



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS HECHAS A
BASE DE BISMUTO.
CEROVALENTE, Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ”**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. EN C. DONAJÍ VELASCO ARIAS

TUTOR: DR. DAVID DÍAZ

**FACULTAD DE QUÍMICA
MÉXICO, D.F., NOVIEMBRE 2013**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Antonio Campero Celis

VOCAL: Dr. Cecilio Álvarez Toledano

VOCAL: Dr. Hugo Torrens Miquel

VOCAL: Dra. María del Pilar Carreón Castro

SECRETARIO: Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio 213, del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, en la División de Estudios de Posgrado, Edificio B de la Facultad de Química, UNAM.

Artículo publicado:

Velasco-Arias, D.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Ruíz-Ruíz, F.; Catillo-Blum, Silvia-Elena; Rendón, L. [**Stabilization of Strong Quantum Confined Colloidal Bismuth Nanoparticles, One-Pot Synthesized at Room Conditions.**](#) *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 14717-14727.

Los resultados derivados del presente trabajo de tesis se han presentado en los siguientes foros:

- Summer School: Metal Ions in Biology-Key Elements of Life". Cuernavaca Morelos, México. 15-31 mayo de **2008**.
- The 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA. 17 al 21 de agosto de 2008.
- Fifth International Topical Meeting on Nanostructures Materials and Nanotechnology. NANOTECH 2008. Mexico D. F. 24 al 26 de noviembre de 2008.
- Sixth International Topical Meeting on Nanostructures Materials and Nanotechnology. NANOTECH 2009. San Carlos Nuevo Guaymas, Sonora, Mexico. 17 al 19 de septiembre de 2009.
- ACS South Eastern Regional Meeting. San Juan, Puerto Rico 21 al 24 de octubre de 2009.
- QUIMIUNAM 2009. México D.F. 18-20 noviembre de 2009.
- Seven International Topical Meeting on Nanostructures Materials and Nanotechnology. International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures. Brazil-Chile-Mexico-Canada NANOTECHSAMN 2010. León, Gto. México. 16-19 mayo de 2010.
- Symposium at the XIX International Materials Research Congress. Cancun, México 15-19 agosto 2010.

- QUIMIUNAM 2010. México D.F. 24-26 noviembre de 2010.
- 242nd ACS National Meeting & Exposition, Denver, CO, United States, 28 agosto - 1 septiembre de 2011
- XXI International Materials Research Congress 2012. Cancun, Mexico, 12-17 agosto de 2012.
- 48° congreso Mexicano de Química, 32° Congreso Nacional de Educación Química. Guanajuato, Gto. 31 agosto – 4 septiembre de 2013.

A mi familia.

*A los trabajadores de la industria minera, especialmente a los mineros de
Pasta de Conchos.*

Agradecimientos

Agradezco al Dr. David Díaz por brindarme su asesoría, su confianza, su apoyo y sus consejos en momentos difíciles, gracias por impulsarme siempre a tener una formación académica.

Al Dr. Inti Zumeta Dubé por compartir sus conocimientos, por su paciencia y su apoyo solidario en el desarrollo del presente trabajo. Al M. en C. Víctor Fabían Ruíz Ruíz por toda la ayuda brindada.

A los profesores que participaron en mi jurado, muchas gracias por sus valiosos comentarios y sugerencias acerca de este trabajo. En especial, agradezco al Dr. Antonio Campero por los inapreciables conocimientos que me brindó siendo parte de mi comité tutelar.

Expreso mi agradecimiento a la Dra. Patricia Santiago Jacinto y Fis. Luís Rendón Vázquez por brindarme sus conocimientos en el campo de las microscopías y por mantener siempre una estrecha colaboración que permitió la obtención de las imágenes espectaculares de microscopía electrónica de transmisión que se presentan en esta tesis.

Agradezco al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (Xim Bokimi), al proporcionar el acceso a su equipo de difracción de rayos X de polvos, así como al M. en C. Manuel Aguilar Franco y a la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por su apoyo en las mediciones.

Al Dr. Edilso Reguera Ruíz por facilitar el acceso al equipo de análisis termogravimétrico y así como al equipo de difracción de rayos X de polvos que se encuentran a su cargo.

También, deseo expresar mi gratitud a la Dra. Silvia Elena Castillo Blum y al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno, por su ayuda y consejos brindados para el buen desarrollo de este proyecto.

