

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Análisis composicional, superficial y topográfico de superficies híbridas basadas en polioxometalatos de lantánidos soportados en polímeros funcionalizados

Memoria para optar al Grado de Doctor por la Universidad del País Vasco

(UPV/EHU) presentada por

Saioa Aguado Ureta

Leioa, junio 2017

Este trabajo de investigación para optar al Grado de Doctor por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se ha realizado en colaboración entre los Grupos MOF-POM y LABQUIMAC de los departamentos de Química Inorgánica y Química Física, respectivamente, de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU.

Ambas entidades desean agradecer al Departamento de Educación del Gobierno Vasco (Ayudas para apoyar las actividades de los grupos de investigación del sistema universitario vasco IT-477-10 y IT-718-13) y al Departamento de Desarrollo Económico e Infraestructuras del Gobierno Vasco (Proyecto ELKARTEK FRONTIERS) por su financiación. Así mismo agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad su financiación mediante el subprograma de Generación de conocimiento "Excelencia" 2013 (proyecto MAT2013-48366-C2-2-P).

La doctoranda, Saioa Aguado Ureta, agradece la beca para formación de personal investigador en la UPV/EHU (2011) concedida por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

RESUMEN

Los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos han atraído un creciente interés en las últimas décadas debido a la posibilidad de combinar las características específicas de los diferentes componentes con el fin de obtener materiales con propiedades inusuales que presenten usos en nuevas aplicaciones.

Esta memoria discute la preparación, caracterización química y caracterización estructural de superficies híbridas orgánico-inorgánicas, formadas por superficies poliméricas funcionalizadas y polioxometalatos sustituidos con lantánido. Al combinar diferentes bloques de construcción se pretende obtener materiales con propiedades y aplicaciones novedosas.

Como bloque de construcción inorgánico se han utilizado polioxometalatos tipo Keggin, eligiendo los monolacunarios sustituidos con lantánido $\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$ donde Ln es Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb y Lu.

Como bloque de construcción orgánico se han utilizado superficies poliméricas funcionalizadas soportadas sobre obleas de silicio. Estas superficies tienen como matriz poliestireno donde se han embebido copolímeros dibloque anfífilos, poliestireno-b-poli(ácido acrílico), que a su vez se han forzado a migrar a la superficie de la matriz usando la técnica de segregación superficial.

Las superficies obtenidas se han caracterizado mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para el análisis composicional, espectroscopía Raman confocal para el análisis superficial y microscopía de fuerza atómica (AFM) para el análisis topográfico de las muestras.

ABSTRACT

Organic-inorganic composites represent one of the current hot topics in materials science due to the possibility of combining the specific characteristics of two different components in a single material to obtain unusual properties that may result in novel applications.

In this report is discussed the preparation, chemical characterization and structural characterization of organic-inorganic hybrid surfaces, which are formed by functionalized polymeric surfaces and by polyoxometalates replaced with lanthanides. The combination of different building blocks is made to obtain new materials with novel properties and applications.

As inorganic building block has been used Keggin type polyoxometalates, specifically monolacunary species replaced with lanthanides, $\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ being the Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb and Lu.

Functionalized polymer surface on silicon wafers have been used as organic building blocks. These surfaces are made by poliestirene matrix with diblock amphiphilic copolymers, which have been forced to migrate to the surface of the matrix using superficial segregation technique.

The obtained surfaces have been characterized by X-ray photoelectron spectroscopy for the compositional analysis, Confocal Raman spectroscopy for the superficial analysis and atomic force microscopy (AFM) for topographic analysis.

A Ivan y a mi familia

*“En medio del invierno, me pareció que había,
dentro de mí, un invencible verano”*

Albert Camus

Agradecimientos

Me gustaría comenzar dando las gracias a mis directores de Tesis, este trabajo no habría visto la luz sin la implicación y el trabajo tanto del Catedrático Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla López como del Doctor José Luís Vilas Vilela.

A Juan, Leire y Manu, gracias por hacerme fácil mi paso por las síntesis poliméricas.

A Belén Sánchez, técnica del equipo de Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X de los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU, gracias por introducirme en el interesante mundo del XPS. Sin tus conocimientos y tus horas de trabajo en mis superficies esta tesis no habría tenido sentido. Gracias por estar siempre dispuesta a ayudarme y a responder todas mis dudas.

A mis patitos, compartir con vosotras las horas de biblioteca, en las que a veces estudiábamos y a veces no, hicieron que la carrera fuera mucho más divertida. Gracias por haberme acompañado también en este capítulo de mi vida, aunque haya sido desde la distancia.

A Garazi, esos cafés mañaneros no tienen precio, gracias por estar a mi lado cada vez que te he necesitado.

A Amaia, sin tí esta tesis habría sido menos bonita. Gracias por escucharme y ayudarme en los momentos en los que parecía que esta tesis no iba a acabar nunca.

A mi ama y a mi aita, gracias por enseñarme que el trabajo duro siempre da sus frutos y por grabarme a fuego que lo que se empieza se acaba a pesar de que el camino no sea fácil. Vuestro amor, comprensión y apoyo han hecho que sea la mujer que soy.

A mi hermana Iratxe y a Jonathan porque sin vuestras visitas, los fines de semana se habrían hecho mucho más largos. Gracias por hacerme reír y pícarme para hacerme refunfuñar, que se que os encanta.

A mi familia, a los que están y a los que no, gracias por enseñarme cada día lo que significa ser querida de manera incondicional.

A Neo, mi pequeño gordito, gracias por esos paseos en los que desconectaba y disfrutaba de momentos irrepetibles. Tus saludos al apagar el ordenador no tienen precio.

A tí Ivan, gracias por no dejar que me perdiera en un océano de palabras. Gracias por saber escucharme, por abrazarme cuando más lo necesitaba y por ser mi centro de gravedad estos últimos meses. Gracias por respaldar todas mis decisiones y por acompañarme en este gran viaje que es la vida. BIHOTZ BIHOTZ EZ MAITE ZAITU!

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Polioxometalatos	7
1.1.1. Antecedentes Históricos	7
1.1.2. Estructura	11
1.1.3. Propiedades	15
1.1.4. Aplicaciones	16
1.1.5. Polioxometalatos tipo Keggin y derivados	18
1.1.6. Polioxometalatos que contienen lantánidos	22
1.2. Superficies Poliméricas Funcionalizadas	23
1.2.1. Modificación Superficial	23
1.2.2. Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP)	26
1.3. Superficies Híbridas	31
1.4. Objetivo del trabajo	33

CAPÍTULO 2 EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del Copolímero Poliestireno-b-Poli(ácido acrílico) (PS₁₉-b-PAA₁₀)	37
2.2. Preparación de las Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)	38
2.3. Síntesis del derivado monolacunario del tipo Keggin $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	39
2.4. Preparación de las Superficies Híbridas (SHX_Ln)	40
2.4.1. Inmovilización de Clusters $[\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ en SPF para la obtención de superficies híbridas	40
2.5. Técnicas Experimentales	42
2.5.1. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	42
2.5.2. Espectroscopía Raman Confocal con Microscopía de Fuerza Atómica	54
2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	56

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio de la estructura de los Polioxometalatos	61
3.2. Análisis Composicional mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	63
3.2.1. Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)	63
3.2.2. Superficie Híbrida 1 (SH1_Ce)	70
3.2.3. Superficie Híbrida 2 (SH2_Pr)	78
3.2.4. Superficie Híbrida 3 (SH3_Nd)	82
3.2.5. Superficie Híbrida 4 (SH4_Sm)	87
3.2.6. Superficie Híbrida 5 (SH5_Eu)	92
3.2.7. Superficie Híbrida 6 (SH6_Gd)	98
3.2.8. Superficie Híbrida 7 (SH7_Tb)	103
3.2.9. Superficie Híbrida 8 (SH8_Dy)	108
3.2.10. Superficie Híbrida 9 (SH9_Ho)	110
3.2.11. Superficie Híbrida 10 (SH10_Er)	112
3.2.12. Superficie Híbrida 11 (SH11_Yb)	118
3.2.13. Superficie Híbrida 12 (SH12_Lu)	122
3.3. Análisis Superficial y Topográfico mediante Espectroscopía Raman Confocal con y Microscopía de Fuerza Atómica	126
3.3.1. Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)	126
3.3.2. Superficie Híbrida 1 (SH1_Ce)	128
3.3.3. Superficie Híbrida 2 (SH2_Pr)	130
3.3.4. Superficie Híbrida 3 (SH3_Nd)	132
3.3.5. Superficie Híbrida 4 (SH4_Sm)	134
3.3.6. Superficie Híbrida 5 (SH5_Eu)	137
3.3.7. Superficie Híbrida 6 (SH6_Gd)	139
3.3.8. Superficie Híbrida 7 (SH7_Tb)	141
3.3.9. Superficie Híbrida 8 (SH8_Dy)	143
3.3.10. Superficie Híbrida 9 (SH9_Ho)	145
3.3.11. Superficie Híbrida 10 (SH10_Er)	147
3.3.12. Superficie Híbrida 11 (SH11_Yb)	150
3.3.13. Superficie Híbrida 12 (SH12_Lu)	151
3.4. Discusión	154

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

4.1. Conclusiones **161**

4.2. Perspectivas de Futuro **162**

CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFÍA

5.1. Metodología Bibliográfica **167**

5.2. Referencias **167**

APÉNDICES

A.I. Reactivos **191**

A.II. Técnicas Instrumentales **193**

A.II.1. Espectroscopía Infrarroja *193*

A.II.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) *195*

A.II.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) *220*

Capítulo 1

Introducción

1.1. Polioxometalatos

1.1.1. Antecedentes históricos

1.1.2. Estructura

1.1.3. Propiedades

1.1.4. Aplicaciones

1.1.5. Polioxometalatos tipo Keggin y derivados

1.2. Superficies poliméricas

1.2.1. Modificación superficial

1.2.2. Polimerización Radical por Transferencia de Átomo (ATRP)

1.4. Superficies híbridas

1.3. Objetivo del trabajo

1.1. Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POM)¹ se definen como clústeres aniónicos que están constituidos por metal y oxígeno. Son unidades de gran diversidad estructural y gran versatilidad topológica, electrónica y reactiva y constituyen una clase de compuestos única.² Gracias a estas propiedades los POM presentan aplicaciones en campos tan diversos como catálisis,³ medicina⁴ o ciencia de materiales.⁵ Dentro de la clasificación de los POM podemos encontrar desde moléculas de pequeño tamaño, como los aniones dimetalato M_2O_7 , hasta especies complejas del tamaño similar al de una proteína.

La preparación de este tipo de compuestos puede realizarse desde procesos simples *one-pot*, hasta métodos más complicados como las reacciones 3D integradas.⁶

1.1.1. Antecedentes Históricos

El descubrimiento del primer polioxometalato se le atribuye a Berzelius,⁷ siendo éste quien describiera el fosfomolibdato de amonio que contenía $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Sin embargo fueron los hermanos Elhuyar los que describieron por primera vez, en 1783, el polioxometalato $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ como una sal picante, amarga y amarilla que contenía wolframio.⁸ En la figura 1.1 se muestra la primera página del documento donde los hermanos Elhuyar publicaron el aislamiento del wolframio.

¹ a) Hill, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1; b) Müller, *Recent Progress in Polyoxometalate Chemistry*, C. R. Acad. Sci., Paris, **1998**.

² a) Borrás-Almenar, *Polyoxometalate Molecular Science*, Kluwer Academic Publishers, **2003**; b) Pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34; c) Day, *Science*, **1985**, *228*, 533.

³ a) Mizuno, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 199; b) Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 171; c) Sautet, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1788; d) Wee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 10911.

⁴ a) Rhule, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 327; b) Iqbal, *Med. Chem. Res.*, **2013**, *22*, 1224; c) Hasenknopf, *Front. Biosci.*, **2005**, *10*, 275.

⁵ a) Pope, *Polyoxometalate Chemistry for Nanocomposite Design*, Kluwer Academic Publishers, **2002**; b) Pope, *Polyoxometalates: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, **2001**; c) Pope, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, **1994**.

⁶ Symes, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, 349.

⁷ Berzelius, *Poggendorff's Ann. Phys.*, **1826**, *6*, 369.

⁸ De Luyart, *Extractos de las juntas Generales celebradas por la R.S.B.A.P.*, **1783**, 46.

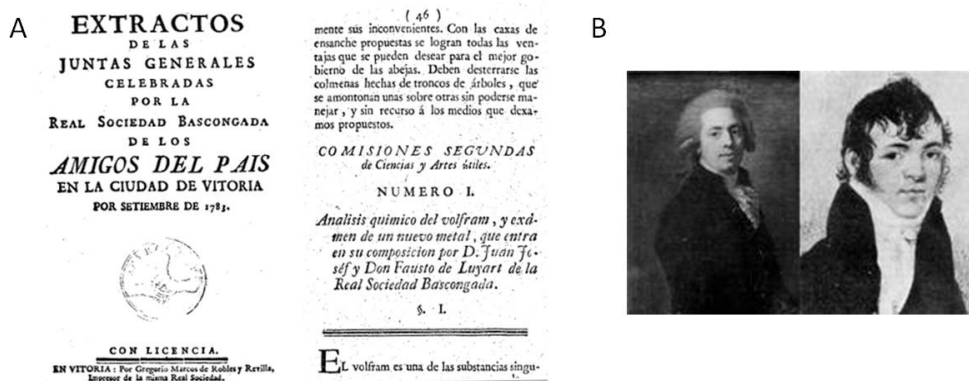


Figura 1.1. a) Primera página de los *Extractos de las Juntas Generales celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País* (1782) y b) Juan José y Fausto Elhuyar.

Posteriormente, en 1993, Keggin determinó mediante Difracción de Rayos X sobre muestra policristalina la estructura cristalina del anión fosfowolframato $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-9}$. Gracias a este avance, se describieron muchas de las estructuras basadas en el polianión tipo Keggin.¹⁰

A partir de 1990, con el desarrollo de nuevas técnicas instrumentales y las nuevas técnicas de síntesis que se comenzaron a implantar, el número de polioxometalatos aislados aumento, así como las nuevas clases de POMs descritos. Además de la capacidad de caracterizar las nuevas estructuras, también se comenzaron a investigar las propiedades de los polioxometalatos y sus posibles aplicaciones.

En 1991, Pope y Müller publicaron un trabajo seminal, que permitió que la química de los polioxometalatos avanzara de manera notable, convirtiendo este campo de investigación dentro de la química inorgánica en uno de los de mayor proyección.¹¹ En la figura 1.2 se muestra la evolución del número de publicaciones relacionadas con POMs desde 1987 hasta 2017, llegando a casi 800 publicaciones el pasado año. El aumento de publicaciones a lo largo de las últimas dos décadas

⁹ Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908.

¹⁰ a) Dawson, *Acta Cryst.*, **1953**, 6, 113; b) D'amour, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 729; c) Van Dalen, *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 1068.

¹¹ Pope, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.

queda reflejado en varios libros¹² y en diversos números temáticos especiales en diferentes revistas científicas.¹³

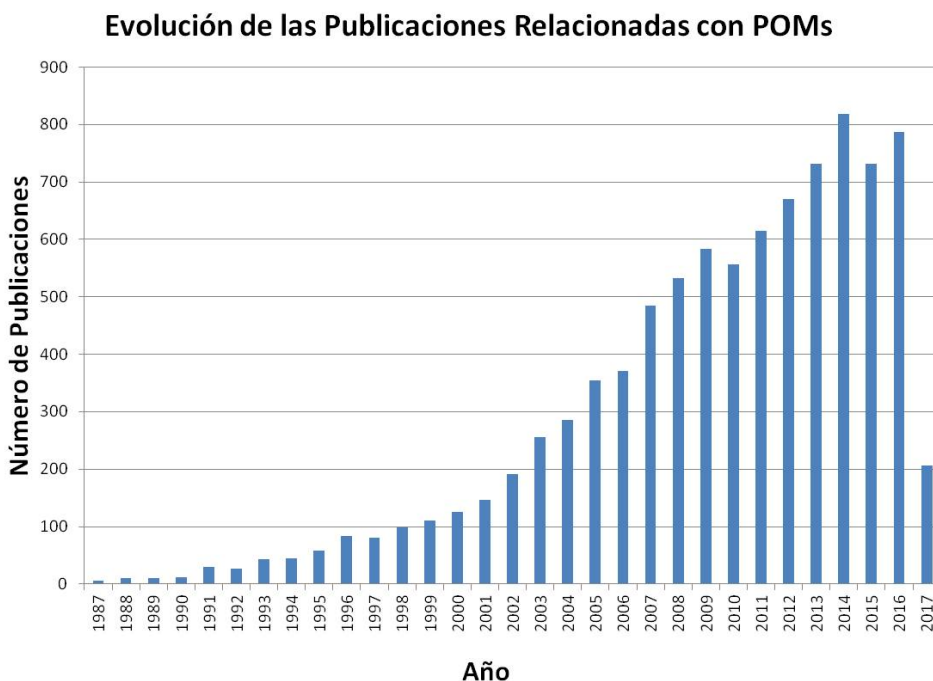


Figura 1.2. Evolución del número de publicaciones relacionadas con polioxometalatos del periodo comprendido entre 1987-2017.

En la tabla 1.1 se muestran los 10 artículos más citados del campo de la química de los polioxometalatos.

¹² a) Pope, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, **1994**; b) Pope, *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, **2001**; c) Pope, *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Kluwer Academic Publishers, **2002**.

¹³ a) Hill, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1; b) Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *34*, 5053; c) Long, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 9815; d) Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7333; e) Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *10-11*, 1555.

Tabla 1.1. Los 10 artículos más citados del campo de los POMs.

	Autores	Título	Revista	Nº citas
1.	Pope, MT; Muller, A	Polyoxometalate chemistry - an old field with new dimensions in several disciplines	Angewandte Chemie-International Edition in English 1991, 30, 34-48	2897
2.	Hill, CL	Introduction: polyoxometalates - multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems	Chemical Reviews 1998, 98, 1-2	1845
3.	Kozhevnikov, IV	Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions	Chemical Reviews 1998, 98, 171-198	1841
4.	Binnemans, K	Lanthanide-based luminescent hybrid materials	Chemical Reviews 2009, 109, 4283-4374	1665
5.	Sharma, VK.; Yngard, RA.; Lin, Y	Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities	Advances in Colloid and Interface Science 2009, 145, 83-96	1282
6.	Long, D-L; Burkholder, E; Cronin, L	Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self assembly to designer materials and devices	Chemical Society Reviews 2007, 36, 105-121	1265
7.	Hill, CL; Prosser, M; Cartha, CM	Homogeneous catalysis by transition-metal oxygen anion clusters	Coordination Chemistry Reviews 1995, 143, 407-455	1259
8.	Zakzeski, J; Bruijninx, PCA.; Jongorius, AL;	The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals	Chemical Reviews 2010, 110, 3552-3599	1233
9.	Rocchiccioli, Delchiff, C; Fournier, M; Franck, R	Vibrational investigations of polyoxometalates .2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(vi) and tungsten(vi) compounds related to the kegglin structure	Inorganic Chemistry 1983, 22, 207-216	1214
10.	Rhule, JT; Hill, CL; Judd, DA	Polyoxometalates in medicine	Chemical Reviews 1998, 98, 327-357	1164

1.1.2. Estructura






Los polioxometalatos tienen la fórmula general $[X_xM_mO_y]^{q-}$ donde X es el heteroátomo y M un metal. Los elementos que actúan como M son metales de los grupos 5 y 6, sobre todo Mo, W y V en estados elevados de oxidación. En algunos casos M puede ser Nb, Ta y Cr. Todos estos átomos metálicos se caracterizan por poseer una combinación favorable de radio iónico y carga, así como orbitales d accesibles para la formación de enlaces π M-O. En lo que a los heteroátomos se refiere no existen limitaciones, se conocen 38 elementos que han desempeñado este papel, aunque los más comunes son el Si, el P y el Ge. En la figura 1.3 se muestra la tabla periódica detallando los elementos que pueden actuar como M y como X.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Figura 1.3. Tabla periódica con detalle de los elementos que pueden actuar como metal M (cuadros morados, con letra verde los más frecuentes) o heteroátomo X (con letra naranja, dentro de un recuadro azul los más habituales) en un polianión.

Estructuralmente, los polioxometalatos pueden describirse como compuestos de condensación de unidades MO_x poliédricas, donde los números de coordinación de los centros metálicos (M) oscilan, generalmente, entre los valores 4 y 7, siendo la hexavalente, 6, la más frecuente. Las unidades poliédricas que se forman se muestran en la tabla 1.2: la tetraédrica para las coordinaciones tetravalentes, la piramidal de base cuadrada para la pentavalente, y la octaédrica para la hexavalente. Todas estas estructuras presentan un grado de distorsión elevado debido a la contribución de los orbitales d en la formación de los enlaces M-O.

Tabla 1.2. Coordinación de los centros metálicos en los polioxometalatos.

Nº coordinación	Símbolo IUPAC ¹⁴		Poliedro	Presente en
4	T-4		Tetraedro	Metavanadatos
5	SPY-5		Pirámide de base cuadrada	POM-V reducidos Polivanadatos
5	TBPY-5		Bipirámide trigonal	Polivanadatos
6	OC-6		Octaedro	POM: iso hetero
7	PBPY-7		Bipirámide pentagonal	Kepleratos Azules de Mo

La estructura de los POM se determina mayoritariamente por dos principios:

- Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación MO_x ($x=4-7$). El enlace π M-O hace que el átomo metálico se vea desplazado hacia los vértices del poliedro que forman la superficie del cluster. El desplazamiento puede ser de dos tipos:
 - Tipo I, hacia un átomo de oxígeno terminal;
 - Tipo II, hacia dos átomos de oxígeno en posición cis.¹⁵

Debido a los diferentes tipos de desplazamiento, los polioxometalatos resultantes presentan propiedades electrónicas diferentes.¹⁶

- En los enlaces M-O terminales surge un efecto trans. Con el fin de minimizarlo y evitar la disociación de los grupos MO_3 , los octaedros MO_6 comparten entre sí vértices, aristas y, excepcionalmente, las caras. De

¹⁴ Hartshorn, *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79, 1779.

¹⁵ Pope, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1973.

¹⁶ Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag, **1983**.

esta manera no quedan más de dos átomos de oxígeno sin compartir en cada octaedro.

Otro parámetro estructural es el que representa el grado de condensación y la estabilidad relativa de los POM y que se denomina índice de estabilidad estructural (η).¹⁷ Mediante este parámetro se puede establecer que la estabilidad de un polioxometalato es mayor a medida que aumenta su grado de condensación. Además las unidades que tienen un índice idéntico dentro de la misma serie de metales (M) y heteroátomos (X) pueden interconvertirse.

Los polioxometalatos se pueden clasificar, dependiendo de su composición, en tres grupos diferentes: isopolioxometalatos, heteropolioxometalatos y clusters de POMs basados en molibdeno reducido.¹⁸ En la figura 1.4 se muestran diferentes ejemplos estructurales por cada uno de los grupos.

Isopolioxometalatos. Los isopolioxometalatos están formados únicamente por metal y oxígeno con una fórmula general $[M_mO_y]^{q-}$, sin ningún heteroátomo/heteroanión interno, por este motivo pueden ser más inestables que sus heteropolianiones homólogos. Aun así son unidades interesantes debido a las propiedades físicas que presentan, tales como alta carga electrónica y oxígenos superficiales fuertemente básicos; lo que hace que sean unidades que se puedan usar como bloques de construcción.¹⁹

Heteropolioxometalatos. Los heteropolioxometalatos están compuesto por cationes metálicos y oxígeno pero también contienen otro tipo de elemento que actuará como heteroátomo, siendo su fórmula general $[X_xM_mO_y]^{q-}$. Este es el grupo más estudiado dentro de los POM, en el que la catálisis es el área más activa donde los aniones Keggin $[XM_{12}O_{40}]$ y Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{54}]$ (donde $M=W$ o Mo) son ejemplos fundamentales.²⁰

¹⁷ a) Nomiya, *Polyhedron*, **1984**, 3, 341; b) Nomiya, *Polyhedron*, **1985**, 4, 89; c) Nomiya, *Polyhedron*, **1985**, 4, 675; d) Nomiya, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1407.

¹⁸ Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1736.

¹⁹ a) Cronin, *High Nuclearity Polyoxometalate Cluster; Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2004**, 1; b) Anderson, *Science*, **2004**, 306, 2074; c) Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5039.

²⁰ Cronin, *High Nuclearity Clusters: Iso and Heteropolyoxoanions and Relatives, Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2004**, 1.

Clusteres de POM basados en Molibdeno reducido (Mo-Blue y Mo-Brown).

En 1783 Scheele presentó un estudio referente a este tipo de polioxometalatos,²¹ aunque su composición era muy poco conocida hasta que en 1995 Muller et al. publicaron la síntesis y caracterización estructural de un clúster de elevada nuclearidad $\{\text{Mo}_{154}\}$ con forma de anillo que cristalizaba a partir de una disolución de azul de molibdeno. Partiendo de este cluster, modificando el pH y aumentando la cantidad de agente reductor junto con la incorporación de ligandos de acetato se facilitaba la formación de un $\{\text{Mo}_{132}\}$ esférico.²²

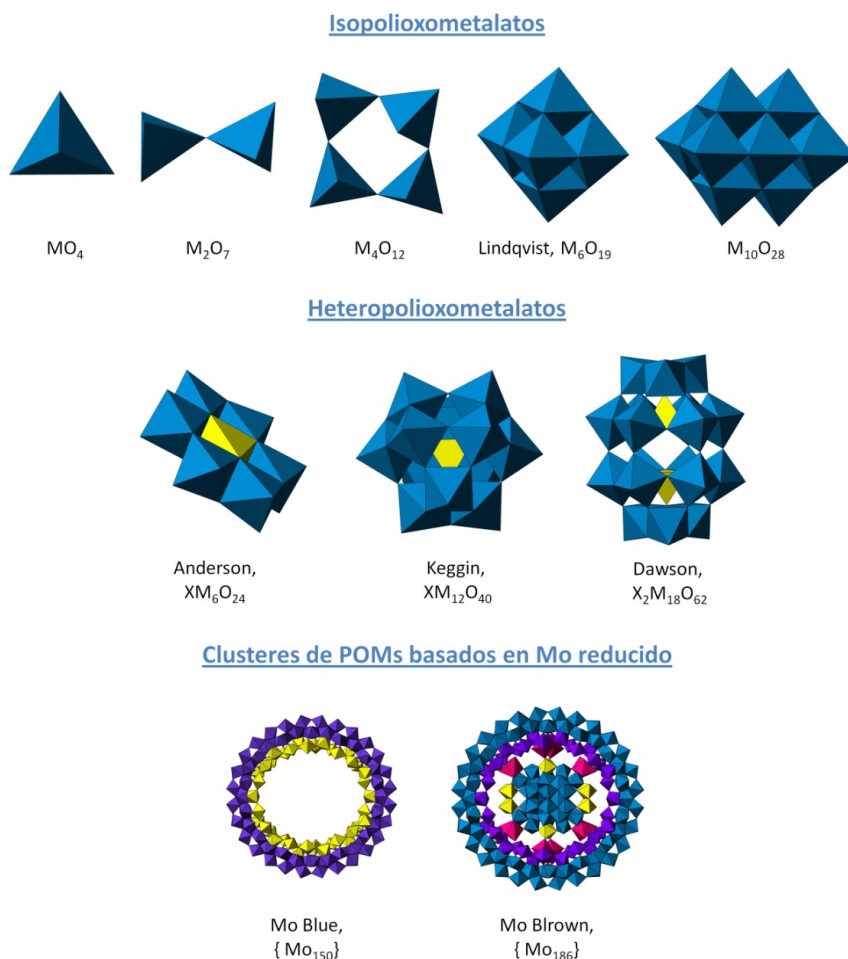


Figura 1.4. Clasificación de los polioxometalatos según su composición.

²¹ Scheele, *Sämtliche Physische und Chemisque Werke*, Sändig, **1971**, 185.

²² Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2122.

1.1.3. Propiedades

A pesar de la gran diversidad estructural que podemos encontrar dentro del grupo de los POMs, se han observado una serie de propiedades comunes para todos ellos.²³

Generalmente son especies de gran carga y tamaño, con alta simetría. Tienen una elevada estabilidad térmica y la mayoría mantienen su estructura en disolución.

En sus equilibrios de formación intervienen múltiples factores:²⁴ acidez/basicidad del medio, concentración de precursores, fuerza iónica, temperatura y presión e incluso el contraíón empleado. Diversos estudios, la mayoría en medio acuoso,²⁵ muestran la coexistencia de numerosas especies en equilibrio a un mismo pH, siendo la especie menos soluble, que no tiene por qué coincidir con la especie predominante, la que se aísla en estado cristalino. Por lo que el pH tiene un papel determinante en la formación de diferentes especies.

Son compuestos solubles en agua y en diferentes disolventes orgánicos. Su solubilidad en disolventes orgánicos constituye un factor clave para su utilización como reactivos precursores en la coordinación de subunidades orgánicas dando lugar a la formación de híbridos orgánico-inorgánicos.

Los polioxometalatos muestran una gran capacidad para actuar como ligandos, dado que son capaces de coordinar o encapsular cationes, aniones o moléculas neutras utilizando átomos de oxígeno situados en su superficie. Cuando los clústeres completos se coordinan a través de los átomos de oxígeno terminales, lo hacen como ligandos monodentados y si se coordinan mediante los átomos de oxígeno puente de los trímeros M_3O_{13} , lo hacen como ligandos tridentados. En el caso de los clústeres lacunarios de tipo Keggin o Lindqvist, al coordinarse actúan como ligandos cíclicos polidentados que encierran cationes en las vacantes.

²³ a) Pope, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, **1994**, 6, 3361; b) Pope, *Comprehensive Coordination Chemistry*; **1987**, 1023; c) Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.*, **1978**, 1.

²⁴ Klemperer, *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 71.

²⁵ a) Tytko, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, 19, 239; b) Crans, *Inorg. Chem.*, **1994**, 16, 1; c) Pettersson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4726; d) Etxebarria, *Some Hydrolytic Equilibria of Mo(VI), V(V), Nb(V), and Ta(V)*: Tesis Doctoral; UPV/EHU: Leioa, **1993**.

1.1.4. Aplicaciones

Las aplicaciones de los POM son consecuencia, sobretodo, de su tamaño, carga, acidez, capacidad de almacenamiento de electrones y estructura cristalina. Entre todas las posibles aplicaciones, se podrían destacar las que se muestran en la tabla 1.3 describiéndose, de modo resumido, algunas de ellas.

Tabla 1.3. Lista de las aplicaciones más destacadas de los polioxometalatos.

➤ Catalisis
➤ Biomedicina
➤ Conductividad y magnetismo
➤ Materiales híbridos orgánico-inorgánico
➤ Sensores

Catálisis

Los POM están presentes en catálisis homogénea,²⁶ así como en heterogénea.²⁷ Se utilizan ampliamente, tanto en reacciones redox, por su flexibilidad y capacidad para aceptar y ceder electrones, como en catálisis ácido-base, por su carácter de ácido fuerte. Por otro lado, también se emplean como soportes de fragmentos organometálicos en la preparación de catalizadores de metales de transición, ya que ofrecen una posibilidad única de obtener información de las interacciones substrato-catalizador.

Biomedicina

Por su gran tamaño y carga, su capacidad redox y su estabilidad a pH fisiológico, los POM han mostrado una gran diversidad de aplicaciones biomédicas,²⁸ siendo las más estudiadas su actividad inhibidora de enzimas,²⁹ antitumoral,³⁰ antiviral³¹ y antibiótica.³²

²⁶ Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 171.

²⁷ Mizuno, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 199.

²⁸ Rhule, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 327.

²⁹ Crans, *Inorg. Chem.*, **1994**, *16*, 35.

³⁰ a) Yamase, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *151*, 15; b) Tajima, *Biol. Pharm. Bull.*, **2001**, *24*, 1079; c) Tajima, *Biomed. Res.*, **2002**, *23*, 115; d) Tajima, *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, *94*, 155.

³¹ a) Fukuma, *Antiviral Res.*, **1991**, *16*, 327; b) Inouye, *Chem. Pharm. Bull.*, **1991**, *39*, 1638.

³² a) Virender, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **2009**, *145*, 83; b) Sha, *J. Coord. Chem.*, **2013**, *66*, 602.

A pesar de que el mecanismo de acción a nivel molecular de los polioxometalatos dentro de estos procesos no se conoce, se ha observado mediante diferentes estudios que una gran parte de sus actividades pueden deberse a una acción inhibitoria de enzimas. Este proceso se da, en particular, en aquellas enzimas que están accesibles en el espacio extracelular, por lo que no es necesario atravesar la membrana celular.³³

Conductividad y Magnetismo

Los polioxometalatos son compuestos apropiados para la construcción de sistemas de transferencia electrónica ya que tienen la capacidad de experimentar reducciones multielectrónicas. Además, como sus interacciones con los contraiones y las moléculas de solvatación suelen ser débiles, los ácidos de polianiones Keggin presentan protones químicamente deslocalizados. Así, constituyen uno de los mejores tipos de conductores protónicos inorgánicos a temperatura ambiente que pueden ser incorporados en materiales laminares, geles o polímeros.³⁴ Asimismo, al tener la capacidad de encapsular clústeres magnéticos de metales de transición, los polioxometalatos son empleados como sistemas modelo para el estudio de las interacciones de canje en dichos clústeres.³⁵

Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánico

Los polioxometalatos constituyen una clase de compuestos apropiada para la síntesis de este tipo de materiales híbridos gracias la capacidad que tienen de ser fácilmente funcionalizados con subunidades orgánicas muy diversas. Existen muchos ejemplos de materiales híbridos orgánicos-POM basados en enlaces covalentes que incluyen la incorporación de dendrímeros y polímeros con grupos orgánicos organosilil u organoimil.³⁶ Sin embargo, a menudo, los métodos de

³³ Stephan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 10-11,1585.

³⁴ a) Nakamura, *Mater. Res. Bull.*, **1982**, 17, 231; b) Hardwick, *Solid State Ionics*, **1984**, 13, 345; c) Slade, *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 594; d) Ukshe, *Solid State Ionics*, **1989**, 36, 219; e) Azuma, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 989; f) Kreuer, *Chem Mater.*, **1996**, 8, 610.

³⁵ Gómez-García, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 89.

³⁶ a) Marcoux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 13, 2406; b) Song, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 3974; c) Gurlo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 119, 3900; d) Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1771; e) Chen, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 11051; f) Han, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6543; g) Liang, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 897.

preparación de estos materiales presentan limitaciones ya que algunos polioxometalatos pueden ser modificados covalentemente.³⁷

Sensores

Los sensores basados en polioxometalatos se definen como dispositivos analíticos, los cuales consisten en la inmovilización de capas de POMs sobre un soporte sólido denominado transductor. Si una vez que los polioxometalatos se han inmovilizado en las superficies siguen manteniendo su estructura y sus propiedades, el sensor reconocerá y catalizará el analito. Durante décadas, se han estudiado diferentes polioxometalatos con el fin de utilizarlos para la detección y determinación de diversos analitos tanto en estado líquido como en fase gaseosa.³⁸

1.1.5. Polioxometalatos tipo Keggin y derivados

La estructura tipo Keggin³⁹ es una de las más estudiadas dentro del grupo de los heteropolianiones ya que tienen una gran cantidad de aplicaciones por las propiedades aceptoras-dadoras de protones y de electrones que presentan.

Los Keggin se definen mediante la fórmula general $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (XM_{12}) donde $M = Mo^{VI}$, W^{VI} y $X = P^V$, As^V , Si^{IV} , Ge^{IV} , B^{III} , Al^{III} , Fe^{III} , Co^{II} entre otros. En el caso de los heteroátomos X, hay mayor diversidad, así se han observado heteropolianiones Keggin con numerosos metales de la primera serie de transición y elementos del bloque p, siendo el Si y el P los más abundantes.

La estructura de este polianión está constituida por cuatro trímeros M_3O_{13} , formados por tres octaedros MO_6 que comparten aristas, que se unen entre sí y con el tetraedro central del heteroátomo a través de vértices, de manera que el grupo puntual de la simetría de clúster ideal es T_d , tal y como se muestra en la figura 1.5.

³⁷ Qi, *Polym. Int.*, **2009**, 58, 1217.

³⁸ a) Keita, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 381, 243; b) Sun, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 435, 63; c) Xi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 114, 257.

³⁹ Pope, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 10-11, 1561.

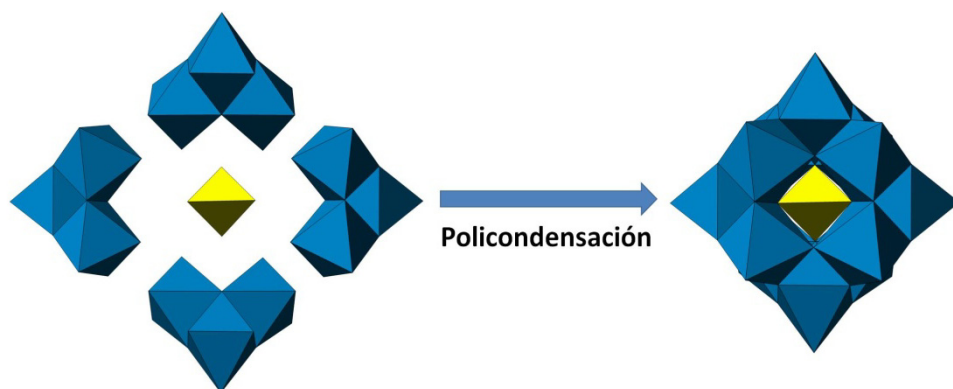


Figura 1.5. Condensación de cuatro trímeros M_3O_{13} y un tetraedro XO_4 para generar el heteropolianión $XM_{12}O_{40}$ de estructura tipo Keggin.

Isómeros Baker-Figgis

La isomerización geométrica de la estructura tipo Keggin fue estudiada en profundidad por Baker y Figgis. Estos describieron, desde el punto de vista teórico cinco posibles isómeros: α , β , γ , δ y ϵ .⁴⁰ Cada uno de los isómeros Baker-Figgis surge como resultado de la rotación de 60° alrededor de su eje ternario de uno, dos, tres o cuatro trímeros M_3O_{13} respectivamente, lo que genera clústeres de simetría C_{3V} , C_{2V} , C_{3V} y T_d , respectivamente. En la figura 1.6 se muestran las estructuras de los isómeros, donde cada uno de los trímeros está representado en un color diferente para poder apreciar con más facilidad cual ha experimentado un giro respecto al isómero anterior.

De entre todos los isómeros, los α y β son los más estables, ya que en γ , δ y ϵ , los trímeros comparten aristas, disminuyendo las longitudes de enlace M–O–M y, por lo tanto, las interacciones $d\pi-p\pi$.⁴¹ A pesar de que se presupone una estabilidad similar en los isómeros α y β , este último, al igual que γ , δ y ϵ , evoluciona al α en disolución acuosa. Este proceso se puede relentizar con la adición de disolventes orgánicos⁴² y se puede favorecer añadiendo a la disolución

⁴⁰ Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3794.

⁴¹ a) Kepert, *The Early Transition Elements*, Academic Press, **1972**; b) Pope, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2008.

⁴² Tézé, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1001.

pequeñas cantidades de ácido.⁴³ Por este motivo el número de compuestos que contienen el isómero α es mayor que los del β ,⁴⁴ γ ,⁴⁵ δ y ϵ .⁴⁶

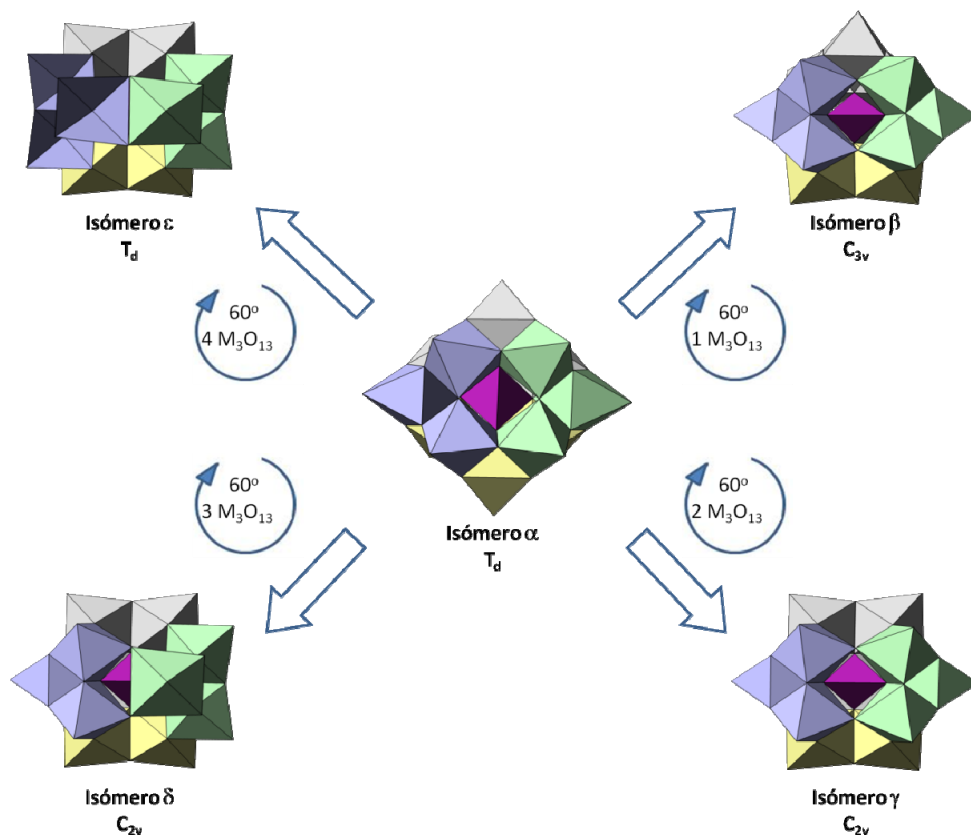


Figura 1.6. Isómeros Baker-Figgis.

⁴³ Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 3146.

⁴⁴ a) Dolbecq, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4217; b) Vitoria, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 399; c) Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 88; d) Duraisamy, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 763; e) Neiwert, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6950; f) Fuchs, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1981**, *36B*, 161; g) Robert, *Acta Crystallogr.*, **1980**, *B36*, 11; h) Kawafune, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 2455.

⁴⁵ a) Tézé, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2000; b) Domaille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2108; c) Nsouli, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3858.

⁴⁶ a) Khan, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2924; b) Khan, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1880; c) Mialane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2398.

Especies Lacunarias o Especies con Vacantes

La estructura tipo Keggin $[XM_{11}O_{40}]^{n-}$ es estable en medio ácido, pero la basificación de disoluciones de este heteropolianión produce la hidrólisis de enlaces M-O dando lugar a la formación de especies lacunarias como $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ (monolacunario), $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$ (dilacunario) o $[XM_9O_{34}]^{n-}$ (trilacunario) debido a la desaparición de uno, dos o tres octaedros MO_6 adyacentes, respectivamente. Las especies de la familia de los silicowolframatos son las especies lacunarias más estables y las que se aíslan con mayor facilidad. Alguna de estas especies presentan diferentes isómeros dependiendo del isómero geométrico del que deriven, como se muestra en la figura 1.7.

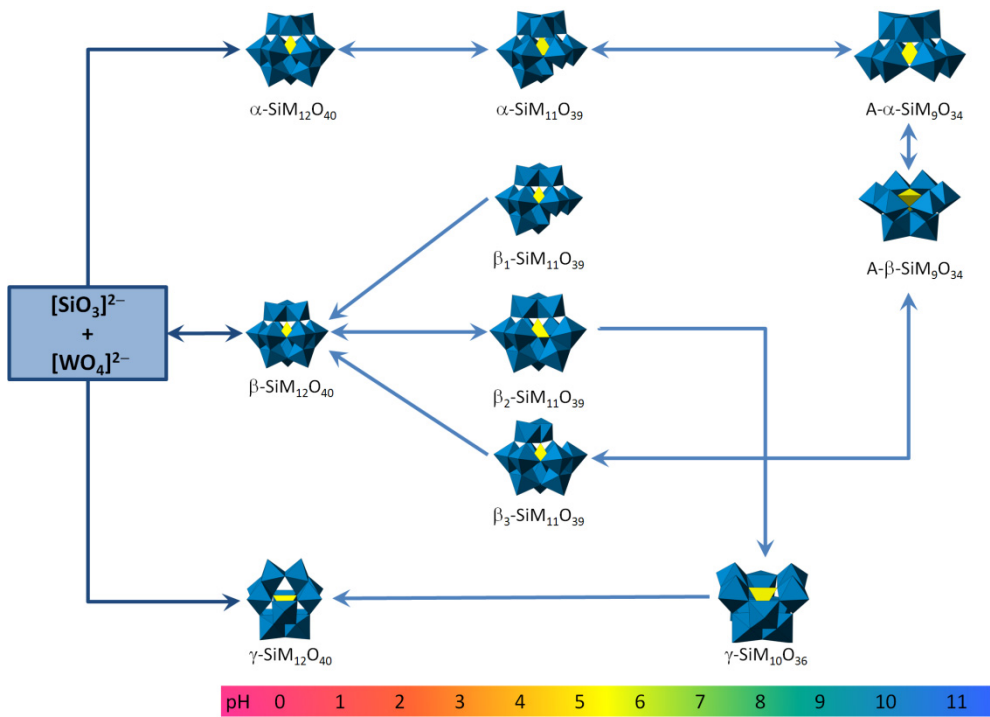


Figura 1.7. Equilibrios químicos entre las especies lacunarias del sistema Si/W.

1.1.6. Polioxometalatos que contienen lantánidos

Los lantánidos fueron descubiertos en 1987, cuando un mineral negro inusual fue encontrado en Ytterby, Suecia. De este mineral se aislaron diversos elementos pertenecientes al grupo denominado como tierras raras. El nombre del grupo se debió inicialmente al extraño mineral desde el que se extraían los mismos, sin embargo los elementos de la serie de los lantánidos se encuentran en gran abundancia en nuestro planeta. Todos los elementos del grupo muestran características similares tales como las propiedades químicas, los estados de oxidación (normalmente se encuentran en estado de oxidación +3), el número de coordinación (su número de coordinación suele ser superior a 6, los más habituales 8 y 9), la tendencia a la disminución en toda la serie, la preferencia por los elementos electronegativos (O y F) y la poca dependencia de ligandos que muestran.

El campo de los lantánidos unidos a polioxowolframatos ha sido objeto de un creciente interés, debido a las propiedades químicas y físicas que estos pueden presentar como la fotoluminiscencia, la catálisis, el magnetismo y la electroquímica.⁴⁷ Hasta ahora esta campo ha sido el menos estudiado si se compara con el de sus análogos, los metales de transición 3d, aunque en la actualidad, el aumento de estudios sobre estos compuesto es significativo.⁴⁸ Los lantánidos tienen un tamaño de radio atómico mayor que los metales de transición, y por lo tanto también presentan un número de coordinación mayor que hace que los iones de lantánido puedan dar modos de coordinación muy diversos cuando se unen a polioxoaniones, obteniendo como resultante compuestos con estructuras inesperadas.

Dentro del campo de los polioxometalatos que contienen lantánidos predominan los POMs con wolframio y dentro las subclases de polioxometalatos los que forman mayor cantidad de estructuras uniéndose a los lantánidos son los heteropolioxowolframatos y los isopolioxowolframatos.

⁴⁷ a) Nsouli, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3858; b) Mizuno, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1944; c) Naruke, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7535; d) Hungerford, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 7266; e) Lu, *Chem. Commun.*, **1998**, 2733.

⁴⁸ a) Lu, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6956; b) Shivaiah, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6604; c) An, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6062; d) Liu, *Chem. Commun.*, **2002**, 1416; e) Zheng, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1190; f) Zheng, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2426; g) Granadeiro, *Polyhedron*, **2013**, *52*, 10; h) Chen, *Dalton Trans.*, **2007**, *38*, 4293; i) Ibrahim, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 956; j) Ismail, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1559.

Los primeros isopolioxowolframatos con lantánidos del tipo sándwich y con fórmula general $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{n-}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$ e Y , y Ce^{4+}) fueron descritos por Peacock y Weakley,⁴⁹ abriendo un nuevo campo de investigación de POMs que a lo largo de los años ha descrito diversas estructuras.⁵⁰ Peacock y Weakley también describieron por primera vez un heteropolioxowolframato que contenía lantánidos, siendo su fórmula general $[\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ y abriendo a su vez un nuevo campo de investigación relacionado con los mismos.

1.2. Superficies Poliméricas Funcionalizadas

El comportamiento superficial de los polímeros determina las propiedades que pueden presentar las superficies, tales como la humectabilidad, la adhesión o la biocompatibilidad. El control de la composición química (regiones hidrófilas o hidrófobas), la cristalinidad, los micro-dominios y la morfología, la rigidez y la topología, puede mejorar las propiedades superficiales. Por lo tanto, las técnicas de modificación superficial son de gran valor para la obtención de determinados materiales. Las técnicas de modificación superficiales para adecuar las interacciones de superficie del polímero son, actualmente, un gran desafío. Las propiedades de los polímeros son dependientes de la naturaleza del material con el que se encuentran en contacto, siendo posibles tres tipos de interacción: polímero-sólido, polímero-líquido y polímero-aire. La interfase formada por polímero-aire se conoce como superficie.⁵¹

1.2.1. Modificación Superficial

Hoy en día se utilizan diferentes metodologías para la modificación superficial, pero todos estos métodos se pueden englobar en dos categorías, como se muestra en la figura 1.8.

⁴⁹ Peacock, *J. Chem. Soc. A.*, **1971**, 1836.

⁵⁰ a) Ozeki, *Acta Crystallogr. C.*, **1992**, *48*, 1370; b) Ozeki, *Acta Crystallogr. B.*, **1994**, *50*, 128; c) Ozeki, *Acta Crystallogr. C.*, **1993**, *49*, 1574; d) Ozeki, *Acta Crystallogr. C.*, **1994**, *50*, 327; e) Ozeki, *Acta Crystallogr. C.*, **1993**, *49*, 1572; f) Yamase, *Acta Crystallogr. C.*, **1993**, *49*, 1577; g) Yamase, *Acta Crystallogr. C.*, **1994**, *50*, 1849; h) Ozeki, *Acta Crystallogr. C.*, **1992**, *48*, 1370; i) Yamase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1687; j) Barsukova, *Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 2423; k) Li, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5612.

⁵¹ a) Sauer, *Polymer Surfaces: Thermodynamics, Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Oxford, **2001**, 7529; b) Koberstein, *Surface Properties*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.

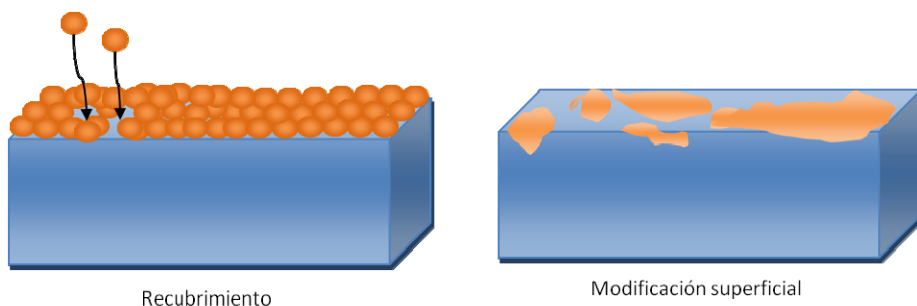


Figura 1.8. Métodos de Modificación superficial.

- Modificación superficial por recubrimiento:⁵² se recubre la superficie generando una nueva funcionalidad y composición mediante métodos como: el injerto por radiación, químico o plasma RF, el recubrimiento de películas delgadas por deposición química, recubrimiento con disolventes,...
- Modificación superficial por tratamiento físico o químico:⁵³ se modifica la composición o la posición de los átomos o moléculas presentes en la superficie con métodos como segregación superficial, grabado, modificación química, tratamiento a la llama,...

Las superficies poliméricas deben presentar una serie de propiedades generales para poder ser eficientes:

- Deben ser delgadas, aunque su espesor tiene que ser suficiente como para que sea duradera.
- Tienen que estar uniformemente funcionalizadas, pero sin alterar las propiedades mecánicas y funcionales de bloque polimérico.
- Ante el decapado tienen que ser resistentes, aun exponiéndolas a diferentes medios (disoluciones acuosas, disolventes varios, vapores,..) presentes en las aplicaciones en las que se utilizan.

⁵² a) Ozdemir, *Crc. Cr. Rev. Food Sci.*, **1999**, 39, 457-477; b) Dumitrascu, *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, 65, 339; c) O'Hare, *Surf. Interface Anal.*, **2002**, 33, 335; d) Chu, *Mat. Sci. Eng. R.*, **2002**, 36, 143; e) Han, *Surf. Coat. Tech.*, **1997**, 93, 261; f) France, *Langmuir*, **1998**, 14, 4827; g) Ha, *Surf. Coat. Tech.*, **1997**, 96, 293; h) Bhattacharya, *J. Microelectromech. S.*, **2005**, 14, 590; i) Biederman, *Vacuum*, **1995**, 46, 1413; j) Hashimoto, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4378; k) Safinia, *Macromol. Biosci.*, **2007**, 7, 315.

⁵³ a) Zasadzinski, *Science*, **1994**, 263, 1726; b) Peterson, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **1990**, 23, 379; c) Petty, *Film Deposition in: Langmuir-Blodgett Films: An introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**; d) Decher, *Makromolekulare Chemie.*, **1991**, 46, 321.

Segregación superficial

Mediante el empleo de la segregación espontánea en mezclas binarias compatibles se obtiene lo que se denomina una segregación superficial. Este proceso consiste en la migración preferencial de uno de los componentes de la mezcla a la superficie, obteniendo así el enriquecimiento selectivo de este componente en la misma, como se muestra en la figura 1.9. De esta manera la composición superficial resulta ser diferente a la del resto del material. A pesar de la diferencia composicional que se observa en la parte superior de la superficie, las propiedades del material en conjunto permanecen intactas.

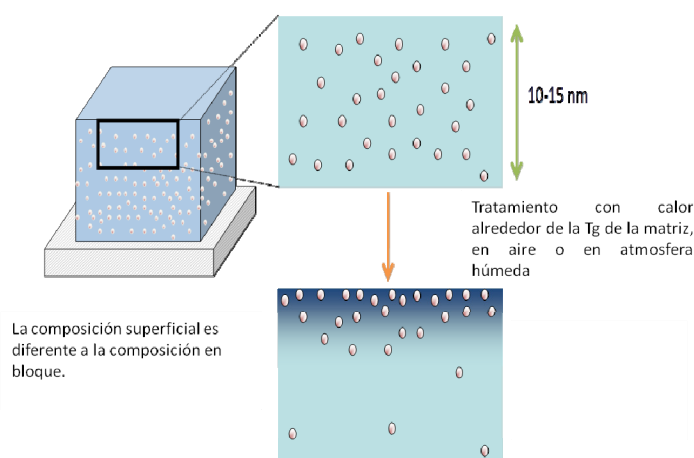


Figura 1.9. Funcionalización de la superficie por segregación superficial.

Este tipo de superficies se forma mediante mezclas poliméricas constituidas, como mínimo, por dos componentes, la matriz polimérica y un aditivo con grupos funcionales susceptibles a migrar. Dependiendo de la respuesta deseada se deberá elegir un grupo funcional u otro, grupos con baja energía superficial para superficies hidrófobas que no favorezcan la interacción con moléculas externas o grupos funcionales con alta energía superficial para obtener superficies con mayor adhesión.

Existen dos contribuciones principales que gobiernan este proceso, las fuerzas entálpicas y las fuerzas entrópicas, que pueden actuar de forma independiente o simultánea,⁵⁴ dependiendo, en gran medida, del ambiente de exposición (aire/sólido o agua/sólido). Se han realizado un gran número de estudios

⁵⁴ Manghi, *Adv. Colloid. Int. Sci.*, **2001**, 94, 21.

considerando las interfaces aire/sólido, mediante los cuales se ha conseguido identificar la contribución entálpica definiendo dos tipos de funciones: las funcionalidades de baja energía superficial (*low-surface-energy*)(-F,-Si) y las funcionalidades de alta energía superficial (*high-surface-energy*) (-COOH,-NH₂). Las funciones *low-surface-energy*, por lo general de carácter hidrófobo, migran a la superficie de aire para reducir la entalpía de sistema, mientras que las funciones hidrófilas, *high-surface-energy*, se esconden bajo la superficie.⁵⁵ Una posterior exposición al agua induce una reconstrucción superficial hasta que las funciones hidrófilas estén en contacto con el agua. Por otra parte, los aditivos de entropía inferior que la matriz de mezcla supondrán una fuerza motriz adicional para la segregación superficial. Estos aditivos pueden ser moléculas de bajo peso molecular o moléculas a las que se restringe su entropía al introducir puntos de ramificación en la estructura. De este modo, las superficies pueden enriquecerse con polímeros estrella cuando se mezclan con sus homólogos lineales exclusivamente por factores entrópicos.⁵⁶

El empleo apropiado de los fenómenos de segregación es una cuestión complicada. Sin embargo puede permitir la preparación de superficies con comportamientos y propiedades sin precedentes. Otras ventajas de esta metodología de preparación superficial incluyen el fácil control de la química superficial introduciendo la cantidad y funcionalidad apropiada de aditivo en la mezcla o la estabilidad de las funciones en la superficie.

1.2.2. Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP)

Los polímeros utilizados en esta memoria se han sintetizado mediante polimerización radicalaria por transferencia de átomo, ATRP.

Dentro de las polimerizaciones radicalarias controladas, la que se realiza por transferencia de átomo, es una de las más utilizadas.⁵⁷ Esto es debido a la disponibilidad a nivel comercial de todos los compuestos necesarios para realizar la reacción, tanto de los complejos de metales de transición y de los ligandos que se usan como catalizadores, como de los alquil haluros que se usan como iniciadores, de los agentes complejantes y de un gran número de monómeros

⁵⁵ Russell, *Science*, **2002**, 297, 964.

⁵⁶ Walton, *Phys. Rev. E*, **1996**, 54, 2811.

⁵⁷ a) Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614; b) Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921; c) Kato, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721; d) Patten, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 895; e) Kamigaito, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3689; f) Tsarevsky, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2270.

susceptibles a reaccionar mediante este método, que a su vez se puede realizar bajo un amplio rango de condiciones. El esquema de reacción se muestra en la figura 1.10.

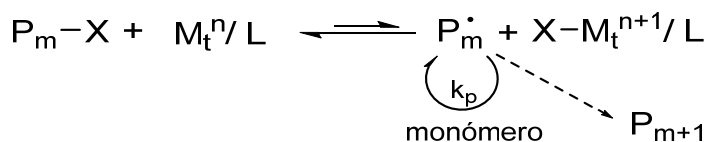


Figura 1.10. Mecanismo de la reacción ATRP.

Mediante ATRP se obtienen polímeros con un peso molecular bien definido. Distintos trabajos verificaron que el control de la polimerización radicalaria está fundamentado en dos principios.⁵⁸ En primer lugar, la iniciación ha de ser un proceso rápido que proporcione una concentración constante de las especies en crecimiento. En segundo lugar, debido a la persistencia del efecto radicalario la mayoría de estas cadenas poliméricas son especies dominantes y permiten el crecimiento del polímero hasta llegar al agotamiento de la especie monomérica.⁵⁹ Así se mantiene lo suficientemente baja la cantidad de especies activas o de radicales durante la síntesis evitando las posibles reacciones de terminación.

Uno de los rasgos más distintivos de esta reacción es que la cinética de esta no depende solo de la concentración del radical ($X-Mt^{n+1}/L$) sino que también depende de la concentración del iniciador (Mt^n/L).

Es una reacción considerada multicomponente, ya que en la misma toman parte diferentes compuestos, cada uno con una función específica.

Monómeros

La lista de monómeros que homopolimerizan satisfactoriamente mediante ATRP es extensa e incluye varios tipos de estirenos sustituidos,⁶⁰ metilacrilatos,⁶¹ metilacrilamidas,⁶² vinil piridinas,⁶³ acrilonitrilos⁶⁴ y vinil acetato,⁶⁵ entre otros.⁶⁶

⁵⁸ a) Greszta, *Macromolecules*, **1994**, 27, 638; b) Matyjaszewski, *J. Phys. Org. Chem.*, **1995**, 8, 197; c) Matyjaszewski, *Curr. opinion Solid State Mater. Sci.*, **1996**, 1, 769; d) Wang, *Macromolecules*, **1995**, 28,7901.

⁵⁹ a) Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3925; b) Fischer, *Macromolecules*, **1997**, 30, 5666; c) Fischer, *J. Polym. Sci.*, **1999**, 37, 1885.

⁶⁰ Qiu, *Macromolecules*, **1997**, 30, 5643.

⁶¹ a) Wang, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1527; b) Davis, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1767; c) Mori, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1403.

⁶² a) Teodorescu, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4826; b) Neugebauer, *Macromolecules*, **2003**, 36, 2598.

Algunos monómeros con presencia de nitrógeno, como algunos dienos, realizan cambios en este tipo de reacciones, haciendo que el catalizador en algunos casos sea menos efectivo, retardando la reacción.

Este tipo de reacción tolera una gran variedad de grupos funcionales tales como hidroxilo, amino, amido, éter, ester, epoxi entre otros. Cada uno de ellos se ha introducido en monómeros metacrilato comprobándose como la polimerización tenía lugar de manera satisfactoria. Una de las excepciones la encontramos con los monómeros que contienen grupos carboxílicos. Estos pueden protonar los ligandos basados en aminas por lo que para usarlos en este tipo de reacciones primero hay que protegerlos. Sin embargo, la polimerización de ácido meta acrílico a pH alto,⁶⁷ ácido estireno sulfónico, y la acrilamida funcionalizada con ácido sulfónico ha transcurrido satisfactoriamente en presencia de aminas.⁶⁸

Iniciadores

La amplia disponibilidad de iniciadores es quizás la ventaja comparativa más importante de la ATRP. De hecho, muchas alcoxiaminas y reactivos RAFT se preparan a partir de haluros de alquilo activados, es decir, iniciadores de ATRP.⁶⁹ Los principales reactivos RAFT se muestran en la figura 1.11.

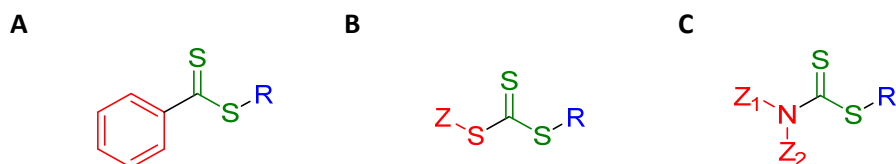


Figura 1.11. Principales reactivos RAFT donde: a) ditiobenzoatos, b) tritioarbonatos y c) ditiocarbamatos.

Esencialmente, todos los compuestos con átomos de halógeno activados por carbonilo, fenilo, vinilo, o grupos cianuro son iniciadores eficientes. Los compuestos con un enlace halógeno-heteroátomo débil, tales como haluros de

⁶³ Tsarevsky, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 6817.

⁶⁴ Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6398.

⁶⁵ Tang, *AIChE J.*, **2009**, *55*, 737.

⁶⁶ Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921.

⁶⁷ Ashford, *Chem. Commun.*, **1999**, *14*, 1285.

⁶⁸ McCullough, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7745.

⁶⁹ a) Moad, *Polymer*, **2008**, *49*, 1079; b) Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5955.

sulfonilo, también son buenos iniciadores para ATRP.⁷⁰ Hay muchos compuestos con varios átomos de halógeno activados que se utilizaron para iniciar el crecimiento multidireccional de polímeros con forma de estrella y cepillo. Los halógenos activados pueden ser incorporados en los extremos de la cadena de los polímeros preparados por otras técnicas tales como policondensación, metátesis por apertura de anillo e, incluso por, procesos de radicales convencionales para formar macroiniciadores. El crecimiento de cadenas mediante ATRP con macroiniciadores se ha usado para sintetizar copolímeros dibloque, tribloque y polímeros de injerto.⁷¹ También tiene aplicabilidad en el crecimiento de películas de espesor y densidad controlada con iniciadores de ATRP sobre superficies inorgánicas como: obleas, coloides, fibras y diversas estructuras porosas.⁷² Además de las aplicaciones ya mencionadas, varios productos naturales han sido funcionalizados con iniciadores ATRP para preparar nuevos compuestos bioconjugados.⁷³

Catalizadores

Los catalizadores predominantes en las polimerizaciones radicalarias por transferencia de átomo son los complejos formados por metales de transición, siendo posible la utilización de metales de diversos grupos: Grupo 4: Ti;⁷⁴ Grupo 6: Mo;⁷⁵ Grupo 7: Re;⁷⁶ Grupo 8: Fe, Ru, Os;⁷⁷ Grupo 9: Rh, Co;⁷⁸ Grupo 10: Ni, Pd;⁷⁹ Grupo 11: Cu.⁸⁰ El cobre es, de entre todos ellos, el más eficaz para esta reacción,

⁷⁰ Percec, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7970.

⁷¹ a) Coca, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6513; b) Coca, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2808; c) Gaynor, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4241.

⁷² a) Pyun, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3436; b) Pyun, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 1043; c) Luzinov, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 635.

⁷³ a) Cunliffe, *Eur. Polym. J.*, **2003**, *40*, 5; b) Klok, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 1; c) Lele, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 3380; d) Nicolas, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 1083; e) Lutz, *Prog. Pol. Sci.*, **2008**, *33*, 1.

⁷⁴ Kabachii, *Polym. Bull.*, **2003**, *50*, 271.

⁷⁵ a) Le Grogne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9513; b) Brandts, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *584*, 246; c) Maria, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5946.

⁷⁶ Kotani, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2420.

⁷⁷ a) Tang, *AIChE J.*, **2009**, *55*, 737; b) Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8161; c) Ando, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4507; d) O'Reilly, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2921; e) Teodorescu, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2335; f) Uchiike, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 6819; g) Kato, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721; h) Simal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 538; i) Braunecker, *Macromolecules*, **2005**, *40*, 9402; j) Braunecker, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8576.

⁷⁸ a) Percec, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3665; b) Wang, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9684.

⁷⁹ a) Granel, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8576; b) Uegaki, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2249; c) Lecomte, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7631.

