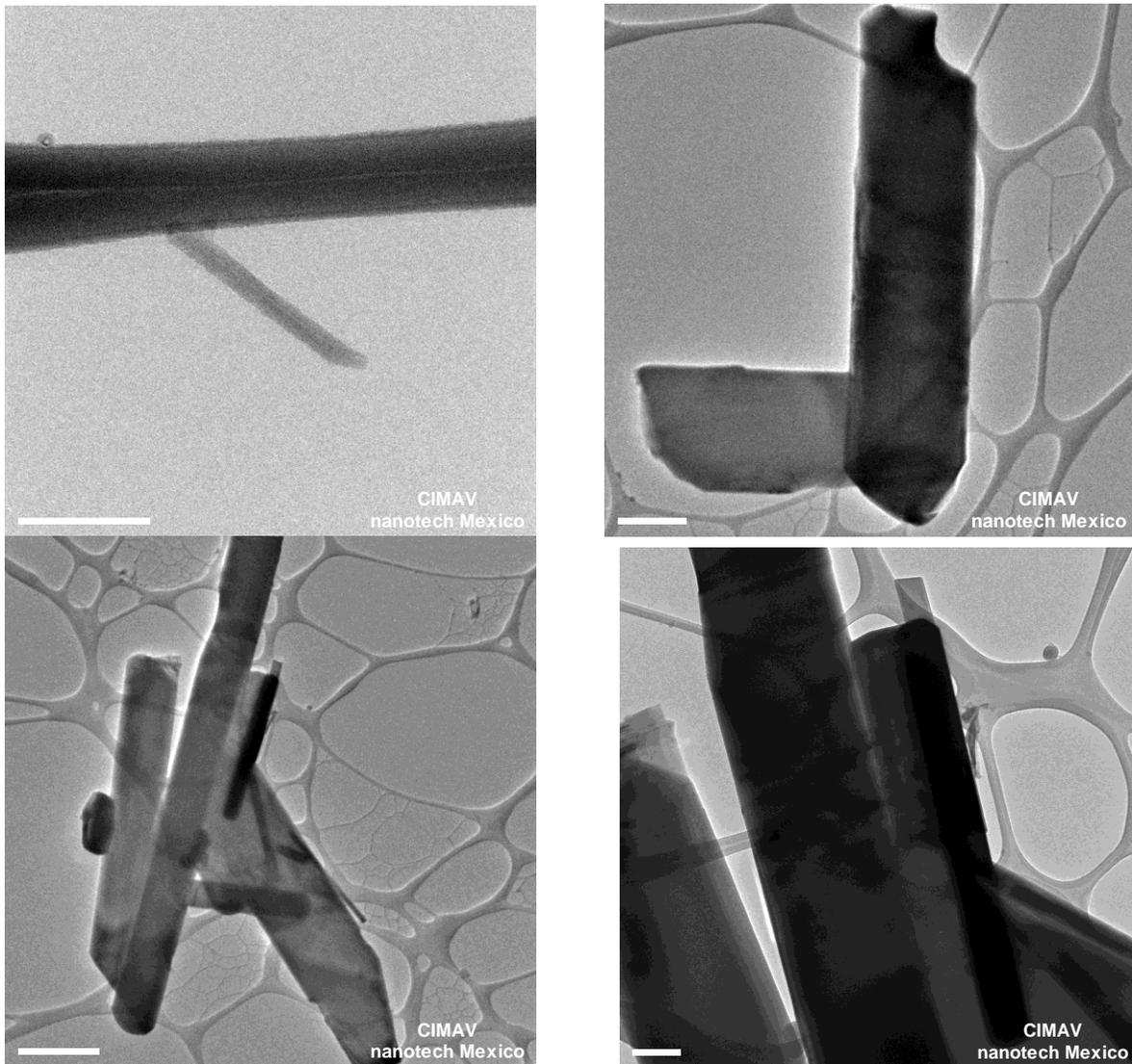


Figura 25. Micrografías HRTEM de las fibras de V_2O_5 (Colector rotatorio)

Como comentario final, es importante hacer notar que aunque nuestro objetivo principal fue la obtención de nanoestructuras de V_2O_5 , durante el proceso de fabricación por medio de la combinación de las técnicas de electrohilado y de calcinación, se obtuvieron otras nanoestructuras, en este caso un nanotubo de V_2O_5 . Es interesante sobre todo por las medidas que esta tiene y la cual se presenta en la figura siguiente.