Deseo reconocer también el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) mediante la beca otorgada para la realización de estudios de

doctorado (Numero de becario 48560), al apoyo proporcionado por la DGAPA-UNAM a través del proyecto PAPIIT IN 115212, así como del proyecto BisNano del European Community Seven Framework Programme (FP7-NMP-2010-EUMEXICO) y del CONACYT bajo los acuerdos 263878 y 125141 respectivamente. También al Posgrado en Ciencias Químicas por la ayuda económica otorgada para la participación en eventos internacionales. He de agradecer al personal administrativo del posgrado en Ciencias Químicas y de manera especial a la Dra. Josefina De Gyves Marciniak.

Quiero reconocer de manera especial el apoyo brindado por mis familiares, especialmente a mi tía Bertha Arias Martínez, que en momentos difíciles fue un soporte enorme para mi madre y para mí, lo que me permitió continuar con mis estudios del doctorado.

Por último y no menos importante a todos aquellos ciudadanos que con el pago de sus contribuciones permiten sostener esta maravillosa casa de estudios que es la UNAM, permitiendo así dar a la juventud una oportunidad de superación.

A todos ellos y a las otras muchas personas que me han faltado mencionar...

¡Muchas Gracias!

Índice

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	V
INTRODUCCIÓN	VII
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 Historia de los nanomateriales	1
1.2 Definición de nanopartícula	5
1.3 Propiedades de las nanopartículas	6
1.4 Características de la superficie	9
1.5 Métodos generales para la síntesis de nanoestructuras	12
1.6 Métodos de síntesis de nanomateriales de Bi CV, óxido de bismuto y molibdato de bismuto	14
1.7 Los materiales según sus propiedades de conducción	15
1.8 Bismuto	18
1.9 Óxido de bismuto	22
1.10 Molibdatos de bismuto	25
1.11 Principales usos del bismuto y sus compuestos	27
1.12 DMSO (dimetil sulfóxido)	31
CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	35
2.1 Objetivo General	37
2.2 Objetivos particulares	37
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1 Material de vidrio	39
3.2 Reactivos	39
3.3 Equipos y software	40
3.4. Metodología	42
3.4.1 Preparación de Bi CV por métodos coloidales	42
3.4.1.1.- Uso de iones citrato como modificadores	43

3.4.1.2- Uso de iones acetato como modificadores_____	45
3.4.2 Preparación de Bi CV por medio de la técnica de activación mecánica (método libre de disolvente)_____	45
3.4.3 Síntesis de un composito de NPs de Bi-CV y grafito, por la técnica de activación mecanoquímica_____	46
3.4.4 Síntesis de nanoestructuras de Bi ₂ O ₃ por métodos coloidales_____	46
3.1.4.1 Síntesis de Bi ₂ O ₃ en DMSO_____	46
3.1.4.2 Síntesis de Bi ₂ O ₃ en H ₂ O_____	47
3.4.5 Síntesis de un precursor de molibdato de bismuto a partir de Coloides_____	47
3.4.5.1 Variante 1: Contenido de H ₂ O del 2% (v/v)_____	48
3.4.5.2 Variante 2A: Contenido de H ₂ O del 6% (v/v)_____	48
3.4.5.3 Variante 2B: Contenido de H ₂ O del 6% (v/v), cambiando la secuencia de adición de los reactivos_____	48
3.4.6 Tratamiento matemático para el cálculo de la energía en el borde de absorción a partir de los espectros de absorción electrónica_____	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN_____	51
4.1 Obtención de nanoestructuras de Bi CV a través de diferentes métodos de síntesis_____	51
4.1.1 Síntesis de NPs coloidales de Bi CV_____	51
4.1.1.1 Estudio espectroscópico de soluciones de Bi(III) con citrato de sodio y de acetato de bismuto en DMSO_____	51
4.1.1.2 Caracterización por difracción de rayos X (<i>DRX</i>) de polvos_____	55
4.1.1.3. Análisis por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (<i>HRTEM</i>) de las dispersiones coloidales de NPs de Bi CV_____	58
4.1.1.3.1 Uso de iones citrato como modificadores de superficie, variante con déficit estequiométrico del reductor_____	58
4.1.1.3.2 Uso de iones acetato como modificadores de superficie, con déficit de reductor_____	64
4.1.1.4 Respuesta óptica de dispersiones coloidales de Bi CV empleando citrato de sodio como modificador de superficie_____	65