⁸⁰ a) Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614; b) Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921.

ya que su condición de catalizador se ha probado sobre una amplia variedad de monómeros en diferentes medios de reacción obteniéndose resultados positivos en gran parte de ellos. Normalmente los complejos de metales de transición que predominan son los haluros metálicos, aunque otro tipo de complejos también son eficaces. Algunos de los catalizadores son válidos para un amplio grupo de monómeros. A pesar de esto siguen existiendo sistemas que requieren catalizadores específicos y que la reacción se realice en unas condiciones establecidas para que lleve a cabo la polimerización.

Ligandos

Los ligandos son necesarios en algunos casos por su capacidad de ajustar el equilibrio de la reacción y para proporcionar al catalizador la solubilidad óptima. Entre los ligandos más utilizados se encuentran las alquilaminas multidentadas,⁸¹ piridinas,⁸² piridineiminas,⁸³ fosfinas⁸⁴ y los éteres.⁸⁵

La reacción de ATRP se da bajo diversas condiciones, así el rango de temperaturas en las que se puede trabajar varía entre temperaturas subzero hasta los 130°C. Por otra parte se puede realizar en grandes cantidades, utilizando disolventes orgánicos o bajo CO₂, así como en agua e, incluso, en fase gaseosa y sobre superficies.

En el caso en el que se utilizan catalizadores muy reactivos y reductores, y para sistemas de polimerización que son difíciles de desoxigenar, la oxidación irreversible del catalizador por culpa del oxígeno residual presente en el medio de reacción, puede conducir al fallo de la misma. Por este motivo se han desarrollado sistemas alternativos dentro de la misma reacción. La reacción ATRP reversible es un método eficaz para evitar los problemas de oxidación de algunos catalizadores. Sin embargo, hay varios inconvenientes asociados a la ATRP inversa:

- El átomo de halógeno o grupo transferible se añade como parte de la sal de cobre, por lo que la concentración del catalizador debe ser comparable a la concentración de iniciador y no puede ser regulada de forma independiente.

⁸¹ a) Xia, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7697; b) Xia, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5958.

⁸² a) Patten, *Science*, **1996**, 272, 866; b) Kickelbick, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20, 341.

⁸³ Haddleton, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2190.

⁸⁴ a) Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8161; b) Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6426.

⁸⁵ Kotani, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6877.

- No se pueden formar copolímeros de bloque.
- Los complejos Cu(II) son, en general, menos solubles en medios orgánicos que los complejos de Cu(I), por este motivo a menudo acaban dando una polimerización heterogénea, que se controla peor.
- Los catalizadores muy activos deben ser utilizados a temperaturas más bajas, lo que hace que los iniciadores térmicos se descompongan de manera gradual dando como resultado un inicio lento y como consecuencia obteniendo reacciones menos controladas.

Uno de los mayores avances a nivel industrial en las reacciones ATRP ha sido la constatación de que los iniciadores podrían ser regenerados mediante transferencia de electrones (ARGET) para, así, poder disminuir la cantidad de catalizador necesario para llevar a cabo estas polimerizaciones controladas.⁸⁶ En principio, la cantidad de catalizador de cobre se puede reducir en las condiciones normales de ATRP sin afectar a la velocidad de polimerización, pero en ARGET ATRP, la concentración relativa entre el catalizador y el iniciador puede reducirse mucho más ya que se utiliza un agente reductor en exceso (ácido ascórbico, estaño (II) 2-etilhexanoato, o aminas)⁸⁷ para regenerar constantemente el Cu(I). Esta técnica ha reducido efectivamente la cantidad de catalizador de Cu necesario para lograr el control en una polimerización de los valores superiores a 1000 ppm hasta valores por debajo de 10 ppm.⁸⁸ Con esta mejora se obtienen tanto beneficios económicos como medioambientales.

1.3. Superficies Híbridas

Los compuestos híbridos orgánico-inorgánicos han atraído un creciente interés en las últimas dos décadas debido a la posibilidad de combinar las características específicas de los diferentes componentes con el fin de obtener materiales con propiedades inusuales que presenten usos en nuevas aplicaciones.

Los POMs son algunos de los componentes inorgánicos más adecuados para ser incorporados en los materiales multifuncionales.⁸⁹ Los polioxometalatos han sido combinados con moléculas anfífilas o tensioactivos catiónicos para la

⁸⁶ a) Jakubowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4482; b) Jakubowski, *Macromolecules*, **2006**, 39, 39.

⁸⁷ Dong, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6868.

⁸⁸ Jakubowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4482.

⁸⁹ a) Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1736; b) Dolbecq, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6009; c) Song, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7384; d) Proust, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7605.

construcción de diferentes arquitecturas discretas (micelas, vesículas, cápsulas, conos), fibras e hilos o matrices bidimensionales altamente ordenadas (monocapas autoensambladas, películas Langmuir y películas de Langmuir-Blodgett, películas capa a capa).⁹⁰ También han sido incorporados a varios tipos de materiales orgánicos, como los nanotubos de carbono, el grafeno y matrices poliméricas (ya sea por adsorción o co-polimerización).⁹¹

La inmovilización de los POM en superficies sólidas representa un paso clave para convertir estos compuestos en materiales con funciones específicas.⁹² Por ejemplo, el anclaje de un POM a un determinado sustrato sólido puede conducir a la combinación de su actividad catalítica en fase homogénea presentando a su vez la posibilidad de recuperación y reciclaje del material como si fuera un catalizador heterogéneo, dando materiales muy demandados a nivel industrial.⁹³ Como soportes de los polioxometalatos se han utilizado diferentes sustratos sólidos tales como óxidos (alúmina, sílice) o metales (silicio, oro).⁹⁴ Los POMs suelen estar cargados negativamente, por lo que su inmovilización se basa generalmente en las interacciones electrostáticas, por lo que se podría dar la lixiviación parcial de los polioxometalatos. Las superficies están generalmente funcionalizadas con restos cargados positivamente y/o grupos H-dadores para mejorar las interacciones electrostáticas y/o para generar una red de refuerzo de puentes de hidrógeno, pero esto no garantiza que la lixiviación se evite completamente. Con el fin de superar este inconveniente, se han aplicado diferentes estrategias basadas en la formación de uniones covalentes,⁹⁵ como por ejemplo, el uso de POMs y sustratos modificados con compuestos orgánicos

⁹⁰ a) Liu, *Nano Today*, **2010**, *5*, 267; b) Li, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 2853; c) Kurth, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 385; d) Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1300; e) Landsmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 5315; f) Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14408; g) Rosnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15490.

⁹¹ a) Toma, *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 826; b) Giusti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *121*, 5049; c) Tessonier, *Langmuir*, **2013**, *29*, 393; d) Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9423; e) Song, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16839; f) Mayer, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 257; g) Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15094; h) Geisberger, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4619; i) Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8281; j) Li, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 2688.

⁹² Ammam, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 6291.

⁹³ a) Carraro, *Chem. Commun.*, **2006**, 4533; b) Fontananova, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1561.

⁹⁴ a) Alam, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2866; b) Musumeci, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4446; c) Inumaru, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7625; d) Li, *Langmuir*, **2003**, *19*, 10409; e) Kasai, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4176; f) Song, *J. Mol. Catal. A*, **2007**, *262*, 216; g) Zhong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7018.

⁹⁵ a) Errington, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1254; b) Schroden, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1074; c) Zhang, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2691.

susceptibles a formar enlaces covalentes (grupos amino y grupos carboxílicos)⁹⁶ o el injerto de grupos N-dadores en la superficie sólida para coordinar los POM sustituidos de metales de transición.⁹⁷ A pesar de que hay una gran variedad de polioxometalatos, el problema de la lixiviación hace que se limite el uso de los mismos a los derivados lacunarios tipo Keggin y Well-Dawson.

1.4. Objetivo del trabajo

El presente trabajo se encuadra dentro de una nueva línea de investigación fruto de la colaboración entre los departamentos de Química Inorgánica (Grupo MOF-POM) y de Química Física (Grupo de Química Macromolecular, LABQUIMAC) de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Tradicionalmente, estos grupos han realizado su investigación sobre Química de Polioxometalatos y Superficies Poliméricas, respectivamente.

La combinación de componentes orgánicos e inorgánicos puede dar lugar a materiales híbridos con estructuras y propiedades inusuales fruto de la sinergia entre los distintos componentes. Una adecuada elección de los mismos permite que el material resultante pueda ser procesado en forma de recubrimientos sensibles a estímulos externos para aplicaciones como sensores-actuadores para microelectrónica, electroóptico y biotecnología, entre otras.

Este trabajo ha permitido el inicio de la investigación sobre superficies híbridas orgánico-inorgánicas, donde se han preparado y caracterizado química y estructuralmente recubrimientos obtenidos a partir de la interacción entre superficies poliméricas funcionalizadas y polioxometalatos, obteniéndose materiales con propiedades y aplicaciones novedosas.

El objetivo general es validar una estrategia general de diseño de recubrimientos híbridos funcionales a partir de la inmovilización de polioxometalatos sobre la superficie de películas poliméricas delgadas con grupos reactivos en la interfaz que puedan dar lugar a uniones estables fácilmente.

⁹⁶ a) Mercier, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 13217; b) Villanneau, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 2958; c) Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1340.

⁹⁷ a) Johnson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 801; b) Yang, *Appl. Catal. A*, **2004**, *273*, 201.

Este objetivo general se ha dividido en tres objetivos principales:

- 1.- Desarrollar superficies poliméricas funcionales adecuadas para el anclaje de diferentes polioxometalatos.
2. Preparar una serie de polioxometalatos basados en estructuras tipo Keggin monosustituidas con lantánidos.
3. Desarrollar, caracterizar y controlar el proceso de formación de superficies híbridas POM-polímero.

Como bloque de construcción inorgánico se utilizarán polioxometalatos tipo Keggin monolacunarios sustituidos con lantánidos, $\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$. Una característica de especial relevancia de los POM lacunarios es que actúan como excelentes ligandos O-dadores, capaces de coordinarse eficazmente con lantánidos. Estos últimos, dada su oxofilia, completarían su esfera de coordinación con los oxígenos carboxílicos de los grupos funcionales de la superficie polimérica, estableciendo un anclaje estable entre los POM y las superficies poliméricas.

Como bloque de construcción orgánico se han utilizado superficies poliméricas funcionalizadas de poliestireno sobre obleas de silicio. Previamente, en la matriz de poliestireno se han embebido copolímeros dibloque anfifílicos, poliestireno-b-poli(ácido acrílico), que aportarán los grupos funcionales necesarios para el anclaje de los POMs.

Capítulo 2

Experimental

2.1. Síntesis del Copolímero Poliestireno-b-Poli(ácido acrílico) (PS₁₉-b-PAA₁₀)

2.2. Preparación Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)

2.3. Síntesis del derivado monolacunario del tipo Keggin Ln(III)[α -SiW₁₁O₃₉] \cdot 13H₂O

2.4. Preparación Superficies Híbridas (SHX_Ln)

2.4.1. Inmovilización de Clusters [Ln^{III}(α -SiW₁₁O₃₉)]⁵⁻ en SPFs para la obtención de superficies híbridas

2.5. Técnicas Experimentales

2.5.1. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

2.5.2. Espectroscopía Raman Confocal

2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

2.1. Síntesis del Copolímero Poli(estireno-b-Poli(ácido acrílico) (PS₁₉-b-PAA₁₀)

La síntesis del copolímero PS₁₉-b-PAA₁₀ (figura 2.1) se realiza mediante Polimerización Radical por Transferencia de Átomo (ATRP).⁹⁸ La síntesis está dividida en tres etapas, en la primera se sintetiza el bloque de poliestireno (PS), en la segunda se obtiene el bloque del poliácido acrílico (PtBA) y en la tercera etapa se realiza la hidrólisis del bloque PtBA.

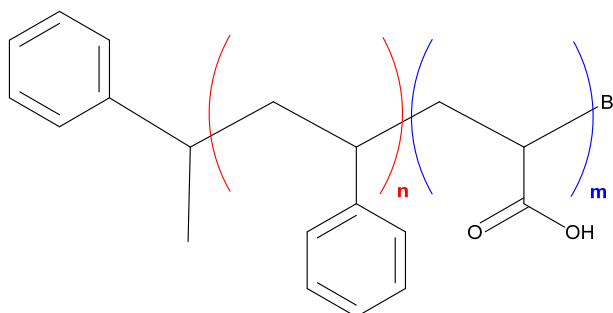


Figura 2.1. Estructura del copolímero poliestireno-b-poli(ácido-acrílico).

Síntesis del macroiniciador, Poliestireno (PS-Br) mediante ATRP

La polimerización se lleva a cabo en un matraz mediante técnicas Schlenk, siendo la estequiometría de la reacción de ATRP: $[M]/[I]/[CuBr]/[L] = 50:1:1:1$, donde M es el monómero estireno (87.3 mmol) I es el iniciador ethil-2-bromoisobutirato (1.74 mmol), CuBr bromuro de cobre (1.74 mmol), y L el ligando N,N,N',N'',N''-pentamethildieththentriamina, PMDETA (1.74 mmol). Los reactivos se añaden en atmósfera de N₂. Posteriormente, para extraer el oxígeno que pueda quedar dentro del matraz de reacción, la mezcla se desgasifica mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación, introduciéndose argón. Por último, se pone el matraz a calentar en un baño de aceite a 85 °C, durante 2 h y 30 min. Una vez que la polimerización ha llegado a su fin, la reacción se para mediante congelación, introduciendo el matraz en un Dewar con nitrógeno líquido. Una vez que la mezcla se descongela, la disolución resultante se diluye en tetrahidrofurano (THF) y se pasa por una columna de alúmina con el fin de extraer la sal de cobre. Posteriormente, se eliminará el disolvente mediante

⁹⁸ Busquets, J. *Adhes.*, **2007**, 83, 335.

evaporación. El polímero resultante se precipita utilizando etanol frío, se filtra, se limpia y se seca a vacío.

Síntesis de PS-*b*-PtBA mediante ATRP

En un matraz Schlenk se añaden estequiometricamente $[M]/[I]/[CuBr]/[L] = 100:1:1:1$, donde M es *t*-butil acrilato (43.9 mmol), I macroiniciador PS-Br (0.43 mmol), CuBr bromuro de cobre (0.43 mmol) y L PMDETA (0.43 mmol). El macroiniciador PS-Br se disuelve en acetona (5 mL) y se desgasifica antes de añadirlo en el matraz de reacción, en el que ya se encuentran los demás reactivos. La acetona mejora la solubilidad del complejo CuBr/PMDETA. Por último se pone el matraz a calentar en un baño de aceite a 65 °C, durante 2 h. La reacción se detiene mediante congelación y una vez que la mezcla se descongela, la disolución resultante se diluye en tetrahidrofurano (THF) y se pasa por una columna de alúmina con el fin de extraer la sal de cobre. Finalmente el disolvente se elimina mediante evaporación y el polímero resultante se precipita utilizando etanol frío, se filtra, se limpia y se seca a vacío.

Hidrólisis del bloque PtBA del copolímero PS-*b*-PAA

El copolímero se disuelve en CH₂Cl₂ y después se añade ácido trifluoroacético (TFA) (10 equivalentes por cada unidad de *t*-butil ester). La disolución se agita a temperatura ambiente durante 3 días. El copolímero desprotegido precipita en el medio de reacción, se filtra, se limpia con CH₂Cl₂ y por último se seca a vacío.

2.2. Preparación de las Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)

La preparación de las superficies poliméricas funcionalizadas se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, mediante spin coating, se consiguen películas con una superficie homogénea, con espesor controlado y poco rugosa; y en la segunda mediante segregación superficial, que hace migrar la parte hidrófila del copolímero (PAA) a la superficie de la superficie. En la figura 2.2 se muestra el proceso de preparación de las superficies poliméricas funcionalizadas.

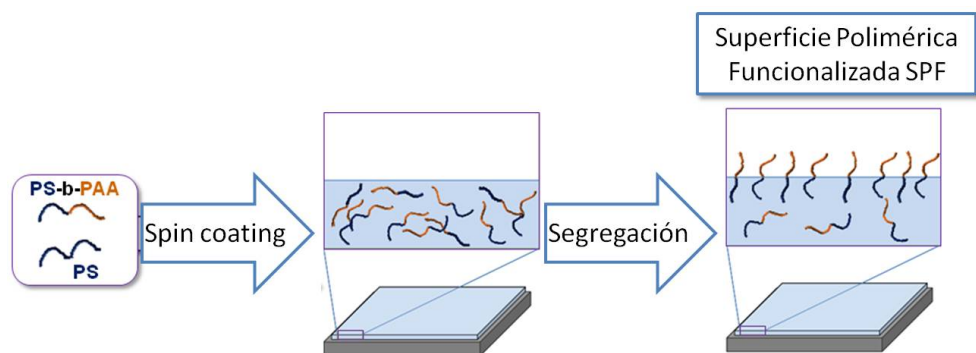


Figura 2.2. Esquema del proceso preparación de las superficies poliméricas funcionalizadas.

Spin Coating

Se prepara una mezcla de copolímero $PS_{19}\text{-}b\text{-}PAA_{10}$ con poliestireno (PS) de alto peso molecular (20:80) en THF. De esta manera el copolímero dibloque otorgará una funcionalidad específica a la capa y el poliestireno ejercerá como matriz. La disolución se deposita en una oblea de silicio de 1 cm^2 (0.5 mL, 3000 rpm, 2 min) a $26\text{ }^\circ\text{C}$ y 36 % de humedad. El espesor del film se controla tanto mediante la velocidad de rotación, como por la concentración de la mezcla.

Segregación Superficial

Las superficies se tratan en atmósfera saturada de vapor de agua a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, con el fin de que la parte hidrófila del copolímero (PAA) migre hacia la superficie de la matriz de PS. A $100\text{ }^\circ\text{C}$ la matriz permite el movimiento de las cadenas de copolímero dado que se encuentra cerca de su temperatura de transición vítrea, favoreciendo la presencia de moléculas de agua la orientación de los segmentos hidrófilos hacia la superficie de la matriz.

2.3. Síntesis del derivado monolacunario del tipo Keggin $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

En la presente memoria se van a inmovilizar polioxometalatos del tipo Keggin en las superficies descritas como superficies poliméricas funcionalizadas. Para esto, se ha sintetizado el derivado monolacunario del polianión tipo Keggin, $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, para lo cual se ha seguido el método publicado por Tézé y Hervé.⁹⁹

⁹⁹ Tézé, *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 85.

α -Silicoundecawolframato de potasio tridecahidratado: $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

A una disolución de 18.2 g (55 mmol) de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 30 mL de H_2O a 100 °C se le añade gota a gota 16,5 mL de HCl 4 M y, una vez redissuelto el precipitado blanco formado, se añaden 0,61 g (5 mmol) de Na_2SiO_3 disuelto en 10 mL de H_2O . Sobre la mezcla de reacción se adicionan 5 mL de HCl 4 M y se mantiene agitando a 100 °C durante 1 hora. Tras atemperar la mezcla de reacción, se añade 15 g de KCl, obteniendo el compuesto deseado como un precipitado blanco, el cual se filtra a vacío y se deja secar al aire.

2.4. Preparación de las Superficies Híbridas (SHX_Ln)

Las superficies híbridas están nombradas de la siguiente manera: SHX_Ln donde X será el número de la muestra y Ln el lantánido del polioxometalato $\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), anclado a la superficie polimérica funcionalizada.

Para la obtención de las superficies híbridas se han llevado a cabo los pasos que se muestran en la figura 2.3.

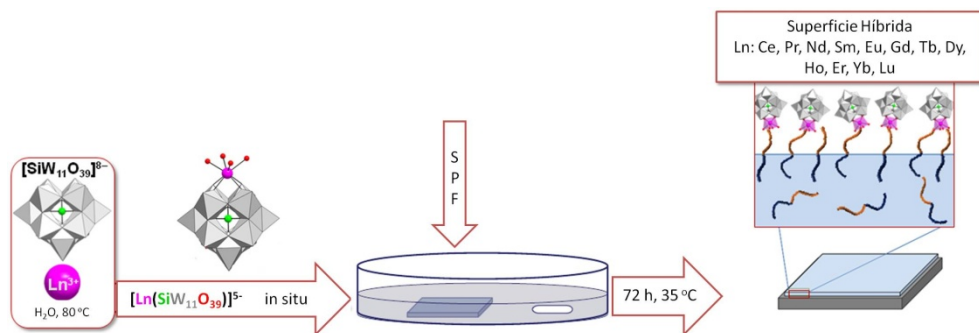


Figura 2.3. Esquema del proceso de inmovilización de $[\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ en superficies poliméricas funcionalizadas para la obtención de las superficies híbridas (SHX_Ln).

2.4.1. Inmovilización de Clusters $[\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ en SPF para la obtención de superficies híbridas

Los aniones $[\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) se formaron *in situ* siguiendo el procedimiento de Pope para los POM que

contienen Ce y se inmovilizaron en SPF mediante el procedimiento que se describe a continuación.¹⁰⁰

Superficie Híbrida 1 (SH1_Ce)

A una disolución a 80 °C de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.108 g, 0.29 mmol) en 10 mL de H_2O agitando se le añade gota a gota una disolución de $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.2447 g, 0.076 mmol) en 10 mL de agua. La mezcla de reacción se mantiene agitando (800 rpm) y calentando a 80 °C durante 1 h. Una vez que la reacción ha terminado se deja atemperar la disolución hasta llegar a temperatura ambiente, momento en el que se sumerge la placa SPF en la disolución. Se activa el agitador a baja velocidad (200 rpm) y se pone a calentar a 35 °C durante 3 días. Por último se extrae la placa de la disolución y se lava con agua destilada y se seca con un flujo de argón, proceso que se repite 4 veces. Todas las demás superficies se han preparado siguiendo este mismo procedimiento, con las cantidades que se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Lantanidos presentes en las muestras SH1-SH12.

Muestra	Fuente de Lantánido	Masa (concentración molar de 0.29 mmol)
SH1_Ce	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.108 g
SH2_Pr	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.126 g
SH3_Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.118 g
SH4_Sm	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.12 g
SH5_Eu	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.097 g
SH6_Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.13 g
SH7_Tb	$\text{TbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.076 g
SH8_Dy	$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.109 g
SH9_Ho	$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.11 g
SH10_Er	$\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.111 g
SH11_Yb	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.112 g
SH12_Lu	$\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.112 g

¹⁰⁰ Sadakane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2914.

2.5. Técnicas Experimentales

A continuación se describirán las técnicas experimentales específicas utilizadas para la caracterización de las diversas superficies donde la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se ha utilizado para el realizar el análisis composicional de las muestras, el Raman Confocal unido a AFM se ha utilizado para realizar el análisis superficial de las muestras y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para realizar el análisis topográfico de las mismas.

2.5.1. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de Rayos X es una técnica muy útil para realizar el análisis químico de superficies debido a su alta sensibilidad.¹⁰¹ Esta técnica ofrece información cuantitativa y cualitativa de la composición elemental en superficie a una profundidad comprendida entre 2 y 10 nm.

En la figura 2.4 se muestra el equipo de XPS propiedad de los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker) en el departamento de Servicio General de Rayos X en la Unidad de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, que se ha usado para realizar los análisis descritos en el presente trabajo.

¹⁰¹ a) Ernstsson, *Surface Analytical Techniques Applied to Cleaning Processes. Handbook for Cleaning/ Decontamination of Surfaces*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**; b) Ratner, *Properties of materials, in: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, London, **1996**; c) Briggs, *Polymer surface characterization by XPS and SIMS, Characterization of Solid Polymers: New tec*, Chapman & Hall, London, **1994**.



Figura 2.4. Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.

La Espectroscopía Fotoelectronica de Rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico, en el que bombardeamos una muestra con fotoelectrones de rayos X. Los fotones inciden en los átomos de la muestra con una energía ($h \cdot \nu$), si esta energía es mayor que aquella con la que el electrón está unido en el átomo, energía de ligadura (Binding Energy, B.E.) como se muestra en la ecuación 2.1.

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \text{Energía del} & & \text{Función de} & \text{Desplazamiento} & & \\
 & \text{fotón incidente} & & \text{Trabajo} & \text{químico} & & \\
 & \downarrow & & \downarrow & \downarrow & & \\
 \text{K.E.} = & h \cdot \nu & - & \text{B.E.} & - & \Phi & - & \delta & - & \text{C.S} \\
 \uparrow & & & \uparrow & & \uparrow & & & & \\
 \text{Energía} & & & \text{Energía de} & & \text{Desplazamiento} & & & & \\
 \text{cinética} & & & \text{ligadura} & & \text{debido a la} & & & & \\
 & & & & & \text{carga} & & & & \\
 & & & & & & & & &
 \end{array}$$

Ecuación 2.1. Ecuación para obtener la energía cinética de un electrón extraído mediante XPS.

La energía de ligadura (B.E.) se define como la medida de la energía requerida para liberar un electrón de su orbital atómico, por lo que mediante XPS se obtiene información del tipo de átomo y del tipo de orbital atómico. De esta manera, como cada elemento tiene una configuración electrónica única podemos determinar todos y cada uno de los elementos que conforman la superficie o muestra analizada. Cada tipo de orbital: s, p, d o f aloja un número determinado de electrones:

- **Orbital s.** Aloja dos electrones y su señal aparece siempre como singlete.
- **Orbital p.** Aloja 6 electrones y debido al acoplamiento spin-órbita su señal aparece habitualmente como doblete, aunque en ocasiones si las señales del doblete aparecen muy próximas puede que se solapen dando como señal un singlete. La señal $p_{3/2}$ tiene 4 electrones y aparece en B.E. mayores que la señal $p_{1/2}$ que tiene 2 electrones. La separación entre estos picos para cada elemento se encuentra recogida en la bibliografía¹⁰² y el ratio de las áreas para estos dobletes es de $p_{3/2}: p_{1/2}$ 2:1.
- **Orbital d.** Aloja 10 electrones y debido al acoplamiento spin-órbita su señal aparece habitualmente como doblete, aunque al igual que en el caso de los orbitales p, si los valores de ambos picos se encuentran muy próximos también pueden aparecer como singletes. La señal $d_{5/2}$ tiene 6 electrones y aparece en B.E. mayores que la señal $d_{3/2}$ que tiene 4 electrones. La separación entre estos picos para cada elemento es conocida y la relación de las áreas para estos dobletes es de $d_{5/2}: d_{3/2}$ 3:2.
- **Orbital f.** Aloja 14 electrones y debido al acoplamiento spin-órbita su señal aparece, habitualmente, como doblete aunque, al igual que en el caso de los orbitales p y d, si los valores de ambos picos se encuentran muy próximos también pueden aparecer como singletes. La señal $f_{7/2}$ tiene 8 electrones y aparece en B.E. mayores que la señal $f_{5/2}$ que tiene 6 electrones. La separación entre estos picos también es conocida para cada elemento y las áreas para estos dobletes es de $f_{7/2}: f_{5/2}$ 4:3.

La energía de ligadura de los orbitales de cada elemento, como ya se ha comentado, se encuentra recogidas en la bibliografía.¹⁰³ El desplazamiento

¹⁰² Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

¹⁰³ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

químico influye en los valores experimentales de las señales. Son dos factores los que determinarán el desplazamiento químico:

Efectos del estado inicial

Son factores que afectan el estado de carga del átomo antes de que sea ionizado en un nivel interno por un fotón de rayos X. Estos incluyen el estado de oxidación del elemento, la electronegatividad de los elementos cercanos al elemento a estudiar, el tipo y número de enlaces de dicho elemento en un compuesto determinado,... Cuanto mayor sea el estado de oxidación en el que se encuentra el elemento a estudiar mayor será su energía de ligadura con respecto al valor teórico marcado para el mismo. Por otra parte hay que analizar los elementos a los que está unido el elemento a estudiar, si hay un átomo más electronegativo que el mismo unido a él, este pierde densidad electrónica a favor del átomo al que está unido. Esto genera una densidad de carga positiva en el elemento a estudiar, lo que hace que los electrones salgan con una energía cinética menor, que a su vez indica que su energía de ligadura es mayor y la señal B.E. aparecerá en valores mayores. Si un átomo de C esta enlazado a un único oxígeno, el carbono pierde densidad electrónica a favor del O, debido a la densidad de carga positiva, los electrones de C tienen una mayor energía de ligadura y salen con menor energía cinética. Si aumenta el número de átomos electronegativos, en este caso oxígenos, unidos al carbono aumentará la carga positiva en el carbono y también lo hará la energía de ligadura.

Efectos del estado final

Son factores que afectan el estado de carga del átomo después de que el fotón ha impactado contra el mismo. El proceso de fotoemisión deja un hueco localizado en el átomo que puede disiparse y tornarse deslocalizado como consecuencia de un proceso de difusión de carga (relajación). El hueco localizado se vuelve más difuso, el fotoelectrón puede escapar con una mayor energía cinética; por lo tanto un aumento de la relajación supone una disminución de la energía de ligadura.

Mediante XPS se obtienen inicialmente espectros generales de la muestra. En los mismos, además de los picos fotoelectrónicos, se pueden obtener otra serie de señales. Todas ellas se describen a continuación.

Picos fotoelectrónicos

Son los picos más intensos e importantes del espectro, consecuencia de los fotoelectrones provenientes de los niveles atómicos internos que no ha sufrido pérdida de energía. Estas señales pueden aparecer como singletes, orbitales s, o como dobletes, orbitales p, d o f.

Satelites shake up

Estos satélites aparecen cuando los electrones salientes interactúan con un electrón de valencia y los excitan a un nivel de energía superior. La energía del electrón desprendido se reduce ligeramente dando lugar a estos picos satélites que aparecen a energías de ligadura mayores que el pico fotoelectrónico.

Satelites shake off

Se forman cuando los electrones salientes interactúan con un electrón de valencia y lo excita (shake it off) expulsándolo fuera del ión. Este tipo de satélites raramente aparecen como señales independientes, normalmente generan un ensanchamiento de la señal del pico fotoelectrónico o como contribuciones al fondo inelástico.

Transiciones Auger

Se generan cuando el hueco dejado por el electrón expulsado en la ionización es ocupado por un electrón de un nivel superior, que en su caída al nivel inferior transfiere su energía a otro electrón, denominado Electrón Auger, que es expulsado del átomo. La energía de estos electrones es independiente de la energía de los rayos X empleados para irradiar la muestra, por lo que variando la fuente se pueden distinguir los picos Auger de los picos de fotoemisión.

Satélites de rayos debidos a radiación no monocromática

Ocurren debido a que las transacciones características son excitadas también por otros componentes de la radiación de rayos X. Normalmente se corrigen con el software del equipo. En caso de no poder corregirlos mediante el programa, se pueden eliminar usando otra fuente de radiación.

Desdoblamiento de multiplete

Tiene lugar en compuestos que poseen electrones desapareados en la banda de valencia y surge de las diferentes distribuciones de spin de los electrones en la estructura de la banda. La emisión desde un nivel s da lugar a otro electrón s desapareado, el cual puede acoplarse con otros electrones desapareados del átomo creando así un ión con dos configuraciones y dos energías diferentes. Esto se traduce en el espectro en una señal de fotoemisión que se desdobra en dos componentes, permitiendo la aparición de un doblete allí donde se esperaba un singlete.

Plasmones

Ocurren durante el transporte de los fotoelectrones a la superficie. A medida que un electrón abandona el átomo, puede perder energía debido a la excitación de interacciones colectivas electrón-electrón en la banda de conducción.

Picos fantasma de Rayos X

Proceden de rayos X inesperados que irradia la muestra. Pueden darse en fuentes de doble ánodo como consecuencia de la emisión de una pequeña cantidad de radiación de rayos X del ánodo inactivo por un desalineamiento de la fuente. Estos picos se pueden reducir hasta un nivel despreciable revisando y ajustando la fuente de rayos X.

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X es una técnica de análisis de superficies que proporciona diversa información según el modo en el que se aplique:

- **Análisis cualitativo.** Análisis no destructivo para la obtención de la composición elemental de la superficie del material. Se realiza un espectro general (survey scan) y se analizan las señales obtenidas, de esta manera se pueden identificar los elementos presentes en una muestra. Mediante XPS no se detectan ni el hidrógeno (H) ni el helio (He).
- **Análisis cuantitativo.** Análisis no destructivo para la obtención de la concentración de cada elemento presente en la superficie del material. El límite de detección es de $\pm 0,1$ % de concentración atómica relativa y precisiones entre el 5 % - 10 %. Se realiza un espectro detallado (detail scan) de la zona donde aparece señal más intensa de cada uno de los

elementos presentes en la muestra a analizar, en este caso el número de barridos es mayor que el que se usa para obtener un espectro general, y posteriormente se integran estas señales para obtener las concentraciones atómicas relativas de cada uno de ellos.

- **Análisis químico.** Análisis no destructivo para determinar el estado de oxidación de los elementos, la coordinación entre los elementos y los tipos de grupos funcionales presentes en la muestra. Las señales obtenidas aparecen en valores diferentes según la naturaleza de la muestra analizada.
- **Perfiles de profundidad (*Depth Profile*).** Análisis destructivo en el que se analiza la composición elemental de la muestra en función de la profundidad. La superficie se bombardea con Argón decapándola y exponiendo las zonas a analizar.
- **XPS de resolución angular.** Análisis no destructivo en el que se realiza el análisis inclinando la muestra para estudiar su concentración elemental atómica relativa.

En la presente memoria se han utilizado tres tipos de análisis para el estudio de la composición de las superficies. Inicialmente, para comprobar que cada una de las muestras presentaba los elementos esperados, se realizó un análisis cualitativo, donde se recogía el espectro general de XPS para cada una de las muestras y se estudiaban los elementos representados en el mismo. Posteriormente se realizó un análisis cuantitativo para calcular la concentración de cada elemento en la muestra. Para ello se recogieron los espectros de alta resolución de los picos fotoelectrónicos más intensos de cada elemento y se realizaron los cálculos correspondientes. Finalmente se realizó un análisis de profundidad para estudiar la evolución de la presencia del Keggin monosustituido por lantánido en la superficie. A continuación se describen con más detalle algunas de las características de estos análisis.

Análisis Cualitativo

Para los análisis cualitativos en los que solo se recoge el espectro general de XPS, se utilizan energías de paso elevadas. De esta manera las señales salen con mayor intensidad, aunque si esta energía es demasiado elevada la intensidad de los picos puede ser mayor a la esperada, haciendo que disminuya la capacidad de resolución para la identificación de los elementos. Por este motivo esta energía de paso debe ajustarse para cada muestra.

Análisis Cuantitativo

Para los análisis cuantitativos es necesario tener en cuenta que la intensidad de las señales que se van a integrar está directamente relacionada con el número de átomos que las generan. Otro de los factores a tener en cuenta es que cada transición (C1s, Si2s,...) tiene su propia probabilidad de ocurrir, lo que se conoce como Factor de Sensibilidad (N.F.). Este factor de sensibilidad se obtiene de bases de datos conocidas, tales como bibliotecas Scofield o Wagner. La ecuación con la que se obtiene la intensidad de una señal se muestra en la ecuación 2.2.

Factor de sensibilidad

$$I_A = NF \cdot N_A$$

Intensidad de la señal

Número de átomos del elemento A

$$N_A = I_A / NF$$

$$I_A \propto N_A$$

Ecuación 2.2. Ecuación de la intensidad de las señales de los elementos.

En el valor del factor de sensibilidad influyen diversos factores, teniendo, por un lado tendremos los factores relativos a la muestra y por otro los factores relativos al espectrómetro.

Los factores relativos a la muestra se clasifican en dos tipos. El primero denominado sección cruzada de fotoemisión, que se describe como la probabilidad de la emisión de un electrón debida al efecto de la radiación incidente, este depende de factores como el elemento, el orbital desde el que el electrón es arrancado y la energía de la radiación incidente. El segundo es consecuencia de la profundidad de escape (*escape depth*) del electrón emitido desde el átomo, y depende de su energía cinética y de la naturaleza de la muestra.

Los factores relativos al espectrómetro se dividen en tres tipos. El primero es debido a la función de transmisión del espectrómetro, que es la proporción de los electrones transmitidos a través del espectrómetro como función de su energía cinética. El segundo está relacionado con la eficiencia del detector. Y el tercero se debe a los campos magnéticos errantes que afectan a la transmisión de electrones de baja energía en mayor medida que a los de alta energía.

Para calcular la concentración atómica de cada elemento se utiliza habitualmente el pico fotoelectrónico de mayor intensidad de cada uno de ellos, aunque en el caso de que esté interferido, se puede seleccionar otro pico fotoelectrónico ya que los factores de sensibilidad de los picos menos intensos también se encuentran tabulados. La ecuación que se utiliza para el cálculo de las concentraciones atómicas se muestra en la ecuación 2.3.

$$[A] \text{ atómica \%} = \left\{ \frac{I_A / NF_A}{\sum (I / NF)} \right\} \times 100 \%$$

Intensidad de la señal de A ↓ Intensidad de la señal de cada elemento ↓
Factor de sensibilidad de A ↑ Factor de sensibilidad de cada elemento ↑

$$[A] \text{ atómica \%} = \left\{ \frac{N_A}{N_A + N_B + N_C \dots} \right\} \times 100 \%$$

Número de átomos del elemento A ↘ Número de átomos del elemento C ↓
Número de átomos del elemento B ↑

Ecuación 2.3. Ecuación para la obtención de la concentración atómica de los elementos de la muestra mediante XPS.

Análisis de los Perfiles de Profundidad

Los análisis de los perfiles de profundidad de las muestras se realizan para obtener información de la concentración de los elementos presentes en la misma a diferentes profundidades. Para ello es necesario decapar las superficies retirando el material superficial. Estos análisis se llevan a cabo bombardeando las muestras con iones, en nuestro caso de argón. El proceso se realiza alternando secuencias de decapado y de recogida de datos como se muestra en la figura 2.5.

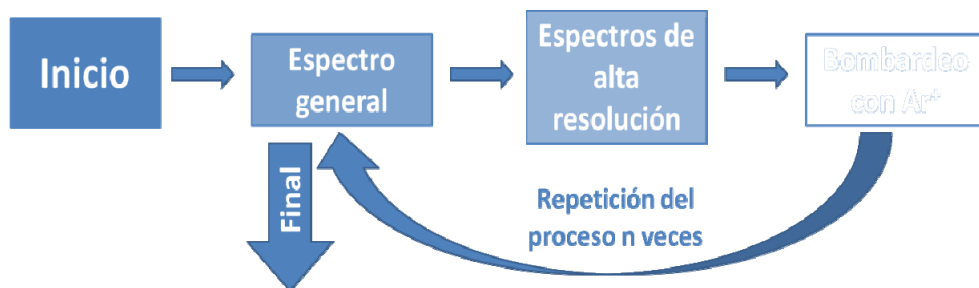


Figura 2.5. Esquema del proceso para los análisis de los perfiles de profundidad.

Para el bombardeo de la muestra el gas Argón que se emplee debe ser de alta pureza ya que las superficies que se someten a este proceso pueden ser reactivas y si el gas tuviera contaminantes, estos podrían dar lugar a reacciones en la muestra que falseen el resultado de la composición de las capas analizadas de la misma. Además, el perfil de densidad de corriente de un haz de iones no suele ser uniforme, por lo que el cráter generado en la muestra no tendría un fondo plano y la resolución del perfil de profundidad sería menor. Con el fin de evitar esto, normalmente el haz de iones se barre sobre un área más grande que el diámetro del haz, dando lugar a un cráter que tiene un área plana en el centro, siendo esta el área de análisis.

Para la elección de la energía de bombardeo hay que tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Energía de los iones $E < 100$ eV: el desplazamiento de los iones que se genera dentro de la muestra es muy débil y, por lo tanto, en la mayoría de los casos no se elimina materia.
- Energía de los iones $100 \text{ eV} < E < 1000$ eV: en este caso se generan colisiones internas de iones.
- Energía de los iones $E > 1000$ eV: el ión distorsiona considerablemente el medio, rompiendo en muchos casos la red y generando alteraciones en la muestra.

En nuestro caso para la realización de los barridos con Ar^+ se ha elegido una energía de los iones de 3000 eV y 5000 eV, ya que las muestras no formaban redes cristalinas y, además, con energías de iones menores no se conseguía decapar las muestras.

En ocasiones el experimento para el análisis de los perfiles de profundidad se calibra para conocer el rendimiento de eliminación o la profundidad hasta la que

se ha decapado la muestra. Esto se hace con una muestra de Ta_2O_5/Ta de espesor conocido, si bien los resultados que se obtienen con la muestra de Tántalo no se pueden simplemente extrapolar a otras muestras. En ocasiones es posible calibrar las fuentes de iones con un material en particular para conocer el rendimiento de eliminación de cada barrido, pero es un proceso muy costoso que supone un elevado tiempo de medidas.

Hay una serie de factores generales que afectan a los análisis de los perfiles de profundidad, como son los factores instrumentales: reposición de especies eliminadas, impurezas en el haz de iones, no uniformidad de la intensidad del haz de iones; factores de la muestra: rugosidad, estructura cristalina y defectos; efectos inducidos por la radiación: implantación de iones, fenómenos de mezcla, rugosidad inducida, eliminación preferencial, descomposición de compuestos, difusión y segregación.

Además de estos factores generales que afectan en este tipo de experimentos, también se pueden definir los factores que afectan a la velocidad de eliminación de las capas y los factores que afectan a la resolución del perfil de profundidad.

Factores que afectan a la velocidad de eliminación de las capas

La velocidad de eliminación depende en gran medida de la naturaleza química del material, no solo de los elementos presentes sino también su estado químico. Además la velocidad de eliminación es directamente proporcional a la densidad de la corriente eléctrica. Como se ha comentado con anterioridad la energía de los iones influye en la velocidad de eliminación, ya que a mayores energías aumentan el rendimiento de eliminación y la calidad del cráter creado; sin embargo proporcionan peor resolución de profundidad debido a que los iones pueden penetrar más profundamente en el material causando fenómenos de mezcla. Y por último, la naturaleza del haz de iones influye ya que el rendimiento de eliminación aumenta con la masa atómica del ión, los iones más grandes penetran una distancia más corta en el material y, por lo tanto, se obtienen mejores resoluciones.

Factores que afectan a la resolución del perfil de profundidad

Las características del haz de iones influyen en la resolución de los perfiles de profundidad, ya que los iones de baja energía, los ángulos de incidencia rasantes y los iones pesados llevan a la mayor resolución de profundidad dado a que minimizan el rango de profundidad sobre el que los fenómenos de mezcla pueden ocurrir. La calidad del cráter también influye, ya que este debe ser lo más plano posible en el área de análisis. La posición de la muestra debe generar ángulos rasantes que proporcionan información de capas más delgadas, aumentando la resolución de profundidad aunque de esta manera la intensidad de las señales disminuye. La rugosidad de la muestra se debe tomar en cuenta, ya que afecta a la resolución debido a que la información obtenida es de un rango de profundidades, ésta se puede incrementar durante el experimento si parte de la muestra no es accesible al haz de iones, si la muestra es cristalina y presenta varias caras al haz de iones con diferentes rendimientos o si hay una variedad de ángulos de incidencia entre el haz de iones y la superficie de la muestra, lo que genera diferentes rendimientos. En ocasiones se puede dar la eliminación preferencial de un componente de una muestra multicomponente, haciendo que el rendimiento de eliminación sea diferente para cada uno de los elementos presentes en la misma. Y por último, otro factor a tener en cuenta es la redeposición de material eliminado.

Condiciones Experimentales

Las medidas se realizaron con un equipo SPECS (Berlin, Alemania), equipado con un analizador Phoibos 150 1D-DLD y una fuente de radiación monocromática Al K α (1486.6 eV). Los análisis iniciales se realizaron para obtener los elementos presentes en cada superficie y las condiciones fueron las siguientes: energía de etapa (*step energy*) 1 eV, tiempo de recogida de espectros (*dwell time*) 0.1 s, energía de paso (*pass energy*) 40 eV. Una vez identificados los elementos de la superficie, se realizó un segundo análisis específico para cada elemento relevante. Este segundo análisis se realizó con un ángulo de salida de electrones de 90°, y las condiciones fueron las siguientes: energía de etapa (*step energy*) 0.1 eV, tiempo de recogida de espectros (*dwell time*) 0.1 s, energía de paso (*pass energy*) 20 eV.

Los análisis del perfil de profundidad se llevaron a cabo alternando etapas de bombardeo con iones Ar⁺: Energía del haz de iones (Ion energy) 3000 eV y 5000 eV (dependiendo de la muestra analizada), corriente de emisión (emission current) 10 mA, presión (*pressure*) $4 \cdot 10^{-7}$ mbar, con etapas de análisis. Los

tiempos de las etapas de bombardeo con argon se detallan en los resultados de cada muestra.

Los espectros resultantes se analizaron con el programa Casa XPS 2.3.16, la calibración se llevo a cabo en relación a la energía de ligadura del C_{1s} (284.6 eV), que se utilizó como estandar interno.

2.5.2. Espectroscopía Raman Confocal con Microscopía de Fuerza Atómica

La Espectroscopía de Raman Confocal unida a la Microscopía de Fuerza Atómica nos permite realizar el análisis superficial de las superficies sintetizadas a lo largo del presente trabajo.

En la figura 2.6 se muestra el equipo de Espectroscopía Raman Confocal unido a un Microscopio de Fuerza Atómica WITec / ALPHA 300 RA, perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) dentro del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).



Figura 2.6. Equipo de Espectroscopía de Raman Confocal unido a Microscopío de Fuerza atómica.

El equipo combina las aplicaciones de un Microscopio de Fuerzas Atómica (MFA) con las aplicaciones de la Espectroscopía Raman Confocal. Este sistema permite la obtención de imágenes topográficas de alta resolución por MFA de hasta 3 nm de resolución lateral.

Las características únicas de este equipo permiten realizar una serie de medidas que no se podrían realizar con cada uno de los sistemas que conforman el equipo por separado, como la caracterización no destructiva de los materiales con alta resolución topográfica, así como la determinación de las características mecánicas de la superficie de los materiales. Además, también puede determinar propiedades como la dureza y la adhesión así como permite obtener curvas de fuerza desplazamiento. Y por último, con este equipo también se pueden obtener un espectro Raman para volúmenes de muestra por debajo de $0.07 \mu\text{m}$ y obtener mapas tridimensionales de los espectros Raman existentes en una muestra con una alta resolución espacial. En este caso, cada píxel de la imagen contiene la información de un espectro Raman completo, alcanzado hasta un máximo de 1024×1024 píxeles en un tiempo adecuado. La resolución óptica del sistema confocal alcanza 300 nm laterales y 700 nm de profundidad.

El equipo permite la posibilidad de medida bajo condiciones ambientales o en el seno de un líquido, así como la medida en presencia de una atmósfera controlada.

Condiciones Experimentales

Las imágenes de alta resolución de Raman se obtuvieron usando el microscopio de Raman confocal Witec ALPHA 300RA con un láser Nd:YAG de 532 nm de excitación y con un objetivo de $100\times$ ($NA = 0.9$). La resolución óptica del microscopio confocal está limitada a 200 nm en la dirección lateral y a 500 nm en el eje vertical. La resolución de los espectros de Raman fue de 0.02 cm^{-1} . Las piezas se montaron sobre una plataforma piezo controlada, siendo su precisión de posición lateral de 4 nm y de 0.5 nm en la vertical. La base del microscopio está equipada con un sistema para el aislamiento activo para rangos de vibraciones de entre 0.7 y 1000 Hz . Con el fin de minimizar el calentamiento de la muestra, el láser se usó con una potencia de 5 mW y con un tiempo de integración de 2 s . Cada imagen obtenida está basada en 1500 espectros simples, donde el tiempo de integración fue de 2 s , por lo que el tiempo total para cada imagen fue de unos 50 min . Los espectros se procesaron y analizaron usando el software Witec Project 2.02. Este software permite el análisis no intrusivo, específico, sensible e inmune a las interferencias de los espectros recogidos y, a su vez, proporciona un método para la caracterización de las propiedades químicas de muestras heterogéneas con gran resolución y la recogida rápida de datos.

2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es óptima para estudiar la morfología de las superficies a escala nanométrica. Esta técnica proporciona información espacial y de fuerza con resoluciones del orden de amstrongs y picómetros.

En la figura 2.7 se muestra el equipo de AFM propiedad de SGIker dentro del departamento de Materiales y superficies en la Unidad de Macroconducta - Mesoestructura - Nanotecnología, que se ha usado para realizar los análisis descritos en el presente trabajo.

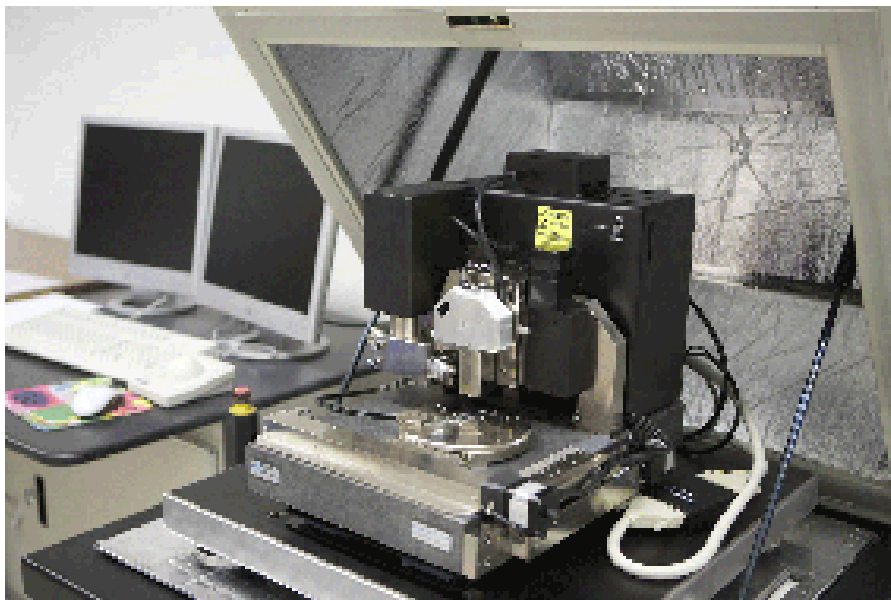


Figura 2.7. Equipo de Microscopía de Fuerza Atómica.

En la figura 2.8 (a) se puede observar el grafico de un equipo de AFM, en el que aparecen todos los módulos de los que consta el equipo y en la figura 2.8 (b) se puede observar un esquema de la punta y el voladizo (*cantiléver*).

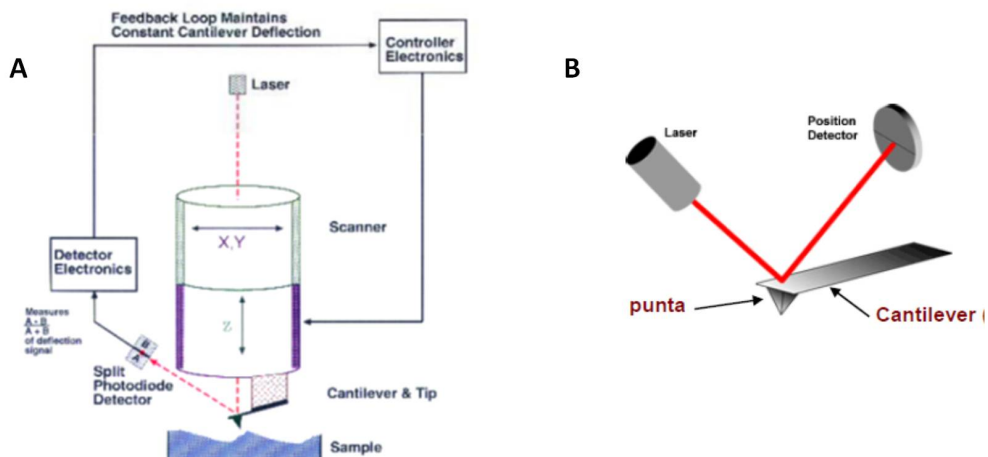


Figura 2.8. a) Esquema de los componentes de un equipo de AFM y b) esquema de la punta y el voladizo.

En esta memoria se ha utilizado la microscopía AFM con el fin de obtener los perfiles de las diferentes superficies preparadas.

La desviación/movimiento de la punta respecto a una posición se obtiene de la luz rebotada con el voladizo que es analizada por un detector de fotodiodos. Esta información se emplea para, a través del *scanner*, reajustar la fuerza, la distancia muestra-punta y mantener la fuerza constante. Los desplazamientos del *cantilever* se emplean para construir un mapa de la superficie.

El AFM puede trabajar en diferentes modos:

- **Modo Contacto.** $d < 0.5 \text{ nm}$ /repulsión. La constante de flexibilidad del *cantilever* ha de ser menor que la fuerza de unión interatómica ($1 - 10 \text{ nN/nm}$). La superficie repele la punta, provocando la deflexión del *cantilever*. La monitorización de la posición del *cantilever*, sirve como retroalimentación para mantener su deflexión (altura) o la fuerza punta-superficie constante para así construir la imagen.
- **Modo sin-contacto.** $d: 1 - 10 \text{ nm}$ / atracción. Las fuerzas que actúan sobre la punta son más débiles, por ello la medida se realiza con la punta en oscilación (*AC mode*) un poco por encima de la frecuencia de resonancia del cantilever y con una amplitud menor a 10 nm . De este modo, se aumenta la sensibilidad y pueden detectarse los pequeños gradientes de fuerzas que provocan un cambio de frecuencia, amplitud o fase. La

retroalimentación permitirá reajustar la distancia promedio, reajustándose las condiciones de oscilación originales.

- **Modo de contacto intermitente (tapping).** $d: 0.5 - 2$ nm /repulsión-atracción. De forma similar al modo sin contacto, la punta se pone en oscilación (amplitud 20 - 100 nm); de este modo la punta alternará entre un régimen de contacto y de sin-contacto. Las distancias cortas impuestas intermitentemente permiten mayor resolución que el modo sin contacto, y además se previene el daño por fricción/adhesión (muy adecuado para superficies lábiles/erosionables).

Condiciones Experimentales

Las medidas se llevaron a cabo usando un equipo Dimensión ICON con controlador Nanoscope V (Bruker), en modo de contacto intermitente (tapping) con cantilevers TESP-V2 (Bruker), constante de fuerza: $k= 42$ N/m y frecuencia de resonancia: $f_0= 320$ KHz (nominales). Se ha empleado siempre una relación A/A_0 entre 0.7 y 0.8. Las imágenes obtenidas se procesaron usando el software WSxM 5.0.¹⁰⁴

¹⁰⁴ Horcas, *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, *78*, 13705. See also Nanotec Electrónica's webpage at <http://www.nanotec.es>.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Estudio de la estructura de los Polioxometalatos

3.2. Análisis Composicional mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

3.3. Análisis Superficial y Topográfico mediante Espectroscopía Raman Confocal y Microscopía de Fuerza Atómica

3.4. Discusión

3.1. Estudio de la estructura de los Polioxometalatos

Los polianiones que se han anclado en las superficies poliméricas funcionalizadas son $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4]^{5-}$ donde Ln es Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Lu; y presentan la misma estructura tridimensional, tal y como se muestra en la figura 3.1.¹⁰⁵

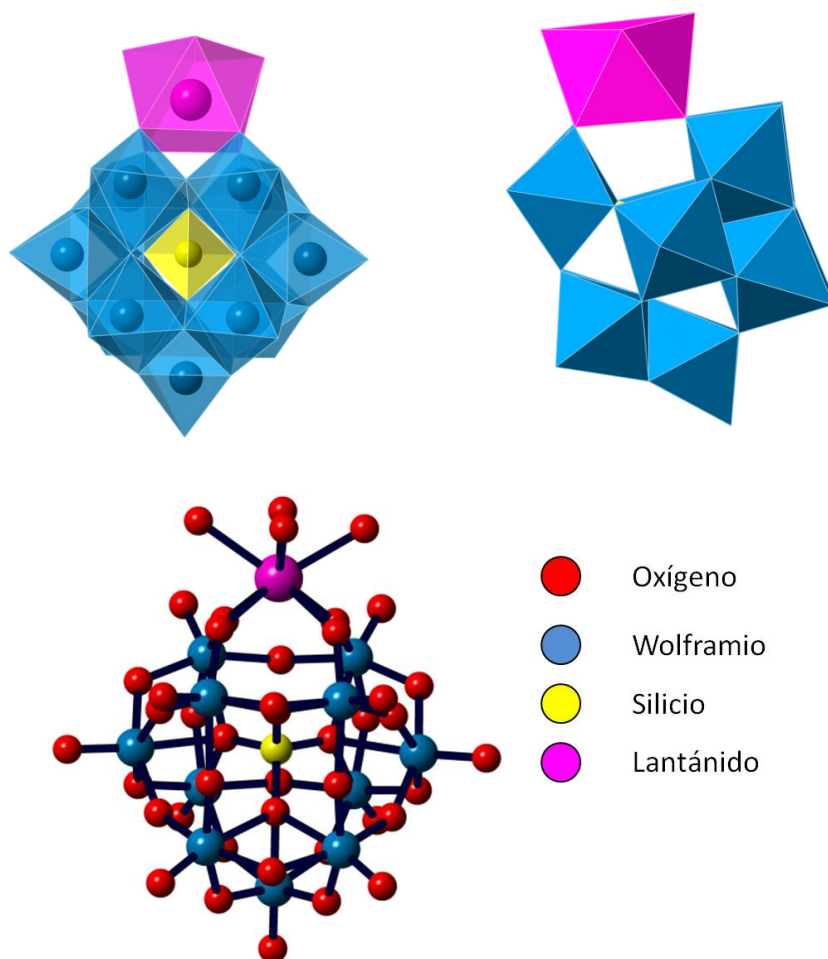


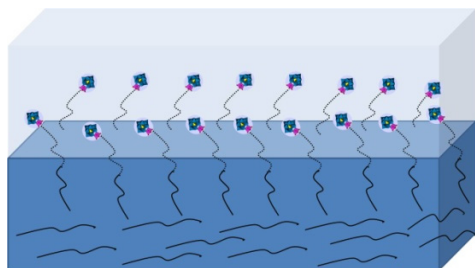
Figura 3.1. Vistas de la estructura del polianión $\{\text{Ln}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})\}$.

¹⁰⁵ Mialane, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2102.

El silicio del complejo se coloca en el centro de la estructura tipo Keggin, rodeado de los once octaedros WO_6 que se encuentran a su alrededor. Sin embargo, debido al mayor tamaño del lantánido y a la estructura que éste presenta de antiprisma de base cuadrada, ninguno de los lantánidos se puede embeber dentro de la estructura formada por los octaedros del Keggin monolacunario. Por esta razón tienden a unirse desde fuera a los oxígenos terminales del polianión. Asimismo, como muestra la figura 3.1 en el complejo, el lantánido tiene 4 posiciones susceptibles de reaccionar con los grupos carboxilo de la parte del copolímero formado por las cadenas de poli(ácido acrílico).

Las moléculas de agua de las 4 posiciones externas del lantánido, se pueden sustituir por los átomos de oxígeno presentes en el grupo carboxílico de las cadenas de polímero que están orientadas hacia el exterior de las superficies poliméricas funcionalizadas figura 3.2 (a). El complejo resultante de la unión entre el polioxometalato y la superficie polimérica se puede observar en la figura 3.2 (b).

A



B

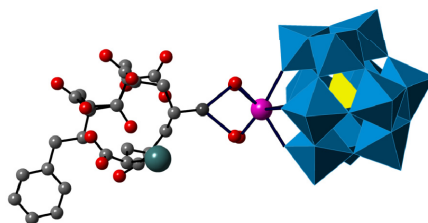


Figura 3.2. a) Superficie híbrida y b) unión entre el polioxometalato y los oxígenos del grupo carboxilo de la superficie polimérica.

Hay que añadir que en la figura 3.2 (b) solo está representada la unión entre un polioxometalato y un grupo carboxilato. Pero teniendo en cuenta que las cadenas del poli(ácido acrílico) tienen más de un grupo COO^- y que en el medio se encuentra una gran cantidad de polioxometalatos, existe la posibilidad de que gran parte de los oxígenos de la cadena acrílica se coordinen con lantánidos del polioxometalato, formando estructuras más complejas.

3.2. Análisis Composicional mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para nombrar las superficies que se describen en esta memoria, se ha empleado la siguiente nomenclatura:

SPF_X	SPF: Superficie Polimérica Funcionalizada X: número de muestra
SHX_Ln	SH: Superficie Híbrida X: número de muestra Ln: Lantánido presente en el polioxometalato $\text{Ln}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$, (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Lu)

En este apartado se va a analizar la composición de las superficies mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, realizando el análisis cualitativo, el análisis cuantitativo y el análisis del perfil de profundidad de cada una de ellas.

3.2.1. Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)

Para la realización de estos análisis se han tomado dos SPFs, ya que se ha observado que en algunos casos se obtiene la señal del óxido de silicio y en otras la señal del óxido de silicio y la señal del silicio metálico.

SPF1. En el análisis general de las superficies (figura 3.3) se observan tres señales, correspondientes a cada uno de los componentes presentes en las mismas, en este caso, carbono, oxígeno y silicio. La señal del carbono y del oxígeno están determinadas fundamentalmente por la capa polimérica. La señal del silicio es consecuencia de la oblea sobre la que se soporta, compuesta por este material. A pesar de que la oblea está recubierta existen poros en la superficie, lo cual sumado a la alta sensibilidad del método de análisis, cada vez que se ha realizado una medida sobre SPFs se ha observado la señal de este elemento.

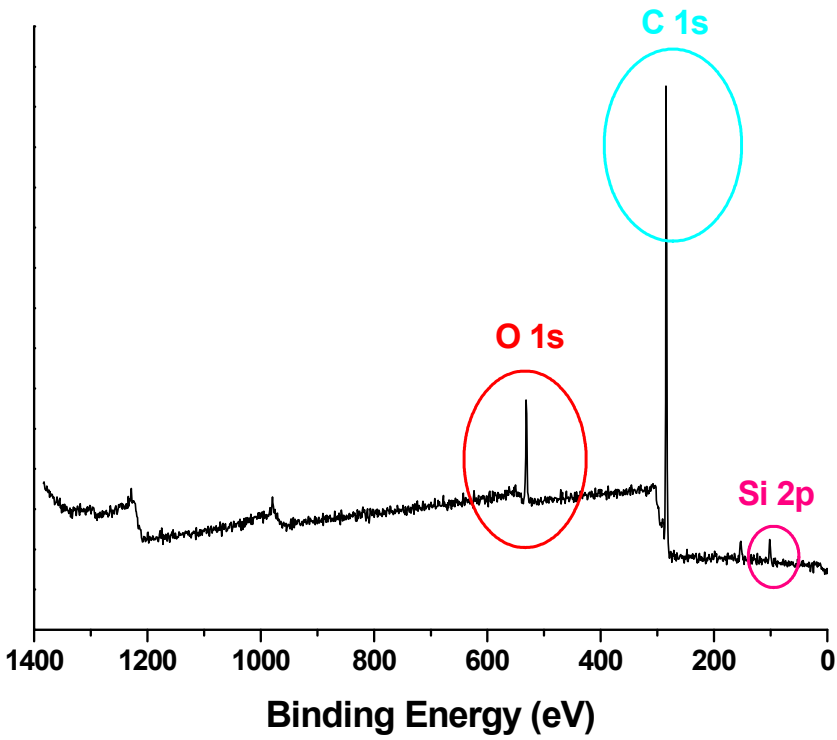


Figura 3.3. Espectro general de SPF1 en XPS.

Al realizar los análisis específicos de cada una de las zonas donde aparecen los picos, se observan claramente los singletes que se corresponden al C1s (figura 3.4 (a)) siendo la energía de ligadura (B.E., Binding Energy) B.E.=284.6 eV, O1s (figura 3.4 (b)) siendo B.E.= 531.7 eV y Si2p (figura 3.4 (c)) siendo B.E.=102.2 eV.

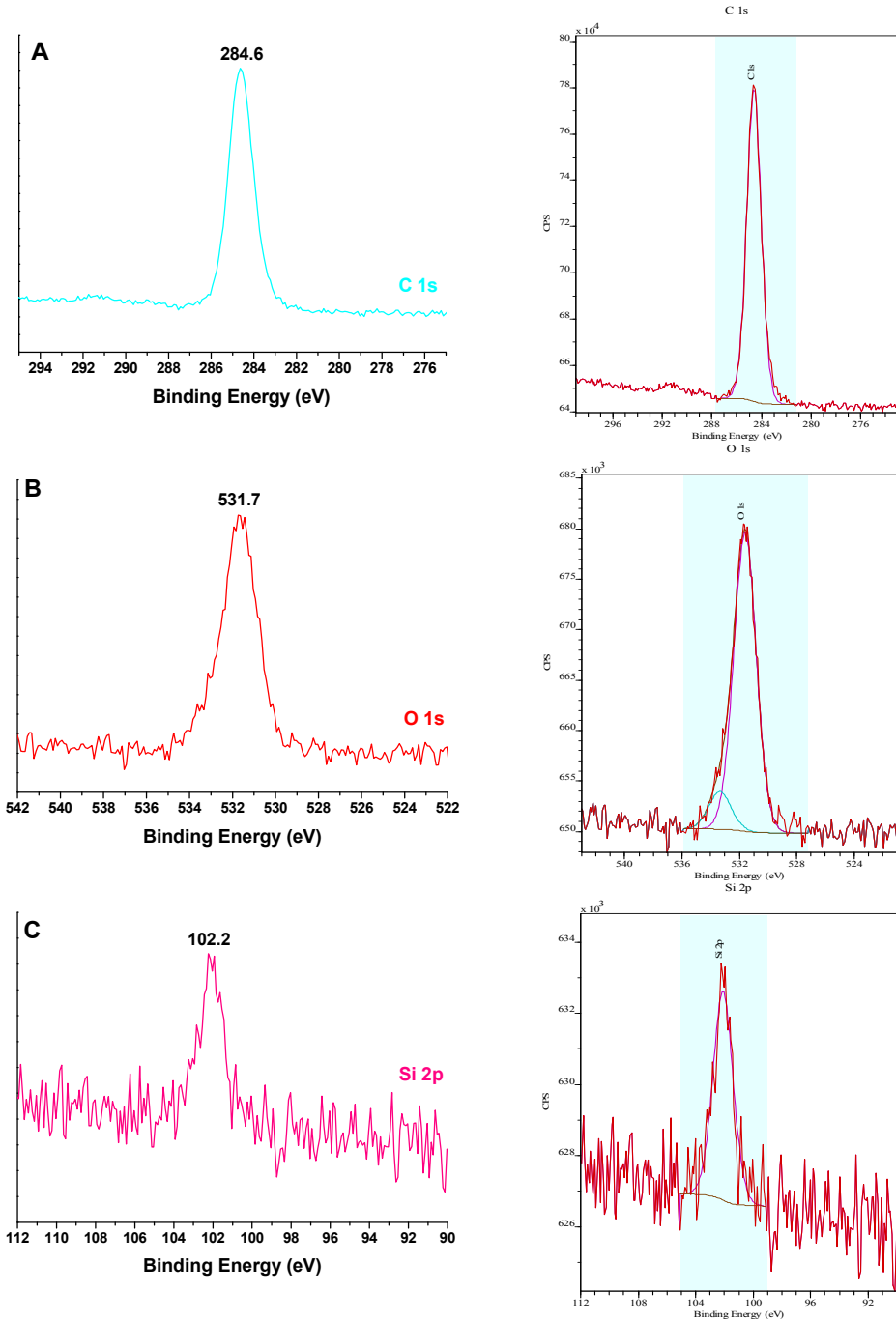


Figura 3.4. XPS de SPF1 donde: a) espectro de alta resolución del carbono (C1s) y su integración, b) espectro de alta resolución del oxígeno (O1s) y su integración y c) espectro de alta resolución del silicio (Si2p) y su integración

Una vez que se han identificado los elementos presentes en la muestra se ha procedido a realizar la cuantificación de los mismos.

