
Índice de contenidos

| | |
|--|-----------|
| I Motivación e Introducción | 1 |
| 1. Motivación del trabajo | 3 |
| 2. Introducción a los sistemas estudiados | 7 |
| 2.1. Óxidos de vanadio | 7 |
| 2.1.1. Óxidos de vanadio en estado masivo | 7 |
| 2.1.2. Baterías de litio | 9 |
| 2.1.3. Nanotubos de óxidos de vanadio | 11 |
| 2.1.3.1. Estructura cristalina de los NT's de VO_x | 13 |
| 2.2. Sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ | 15 |
| 2.2.1. Estructura cristalina de la manganita LCMO | 16 |
| 2.2.2. Efecto de la nanoestructuración en $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ | 17 |
| 3. Técnicas experimentales y estrategias utilizadas | 21 |
| 3.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural | 21 |
| 3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión | 22 |
| 3.1.2. Microscopía electrónica de barrido | 23 |
| 3.1.3. Espectroscopía de energía dispersada | 23 |
| 3.1.4. Análisis por activación neutrónica | 25 |
| 3.1.5. Difracción de rayos X | 27 |
| 3.1.5.1. Difracción de rayos X - generalidades | 27 |
| 3.1.5.2. Método de Rietveld | 28 |
| 3.1.5.3. Difracción de rayos X - arreglo experimental | 29 |
| 3.2. Magnetismo dc | 30 |
| 3.2.1. Modelos físicos | 30 |
| 3.2.1.1. Diamagnetismo | 30 |
| 3.2.1.2. Paramagnetismo de Curie-Weiss | 30 |
| 3.2.1.3. Dímeros antiferromagnéticos | 32 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.2.2. | Medición de la propiedades magnéticas - arreglo experimental | 32 |
| 3.3. | Resonancia magnética | 33 |
| 3.3.1. | Forma de línea - <i>exchange narrowing</i> en sistemas diluidos | 37 |
| 3.3.2. | EPR - Arreglo experimental | 37 |
| 3.4. | Nanomanipulación y mediciones de transporte “in situ” | 38 |
| | | |
| II | Síntesis química de nanoestructuras magnéticas | 41 |
| 4. | Síntesis hidrotérmica de nanotubos de óxido de vanadio | 43 |
| 4.1. | Síntesis de nanotubos inorgánicos - generalidades | 43 |
| 4.2. | Descripción detallada del método hidrotérmico | 45 |
| 4.3. | Síntesis de nanotubos de óxido de vanadio | 47 |
| 4.3.1. | Síntesis - Serie 1 | 48 |
| 4.3.1.1. | Serie 1 - VO _x /HDA | 48 |
| 4.3.1.2. | Serie 1 - VO _x /Pani | 49 |
| 4.3.1.3. | Serie 1 - Tratamientos de dopaje | 50 |
| 4.3.2. | Síntesis - Serie 2 | 50 |
| 4.3.2.1. | Síntesis a partir de pentóxido de vanadio | 53 |
| 4.3.2.2. | Síntesis a partir de alcóxido de vanadio | 55 |
| 4.3.2.3. | Síntesis a partir de pentóxido de vanadio reducido en peróxido de hidrógeno | 55 |
| 5. | Síntesis de nanoestructuras por técnicas de aerosol | 59 |
| 5.1. | Síntesis por técnicas de aerosol - generalidades | 59 |
| 5.2. | Descripción de la técnica de spray-pirólisis | 60 |
| 5.2.1. | Horno de spray-pirólisis construido en el laboratorio | 62 |
| 5.2.2. | Síntesis de partículas de manganita por spray-pirólisis | 64 |
| | | |
| III | Resultados físicos de nanoestructuras magnéticas | 69 |
| 6. | Resultados de nanotubos híbridos de óxido de vanadio / soporte orgánico | 71 |
| 6.1. | Resultados - Serie 1 | 71 |
| 6.1.1. | Nanotubos VO _x /HDA | 72 |
| 6.1.2. | Nanotubos VO _x /Polianilina | 83 |
| 6.1.3. | Efectos de dopaje sobre el magnetismo de los NT's | 85 |
| 6.1.3.1. | Tratamientos de dopaje con Fe | 85 |
| 6.1.3.2. | Tratamientos químicos con Mn ²⁺ | 88 |
| 6.1.3.3. | Tratamientos de dopaje con Ni y Co | 91 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 6.1.4. | Resumen de la Sección 6.1 | 101 |
| 6.2. | Resultados - Serie 2 | 103 |
| 6.2.1. | Nanotubos VO _x /amina: Variación de los óxidos precursores y aminas . . | 103 |
| 6.2.1.1. | Muestras sintetizadas utilizando di-aminas como surfactante . . | 103 |
| 6.2.1.2. | Muestras sintetizadas utilizando <i>n</i> -amina como surfactante . . | 105 |
| 6.2.2. | Estabilidad térmica de los NT's | 120 |
| 6.2.3. | Distancia entre planos por TEM - efectos del haz | 128 |
| 6.3. | Conclusiones generales de este capítulo | 130 |
| 7. | Resultados de partículas huecas de manganitas sintetizadas por técnicas de aerosol | 133 |
| 7.1. | Caracterización morfológica y estructural | 134 |
| 7.2. | Caracterización magnética y tratamientos térmicos | 138 |
| 7.3. | Curvas I-V "in situ" y modelo | 140 |
| 7.4. | Conclusiones de este capítulo | 146 |
| IV | Conclusiones | 147 |
| 8. | Conclusiones generales del trabajo | 149 |
| V | Apéndices | 153 |
| A. | Titulación RedOx | 157 |
| B. | Susceptibilidad magnética de dímeros | 161 |
| C. | Susceptibilidad magnética de trímeros | 167 |
| D. | Línea EPR para iones Co²⁺ distribuidos al azar | 171 |
| E. | Información complementaria - NT's de VO_x | 177 |
| E.1. | Micrografías de los NT's | 177 |
| E.2. | Caracterización por XAS | 180 |
| E.3. | Caracterización por XPS | 184 |
| F. | Trabajos publicados durante el trabajo doctoral | 187 |
| | Listado de abreviaturas, acrónimos e iniciales | 190 |
| | Bibliografía | 194 |