4.1.1.4.1 Variante con la relación estequiométrica 1:3:1 (1Bi(NO ₃) ₃ : 3NaBH ₄ (agente reductor): 1Na ₃ Cit_____	65
4.1.1.4.2 Variante con déficit estequiométrico del reductor, 1:2:1 (1Bi(NO ₃) ₃ : 2NaBH ₄ (agente reductor): 1Na ₃ Cit_____	70
4.1.1.5 Respuesta óptica de dispersiones coloidales de Bi CV empleando iones acetato como modificadores de superficie_____	74
4.1.1.6 Efecto de los modificadores de superficie en la estabilidad de las dispersiones coloidales de NPs de Bi CV_____	76
4.1.2 Preparación de NPs de Bi CV por medio de la técnica de activación mecanoquímica (método libre de disolvente)_____	80
4.1.2.1 Caracterización por <i>DRX</i> de polvos y por espectroscopia de absorción_____	80
4.1.2.2 Análisis estructural y morfológico por <i>HRTEM</i> de NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica_____	83
4.1.2.3 Análisis termogravimétrico de NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica_____	86
4.1.3 Preparación de un composito de NPs de Bi CV y grafito por medio de la técnica de activación mecanoquímica_____	88
4.1.3.1 Caracterización del composito de Bi CV y grafito por <i>DRX</i> de polvos_____	88
4.1.3.2 Análisis estructural y morfológico por <i>HRTEM</i> del composito de NPs de Bi CV y grafito_____	90
4.2 Síntesis de NPs coloidales de α -Bi ₂ O ₃ _____	93
4.2.1 Síntesis en DMSO_____	93
4.2.1.1 Caracterización por <i>DRX</i> de polvos_____	94
4.2.1.2 Caracterización por <i>HRTEM</i> _____	97
4.2.1.3 Espectroscopia de dispersión Raman_____	101
4.2.1.4 Caracterización por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible (modo de reflectancia difusa) y por análisis termogravimétrico_____	103
4.2.1.5 Espectros de absorción electrónica de las dispersiones coloidales de Bi ₂ O ₃ sintetizadas empleando como agentes precipitantes NaOH y KOH _____	107

4.2.2 Síntesis de α - Bi_2O_3 en H_2O _____	109
4.2.2.1 Caracterización por <i>DRX</i> de polvos_____	109
4.2.2.2 Caracterización por <i>HRTEM</i> _____	110
4.2.2.3 Variación del espectro de absorción electrónica en función del tiempo, de las dispersiones de Bi_2O_3 sintetizadas con KOH , en medio acuoso_____	112
4.3 Síntesis de un precursor de molibdato de bismuto a partir de coloides_____	115
4.3.1 Espectro de absorción electrónica, en la región del visible, del precursor del molibdato de bismuto_____	115
4.3.2 Caracterización por <i>DRX</i> de polvos del precursor del molibdato de bismuto, así como de diferentes muestras sometidas a tratamiento térmico_____	119
4.3.3 Caracterización del precursor del molibdato de bismuto y de las muestras sometidas a tratamiento térmico por espectroscopia de dispersión Raman_____	123
4.3.4 Caracterización por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible (modo de reflectancia difusa), de muestras del precursor de molibdato de bismuto sometidas a tratamiento térmico_____	128
4.3.5 Caracterización por <i>HRTEM</i> _____	132
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES _____	137
CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS _____	141
ANEXO A. CUADROS SINÓPTICOS RELACIONADOS CON LOS DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS A BASE DE BISMUTO _____	144
Métodos informados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras de Bi CV_____	144
Métodos informados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras de Bi_2O_3 _____	145
Métodos informados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras de molibdato de bismuto_____	146
ANEXO B. TEORÍA DE BANDAS _____	147
ANEXO C. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN _____	153
C1 Espectroscopia de absorción en la región UV-visible_____	153
C2 Espectroscopia de absorción en la región del IR_____	157