En el caso del carbono (figura 3.4 (a)) su señal está determinada por un solo componente, donde la energía de ligadura B.E.=284.6 eV, y el porcentaje de átomos en la muestra es de un 84.9 %. Esto se debe a la gran cantidad de carbonos presentes tanto en la matriz, formada por poliestireno, como en la parte más superficial constituida por el copolímero poliestireno-b-poli(ácido acrílico). A pesar de que en el copolímero también tenemos carbonos unidos a oxígeno, grupos carboxílico pertenecientes a la parte formada por el poli(ácido-acrílico) estos están en menor proporción y no se llegan a observar. Así, el carbono encontrado, pertenece, básicamente, a los enlaces C-H. El valor que aparece en la bibliografía para la señal C1s de C-H se encuentra en B.E.= 284.7 eV.¹⁰⁶

En la figura 3.4 (b), está representada la cuantificación del oxígeno. En este caso se observa que el pico inicial está compuesto por otros dos picos, representando cada uno de ellos una especie de oxígeno diferente. En B.E.= 531.6 eV, el porcentaje de átomos de este tipo en la muestra es de 8.8%; esta señal se corresponde con el valor presente en la bibliografía para el oxígeno de SiO₂ donde B.E.=532.5 eV.¹⁰⁷ En B.E.=533.4 eV, el porcentaje de átomos de este tipo en la muestra es de 1.1%; esta señal se corresponde a los oxígenos de los grupos de ácido carboxílico. A pesar de que en la señal de carbono no se ha visto el carbono que acompaña a estos átomos, esto se debe a que la concentración de los C-H es mucho mayor que los de COOH.

En la figura 3.4 (c), se muestra la cuantificación del silicio, la señal de este elemento aparece en una única componente donde B.E.=102.1 eV y la concentración de átomos es de 5.1%. Esta señal se corresponde con la del SiO₂ donde B.E.=103.2 eV.¹⁰⁸ Que el silicio aparezca en su forma oxidada es consecuencia de la oxidación natural en presencia de aire de este elemento. La relación SiO₂ es de 1:2, si nos fijamos en las concentraciones atómicas obtenidas en la muestra la proporción es de 1:1.7, lo que nos confirma que esta señal se corresponde a la señal del óxido de silicio.

¹⁰⁶ Clark, J. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 516.

¹⁰⁷ a) Nefedov, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1977**, 10(2), 121; b) Shalvoy, J. *Catal.*, **1979**, 56(3), 336.

¹⁰⁸ a) Klasson, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, 3(6), 427; b) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307.

SPF2. En el análisis general de esta superficie (figura 3.5) se observan tres picos. Estos corresponden a cada uno de los componentes presentes en la misma, carbono, oxígeno y silicio.

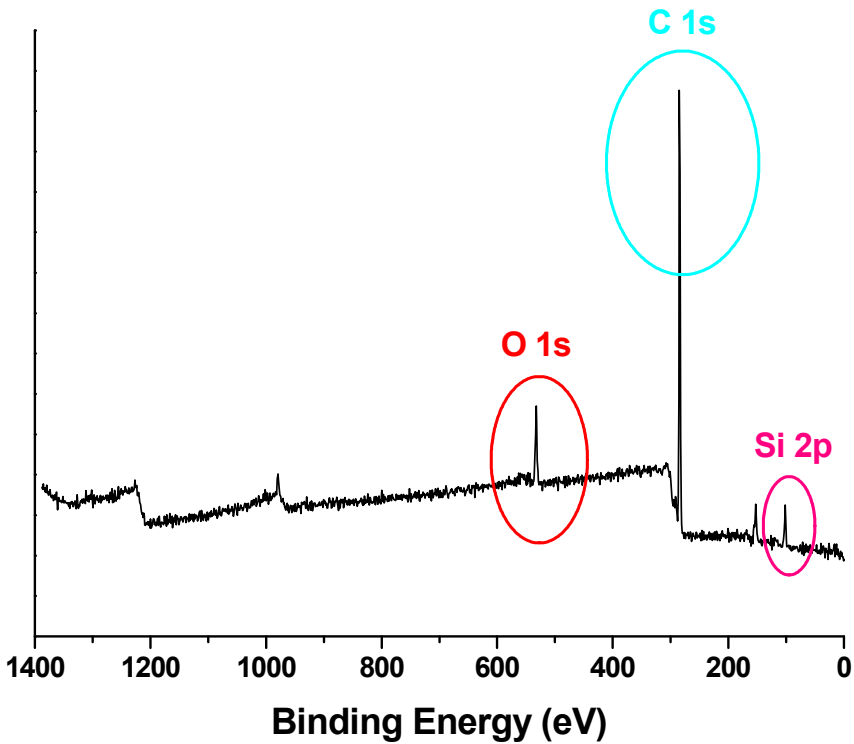


Figura 3.5. Espectro general de SPF2 en XPS.

En los espectros de cada uno de los componentes se observan claramente los singletes que se corresponden al C1s (figura 3.6 (a)), siendo B.E.= 284.6eV, O1s (figura 3.6 (b)) siendo B.E.= 532.4 eV y Si2p (figura 3.6 (c)) siendo B.E.=101,77 eV. Como en el caso anterior la señal Si2p aparece como singlete por el motivo ya mencionado.

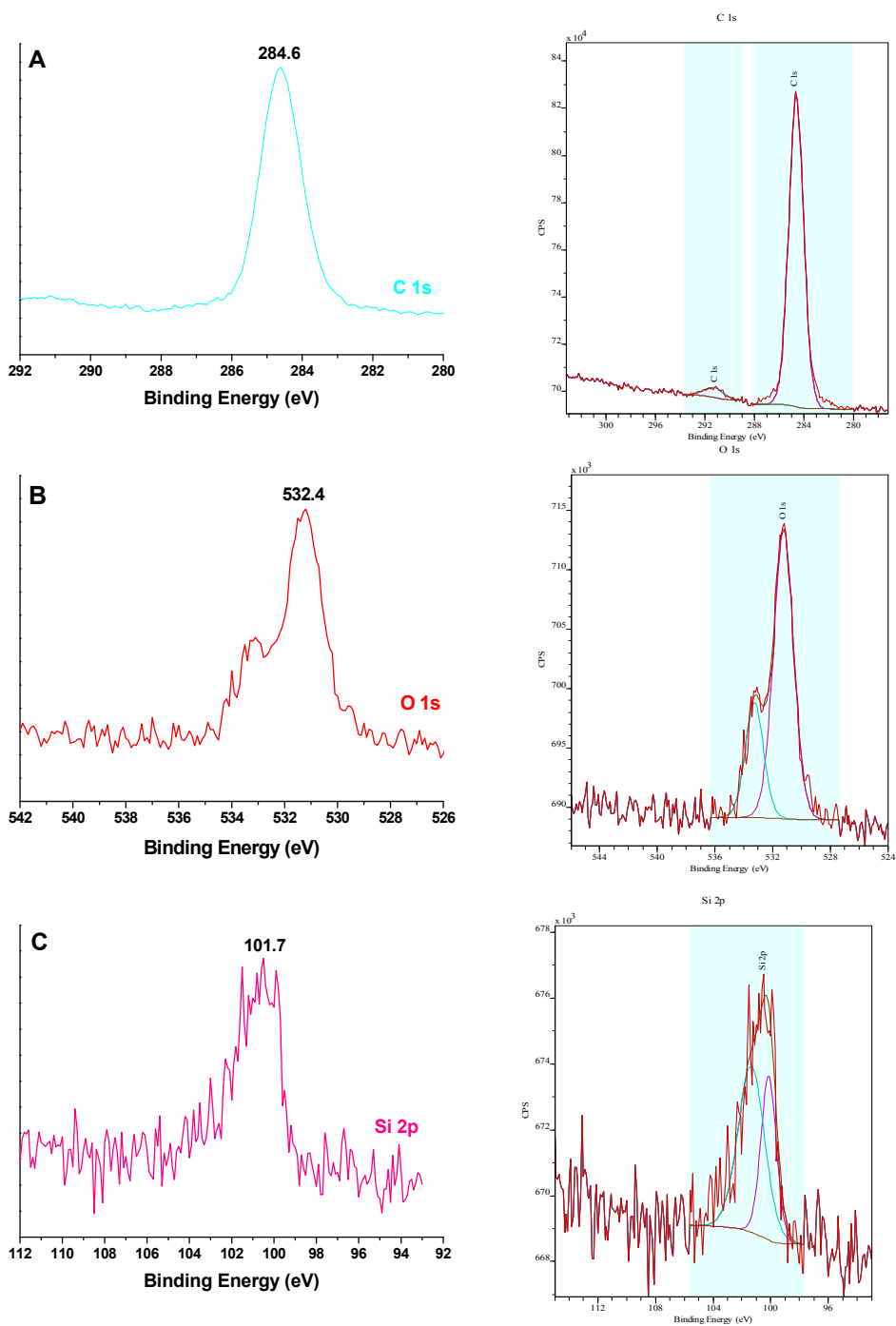


Figura 3.6. XPS de SPF2 donde: a) espectro de alta resolución del carbono (C1s) y su integración, b) espectro de alta resolución del oxígeno (O1s) y su integración y c) espectro de alta resolución del silicio (Si2p) y su integración.

Después de identificar los elementos presentes en la muestra se ha procedido a realizar la cuantificación de los mismos.

En el caso del carbono (figura 3.6 (a)), su señal presenta dos componentes. Una de las señales, donde B.E.=291.2 eV y el porcentaje de átomos en la muestra 3.3 %, pertenece a los carbonos de los grupos de ácido carboxílico.¹⁰⁹ En este caso, mediante el espectro de alta resolución sí que se ha podido apreciar este tipo de carbonos a pesar de encontrarse en menor proporción que los carbonos unidos a hidrógenos. La segunda señal, B.E.=284.6 eV y el porcentaje de átomos 79.7 %, pertenece a los carbonos alifáticos. El porcentaje de átomos de este tipo se debe a la gran cantidad de carbonos presentes tanto en la matriz compuesta por poliestireno, como en la parte más superficial formada por el copolímero poliestireno-b-poli(ácido acrílico). El valor que se encuentra en la bibliografía para la señal C1s de C-H se encuentra en B.E.=284.7 eV.¹¹⁰

En la figura 3.6 (b), está representada la cuantificación del oxígeno. En este caso se observa que el pico inicial está formado por otros dos picos, cada uno de ellos representando una especie de oxígeno diferente. En BE=532.4 eV, el porcentaje de átomos de este tipo en la muestra es de 6.1%; esta señal se corresponde con el valor teórico tabulado para el oxígeno del SiO₂ donde B.E.= 532.5 eV.¹¹¹ En B.E.= 533.3 eV, el porcentaje de átomos de este tipo en la muestra es de 2.2 %; correspondiéndose esta señal a los oxígenos de los grupos de ácido carboxílico.

En la figura 3.6 (c), se muestra la cuantificación del silicio, la señal de este elemento tiene dos componentes. El primero, donde B.E.= 100.1 eV y el porcentaje de átomos 3.2%, se corresponde con el Si metálico. La señal teórica tabulada para este elemento se muestra en B.E.=99.3 eV.¹¹² En el segundo, donde B.E.= 102,6 eV y el porcentaje de átomos es de 5,5%, se corresponde con la señal de SiO₂. Este elemento, como ya ha sido mencionado, aparece en la bibliografía en B.E.=103,2 eV.¹¹³

¹⁰⁹ Gelius, *Phys. SCR.*, **1970**, 1-2, 70.

¹¹⁰ Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 516.

¹¹¹ a) Nefedov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, 10 (2), 121; b) Shalvoy *J. Catal.*, **1979**, 56 (3), 336.

¹¹² Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, **1992**.

¹¹³ a) Klasson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, 3 (6), 427; b) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307.

A pesar de que la oblea de silicio se recubre con una mezcla de polímeros, mediante esta técnica se observan tanto la especie de óxido de silicio como la especie de silicio metálica. Esto se debe a que en el recubrimiento aparecen poros, dejando al descubierto la oblea sobre la que se soportan los polímeros. La especie SiO_2 es la que se forma en la superficie de la oblea como consecuencia de la oxidación propia del silicio en presencia de aire. La especie Si metálica se corresponde a la propia oblea.

3.2.2. Superficie Híbrida 1 (SH1_Ce)

En esta muestra, el polianión que se ancla a la superficie es Ce-POM. Por lo tanto se buscó dentro del espectro general (figura 3.7) el pico característico, el más representativo e intenso para el cerio.

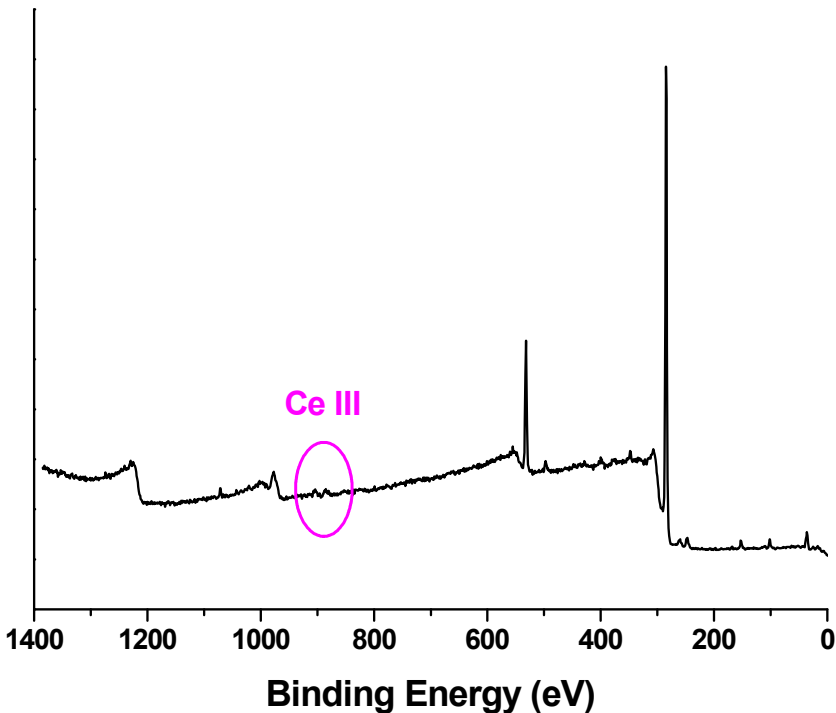


Figura 3.7. Espectro general de SH1_Ce.

Posteriormente se realizaron los espectros de alta resolución de las zonas donde se muestran la señal del Ce3d y la señal del W4f. En la figura 3.8 (a) se

pueden observar los picos correspondientes al doblete del Ce3d y la integración de la señal, siendo Ce3d_{3/2} B.E.= 905.04 eV y Ce3d_{5/2} B.E.= 885.7 eV.¹¹⁴ En la figura 3.8 (b) se muestran los picos correspondientes al doblete del W4f y la integración de su señal, siendo W4f_{5/2} B.E.=38.2 eV y W4f_{7/2} B.E.=36.3 eV.¹¹⁵ La aparición de estas señales en los espectros de XPS se debe a la presencia de Ce^{III}(α -SiW₁₁O₃₉)⁵⁻ en la superficie.

Además de los picos correspondientes al cerio y al wolframio, en el espectro general se observan las señales de otros 3 elementos: C, O, Si y W. La señal del carbono es consecuencia de la parte polimérica de la muestra. El oxígeno, por su parte, tiene relación con el bloque del copolímero formado por PAA, con el óxido de silicio de la oblea y con los oxígenos del polianión, Ce^{III}(α -SiW₁₁O₃₉)⁵⁻, que están decorando la muestra en la zona más superficial de la misma. El silicio presente se debe a la contribución del Si metálico de la oblea, al óxido de silicio que se forma sobre la oblea y, en una menor proporción, al Si del polianión. Como se ha mencionado en la descripción de las SPFs, a pesar de que la oblea de silicio está recubierta con la capa polimérica, existen pequeños poros. Debido a la alta sensibilidad del XPS se observan las señales del Si proveniente de la oblea. Por último, y para confirmar que los POMs monosustituidos de cerio están presentes en la superficie, aparece la señal del wolframio.

En la figura 3.9, se muestran los espectros de alta resolución de las zonas donde aparecen los picos característicos de estos elementos y la integración de sus señales siendo para el Carbono (a) C1s, B.E.=284.6 eV; para el Oxígeno (b) O1s B.E.= 532.5 eV y para el Silicio (c) Si2p, B.E.= 102.3 eV.

¹¹⁴ a) Barr, *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82 (16), 1801; b) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; c) Sarma, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1980**, 20, 25; d) Paparazzo, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1991**, A9, 1416.

¹¹⁵ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

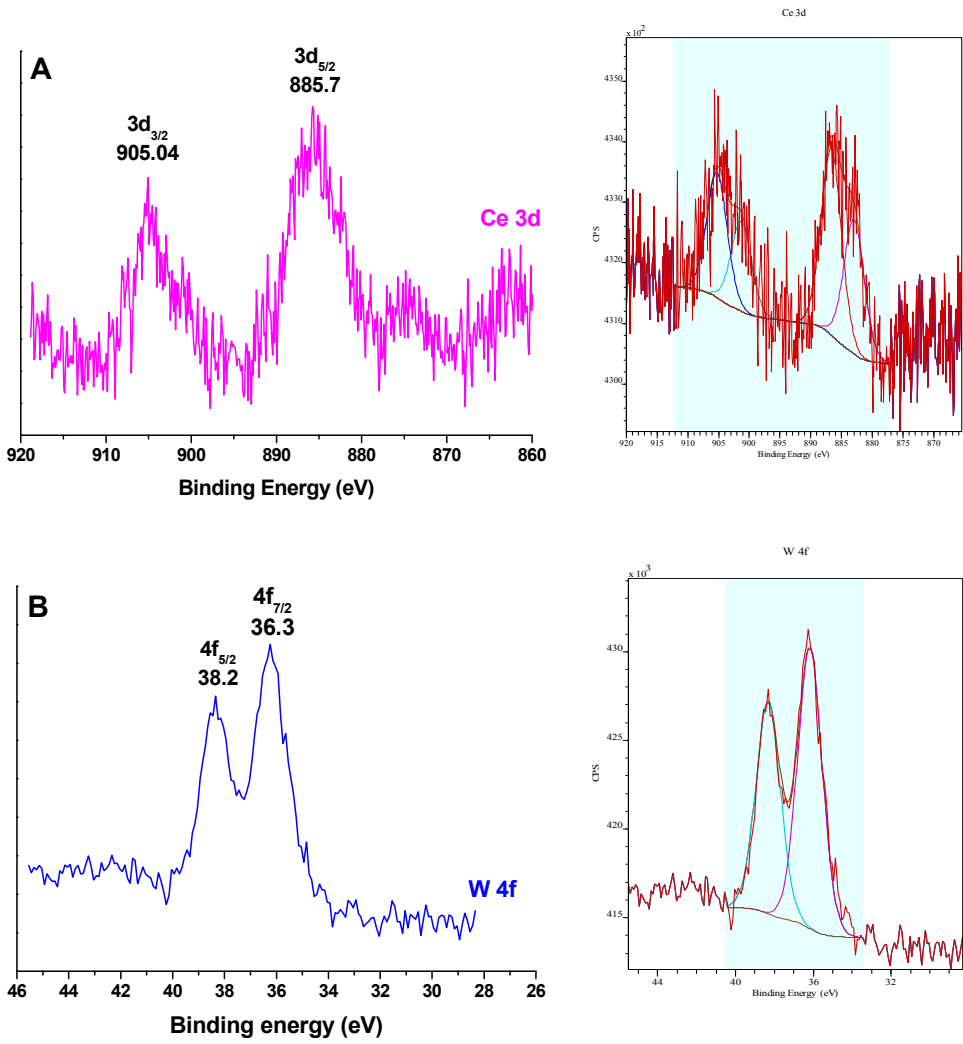


Figura 3.8. XPS de SH1_Ce donde: a) espectro de alta resolución de Ce3d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

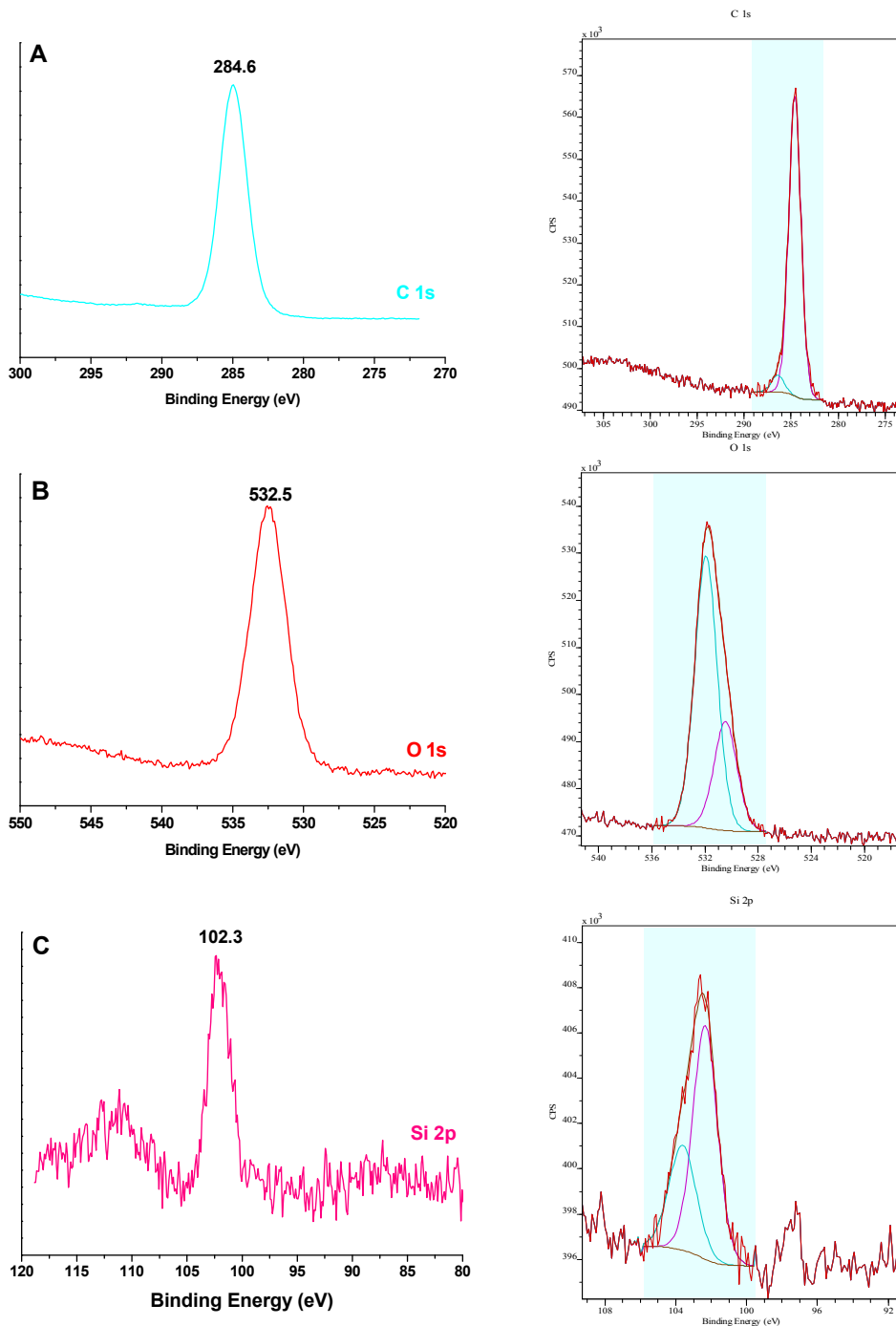


Figura 3.9. XPS de SH1_Ce Espectros de alta resolución y la integración de las señales de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

Una vez identificados los elementos presentes en la superficie se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la muestra. Después de realizar el análisis inicial, $t=0$ min, el análisis de perfil de profundidad se realizó en dos condiciones diferentes de bombardeo con iones de argón, en la primera se usó una energía de iones de 3000 eV, y se realizó el decapado dos veces durante un minuto cada uno, pero los datos adquiridos no se tomaron en cuenta ya que los espectros eran idénticos a los recogidos inicialmente, y en la segunda se usó una energía de iones Ar^+ 5000 eV, con la que se decapó la muestra en repetidas ocasiones (espectro $t=0$ min, 20 min de bombardeo, espectro $t=20$ min, 10 min de bombardeo, espectro $t=30$ min, 30 min bombardeo, espectro $t=60$ min,...) recogiendo los espectros generales después de cada una de ellas y realizando los espectros de alta resolución de cada uno de los elementos de la muestra para poder realizar la cuantificación de los mismos a lo largo del experimento.

En los análisis del perfil de profundidad, a pesar de que se han recogido los espectros de alta resolución del silicio y también se ha cuantificado el porcentaje atómico de este elemento después de cada bombardeo, no se va a estudiar su evolución. Esto se debe a que, como se ha visto en los resultados de las muestras SPF, hay varias contribuciones de diferentes tipos de silicio provenientes de la oblea sobre la que está soportada la muestra que no se pueden descartar, siendo uno de los tipos el óxido de silicio, que coincide con el tipo de Si que se encuentra en el polianión monosustituido de lantánido.

En la figura 3.10, se muestra la evolución de los elementos presentes en la superficie híbrida SH1_Ce, a lo largo del tiempo donde se aprecia la evolución de las señales del cerio (a), del wolframio (b), del carbono (c) y del oxígeno (d).

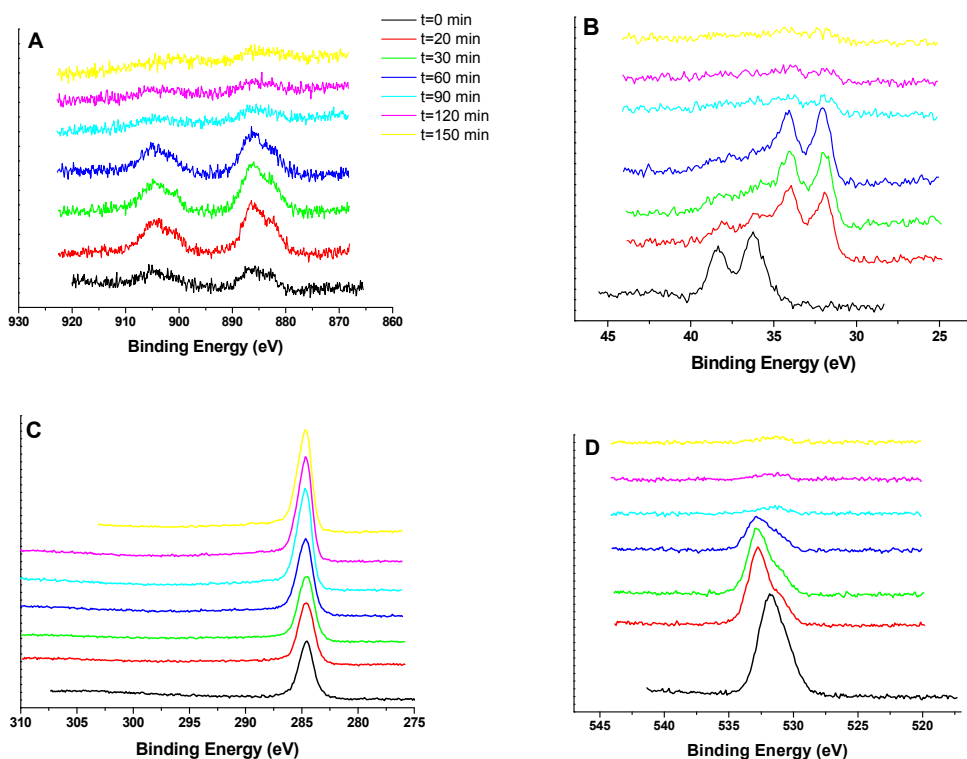


Figura 3.10. SH1_Ce Evolución de las señales: a) cerio, b) wolframio, c) carbono y d) oxígeno a lo largo del tiempo.

En la figura 3.11 están reflejadas las evoluciones de la concentración de estos elementos en función del tiempo. Como se muestra en la figura 3.11 (a), la tendencia de porcentajes atómicos del cerio y del wolframio es similar, ya que están directamente relacionados debido a que su presencia procede del compuesto polianiónico con el que se decora la superficie. En la figura 3.11 (b) se muestra la evolución de los porcentajes atómicos del carbono y del oxígeno, y se puede observar que la relación entre estos dos elementos es contraria, mientras el porcentaje atómico del carbono aumenta en función del tiempo, el porcentaje atómico del oxígeno disminuye.

En $t=0$ min, la concentración del cerio y del wolframio es menor, en la capa inicial no se obtiene el porcentaje atómico máximo ya que solo se están analizando las puntas de los picos que se forman a lo largo de la superficie. Después de bombardear la muestra durante 20 minutos el porcentaje de átomos

de ambos aumenta, como consecuencia de que en esta zona hay más cantidad de polianiones alrededor de las cadenas de PAA orientadas hacia fuera de la matriz polimérica. Esta tendencia permanece hasta $t=30$ min. En $t=60$ min la concentración de ambos elementos empieza a disminuir, ya que mediante el bombardeo hemos eliminado la mayor parte de los POMs que se encuentran anclados a la SPF. A partir de $t=90$ min las concentraciones atómicas tanto de cerio como de wolframio se calculan con espectros que son cercanos al ruido. Esto nos indica que su presencia en la muestra es casi inexistente y que nos encontramos en la capa de polímero que recubre la oblea de silicio.

En el caso del oxígeno su concentración va disminuyendo a medida que se bombardea la muestra, al inicio se observa oxígeno de cuatro compuestos diferentes, $-\text{COOH}$ del PAA, SiO_2 , SiOH y O del polianión. A medida que avanza el experimento, al eliminar polioxometalatos, la proporción de los átomos de oxígeno disminuye hasta llegar al punto en el que el espectro de alta resolución se recoge en la zona del ruido. Esto se debe a que en esa zona ya apenas quedan oxígenos del PAA y no hay contribución de oxígenos del POM, en este punto la oblea de silicio solo estará recubierta por el poliestireno que forma la matriz.

Con el carbono, al contrario que con el oxígeno, el porcentaje de átomos en la muestra aumenta a medida que vamos bombardeándola. La razón de este aumento se debe a que pasamos de tener la superficie recubierta con POMs a ver solo la oblea de silicio con la capa formada por la matriz y el copolímero; en los tiempos finales solo se observan la oblea de Si y el poliestireno de alta densidad que forma la matriz, donde son muy mayoritarios los átomos de carbono.

Si analizamos la relación entre el cerio y el wolframio se observa que, a pesar de que la evolución de ambos elementos es semejante, la proporción del lantánido es mucho mayor a la que cabría esperar. En $t=0$ min, $W: \text{Ce}$ es de 5:1, la relación teórica, obtenida del POM, entre ambos elementos es de 11:1. Por este motivo se analizó el espectro de alta resolución del cerio en $t=0$ min, 20 min, 30 min y 60 min con el fin de observar si este elemento tiene contribuciones de más de un tipo de cerio. Como se observa en la figura 3.8, el cerio tiene contribuciones de dos especies diferentes, ambos unidos a oxígeno. Las concentraciones atómicas de cada tipo de cerio y el valor de sus B.E. se muestran en la tabla 3.1.

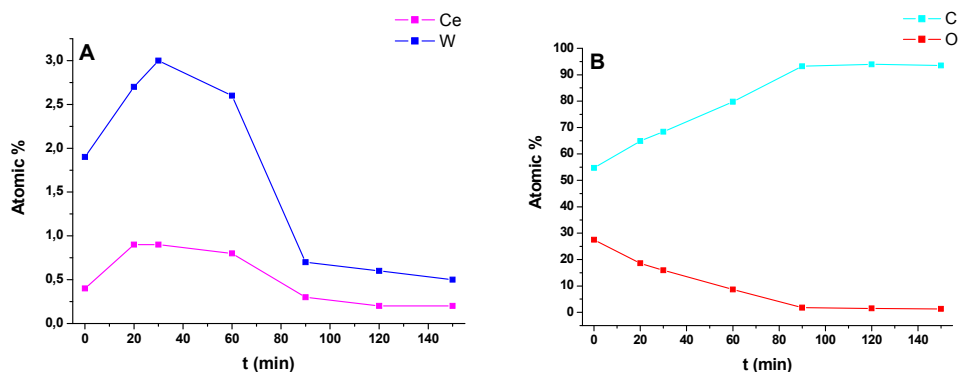


Figura 3.11. SH1_Ce Evolución de concentraciones de: a) cerio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

Tabla 3.1. SH1_Ce Concentraciones atómicas de los diferentes tipos de Cerio.

Tiempo (min)	Elemento	Señal (eV)		Concentración Atómica (%)
		Ce 3d _{5/2}	Ce 3d _{3/2}	
t=0	O _{PAA} -Ce-O _{POM}	883,0	901,3	0,15 %
	Ce-O _{PAA}	886,7	905,2	0,22 %
t=20	O _{PAA} -Ce-O _{POM}	882,6	901,1	0,33 %
	Ce-O _{PAA}	886,4	905,1	0,54 %
t=30	O _{PAA} -Ce-O _{POM}	882,5	901,3	0,33 %
	Ce-O _{PAA}	886,5	905,4	0,58 %
t=60	O _{PAA} -Ce-O _{POM}	882,6	900,9	0,27 %
	Ce-O _{PAA}	886,6	905,2	0,51 %

La presencia de dos tipos de cerio se debe al exceso de este componente en la disolución de reacción. De esta manera el cerio que no se compleja con el polianión, se unió a los oxígenos presentes en las cadenas de PAA de la superficie polimérica dando como resultado dos especies de lantánido diferente enlazadas a los grupos carboxilato, el primero O_{PAA}-Ce-O_{POM} y el segundo Ce-O_{PAA}.

La proporción entre W:Ce (O_{PAA}-Ce-O_{POM}) en t=0 min es de 12:1 que coincide con la relación prevista de la contribución del POM donde hay 11 wolframios por cada cerio. Al analizar la otra contribución es de W:Ce(Ce-O_{PAA}) 5:1 por lo tanto, hay 2,2 Ce-O_{PAA} por cada 11 wolframios.

En $t=20$ min la relación entre W: Ce (O_{PAA} -Ce- O_{POM}) es de 8,5:1 esta relación nos dice que hay 8,5 átomos de wolframio por cada cerio. Esta relación ha disminuido con respecto a la obtenida en $t=0$ min, esto se puede deber a que al bombardear la muestra se hayan extraído parte de los polioxometalatos que estaban unidos al cerio, pero sin extraer los cerios. Con el segundo tipo de cerio su relación con el wolframio, W:Ce(Ce- O_{PAA}) es de 5:1, 2,2 Ce- O_{PAA} por cada 11 W.

En $t=30$ min la relación entre W: Ce (O_{PAA} -Ce- O_{POM}) es de 9:1, esta relación ha aumentado ligeramente, ya que observamos que hay 9 wolframios por cada cerio. Aumenta con respecto al bombardeo anterior pero sin llegar a la proporción inicial. Esto se puede deber a que con este bombardeo se hayan extraído parte de los cerios que habían perdido los POMs en el bombardeo anterior. Con el segundo tipo de cerio la proporción se mantiene como en el bombardeo anterior siendo W:Ce(Ce- O_{PAA}) es de 5:1, 2,2 Ce- O_{PAA} por cada 11 W.

En $t=60$ min, se mantiene la tendencia mostrada en $t=30$ min, la relación entre W: Ce (O_{PAA} -Ce- O_{POM}) es de 9,6:1 y W: W:Ce(Ce- O_{PAA}) es de 5:1, 2,2 Ce- O_{PAA} por cada 11 W.

3.2.3. Superficie Híbrida 2 (SH2_Pr)

En la muestra SH2_Pr, el lantánido presente en el POM es el praseodimio. Inicialmente se ha realizado el espectro general de la superficie híbrida como se muestra en la figura 3.12 donde se observa el pico característico de Pr.

En la figura 3.13 (a) se muestra el espectro de alta resolución de la zona donde aparece la señal correspondiente al doblete del Pr3d siendo Pr3d_{3/2} B.E.= 955.4 eV y Pr3d_{5/2} B.E.= 935.1 eV y la integración de la misma.¹¹⁶ Y en la figura 3.13 (b) se muestra el espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal, siendo W4f_{5/2} B.E.=37.76 eV y W4f_{7/2} B.E.=35.72 eV.¹¹⁷

¹¹⁶ a) Briggs, *Practical surface analysis*, John Willey & Son, **1993**; b) Sarma J. *Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1980**, 20, 25.

¹¹⁷ a) Nefedov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, J. *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, J. *Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

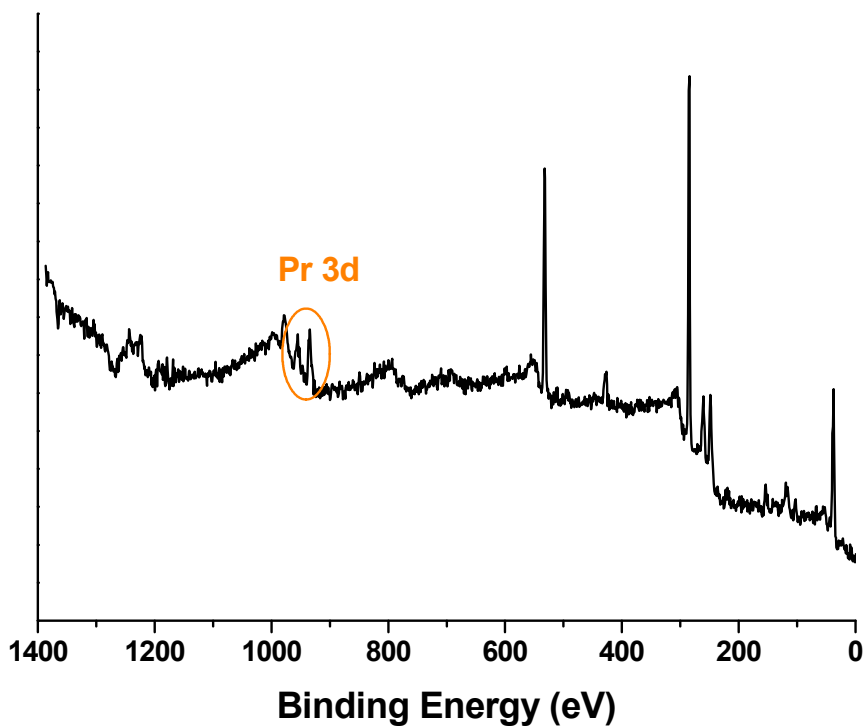


Figura 3.12. Espectro general de SH2_Pr.

Además de los picos correspondientes al praseodimio y al wolframio, en el espectro general se observan las señales de los otros 3 elementos presentes en la muestra siendo estos: C, O y Si. Los espectros de alta resolución de estos elementos y la integración de sus señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

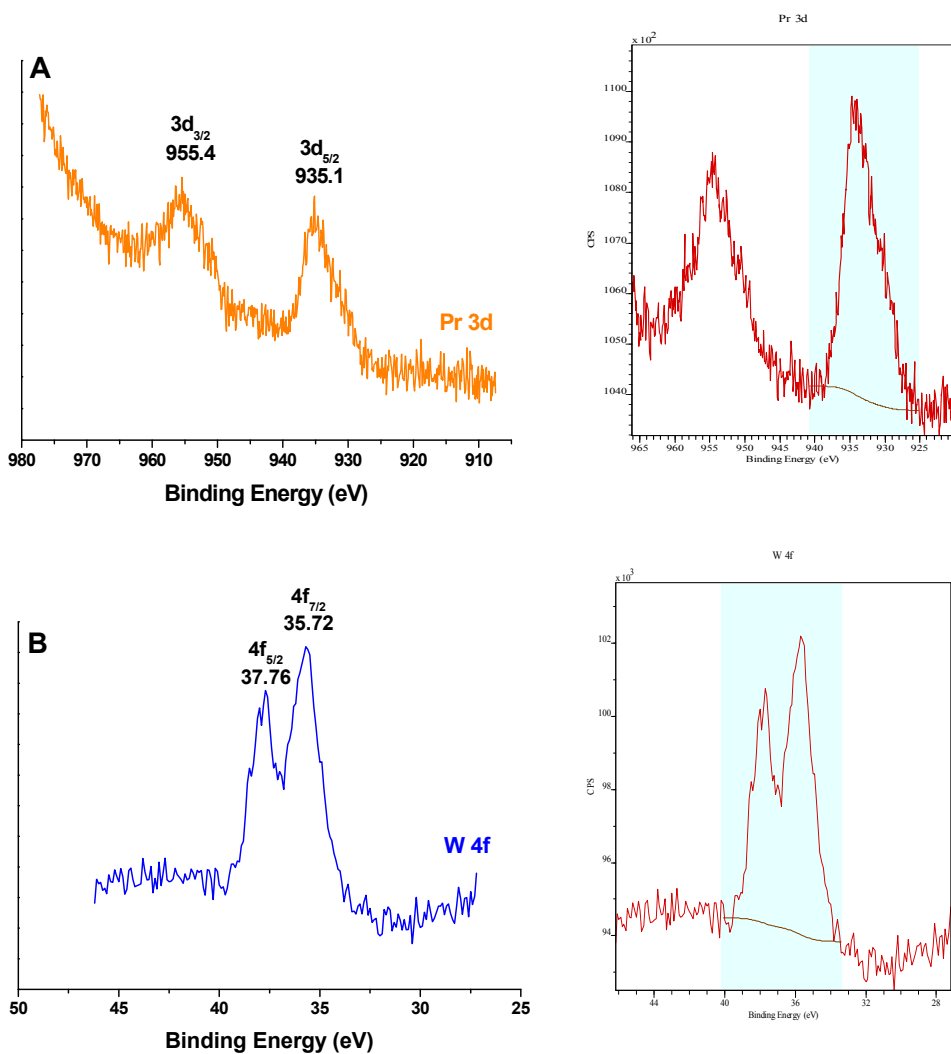


Figura 3.13. XPS de SH2_Pr donde: a) espectro de alta resolución de Pr3d y a integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

Una vez identificados los elementos de la muestra, se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la misma. Las condiciones en las que se realizó el análisis del perfil de profundidad fueron las mismas que se usaron con la superficie híbrida 1 (SH1_Ce) modificando el tiempo de bombardeo de los iones de argón. Inicialmente se bombardeó la muestra con iones de argón 3000 eV, pero al comprobar que con esta energía de iones las concentraciones atómicas de los elementos no variaban, se procedió a realizar el bombardeo con iones de argón a 5000 eV. En este caso las etapas de bombardeo se dieron en los

siguientes tiempos: espectro $t=0$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=1$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=2$ min, 3 min bombardeo, espectro $t=5$ min,...)

Como ya se ha mencionado en el análisis de perfil de profundidad de la muestra SH1_Ce, a pesar de que se han recogido y cuantificado los espectros de alta resolución del Si no se va a estudiar la evolución de este elemento en ninguna muestra.

En la figura 3.14, se muestra la evolución de las señales de los elementos presentes en la SH2_Pr a lo largo del tiempo donde (a) es la evolución del praseodimio y (b) la evolución del wolframio. Las evoluciones a lo largo del tiempo del carbono y el oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

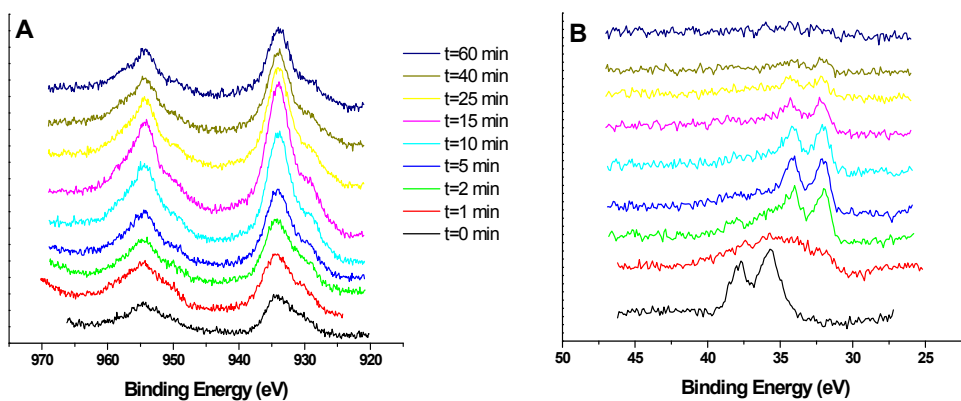


Figura 3.14. SH2_Pr, evolución de las señales: a) praseodimio y b) wolframio.

En la figura 3.15 están reflejadas las evoluciones de la concentración de los elementos Pr y W (a); C y O (b), a lo largo del tiempo. En esta muestra, figura 3.15 (a), la concentración atómica del praseodimio es mayor que la esperada, y superior a la del wolframio. Como se ha comentado con anterioridad esto se debe a un exceso de praseodimio en la disolución de reacción. En el caso de las concentraciones atómicas del carbono y del oxígeno mientras que la concentración del carbono aumenta la del oxígeno disminuye, como se muestra en la figura 3.15 (b).

En el $t=0$ min, la concentración del praseodimio y del wolframio es menor que la obtenida en el espectro $t=1$ min. Esto se debe a que al realizar la primera adquisición del espectro general solo se detectan los POMs superficiales. Después de bombardear la muestra durante 1 minuto el porcentaje de átomos de ambos

aumenta, como consecuencia de que en esta zona hay más cantidad de polianiones alrededor de las cadenas de PAA, unidos a los grupos carboxílicos de las mismas. Esta tendencia permanece hasta $t=5$ min. A partir de $t=10$ min la concentración atómica de praseodimio sigue aumentando, pero la de wolframio comienza a disminuir. Esto puede ser debido a que en la disolución de reacción había un exceso de praseodimio y en esta muestra, en particular, el Pr unido directamente a los oxígenos de la cadena de PAA (Pr-O_{PAA}) se embebió de manera más profunda, dejando al descubierto el mismo a lo largo del bombardeo. A pesar de que se siguió bombardeando la muestra hasta $t=60$ min, no se consiguió hacer desaparecer por completo este exceso de praseodimio.

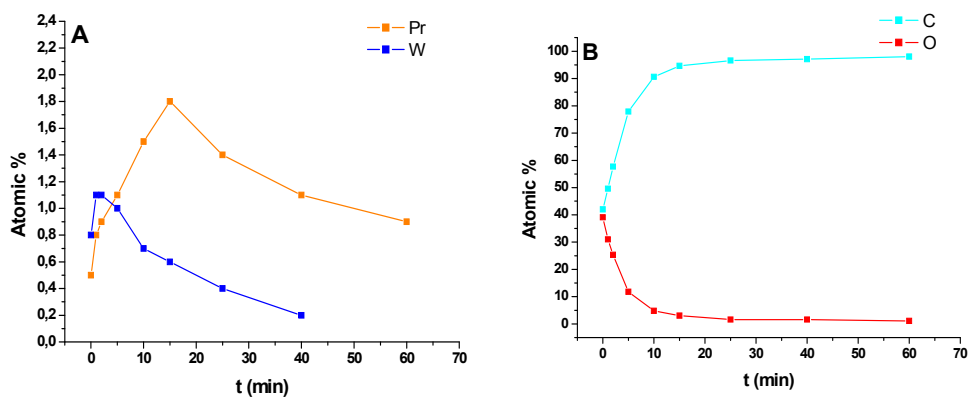


Figura 3.15. SH2_Pr Evolución de concentraciones de: a) praseodimio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación obtenida W:Pr es menor a la esperada 1,81:1, y el motivo está, nuevamente, vinculado al exceso de Pr que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Pr presente en la muestra, aunque se puede afirmar que en ambos casos los Pr están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Pr-O.¹¹⁸

3.2.4. Superficie Híbrida 3 (SH3_Nd)

En la figura 3.16 se muestra el espectro general de la superficie que contiene el polioxometalato $\text{Nd}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$. Siendo el Nd el lantánido presente en la misma, se buscó el pico más característico del Nd, siendo este el de Nd3d. Como

¹¹⁸ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

se observa en la figura 3.17 (a), en esta región del espectro, además del doblete correspondiente al neodimio, donde $Nd3d_{3/2}$ B.E.=1004.8 eV y $Nd3d_{5/2}$ B.E.=979.9 eV; también está presente la línea Auger del Oxígeno (O KLL) con B.E.= 982.9 eV. Debido a las interferencias que provoca una línea Auger cerca de la zona donde aparece el elemento a estudiar se busco dentro del espectro general otra de las zonas donde aparecen señales del Nd y se realizó el espectro de alta resolución de esa zona. En la figura 3.17 (b) se puede observar el pico correspondiente a Nd4d ($Nd4d_{3/2}$ y $Nd4d_{5/2}$) y la integración del mismo, que a pesar de tener que aparecer como doblete, aparece siempre como singlete por la cercanía de los valores de los picos. Aparece, por tanto, un pico más ancho que los observados en las superficies anteriores, siendo B.E.= 123.95 eV.¹¹⁹ Por último, en la figura 3.17 (c), se muestran los picos correspondientes al doblete del W4f y su integración, siendo $W4f_{5/2}$ B.E.= 37.9 eV y $W4f_{7/2}$ B.E.= 36.2 eV.¹²⁰

Además del pico correspondiente al neodimio y al wolframio, en el espectro general se observan las señales de los otros 3 elementos presentes en la muestra: C, O y Si. Los espectros de alta resolución y la integración de estos elementos se detallan en el Apéndice, A.II.2.

¹¹⁹ Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307.

¹²⁰ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

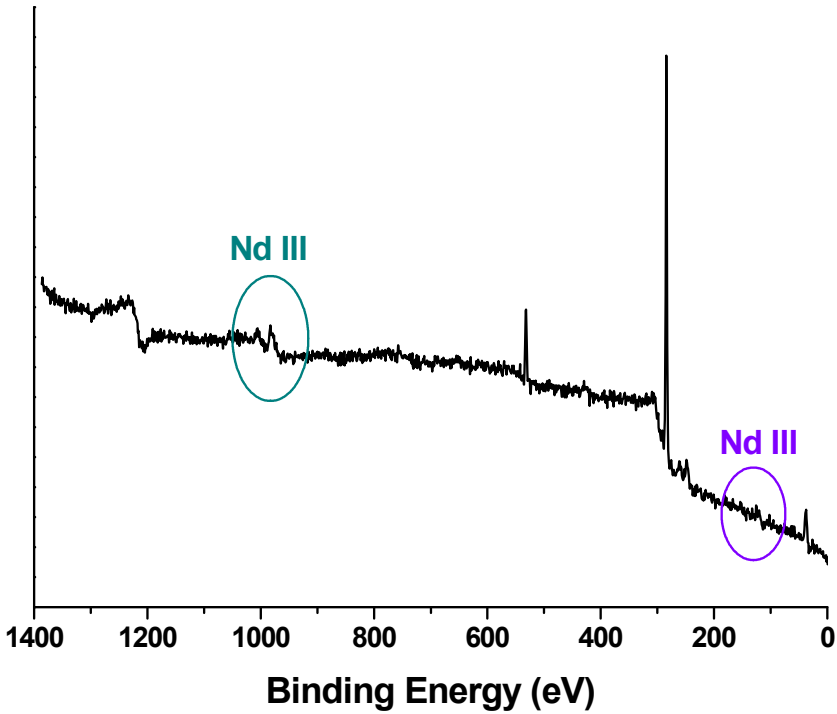


Figura 3.16. Espectro general de SH3_Nd.

Una vez identificados los elementos presentes en la muestra, se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la superficie. Después del análisis inicial $t=0$ min, se realizaron dos bombardeos de iones de Argón a 3000 eV, uno al minuto 1 y otro al minuto 2, pero los datos adquiridos no se tomaron en cuenta ya que los espectros eran idénticos a los iniciales. Los análisis posteriores se realizaron con barridos de iones de Argón a 5000 eV. En este caso las etapas de bombardeo se dieron en tiempos: espectro $t=0$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=1$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=2$ min, 3 min bombardeo, espectro $t=5$ min,...

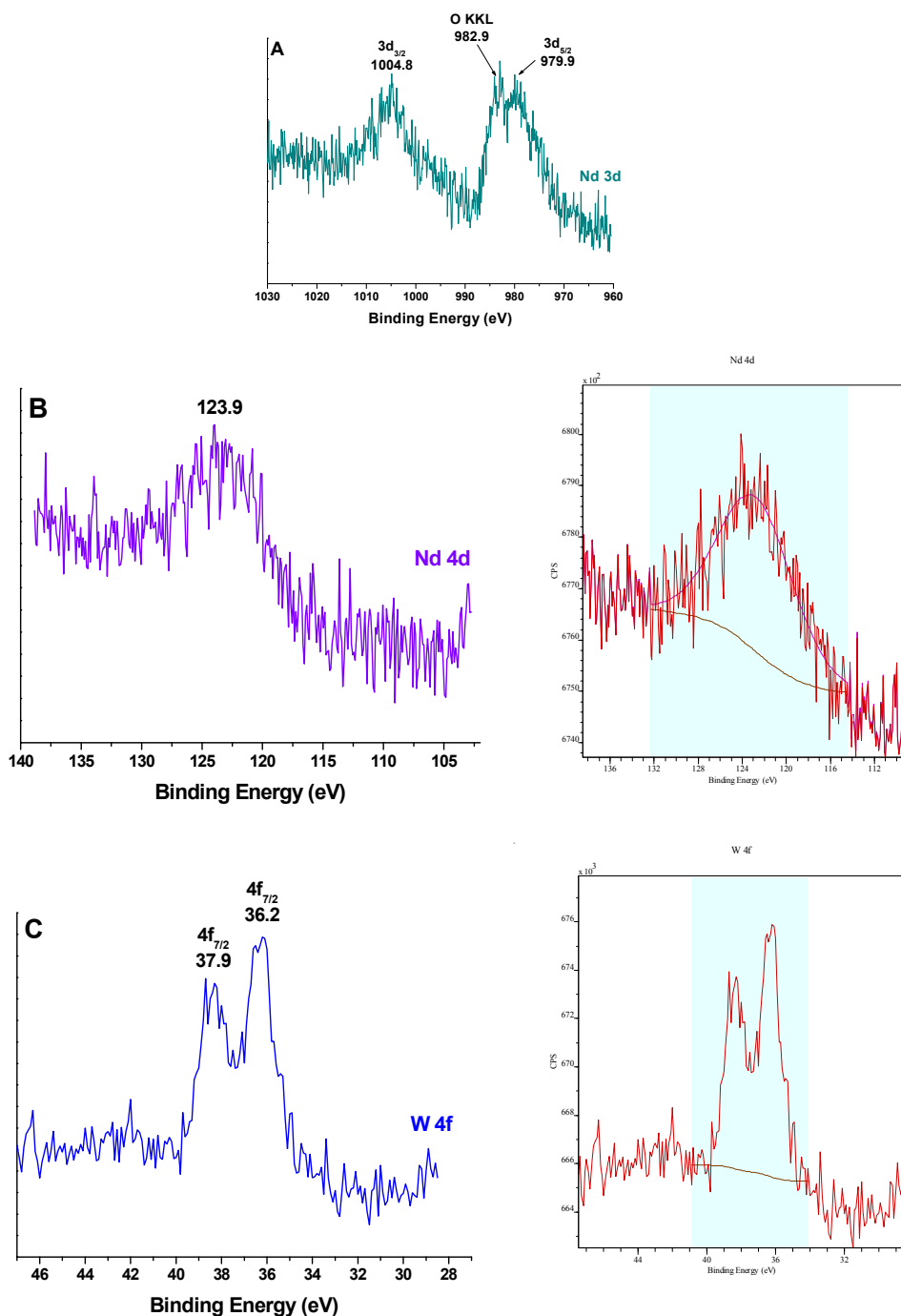


Figura 3.17. XPS de SH3_Nd donde: a) espectro de alta resolución de Nd3d, b) espectro de alta resolución de Nd4d y la integración de su señal y c) espectro de alta resolución de W4f y la integración de su señal.

En la figura 3.18 se muestra la evolución de la concentración atómica de los elementos a lo largo del bombardeo, donde (a) es la evolución del neodimio y (b) la evolución del wolframio. Las evoluciones a lo largo del tiempo del carbono y el oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

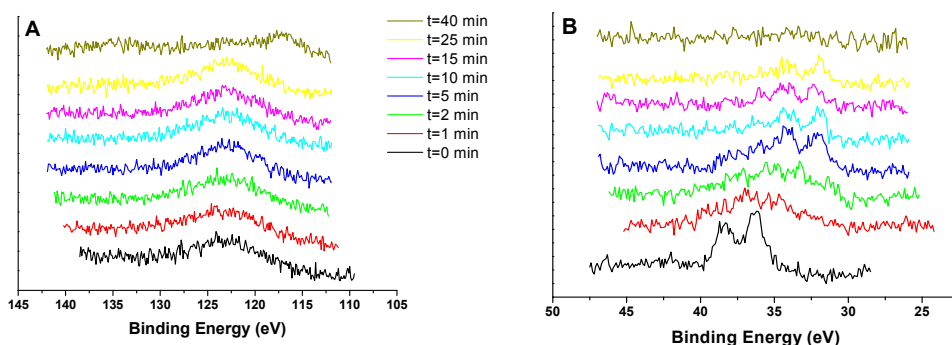


Figura 3.18. SH3_Nd Evolución de las señales: a) neodimio y b) wolframio.

En la figura 3.19 se muestran reflejadas las evoluciones de la concentración de los elementos a lo largo del tiempo. La evolución del neodimio y del wolframio, figura 3.19 (a), presenta un comportamiento similar, ya que su presencia en la muestra procede del POM que decora la superficie. El porcentaje atómico del neodimio es mayor que el del wolframio, esto se debe a un exceso de este elemento en la disolución de reacción. En el caso del carbono y del oxígeno, figura 3.19 (b), sus concentraciones atómicas evolucionan de manera contraria, mientras que porcentaje de átomos de carbono aumenta a lo largo del tiempo el porcentaje de átomos de oxígeno disminuye. La concentración del carbono aumenta a lo largo del tiempo ya que la superficie pasa a estar recubierta de Nd-POM a estar formada por la matriz polimérica que en su mayoría está formada por átomos de carbono. Sin embargo la concentración atómica del oxígeno disminuye a lo largo del análisis del perfil de profundidad ya que se extraen los POMs de la superficie, y con ellos la mayor fuente de átomos de oxígeno presente en la misma.

En $t=0$ min, la concentración del neodimio y del wolframio es menor que en el espectro $t=1$ min, en la capa inicial no se obtiene el porcentaje atómico máximo ya que solo se están analizando las puntas de los picos que se forman en la superficie. Después de bombardear la muestra durante 1 minuto el porcentaje de átomos de ambos aumenta, esto se debe a que en esta zona hay más cantidad de

polianiones alrededor de las cadenas de PAA. Después entre $t=1$ min y $t=5$ min el porcentaje atómico del Nd se mantiene constante. Sin embargo para el W los porcentajes siguen aumentando hasta $t=5$ min. A partir de $t=10$ min la concentración de ambos elementos empieza a disminuir. El porcentaje atómico de wolframio (espectro cercano al ruido) disminuye mucho más rápido de lo que lo hace el neodimio, consecuencia de que mediante el bombardeo hemos eliminado la mayor parte de los POMs que se encuentran decorando la SPF, pero no el exceso de neodimio embebido en la muestra. En $t=40$ min no se pudo obtener señal ni de Nd ni de W, lo que indica que su presencia en la muestra es inexistente y que nos encontramos en la capa de polímero que recubre la oblea de silicio.

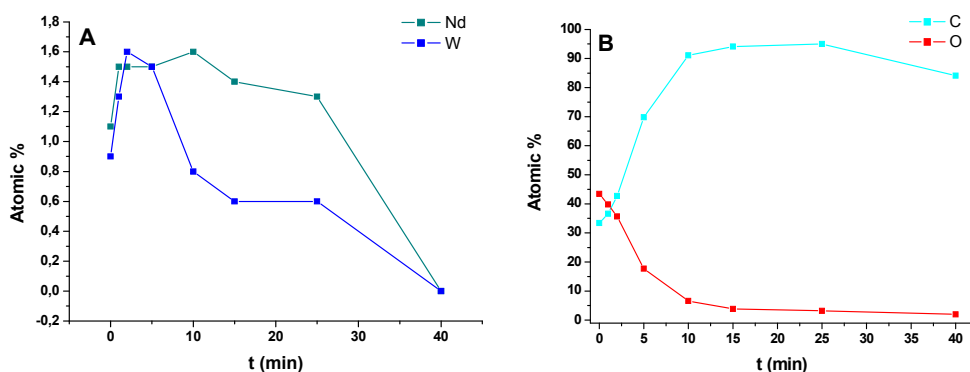


Figura 3.19. SH3_Nd Evolución de concentraciones de: a) neodimio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación W:Nd es menor a la esperada, casi 1:1, probablemente como consecuencia del exceso de Nd que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Nd presente en la muestra, ya que no se pueden separar las diferentes contribuciones. Aún así, se puede afirmar que en ambos casos los Nd están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Nd-O.¹²¹

3.2.5. Superficie Híbrida 4 (SH4_Sm)

En la figura 3.20 se muestra el espectro general de la superficie, indicándose el pico característico del samario.

¹²¹ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

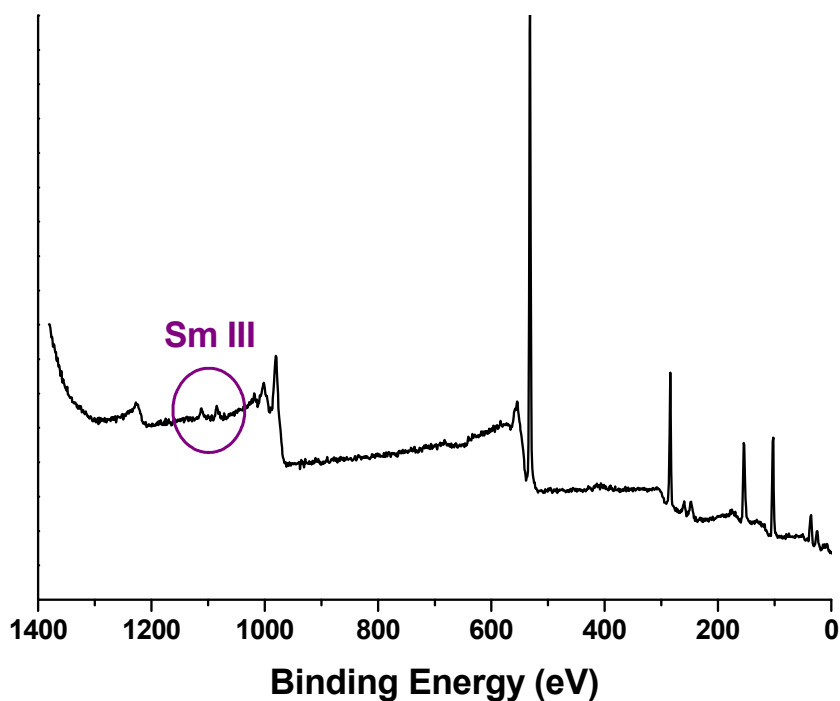


Figura 3.20. Espectro general de SH4_Sm.

En el espectro de alta resolución del samario, figura 3.21 (a), se pueden observar los picos correspondientes al doblete del Sm3d así como la integración del pico de samario, siendo Sm3d_{3/2} B.E.= 1111.8 eV y Sm3d_{5/2} B.E.= 1084.9 eV.¹²² Así mismo, en la figura 3.21 (b), se muestra el espectro de alta resolución del W4f y la integración de la señal, siendo W4f_{5/2} B.E.= 38.12 eV y W4f_{7/2} B.E.= 36.03 eV.¹²³

¹²² Uwamino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2263.