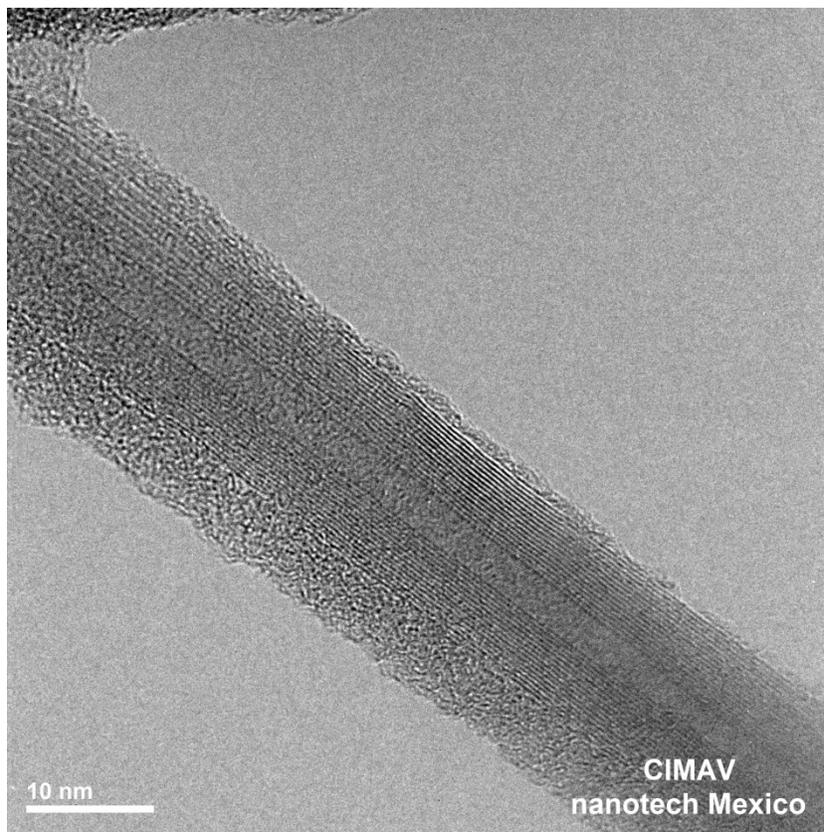


Figura 26. Micrografías HRTEM donde se aprecia una estructura tipo tubular de V₂O₅
(Colector rotatorio)

9. Conclusiones

Con este método se lograron nanofibras del compuesto VOSO₄-PVP y posteriormente al calcinar las muestras se alcanzó la síntesis de Pentóxido de Vanadio el cual fue el objetivo principal.

Y por otra parte, también se comprobó que la técnica del electrohilado es fácil y eficaz (una vez que se cuenta con el equipo) en comparación con otras técnicas para obtener nanoestructuras de óxidos metálicos. La morfología de las estructuras podría adaptarse en función de la temperatura de calcinación.

10 Referencias

A. K. Cuentas-Gallegos, M. R. Palacín, M. T. Colomer, J. R. Jurado, P. Gómez-Romero
Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol 41, No 1 (2002):115-121
10.3989/cyv.2002.v41.i1.708. *Estudios de materiales de cátodos híbridos y ánodos vítreos.*
Caracterización en celdas de ion litio.

Recuperado en Febrero 01, 2014 de

<http://ceramicayvidrio.revistas.csic.es/index.php/ceramicayvidrio/article/viewArticle/708>

Danmei Yu., Changguo Chen., Shuhong Xie., Yanyi Liu., Kwangsuk Park., Xiaoyuan
Zhou., Qifeng Zhang., Jiangyu Li., Guozhong Cao. Mesoporous vanadium pentoxide
nanofibers with significantly enhanced
Mesoporous vanadium pentoxide nanofibers with significantly enhanced Li-ion storage
properties by electrospinning (2010, Noviembre 11).

Recuperado en Diciembre 27, 2013 de

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/ee/c0ee00313a#!divAbstract>

G. Faggio, V. Modafferi, G. Panzera, D. Alfieri and S. Santangelo. *Micro-Raman and*
photoluminescence analysis of composite vanadium oxide/poly-vinyl acetate fibres synthesised
by electro-spinning. (2011, Septiembre 21).

Recuperado en Agosto de 2013 de

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.3089/abstract>

Heng-guo Wang, De-long Ma, Yun Huang, and Xin-bo Zhang. *Electrospun V₂O₅ Nanostructures with Controllable Morphology as High-Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. 2012

Recuperado en Diciembre, 2013 de

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22689094>

J.M. Amarilla. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 34 Num. 5-6 Septiembre-Diciembre 1995. *Batería de iones litio Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄(LiClO₄PC) I LiMn₂O₄ Influencia de los reactivos utilizados en la síntesis de la espinela LiMn₂O₄*

Recuperado en Febrero 03, 2014 de

<http://boletines.secv.es/upload/199534463.pdf>

Juan José Rodríguez Mercado, Mario Agustín Altamirano Lozano. *Vanadio: Contaminación, metabolismo y Genotoxicidad*. (Rev. Int. Contam, Ambient. 22(4) 173-189, 2006

Recuperado en Noviembre de 2013 de:

<http://www.revistas.unam.mx/index.php/rica/article/view/21681>

Marisol Faraldos, Consuelo Goberna. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS MADRID, 2011. 2a. Edición

M. Isabel Montero - Ivan K. Schuller. *Nanoestructuras: un viaje de tres cero dimensiones*. Marzo 2013.

Recuperado en Febrero 8, 2104 de:

<http://revistadefisica.es/index.php/ref/article/viewFile/745/513>

Neeta, L. Lala., Rajan Jose., Mashitah M. Yusoff., Seeram Ramakrishna. *Continuous tubular nanofibers of vanadium pentoxide* (2012, Septiembre 10).