Reflectancia difusa_____	160
C3 Análisis Térmico_____	162
C4 Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HRTEM)_____	165
Contraste en el modo STEM o contraste Z_____	168
C5 a Cálculo aproximado de la relación superficie volumen total $(S/V)_T$ de un número de partículas N_____	169
C5 b Cálculo del número total de partículas (N) obtenidas en la reacción_____	171
C6 Difracción de rayos X (DRX)_____	173
C7 Espectroscopia Raman_____	177
ANEXO D. PREPARACIÓN DE COMPOSITOS DE BI CV Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLES SIN DOPAR (<i>MWCNTs</i>) Y DOPADOS CON NITRÓGENO (<i>MWCNTs-Nx</i>) _____	182
ANEXO E. NANOALEACIONES _____	189
BIBLIOGRAFÍA _____	200

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å = angstrom (10^{-10} m)

brp = banda de resonancia plasmónica

bulk = se refiere a un material a granel

DMSO = Dimetil Sulfoxido

DRX = difracción de rayos-X

FFT = (*Fast Fourier Transform*) Transformada rápida de Fourier

ν = frecuencia (cm^{-1})

HRTEM = (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) microscopía electrónica de transmisión de gran resolución

ICSD = (*Inorganic crystal structure database*) base de datos de estructuras de cristales inorgánicos

IR = infrarrojo

λ = longitud de onda

MWCNTs (*Multiwalled Carbon Nanotubes*) = nanotubos de carbono de

MWCNTs-Nx = nanotubos de carbono de múltiples paredes, modificadas con nitrógeno

nm = nanómetros (10^{-9} m)

NPs = nanopartículas

NPs Bi-CV = nanopartículas de bismuto cero-valente

OM = orbitales moleculares

S/V = relación superficie/volumen

SD = (*Standard Deviation*) desviación estándar

RESUMEN

En esta tesis se dan a conocer los resultados más prominentes de la aplicación de métodos de síntesis novedosos y sencillos para la obtención de nanopartículas de bismuto cero valente (NPs de Bi CV), óxido de bismuto en su fase alfa (α - Bi₂O₃) y molibdato de bismuto.

Para el caso de la obtención de NPs de Bi CV se exploraron dos métodos de síntesis como son el coloidal y la activación mecanoquímica. De manera particular en la obtención de NPs de Bi CV en dispersión coloidal se recurre a la reducción de una sal comercial de Bi(III), ya sea nitrato Bi(NO₃)₃·5H₂O o acetato Bi(C₂H₃O₂)₃, con NaBH₄. La formación del producto deseado ocurre rápidamente en condiciones de reacción normales. Los coloides de NPs de Bi CV preparados con déficit de agente reductor y empleando iones citrato como modificadores de superficie resultaron ser estables por más de tres meses. Las imágenes de las NPs obtenidas mediante la microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (*HRTEM*), revelaron que el tamaño promedio de partícula es de 3.3 ± 1 nm, con una distribución de tamaños sumamente estrecha. Es pertinente resaltar que a la fecha, estas son las partículas de Bi CV más pequeñas y más estables en condiciones normales de reacción documentadas en la literatura. A partir de los espectros de absorción electrónica de estas NPs de Bi CV, en la región del cercano infrarrojo (1400-1600 nm), registrados a temperatura ambiente, fueron determinados dos valores de energía de *gap*, uno para una transición de tipo directa y el otro para una transición indirecta; estos valores se asocian al endurecimiento electrónico de las nanopartículas de bismuto (con tamaños inferiores a 40 nm) y esto es conocido como efecto de confinamiento cuántico intenso. Es muy importante resaltar que el bismuto a granel exhibe un comportamiento de semimetal, mientras que las nanopartículas muy pequeñas, tienen un carácter de material semiconductor. Además, se sintetizaron partículas de Bi CV con distribuciones de tamaños de partícula relativamente amplias y bimodales, mediante un

método libre de disolvente, como es el de la activación mecanoquímica. Los efectos de cuantización debidos a la disminución del tamaño de partícula también fueron observados en estas muestras. En el caso particular de las NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica, éstas también se pueden estabilizar incorporando grafito ya que este interactúa de manera bastante afín con la superficie de las partículas.

Las muestras en polvo de bismuto nanoparticulado, obtenidas usando los dos métodos de síntesis antes mencionados, son totalmente estables cuando se almacenan bajo condiciones normales de presión, humedad y temperatura por más de tres años. Este trabajo es el primero en reportar el comportamiento semiconductor del bismuto nanoparticulado.