¹²³ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

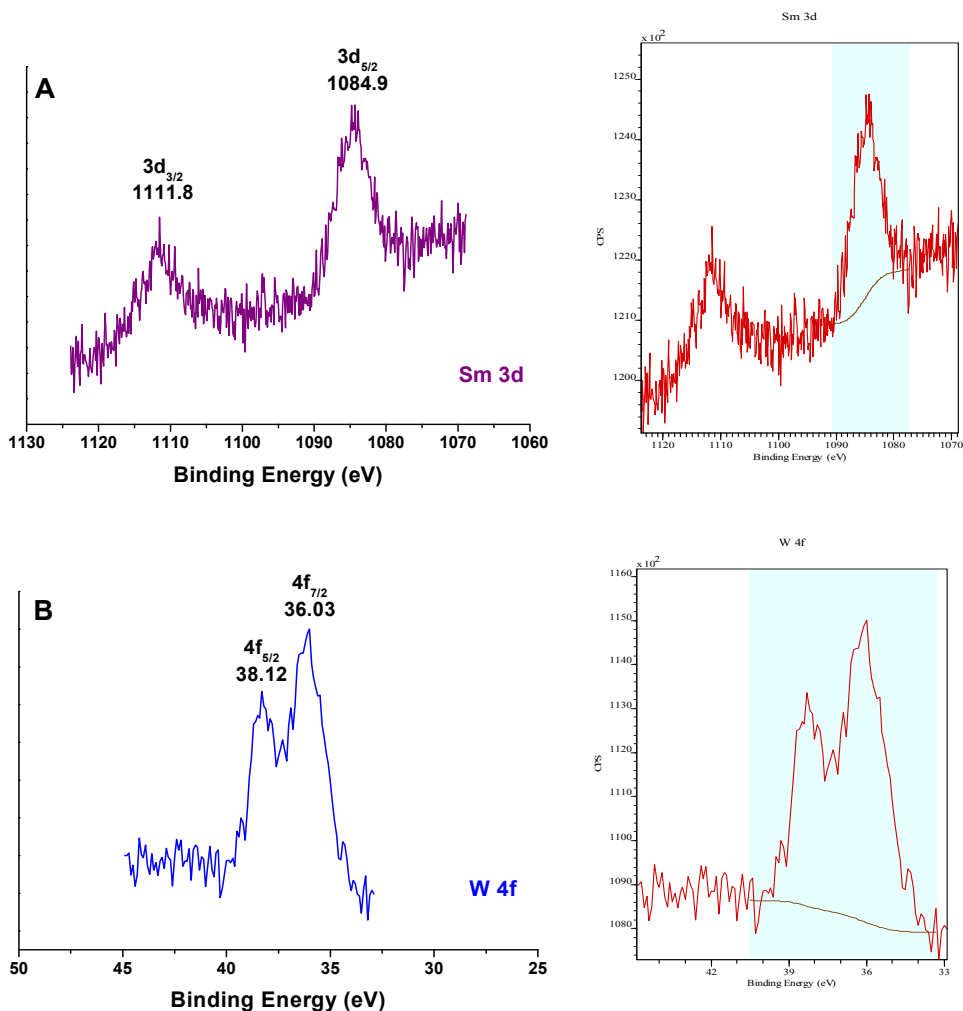


Figura 3.21. XPS de SH4_Sm donde: a) espectro de alta resolución de Sm3d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución de W4f y la integración de su señal.

Además del pico correspondiente al samario y al wolframio, en el espectro general se observan las señales de los otros 3 elementos presentes en la muestra, C, O y Si. Los espectros de alta resolución de estos elementos y su integración se encuentran recogidos en el Apéndice, A.II.2.

Una vez identificados los elementos de la muestra, se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la superficie. Después del análisis inicial $t=0$ min se realizaron una serie de bombardeos con argón a 3000 eV y se recogieron los espectros generales y los espectros de alta resolución de cada uno de los

elementos presentes en la muestra. Los barridos con energía de iones de 3000 eV se realizaron desde $t=0$ min hasta $t=10$ min. A continuación se realizaron los siguientes bombardeos con iones de argón a 5000 eV. Los tiempos son totales, y por este motivo el bombardeo marcado como $t'=15$ min quiere decir que el bombardeo con la nueva energía de iones se realizó durante 5 minutos ($t=10$ min energía de iones 3000 eV y 5 min energía de iones 5000 eV siendo el tiempo resultante de 15 minutos. Con esta segunda energía de iones se bombardeó la muestra hasta $t'=50$ min. (t : argón 3000 eV y t' : argón 5000 eV).

En la figura 3.22, se muestra la evolución de los elementos presentes en la muestra a lo largo del tiempo donde (a) es la evolución del samario y (b) la evolución del wolframio. Los tiempos de bombardeos con energía de iones 3000 eV se marcan como t y los tiempos de bombardeo con energía de iones 5000 eV se marcan como t' . Las evoluciones en función del tiempo del carbono y el oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

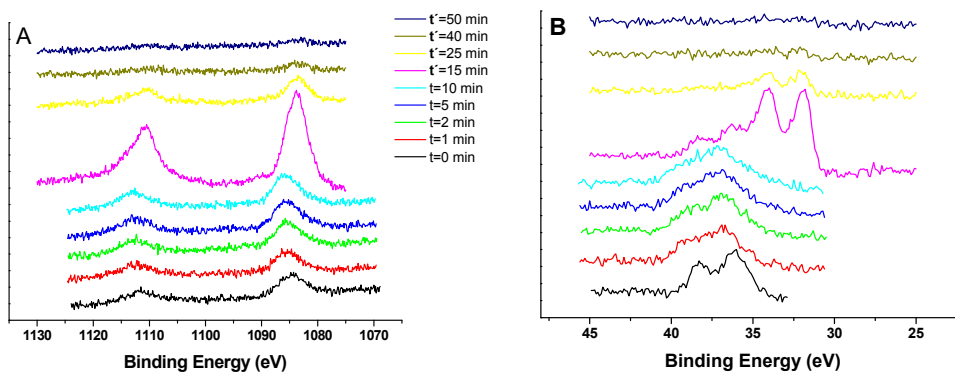


Figura 3.22. SH4_Sm Evolución de las señales: a) samario y b) wolframio a lo largo del tiempo.

La figura 3.23 muestra la evolución de la concentración de los elementos Sm y W (a); C y O (b), a lo largo del tiempo. La evolución del samario y del wolframio, figura 3.23 (a), es similar, ya que su presencia en la muestra procede del POM que decora la superficie. En el caso del carbono y del oxígeno, figura 3.23 (b), a pesar de que inicialmente el oxígeno muestre una mayor concentración atómica debido al exceso de reactivo en la superficie, a partir de $t'=15$ min la concentración atómica del carbono aumenta mientras que la concentración atómica del oxígeno disminuye.

En los espectros desde $t=0$ min hasta $t=2$ min la concentración del samario se mantiene constante. Sin embargo la concentración atómica del wolframio aumenta ligeramente después del primer bombardeo, pero después, entre $t=1$ min hasta $t=2$ min, a pesar de realizar otro bombardeo, su concentración se mantiene constante. En $t=5$ min aumenta la concentración atómica tanto del samario como del wolframio y ambas concentraciones se mantienen constantes hasta $t=10$ min. Estos valores en las concentraciones del Sm y del W nos indican que a pesar de haber bombardeado la muestra en repetidas ocasiones, todavía estamos en la capa más superficial de la muestra, donde no se obtiene el porcentaje atómico máximo ya que solo se están analizando las puntas de las cadenas de PAA en las que se encuentran anclados los POMs. Por este motivo se procedió a bombardear la superficie con energía de iones a 5000 eV, ya que con energía de iones a 3000 eV no se estaban observando cambios significativos en las concentraciones atómicas. Después de un primer bombardeo de 5 min con iones de argón a 5000 eV, en $t'=15$ min, se obtuvieron las concentraciones atómicas de samario y wolframio máximas. En $t'=25$ min la concentración atómica de ambos elementos disminuye significativamente, lo que indica que mediante este bombardeo se han eliminado la gran mayoría de polioxometalatos anclados en las cadenas de PAA. A partir de $t'=40$ min la concentración del wolframio se hace 0, indicando que no quedan POMs en la superficie; por otra parte el samario sí que se encuentra presente, aunque su concentración atómica se calcula con un espectro de alta definición cercano al ruido.

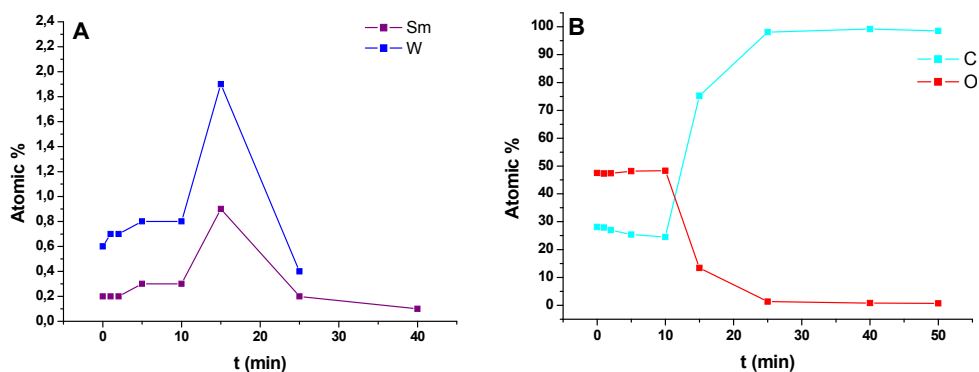


Figura 3.23. SH4_Sm Evolución de concentraciones de: a) samario y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación W:Sm es menor a la esperada, 3,5:1, probablemente como consecuencia del exceso de Sm que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento tampoco se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Sm presente en la muestra, ya que no ha sido posible separar la señal en dos componentes. Nuevamente se puede afirmar que en ambos casos los Sm están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Sm-O.¹²⁴

3.2.6. Superficie Híbrida 5 (SH5_Eu)

En esta muestra el lantánido presente es el europio. Una vez realizado el espectro general de la muestra (figura 3.24), donde se observa la señal del Eu, se realizó el espectro detallado de este elemento. Como se observa en la figura 3.25 (a), en la región donde aparece el pico del Eu3d aparecen dos dobletes, esto quiere decir que hay dos tipos de europio diferentes presentes en la muestra. La primera señal podría corresponderse con la del Eu-O_{PAA} donde Eu3d_{3/2} B.E.=1154.5 eV y Eu3d_{5/2} B.E.= 1125 eV. La segunda señal hace referencia a O_{PAA}-Eu-O_{POM} donde Eu3d_{3/2} B.E.= 1164 eV y Eu3d_{5/2} B.E.= 1134.7 eV.¹²⁵ En la figura 3.25 (b) se observa el espectro detallado de la zona donde aparece el doblete correspondiente al Wolframio W4f y la integración de su señal, donde W4f_{5/2} B.E.=38.1 eV y W4f_{7/2} B.E.=36.04 eV.¹²⁶

Además del pico correspondiente al europio y al wolframio, en el espectro general se observan las señales de los otros tres elementos presentes en la muestra C, O y Si. Los espectros de alta resolución y la integración de sus señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

¹²⁴ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, **1992**.

¹²⁵ Zude, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 478, 23.

¹²⁶ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

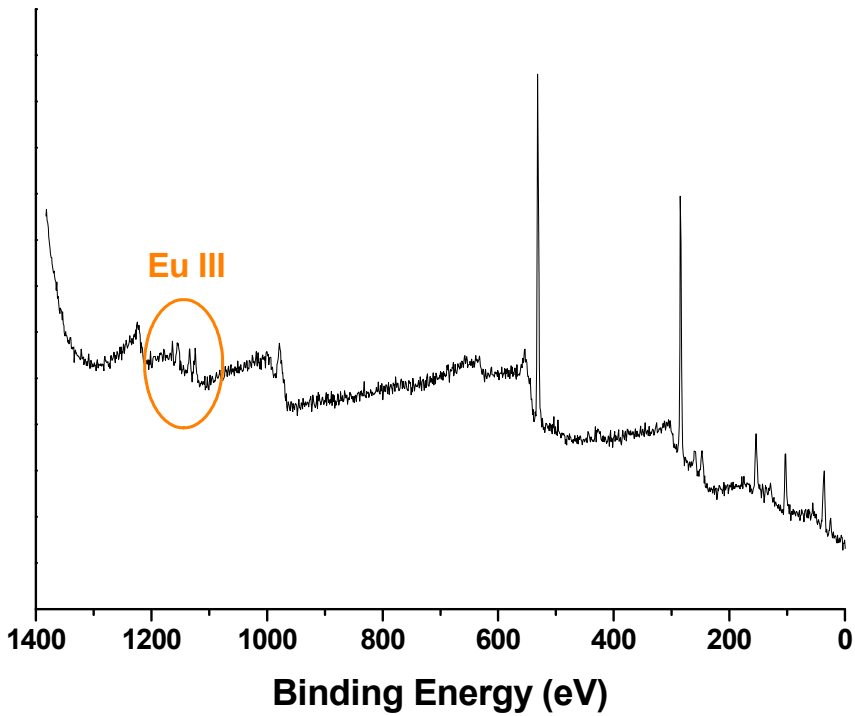


Figura 3.24. Espectro general de SH5_Eu.

Una vez identificados los elementos de la muestra, se realizó el análisis del perfil de profundidad. Una vez realizado el análisis inicial $t=0$ min se realizaron dos bombardeos con iones de argón a 3000eV, uno al minuto 1 y otro al minuto 2, pero los datos adquiridos en estas medidas no se tomaron en cuenta ya que los espectros obtenidos y las concentraciones atómicas de cada uno de los elementos eran idénticos a los tomados inicialmente, indicativo de que no se estaba decapando la muestra. Por este motivo se aumentó la energía de iones a 5000 eV, realizándose diversos bombardeos hasta $t=25$ min.

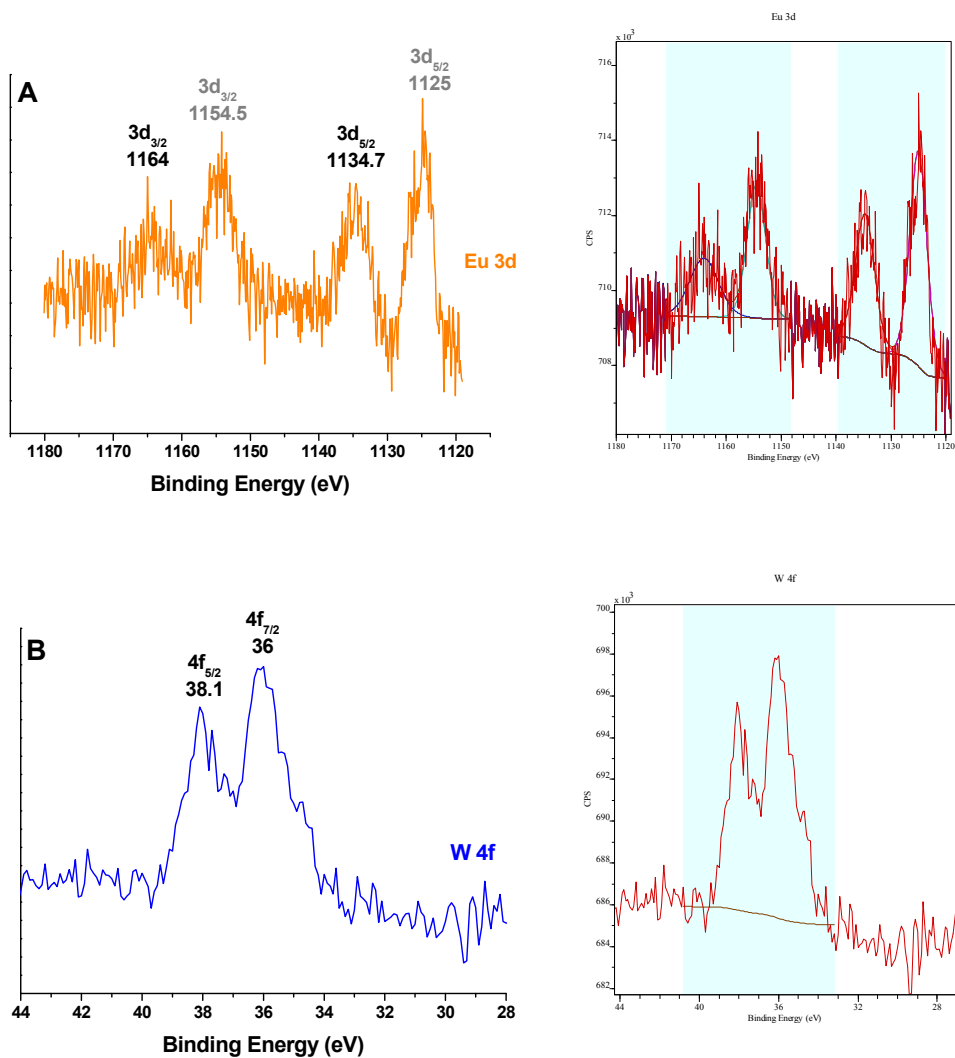


Figura 3.25. XPS de SH5_Eu donde: a) espectro de alta resolución de Eu3d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

En la figura 3.26, se muestra la evolución del europio (a) y la evolución del wolframio (b) presentes en la muestra a lo largo del tiempo. Las evoluciones a lo largo del tiempo del carbono y el oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

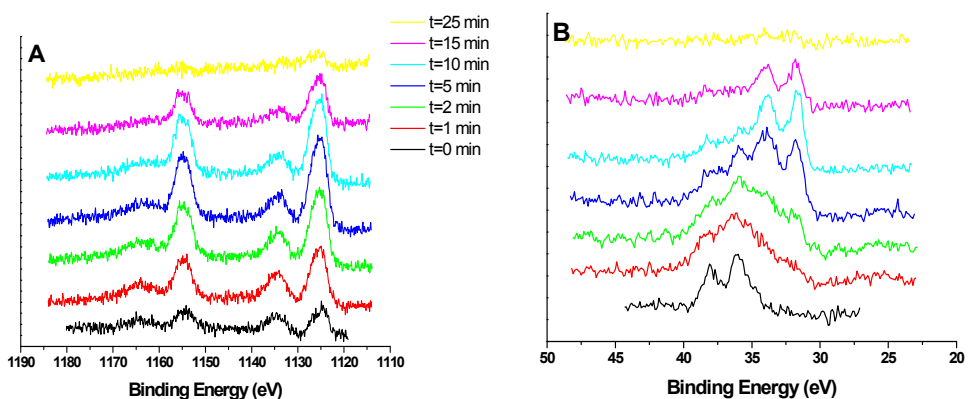


Figura 3.26. SH5_Eu Evolución de las señales: a) europio y b) wolframio a lo largo del tiempo.

En la figura 3.27 aparecen las evoluciones de la concentración del europio y del wolframio, (a), y del carbono y del oxígeno, (b).

En el espectro $t=0$ min, la concentración atómica del europio y del wolframio es menor que las que se obtienen después de bombardear la muestra, ya que en el análisis inicial no se observan todos los polioxometalatos que están unidos a las cadenas de PAA. Después de bombardear la muestra durante 1 minuto el porcentaje de átomos de ambos aumenta y manteniéndose esta tendencia se hasta $t=5$ min. Este aumento en sus concentraciones atómicas se debe a que al profundizar en la superficie se observa una mayor cantidad de polianiones alrededor de las cadenas de PAA orientadas hacia fuera de la matriz polimérica. A partir de $t=15$ min la concentración del europio y del wolframio comienza a disminuir ya que mediante el bombardeo se han eliminado la mayor parte de los POMs que se encuentran ancladas a la superficie polimérica. En $t=25$ min la concentración atómica del europio se calcula con un único doblete siendo su señal de intensidad cercana al ruido. Es interesante observar que en este punto los dobles dobletes del $\text{Eu}3d$ desaparecen, dando lugar a un único doblete, indicando que ya no hay dos especies diferentes de europio, si bien no se puede definir cuál de las dos especies es la que se ha conservado hasta este punto. La señal del wolframio a este tiempo no aparece en el espectro general, lo que indica que no está presente en la muestra. Esto datos nos señalan que al finalizar el análisis del perfil de profundidad nos encontramos en la capa de polímero que recubre la oblea de silicio.

En el caso del oxígeno, su concentración atómica va disminuyendo a medida que se bombardea la muestra. Al eliminar polioxometalatos la proporción de los átomos de oxígeno disminuye hasta llegar al punto en el que el espectro de alta resolución se recoge en la zona del ruido, apenas quedan oxígenos del PAA ya que al final en la zona decapada y tampoco hay contribución de oxígenos del POM, ya que solo está presente el poliestireno que conforma la matriz.

En esta muestra la concentración atómica del carbono se comporta de manera inusual. Inicialmente de $t=0$ min hasta $t=2$ min, la concentración atómica disminuye, debido a que se observa una mayor cantidad de polioxometalatos que en el obtenido en otras muestras. A partir de $t=5$ min empieza a aumentar su concentración. La razón de este aumento se debe a que pasamos de tener la superficie formada por la matriz y el copolímero recubierta con POMs, a tener solo el poliestireno de la matriz que en su gran mayoría está formada por átomos de carbono.

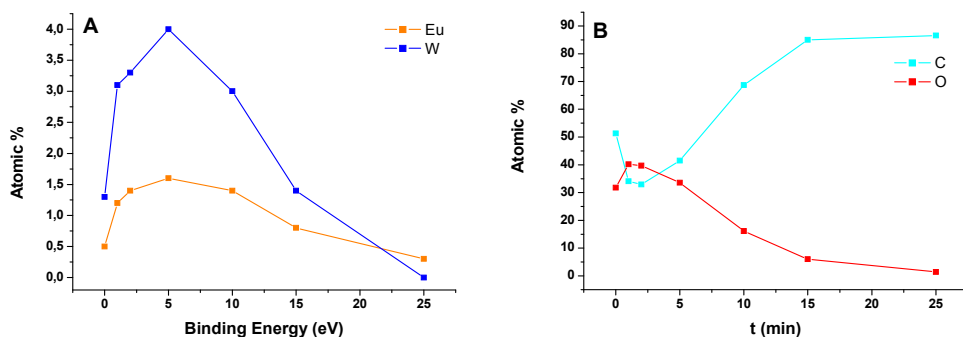


Figura 3.27. SH5_Eu Evolución de concentraciones de: a) europeo y wolframio y b) carbono y oxígeno.

En este caso desde el inicio se observan dos especies diferentes de europio. Los porcentajes atómicos de cada tipo de Eu y sus B.E. se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. SH5_Eu Concentraciones atómicas de los diferentes tipos de Europio.

Tiempo	Elemento	Señal		Concentración Atómica
		Eu 3d _{5/2}	Eu 3d _{3/2}	
<i>t=0 min</i>	Eu-O_{PAA}	1125 eV	1154.5 eV	0.3 %
	O_{PAA}-Eu-O_{POM}	1134.7 eV	1164 eV	0.2 %
<i>t=1 min</i>	Eu-O_{PAA}	1125.5 eV	1154.9 eV	0.8 %
	O_{PAA}-Eu-O_{POM}	1134.6 eV	1163.9 eV	0.4 %
<i>t=2 min</i>	Eu-O_{PAA}	1125.4 eV	1154.8 eV	1 %
	O_{PAA}-Eu-O_{POM}	1134.5 eV	1163.5 eV	0.4 %
<i>t=5 min</i>	Eu-O_{PAA}	1125.4 eV	1154.8 eV	1.2 %
	O_{PAA}-Eu-O_{POM}	1134.3 eV	1163.3 eV	0.4 %
<i>t=10 min</i>	Eu-O_{PAA}	1154.9 eV	1125.6 eV	1.1 %
	O_{PAA}-Eu-O_{POM}	1134.4 eV	1162.7 eV	0.3 %
<i>t=15 min</i>	Eu-O_{PAA}	1125.7 eV	1155 eV	0.6 %
	O_{PAA}-Eu-O_{POM}	1134.3 eV	1162.1 eV	0.2 %

La presencia de dos tipos de óxido de europio se debe al exceso que se añade de este elemento en la disolución de reacción para formar el $\text{Eu}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$. Debido a este exceso el europio que no se compleja con el polianión para después anclarse a los oxígenos del poli(ácido acrílico), se enlaza directamente con los oxígenos de los grupos COO^- presentes en las cadenas de PAA de la superficie polimérica. De esta manera se forman dos especies de europio diferentes, siendo estas $\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$ y Eu-O_{PAA} .

La proporción entre W:Eu ($\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$) en $t=0$ min es de 7,2:1 cuando la relación que encontramos en los POMs es de 11:1. Al analizar la otra contribución de W:Eu (Eu-O_{PAA}) obtenemos que es 4,9:1 por lo tanto, hay 2,2 europios por cada 11 wolframios.

En $t=1$ min la relación entre W:Eu ($\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$) es de 7,5:1 y W:Eu (Eu-O_{PAA}) es de 4,1:1, 2,6 europios por cada 11 W.

En $t=2$ min la relación entre W:Eu ($\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$) es de 7,8:1 y W:Eu (Eu-O_{PAA}) es de 3,4:1, 3,2 europios por cada 11 W.

En $t=5$ min la relación entre W:Eu ($\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$) es de 10,5:1 y W:Eu (Eu-O_{PAA}) es de 3,3:1, 3,3 europios por cada 11 W.

En $t=10$ min la relación entre W:Eu ($\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$) es de 9,5:1 y W:Eu (Eu-O_{PAA}) es de 2,8:1, 3,8 europios por cada 11 W.

En $t=15$ min la relación entre W:Eu (O_{PAA} -Eu- O_{POM}) es de 5,9:1 y W:Eu (Eu- O_{PAA}) es de 2,4:1, 4,5 europios por cada 11 W.

En esta muestra la concentración atómica total del europio es mayor que en las demás superficies estudiadas, esto se debe a que probablemente se encuentre una gran cantidad de este elemento embebido en la superficie.

3.2.7. Superficie Híbrida 6 (SH6_Gd)

Se comienza realizando un espectro general, figura 3.28, donde se observa el pico característico del gadolinio, para realizar después el espectro detallado de la zona. En el espectro figura 3.29 (a), se puede observar el pico correspondiente al Gd3d y la integración de su señal, siendo Gd3d_{5/2} B.E.=1188.6 eV.¹²⁷ A pesar de que la señal de Gd3d aparece como un doblete solo se ha recogido el espectro del Gd3d_{5/2}, ya que en la zona donde aparece el pico de Gd3d_{3/2} B.E.=1218 eV está presente una de las líneas Auger del carbono, C KKL B.E.=1223 eV. En la figura 3.29. (b) se muestran los picos correspondientes al doblete del W4f y la integración de su señal, siendo W4f_{5/2} B.E.=38.1 eV y W4f_{7/2} B.E.=36.04 eV.¹²⁸

Además de la señal del gadolinio y del wolframio, en el espectro general se observan las señales de los otros tres elementos C, O y Si. Los espectros de estos componentes y la integración de sus señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

¹²⁷ Sarma, J. *Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1980**, 20, 25.

¹²⁸ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

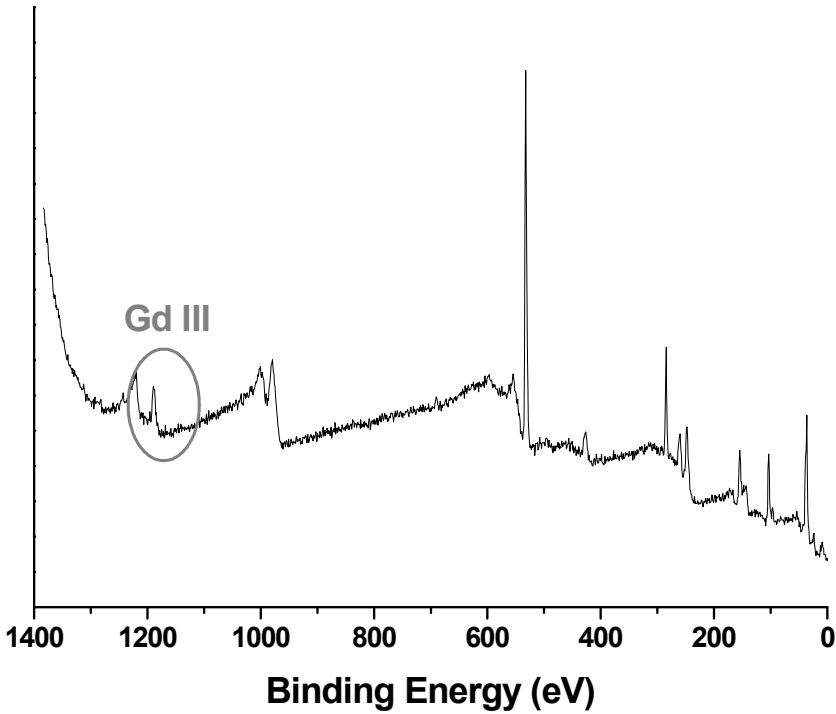


Figura 3.28. Espectro general de SH6_Gd.

Una vez identificados los elementos de la muestra, se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad. Después del análisis inicial, $t=0$ min, se realizaron una serie de bombardeos con iones de argón a 3000 eV desde $t=0$ min hasta $t=90$ min y se recogieron los datos obtenidos. Al comprobar que las concentraciones atómicas del gadolinio y del wolframio no disminuían como se esperaba, se procedió a realizar los bombardeos con iones de argón a 5000eV. Los tiempos son totales, por lo que el bombardeo marcado como $t'=110$ min quiere decir que el bombardeo con la nueva energía de iones se realizó durante 20 minutos ($t= 90$ min energía de iones 3000 eV y 20 min energía de iones 5000eV siendo el tiempo resultante de 110 minutos). Con esta segunda energía de iones se bombardeo la muestra hasta $t'=260$ min.

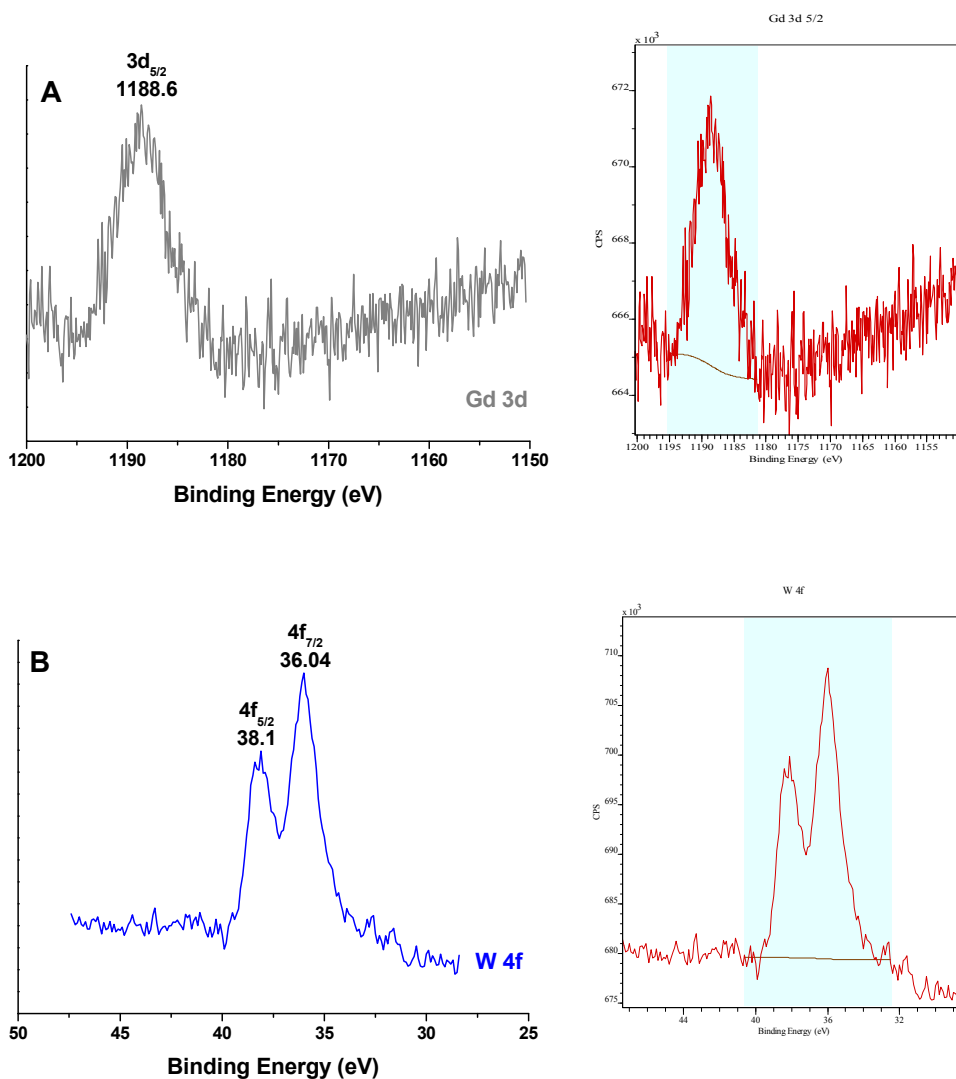


Figura 3.29. XPS de SH6_Gd donde: a) espectro de alta resolución de Gd3d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

En la figura 3.30, se muestra la evolución de la concentración del gadolinio. En esta muestra se han realizado muchos bombardeos y por este motivo la evolución de las señales del gadolinio se presentan de manera separada, de $t=0$ min hasta $t=10$ min (a), de $t=15$ min hasta $t=90$ min (b) y de $t'=110$ min hasta $t'=265$ min. (t : argón 3000eV y t' : argón 5000eV). La evolución a lo largo del tiempo del wolframio, del carbono y del oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

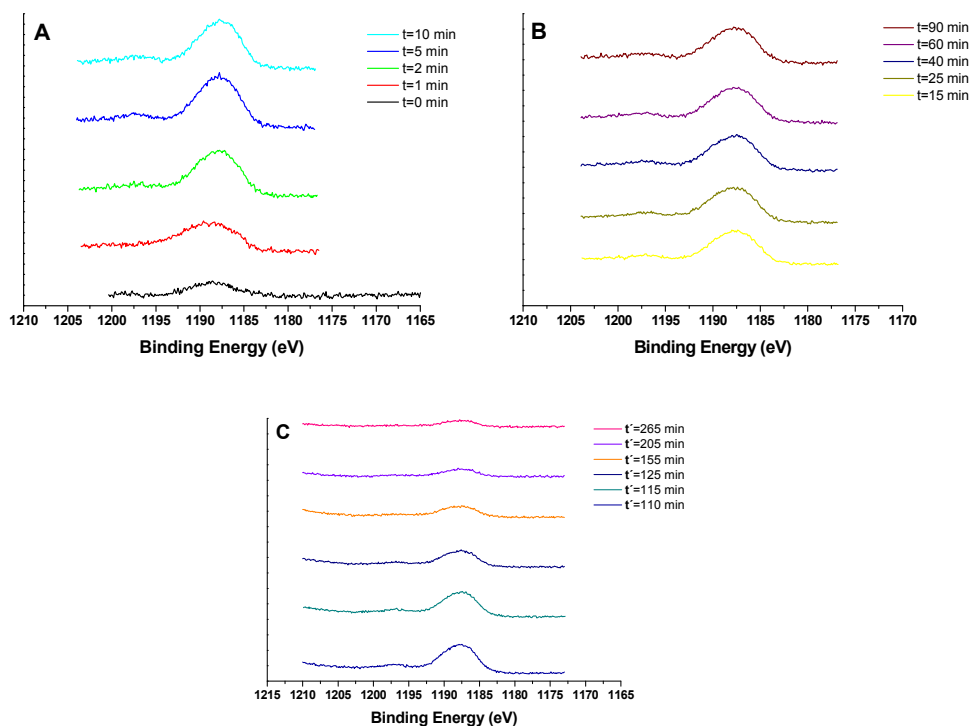


Figura 3.30. SH6_Gd Evolución de la señal de gadolinio a lo largo del tiempo donde: a) $t=0$ min hasta $t=10$ min, b) $t=15$ min hasta $t=90$ min y c) $t'=110$ min hasta $t'=265$ min.

En la figura 3.31 se muestra la evolución de la concentración de los elementos: a) Gd y W; b) C y O, en función del tiempo. La evolución del gadolinio y del wolframio, figura 3.31 (a), es similar, ya que su presencia en la muestra procede del POM que decora la superficie. En el caso del carbono y del oxígeno, figura 3.31 (b), se observa cómo el porcentaje atómico del carbono aumenta a la par que disminuye la concentración atómica del oxígeno, al decapar la muestra y extraer los polianiones y parte de las cadenas de PAA, la superficie se queda cubierta mayoritariamente, por la matriz de poliestireno.

Al analizar la concentración atómica del gadolinio observamos como de $t=0$ min hasta $t=5$ min va aumentando, después en $t=10$ min disminuye ligeramente. En los bombardeos siguientes, desde $t=15$ min hasta $t=90$ min se mantiene constante. A pesar de haber bombardeado la muestra en repetidas ocasiones, con la energía de iones a 3000eV no se consiguió que la concentración del gadolinio disminuyera más, por lo que se procedió a bombardear la muestra con energía de iones a 5000eV. A partir de $t'=110$ min la concentración atómica

del gadolinio comienza a disminuir hasta obtener una concentración del 0.4 %. Aunque se bombardeó la muestra hasta $t'=265$ min no se consiguió eliminar por completo la señal de Gd, a pesar de haber eliminado todos los POM de la superficie, como consecuencia del exceso de gadolinio presente en la disolución de reacción.

En el caso del wolframio su concentración atómica aumenta desde $t=0$ min hasta $t=2$ min, mientras desde $t=5$ min hasta $t=10$ min su concentración disminuye. Desde $t=15$ min hasta $t=90$ min la concentración atómica del wolframio se mantiene constante. Por último, al cambiar la energía de iones a 5000 eV, desde $t'=110$ min hasta $t'=155$ min, la cantidad de átomos de wolframio presentes en la muestra comienza a disminuir mucho más rápido. A partir de $t'=205$ min la concentración de este elemento se calcula con un espectro de intensidades cercanas al ruido, por lo que se puede considerar que el wolframio no está presente en la muestra. Este comportamiento es consecuencia de la eliminación de los POMs de la superficie.

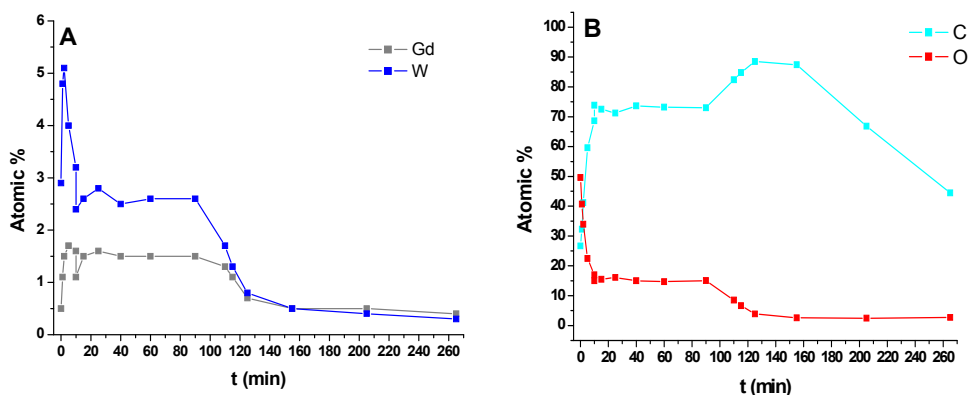


Figura 3.31. SH6_Gd Evolución de concentraciones de: a) gadolinio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación W:Gd es menor a la esperada, 6,3:1, y el motivo está vinculado al exceso de Gd que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Gd presente en la muestra, al no poder separarse la señal en dos componentes, si bien se puede establecer que en ambos casos el Gd está unido a O, ya que su señal coincide con las uniones Gd-O.¹²⁹

3.2.8. Superficie Híbrida 7 (SH7_Tb)

Como con el resto de los lantánidos, en el espectro general, figura 3.32, se localizó el pico más característico del Tb, siendo éste el de Tb3d. Como se observa en la figura 3.33 (a), en esta región del espectro aparecen las señales correspondiente al terbio, donde Tb3d_{3/2} B.E.=1278.48 eV y Tb3d_{5/2} B.E.=1243.51eV.¹³⁰ En la figura 3.33 (b) se muestran los picos correspondientes al doblete del W4f y la integración de su señal, siendo W4f_{5/2} B.E.=37.96 eV y W4f_{7/2} B.E.=35.88 eV.¹³¹

Además de los picos correspondientes al terbio y al wolframio, en el espectro general se observan las señales de los otros tres elementos presentes en la muestra; C, O y Si. Los espectros de alta resolución y la integración de las señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

¹²⁹ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, **1992**.

¹³⁰ Paladia, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **1977**, A354, 269.

¹³¹ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

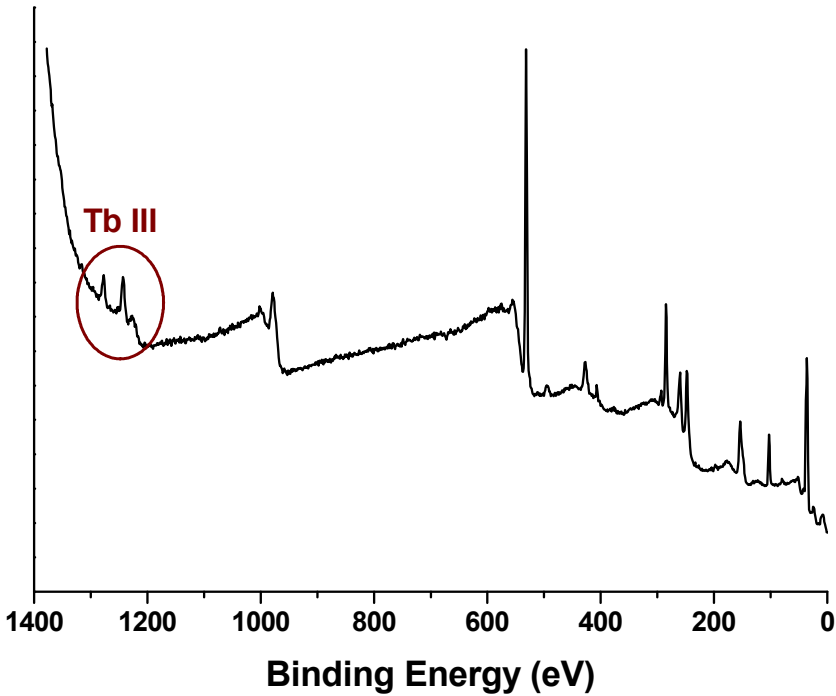


Figura 3.32. Espectro general de SH7_Tb.

Una vez identificados los elementos presentes en la muestra se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la superficie. Después del análisis inicial, $t=0$ min, se realizaron dos barridos de Argón a 3000eV, uno al minuto 1 y otro al minuto 3, pero los datos adquiridos no se consideraron ya que al realizar el cálculo de las concentraciones atómicas de los elementos no se observó ningún cambio; por este motivo los análisis posteriores se realizaron con Argón a 5000eV. Las etapas de bombardeo tuvieron lugar en tiempos: espectro $t=0$ min, 2 min de bombardeo, espectro $t=2$ min, 3 min de bombardeo, espectro $t=5$ min, 5 min bombardeo, espectro $t=10$ min,...

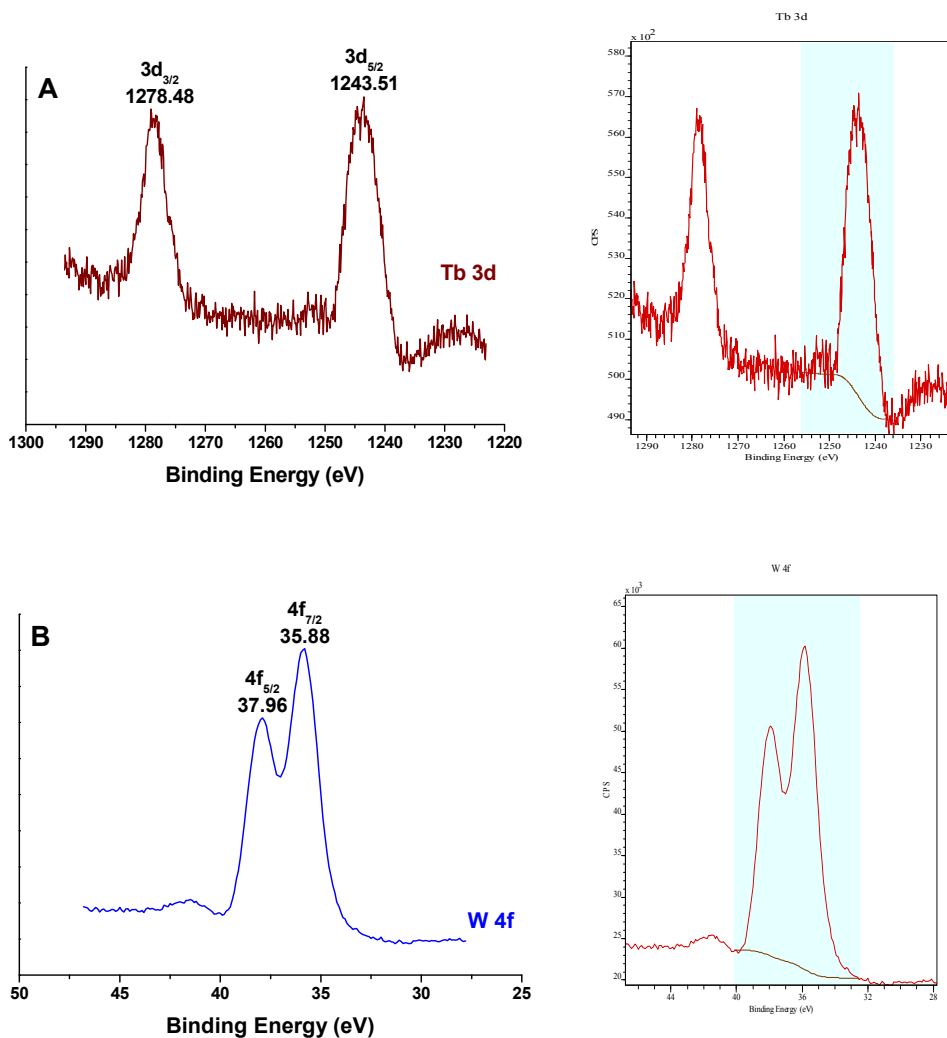


Figura 3.33. XPS de SH7_Tb donde: a) espectro de alta resolución de Tb3d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

En la figura 3.34 se muestra la evolución de los elementos después de los diferentes tiempos de bombardeo, donde (a) es la evolución del terbio y (b) es la evolución del wolframio. Las evoluciones a lo largo del tiempo del carbono y el oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

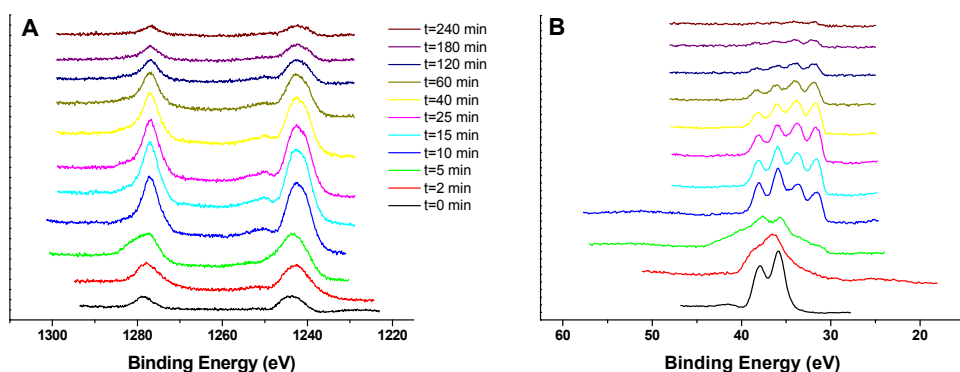


Figura 3.34. SH7_Tb Evolución de las señales: a) terbio y b) wolframio a lo largo del tiempo.

En la figura 3.35 está reflejada la evolución de la concentración de Tb y W (a) y C y O (b), a lo largo del tiempo. La evolución de las concentraciones del terbio y del wolframio, figura 3.35 (a), es similar, ya que su presencia en la muestra procede del POM que decora la superficie. En el caso del carbono y del oxígeno, figura 3.35 (b), sus concentraciones se comportan de manera contraria.

En los espectros, desde $t=0$ min hasta $t=25$ min, la concentración del terbio va aumentando y a partir de $t=40$ min su concentración comienza disminuir. La concentración atómica del wolframio por su parte aumenta desde $t=0$ min hasta $t=15$ min y a partir de $t=25$ min comienza a disminuir. A pesar de bombardear la muestra hasta $t=240$ min, no se consiguió eliminar del todo el terbio ni el wolframio presentes en la misma, probablemente porque una parte de los POMs se hayan embebido en la matriz polimérica debido a los bombardeos.

En el caso del oxígeno su concentración va disminuyendo a lo largo de los diferentes tiempos de bombardeo, aunque a pesar de los largos tiempos de decapado a los que se expuso la muestra no desapareció este elemento de la superficie. La concentración atómica del oxígeno viene dada entre otros compuestos por los polianiones presentes en la superficie, y como ya se ha comentado al estudiar las concentraciones del terbio y del wolframio, no se pudieron eliminar por completo los POMs de la muestra. Por este motivo el oxígeno siguió presente en la misma.

Con el carbono, al contrario que con el oxígeno, el porcentaje de átomos en la muestra aumenta a medida que vamos bombardeándola. En este caso al finalizar el análisis del perfil de profundidad, la concentración atómica del carbono no ha sido tan elevada como en las demás muestras estudiadas. Nuevamente se relaciona este comportamiento con que al final del experimento todavía había polioxometalatos anclados o embebidos en la superficie.

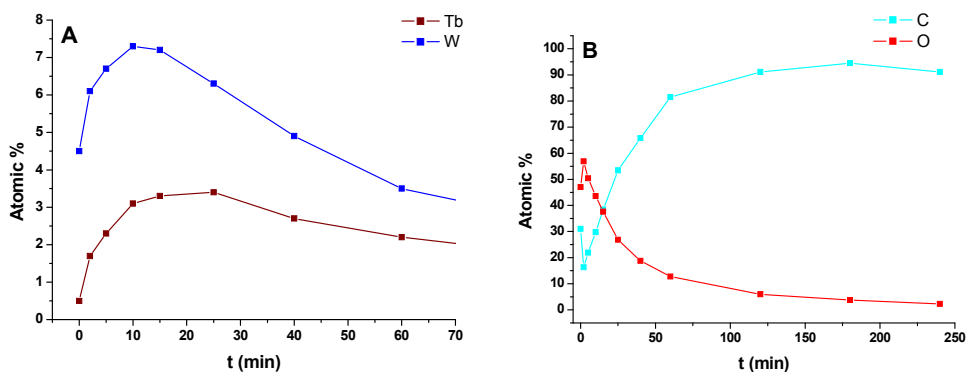


Figura 3.35. SH7_Tb Evolución de concentraciones de: a) terbio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación W:Tb es menor a la esperada, 8,5:1, siendo el motivo el exceso de Tb que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Tb presente en la muestra, al no poder separar la señal en dos componentes, aunque si se puede concluir que en ambos casos los Tb están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Tb-O.¹³²

¹³² Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

3.2.9. Superficie Híbrida 8 (SH8_Dy)

En la figura 3.36, se muestra el espectro general donde aparece reflejada una de las señales características del Dy. El espectro detallado de esa zona, figura 3.37 (a), se pueden observar los picos correspondientes al doblete del Dy3d, siendo Dy3d_{3/2} B.E.=1337.5 eV y Dy3d_{5/2} B.E.=1299.6 eV.¹³³ Y en la figura 3.37 (b) se muestra el espectro de alta resolución del W4f, siendo W4f_{5/2} B.E.=37.84 eV y W4f_{7/2} B.E.=35.73 eV.¹³⁴

Además del pico correspondiente al disprosio y al wolframio en el espectro general se observan las señales de los otros tres elementos presentes en la muestra, C, O y Si. Los espectros de estos componentes se detallan en el Apéndice, A.II.2.

A pesar de la presencia de picos más intensos de Dy en otras zonas, debido a las interferencias que generan los otros elementos de la muestra, solo la señal Dy3d permite analizar la presencia de Dy. El pico Dy3d es el único que no está interferido por ninguna otra señal, si bien para Dy3d no hay factor de sensibilidad referenciado, ni este se puede calcular, por este motivo no se puede integrar la señal del disprosio, ni calcular su concentración atómica en la muestra.

Todo esto imposibilita realizar el análisis del perfil de profundidad con esta muestra, al no poderse calcular la evolución de las concentraciones atómicas a lo largo del tiempo.

¹³³ a) Sarma, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1980**, 20, 25; b) Paladia, *Proc. Roy. Soc. Ser.*, **1977**, A354, 269.

¹³⁴ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

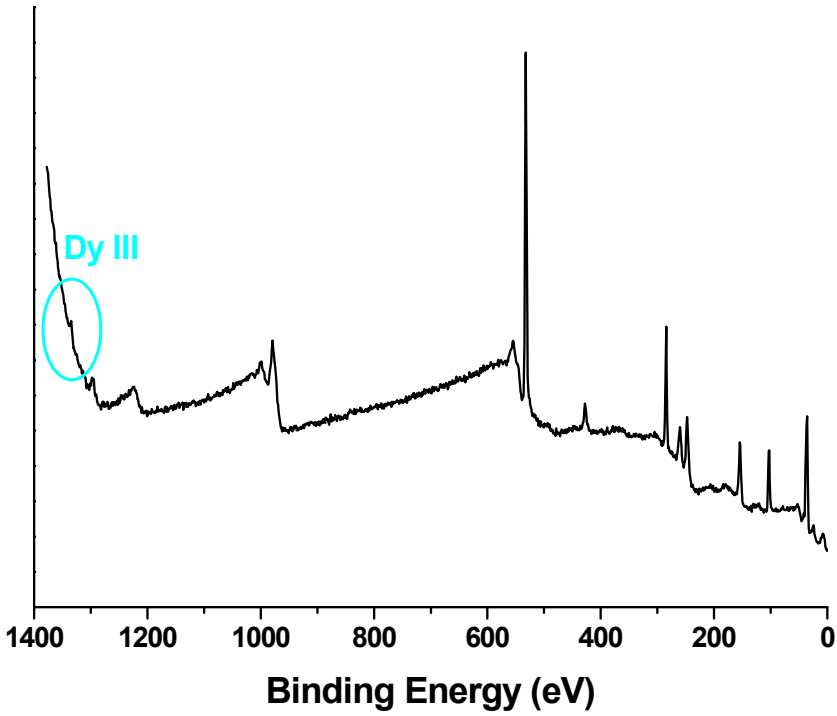


Figura 3.36. Espectro general de SH8_Dy.

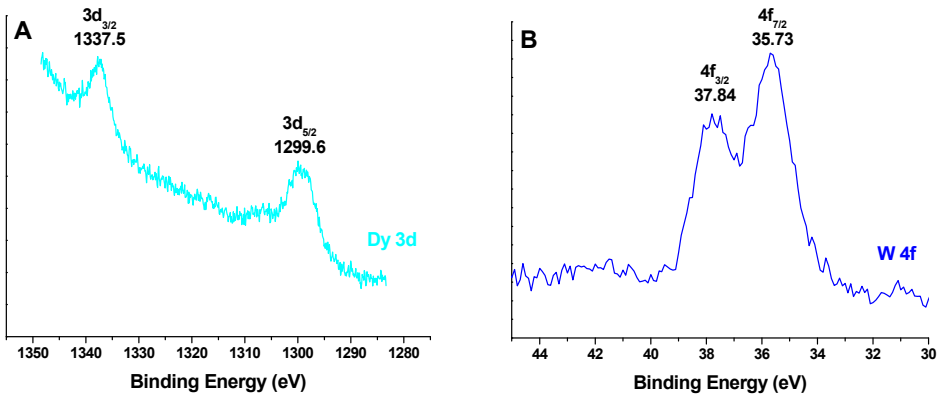


Figura 3.37. XPS de SH8_Dy donde: a) espectro de alta resolución de Dy3d y b) espectro de alta resolución del W4f.

3.2.10. Superficie Híbrida 9 (SH9_Ho)

Con respecto al holmio la figura 3.38 muestra el espectro general donde se observa el único pico, sin interferencias, característico de Ho, realizándose posteriormente el espectro detallado de la zona. La figura 3.39 (a), muestra que en esta región aparece el pico del Ho3d, donde Ho3d_{5/2} BE=1353.7 eV. Esta señal se muestra como doblete. El pico Ho3d_{3/2} aparece habitualmente en BE=1393 eV si bien, como ya ha sido comentado, debido al desplazamiento químico que sufren los elementos cuando están unidos a átomos más electronegativos la señal correspondiente a Ho3d_{3/2} se desplaza hasta valores de ligadura de enlace superiores a 1400 eV, saliéndose del rango de análisis del XPS. En la figura 3.39 (b) se muestran los picos correspondientes al doblete del W4f, siendo W4f_{5/2} B.E.=38.07 eV y W4f_{7/2} B.E.=36 eV.¹³⁵

Además del pico correspondiente al holmio en el espectro general también aparecen las señales de los otros elementos presentes en la muestra, C, O y Si. Los espectros de estos componentes se detallan en el Apéndice, A.II.2.

En esta superficie, debido a las interferencias que generan los otros elementos de la misma, a pesar de encontrar picos más intensos de Ho en otras zonas, solo se puede confirmar la presencia de Ho mediante la señal Ho3d_{5/2}. Para esta señal no hay factor de sensibilidad establecido, por lo que no se puede integrar la señal del Holmio ni calcular su concentración atómica en la muestra.

¹³⁵ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

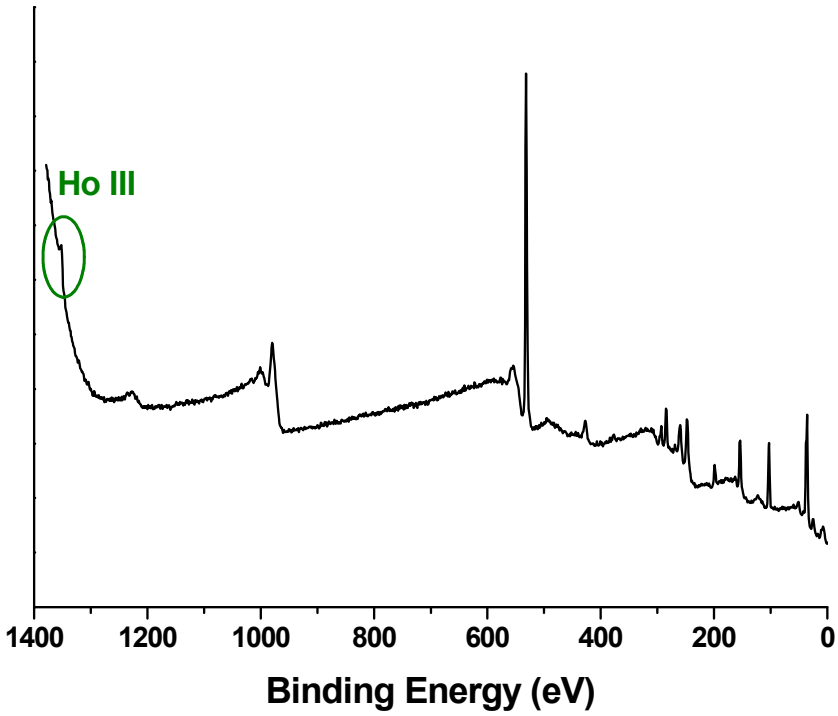


Figura 3.38. Espectro general de SH9_Ho.

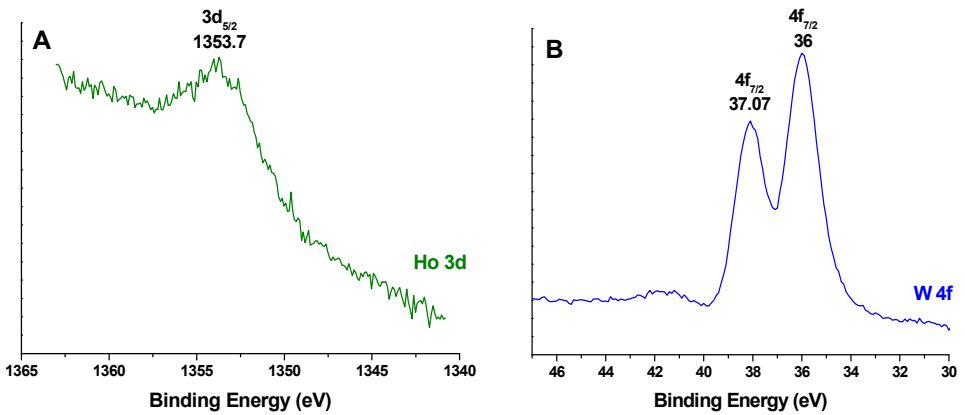


Figura 3.39. XPS de SH9_Ho donde: a) espectro de alta resolución de Ho3d y b) espectro de alta resolución del W4f.

3.2.11. Superficie Híbrida 10 (SH10_Er)

Dado que en la muestra SH10_Er el lantánido presente es el erbio, se ha buscado dentro del espectro general, figura 3.40, el pico más representativo e intenso para el erbio, realizándose posteriormente el espectro de alta resolución de la zona. En este segundo espectro, figura 3.41 (a), se observa un único pico para Er4d (Er 4d_{3/2} y Er 4d_{5/2}), así como la integración de su señal. Si bien por ser un pico 4d se debería observar un doblete, este pico siempre aparece como singlete ya que sus energías se encuentran muy próximas entre sí, siendo en este caso B.E.=169.5 eV.¹³⁶ La integración de la señal de Er 4d es compleja. En la bibliografía aparece con una única referencia para el doblete en torno a 169 eV,¹³⁷ sin embargo, en la web NIST XPS,¹³⁸ se observan referencias para satélites entorno a 175 y 186 eV, por lo que se ha integrado toda la región observada, como se muestra en la figura 3.41 (a).¹³⁹ En la figura 3.41 (b) se muestran los picos correspondientes al doblete del W4f y la integración de su señal, siendo W4f_{5/2} B.E.=37.5 eV y W4f_{7/2} B.E.=35.4 eV.¹⁴⁰

Además de los picos correspondientes al erbio y al wolframio en el survey se observan las señales de los otros tres elementos presentes en la muestra, siendo estos C, O y Si. Los espectros de estos componentes y la integración de sus señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

¹³⁶ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Uwamino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2263-2267.

¹³⁷ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, **1992**.

¹³⁸ <https://srdata.nist.gov>

¹³⁹ Uwamino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2263.

¹⁴⁰ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

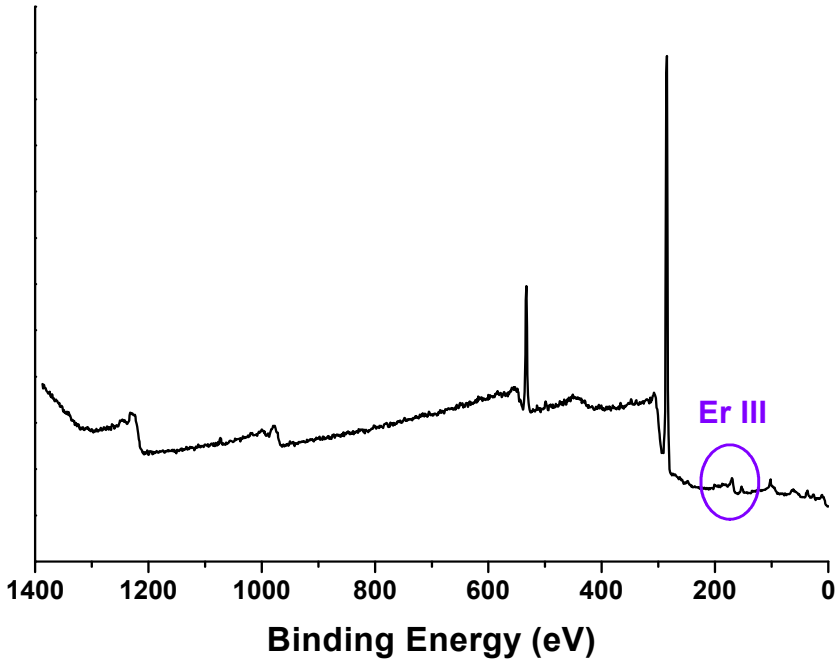


Figura 3.40. Espectro general de SH10_Er.

Una vez identificados los elementos presentes en la superficie se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la muestra. Después de realizar el análisis inicial, $t=0$ min, se realizaron dos bombardeos de argón a 3000eV, uno al minuto 1 y otro en el minuto 2. Los datos adquiridos no se consideraron ya que los espectros eran idénticos a los recogidos inicialmente. Los análisis posteriores se realizaron con bombardeos de argón a 5000eV. En este caso las etapas de bombardeo se dieron en los siguientes tiempo; espectro $t= 0$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t= 1$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=2$ min, 3 min bombardeo, espectro $t=5$ min,...