Recuperado en Diciembre 27, 2013 de

http://www.researchgate.net/publication/232322361_R_Continuous_tubular_nanofibers_of_vanadium_pentoxide_by_electrospinning_for_energy_storage_devices

Rafael Usero, Natalia Suárez. *Electrospinning de poliesteramidas biodegradables*

Recuperado en Enero 16, 2014 de

http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/8422/4/03_Mem%C3%B2ria.pdf

William D. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Ed. Reverte

11. Apéndices

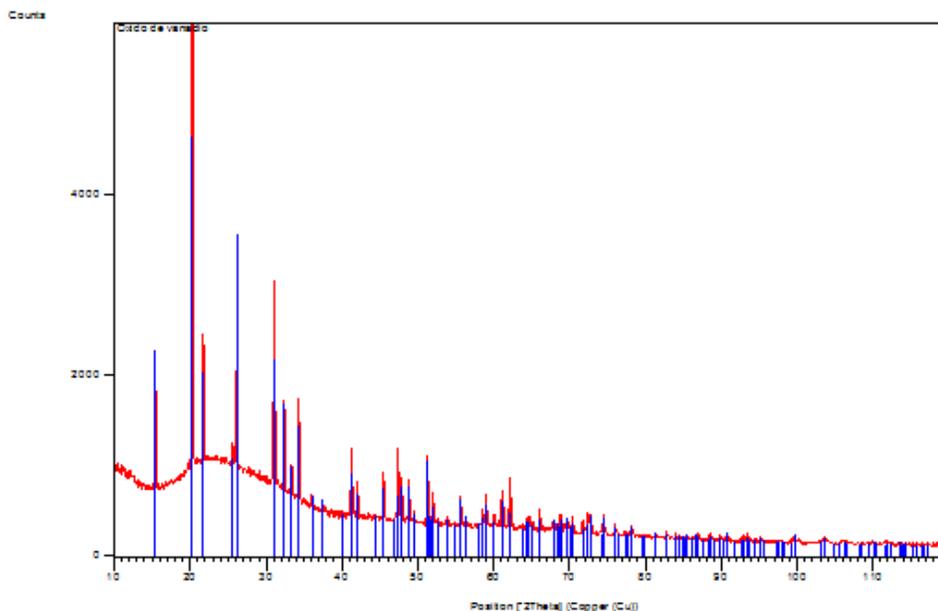
11.1 Resultados de la espectrografía realizada con el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F

A continuación se muestran los parámetros del barrido, la gráfica que confirma que el elemento estudiado es óxido de vanadio y una parte de la lista de picos:

Anchor Scan Parameters

Dataset Name:	Oxido de vanadio
File name:	C:\Diana Carrillo\Oxido de vanadio.raw
Raw Data Origin:	BRUKER-binary V1 (.RAW)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	10,0000
End Position [°2Th.]:	119,9500
Step Size [°2Th.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	90,8759
Offset [°2Th.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [°C]:	25,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1,54060
K-Alpha2 [Å]:	1,54443
K-Beta [Å]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	0 mA, 0 kV
Diffraction Number:	0
Goniometer Radius [mm]:	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	No

Graphics



Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
15,4226	1251,23	0,1476	5,74549	23,80
20,3309	5257,39	0,1476	4,36813	100,00
21,7613	1590,46	0,1476	4,08413	30,25
25,6197	341,82	0,1476	3,47713	6,50
26,2094	2508,45	0,1476	3,40022	47,71

A continuación se anexa el estudio cristalográfico obtenido por microscopía de barrido:

Name and formula

Reference code: 01-072-0433

Mineral name: Shcherbinaite, syn
 Common name: vanadium pentoxide
 PDF index name: Vanadium Oxide

Empirical formula: O_5V_2
 Chemical formula: V_2O_5

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Pmnm
Space group number: 59

a (Å): 11,5100
b (Å): 4,3690
c (Å): 3,5630
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 179,17
Z: 2,00

RIR: 2,12

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Forensic
Battery
ICSD Pattern
Quality: Star (S)

Comments

ANX: A2X5.
Wyckoff Sequence: e3 a(PMNMS).
Analysis: O5 V2. Formula from original source: V2 O5.
Unit cell data source: Single Crystal.
ICSD collection code: 15798.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Bachmann, H.G., Ahmed, F.R., Barnes, W.H., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **115**, 110, (1961)