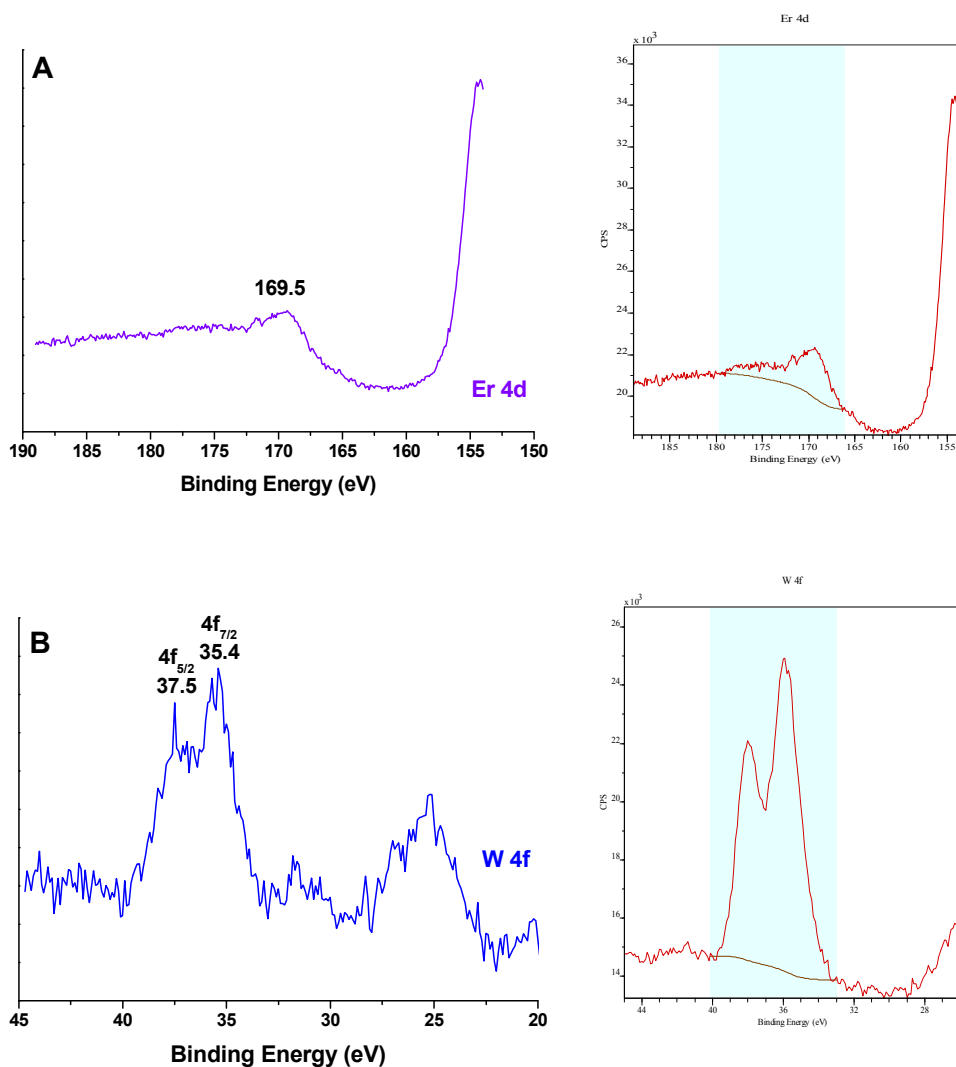


Figura 3.41. XPS de SH10_Er donde: a) espectro de alta resolución de Er4d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

En la figura 3.42, se muestra la evolución de los elementos presentes en la muestra a lo largo del tiempo donde (a) muestra la evolución del erbio y (b) muestra la evolución del wolframio. Las evoluciones a lo largo del tiempo del carbono y el oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

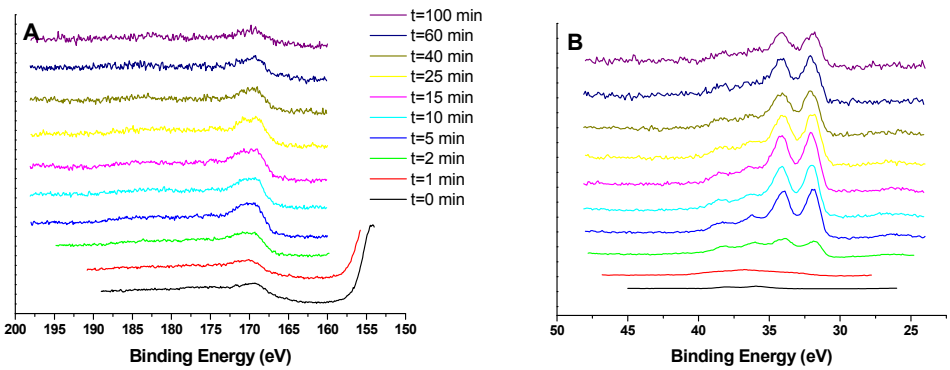


Figura 3.42. SH10_Er Evolución de las señales: a) erbio y b) wolframio a lo largo del tiempo.

En este caso la cuantificación de los elementos, además de mediante la integración de las señales de Er4d, C1s, O1s, y W4f, se ha realizado integrando dos señales de Si diferentes. En el resto de las muestras la cuantificación del silicio se ha realizado con la señal del pico Si2p, mientras en este caso se han utilizado dos cuantificaciones con la señal Si2p y con la señal Si2s. Esto se debe a que en el transcurso del análisis del perfil de profundidad, la señal de Si2p no tiene una línea base plana, por lo que se recogió también el espectro de alta resolución de la señal Si2s, donde la línea base se mantiene plana a lo largo de todo el análisis, para poder comparar los resultados. En la figura 3.43 (a) se muestran las integraciones a los 10 min de la señal de Si2p y en la figura 3.43 (b) se muestran la de Si2s.

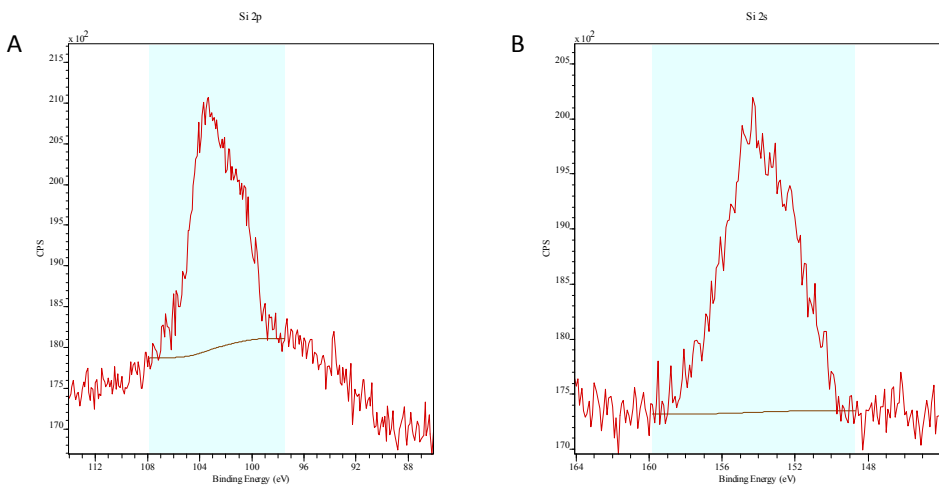


Figura 3.43. SH10_Er Integración de las señales de Si en t=10 min: a) Si2p y b) Si2s.

En la figura 3.44 se muestra la evolución de la concentración de (a) Er y W y (b) C y O, a lo largo del tiempo respecto a la cuantificación realizada con el pico Si2p. A su vez en la figura 3.45 se muestran reflejadas las evoluciones de la concentración de (a) Er y W y (b) C y O, respecto a la cuantificación realizada con el pico Si2s. Ambas evoluciones son muy similares con una pequeña desviación en los datos de las concentraciones atómicas.

Los porcentajes atómicos del erbio y del wolframio aumentan y disminuyen a la par, figura 3.44 (a) y figura 3.45 (a), ya que están directamente relacionados al proceder ambos del compuesto polianiónico con el que se decora la superficie. En el caso del carbono y del oxígeno sus porcentajes atómicos se comportan de manera inversa, figura 3.44 (b) y figura 3.45 (b). El porcentaje de carbono aumenta con el tiempo de bombardeo, ya que se está descubriendo la capa polimérica a la par que se extraen los POMs de la superficie. Con respecto al porcentaje de átomos de oxígeno, este disminuye ya que los oxígenos provienen del POM y de PAA que se está arrancando de la muestra.

En el espectro $t=0$ min, la concentración del erbio y del wolframio es menor es que las que se obtienen después de bombardear la muestra, ya que en el análisis inicial no se observan todos los polioxometalatos que están unidos a las cadenas de PAA. Después de bombardear la muestra durante 1 minuto el porcentaje de átomos de ambos aumenta, evidentemente, como consecuencia de que en esta zona hay más cantidad de polianiones alrededor de las cadenas de PAA. Este comportamiento permanece hasta $t=5$ min. En $t=10$ min la concentración de ambos elementos empieza a disminuir, ya que mediante el bombardeo hemos eliminado la mayor parte de los POMs que se encuentran decorando la SPF. A partir de $t=60$ min la concentración atómica de erbio se calcula con espectros cercanos al ruido, lo que indica que su presencia en la muestra es casi inexistente y que nos encontramos en la capa de polímero que recubre la oblea de silicio. A partir de este tiempo la concentración atómica del erbio y del wolframio disminuye notablemente calculando la concentración atómica del erbio con un espectro cercano al ruido y la siendo la concentración atómica del wolframio del 0.4 %.

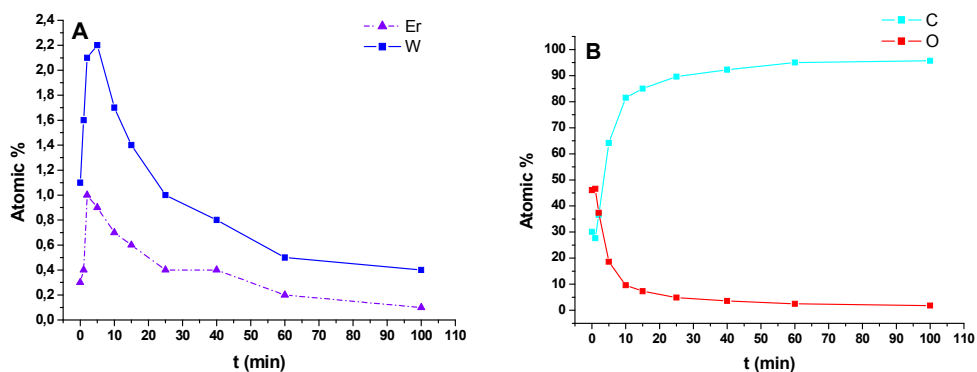


Figura 3.44. SH10_Er Evolución de concentraciones de: a) erbio y wolframio y b) carbono y oxígeno con el pico Si2p.

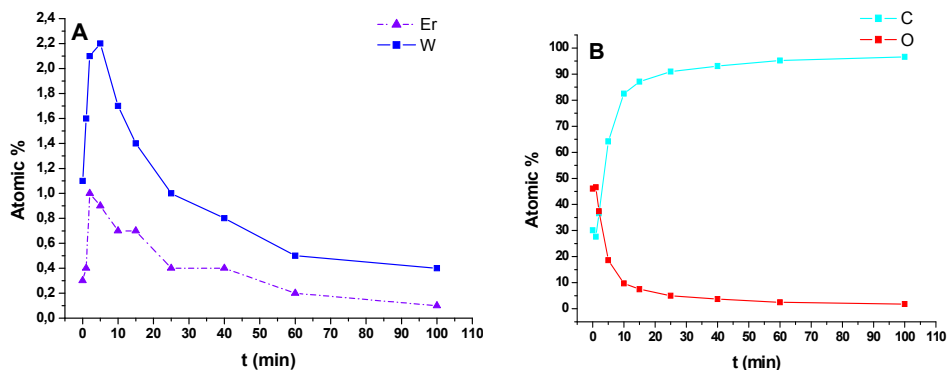


Figura 3.45. SH10_Er Evolución de concentraciones de: a) erbio y wolframio y b) carbono y oxígeno con el pico Si2s.

En este caso la relación W:Er es menor, 3.3:1, a la esperada 11:1, y el motivo está vinculado al exceso de Er que se añade a la disolución de reacción. En este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Er presente en la muestra, al no poder separar la señal en dos componentes, aunque si se puede afirmar que en ambos casos los Er están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Er-O.¹⁴¹

¹⁴¹ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

3.2.12. Superficie Híbrida 11 (SH11_Yb)

En la muestra SH11_Yb, el lantánido presente es el iterbio. Se ha realizado el espectro general, figura 3.46, donde se observa el pico más representativo del mismo del Yb, el, realizándose posteriormente el espectro detallado de la zona. La figura 3.47 (a) muestra la región donde aparece el pico del Yb4d y la integración de su señal, BE=185.9 eV.¹⁴² La señal 4d de este elemento, a pesar de que debería ser un doblete Yb4d_{3/2} y Yb4d_{5/2}, se muestra como singlete, por la cercanía de ambos picos. Para este pico de Yb siempre aparece una segunda señal satélite.¹⁴³ No aparecen interferencias y se confirma la presencia del iterbio en la muestra. Y en la figura 3.47 (b) se muestra el espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal, siendo W4f_{5/2} B.E.=37.9 eV y W4f_{7/2} B.E.=35.8 eV.¹⁴⁴

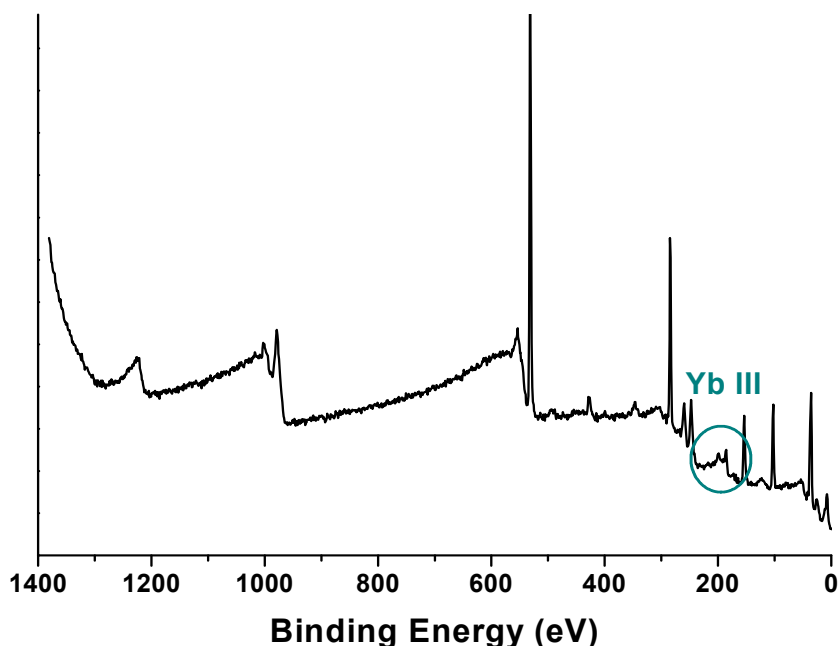


Figura 3.46. Espectro general de SH11_Yb.

¹⁴² a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Hagström, *Solid State Commun.*, **1970**, 8(15), 1245.

¹⁴³ Uwamino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2263.

¹⁴⁴ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

Además de los picos correspondientes al iterbio y al wolframio en el espectro general se observan las señales de los otros tres elementos presentes en la muestra C, O y Si. Los espectros de estos componentes y la integración de sus señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

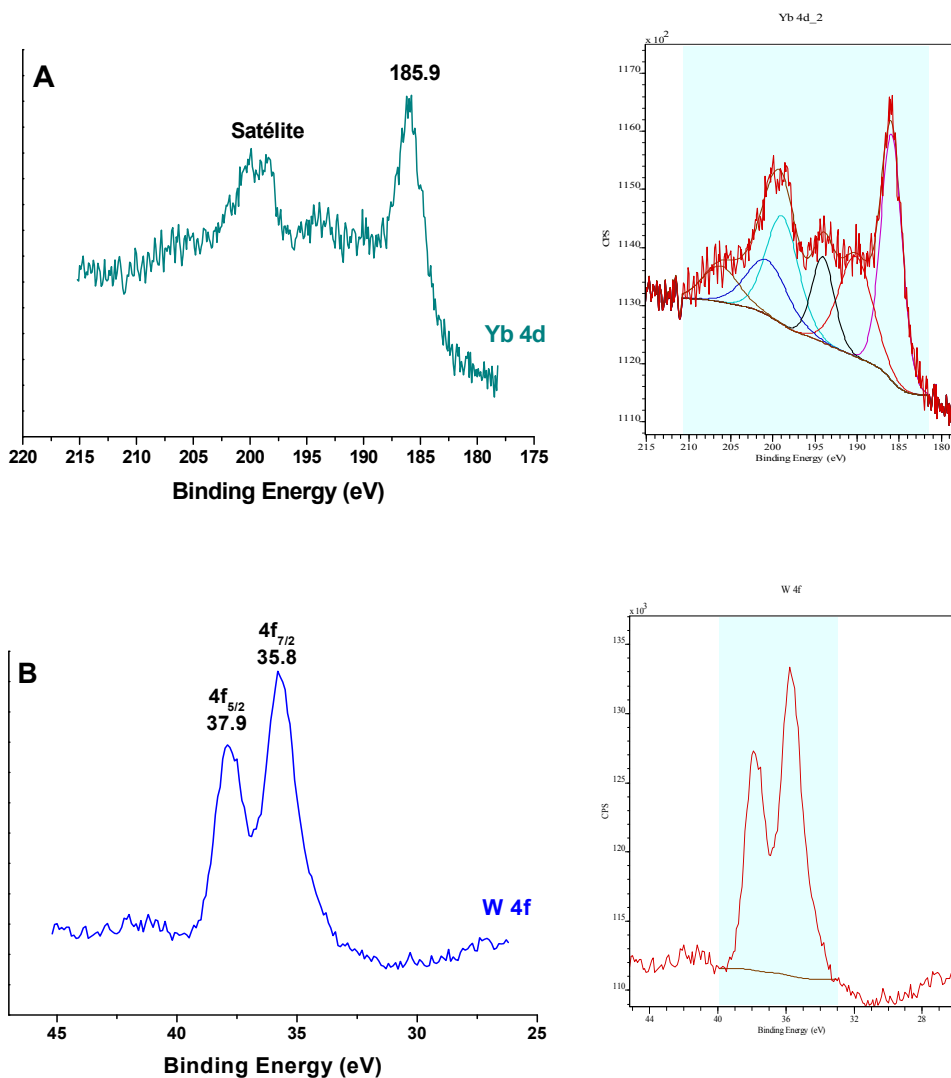


Figura 3.47. XPS de SH11_Yb donde: a) espectro de alta resolución de Yb4d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

Una vez identificados los elementos de la muestra, se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad. Después del análisis inicial $t=0$ min se realizaron una serie de bombardeos con Argón a 3000eV y se recogieron los datos obtenidos. Esto se hizo desde $t=0$ min hasta $t=120$ min. A pesar de bombardear la muestra en repetidas ocasiones, no se observaron grandes cambios en las concentraciones atómicas de los elementos, por lo que se procedió a realizar los nuevos bombardeos con Argón a 5000eV. Los tiempos son totales por este motivo, así el bombardeo marcado como $t'=130$ min quiere decir que el bombardeo con la nueva energía de iones se realizó durante 10 minutos ($t=120$ min energía de iones 3000 eV y 10 min energía de iones 5000 eV siendo el tiempo resultante de 130 minutos). Con esta segunda energía de iones se bombardeó la muestra hasta $t'=370$ min.

En esta muestra se han realizado diferentes bombardeos, por lo que la evolución de las señales del iterbio se va a presentar de manera separada. En la figura 3.48, se muestra la evolución de las señales del iterbio donde (a) son los tiempos comprendidos entre $t=0$ min hasta $t=120$ min y (b) son los tiempos comprendidos entre $t'=130$ min hasta $t'=370$ min. Las evoluciones a lo largo del tiempo del wolframio, del carbono y del oxígeno se detallan en el Apéndice, A.II.2.

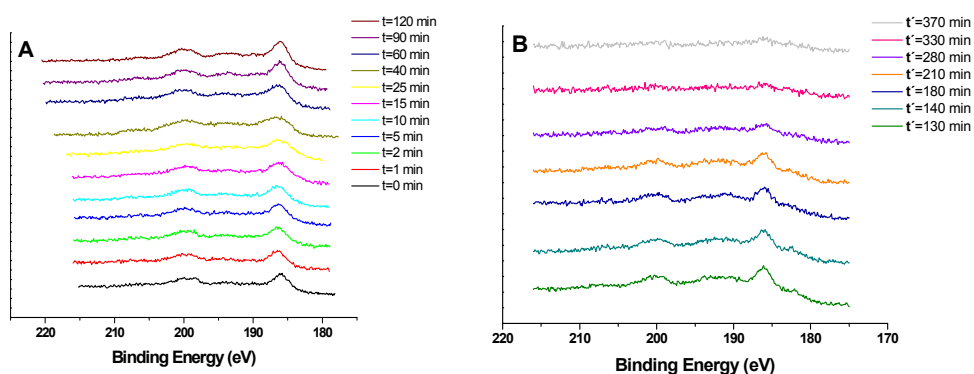


Figura 3.48. SH11_Yb Evolución de la señal de iterbio a lo largo del tiempo donde: a) $t=0$ min hasta $t=120$ min y b) $t'=130$ min hasta $t'=370$ min.

En la figura 3.49 se muestra la evolución de la concentración de los elementos: a) Yb y W; b) C y O, a lo largo del tiempo. La evolución del iterbio y del wolframio, figura 3.49 (a), es similar, ya que su presencia en la muestra procede del POM que decora la superficie. En el caso del carbono y del oxígeno, figura 3.49

(b), se comportan de forma inversa. El carbono aumenta a lo largo del experimento mientras que el oxígeno disminuye.

En los espectros desde $t=0$ min hasta $t=90$ min la concentración del iterbio y del wolframio aumenta. A partir de $t=130$ min donde (120 min Ar 3000 eV y 10 min Ar 5000 eV) hasta $t'=370$ min, las concentraciones atómicas de Yb y W disminuyen. A pesar de haber bombardeado la muestra durante 370 min no se consiguió llegar a extraer todos los POMs de la superficie, seguramente como consecuencia de que los polioxometalatos se hayan embebido en la matriz polimérica.

En el caso del oxígeno su concentración va disminuyendo a medida que se bombardea la muestra, ya que se están eliminando polioxometalatos de la superficie. Al no haber eliminado por completo los POMs, la concentración no llega a 0.

Con el carbono, al contrario que con el oxígeno, el porcentaje de átomos en la muestra aumenta a medida que vamos bombardeándola. Evidentemente, pasamos de tener la superficie recubierta con POMs, a la oblea de silicio recubierta por la matriz de poliestireno.

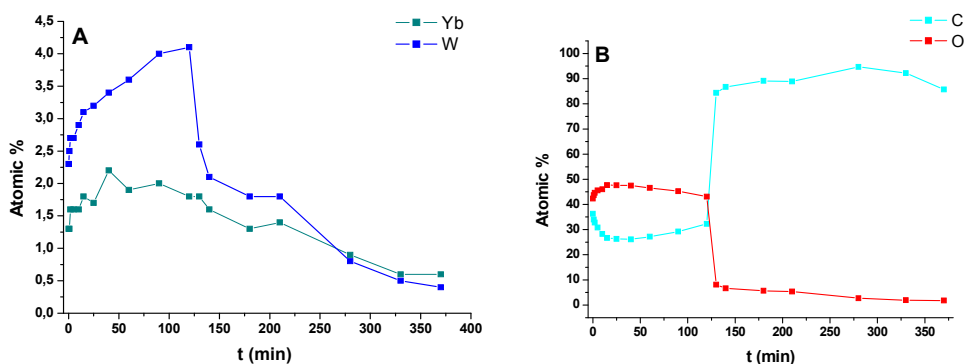


Figura 3.49. SH11_Yb Evolución de concentraciones de: a) gadolinio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación W:Yb es menor a la esperada, 1,3:1, como consecuencia del exceso de Yb que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Yb presente en la muestra, aunque si se puede afirmar que en ambos casos los Yb están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Yb-O.¹⁴⁵

3.2.13. Superficie Híbrida 12 (SH12_Lu)

Se ha realizado el espectro general, figura 3.50, donde se observa el pico característico de Lu, realizándose posteriormente el espectro detallado de la zona. Como se observa en la figura 3.51 (a), aparece el pico del Lu4d, donde Lu4d_{3/2} B.E.= 207.1 eV y Lu4d_{5/2} B.E.= 197.2 eV.¹⁴⁶ El doblete aparece de manera definida, como muestra de que el elemento está presente en la superficie. Y en la figura 3.51 (b) se muestra el espectro de alta resolución del W4f, siendo W4f_{5/2} B.E.=38.5 eV y W4f_{7/2} B.E.=36.3 eV.¹⁴⁷

Además de las señales del lutecio y del wolframio en el espectro general se observan las señales de los demás elementos presentes en la superficie C, O y S. Los espectros de estos componentes y la integración de sus señales se detallan en el Apéndice, A.II.2.

¹⁴⁵ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, **1992**.

¹⁴⁶ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) SarmaJ. *Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1980**, 20, 25; c) Capitan, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99(13), 4655.

¹⁴⁷ a) Nefedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, 20, 2307; b) Nefedov, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, 26(1), 65; c) Halada, *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342; d) Katrib, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, 76, 195; e) Ho, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(18), 4779; f) Fleisch, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 488.

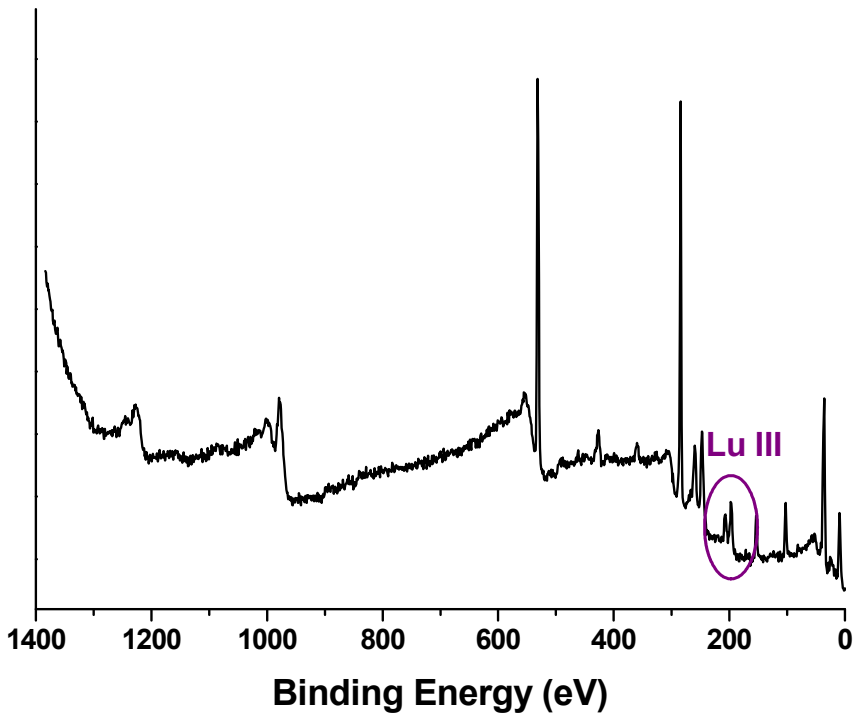


Figura 3.50. Espectro general de SH12_Lu.

Una vez identificados los elementos presentes en la muestra se procedió a realizar el análisis del perfil de profundidad de la superficie. Después del análisis inicial $t=0$ min se realizaron dos bombardeos de iones de argón a 3000 eV uno al minuto 1 y otro al minuto 2, aunque los datos obtenidos no se tomaron en cuenta ya que los espectros eran idénticos a los iniciales. Los análisis posteriores se realizaron con barridos de iones de argón a 5000 eV. En este caso las etapas de bombardeo se dieron en tiempos: espectro $t=0$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=1$ min, 1 min de bombardeo, espectro $t=2$ min, 1 min bombardeo, espectro $t=3$ min,...

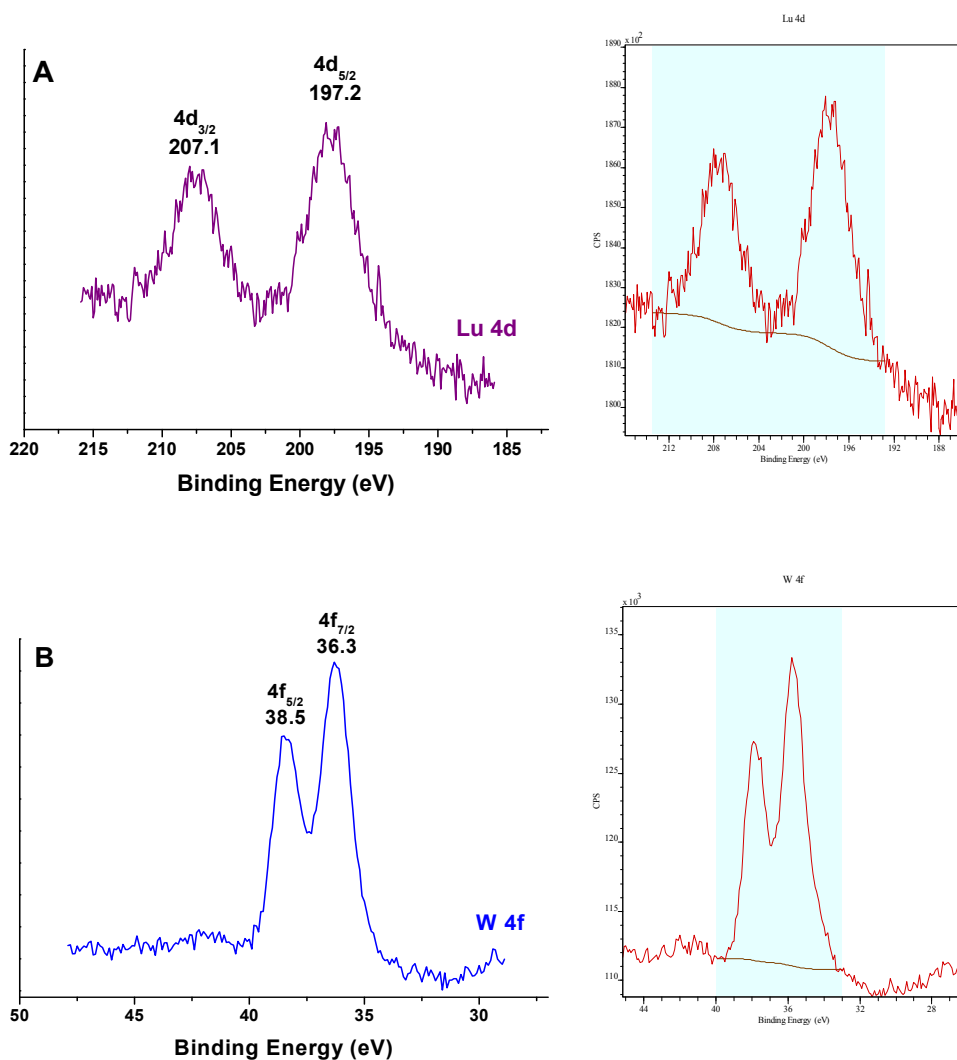


Figura 3.51. XPS de SH12_Lu donde: a) espectro de alta resolución de Lu4d y la integración de su señal y b) espectro de alta resolución del W4f y la integración de su señal.

En la figura 3.52 se muestra la evolución de los elementos después de un determinado tiempo de bombardeo, donde a) muestra la evolución del neodimio y b) la del del wolframio. Cada espectro se ha tomado después de un bombardeo de iones de argón, los tiempos que aparecen son los totales (espectro t=0min, 1 min de bombardeo, espectro t=1 min, 1 min de bombardeo, espectro t=2 min, 3 min bombardeo, espectro t=5 min,...).

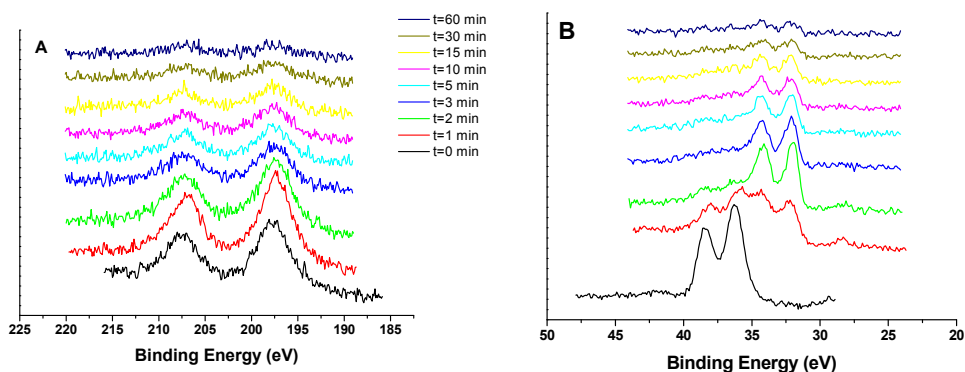


Figura 3.52. SH12_Lu Evolución de las señales: a) lutecio y b) wolframio a lo largo del tiempo.

En la figura 3.53 aparecen las evoluciones de la concentración de estos elementos: a) Lu y W; b) C y O, a lo largo del tiempo. La evolución del lutecio y del wolframio, figura 3.53 (a), es similar, ya que su presencia en la muestra procede del POM que decora la superficie. En el caso del carbono y del oxígeno, figura 3.53 (b), a pesar de que inicialmente el oxígeno muestre una mayor concentración atómica debido al exceso de reactivo en la superficie, su relación de porcentajes atómicos a partir de $t=15$ min es contrario. El carbono aumenta a lo largo del experimento, ya que se están extrayendo los polianiones que están sobre la superficie, dejando al descubierto la capa polimérica. El oxígeno por su parte evoluciona de manera contraria, ya que el polianión contiene oxígenos, que se están arrancando con los bombardeos, a la par de estar arrancando los oxígenos provenientes de la cadena polimérica PAA.

En $t=1$ min, se obtiene la concentración atómica máxima del lutecio y del wolframio. A partir de $t=2$ min y hasta $t=30$ min estas concentraciones atómicas van disminuyendo hasta que, finalmente, en $t=60$ min se obtienen valores de las mismas mediante espectros cercanos al ruido.

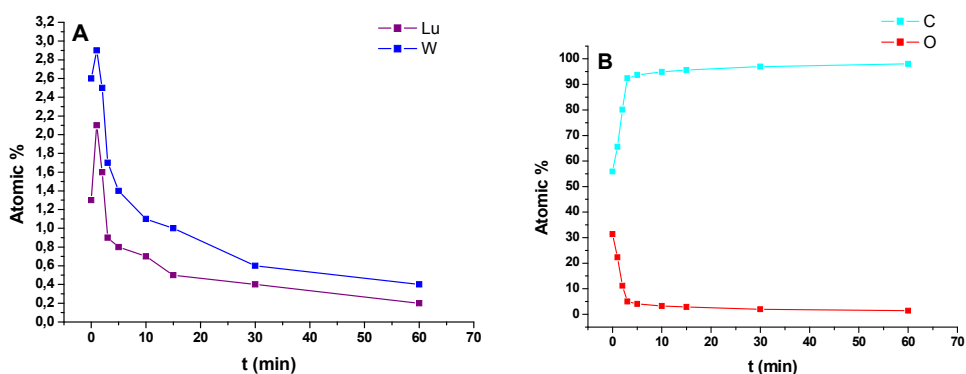


Figura 3.53. SH12_Lu Evolución de concentraciones de: a) lutecio y wolframio y b) carbono y oxígeno.

La relación W:Lu es menor a la esperada, 2:1, y esto está relacionado con el exceso de Lu que se añade a la disolución de reacción. Con este elemento no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada tipo de Lu presente en la muestra, aunque si se puede afirmar los Lu están unidos a O, ya que su señal coincide con las uniones Lu-O.¹⁴⁸

3.3. Análisis Superficial y Topográfico mediante Espectroscopía Raman Confocal con y Microscopía de Fuerza Atómica

En este apartado se discuten los análisis superficiales y topográficos de las superficies mediante Espectroscopía Raman Confocal y Microscopía de Fuerza Atómica.

3.3.1. Superficies Poliméricas Funcionalizadas (SPF)

En la figura 3.54, se observa la estructura de las dos capas que se obtienen en las SPF, donde la capa roja corresponde a la oblea de silicio y la capa azul a la parte polimérica formada por la matriz de poliestireno y el copolímero PS-b-PAA. La oblea de silicio solo muestra señales en la zona comprendida entre 0 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} . En cambio la capa constituida por PS-PAA además de las señales que muestra en la zona entre 0 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , muestra un pico ancho entre 3000 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} .

¹⁴⁸ Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Minnesota, 1992.

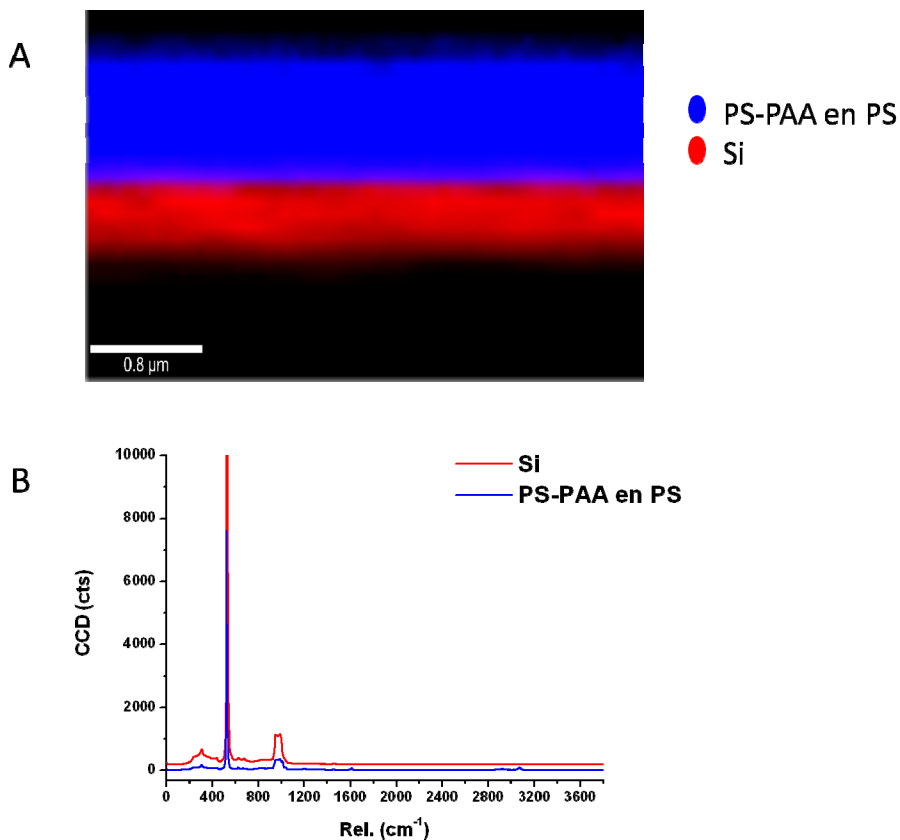


Figura 3.54. Raman Confocal de SPF donde: a) imagen de las capas y b) gráfico de las señales.

El estudio topográfico de la SPF, figura 3.55, nos muestra una superficie uniforme sin grandes variaciones en su topografía, con picos máximos de 16 nm a lo largo de la misma.

Así, el análisis de una zona en concreto, figura 3.56, muestra picos de entre 4 nm y 8 nm, relativamente estrecha y uniforme en toda la superficie.

Este análisis permite establecer que las superficies SPF son homogéneas a nivel topográfico.

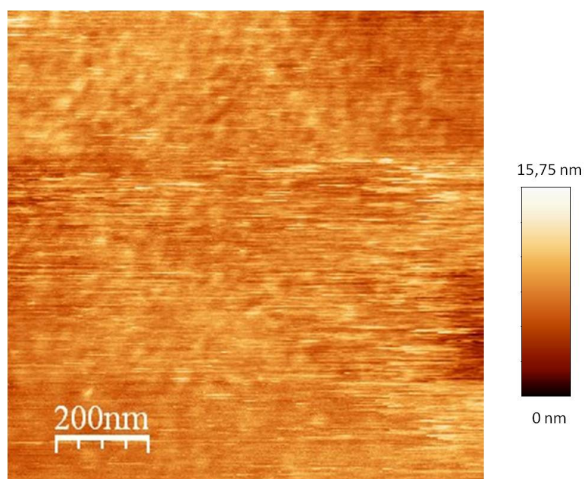


Figura 3.55. SPF Imagen AFM 2D.

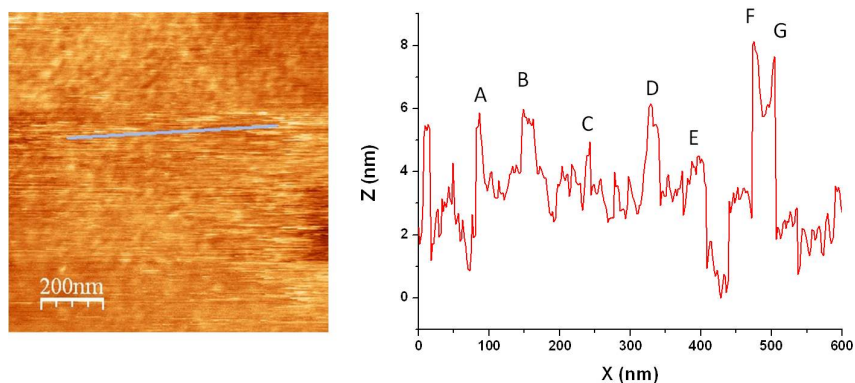


Figura 3.56. SPF Análisis topográfico.

3.3.2. Superficie Híbrida 1 (SH1_Ce)

En la figura 3.57 (a), se observa claramente que la superficie híbrida está constituida por tres capas diferentes. La roja, correspondiente a la oblea de silicio, la azul, formada por PS de alta densidad y el copolímero PS- β -PAA y la verde formada por los POMs de $\text{Ce}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$. En la figura 3.57 (b) se muestran los espectros de cada una de las capas que forman la muestra, y en la figura 3.57 (c) se muestra la zona ampliada del espectro que corresponde a la zona donde se encuentran las señales correspondientes a los polioxometalatos. La señal que se encuentran las señales correspondientes a los polioxometalatos. La señal que se corresponde con los POMs es la comprendida entre 2800 cm^{-1} y 2950 cm^{-1} .

El estudio topográfico de SH1_Ce, figura 3.58, nos muestra una superficie homogénea con picos máximos de 139 nm, a pesar de encontrar algunas zonas con picos de más intensidad. Con el fin de observar la topografía concreta en diferentes áreas se han realizado los estudios topográficos en dos zonas diferentes. En la figura 3.59 (a), se muestran picos comprendidos entre 13 nm y 45 nm y en la figura 3.59 (b), la topografía aparecen picos entre 13 nm y 55 nm. Se puede establecer que la muestra tiene una topografía homogénea, con alguna zona de aglomeraciones puntuales de polioxometalatos.

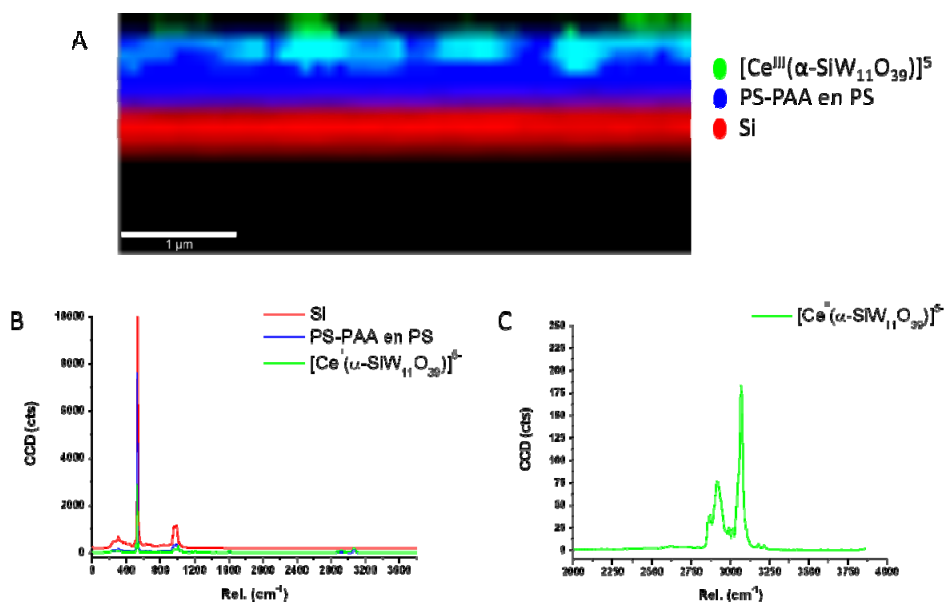


Figura 3.57. Raman Confocal de SH1_Ce donde: a) imagen de las capas, b) gráfico de las señales y c) ampliación del gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

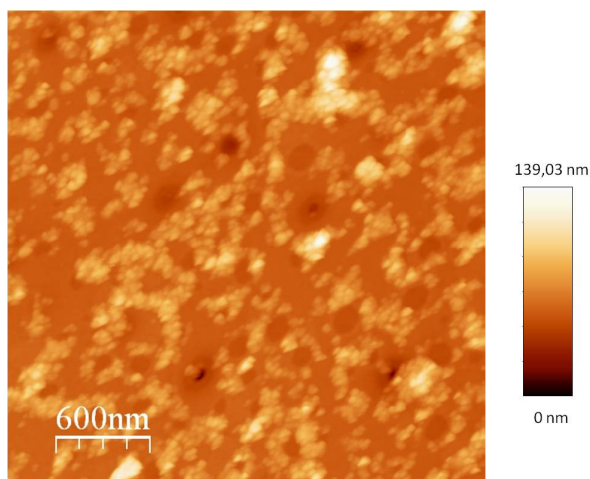


Figura 3.58. SH1_Ce Imagen AFM 2D.

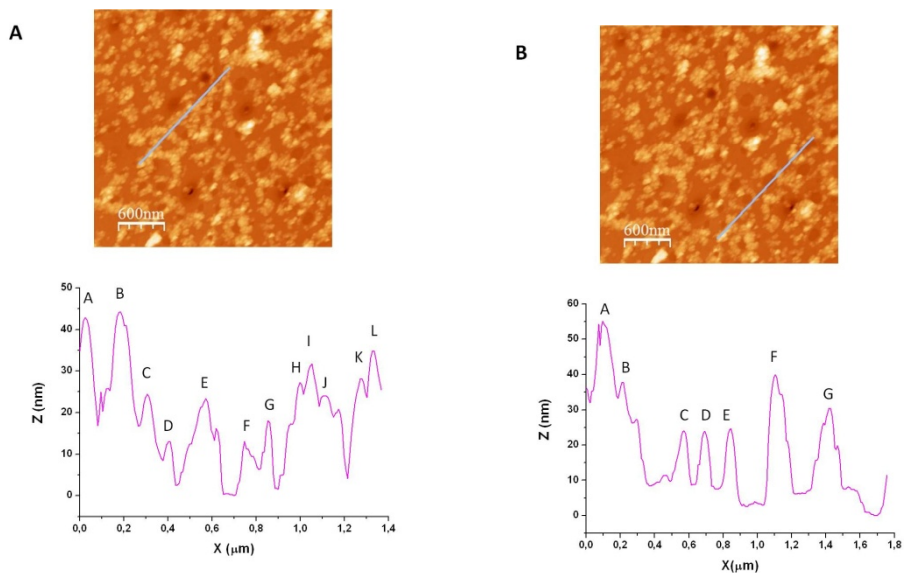


Figura 3.59. SH1_Ce Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.3. Superficie Híbrida 2 (SH2_Pr)

A pesar de haber realizado el experimento de Raman confocal en esta muestra, no se ha conseguido la imagen de las capas que se forman ya que la capa más superficial donde se encuentra el POM-Ln no da señal. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.60.

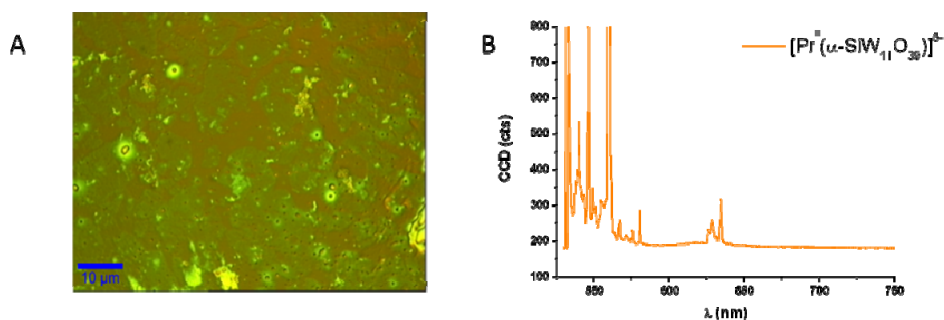


Figura 3.60. Raman Confocal de SH2_Pr donde: a) imagen de la superficie y b) gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de la SH2_Pr, figura 3.61, nos muestra una distribución uniforme con una zona aislada de picos de mayor altura, donde el máximo está en 125 nm. Para observar esta zona y compararla con el resto de la superficie se han realizado dos análisis diferentes.

En la figura 3.62 (a), se observan picos comprendidos entre 29 nm y 15 nm, de anchuras de menos de 0,1 μm para cada pico. Sin embargo en la figura 3.62 (b), las señales C, D y E son picos de 85 nm, 108 nm y 111 nm respectivamente formando un pico conjunto de 0,5 μm de anchura. Por otra parte, las señales A, B, F y G muestran picos de 14 nm, 20 nm, 16 nm y 34 nm.

Esto indica que a pesar de encontrar una aglomeración de polianiones en una zona puntual el resto de la superficie está compuesto por una topografía homogénea.

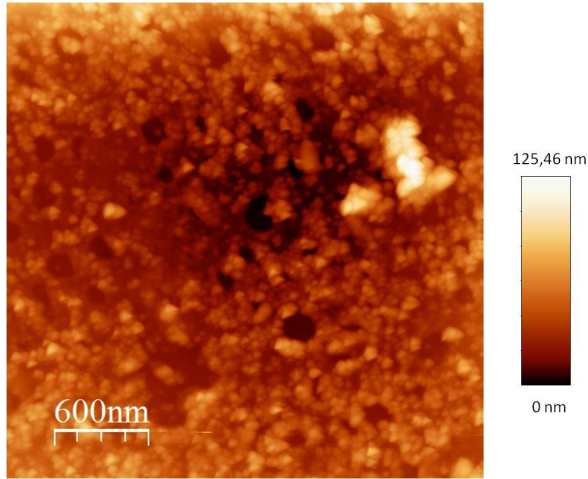


Figura 3.61. SH2_Pr Imagen AFM 2D.

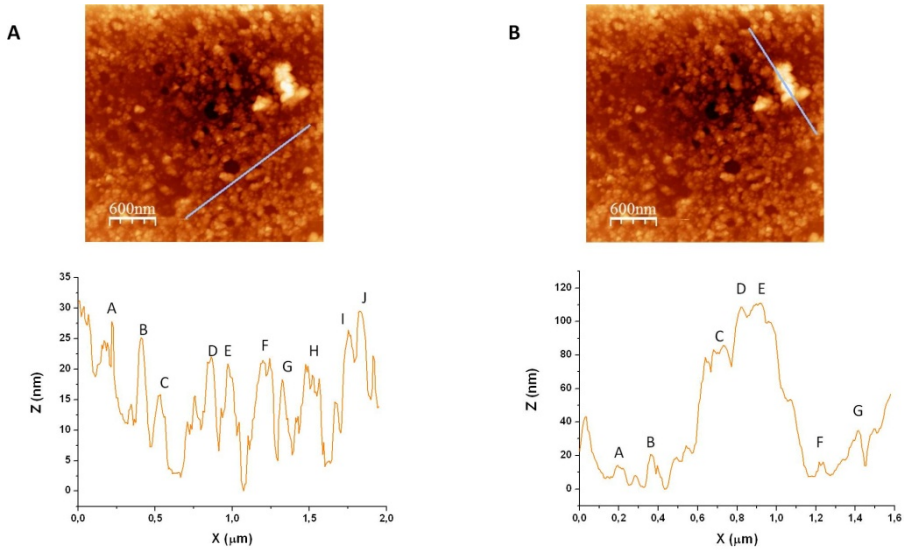


Figura 3.62. SH2_Pr Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.4. Superficie Híbrida 3 (SH3_Nd)

A pesar de haber realizado el experimento de Raman confocal en esta muestra, no se ha conseguido la imagen de las capas que se forman ya que la muestra no da señal Raman. Esto puede ser debido a que la longitud de onda con la que se irradia la muestra no es la adecuada para excitarla. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.63.

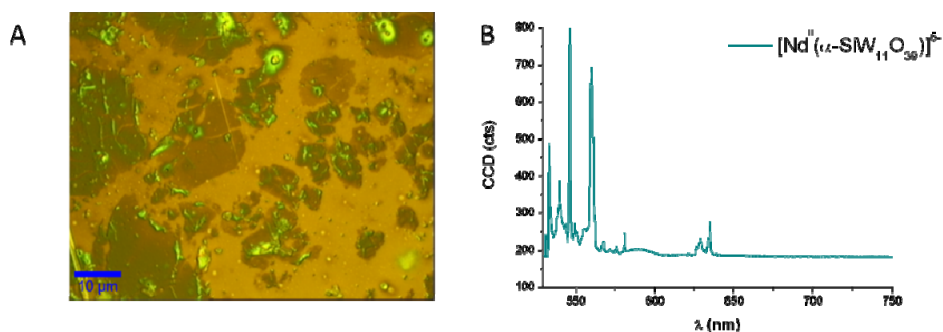


Figura 3.63. Raman Confocal de SH3_Nd donde: a) imagen de la superficie y b) gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de la SH3_Nd, figura 3.64, nos muestra grandes picos repartidos en diferentes zonas de la superficie. El máximo en este caso se encuentra a 452 nm. Con el fin de observar las aglomeraciones formadas en la misma se han realizado análisis de diferentes zonas de la muestra.

En la figura 3.65 (a) se observa un pico ancho de 0,4 μm con dos picos correspondientes a la señal A y B con valores de 203 nm y 138 nm. En esta misma zona también encontramos la señal C con altura de 303 nm y de anchura 0,5 μm . En la figura 3.65 (b), se ha tomado una mayor zona en el eje X donde también aparecen picos de alturas semejantes a las de la zona A. Las señales muestran picos de entre 234 nm, señal D, y 169 nm, señal C, con anchuras de 0,5 μm y 0,12 μm , respectivamente.

Esta superficie no es homogénea ya que los picos, a pesar de tener alturas similares, no están repartidos por la superficie de manera ordenada. Las aglomeraciones de polianiones se dan en una zona específica de la superficie.

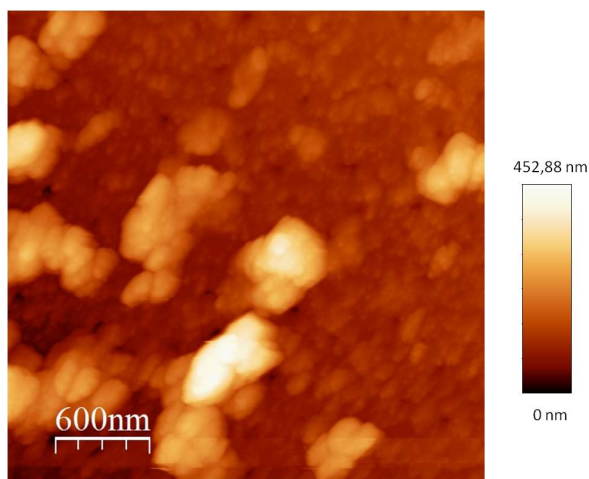


Figura 3.64. SH3_Nd Imagen AFM 2D.

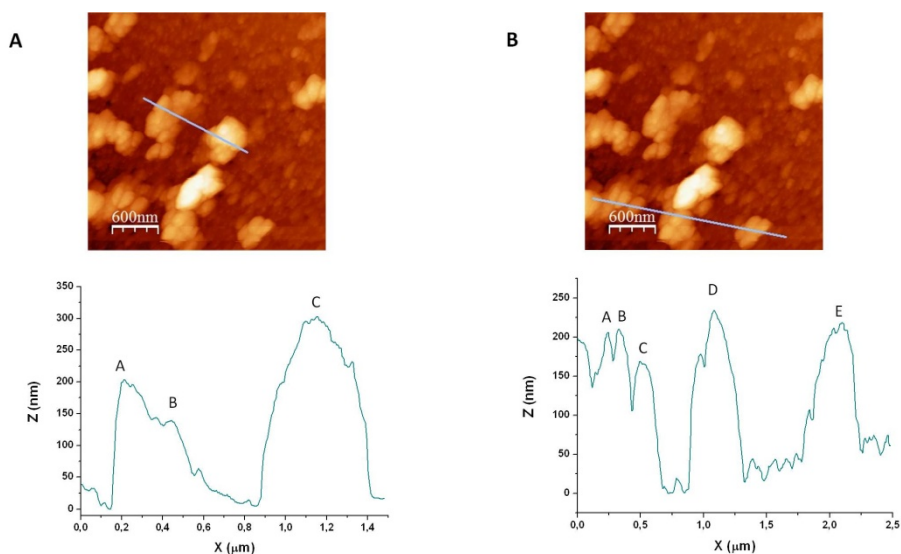


Figura 3.65. SH3_Nd Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.5. Superficie Híbrida 4 (SH4_Sm)

En la figura 3.66, se observa claramente que la superficie híbrida que contiene $\text{Sm}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$ está formada por tres capas diferentes. La roja, correspondiente a la oblea de silicio, la azul, formada por PS y el copolímero PS-PAA y la verde constituida por los POMs. En el gráfico que se muestra en la figura 3.39. (b) se observan los espectros de cada una de las capas que conforman esta superficie híbrida. En la figura 3.39. (c) se observa la ampliación del espectro

correspondiente al $\text{Sm}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ de la zona comprendida entre 1400 y 3700 cm^{-1} . Donde, además de la señal que se le atribuye a la capa polimérica, pico ancho entre 3000 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} , se observa la señal correspondiente al POM, siendo un pico ancho comprendido entre 1800 cm^{-1} y 2400 cm^{-1} .

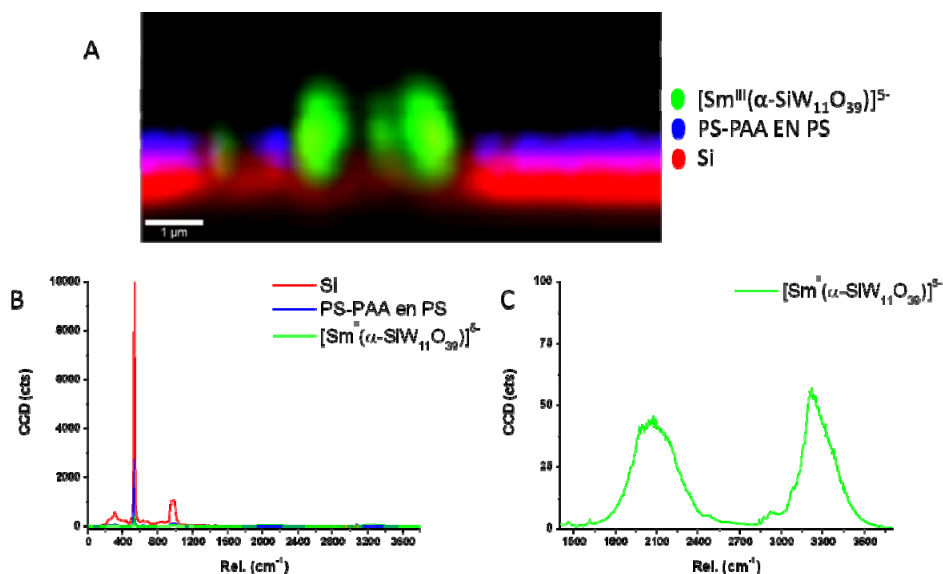


Figura 3.66. Raman Confocal de SH4_Sm donde: a) imagen de las capas, b) gráfico de las señales y c) ampliación del gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de la SH4_Sm, figura 3.67, nos muestra una superficie con picos uniforme. El máximo en este caso se encuentra a 458 nm. Con el fin de observar con más detalle la topografía se ha realizado el análisis de dos zonas diferentes de la muestra.

En la figura 3.68 (a), se observan picos comprendidos entre 17 nm (señal I) y 47 nm (señal F). La anchura de las señales en este caso no supera los 0.1 μm.

Sin embargo, en la figura 3.68 (b), se observan picos de 435 nm (señal C), 425 nm (señal B), 393 nm (señal A). Los elevados valores que se obtienen analizando en esta zona no se pueden comparar con los obtenidos en la zona 1, ya que al encontrarnos con una zona en la que se observa un poro, los valores de los picos obtenidos son mucho mayores. Esta gran depresión en el lateral de la zona analizada, coincide con el grosor final de la superficie híbrida.

Se puede considerar esta superficie como homogénea ya que la tendencia general en la misma se corresponde a picos de alturas similares, a pesar de que el máximo sea mucho mayor a la media debido al poro en el que se puede observar la oblea de silicio sin recubrir.

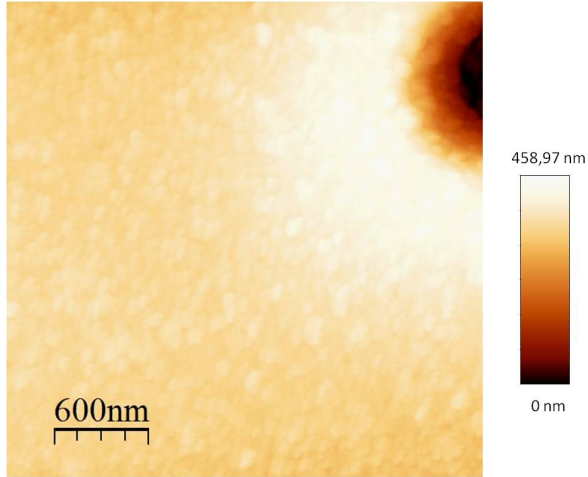


Figura 3.67. SH4_Sm Imagen AFM 2D.

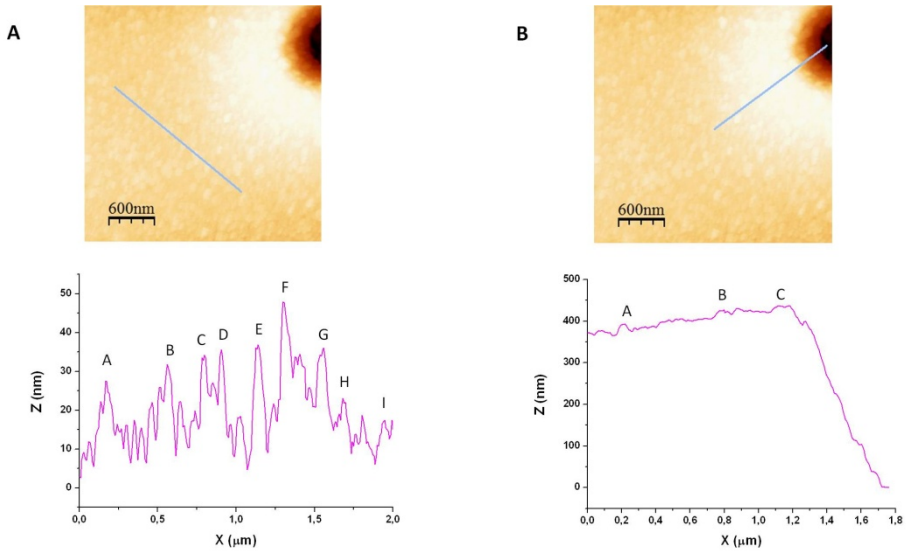


Figura 3.68. SH4_Sm Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.6. Superficie Híbrida 5 (SH5_Eu)

En la figura 3.69 (a), se observa la imagen generada superficie híbrida que contiene $\text{Eu}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})^{5-}$ está formada por tres capas diferentes. La roja, correspondiente a la oblea de silicio, la azul, formada por PS y el copolímero PS-PAA y la verde formada por los POMs. En la figura 3.69 (b) se muestran los espectros obtenidos para cada que forma la superficie, y en la figura 3.69 (c) se ha realizado la ampliación del espectro entre 1400 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} de la capa formada por los polioxometalatos. En esta región, además de aparecer la señal correspondiente a la parte polimérica de la superficie comprendido entre 3000 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} , se observan la señal correspondiente al POM. En este caso aparecen una serie de señales, la primera entre 1500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , la segunda entre 1800 cm^{-1} y 2100 cm^{-1} y la tercera, la más intensa, entre 2350 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} .

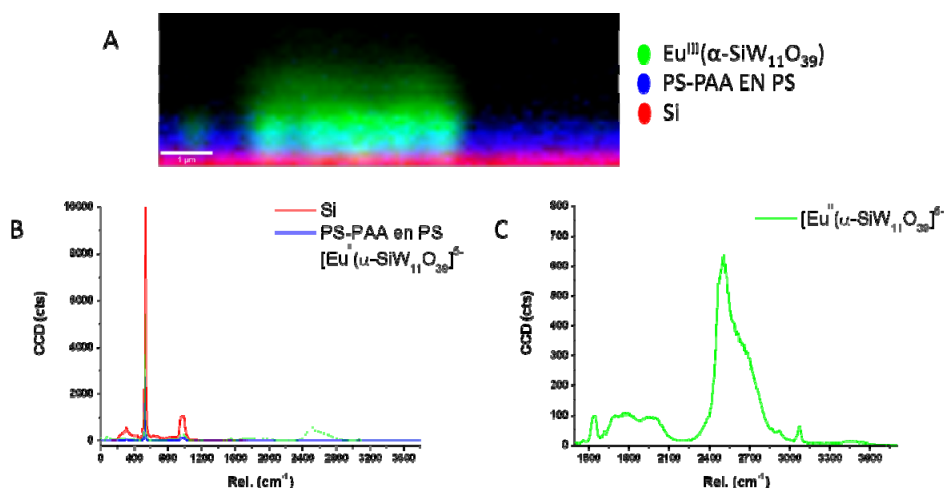


Figura 3.69. Raman Confocal de SH5_Eu donde: a) imagen de las capas, b) gráfico de las señales y c) ampliación del gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de SH5_Eu, figura 3.70, nos muestra una distribución uniforme, aunque al encontrarnos dos poros en la superficie el pico máximo se encuentra en 199 nm.

En la figura 3.71 (a), se muestra una zona específica en la que aparecen picos comprendidos entre 28 nm, señal C, y 39 nm, señal A. La anchura de los picos en este caso no es mayor de 0,1 μm en ninguna de las señales.

Por otra parte en la figura 3.71 (b), se muestra la topografía de otra zona, la cual presenta dos pequeñas depresiones, localizadas entre las señales A y B; y entre las señales D y E, siendo la señal A 107 nm, la señal B 90 nm, la señal D 74 nm y la señal E 71 nm. El valor de los picos cercanos a estas zonas siempre será mayor que en el resto de la superficie debido a la gran diferencia de altura, ya que se han estudiado zonas con poros.

A pesar de las zonas en las que aparecen los poros, esta superficie muestra una topografía homogénea.

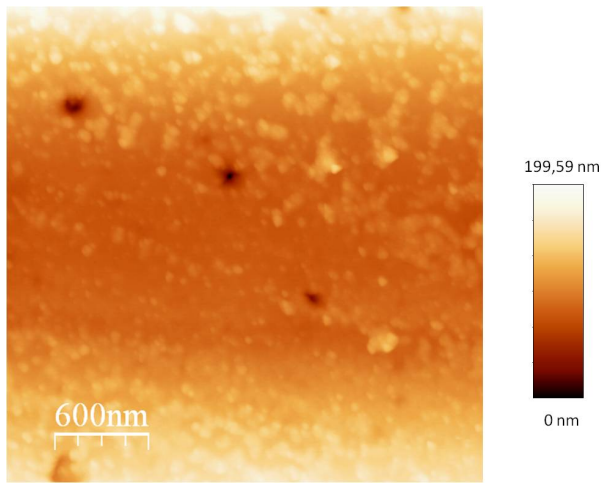


Figura 3.70. SH5_Eu Imagen AFM 2D.

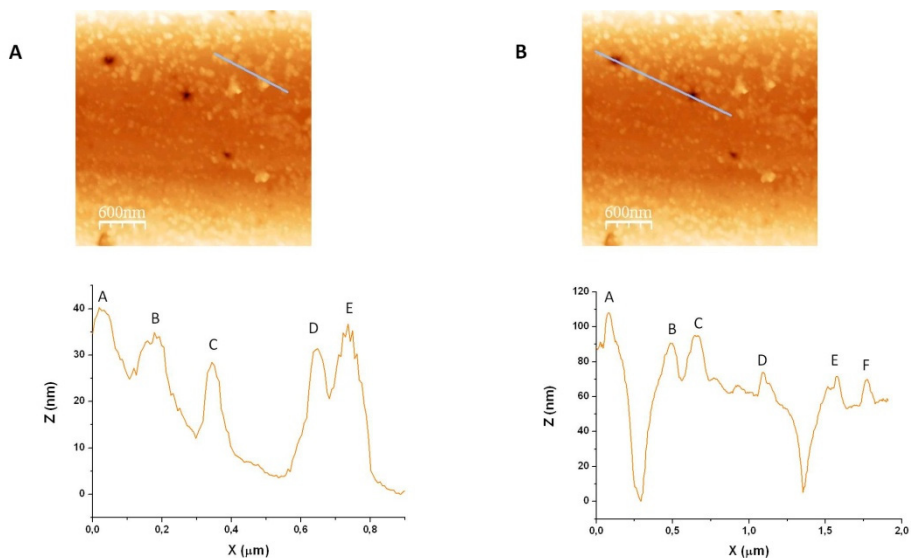


Figura 3.71. SH5_Eu Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.7. Superficie Híbrida 6 (SH6_Gd)

Debido a que la longitud de onda con la que se realiza este análisis no tiene la energía suficiente para excitar la muestra, no se ha conseguido la imagen de las capas que se forman en la superficie híbrida. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.72.

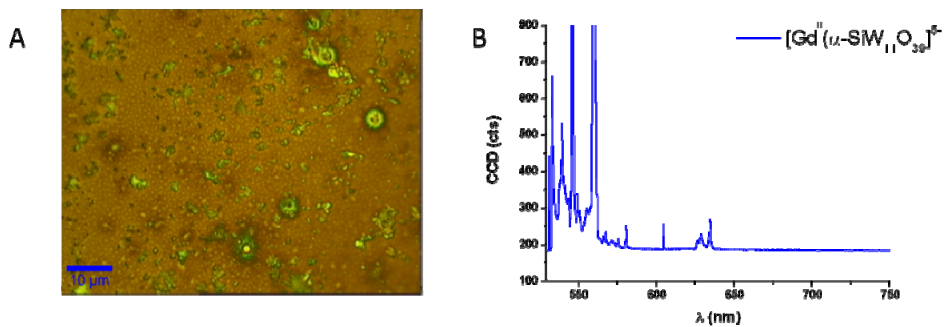


Figura 3.72. Raman Confocal de SH6_Gd donde: a) imagen de la superficie y b) gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de la superficie SH6_Gd, figura 3.73, nos muestra una distribución uniforme con una zona aislada con un pico de mayor altura, donde el máximo esta en 143 nm. Para analizar la superficie en general se han realizado dos análisis en zonas diferentes.

En la figura 3.74 (a), se observan picos comprendidos entre 29 nm (señal D) y 46 nm (señal G), en este rango se encuentran las señales A, B, C, D, E, G, H, I, J y K, y de anchuras de menos de $0.1 \mu\text{m}$ para cada pico. Pero la señal correspondiente al pico F tiene una altura de 103 nm con una anchura de $0.15 \mu\text{m}$. Este pico corresponde a una aglomeración aislada en la superficie. En la figura 3.74 (b), los picos que aparecen son de valores comprendidos entre 47 nm, señal K, y 20 nm, señal M. La anchura de las señales no es superior a $0.12 \mu\text{m}$.

Se puede establecer que a pesar de encontrar una aglomeración de polianiones en una zona puntual el resto de la superficie está compuesto por una topografía homogénea.

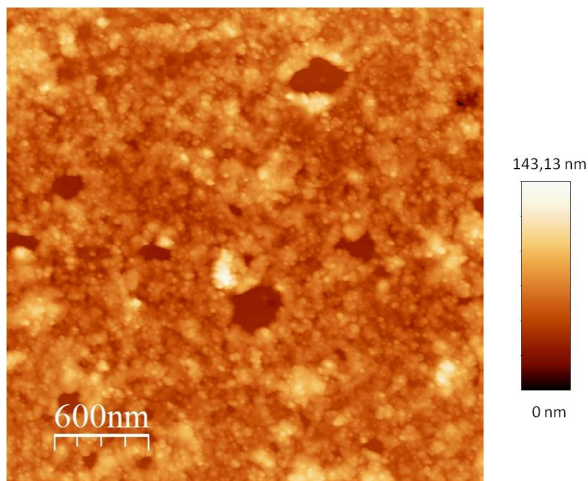


Figura 3.73. SH6_Gd Imagen AFM 2D.

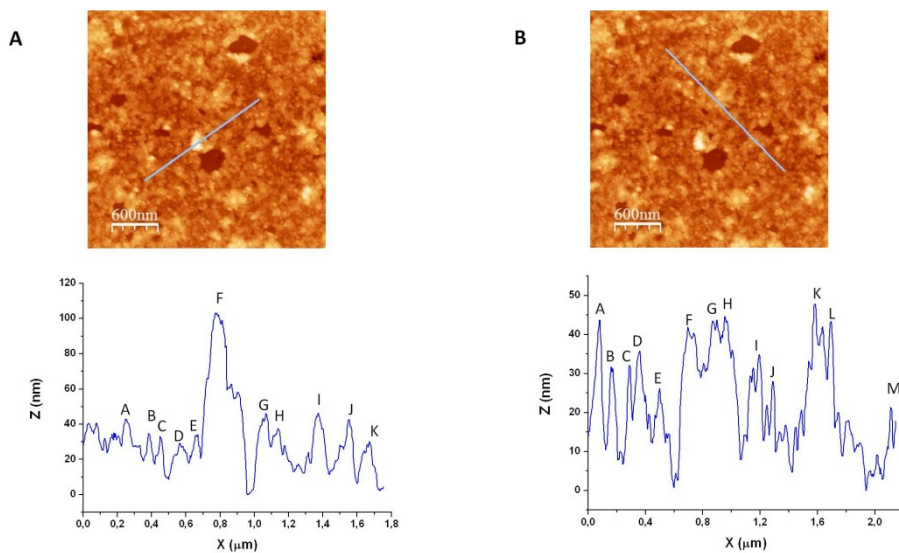


Figura 3.74. SH6_Gd Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.8. Superficie Híbrida 7 (SH7_Tb)

En el Raman confocal en esta muestra no se ha conseguido la imagen de las capas que se forman ya que la muestra no da señal Raman. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.75.

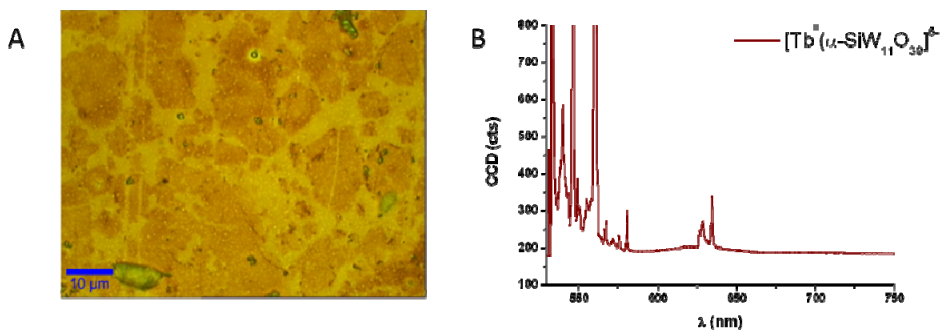


Figura 3.75. Raman Confocal de SH7_Tb donde: a) imagen de la superficie y b) gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de la muestra SH7_Tb, figura 3.76, nos muestra una superficie homogénea con picos máximos de 76 nm. Con el fin de observar la topografía concreta en diferentes áreas se han realizado los estudios topográficos en dos zonas diferentes.

En la figura 3.77 (a), aparecen picos comprendidos entre 26 nm, señal I, y 44 nm, señal F. La anchura de los picos en este caso no es mayor de 0,1 μm en ninguna de las señales. Por otra parte en la figura 3.77 (b), la topografía tiene picos entre 16 nm, señal C, y 42 nm, señal H. En este caso la anchura de los picos puede llegar a ser hasta de 0,15 μm .

Se puede concluir que SH7_Tb muestra una topografía homogénea siendo todos los picos de una altura similar y sin que aparezcan aglomeraciones de polianiones en ninguna zona de la superficie.

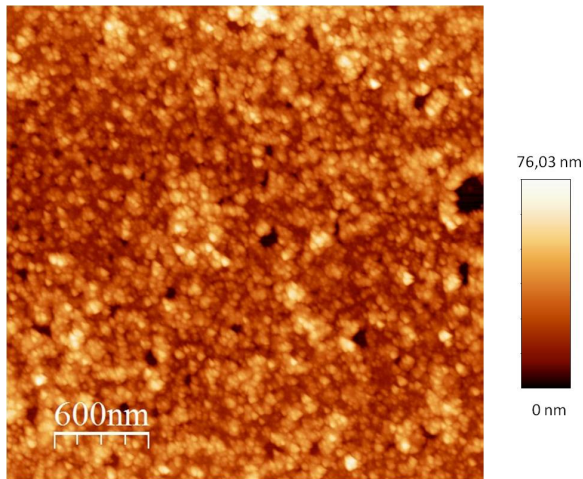


Figura 3.76. SH7_Tb Imagen AFM 2D.

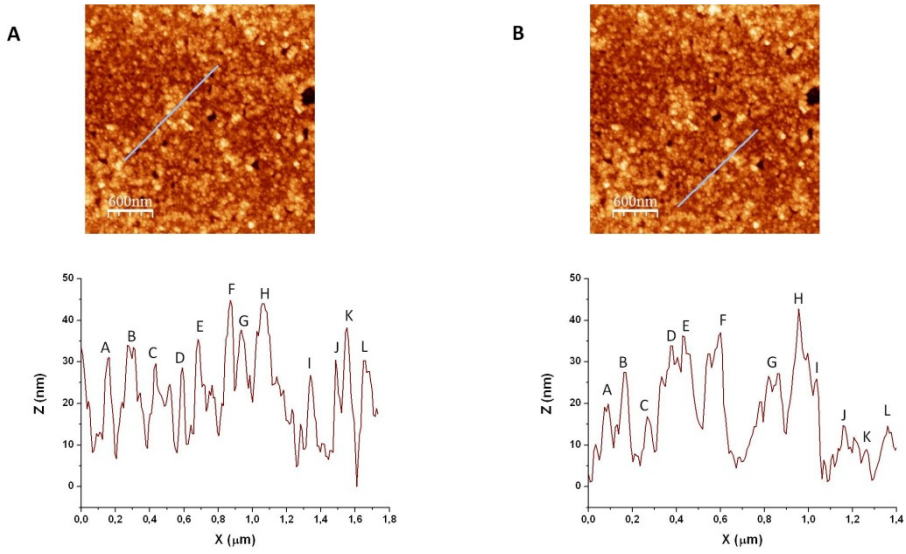


Figura 3.77. SH7_Tb Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.9. Superficie Híbrida 8 (SH8_Dy)

Con esta superficie no se ha recogido la imagen de las capas que se forman en la misma. Como ya se ha comentado con anterioridad, debido a la longitud de onda con la que se irradia. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.78.

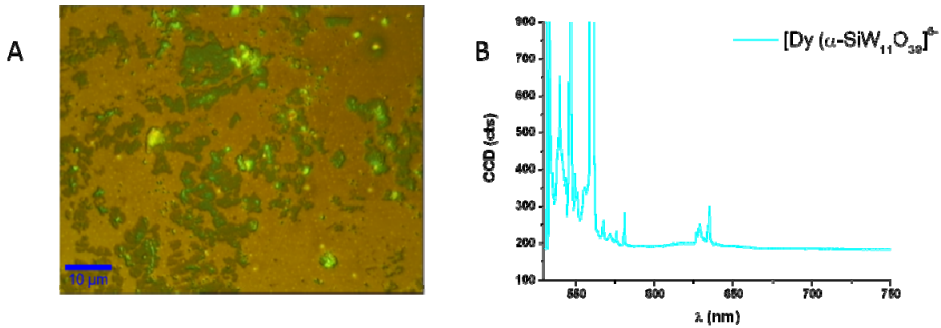


Figura 3.78. SH8_Dy Imagen Raman.

El estudio topográfico de SH8_Dy, figura 3.79, nos muestra una superficie homogénea con picos máximos de 382 nm, a pesar de encontrar algunas zonas con picos de más intensidad, lo que nos indica picos de mayor altitud. Con el fin de observar la topografía concreta en diferentes áreas se han realizado los estudios topográficos en dos zonas diferentes.

En la figura 3.80 (a), se pueden diferenciar dos zonas, una formada por las señales de la A a la E, que van desde 127 nm hasta 62 nm respectivamente. Y la segunda formada por las señales desde la F hasta la K, con picos comprendidos entre 57 nm, señal I, y 35 nm, señal J. La anchura de las señales es de 0,25 μm y 0,15 μm . Por otra parte en la figura 3.80 (b), la topografía muestra picos comprendidos entre 40 nm, señal A, y 17 nm, señal E. La anchura de los picos en este caso no supera los 0,1 μm .

Se puede concluir que la muestra SH8_Dy tiene una topografía homogénea, con alguna zona puntual de aglomeraciones de polianiones.

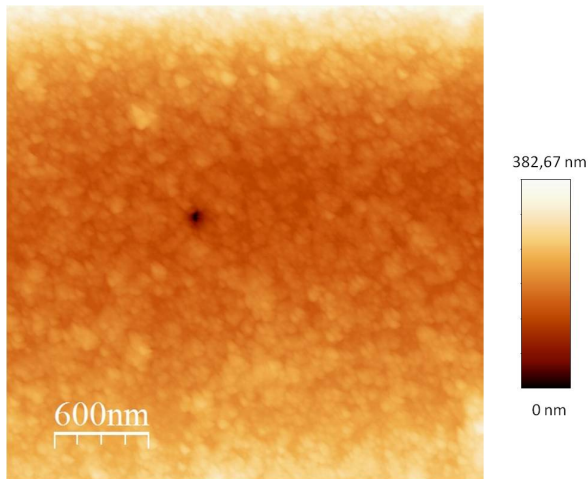


Figura 3.79. SH8_Dy Imagen AFM 2D.

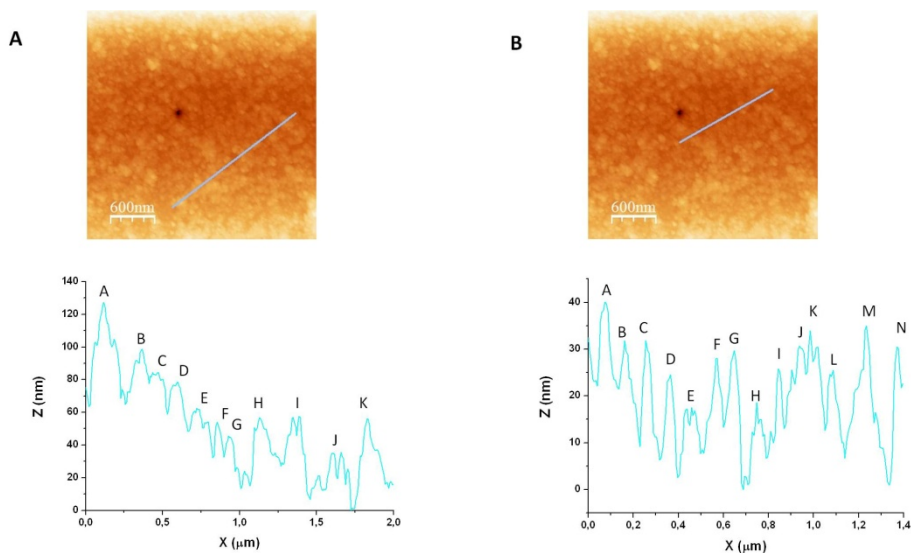


Figura 3.80. SH8_Dy Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.10. Superficie Híbrida 9 (SH9_Ho)

Como se muestra en la figura 3.81 (a), la superficie está formada por tres capas diferentes, donde la roja, se corresponde con la oblea de silicio, la azul con la capa polimérica y la verde formada por los polioxometalatos. En la figura 3.81 (b), se muestran los espectros Raman obtenidos para cada una de las capas y descritas y en la figura 3.81 (c) se observa la ampliación del espectro del $\{\text{Ho}^{\text{III}}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\}^{5-}$, comprendida entre 2700 cm^{-1} y 3800 cm^{-1} . En esta zona la señal correspondiente a la capa polimérica aparece entre 3025 cm^{-1} y 3150 cm^{-1} , y las señales correspondientes a los POMs se muestran entre 2870 cm^{-1} y 2980 cm^{-1} y entre 3150 cm^{-1} y 3800 cm^{-1} .

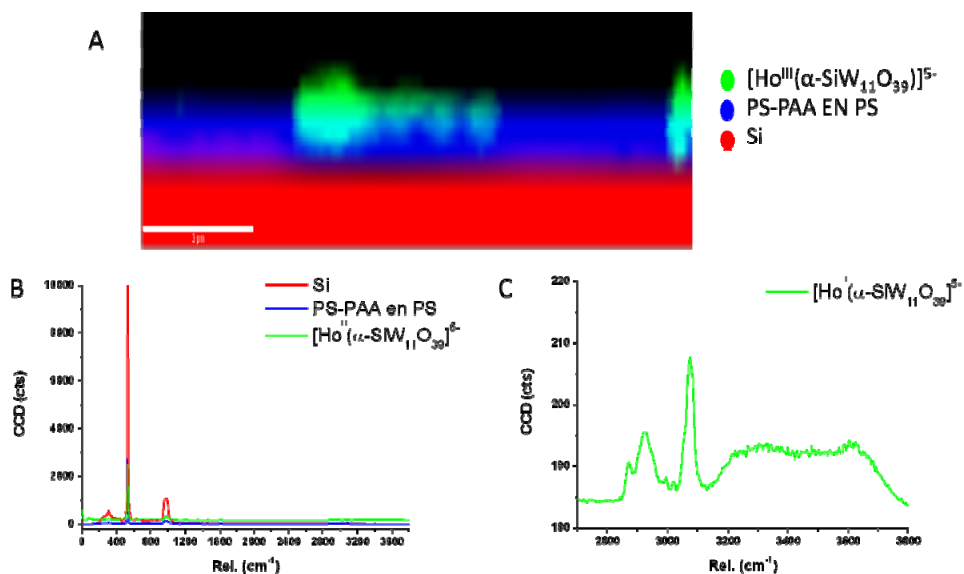


Figura 3.81. Raman Confocal de SH9_Ho donde: a) imagen de las capas, b) gráfico de las señales y c) ampliación del gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de SH9_Ho, figura 3.82, nos muestra una distribución uniforme con dos zonas aisladas de picos de mayor altura, donde el máximo está en 315 nm.

En la figura 3.83 (a), se realizó el estudio topográfico teniendo en cuenta las zonas con picos de mayor altura. Las señales D y E corresponden a alturas de 170 nm y 144 nm, formando un pico conjunto de 0,3 μm de anchura. Las señales H, I, J y K del corresponden a alturas de 120 nm, 129 nm, 171 nm y 241 nm, formando un μm . Las demás señales presentes en esta zona son de picos de alturas comprendidas entre 83 nm, señal A, y 68,11 nm, señal G. Sin embargo en la figura 3.83 (b), ninguno de los picos supera los 70 nm, siendo el máximo de 69 nm, señal A, y el mínimo de 25 nm, señal E. Esta segunda topografía es la que refleja la tendencia general en la muestra.

Esto indica que a pesar de encontrar dos zonas puntuales de aglomeraciones de polianiones el resto de la superficie está constituida por una topografía homogénea.

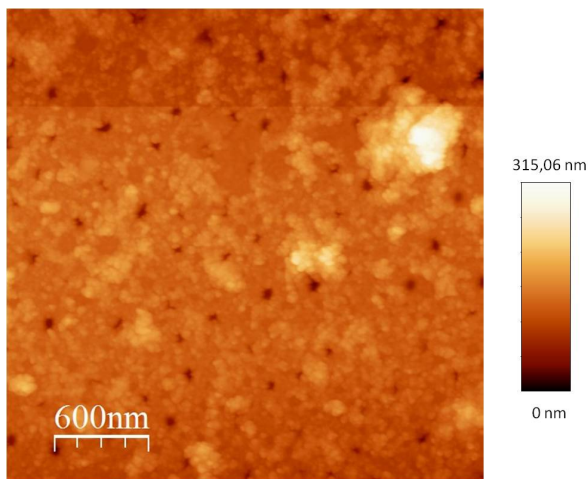


Figura 3.82. SH9_Ho Imagen AFM 2D.

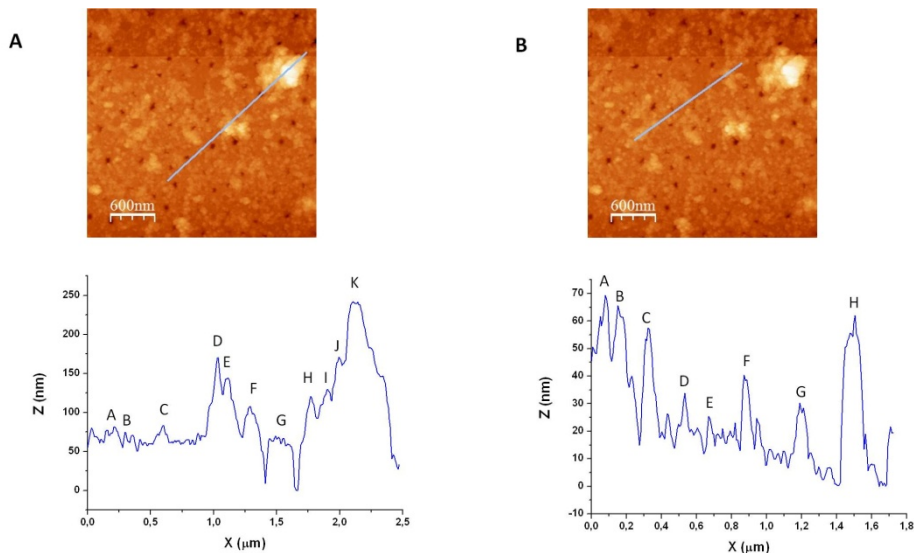


Figura 3.83. SH9_Ho Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.11. Superficie Híbrida 10 (SH10_Er)

En la figura 3.84 (a), se observa la imagen generada mediante Raman de la superficie SH10_Er, donde se muestran las capas por las que está formada la misma siendo la roja la correspondiente a la oblea de silicio, la azul la constituida por la capa polimérica y la verde la que contiene los POMs. En la figura 3.84 (b), se muestran los espectros obtenidos para cada una de las capas que forman la superficie y en la figura 3.84 (c) observa la ampliación entre 2600 cm^{-1} y 3600 cm^{-1}

del espectro obtenido para la capa de polioxometalatos. La señal que aparece entre 3025 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} se corresponde a la parte polimérica de la superficie y la señal comprendida entre 2850 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} es la que nos indica la presencia del compuesto $\{\text{Er}^{\text{III}}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})\}^5-$.

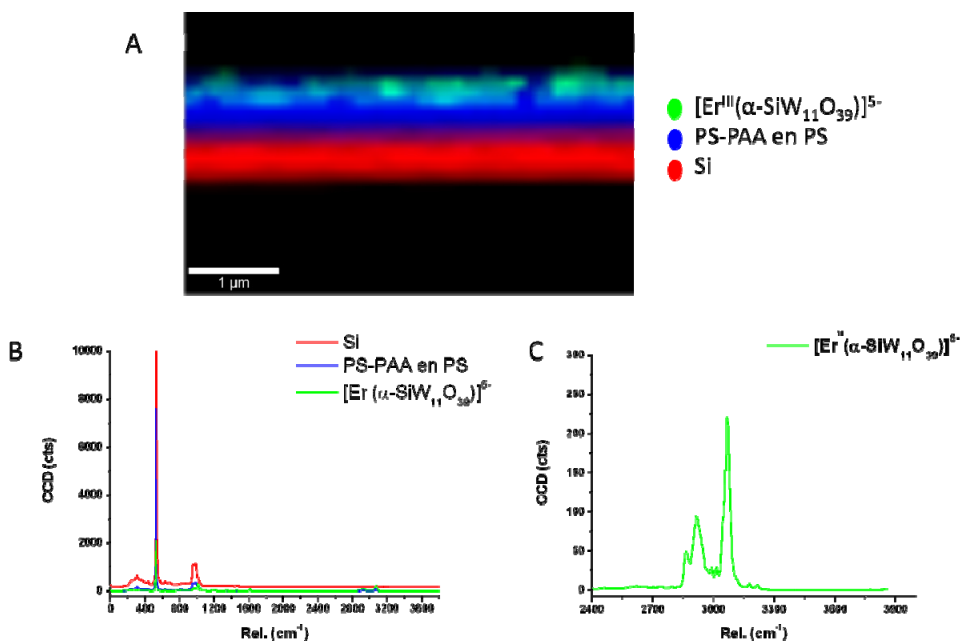


Figura 3.84. Raman Confocal de SH10_Er donde: a) imagen de las capas, b) gráfico de las señales y c) ampliación del gráfico de la señal correspondiente al polioxometalato.

El estudio topográfico de la SH10_Er, figura 3.85, nos muestra una superficie con una distribución no uniforme, donde aparece una zona de aglomeraciones en la que se han superpuesto una gran cantidad de polianiones de erbio formando picos con una altura máxima de 331 nm. Con el fin de observar las diferentes topografías que aparecen en la muestra se han analizado dos zonas diferentes de la misma.

En la figura 3.86 (a), se ha analizado la zona más clara, las de los picos más altos, donde aparecen dos picos anchos, uno de $0.3\ \mu\text{m}$ y el otro de $0.2\ \mu\text{m}$, de 204 nm, señal B, y 184 nm, señal C, respectivamente. También se observa un pico más bajo, señal A, de unos 110 nm y de una anchura de $0.15\ \mu\text{m}$. La aglomeración de polianiones puede ser la causante de que aparezcan estos picos. En la segunda zona analizada, figura 3.86 (b), el pico más alto que aparece es de 138 nm, señal

B, y de una anchura de 0.2 μm . Todos los demás picos varían en altura entre los 80 nm y 11 nm.

Esta superficie no se puede considerar como uniforme debido a que no sigue un patrón determinado con picos de alturas y anchuras similares. La zona donde se observa la aglomeración de polianiones es mayoritaria.

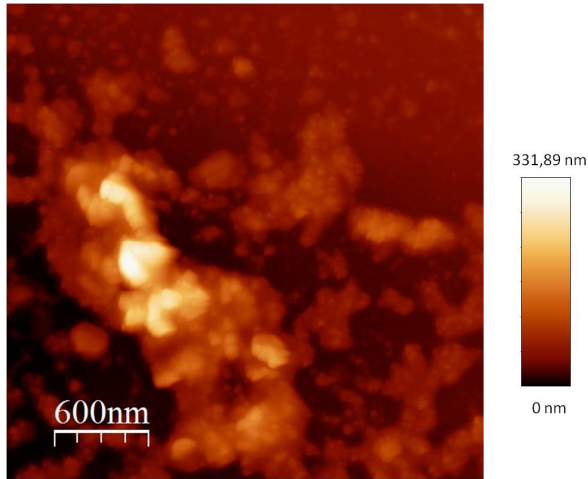


Figura 3.85. SH10_Er Imagen AFM 2D.

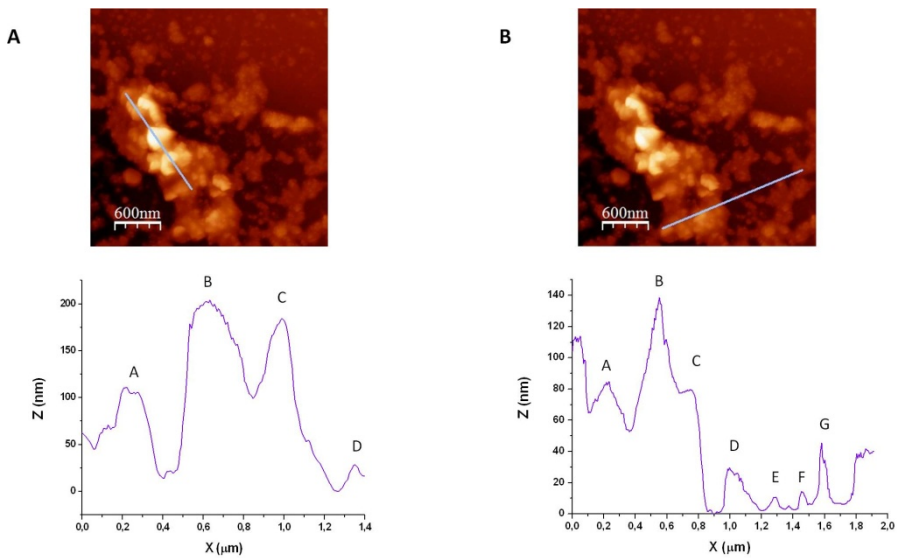


Figura 3.86. SH10_Er Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.12. Superficie Híbrida 11 (SH11_Yb)

Aunque se ha irradiado la muestra con el fin de obtener la imagen de las capas de la superficie, debido a la longitud de onda con la que se irradia la misma no se ha podido recoger un espectro valido para este propósito. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.87.

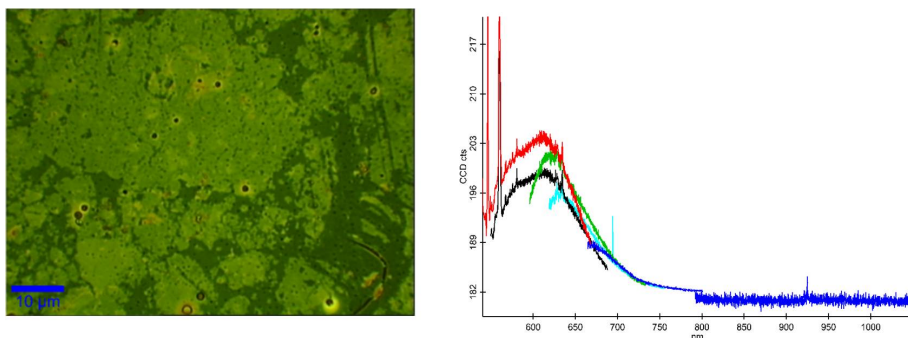


Figura 3.87. SH11_Yb Imagen Raman.

El estudio topográfico de SH11_Yb, figura 3.88, nos muestra una distribución uniforme con una zona aislada de picos de mayor altura, donde el máximo está en 164,13 nm. Para observar esta zona y compararla con el resto de la superficie se han realizado diferentes análisis.

En la figura 3.89 (a), se realizó el estudio topográfico en la zona con picos de mayor altura. Las señales C y D corresponden a alturas de 110 nm y 127 nm. Estas dos señales comprenden una zona de 0.2 µm de anchura. Los picos restantes dan señales con máximo en 38 nm, señal F, y mínimo en 30 nm, señal E. Sin embargo en la figura 3.89 (b), donde el eje X se ha tomado en nm, ya que aparecen muchos picos finos en una menor distancia, ninguno de los picos supera los 41 nm, siendo el máximo de 40 nm, señal G, y el mínimo de 18 nm, señal F. La anchura de estas señales no supera los 0.05 µm de ancho. Esta segunda topografía es la que refleja la tendencia general en la muestra.

Esto indica que, a pesar de encontrar una zona puntual de aglomeración de polianiones, el resto de la superficie está constituida por una topografía homogénea.

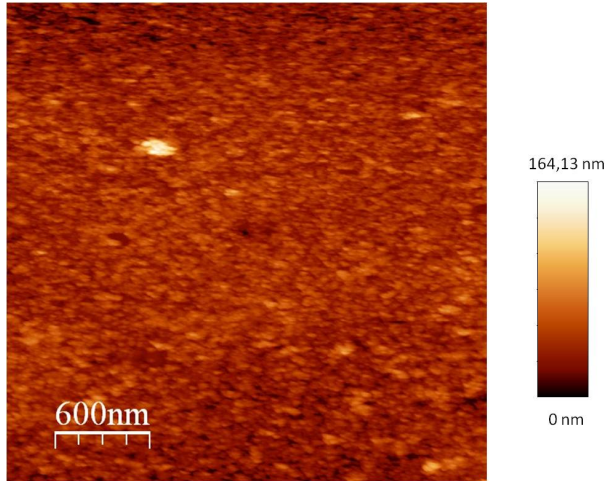


Figura 3.88. SH11_Yb Imagen AFM 2D .

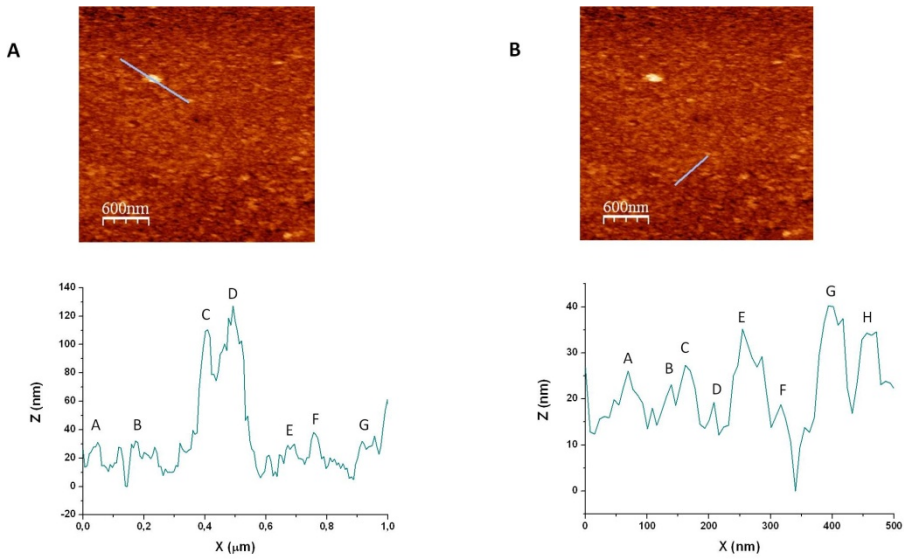


Figura 3.89. SH11_Yb Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.3.13. Superficie Híbrida 12 (SH12_Lu)

En esta muestra no se ha conseguido la imagen de las capas que se forman ya que la superficie no da señal Raman. El espectro que se obtiene de Raman y la imagen de la zona donde se ha realizado se muestra en la figura 3.90.

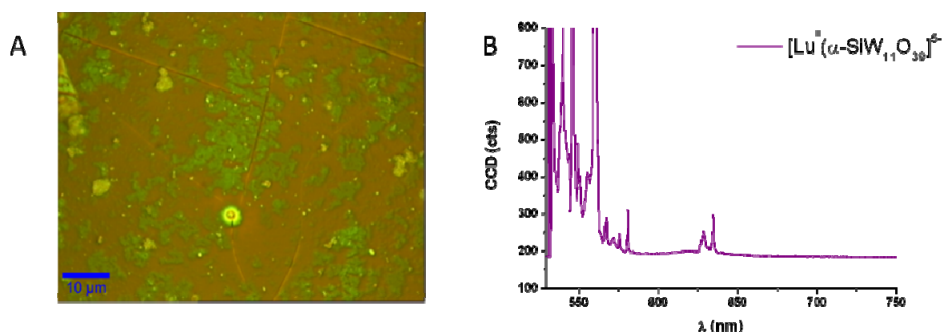


Figura 3.90. SH12_Lu Imagen Raman.

El estudio topográfico de SH12_Lu, figura 3.91, nos muestra grandes picos repartidos en diferentes zonas de la superficie. El máximo en este caso se encuentra a 385 nm. Con el fin de observar las aglomeraciones formadas en la misma se han realizado dos análisis de diferentes zonas de la muestra.

En la figura 3.92 (a), el análisis topográfico comienza en una zona de menor intensidad, picos menores, donde las señales A y B muestran valores de 47 nm y 78 nm respectivamente. Posteriormente aparecen dos picos, de mayor intensidad, con valores de 96 nm, señal C, y 130 nm, señal D. La señal D tiene una anchura de 0.5 μm . Después aparece una tercera zona, con picos de menor altura, con señales de 64 nm, señal E, 55 nm, señal F, y 89 nm, señal G. Estos tres picos se extienden a lo largo de 0.75 μm . Por último volvemos a encontrar otras dos señales de alturas mayores con valores de 135 nm, señal H, y 118 nm, señal I. En la figura 3.92 (b), se ha analizado la topografía entre dos zonas de picos máximos. Las señales A y F tienen valores de 118 nm y 129 nm respectivamente. Entre ambos picos encontramos las señales B, C, D y E con valores de 55 nm, 55 nm, 36 nm y 28 nm. La distancia entre los máximos es de 0.8 μm .

Esta superficie no es homogénea ya que los picos a pesar de tener alturas similares no están repartidos por la superficie de manera ordenada. Las aglomeraciones de polianiones se dan en diferentes zonas de la superficie.

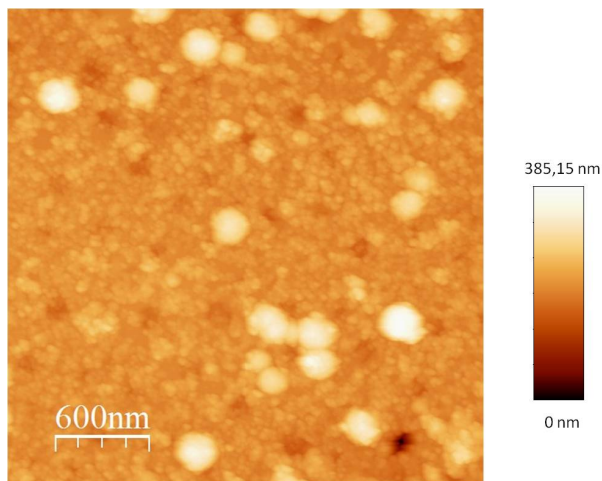


Figura 3.91. SH12_Lu Imagen AFM 2D.

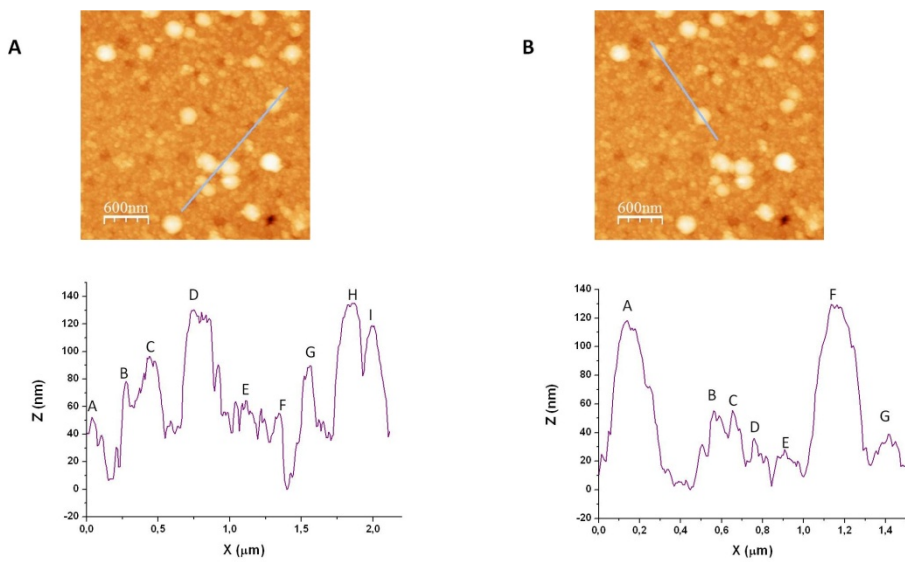


Figura 3.92. SH12_Lu Análisis topográfico de: a) zona 1 y b) zona 2.

3.4. Discusión

Los copolímeros sintetizados para la preparación de las superficies poliméricas funcionalizadas son PS₁₉-b-PAA₁₀, siendo esta la longitud de cadena óptima para el copolímero. Se ha comprobado que con longitudes de cadena mayores la capacidad de unión entre los lantánidos del polioxometalato y los oxígenos de los grupos carboxilato es menor, obteniéndose muestras con concentración atómicas de lantánido y de wolframio mucho menores. Esto se debe a la capacidad de migración que presenta la región hidrófila del copolímero en el proceso de segregación superficial. Así, con el aumento de la longitud de la cadena de PAA la migración se vuelve menos efectiva. Además hay que tener en cuenta que al tener mayor tamaño estas cadenas poliméricas no se mantienen firmes en la superficies, formando aglomeraciones que esconden los grupos carboxilato y complican el anclaje de los POMs con los oxígenos de los mismos.

En lo que respecta a la relación estequiométrica Ln:POM (3.8:1), que se ha utilizado para realizar la síntesis del polioxometalato sustituido por lantánido Ln-POM, es tan elevada para evitar que se formen estructuras tipo sándwich, donde el lantánido quedaría unido a dos polioxometalatos, POM-Ln-POM, ya que en este tipo de estructuras el lantánido no tiene posiciones susceptibles a enlazarse con los oxígenos de los grupos carboxilato presentes en la superficie. Al poner exceso de lantánido en la disolución se asegura que los polioxometalatos presentes en la misma no competirán por enlazarse a ellos, formando unidades discretas y no estructuras tipo sándwich. Se probó a realizar esta síntesis con estequiometrias menores (Ln:POM 1:1, 2:1, 3:1), y cuando se introducía la superficie polimérica funcionalizada en la disolución de Ln-POM estos no se unían en proporciones detectables mediante XPS. El mayor inconveniente del uso de esta relación estequiométrica es que como consecuencia del exceso de lantánido, al realizar la cuantificación de los elementos presentes en las superficies híbridas, en todos los casos se observa una concentración atómica de Ln mayor a esperada. Al tener exceso de lantánido en la disolución de reacción, la parte que no se ha unido a los polioxometalatos es susceptible de unirse a los oxígenos presentes en la cadena de poli(ácido acrílico), dando lugar en las muestras a que haya contribución de ambos tipos de lantánidos, los O_{PAA}-Ln-O_{POM} y los Ln-O_{PAA}. Este proceso se debe al principio de electroneutralidad, donde al unirse POM-Ln un compuesto aniónico la carga de la superficie se neutraliza con los Ln³⁺, elementos con carga positiva. En la tabla 3.3 se muestran las relaciones estequiométrica W:Ln para cada una de las superficies. En el caso del cerio se han podido deconvolucionar las señales

para determinar la concentración atómica de cada uno de los diferentes enlaces que forma el cerio con los carboxilatos de las cadenas de PAA, donde unos estarán unidos Ce-O_{PAA} y los otros $\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Ce-O}_{\text{POM}}$. En el caso del europio la señal aparece como un doblete, lo que nos indica que existen en la muestra dos tipos de europio, ambos unidos a oxígenos. Eu-O_{PAA} , los que están unidos únicamente a los oxígenos de la cadena polimérica y $\text{O}_{\text{PAA}}\text{-Eu-O}_{\text{POM}}$, que están unidos tanto a los oxígenos del polioxometalato como a los oxígenos del grupo carboxilato provenientes de la cadena de PAA. En el caso de los demás lantánidos no se han podido estudiar las diferentes contribuciones de cada Ln presentes en las muestras, aunque de los valores de energía de ligadura de cada uno de ellos se puede concluir que todos ellos se encuentran formando enlaces con oxígeno.

Tabla 3.3. Relación estequiométrica W:Ln obtenida mediante XPS.

Muestra	Relación W:Ln
SH1_Ce	12:1 W-Ce _{POM}
	5:1 W-Ce _{COO}
SH2_Pr	1.8:1
SH3_Nd	1:1
SH4_Sm	3.5:1
SH5_Eu	7.2:1 W-Eu _{POM}
	4.9:1 W-Eu _{COO}
SH6_Gd	6.3:1
SH7_Tb	8.5:1
SH10_Er	3.3:1
SH11_Yb	1,3:1
SH12_Lu	2:1

A pesar de que el polioxometalato elegido ha sido un Keggin monolacunario con el heteroátomo de Si, $\text{K}_8(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})$, existen mas polioxometalatos de este tipo con diferentes heteroátomos, pudiendo ser los mismos P y Ge. Al estudiar las concentraciones atómicas de cada uno de los elementos presentes en las superficies estudiadas en esta memoria, se concluyó que no se podía estudiar la concentración atómica del silicio debido a que este elemento tiene contribuciones de diversas especies, todas ellas indistinguibles mediante XPS. Por este motivo se planteó cambiar el heteroátomo del polianión por el fósforo o por el germanio. En ambos casos resultó imposible recoger las señales de cada uno de ellos debido a las interferencias que generan los demás elementos presentes en la muestra. En el caso del fósforo, sus señales de P 3p y P 3s aparecen en energías de ligadura

próximas a 10 eV, una zona del espectro complicada de recoger, ya que el desplazamiento químico puede que haga que desaparezcan del espectro general. La señal correspondiente a P 2p se encuentra en la misma zona en la que se encuentran las señales del Si 2p y Si 2s que, como se ha comentado en el análisis de las superficies poliméricas funcionalizadas, a pesar de no tener Si proveniente del polianión debido a los poros que se forman a lo largo de la superficie siempre se observan las señales correspondientes al silicio. En el caso del germanio sus señales se ven interferidas por el carbono, ya que la señal de Ge 2p aparece en la misma zona que el pico Auger del C, y por el silicio, ya que las señales Ge 3p y Ge 3s aparecen en la misma zona que el silicio.

En los análisis de los perfiles de profundidad se ha observado que, a pesar de haber diseñado los análisis para usar la misma energía de iones y para realizar los bombardeos durante el mismo tiempo, con cada una de las muestras las condiciones se debieron adecuar a las características de cada una de ellas. En la serie de los lantánidos es conocido que el radio atómico de los mismos disminuye a lo largo del periodo, con lo que el cerio es el elemento con mayor radio atómico y el lutecio es el elemento que menor radio atómico. Además, la energía de enlace entre los lantánidos y los oxígenos aumenta a lo largo del periodo, por lo que la unión Ce-O presenta menor energía de enlace que la unión Lu-O. Finalmente cabe destacar que las distancias de enlace Ln-O disminuye a lo largo del periodo, lo que indica que la distancia de enlace Ce-O será mayor que la distancia de enlace Lu-O. Todo esto permite concluir que los tiempos de decapado en los análisis del perfil de profundidad deberían aumentar a lo largo del periodo de los lantánidos. Con el Gd, Tb, Er, Yb y Lu, sus tiempos de bombardeo van desde los 60 minutos del lutecio hasta los 370 minutos en el caso del iterbio, sabiendo que las distancias de enlace entre estos lantánidos y el oxígeno son más cortas y por lo tanto más fuertes. Sin embargo, la muestra que contiene cerio también tiene tiempos de bombardeo largos, 150 min., probablemente como consecuencia de la gran cantidad de cerios presentes en la muestra y no de la fuerza de los enlaces que se forman entre el cerio y el oxígeno. En el caso del Pr, Nd, Sm y Eu sus tiempos de bombardeo son los más bajos de todos, siendo 25 min para en europio y de 60 min para el praseodimio. En la tabla 3.4 se muestran los tiempos de bombardeo finales para cada superficie híbrida.

Tabla 3.4. Tiempos de bombardeo finales de las superficies híbridas.

Muestra	Tiempo de bombardeo (min)
SH1_Ce	150
SH2_Pr	60
SH3_Nd	40
SH4_Sm	50
SH5_Eu	25
SH6_Gd	265
SH7_Tb	240
SH10_Er	100
SH11_Yb	370
SH12_Lu	60

Uno de los inconvenientes más notable del uso de largos tiempos de bombardeo es la capacidad que muestran algunos compuestos a migrar al interior de la matriz polimérica debido a la movilidad que surge en el polímero por el constante flujo de iones. En los casos en lo que los tiempos de bombardeo han sido más largos, se ha observado que no se llega a eliminar todo el lantánido presente en la superficie e incluso en el caso del terbio que además del lantánido el wolframio sigue también presente, lo cual es indicativo de que el polioxometalato se ha introducido en la capa polimérica de la superficie.

En el caso del estudio de las superficies mediante raman confocal, se ha observado que a pesar de que las condiciones de análisis han sido las mismas en todas las superficies, no se ha podido obtener la imagen de las capas con todas ellas. Esto se puede deber, como ya se ha comentado a lo largo de la memoria, a que la longitud de onda con la que se irradiaban las muestras no fuera suficiente para excitarlas. Se estudio la posibilidad de irradiar las muestras con una radiación mas energética, pero se observó que la parte polimérica no la soportaba y la muestra se quemaba sin poder recoger los espectros raman de relajación.

Por último, en el estudio topográfico realizado, se ha observado que todas las muestras menos SH3_Nd y SH10_Er, muestran una topografía homogénea. En el caso del neodimio y del erbio a pesar de haber realizado el estudio con AFM en repetidas ocasiones, siempre se obtuvieron superficies con aglomeraciones, esto se puede deber a la tendencia que muestran estos dos elementos de unirse en puntos localizados de la superficie.

Capítulo 4
Conclusiones y
Perspectivas de Futuro

4.1. Conclusiones

4.2. Perspectivas de Futuro

4.1. Conclusiones

1. La longitud de cadena de copolímero más eficaz para la preparación de superficies poliméricas funcionalizadas es PS_{19} -b- PAA_{10} , ya que con cadenas de longitudes superiores la parte hidrófila del copolímero, después de la segregación superficial no se mantiene firme dificultando la unión de los polioxometalatos sustituidos por lantánido.
2. La relación estequiométrica entre el lantánido y el polioxometalato $Ln:\{SiW_{11}O_{39}\}$ debe ser 3.8:1, ya que en relaciones estequiométricas menores la estructura resultante de esta reacción no permite el enlace entre los lantánidos unidos al POM con los oxígenos de la cadena de poli (ácido acrílico) ya que se forman estructuras tipo sándwich en la que el lantánido queda atrapado entre dos POMs (POM-Ln-POM).
3. El polianión $K_8(SiW_{11}O_{39})$, con silicio en el heteroátomo, es el más conveniente para unir a los lantánidos que posteriormente se anclarán para formar las superficies híbridas. A pesar de no poder estudiar su evolución de concentración atómica en los análisis de los perfiles de profundidad, este elemento no genera apenas interferencias en el estudio de los demás elementos presentes en las superficies híbridas.
4. El uso de la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X para la cuantificación de la concentración atómica de los elementos presentes en las superficies híbridas, así como para la realización de análisis del perfil de profundidad de las muestras permite conocer los elementos presentes en la misma y su distribución en las diversas capas que la forman.
5. El uso de Raman confocal unido a la microscopía de fuerza atómica, si bien no ha aportado información de las muestras preparadas, ha permitido obtener en alguno de los casos la imagen de las diferentes capas que forman las superficies híbridas.
6. El uso de la microscopía de fuerza atómica, nos ha permitido conocer la topografía de las diferentes superficies descritas en la memoria, presentando todas, a excepción de SH3_Nd y SH10_Er, topografías homogéneas.

4.2. Perspectivas de Futuro

En el transcurso de este estudio se han identificado nuevas líneas de investigación que se podrían emprender para mejorar y ampliar el trabajo realizado:

1. Preparación de superficies poliméricas funcionalizadas a partir de copolímeros con diferentes cadenas hidrófilas con el fin de estudiar la capacidad de los polioxometalatos de formar enlaces con los mismos.
2. Síntesis de polioxometalatos basados en estructuras tipo Keggin dilacunarias y trilacunarias sustituidas de lantánido con el fin de observar su capacidad de enlace con las superficies poliméricas funcionalizadas.
3. Preparación de superficies *breath figure* con cadenas poliméricas hidrófilas orientadas al exterior de la superficie con el fin de anclar polioxometalatos de lantánido en zonas controladas. En la figura 4.1 se observan los pasos de formación de las superficies denominadas *breath figures* y en la figura 4.2 se observa la imagen obtenida mediante un microscopio óptico de una superficie *breath figure*.

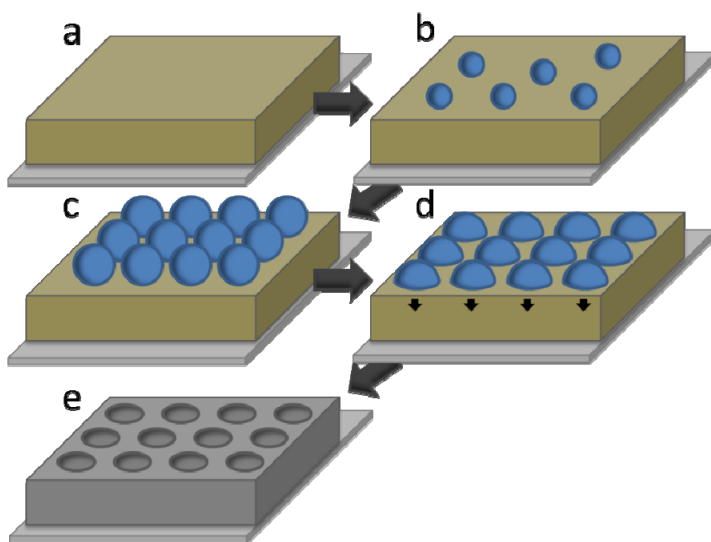


Figura 4.1. Proceso de preparación de superficies *breath figure*.

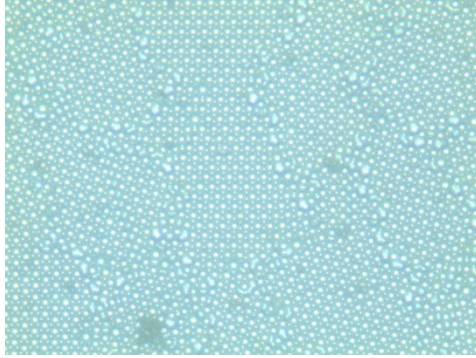


Figura 4.2. Imagen tomada mediante microscopio óptico de una superficie *breath figure*.

Capítulo 5

Bibliografía

5.1. Metodología bibliográfica

5.2. Referencias

5.1. Metodología Bibliográfica

Esta memoria recoge una pequeña parte de la bibliografía existente en el campo de los materiales híbridos, ya que únicamente se han incluido los trabajos que por su tema o por su interés se han considerado más relevantes.

Las referencias bibliográficas han sido clasificadas por orden alfabético del primer autor, y dentro de un mismo primer autor, por orden alfabético de los coautores. En el caso de que los coautores coincidan, la clasificación se ha realizado atendiendo al nombre de la publicación, y si esta también coincide, a la fecha de publicación en orden creciente. Para los autores con dos o más referencias en el mismo año y en la misma publicación, estas han sido ordenadas por orden de aparición en la misma. En el presente capítulo, para cada referencia, se incluyen los nombres de todos los autores de cada artículo, el título completo original del mismo, *la abreviatura de la revista*, **el año**, *el volumen* así como la primera y última página. En el caso de los libros se referencian con los nombres de todos los autores, *título del libro*, editorial, **año** y la página.

La metodología bibliográfica seguida a la hora de redactar las referencias a los pies de página en cada capítulo ha sido la siguiente:

Para artículos de revistas: apellido del primer autor, *abreviatura de la revista*, **año**, *volumen*, primera página.

Para libros: apellido del primer autor, *título del libro*, editorial, **año**.

5.2. Referencias

- AN, H.; LI, Y.; WANG, E.; XIAO, D.; SUN, C.; XU, L.: Self-Assembly of a Series of Extended Architectures Based on Polyoxometalate Clusters and Silver Coordination Complexes. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6062-6070.
- ALAM, M. S.; DREMOV, V.; MÜLLER, P.; POSTNIKOV, A. V.; MAL, S. S.; HUSSAIN, F.; KORTZ, U.: STM/STS Observation of Polyoxoanions on HOPG Surfaces: the Wheel-Shaped $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ and the Ball-Shaped $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2866-2872.
- AMMAM, M.: Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. *J. Mater Chem. A*, **2013**, *1*, 6291-6312.
- ANDERSON, T. M.; NEIWERT, W. A.; KIRK, M. L.; PICCOLI, P. M. B.; SCHULTZ, A. J.; KOETZLE, T. F.; MUSAEV, D. G.; MOROKUMA, K.; CAO, R.; HILL, C.L.: A Late-Transition Metal Oxo Complex: $\text{K}_7\text{Na}_9[\text{O}=\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$, $\text{L} = [\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. *Science*, **2004**, *306*, 2074-2077.

- ANDO, T.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.: Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4507-4510.
- ASHFORD, E.J.; NALDI, V.; O'DELL, R.; BILLINGHAM, N.C.; ARMES, S.P.: First example of the atom transfer radical polymerisation of an acidic monomer: direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media. *Chem. Commun.*, **1999**, *14*, 1285-1286.
- AZUMA, N.; OHTSUKA, R.; MORIOKA, Y.; KOSUGI H.; KOBAYASHI, J.-I.: Correlation of surface acidity with electrical conductivity of silica-supported heteropoly compounds studied by the complex impedance method. *J. Mater. Chem.*, **1991**, *1*, 989-996.
- BAKER L.C.W.; FIGGIS, J. S.: New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3794-3797.
- BARR, T.L.: An ESCA Study of Termination of the Passivation of Elemental Metals. *J. Phys. Chem.*, **1978**, *82* (16), 1801-1810.
- BARSUKOVA, M.; DICKMAN, M.H.; VISSER, E.; MAL, S.S.; KORTZ, U.Z: Synthesis and Structural Characterization of the Yttrium Containing Isopolytungstate [YW10O36]9-. *Anorg. Allg. Chem.*, 2008, *634*, 2423-2427.
- BERZELIUS, J.J.: Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns. *Poggendorff's Ann. Phys.*, **1826**, *6*, 369.
- BHATTACHARYA, S.; DATTA, A.; BERG, J.M.; GANGOPADHYAY, S.: Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. *J. Microelectromech. S.*, **2005**, *14*, 590-597.
- BIEDERMAN, H.; HLÍDEK, P.; ZEMEK, J.; SLAVÍNSKÁ, D.; JEZEK, J.; ZAKOURIL, P.; GLOSÍK, J.: Deposition and properties of hydrophilic films prepared by plasma polymerization of Ar/n-hexane/H₂O. *Vacuum*, **1995**, *46*, 1413-1418.
- BORRÁS-ALMENAR, J.J.; CORONADO, E.; MÜLLER, A.; POPE, M.: (Eds.) *Polyoxometalate Molecular Science*. NATO Science Series II; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holanda), **2003**, Vol. 98.
- BOUSQUET, A.; PANNIER, G.; IBARBOURE, E.; PAPON, E.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.: Control of the Surface Properties in Polymer Blends. *J. Adhes.*, **2007**, *83*, 335-349.
- BRANDTS, J.A.M.; VAN DE GEIJN, P.; VAN FAASSEN, E.E.; BOERSMA, J.; VAN KOTEN, G.: Controlled radical polymerization of styrene in the presence of lithium molybdate(V) complexes and benzylic halides. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *584*, 246-253.
- BRAUNECKER, W.A.; ITAMI, Y.; MATYJASZEWSKI, K.: Osmium-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9402-9404.

- BRAUNECKER, W.A.; BROWN, W.C.; MORELLI, B.C.; TANG, W.; POLI, R.; MATYJASZEWSKI, K.: Origin of Activity in Cu-, Ru-, and Os-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8576-8585.
- BRIGGS, D.: *Polymer surface characterization by XPS and SIMS*, in: S.J. Spels (Ed.) *Characterization of Solid Polymers: New tec*, Chapman & Hall, London, **1994**, 312-360.
- BRIGGS, D.; SEAH, M.P.: Practical surface analysis. John Wiley & Son., **1993**, *1*.
- BU, W.; UCHIDA, S.; MIZUNO, N.: Micelles and Vesicles Formed by Polyoxometalate-Block Copolymer Composites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8281-8284.
- CAPITAN, M.J.; CENTENO, M.A.; MALET, P.; CARRIZOSA, I.; ODRIOZOLA, J.A.; MARQUEZ, A.; FERNANDEZ SANZ, J.: Drifts, XPS, XAS, and ab Initio Study of Lanthanide Oxides Supported on γ -Al₂O₃. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*(13), 4655- 4660.
- CARRARO, M.; GARDAN, M.; SCORRANO, G.; DRIOLI, E.; FONTANANOVA, E.; BONCHIO, M.: Solvent-free, heterogeneous photooxygenation of hydrocarbons by Hyflon® membranes embedding a fluorine-tagged decatungstate. *Chem. Commun.*, **2006**, 4533-4535.
- CHEN, W.; LI, Y.; WANG, Y.; WANG, E.; SU, Z.: Building block approach to nanostructures: step-by-step assembly of large lanthanide-containing polytungstoarsenate aggregates. *Dalton Trans.*, **2007**, *38*, 4293-4301.
- CHEN, H.; YANG, Y.; WANG, Y.; WU, L.: Synthesis, Structural Characterization, and Thermoresponsivity of Hybrid Supramolecular Dendrimers Bearing a Polyoxometalate Core. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 11051-11061.
- CLARK, D.T.; KILCAST, D.; MUSGRAVE, W.K.R.: Molecular core binding energies for some monosubstituted benzenes, as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 516-518.
- COCA, S.; MATYJASZEWSKI, K.: Block Copolymers by Transformation of "Living" Carbocationic into "Living" Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2808-2810.
- COCA, S.; PAIK, H.-J.; AND MATYJASZEWSKI, K.: Block Copolymers by Transformation of Living Ring-Opening Metathesis Polymerization into Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6513-6516.
- CRANS, D.C.: Aqueous Chemistry of Labile Oxovanadates: Relevance to Biological Studies. *Comments Inorg. Chem.*, **1994**, *16*, 1-31.
- CRANS, D.C.; MAHROOF-TAHIR, M.; ANDERSON, O.P.; MILLER, M.M.: X-ray Structure of (NH₄)₆(Gly-Gly)₂V₁₀O₂₈·4H₂O: Model Studies for Polyoxometalate-Protein Interactions. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5586-5590.
- CRONIN, L.: *High Nuclearity Clusters: Iso and Heteropolyxoanions and Relatives*, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam, **2004**, 1.

- CRONIN, L.; MÜLLER, A.: From serendipity to design of polyoxometalates at the nanoscale, aesthetic beauty and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7333-7334.
- CHU, P.K.; CHEN, J.Y.; WANG, L.P.; HUANG, N.: Plasma-surface modification of biomaterials. *Mat. Sci. Eng. R.*, **2002**, *36*, 143-206.
- CUNLIFFE, D.; PENNADAM, S.; ALEXANDER, C.: Synthetic and biological polymers—merging the interface. *Eur. Polym. J.*, **2003**, *40*, 5-25.
- D'AMOUR, H.: Comparison of the Phosphomolybdate Heteropolyanions $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ and $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 729-740.
- DAY, V.W.; KLEMPERER, W.G.: Metal oxide chemistry in solution: the early transition metal polyoxoanions. *Science*, **1985**, *228*, 533-541.
- DAWSON, B.: The Structure of the 9(18)-Heteropoly Anion in Potassium 9(18)-Tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, **1953**, *6*, 113-126.
- DAVIS, K.A.; PAIK, H.-J.; MATYJASZEWSKI, K.: Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1767-1776.
- DECHER, G.; HONG, J.-D.: Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromolekulare Chemie.*, **1991**, *46*, 321-327.
- DE LUYART, J.J.; DE LUYART, F.: *Extractos de las juntas Generales celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, Vitoria, **1783**, 46.
- DOLBECQ, A.; CADOT, E.; EISNER, D.; SECHERESSE, F.: Hydrothermal Synthese: A Route to Stepwise Condensations of reduced Keggin Polyanions. From Reduced β - $[\text{HmSiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ Monomers to Bicapped Dimerized $[\text{Si}_2\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ Anions. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4217-4223.
- DOLBECQ, A.; DUMAS, E.; MAYER, C. R.; MIALANE, P.: Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6009-6048.
- DOMAILLE, P.J.; HARLOW, R.L.: Synthesis and Structural Characterization of the First Phosphorous-Centered Baker Figgis γ -Dodecametalate: $\gamma\text{-Cs}_5[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2108-2109.
- DONG, H.; MATYJASZEWSKI, K.: ARGET ATRP of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate as an Intrinsic Reducing Agent. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6868-6870.
- DUMITRASCU, N.; BALAU, T.; TASCA, M.; POPA, G.: Corona discharge treatment of the plastified PVC films obtained by chemical grafting. *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, *65*, 339-344.
- DURASAMY, T.; RAMANAN, A.; VITTAL, J.J.: Two New Inorganic-Organic Hybrid Salts: $[\text{NH}_2\text{Me}_2][\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4(\text{Mo}_{12}\text{O}_{36})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{NMe}_4]_2[\text{NH}_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 763-767.

- ERNSTSSON, M.; WÄRNHEIM, T.: *Surface Analytical Techniques Applied to Cleaning Processes*, in: J. Ingegärd, P. Somasundaran (Eds.) *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, 747-789.
- ERRINGTON, R. J.; PETKAR, S.S.; HORROCKS, B. R.; HOULTON, A.; LIE, L. H.; PATOLE, S. N.: Covalent Immobilization of a TiW₅ Polyoxometalate on Derivatized Silicon Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1254-1257.
- ETXEBARRIA, N.: *Some Hydrolytic Equilibria of Mo(VI), V(V), Nb(V), and Ta(V)*: Tesis Doctoral; UPV/EHU: Leioa, **1993**.
- FISCHER., H.: Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3925-3927.
- FISCHER., H.: The Persistent Radical Effect In "Living" Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5666-5672.
- FISCHER, H.: The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 1885-1901.
- FLEISCH, T.H.; ZAIAC, G.W.; SCHREINER, J.O.; MAINS, G.J.: An XPS study of the UV photoreduction of transition and noble metal oxides. *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, *26*, 488-497.
- FONTANANOVA, E; DONATO, L.; DRIOLI, E.; LOPEZ, L. C.; FAVIA, P.; D'AGOSTINO, R.: Heterogenization of Polyoxometalates on the Surface of Plasma-Modified Polymeric Membranes. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1561-1568.
- FRANCE, R.M.; SHORT, R.D.: Plasma treatment of polymers: the effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of polystyrene, and polypropylene. a high energy resolution X-ray photoelectron spectroscopy study. *Langmuir*, **1998**, *14*, 4827-4835.
- FUCHS, J.; THIELE, A; PALM, R.: Structures and Vibrational Spectra of Tetramethylammonium a-dodecatungstosilicate and Tetrabutyl ammonium b-dodecatungstosilicate. *Z. Naturforsch., Teil B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1981**, *36B(2)*, 161-171.
- FUKUMA, M.; SETO, Y.; YAMASE, T.: In Vitro Antiviral Activity of Polyoxotungstate (PM-19) and Other Polyoxometalates against Herpes Simplex Virus. *Antiviral Res.* **1991**, *16*, 327-339.
- GAYNOR, S.G.; MATYJASZEWSKI, K.: Step-Growth Polymers as Macroinitiators for "Living" Radical Polymerization: Synthesis of ABA Block Copolymers. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4241-4243.
- GEISBERGER, G.; PAULUS, S.; CARRARO, M.; BONCHIO, M.; PATZKE, G. R.: Synthesis, Characterisation and Cytotoxicity of Polyoxometalate/ Carboxymethyl Chitosan Nanocomposites. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4619-4625.

- GELIUS, U.; HEDÉN, P.F. ; HEDMAN, J.; LINDBERG, B.J.; MANNE, R.; NORDBERG, R.; NORDLING C.; SIEGBAHN, K.: Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon compounds. *Phys. SCR.*, **1970**, 1-2, 70-74.
- GIUSTI, A.; CHARRON, G.; MAZERAT, S.; COMPAIN, J.-D.; MIALANE, P.; DOLBECQ, A.; RIVIÈRE, E.; WERNSDORFER, W.; NGO BIBOUM, R.; KEITA, B.; NADJO, L.; FILORAMO, A.; BOURGOIN, J.-P.; MALLAH, T.: Magnetic Bistability of Individual Single-Molecule Magnets Grafted on Single-Wall Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4949-4952.
- GÓMEZ-GARCÍA, C.J.; CORONADO, E.; GÓMEZ-ROMERO, P.; CASAN-PASTOR, N.: Crystal structure and magnetic properties of $K_{5.5}Na_{1.5}[PW_{10}Cu_2(H_2O)_2O_{38}].13H_2O$. Substituted Keggin heteropoly tungstates of type $PW_{10}Cu_2$ containing exchange-coupled copper pairs. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 89-93.
- GRANADEIRO, C.M.; DE CASTRO, B.; BALULA, S.S.; CUNHA-SILVA, L.: Lanthanopolyoxometalates: From the structure of polyanions to the design of functional materials. *Polyhedron*, **2013**, 52, 10-24.
- GRANEL, C.; DUBOIS, P.; JEROME, R.; TEYSSIE, P.: Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8576-8582.
- GRESZTA, D.; MARDARE, D.; MATYJASZEWSKI, K.: "Living" radical polymerization. 1. Possibilities and limitations. *Macromolecules*, **1994**, 27, 638-644.
- GURLO, A.; RIEDEL, R.: In-situ- und Operando-Spektroskopie zur Untersuchung von Mechanismen der Gaserkennung. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 119, 3900-3923.
- HA, S.W.; HAUERT, R.; ERNST, K.H.; WINTERMANTEL, E.: Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications. *Surf. Coat. Tech.*, **1997**, 96, 293-299.
- HADDLETON, D.M.; JASIECZEK, C.B.; HANNON, M.J.; SHOOTER, A.J.: Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2190-2193.
- HALADA, G.P.; CLAYTON, C.R.J.: Comparison of Mo-N and W-N synergism during passivation of stainless steel through x-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical analysis. *Vac. Sci. Technol.*, **1993**, A11, 2342-2347.
- HAGSTRÖM, S.B.M.; HEDÉN, P.O.; LÖFGREN, H.: Electron density of states in Yb metal as observed by X-ray photoemission. *Solid State Commun.*, **1970**, 8(15), 1245-1248.
- HAN, J. W.; HILL, C. L.: A coordination network that catalyzes O₂-based oxidations. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15094-15095.

- HAN, S.; LEE, Y.; KIM, H.; KIM, G.H.; LEE, J.; YOON, J.H.; KIM, G.: Polymer surface modification by plasma source ion implantation. *Surf. Coat. Tech.*, **1997**, *93*, 261-264.
- HAN, Y.; XIAO, Y.; ZHANG, Z.; LIU, B.; ZHENG, P.; HE, S.; WANG, W.: Synthesis of Polyoxometalate-Polymer Hybrid Polymers and Their Hybrid Vesicular Assembly. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6543-6548.
- HARDWICK, A.; DICKENS, P.G.; SLADE R.C.T.: Investigation of H⁺ motion in the 21-hydrates of 12-tungstophosphoric and 12-molybdophosphoric acids by ac conductivity and pulsed 1H NMR measurements. *Solid State Ionics*, **1984**, *13*, 345-350.
- HARTSHORN, R.; HEY-HAWKINS, E.; KALIO, R.: Representation of Configuration in Coordination Polyhedral and the Extension of Current Methodology to Coordination Numbers Greater than Six. *Pure Appl. Chem.*, **2007**, *79*, 1779-1799.
- HASENKNOPF, B.: Polyoxometalates: Introduction to a Class of Inorganic Compounds and their Biomedical Applications. *Front. Biosci.*, **2005**, *10*, 275-287.
- HASHIMOTO, T.; TANAKA, H.; HASEGAWA, H.: Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weights of homopolymers, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4378-4386.
- HILL, C.L.: Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles to Probe Fundamental Issues and Practical Problems. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1.
- HO, S.F.; CONTARINI, S.; RABALAIS, J.W.: Ion-beam-induced chemical changes in the oxyanions (Moyn-) and oxides (Mox) where M = chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium and tantalum. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91(18)*, 4779-4788.
- HORCAS, I.; FERNÁNDEZ, R.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. M.; COLCHERO, J.; GÓMEZ-HERRERO, J.; BARO, A. M.: WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, *78*, 13705. See also Nanotec Electrónica's webpage at <http://www.nanotec.es>.
- HUNGERFORD, G.; HUSSAIN, F.; PATZKE, G.R.; GREEN, M.: The photophysics of europium and terbium polyoxometalates and their interaction with serum albumin: a time-resolved luminescence study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 7266-7275.
- IBRAHIM, M.; MAL, S. S; BASSIL, B. S; BANARJEE, A.; KORTZ, U.: Yttrium(III)- Containing Tungstoantimonate(III) Stabilized by Tetrahedral WO₄²⁻ Capping Unit, $[\{Y(\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_2)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{WO}_4)\}^{17-}]$. *Inorg. Chem.*, 2011, *50*, 956-960.
- INOUE, Y.; TOKUTAKE, Y.; YOSHIDA, T.; YAMAMOTO, A.; YAMASE, T.; NAKAMURA, S.: Antiviral Activity of Polyxomolybdoeuropate PM-104 Against Human Immunodeficiency Virus Type. *Chem. Pharm. Bull.*, **1991**, *39*, 1638-1640.
- INUMARU, K.; ISHIHARA, T.; KAMIYA, Y.; OKUHARA, T.; YAMANAKA, S.: Water-Tolerant, Highly Active Solid Acid Catalysts Composed of the Keggin-Type Polyoxometalate

- H₃PW₁₂O₄₀ Immobilized in Hydrophobic Nanospaces of Organomodified Mesoporous Silica. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7625-7628.
- ISMAIL, A.H.; DICKMAN, M.H.; KORTZ, U.: 22-Isopolytungstate Fragment [H₂W₂₂O₇₄]¹⁴⁻ Coordinated to Lanthanide Ions. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1559-1565.
- IQBAL, J.; BARSUKOVA-STUCKART, M.; IBRAHIM, M.; USMAN ALI, S.; AHMED KHAN, A.; KORTZ, U.: Polyoxometalates as potent inhibitors for acetyl and butyrylcholinesterases and as potential drugs for the treatment of Alzheimer's disease. *Med. Chem. Res.*, **2013**, *22*, 1224-1228.
- JAKUBOWSKI, W.; MATYJASZEWSKI, K.: Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4482-4486.
- JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K.: Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 39-45.
- JOHNSON, B. J. S.; STEIN, A.: Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 801-808.
- KABACHII, Y.A.; KOICHEV, S.Y.; BRONSTEIN, L.M.; BLAGODATSKIKH, I.B.; VALETSKY, P.M.: Atom Transfer Radical Polymerization with Ti(III) Halides and Alkoxides. *Polym. Bull.*, **2003**, *50*, 271-278.
- KAMIGAITO, M.; ANDO, T.; SAWAMOTO, M.: Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3689-3746.
- KASAI, J.; NAKAGAWA, Y.; UCHIDA, S.; YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N.: [γ -1,2-H₂SiV₂W₁₀O₄₀] Immobilized on Surface-Modified SiO₂ as a Heterogeneous Catalyst for Liquid-Phase Oxidation with H₂O₂. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4176-4184.
- KATO, M.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T.: Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium(II)/Methyl -aluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721-1723.
- KATRIB, A.; HEMMING, F.; WEHRER, P.; HILAIRE, L.; MAIRE, G.: The multi-surface structure and catalytic properties of partially reduced WO₃, WO₂ and WC + O₂ or W + O₂ as characterized by XPS. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, *76*, 195-200.
- KAWAFUNE, I.; TAMURA, H.; MATSUBAYASHI, G.: Crystal Structure of Cesium Salt of β -Isomer of A Type Vanadium Trisubstituted Dodecatungstophosphate Anion, A- β -Cs₅.4H_{0.6}[PV₃W₉O₄₀].12H₂O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *70*, 2455-2460.
- KEGGIN, J.F.: Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature*, **1933**, *131*, 908-909.

- KEITA, B.; BELHOUARI, A.; NADJO, L.; CONTANT, R.: Electrocatalysis by polyoxometalate/vb-polymer systems: Reduction of nitrite and nitric oxide. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *381*, 243-250.
- KEPERT, D. L.: *The Early Transition Elements*, Academic Press, New York, 1972, 46.
- KHAN, M. I.; CHEN, Q.; SALTA, J.; O'CONNOR, C.J.; ZUBIETA, J.: Retention of Structural Cores in the Synthesis of High-Nuclearity Polyoxoalkoxomolybdate Clusters Encapsulating $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ and $[\text{MoO}_3]$ Moieties. Hydrothermal Syntheses and Structures of $(\text{NH}_4)_7[\text{NaH}_{12}\text{Mo}_{16}\text{O}_{52}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Me}_3\text{NH})_4[\text{H}_{14}\text{Mo}_{16}\text{O}_{52}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and Their Structural Relationship to the Class of Superclusters $[\text{X}n\text{H}m\text{Mo}_{42}\text{O}_{109}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CR}\}_7]^{m-}$ ($\text{X}=\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$: $n=13$, $m=9$; $n=15$, $m=7$, $\text{X}=\text{MoO}_3$: $n=14$, $m=9$; $n=13$, $m=10$). *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1880-1901.
- KHAN, M.; CHEN, Q.; ZUBIETA, J.: Hydrothermal Synthesis and Structure of Molybdoarsenate $[\text{H}_4\text{AsIII}_2\text{AsVMo}_8\text{VMoVI}_4\text{O}_{40}]^-$, a Bicapped, Reduced Keggin Species. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2924-2928.
- KLASSON, M.; BERNDTSSON, A.; HEDMAN, J.; NILSSON, R.; NYHOLM, R.; NORDLING, C.: Electron escape depth in silicon. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, *3* (6), 427-434.
- KLEMPERER, W.G.: Early Transition Metal Polyoxoanions. *Inorg. Synth.*, **1990**, *27*, 71-135.
- KLOK, H.-A.: Biological-synthetic hybrid block copolymers: Combining the best from two worlds. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 1-17.
- KOBERSTEIN, J.T.: *Surface Properties. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- KICKELBICK, G.; MATYJASZEWSKI, K.: 4,4,4-Tris(5-nonyl)-2,2,6,2-terpyridine as ligand in atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 341-346.
- KORTZ, U.: Polyoxometalates. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *34*, 5054-5056.
- KORTZ, U.; LIU, T.: Polyoxometalates. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *10-11*, 1555-1967.
- KOTANI, Y.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.: Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:1 $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R-I}$ Initiating Systems. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2420-2424.
- KOZHEVNIKOV, V.I.: Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 171-198.
- KREUER, K.D.: Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem Mater.*, **1996**, *8*, 610-641.
- KURTH, D. G.; LEHMANN, P.; VOLKMER, D.; CÖLFEN, H.; MÜLLER, A.; DU CHESNE, A.: Surfactant- Encapsulated Clusters (SECs): $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$, a Case Study. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 385-393.

- LECOMTE, P.; DRAPIER, I.; DUBOIS, P.; TEYSSIE, P.; JEROME, R.: Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7631-7633.
- LE GROGNEC, E.; CLAVERIE, J.; POLI, R.: Radical Polymerization of Styrene Controlled by Half-Sandwich Mo(III)/Mo(IV) Couples: All Basic Mechanisms Are Possible. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9513-9524.
- LELE, B.S.; MURATA, H.; MATYJASZEWSKI, K.; RUSSELL, A.J.: Synthesis of Uniform Protein-Polymer Conjugates. *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 3380-3387.
- LI, T.; LI, F.; LÜ, J.; GUO, Z.; GAO, S.; CAO, R.: Pentadecatungstate with Dinuclear Cerium(III) Unit: Synthesis, Crystal Structure and Properties. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5612-5615.
- LI, H.; PANG, S.; WU, S.; FENG, X.; MÜLLEN, K.; BUBECK, C.: Layer-by-Layer Assembly and UV Photoreduction of Graphene-Polyoxometalate Composite Films for Electronics. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9423-9429.
- LI, H.-L.; PERKAS, N.; LI, Q.-L.; GOFER, Y.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A.: Improved Silanization Modification of a Silica Surface and Its Application to the Preparation of a Silica-Supported Polyoxometalate Catalyst. *Langmuir*, **2003**, *19*, 10409-10413.
- LI, H.; SUN, H.; QI, H.; XU, M.; WU, L.: Onionlike Hybrid Assemblies Based on Surfactant-Encapsulated Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1300-1303.
- LI, H.; QI, W.; LI, W.; SUN, H.; BU, W.; WU, L.: A Highly Transparent and Luminescent Hybrid Based on the Copolymerization of Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate and Methyl Methacrylate. *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 2688-2692.
- LI, D.; YIN, P.; LIU, T.: Supramolecular architectures assembled from amphiphilic hybrid polyoxometalates. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 2853-2861.
- LIANG, M.X.; RUAN, C.Z.; DI, S.; KONG, X.J.; REN, Y.P.; LONG, L.S.; HUANG, R.B.; ZHENG, L.S.: Solvothermal Synthesis of Four Polyoxometalate-Based Coordination Polymers Including Diverse Ag(I)··· π Interactions. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 897-902.
- LIU, S. Q.; TANG, Z. Y.: Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects. *Nano Today*, **2010**, *5*, 267-281.
- LIU, C.-M.; ZHANG, D.-Q.; XIONG, M.; ZHU, D.-B.: A novel two-dimensional mixed molybdenum-vanadium polyoxometalate with two types of cobalt(II) complex fragments as bridges. *Chem. Commun.*, **2002**, 1416-1417.
- LONG, D.L.; CRONIN, L.: Pushing the frontiers in polyoxometalate and metal oxide cluster science. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 9815-9816.
- LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, L.: Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736-1758.

- LU, J.; SHEN, E.; YUAN, M.; LI, Y.; WANG, E.; HU, C.; XU, L.; PENG, J.: A Novel Three-Dimensional Network Constructed from Tetramolybdate Clusters Linked via Two Types of Copper Complex Fragments: Synthesis, Characterization, and Magnetic Behavior of $\{[Cu^{II}(2,2'-bpy)]\{Cu^{II}(IN)_2\}\{Mo_4O_{12}(OH)_2\}\}$. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6956-6958.
- LU, J.; XU, Y.; GOH, N.K.; CHIA, L.S.: Hydrothermal assembly and structural characterisation of one- and two-dimensional organic/inorganic hybrid materials constructed from diphosphopentamolybdate(VI) clusters and $\{Cu(en)\}_2^{2+}$ complex groups. *Chem. Commun.*, **1998**, 2733-2734.
- LUTZ, J.-F.; BOERNER, H.G.: Modern trends in polymer bioconjugates design. *Prog. Pol. Sci.*, **2008**, *33*, 1-39.
- LUZINOV, I.; MINKO, S.; TSUKRUK, V.V.: Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 635-698.
- MANGHI, M.; AUBOUY, M.: Interplay of entropic and enthalpic contributions to the surface tension of polymer melts. *Adv. Coll. In. Sci.*, **2001**, *94*, 21-31.
- MARCOUX, P. R.; HASENKNOPF, B.; VAISSERMANN, J.; GOUZERH, P.: Developing Remote Metal Binding Sites in Heteropolymolybdates. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *13*, 2406-2412.
- MARIA, S.; STOFFELBACH, F.; MATA, J.; DARAN, J.-C.; RICHARD, P.; POLI, R.: The Radical Trap in Atom Transfer Radical Polymerization Need Not Be Thermodynamically Stable. A Study of the $MoX_3(PMe_3)_3$ Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5946-5956.
- MATSUMOTO, K.; KOBAYASHI, A.; SASAKI, Y.: The Crystal Structure of β - $K_4SiW_{12}O_{40}\cdot 9H_2O$ Containing an Isomer of the Keggin Ion. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 3146-3151.
- MATYJASZEWSKI, K.: Introduction to living polymeriz. Living and/or controlled polymerization. *J. Phys. Org. Chem.*, **1995**, *8*, 197-207.
- MATYJASZEWSKI, K.: Controlled radical polymerization. *Curr. opinion Solid State Mater. Sci.*, **1996**, *1*, 769-776.
- MATYJASZEWSKI, K.; JO, S.M.; PAIK, H.-J.; GAYNOR, S.G.: Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6398-6400.
- MATYJASZEWSKI, K.; WEI, M.; XIA, J.; MCDERMOTT, N.E.: Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8161-8164.
- MATYJASZEWSKI, K.; WOODWORTH, B.E.; ZHANG, X.; GAYNOR, S.G.; METZNER, Z.: Simple and Efficient Synthesis of Various Alkoxyamines for Stable Free Radical Polymerization *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5955-5957.

- MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J.: Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921-2990.
- MAYER, C. R.; THOUVENOT, R.; LALOT, T.: New Hybrid Covalent Networks Based on Polyoxometalates: Part 1. Hybrid Networks Based on Poly(ethyl methacrylate) Chains Covalently Cross-linked by Heteropolyanions: Synthesis and Swelling Properties. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 257-260.
- MCCULLOUGH, L.A.; DUFOUR, B.; TANG, C.; ZHANG, R.; KOWALEWSKI, T.; MATYJASZEWSKI, K.: Templating Conducting Polymers via Self-Assembly of Block Copolymers and Supramolecular Recognition. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7745-7747.
- MERCIER, D.; BOUJDAY, S.; ANNABI, C.; VILLANNEAU, R.; PRADIER, C.-M.; PROUST, A.: Bifunctional Polyoxometalates for Planar Gold Surface Nanostructuring and Protein Immobilization. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 13217-13224.
- MIALANE, P.; DOLBECQ, A.; LISNARD, L.; MALLARD, A.; MARROT, J.; SÉCHERESSE, F.: $[\epsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$: The First $\epsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Isomer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2398-2401.
- MIALANE, P.; LISNARD, L.; MALLARD, A.; MARROT, J.; ANTIC-FIDANCEV, E.; ASCHEHOUG, P.; VIVIEN, D.; SÉCHERESSE, F.: Solid-State and Solution Studies of $\{\text{Ln}_n(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\}$ Polyoxoanions: An Example of Building Block Condensation Dependent on the Nature of the Rare Earth. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2102-2108.
- MIZUNO, N.; MISONO, M.: Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 199-217.
- MIZUNO, N.; YAMAGUCHI, K.; KAMATA, K.: Oxidative Degradation of Chitosan to the Low Molecular Water-Soluble Chitosan over Peroxotungstate as Chemical Scissors. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944-1956.
- MOAD, G., RIZZARDO, E. AND THANG, S.H.: Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, **2008**, *49*, 1079-1131.
- MOINEAU, G.; DUBOIS, P.; JEROME, R.; SENNINGER, T.; TEYSSIE, P.: Alternative Atom Transfer Radical Polymerization for MMA Using FeCl_3 and AIBN in the Presence of Triphenylphosphine: An Easy Way to Well-Controlled PMMA. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 545-547.
- MORI, H.; MUELLER, A.H.E.: New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1403-1439.
- MOULDER, J.F.; STICKLE, W.F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K.D.: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, **1992**.
- MÜLLER, A.; DAS, S. K.; TALISMANOV, S.; ROY, S.; BECKMANN, E.; BÖGGE, H.; SCHMIDTMANN, M.; MERCA, A.; BERKLE, A.; ALLOUCHE, L.; ZHOU, Y.; ZHANG, L.:

- Trapping Cations in Specific Positions in Tuneable “Artificial Cell” Channels: New Nanochemistry Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5039-5044.
- MÜLLER, A.; KRICKEMEYER, E.; MEYER, J.; T BÖGGE, H.; PETERS, F.; PLASS, W.; DIEMANN, E.; DILLINGER, S.; NONNENBRUCH, F.; RANDERATH, M.; MENKE, C.: $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25 \pm 5)-}$: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2122–2124.
- MÜLLER, A.; KRICKEMEYER, E.; PENK, M.; WITTNEBEN, V.; DÖRING, J.: $[\text{H}_6\text{As}_{10}\text{Mo}_{24}\text{O}_{90}]^{8-}$, a Heteropolyanion of Two Connected Spherical Components. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 88-90.
- MÜLLER, A.; RATAJCZAK, H.; SÉCHERESSE, F.: (Eds.): Recent Progress in Polyoxometalate Chemistry. C. R. Acad. Sci., Paris, **1998**, 1(5-6), número especial monográfico.
- MUSUMECI, C.; LUZIO, A.; PRADEEP, C.P.; MIRAS, H.N.; ROSNES, M.H.; SONG, Y.-F.; LONG, D.-L.; CRONIN, L.; PIGNATARO, B.: Programmable Surface Architectures Derived from Hybrid Polyoxometalate-Based Clusters. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4446-4455.
- NAKAMURA, O.; OGINO, I.: Electrical conductivities of some hydrates of dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid and their mixed crystals. *Mater. Res. Bull.*, **1982**, *17*, 231-234.
- NARUKE, H.; IJIMA, J.; SANJI, T.: Enantioselective Resolutions and Circular Dichroism Studies of Lanthanide-Containing Keggin-Type $[\text{Ln}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ Polyoxometalates. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7535-7539.
- NEFEDOV, V.I.; FIRSOV, M.N.; SHAPLYGIN, I.S.: Electronic structures of MRhO_2 , MRh_2O_4 , RhMO_4 and Rh_2MO_6 on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1982**, *26(1)*, 65-78.
- NEFEDOV, V.I.; GATI, D.; DZHURINSKII, B.F.; SERGUSHIN, N.P.; SALYN, Y.V.: Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, *20*, 2307-2314.
- NEFEDOV, V.I.; SALYN, Y.V.; LEONHARDT., G.; SCHEIBE, R.: A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1977**, *10 (2)*, 121-124.
- NEIWERT, W.A.; COWAN, J. J.; HARDCASTLE, K.I.; HILL, C. L.; WEINSTOCK, I.A.: Stability and Structure in α - and β -Keggin Heteropolytungstates, $[\text{X}^{\text{n+}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-\text{n})-}$, X=p-Block Cation. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6950-6952.
- NEUGEBAUER, D.; MATYJASZEWSKI, K.: Copolymerization of N,N-Dimethylacrylamide with n-Butyl Acrylate via Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2598-2603.

- NICOLAS, J.; MANTOVANI, G.; HADDLETON, D.M.: Living Radical Polymerization as a Tool for the Synthesis of Polymer-Protein/Peptide Bioconjugates. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 1083-1111.
- NOMIYA, K.; MIWA, M.: Structural Stability Index of Heteropoly- and Isopoly-Anions. *Polyhedron*, **1984**, *3*, 341-346.
- NOMIYA, K.; MIWA, M.: Structural Stability Index of Heteropoly- and Isopoly-Anions-II. *Polyhedron*, **1985**, *4*, 89-95.
- NOMIYA, K.; MIWA M.: Structural Stability Index of Heteropoly- and Isopoly-Anions-III. Application to Site-Vacant Fragments of Keggin and Dawson Polyanions α -[PW₁₂O]. *Polyhedron*, **1985**, *4*, 675-679.
- NOMIYA, K.; MIWA M.: Structural Stability Index of Heteropoly- and Isopoly-Anions- IV. Application to Site-Sacant Keggin Polyanions, Mixed-Type Keggin Polyanions, Some Molybdo- and Tungsto-Vanadates and Jeannin-Type Polyanion. *Polyhedron*, **1985**, *4*, 1407-1412.
- NSOULI, N.H.; BASSIL, B.S.; DICKMAN, M.H.; ULRICH, K.; KEITA, B.; NADJO, L.: Synthesis and Structure of Dilacunary Decatungstogermanate, $[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3858-3860.
- O'HARE, L.-A.; LEADLEY, S; PARBHO, B.: Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film. *Surf. Interface Anal.*, **2002**, *33*, 335-342.
- O'REILLY, R.K.; GIBSON, V.C.; WHITE, A.J.P.; WILLIAMS, D.J.: Five-coordinate iron(II) complexes bearing tridentate nitrogen donor ligands as catalysts for atom transfer radical polymerization. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2921-2928.
- OZDEMIR, M.; YURTERI, C. U.; SADIKOGLU, H.: Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Crc. Cr. Rev. Food Sci.*, **1999**, *39*, 457-477.
- OZEKI, T.; TAKAAHASHI, M.; YAMASE, T.: Structure of K₃Na₄H₂[TbW₁₀O₃₆].20H₂O. *Acta Crystallogr. C.*, **1992**, *48*, 1370-1374.
- OZEKI, T.; TAKAHASHI, M.; ZEKI, T.; TAKAHASHI, M.; YAMASE, T.: Structure of K₃Na₄H₂[TbW₁₀O₃₆].20H₂O. *Acta Crystallogr. C.*, **1992**, *48*, 1370-1374.
- OZEKI, T.; YAMASE, T.; UEDA, K.: Structure of NaSr₄[EuW₁₀O₃₆].34.5H₂O. *Acta Crystallogr. C.*, **1993**, *49*, 1572-1574.
- OZEKI, T.; YAMASE, T.: Structure of K₃Na₄H₂[SmW₁₀O₃₆].22H₂O. *Acta Crystallogr. C.*, **1993**, *49*, 1574-1577.
- OZEKI, T.; YAMASE, T.: Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in K₃Na₄H₂[LnW₁₀O₃₆].nH₂O (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) crystals. *Acta Crystallogr. B.*, **1994**, *50*, 128-134.
- OZEKI, T.; YAMASE, T.: Hexasodium trihydrogen decatungstosamarate octacosahydrate. *Acta Crystallogr. C.*, **1994**, *50*, 327-330.

- PALADIA, B.D.; LANG, W.C.; NORRIS, P.R.; WATSON, L.M.; FABIAN, P.J.: X-Ray Photoelectron Core-Level Studies of the Heavy Rare-Earth Metals and Their Oxides. *Proc. Roy. Soc. Ser.*, **1977**, A354, 269-290.
- PAPARAZZO, E.; INGO, G.M.; ZACCHETTI, N.: X-ray induced reduction effects at CeO₂ surfaces: An x-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1991**, A9, 1416-1420.
- PATTEN, T.E.; MATYJASZEWSKI, K.: Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 895-903.
- PATTEN, T.E.; XIA, J.; ABERNATHY, T.; MATYJASZEWSKI, K.: Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization. *Science*, **1996**, 272, 866-868.
- PEACOCK, D.; WEAKLEY, T. J. R.: Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *J. Chem. Soc. A.*, **1971**, 1836-1839.
- PERCEC, V.; BARBOIU, B.: "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7970-7972.
- PERCEC, V., BARBOIU, B., NEUMANN, A., RONDA, J.C. AND ZHAO, M.: Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis. *Macromolecules*, **1996**, 29, 3665-3668.
- PETERSON, I. R.: Langmuir-Blodgett films. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **1990**, 23, 379.
- PETTERSSON, L.; ANDERSSON, I.; OHMAN, L. O.: Multicomponent Polyanions. 39. Speciation in the Aqueous H⁺-MoO₄²⁻-HPO₄²⁻ System as Deduced from a Combined EMF-31P NMR Study. *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4726-4733.
- PETTY, M.C.: *Langmuir-Blodgett Films: An introduction*. Cambridge University Press, Cambridge, **1996**, 39-64.
- POPE, M.T.: Heteropoly and Isopoly Anions as Oxo Complexes and their Reductibility to Mixed-Valence Blues. *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1973-1974.
- POPE, M.T.: Structural Isomers of 1:12 and 2:18 Heteropoly Anions. Novel and Unexpected Chirality. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2008.
- POPE, M.T.: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag, Nueva York, **1983**.
- POPE, M. T.: *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinsom, G.; Giullard, r. D.; McCleverty, J. A.; Eds.; Pergamon Press: New York, **1987**, 1023-1058.
- POPE, M. T.: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R. B., Ed.; John Wiley: New York, **1994**, Vol.6, 3361-3371.
- POPE, M.T.: Happy Birthday Keggin Structure! *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 10-11, 1561.
- POPE, M.T.; MÜLLER, A.: Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angew. Chem. Int. End. Engl.*, **1991**, 30, 34-48.

- POPE, M.T.; MÜLLER, A.: *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Antiretroviral Activity*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holanda), **1994**.
- POPE, M.T.; MÜLLER, A.: *Polyoxometalates: From Topology via Self-Assembly to Applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holanda), **2001**.
- POPE, M.T.; YAMASE, T.: *Polyoxometalate Chemistry for Nanocomposite Design*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holanda), **2002**.
- PROUST, A.; MATT, B.; VILLANNEAU, R.; GUILLEMOT, G.; GOUZERH, P.; IZZET, G.: Functionalization and post-functionalization: a step towards polyoxometalate-based materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7605-7622.
- PYUN, J.; KOWALEWSKI, T.; MATYJASZEWSKI, K.: Synthesis of Polymer Brushes Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 1043-1059.
- PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K.: Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3436-3448.
- QI, W.; WU, L.: Polyoxometalate/polymer hybrid materials: fabrication and properties. *Polym. Int.*, **2009**, *58*, 1217-1225.
- QIU, J.; MATYJASZEWSKI, K.: Polymerization of Substituted Styrenes by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5643-5648.
- RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E.: *Properties of materials*, in: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, London, **1996**, 11-35.
- RHULE, J.T.; CRAIG, L.H.; JUDD, D.A.: Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 327-358.
- RHULE, T.; HILL, L.C.; JUDD, A. D.: Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 327-357.
- ROBERT, F.; TÉZÉ, A.; HERVÉ, G.; JEANNIN, Y.: The Crystal Structure of Potassium Molybdotungstosilicate $K_4(\beta\text{-SiMoW}_{11}\text{O}_{40})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.*, **1980**, *B36*, 11-15.
- ROSNEs, M. H.; MUSUMECI, C.; PRADEEP, C. P.; MATHIESON, J. S.; LONG, D.-L.; SONG, Y.-F.; PIGNATARO, B.; COGDELL, R.; CRONIN, L.: Assembly of Modular Asymmetric Organic-Inorganic Polyoxometalate Hybrids into Anisotropic Nanostructures. *J. Am Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15490-15492.
- RUSSELL, T.P.: Surface-responsive materials. *Science*, **2002**, *297*, 964-967.
- SADAKANE, M.; DICKMAN, M. H.; POPE, M. T.: Controlled Assembly of Polyoxometalate Chains from Lacunary Building Blocks and Lanthanide-Cation Linkers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2914-2916.
- SAFINIA, L.; WILSON, K.; MANTALARIS, A.; BISMARCK, A.: Atmospheric plasma treatment of porous polymer constructs for tissue engineering applications. *Macromol. Biosci.*, **2007**, *7*, 315-327.

- SARMA, D.D.; RAO, C.N.R.: XPES studies of second and third-row transition metal oxides including rare earths. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1980**, *20*, 25-45.
- SAUER, B. B.; DEE, G.T.: Polymer Surfaces: Thermodynamics, in: K.H.J. Buschow, W.C. Robert, C.F. Merton, I. Bernard, J.K. Edward, M. Subhash, V. Patrick (Eds.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, **2001**, 7529.
- SAUTET, P.; DELBECQ, F.: Catalysis and Surface Organometallic Chemistry: A View from Theory and Simulations. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1788-1806.
- SCHEELE, W.; HERMBSTÄDT, D.S.F.: *Sämtliche Physische und Chemische Werke*. Sändig, Niederwallut/iesbaden, **1971**, *1*, 185 (reprint:original 1783).
- SCHRODEN, R. C.; BLANFORD, C. F.; MELDE, B. J.; JOHNSON, B. J. S.; STEIN, A.: Direct Synthesis of Ordered Macroporous Silica Materials Functionalized with Polyoxometalate Clusters. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1074-1081.
- SHALVOY., R.B.; REUCROFT., P.J. ; DAVIS, B.H.: Characterization of coprecipitated nickel on silica methanation catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Catal.*, **1979**, *56* (3), 336-348.
- SHA, J.; SUN, L.; ZHENG, E.; LUI, M.; ZHAO, H.; YUAN, H.: Study About Quinolone Antibacterial Agent Modifying the Keggin polyoxotungstates. *J. Coord. Chem.*, **2013**, *66*, 602-611.
- SHIVIAIAH, V.; NAGARAJU, M.; DAS, S.K.: Formation of a Spiral-Shaped Inorganic–Organic Hybrid Chain, $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n^{n-}$: Influence of Intra- and Interchain Supramolecular Interactions. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6604-6606.
- SIMAL, F., DEMONCEAU, A. AND NOELS, A.F.: Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 538-540.
- SLADE, R.C.T.; BARKER, J.; PRESSMAN, H. A.: Studies of protonic self-diffusion and conductivity in 12-tungstophosphoric acid hydrates by pulsed field gradient ^1H NMR and ac conductivity. *Solid State Ionics*, **1988**, *28-30*, 594-600.
- SONG, I. K.; KABA, M. S.; NOMIYA, K.; FINKE, R. G.; BARTEAU, M. A.: Scanning tunneling microscopy (STM) and tunneling spectroscopy (TS) studies of polyoxometalates (POMs) of the Wells–Dawson structural class. *J. Mol. Catal. A*, **2007**, *262*, 216-226.
- SONG, Y.-F.; LONG, D.-L.; CRONIN, L.: Noncovalently Connected Frameworks with Nanoscale Channels Assembled from a Tethered Polyoxometalate–Pyrene Hybrid. *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 3974-3978.
- SONG, J.; LUO, Z.; BRITT, D. K.; FURUKAWA, H.; YAGHI, O. M.; HARDCASTLE, K. I.; HILL, C. L.: A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A Polyoxometalate Metal Organic Framework for Aerobic Decontamination. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16839-16846.

- SONG, Y.-F.; MCMILLAN, N.; LONG, D.-L.; KANE, S.; MALM, J.; O RIEHLE, M.; PRADEEP, C. P.; GADEGAARD, N.; CRONIN, L.: Micropatterned Surfaces with Covalently Grafted Unsymmetrical Polyoxometalate-Hybrid Clusters Lead to Selective Cell Adhesion. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 1340-1341.
- SONG, Y.-F.; TSUNASHIMA, R.: Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7384-7402.
- STEPHAN, H.; KUBEIL, M.; EMMERLING, F.; MÜLLER, C. E.: Polyoxometalates as Versatile Enzyme Inhibitors. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *10-11*, 1585-1594.
- SUN, C.; ZHAO, J.; XU, H.; SUN, Y.; ZHANG, X.; SHEN, J.: Fabrication of multilayer films containing 1:12 phosphomolybdc anions on the surface of a gold electrode based on electrostatic interaction and its application as an electrochemical detector in flow-injection amperometric detection of hydrogen peroxide. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *435*, 63-68.
- SYMES, M.D.; KITSON, P.J.; YAN, J.; RICHMOND, C.J.; COOPER, G.J.T.; BOWMAN, R.W.; LONG, D.-L.; EADIE, R.M.; CRONIN, L.: Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 349-354.
- TAJIMA, Y.: Lacunary-substituted undecatungstosilicates sensitize methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* to beta-lactams. *Biol. Pharm. Bull.*, **2001**, *24*, 1079-1084.
- TAJIMA, Y.: The Sensitizing Effects of Undecatungstocobalto(II)silicate on Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* to β -Lactams. *Biomed. Res.*, **2002**, *23*, 115-125.
- TAJIMA, Y.: The effects of tungstophosphate and tungstosilicate on various stress promoters transformed in *Escherichia coli*. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, *94*, 155-160.
- TANG, H.; RADOSZ, M.; SHEN, Y.: Atom transfer radical polymerization and copolymerization of vinyl acetate catalyzed by copper halide/terpyridine. *AIChE J.*, **2009**, *55*, 737-746.
- TEODORESCU, M.; GAYNOR, S.G.; MATYJASZEWSKI, K.: Halide Anions as Ligands in Iron Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2335-2339.
- TEODORESCU, M.; MATYJASZEWSKI, K.: Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylamides. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4826-4831.
- TESSONNIER, J.-P.; GOUBERT-RENAUDIN, S.; ALIA, S.; YAN, Y.; BARTEAU, M.A.: Structure, Stability, and Electronic Interactions of Polyoxometalates on Functionalized Graphene Sheets. *Langmuir*, **2013**, *29*, 393-402.
- TÉZÉ, A.; CADOT, E.; BERAU, V.; HERVÉ, G.: About the Keggin Isomers: Crystal Structure of $[N(C_4H_9)_4]_4\text{-}\gamma\text{-[SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, the γ -Isomer of the Keggin Ion. Synthesis and ^{183}W NMR Characterization of Mixed $\gamma\text{-[SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^n$ ($n=4$ or 6). *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2000-2004.

- TÉZÉ, A.; CANNY, J.; GURBAN, L.; THOUVENOT, R.; HERVÉ, G.: Synthesis, Structural Characterization, and Oxidation-Reduction Behavior of the Isomer of the Dodecatungstosilicate Anion. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1001-1005.
- TÉZÉ, A.; HERVÉ, G.; FINKE, R. G.; LYON, R. G.: α -, β -, and γ -Dodecatungstosilicic Acids: Isomer and Related Lacunary Compounds. *Inorganic Syntheses*; Ginsberg, P. A., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ: USA, **1990**; Vol. 27, 89.
- TOMA, F. M.; SARTOREL, A.; IURLO, M.; CARRARO, M.; PARISSÉ, P.; MACCATO, C.; RAPINO, S.; RODRIGUEZ GONZALEZ, B.; AMENITSCH, H.; DA ROS, T.; CASALIS, L.; GOLDONI, A.; MARCACCIO, M.; SCORRANO, G.; SCOLES, G.; PAOLUCCI, F.; PRATO, M.; BONCHIO, M.: Efficient water oxidation at carbon nanotube-polyoxometalate electrocatalytic interfaces. *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 826-831.
- TSAREVSKY, N.V.; BRAUNECKER, W.A.; BROOKS, S.J.; MATYASZEWSKI, K.: Rational Selection of Initiating/Catalytic Systems for the Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Basic Monomers in Protic Media: ATRP of 4-Vinylpyridine. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 6817-6824.
- TSAREVSKY, N.V.; MATYASZEWSKI, K.: "Green" Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2270-2299.
- TSIGDINOS, G.A.: Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten. *Top. Curr. Chem.*, **1978**, 1-64.
- TYTKO, K.-H.; GLEMSER, O.: Isopolymolybdates and Isopolytungstates. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *19*, 239-315.
- UCHIIE, C.; OUCHI, M.; ANDO, T.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.: Evolution of iron catalysts for effective living radical polymerization: P-N chelate ligand for enhancement of catalytic performances. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 6819-6827.
- UEGAKI, H.; KOTANI, Y.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.: Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2249-2253.
- UKSHE, E.A.; LEONOVA, L.S.; KOROSTELEVA, A.I.: Protonic conduction in heteropoly compounds. *Solid State Ionics*, **1989**, *36*, 219-223.
- UWAMINO, Y.; TSUGE, A.; ISHIZUKA, T.; YAMATERA, H.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Rare Earth Halides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 2263-2267.
- VAN DALEN, E.; MELLON, M. G.: Nature of Benedict's "Arsenophosphotungstic Acid" Reagent. *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 1068-1071.
- VILLANNEAU, R.; MARZOUK, A.; WANG, Y.; DJAMAA, A. B.; LAUGEL, G.; PROUST, A.; LAUNAY, F.: Covalent Grafting of Organic-Inorganic Polyoxometalates Hybrids onto Mesoporous SBA-15: A Key Step for New Anchored Homogeneous Catalysts. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 2958-2965.

- VIRENDER, S.; RIA, S.; LIN, Y.: Silver Nanoparticles: Green Synthesis and their Antimicrobial Activities. *Adv. Coll. Interface Sci.*, **2009**, *145*, 83-86.
- VITORIA, P.; UGALDE, M.; GUTIÉRREZ-ZORRILLA, J.M.; RÓMAN, P.; LUQUE, A.; SAN FELICES, L.; GARCÍA-TOJAL, J.: Organic-Inorganic Hybrids Based on Four-Electron Reduced Keggin β -Isomer Phosphododecamolybdates and Diazines. *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 399-408.
- WALTON, D.G.; MAYES, A.M.: Entropically driven segregation in blends of branched and linear polymers. *Phys. Rev. E*, **1996**, *54*, 2811.
- WANG, J.-L.; GRIMAUD, T.; SHIPP, D.A.; MATYJASZEWSKI, K.: Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1527-1534.
- WANG, J.-S.; MATYJASZEWSKI, K.: Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7901-7910.
- WANG, J.-S.; MATYJASZEWSKI, K.: Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614-5615.
- WANG, B.; ZHUANG, Y.; LUO, X.; XU, S.; ZHOU, X.: Controlled/"Living" Radical Polymerization of MMA Catalyzed by Cobaltocene. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9684-9686.
- WEE, H.L.; WIKTOR, C.; TURNER, S.; VANDERLINDEN, W.; JANSSENS, N.; BAJPE, R.S.; HOUTHOOFD, K.; TENDELOO, G.; DE FEYTER, S.; KIRSCHHOCK, C. E.A.; MARTENS, J. A.: Copper Benzene Tricarboxylate Metal-Organic Framework with Wide Permanent Mesopores Stabilized by Keggin Polyoxometalate Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 10911-10919.
- XI, X.; DONG, S.J.: Electrocatalytic reduction of nitrite using Dawson-type tungstodiphosphate anions in aqueous solutions, adsorbed on a glassy carbon electrode and doped in polypyrrole film. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *114*, 257-265.
- XIA, J.; GAYNOR, S.G.; MATYJASZEWSKI, K.: Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5958-5959.
- XIA, J.; MATYJASZEWSKI, K.: Controlled/"Living" Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Using AIBN as the Initiator. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7692-7696.
- XIA, J.; MATYJASZEWSKI, K.: Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7697-7700.

- XUE, Z.; NGUYEN, T.B.L.; NOH, S.K.; LYOO, W.S.: Phosphorus-Containing Ligands for Iron(III)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6426-6429.
- YANG, Y.; GUO, Y.; HU, C.; WANG, Y.; WANG, E.: Preparation of surface modifications of mesoporous titania with monosubstituted Keggin units and their catalytic performance for organochlorine pesticide and dyes under UV irradiation. *Appl. Catal. A*, **2004**, *273*, 201-210.
- YAMASE, T.; FUJITA, H.; FUKUSHIMA, K.: Medical chemistry of polyoxometalates. Part 1. potent antitumor activity of polyoxomolybdates on animal transplantable tumors and human cancer xenograft. *Inorg. Chim. Acta.*, **1988**, *151*, 15-18.
- YAMASE, T.; NARUKE, H.; SASAKI, Y.: Crystallographic characterization of the polyoxotungstate $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})(\text{W}_5\text{O}_{18})_3]^{18-}$ and energy transfer in its crystalline lattices. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, *5*, 1687-1696.
- YAMASE, T.; OZEKI, T.: Structure of $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr. C.*, **1993**, *49*, 1577-1580.
- YAMASE, T.; OZEKI, T.; TOSAKA, M.: Octasodium hydrogen decatungstogadolate triacontahydrate. *Acta Crystallogr. C.*, **1994**, *50*, 1849-1852.
- ZASADZINSKI, J. A.; VISWANATHAN, R.; MADSEN, L.; GARNAES, J.; SCHWARTZ, D. K.: Langmuir-Blodgett films. *Science*, **1994**, *263*, 1726-1733.
- ZENG, H.; NEWKOME, G. R.; HILL, C. L.: Poly(polyoxometalate) Dendrimers: Molecular Prototypes of New Catalytic Materials This work was supported by the U.S. Army Research Office. We thank Dr. G. R. Baker for providing the dendritic samples and Dr. Ira A. Weinstock for discussions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 1771-1774.
- ZHANG, J.; SONG, Y. F.; CRONIN, L.; LIU, T.: Self-assembly of organic-inorganic hybrid amphiphilic surfactants with large polyoxometalates as polar head groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14408-14409.
- ZHANG, R.; YANG, C.: A novel polyoxometalate-functionalized mesoporous hybrid silica: synthesis and characterization. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2691-2702 ZHENG, P.-Q.; REN, Y.-P.; LONG, L.-S.; HUANG, R.-B.; ZHENG, L.-S.: pH-Dependent Assembly of Keggin-Based Supramolecular Architecture. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1190-1192.
- ZHENG, S.-T.; ZHANG, J.; YANG, G.-Y.: Hydrothermal Syntheses and Crystal Structures of Two Novel, Hybrid Materials Based on Secondary Transition-Metal-Incorporated Polyoxovanadate Cluster Backbones: $[\text{Cd}(\text{dien})_2]_2[(\text{dien})\text{CdAs}_8\text{V}_{13}\text{O}_{41}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cd}(\text{en})_2]_2[(\text{en})_2\text{Cd}_2\text{As}_8\text{V}_{12}\text{O}_{40}]$. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2426-2430.
- ZHONG, D.; SOUSA, F. L.; MÜLLER, A.; CHI, L.; FUCHS, H.: A Nanosized Molybdenum Oxide Wheel with a Unique Electronic-Necklace Structure: STM Study with Submolecular Resolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7018-7021.

ZUDE, Z. XIONG, Z.; HUAMING, Y.; QINGLIANG, L.: Structural study of compartmental complexes of europium and copper. *J. Mol. Struct.*, **1999**, 478, 23-27.

Apéndices

A.I. Reactivos

A.II. Técnicas Instrumentales

A.II.1. FIT-IR

A.II.2. XPS

A.II.4. AFM

A.I. Reactivos

En la tabla A.I.1. se listan los diferentes reactivos empleados en la realización de este trabajo, así como su casa comercial (CC), calidad analítica (CA), número de registro (NR) y número del Chemical Abstracts (CAS).

Tabla A. I.1. Reactivos comerciales empleados.

Compuesto	Fórmula	CC	CA (%)	NR	CAS
Wolframato Sódico Dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥99	14304	10213-10-2
Metasilicato de Sodio	Na_2SiO_3	Aldrich	≥99	30781	6834-92-0
Ácido Clorhídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37	30721	7647-01-0
Carbonato Sódico Anhidro	Na_2CO_3	AlliedSignal	≥99,9	31432	497-19-8
Cloruro Potásico	KCl	Sigma	≥99	P5405	7447-40-7
Bromuro Potásico	KBr	Aldrich	≥99,9	449962	7758-02-3
Estireno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	Aldrich	≥99	W323306	100-42-5
Etil-2-bromo-isobutirato	$(\text{CH}_3)_2\text{CBrCOOC}_2\text{H}_5$	Aldrich	98	E14403	600-00-0
Bromuro de Cobre	CuBr	Aldrich	≥99.9	254185	7787-70-4
N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentríammina PMDETA	$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$	Aldrich	99	369497	3030-47-5
Tetrahidrofurano THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥99.9	401757	109-99-9
t-Butil acrilato	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}(\text{CH}_3)_3$	Aldrich	98	327182	1663-39-4
Diclorometano	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich	≥99.8	270997	75-09-2
Poli(ácido-acrílico)	$(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$	Aldrich	≥99.9	323667	9003-01-4
Cloruro de cerio (III) heptahidratado	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥99.9	228931	18618-55-8
Cloruro de erbio (III) heptahidratado	$\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥99.9	289256	10025-75-9
Nitrato de praseodimio (III)	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥99.9	205133	15878-83-6

hexahidratado					
Nitrato de neodimio (III) hexahidratado	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	289175	16454-60-7
Nitrato de Samario (III) hexahidratado	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	298123	13759-83-6
Nitrato de gadolinio (III) hexahidratado	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	451134	19598-90-4
Cloruro de terbio (III) hidratado	$\text{TbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	451312	19423-82-6
Cloruro de disprosio (III) hexahidratado	$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	289272	15059-52-6
Cloruro de holmio (III) hexahidratado	$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	289213	14914-84-2
Cloruro de iterbio (III) hexahidratado	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	357927	10035-01-5
Cloruro de lutecio (III) hexahidratado	$\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	542075	15230-79-2
Cloruro de europio (III) hexahidratado	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 99.9	212881	13759-92-7

A.II. Técnicas Instrumentales

En este apéndice se incluyen los datos, gráficos e imágenes obtenidos mediante las diversas técnicas utilizadas a lo largo del desarrollo de la memoria.

A.II.1. Espectroscopía Infrarroja

Los análisis de espectroscopía infrarroja se han realizado mediante un espectrofotómetro FT-IR Mattson Satellite. Los espectros se han recogido en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} siendo la resolución de 4 cm^{-1} y la cantidad de barridos de 40 por cada punto. Se ha utilizado muestra cristalina pulverizada en una matriz de bromuro potásico, previamente secado a 100 °C. Las muestras en polvo fueron compactadas en pastillas, utilizando una presión de 240 $\text{kp}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En la figura A.II.1.1, se muestra el FT-IR del Keggin monolacunario $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, y en la tabla A.II.1.1 los valores de las señales de la región inorgánica se.

Tabla A.II.1.1. Asignación de las señales de la región inorgánica del espectro de $\text{K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

	Asignación	Intensidad	Numero de onda (cm^{-1})
A	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}_c) + \nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$ anti.	m	997
B	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$	m	960
C	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}_c) + \nu_{\text{as}}(\text{W-O}_t)$ sim.	F	887
D	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_v\text{-W})$	f	796
E	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_a\text{-W})$	f	727
F	$\delta(\text{W-O}_a\text{-W})$	m	513
G	$\delta(\text{W-O}_v\text{-W})$	d	472

Intensidad de las bandas: d: débil; m: media; f: fuerte; F: muy fuerte.

Modos vibracionales: ν : tensión; δ : deformación; as: antisimétrica; si: simétrica.

Abreviaturas: O_c : oxígenos centrales XO_4 ; O_a : oxígenos puente entre octaedros que comparten aristas; O_v : oxígenos puente entre octaedros que comparten vértices; O_t : oxígenos terminales.

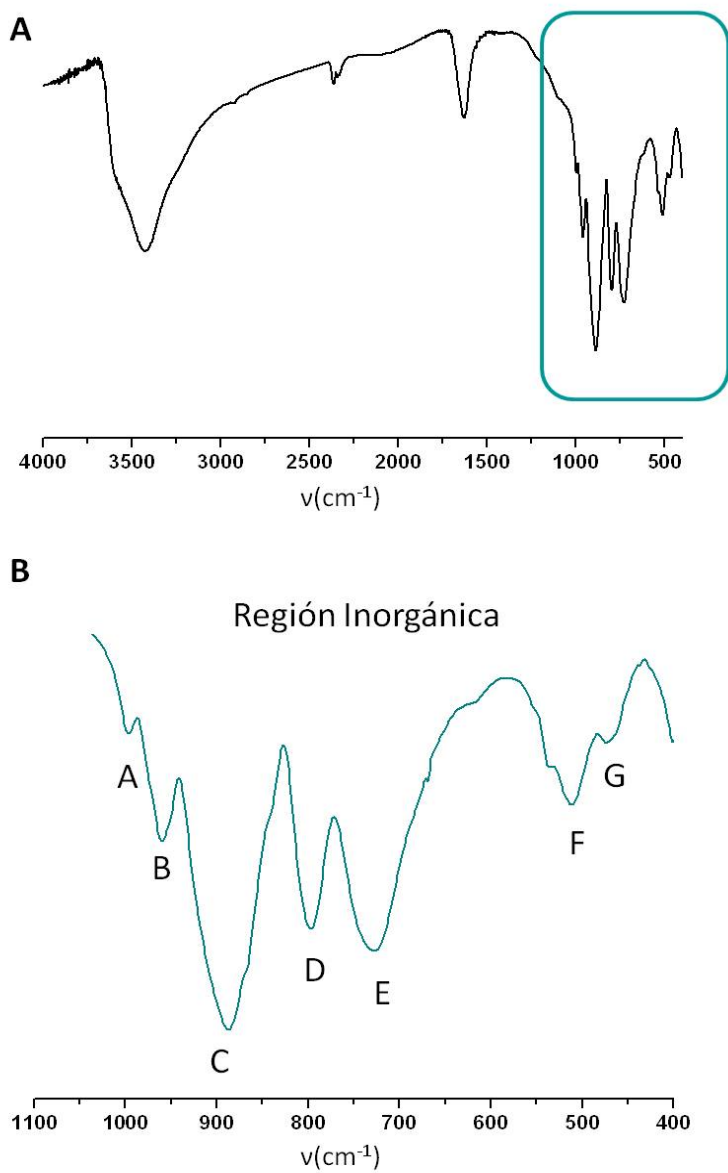


Figura A.II.1.1. a) Espectro FT-IR del Keggin monolacunario de silicio $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ y b) detalle de la región inorgánica.

A.II.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En la tabla A.II.2.1 se muestran las energías de ligadura (B.E.) teórica de las señales correspondientes de los picos C1s, O1s, Si2p y W4f.¹⁴⁹

Tabla A.II.2.1. Energía de ligadura teórica de XPS para las señales de C, O, Si y W.

C1s	O1s	Si2p		W4f	
285 eV	531 eV	2p _{1/2} 100 eV	2p _{3/2} 99 eV	4f _{5/2} 33 eV	4f _{7/2} 31 eV

En la tabla A.II.2.2 se muestra el índice de las figuras A.II.2.1-11 donde se muestran los espectros de alta resolución de C, O y Si para las superficies SH2-SH12 respectivamente.

Tabla A.II.2.2. Índice de figuras A.II.2.1-11.

Figura	Superficie Híbrida
Figura A.II.2.1	SH2_Pr
Figura A.II.2.2	SH3_Nd
Figura A.II.2.3	SH4_Sm
Figura A.II.2.4	SH5_Eu
Figura A.II.2.5	SH6_Gd
Figura A.II.2.6	SH7_Tb
Figura A.II.2.7	SH8_Dy
Figura A.II.2.8	SH9_Ho
Figura A.II.2.9	SH10_Er
Figura A.II.2.10	SH11_Yb
Figura A.II.2.11	SH12_Lu

¹⁴⁹ Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D.; Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy; **1992**.

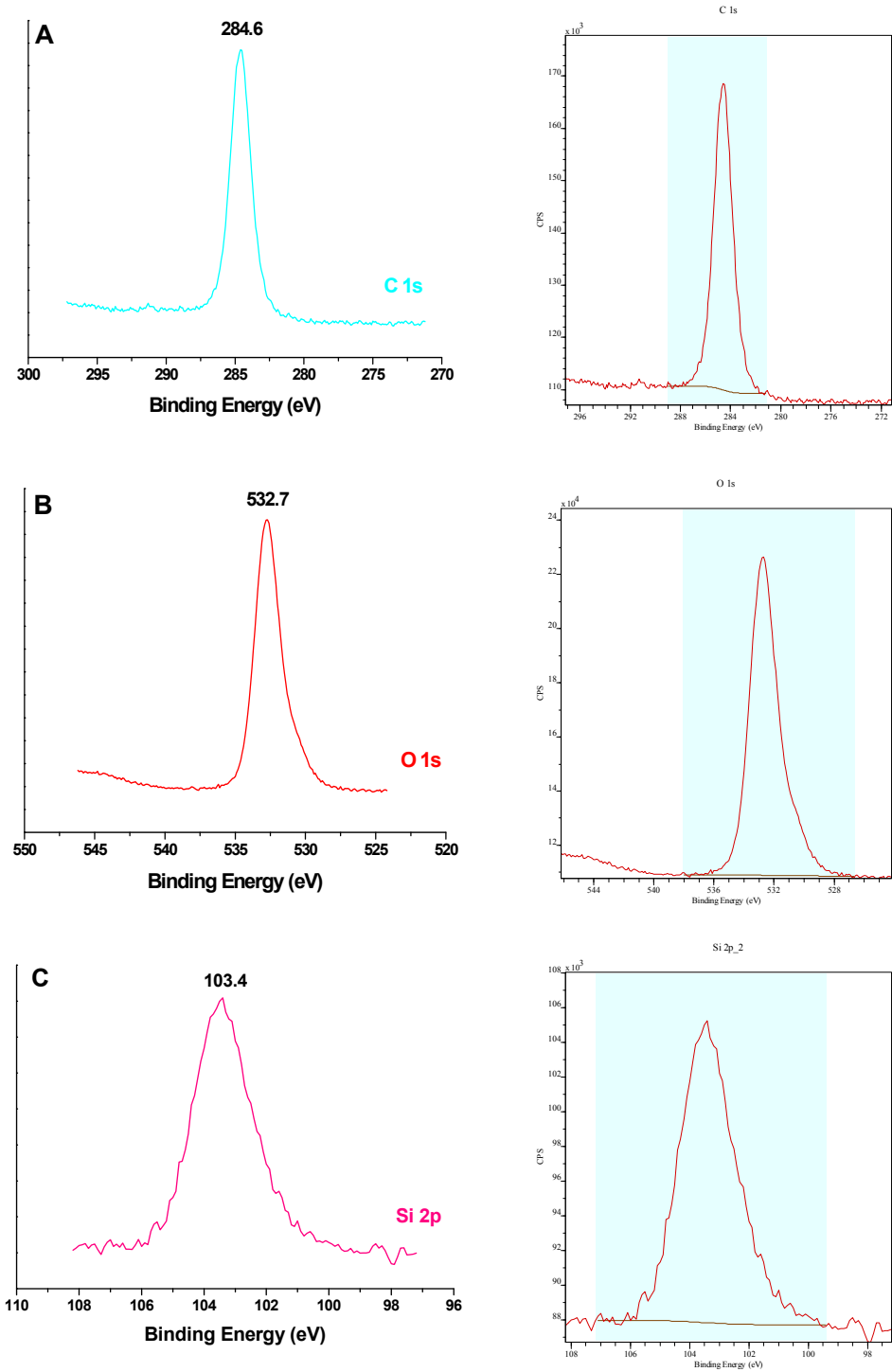


Figura A.II.2.1. SH2_Pr Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

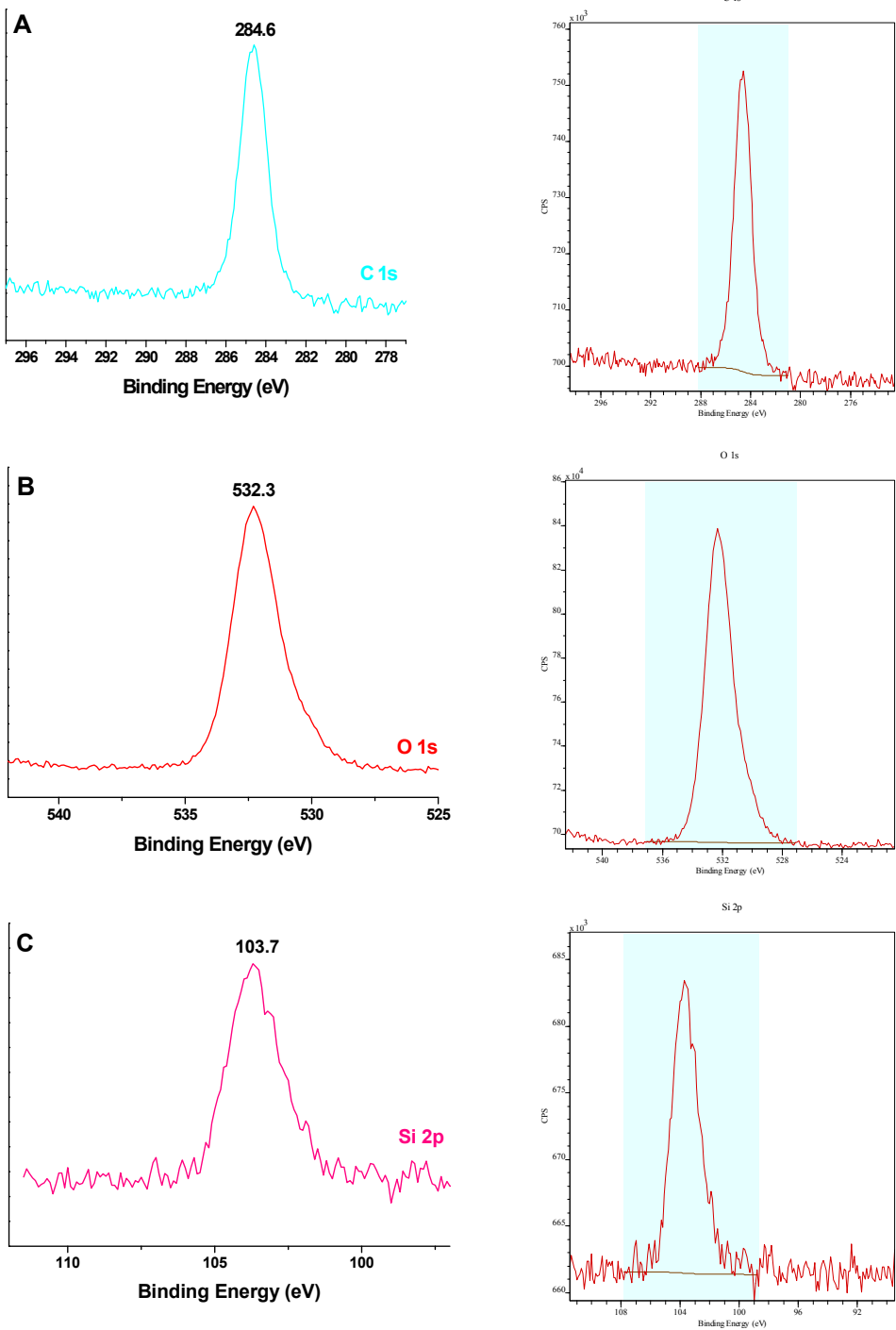


Figura A.II.2.2. SH3_Nd Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

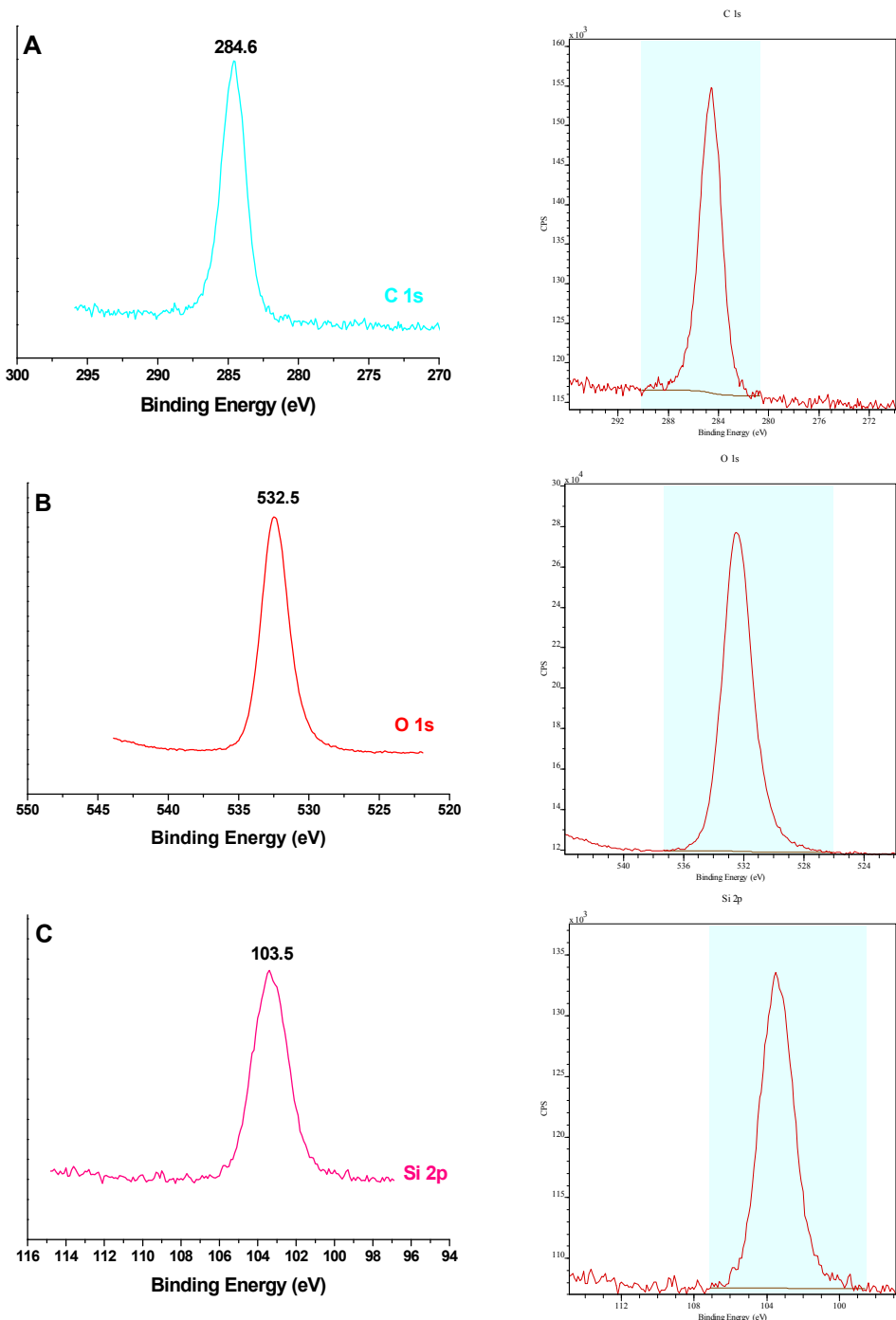


Figura A.II.2.3. SH4_Sm Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

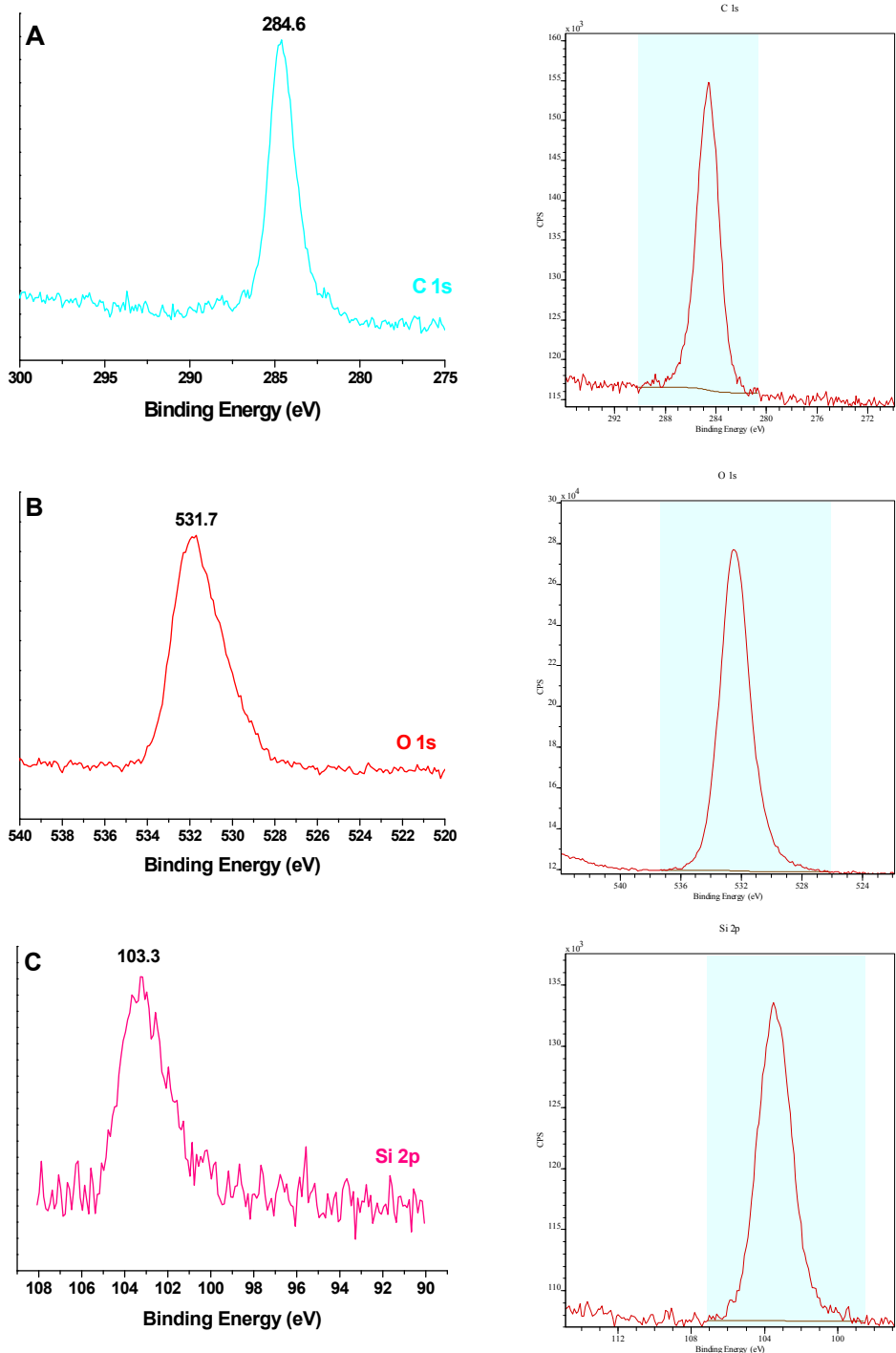


Figura A.II.2.4. SH5_Eu Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

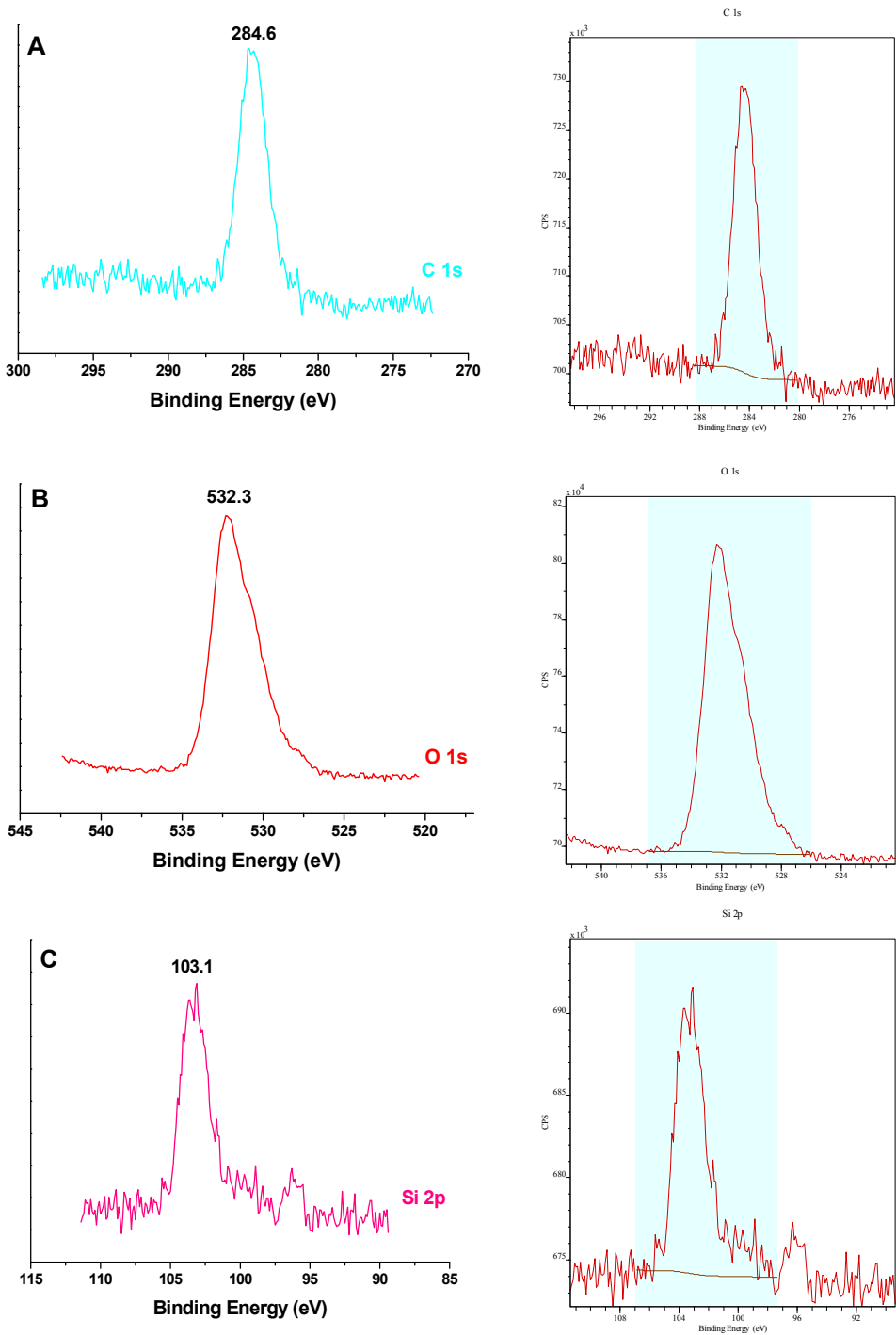


Figura A.II.2.5. SH6_Gd Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

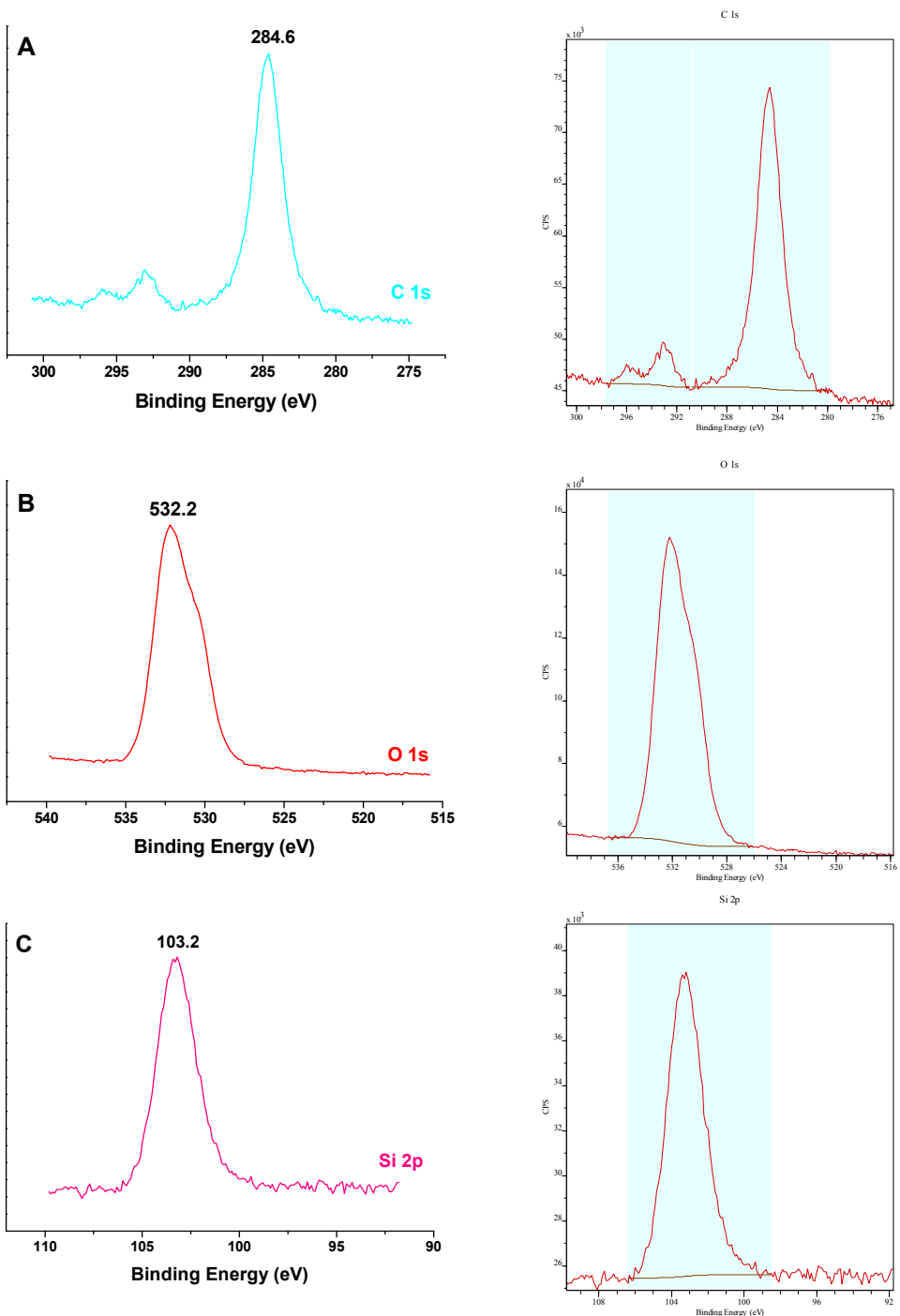


Figura A.II.2.6. SH7_Tb Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

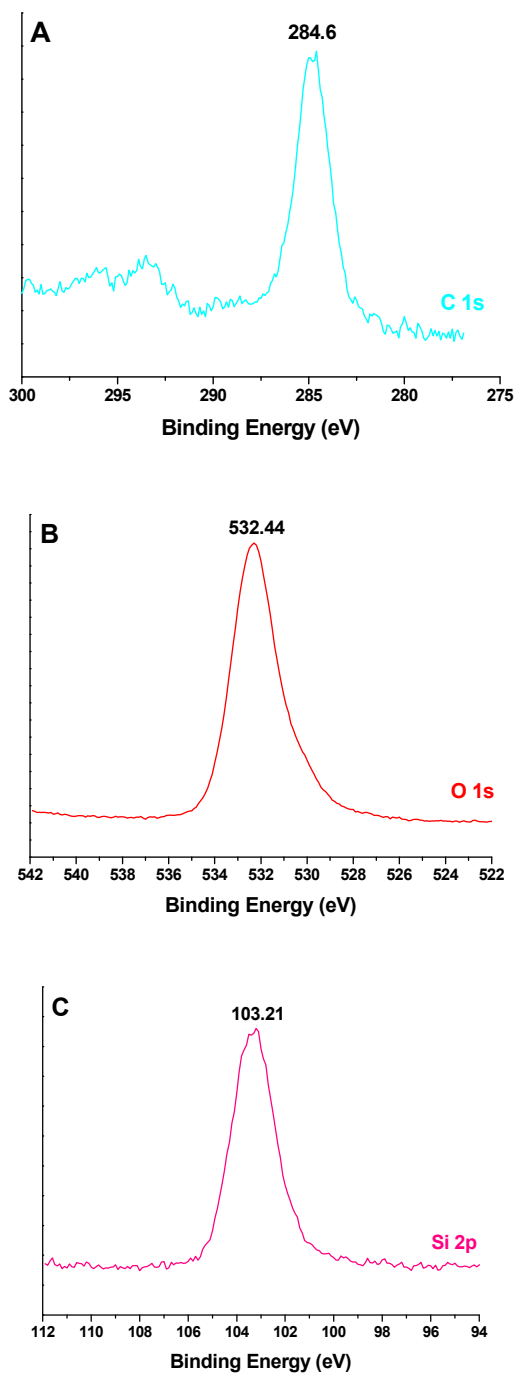


Figura A.II.2.7. SH8_Dy Espectros de alta resolución de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

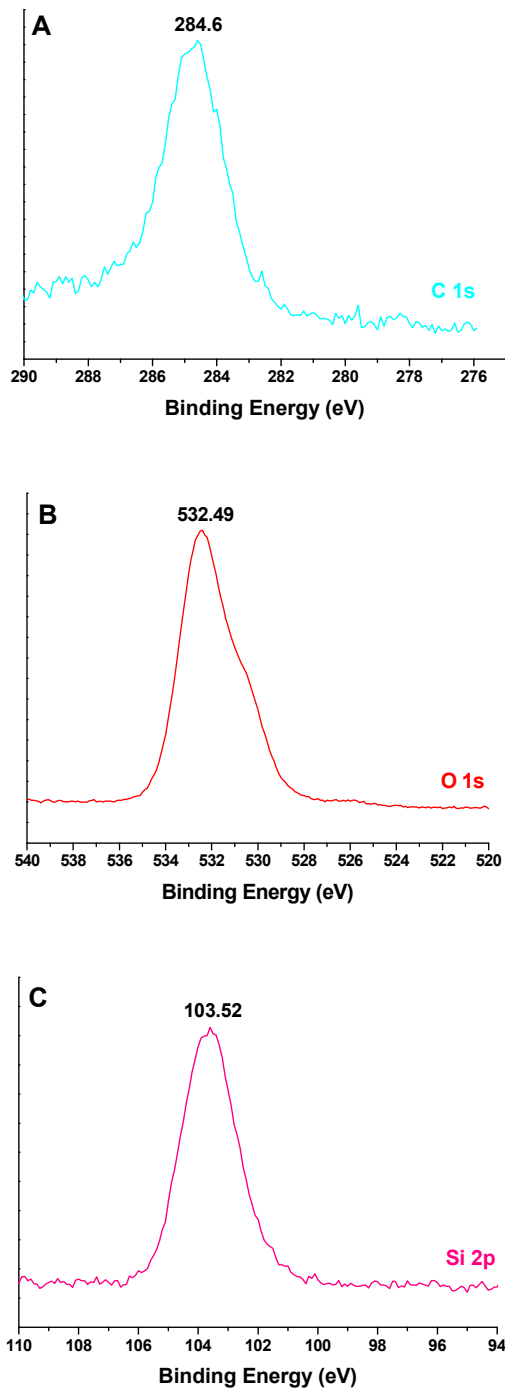


Figura A.II.2.8. SH9_Ho Espectros de alta resolución de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

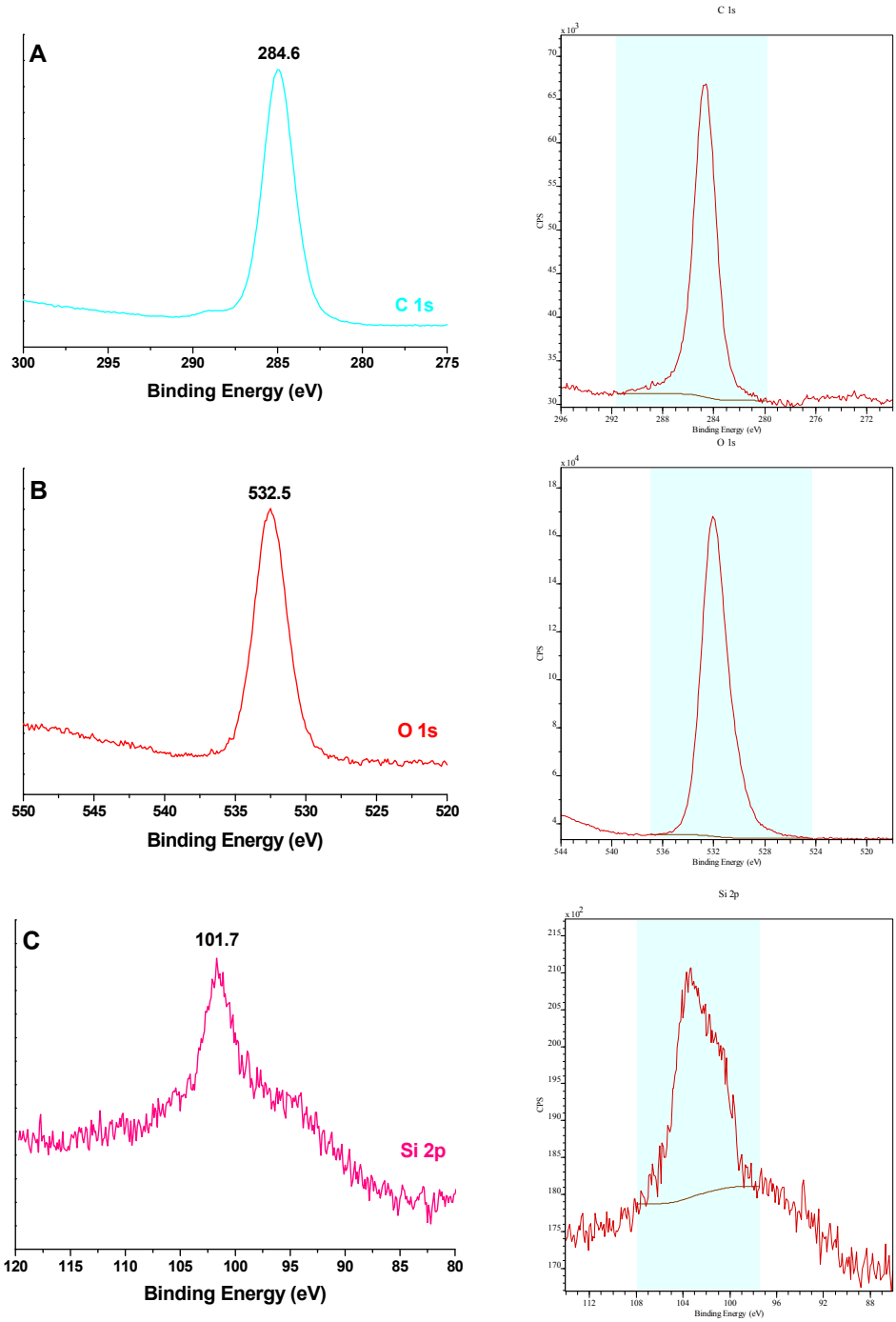


Figura A.II.2.9. SH10_Er Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

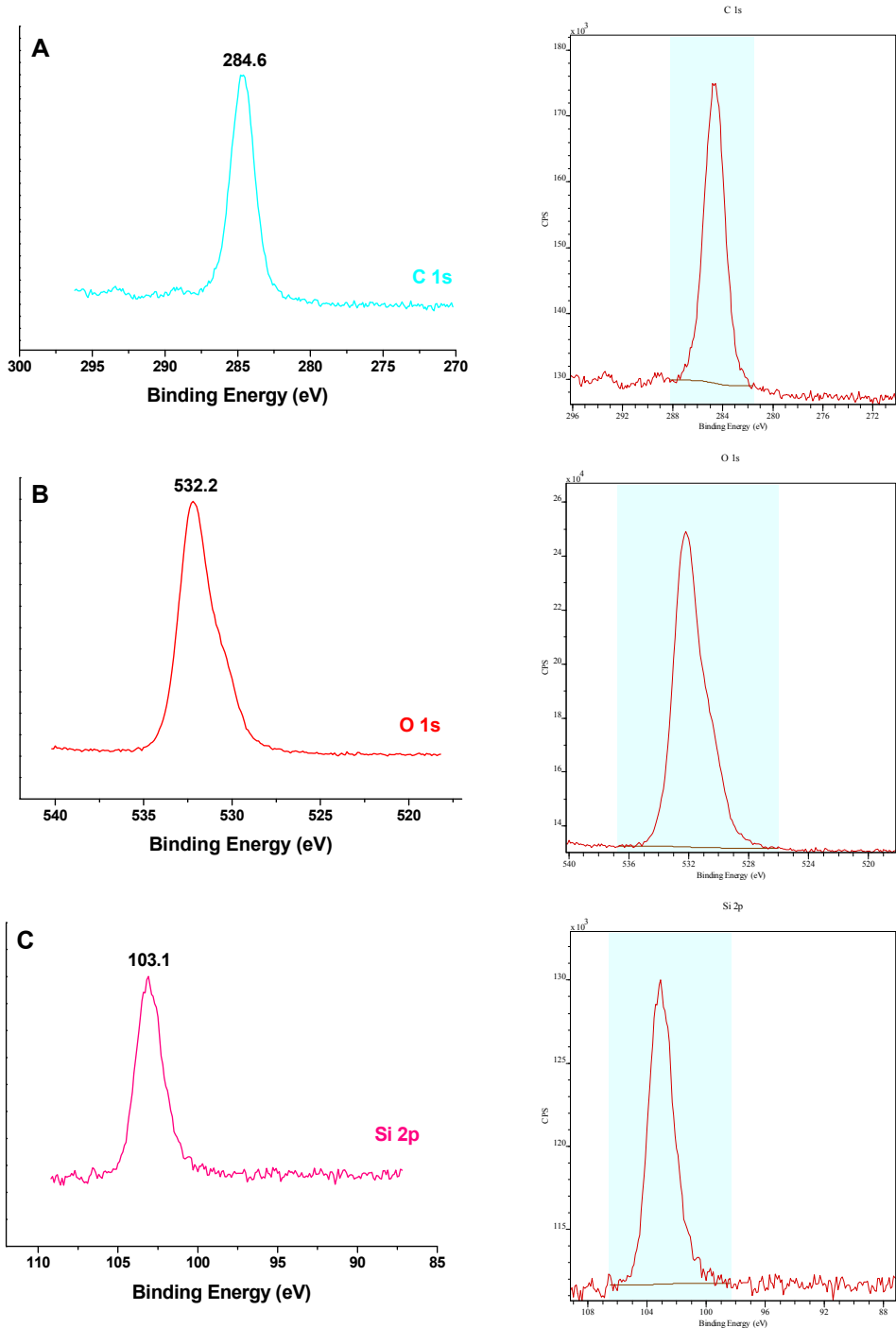


Figura A.II.2.10. SH11_Yb Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

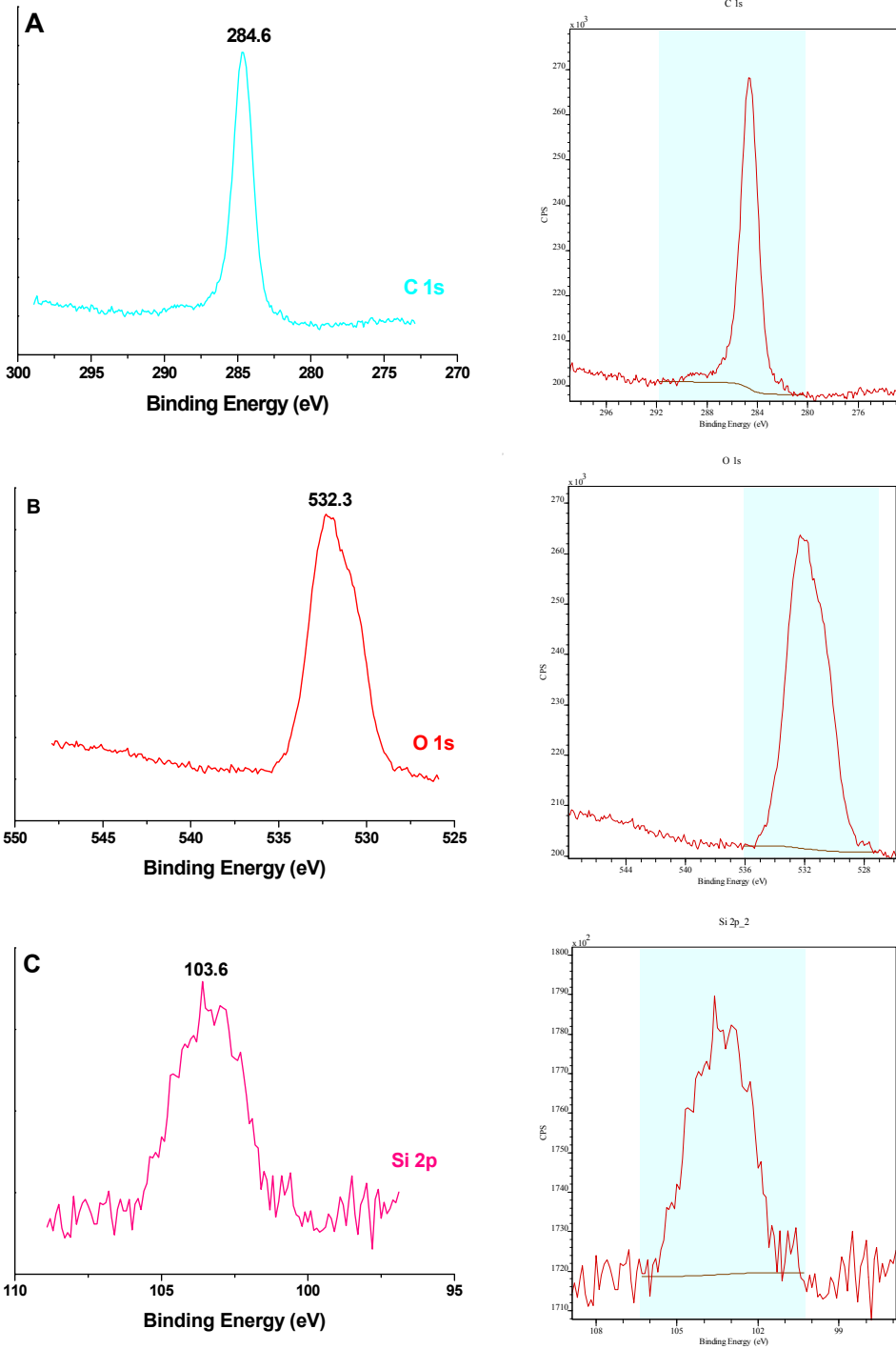


Figura A.II.2.11. SH12_Lu Espectros de alta resolución y la integración de la señal de: a) carbono, b) oxígeno y c) silicio.

A continuación se muestran resumidas en la tabla A.II.2.3, las energías de ligadura (Binding Energy) (eV) experimentales del C, O, Si y W obtenidas de los espectros de alta resolución de las superficies híbridas.

Tabla A.II.2.3. Binding Energy (eV) experimentales del C, O, Si y W de las superficies híbridas.

Muestra	C1s (eV)	O1s (eV)	Si2p (eV)	W4f (eV)	
SH1_Ce	284.6	532.5	102.3	4f_{5/2} 38.2	4f_{7/2} 36.6
SH2_Pr	284.6	532.7	103.4	4f_{5/2} 37.76	4f_{7/2} 35.72
SH3_Nd	284.6	532.3	103.7	4f_{5/2} 37.9	4f_{7/2} 36.2
SH4_Sm	284.6	532.5	103.5	4f_{5/2} 38.12	4f_{7/2} 36.03
SH5_Eu	284.6	531.7	103.3	4f_{5/2} 38.1	4f_{7/2} 36
SH6_Gd	284.6	532.3	103.1	4f_{5/2} 38.1	4f_{7/2} 36.04
SH7_Tb	284.6	532.2	103.2	4f_{5/2} 37.96	4f_{7/2} 35.88
SH8_Dy	284.6	532.44	103.21	4f_{5/2} 37.84	4f_{7/2} 35.73
SH9_Ho	284.6	532.49	103.52	4f_{5/2} 38.07	4f_{7/2} 36
SH10_Er	284.6	532.5	101.7	4f_{5/2} 37.5	4f_{7/2} 35.4
SH11_Yb	284.6	532.2	103.1	4f_{5/2} 37.9	4f_{7/2} 35.8
SH12_Lu	284.6	532.3	103.6	4f_{5/2} 38.5	4f_{7/2} 36.3

En la tabla A.II.2.4, se muestran resumidas las energías de ligadura (B.E., eV) experimentales de los lantánidos obtenidas de los espectros de alta resolución de las superficies híbridas y las energías de ligadura teóricas de los lantánidos.

Tabla A.II.2.4. Energías de ligadura (B.E., eV) experimentales y teóricas de los lantánidos de las superficies híbridas.

Muestra	Lantánido	B.E. Experimental (eV)		B.E. Teórico (eV)	
SH1_Ce	Ce	$3d_{3/2}$ 905.04	$3d_{5/2}$ 885.7	$3d_{3/2}$ 902	$3d_{5/2}$ 884
SH2_Pr	Pr	$3d_{3/2}$ 955.4	$3d_{5/2}$ 935.1	$3d_{3/2}$ 952	$3d_{5/2}$ 932
SH3_Nd	Nd	$3d_{3/2}$ 1004.8	$3d_{5/2}$ 979.9	$3d_{3/2}$ 1003	$3d_{5/2}$ 981
		4d 123.9		4d 121 eV	
SH4_Sm	Sm	$3d_{3/2}$ 1111.8	$3d_{5/2}$ 1084.9	$3d_{3/2}$ 1108	$3d_{5/2}$ 1081
SH5_Eu	Eu	$3d_{3/2}$ 1164	$3d_{5/2}$ 1134.7	$3d_{3/2}$ 1155	$3d_{5/2}$ 1126
		$3d_{3/2}$ 1154.5	$3d_{5/2}$ 1125		
SH6_Gd	Gd	---	$3d_{5/2}$ 1188.16	$3d_{3/2}$ 1218	$3d_{5/2}$ 1186
SH7_Tb	Tb	$3d_{3/2}$ 1278.48	$3d_{5/2}$ 1243.51	$3d_{3/2}$ 1276	$3d_{5/2}$ 1241 eV
SH8_Dy	Dy	4d 153.36		4d 152	
		4s 414.82		4s 417	
		$3d_{3/2}$ 1337.5	$3d_{5/2}$ 1299.6	$3d_{3/2}$ 1233	$3d_{5/2}$ 1296
SH9_Ho	Ho	---	$3d_{5/2}$ 1353.7	$3d_{3/2}$ 1393	$3d_{5/2}$ 1352
SH10_Er	Er	4d 169.5		4d 167	
SH11_Yb	Yb	4d 185.9		4d 182	
SH12_Lu	Lu	$4d_{3/2}$ 207.1	$4d_{5/2}$ 197.2	$4d_{3/2}$ 206	$4d_{5/2}$ 196

En la tabla A.II.2.5, se muestran resumidos los factores de sensibilidad (N.F.) para cada una de las señales estudiadas a lo largo de la memoria.

Tabla A.II.2.5. Factores de sensibilidad de cada una de las señales de los elementos.

Elemento	Señal	Factor de Sensibilidad
Carbono	C1s	1
Oxígeno	O1s	2.93
Silicio	Si2p	0.817
	Si2s	0.955
Wolframio	W4f	9.8
Cerio	Ce3d	51.6
Praseodimio	Pr3d	32.9
Neodimio	Nd4d	8.03
Samario	Sm3d	40,4
Europio	Eu3d	73.2
Gadolinio	Gd3d	46.2
Terbio	Tb3d	49.4
Erbio	Er4d	12.6
Iterbio	Yb4d	13.7
Lutecio	Lu4d	14.3

En la tabla A.II.2.6., se muestra el índice de las figuras A.II.2.12.-2.20. donde se muestran las evoluciones a lo largo del tiempo de las señales de carbono y oxígeno de las diferentes superficies híbridas.

Tabla A.II.2.6. Índice de figuras A.II.2.12-2.20.

Figura	Superficie
Figura A.II.2.12	SH2_Pr
Figura A.II.2.13	SH3_Nd
Figura A.II.2.14	SH4_Sm
Figura A.II.2.15	SH5_Eu
Figura A.II.2.16	SH6_Gd
Figura A.II.2.17	SH7_Tb
Figura A.II.2.18	SH10_Er
Figura A.II.2.19	SH11_Yb
Figura A.II.2.20	SH12_Lu

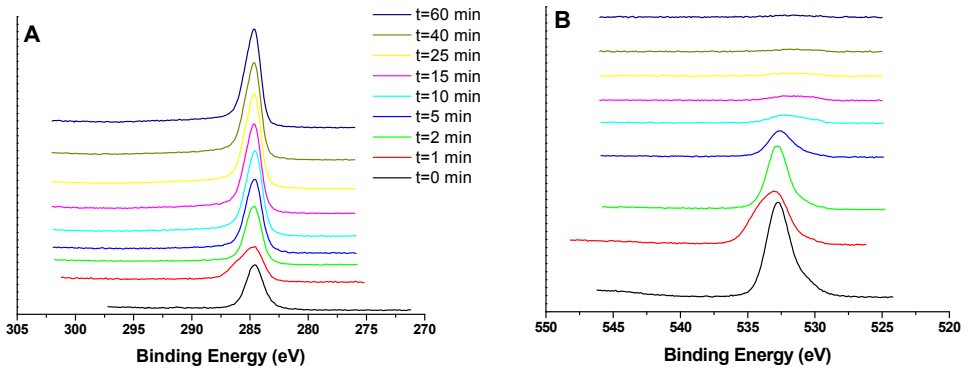


Figura A.II.2.12. SH2_Pr, evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

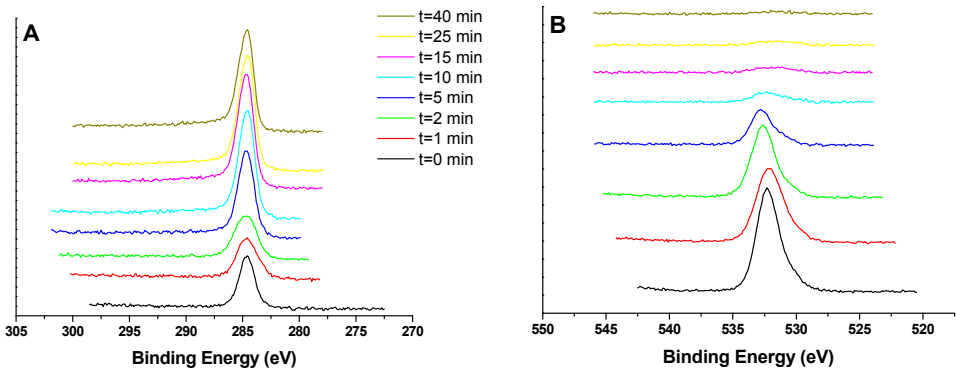


Figura A.II.2.13. SH3_Nd, evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

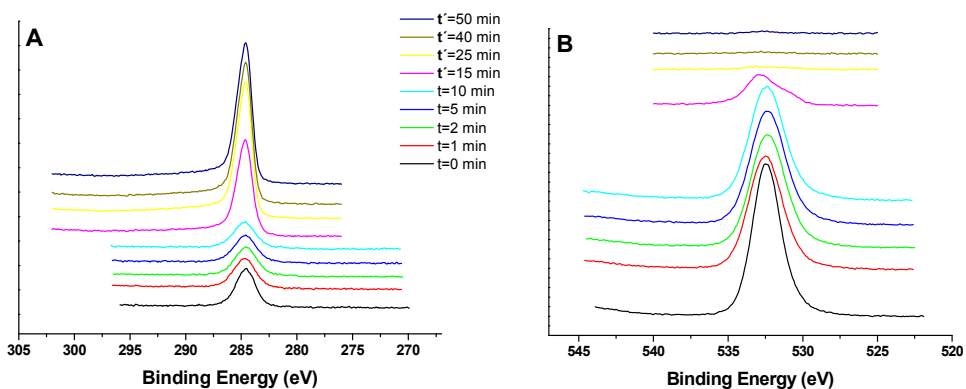


Figura A.II.2.14. SH4_Sm, evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

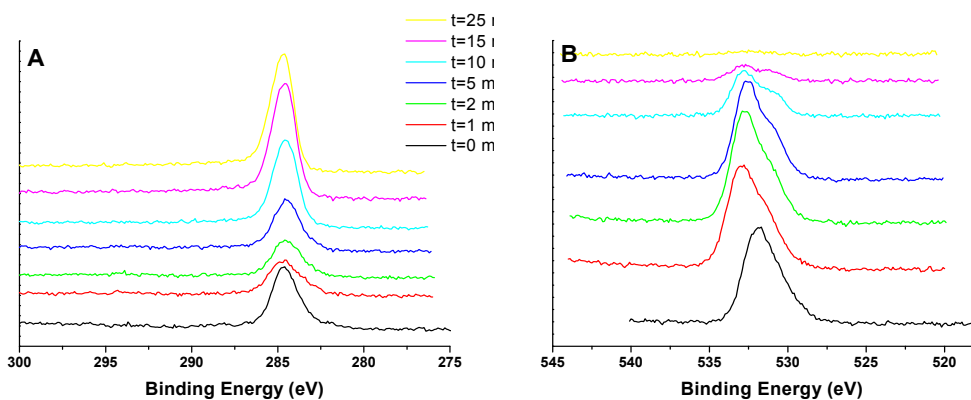


Figura A.II.2.15. SH5_Eu, evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

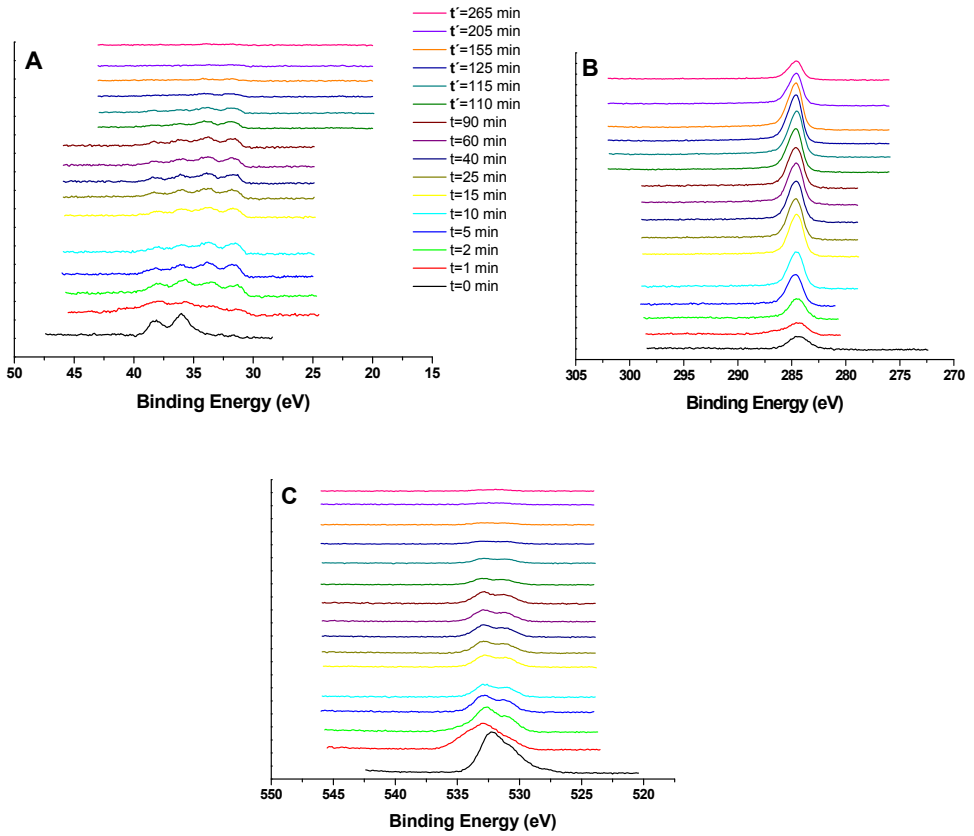


Figura A.II.2.16. SH6_Gd Evolución de las señales: a) wolframio, b) carbono y c) oxígeno a lo largo del tiempo.

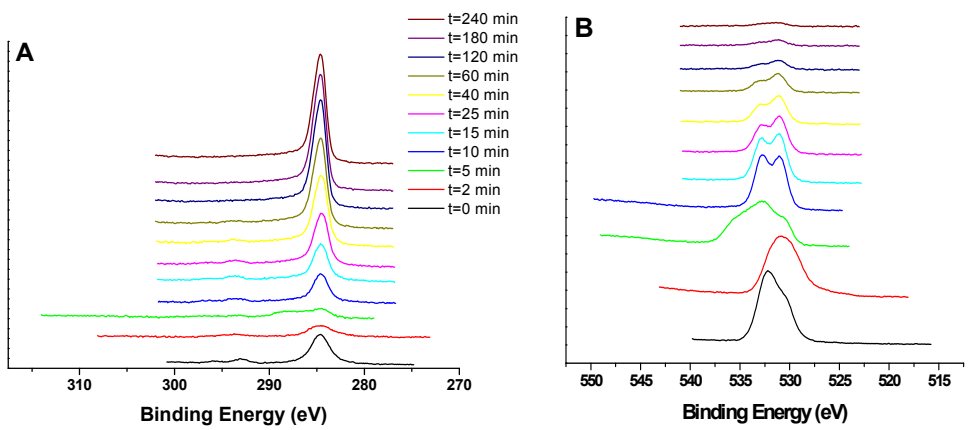


Figura A.II.2.17. SH7_Tb Evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

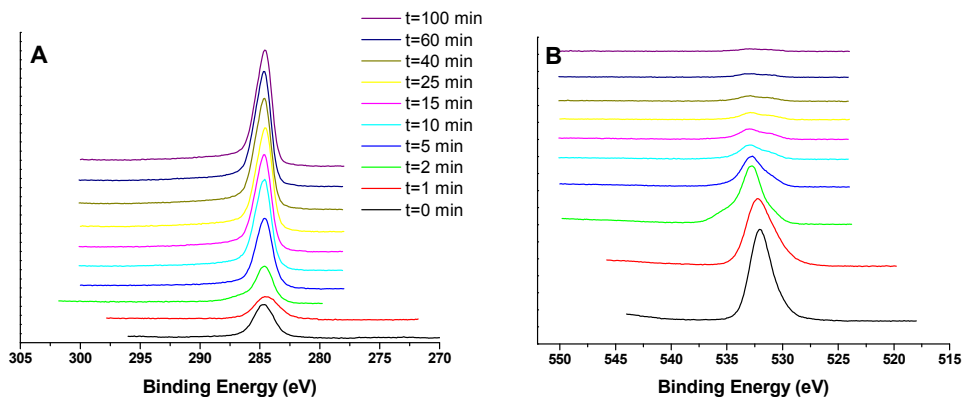


Figura A.II.2.18. SH10_Er Evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

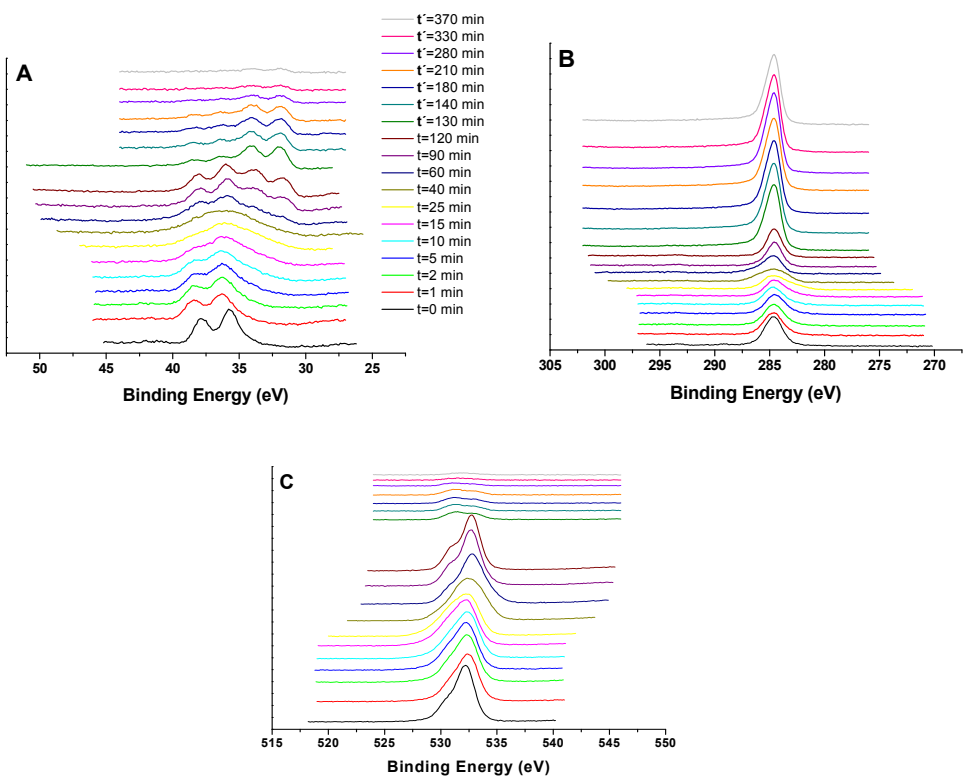


Figura A.II.2.19. SH11_Yb Evolución de las señales: a) wolframio, b) carbono y c) oxígeno a lo largo del tiempo.

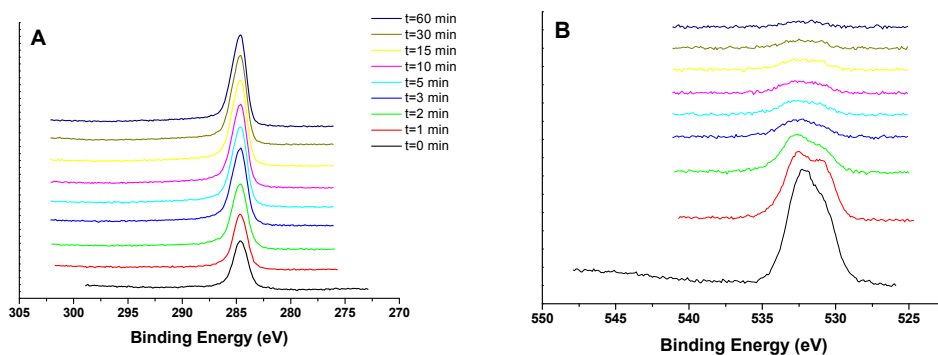


Figura A.II.2.20. SH12_Lu Evolución de las señales: a) carbono y b) oxígeno a lo largo del tiempo.

En la tabla A.II.2.7, se muestra el índice de las tablas A.II.2.8-18 donde se recoge la evolución de los porcentajes atómicos de los elementos presentes en cada superficie híbrida obtenidos mediante el análisis del perfil de profundidad.

Tabla A.II.2.7. Índice de tablas A.II.2.8.-18.

Tabla	Superficie
Tabla A.II.2.8	SH1_Ce
Tabla A.II.2.9	SH2_Pr
Tabla A.II.2.10	SH3_Nd
Tabla A.II.2.11	SH4_Sm
Tabla A.II.2.12	SH5_Eu
Tabla A.II.2.13	SH6_Gd
Tabla A.II.2.14	SH7_Tb
Tabla A.II.2.15	SH10_Er
Tabla A.II.2.16	
Tabla A.II.2.17	SH11_Yb
Tabla A.II.2.18	SH12_Lu

Tabla A.II.2.8. SH1_Ce Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, cerio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Cerio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	54.7	27.5	0.4	1.9	15.5
20	64.9	18.6	0.9	2.7	12.8
30	68.4	15.9	0.9	3	11.8
60	79.8	8.7	0.8	2.6	8.2
90	93.2	1.8	*0.3	*0.7	4
120	93.9	*1.5	*0.2	*0.6	3.8
150	93.5	*1.3	*0.2	*0.5	4.5

Tabla A.II.2.9. SH2_Pr Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, praseodimio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Praseodimio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	42	39.1	0.5	0.8	17.6
1	49.6	31	0.8	1.1	17.6
2	57.7	25.3	0.9	1.1	15
5	77.9	11.8	1.1	1	8.1
10	90.6	4.8	1.5	0.7	2.3
15	94.6	3	1.8	0.6	-
25	96.6	1.6	1.4	0.4	-
40	97.1	1.6	1.1	0.2	-
60	98	1.1	0.9	-	-

Tabla A.II.2.10. SH3_Nd Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, neodimio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Neodimio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	33.4	43.4	1.1	0.9	21.2
1	36.6	39.8	1.5	1.3	20.9
2	42.7	35.7	1.5	1.6	18.5
5	68.9	17.7	1.5	1.5	9.6
10	94.1	3.9	1.4	*0.6	-
25	95	3.2	1.3	*0.6	-
40	84.1	*2	-	-	13.9

Tabla A.II.2.11. SH4_Sm Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, samario, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Samario (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	28.1	47.5	0.2	0.6	23.6
1	27.9	47.3	0.2	0.7	23.8
2	27	47.4	0.2	0.7	24.6
5	25.4	48.2	0.3	0.8	25.4
10	24.5	48.3	0.3	0.8	26.1
15	75.2	13.4	0.9	1.9	8.5
25	98.1	1.3	0.2	0.4	-
40	99.2	*0.8	*0.1	-	-
50	98.5	*0.7	-	-	*0.8

Tabla A.II.2.12. SH5_Eu Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, europio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Europio (%)		Wolframio (%)	Silicio (%)
			Eu-O _{PAA}	O _{PAA} -Eu-O _{POM}		
0	51.3	31.8	0.3	0.2	1.3	15.1
1	34.1	40.2	0.8	0.4	3.1	21.5
2	32.9	39.7	1	0.4	3.3	22.8
5	41	33.6	1.2	0.4	4	19.4
10	68.7	16.1	1.1	0.3	3	10.8
15	85	6	0.6	0.2	1.4	6.8
25	86.6	*1.4		*0.3	---	11.7

Tabla A.II.2.13. SH6_Gd Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, gadolinio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Gadolinio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	26.7	49.6	0.5	2.9	20.3
1	32.3	40.7	1.1	4.8	21
2	41.2	34	1.5	5.1	18.2
5	59.6	22.5	1.7	4	12.1
10	68.6	17	1.6	3.2	9.7
15	72.5	15.5	1.5	2.6	7.9
25	71.2	16.1	1.6	2.8	8.4
40	73.6	15	1.5	2.5	7.4
60	73.2	14.7	1.5	2.6	8.1
90	73	15.1	1.5	2.6	7.7
110	82.4	8.5	1.3	1.7	6
115	84.8	6.7	1.1	1.3	6.1
125	88.5	3.9	0.7	0.8	6.1
155	87.4	2.6	0.5	0.5	9
205	66.8	2.5	0.5	*0.4	29.8
265	44.5	2.7	0.4	*0.3	52.1

Tabla A.II.2.14. SH7_Tb Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, terbio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Terbio (%)	Wolframio (%)	Silicio %
0	31	47	0.5	4.5	16
2	16.3	56.9	1.7	6.1	18.2
5	21.9	50.4	2.3	6.7	17.7
10	29.8	43.6	3.1	7.3	15.1
15	38.4	37.6	3.3	7.2	12.4
25	53.4	26.9	3.4	6.3	9
40	65.8	18.8	2.7	4.9	7.1
60	81.5	12.8	2.2	3.5	---
120	91.1	6	1.2	1.7	---
180	94.5	3.8	0.8	1	---
240	91.1	2.3	0.5	0.5	5.6

Tabla A.II.2.15. SH10_Er Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, erbio, wolframio y silicio (Si2p) (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Erbio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	30.1	46.1	0.3	1.1	22.3
1	27.6	46.6	0.4	1.6	23.8
2	36.6	37.4	1	2.1	22.8
5	64.2	18.6	0.9	2.2	14.1
10	81.5	9.6	0.7	1.7	6.6
15	85	7.3	0.6	1.4	5.6
25	89.6	4.9	0.4	1	4
40	92.3	3.6	0.4	0.8	2.9
60	95	2.5	* 0.2	0.5	1.7
100	95.7	1.8	* 0.1	0.4	2

Tabla A.II.2.16. SH10_Er Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, erbio, wolframio y silicio (Si2s) (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Erbio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	30.1	46.1	0.3	1.1	22.3
1	27.6	46.6	0.4	1.6	23.8
2	36.6	37.4	1	2.1	22.8
5	64.2	18.6	0.9	2.2	14.1
10	82.5	9.7	0.7	1.7	5.4
15	87.1	7.5	0.7	1.4	3.3
25	91	5	0.4	1	2.5
40	93.1	3.7	0.4	0.8	2
60	95.2	2.5	*0.2	0.5	1.5
100	96.6	1.8	*0.1	0.4	1.1

Tabla A.II.2.17. SH11_Yb Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, iterbio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Iterbio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	36.3	42.3	1.3	2.3	17.9
1	34	43.7	1.3	2.5	18.6
2	32.8	44.6	1.6	2.7	18.4
5	30.8	45.6	1.6	2.7	19.4
10	28.3	46	1.6	2.9	21.2
15	26.7	47.7	1.8	3.1	20.7
25	26.3	47.6	1.7	3.2	21.3
40	26.1	47.5	2.2	3.4	20.7
60	27.2	46.6	1.9	3.6	20.6
90	29.2	45.3	2	4	19.6
120	32.3	43.1	1.8	4.1	18.8
130	84.4	8.1	1.8	2.6	3
140	86.7	6.7	1.6	2.1	2.9
180	89.1	5.7	1.3	1.8	2.1
210	88.9	5.4	1.4	1.8	2.5
280	94.7	2.7	0.9	0.8	0.9
330	92.2	1.9	0.6	0.5	4.9
370	85.7	1.8	0.6	0.4	11.6

Tabla A.II.2.18. SH12_Lu Porcentajes atómicos de: carbono, oxígeno, lutecio, wolframio y silicio (*porcentajes atómicos calculados con espectros cercanos al ruido).

Tiempo (min)	Carbono (%)	Oxígeno (%)	Lutecio (%)	Wolframio (%)	Silicio (%)
0	55.9	31.4	1.3	2.6	8.9
1	65.6	22.3	2.1	2.9	7.1
2	80.1	11.2	1.6	2.5	4.7
3	92.4	5	0.9	1.7	---
5	93.7	4.1	0.8	1.4	---
10	94.9	3.3	0.7	1.1	---
15	95.6	2.9	0.5	1	---
30	97	2	0.4	0.6	---
60	98	1.4	*0.2	*0.4	---

A.II.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En este apartado se van a mostrar las imágenes 3D obtenidas mediante AFM y las tablas con los valores de los picos de los gráficos de las zonas 1 y 2 de cada una de las superficies.

En la tabla A.II.3.1 se muestra el índice de las figuras A.II.3.1-13 y el de las tablas A.II.3.2-14.

Tabla A.II.3.1. Índice de figuras A.II.3.1-13 y tablas A.II.3.2-14.

Figura	Tabla	Superficie
Figura A.II.3.1	Tabla A.II.3.2	SPF
Figura A.II.3.2	Tabla A.II.3.3	SH1_Ce
Figura A.II.3.3	Tabla A.II.3.4	SH2_Pr
Figura A.II.3.4	Tabla A.II.3.5	SH3_Nd
Figura A.II.3.5	Tabla A.II.3.6	SH4_Sm
Figura A.II.3.6	Tabla A.II.3.7	SH5_Eu
Figura A.II.3.7	Tabla A.II.3.8	SH6_Gd
Figura A.II.3.8	Tabla A.II.3.9	SH7_Tb
Figura A.II.3.9	Tabla A.II.3.10	SH8_Dy
Figura A.II.3.10	Tabla A.II.3.11	SH9_Ho
Figura A.II.3.11	Tabla A.II.3.12	SH10_Er
Figura A.II.3.12	Tabla A.II.3.13	SH11_Yb
Figura A.II.3.13	Tabla A.II.3.14	SH12_Lu

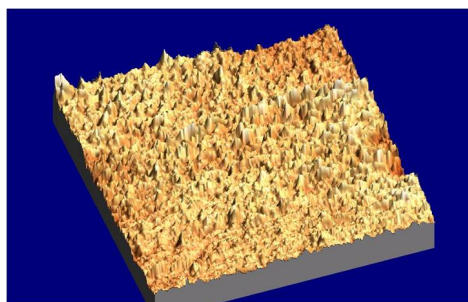


Figura A.II.3.1. SPF Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.2. SPF Picos de la zona analizada mediante AFM.

Señal	A	B	C	D	E	F	G
Z (nm)	5	5	4	6	4	8	7

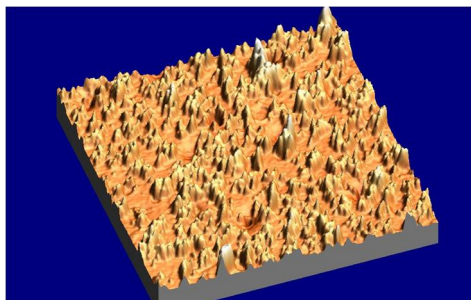


Figura A.II.3.2. SH1_Ce Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.3. SH1_Ce Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Z (nm)	42	43	24	12	22	12	17	26	31	23	27	34

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G
Z (nm)	54	37	23	23	24	39	30

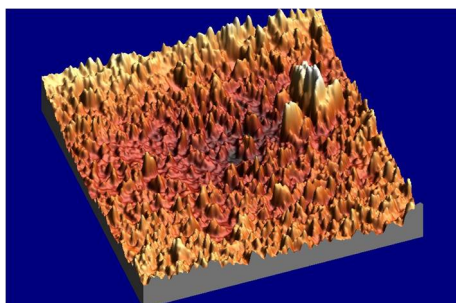


Figura A.II.3.3. SH2_Pr Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.4. SH2_Pr Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Z (nm)	27	25	15	22	20	21	18	20	26	29

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G
Z (nm)	14	20	85	108	111	16	34

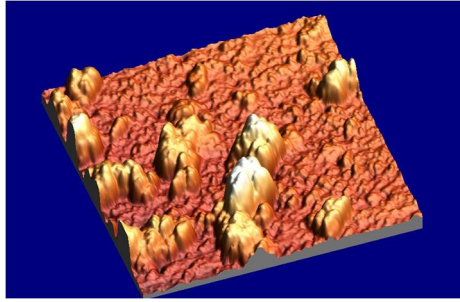


Figura A.II.3.4. SH3_Nd Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.5. SH3_Nd Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C
Z (nm)	203	138	303

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E
Z (nm)	206	209	169	234	218

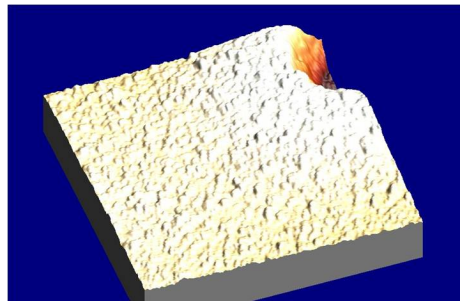


Figura A.II.3.5. SH4_Sm Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.6. SH4_Sm Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Z (nm)	27	31	34	35	36	47	36	23	17

B) Zona 2

Señal	A	B	C
Z (nm)	393	425	435

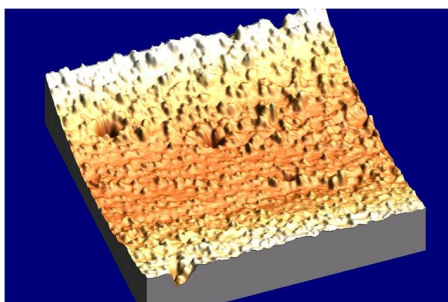


Figura A.II.3.6. SH5_Eu Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.7. SH5_Eu Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E
Z (nm)	39	34	28	31	36

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F
Z (nm)	107	90	95	74	71	69

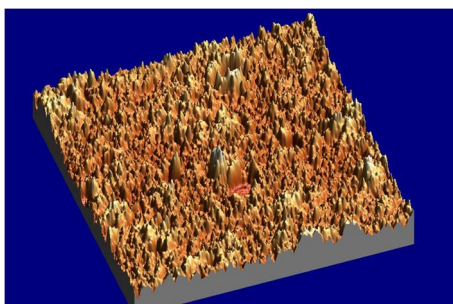


Figura A.II.3.7. SH6_Gd Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.8. SH6_Gd Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Z (nm)	43	34	33	29	33	103	46	37	46	42	30

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Z (nm)	43	31	32	35	26	41	43	44	34	28	47	43	20

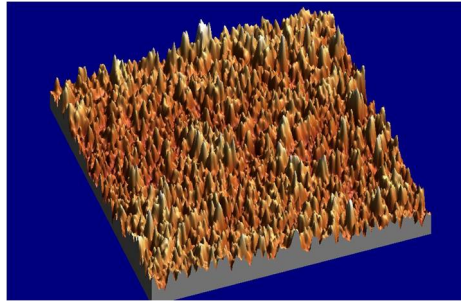


Figura A.II.3.8. SH7_Tb Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.9. SH7_Tb Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Z (nm)	31	33	29	28	35	44	37	43	26	30	38	30

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Z (nm)	19	27	16	33	36	37	27	42	25	14	8	14

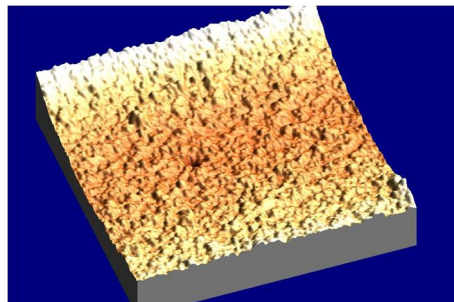


Figura A.II.3.9. SH8_Dy Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.10. SH8_Dy Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Z (nm)	127	98	84	78	62	54	45	56	57	35	56

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Z (nm)	40	31	31	24	17	28	29	18	25	30	33	25	34	30

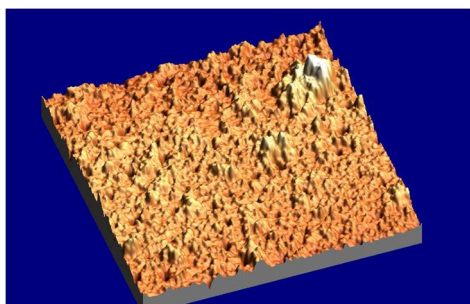


Figura A.II.3.10. SH9_Ho Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.11. SH9_Ho Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Z (nm)	81	74	83	170	144	107	68	120	129	171	241

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H
Z (nm)	69	65	57	33	25	40	30	62

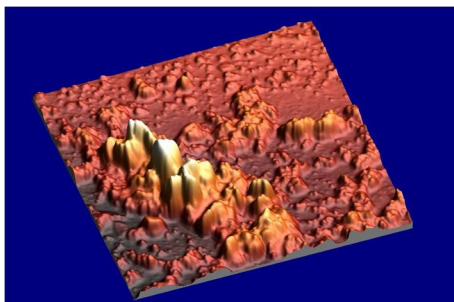


Figura A.II.3.11. SH10_Er Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.12. SH10_Er Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D
Z (nm)	110	204	184	28

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G
Z (nm)	84	138	79	29	10	14	45

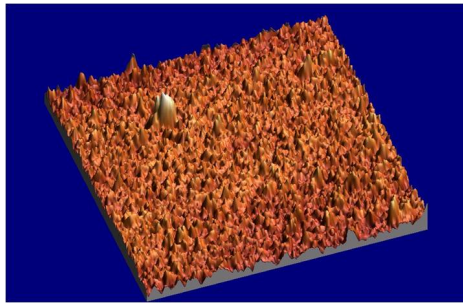


Figura A.II.3.12. SH11_Yb Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.13. SH11_Yb Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G
Z (nm)	31	32	110	127	30	38	31

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H
Z (nm)	26	23	27	19	35	18	40	34

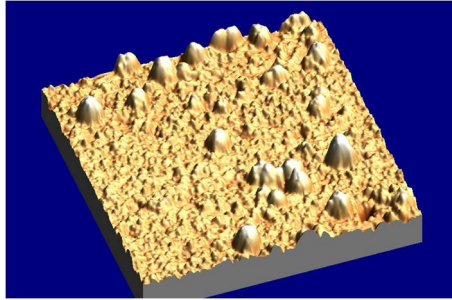


Figura A.II.3.13. SH12_Lu Imagen AFM 3D.

Tabla A.II.3.14. SH12_Lu Picos de las zonas analizadas mediante AFM donde: a) zona 1 y b) zona 2.

A) Zona 1

Señal	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Z (nm)	47	78	96	130	64	55	89	135	118

B) Zona 2

Señal	A	B	C	D	E	F	G
Z (nm)	118	55	55	36	28	129	38