También en esta tesis, se informan y se discuten los métodos coloidales para la preparación de NPs de α - Bi_2O_3 y de NPs de un precursor del molibdato de bismuto; los que consisten en reacciones de coprecipitación de las sales de bismuto con NaOH, KOH y molibdato de amonio, respectivamente, empleando DMSO como disolvente. Cuando se usan concentraciones 10^{-4} M de las sales de bismuto, se obtienen dispersiones coloidales, cuyas propiedades ópticas fueron seguidas en el tiempo por la espectroscopia de absorción electrónica en la región UV- visible observándose que son bastante estables.

Debido a que los coloides sintetizados de Bi_2O_3 y de molibdato de bismuto resultaron ser muy liofílicos, para la obtención de cantidades apreciables de polvos fue necesario escalar las condiciones de síntesis, incrementando 10 y 100 veces las concentraciones. Los polvos obtenidos fueron analizados por *DRX* y por la espectroscopia de dispersión Raman, entre otras técnicas. La caracterización de los polvos reveló que para el caso del óxido de bismuto se obtuvo la fase alfa; mientras que para el molibdato de bismuto se obtuvo una mezcla de fases α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y β $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. A pesar de trabajar a concentraciones poco comunes para la obtención de nanoestructuras por el

método coloidal, la caracterización por medio de *HRTEM*, mostró que los polvos obtenidos de Bi_2O_3 y de molibdato de bismuto consisten de partículas cuyos tamaños son menores a los 10 nm.

Es importante mencionar que a partir de todos estos métodos de síntesis se obtienen partículas con los tamaños más pequeños informados en la literatura. Así mismo, la obtención ocurre a través de procedimientos de síntesis sencillos, reproducibles y con buenos rendimientos de NPs.

Como una consecuencia directa del método coloidal desarrollado previamente en nuestro grupo de trabajo, para la síntesis de NPs de Bi CV se logró la preparación de composites de Bi CV con nanotubos de carbono con múltiples paredes dopados con nitrógeno (*MWCNTs-Nx*) y también, con nanotubos de este tipo sin dopar (*MWCNTs*). En este caso el Bi CV se sintetiza *in situ*, a temperatura y presión ambientales, encontrándose que las partículas de bismuto se forman dentro y fuera de los nanotubos, cuando los *CNTs* se encuentran previamente suspendidos en DMSO.

También, aplicando el método de activación mecanoquímica, fue posible la obtención de otro tipo de nanocompositos, como son Bi CV con grafito y nanoaleaciones bismuto-plata, los cuales tienen aplicaciones potenciales en diferentes áreas, principalmente en catálisis, pero también en aplicaciones electrónicas y biológicas.

Los nanocompositos de bismuto y plata, fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de dispersión Raman, *DRX* de polvos y por *HRTEM*. Aunque estos resultados preliminares no están incluidos en el cuerpo principal de esta tesis, si están insertados en la parte de los anexos y consideramos que pueden ser un gran aporte para continuar con la investigación y desarrollo de nanomateriales avanzados basados en bismuto.

ABSTRACT

Mexico is the second world producer of bismuth after China, for this reason it should be a strategic material for our country. Nevertheless, the chemistry of bismuth has not been thoroughly studied. Additionally, this element is classified as a "*green element*" (non-pollutant element or compound, that is compatible with the Environment); for this reason it can substitute toxic elements such as Pb, Cd or Se in most semiconductor's applications. The zero-valent bismuth nanoparticles (ZV Bi NPs), bismuth oxide nanoparticles (Bi_2O_3 -NPs) and bismuth molybdate nanoparticles ($\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ -NPs) have captured interest due to their potential applications in electronic, opto-electronic, gas sensors, magnetic devices and catalysis.

In this work we obtained ZV Bi NPs, Bi_2O_3 -NPs, and a precursor of $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ NPs by colloidal approximation using dimethylsulfoxide (DMSO) as a solvent. This is a polar and aprotic reaction medium that contributes to the stabilization of the particles.

The synthesis method of ZV Bi NPs consist in the reduction of bismuth salts like bismuth nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ or bismuth acetate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ with sodium borohydride NaBH_4 . All reactions took place immediately and under mild conditions. Stable, for more than three months, under room conditions, ZV-Bi NP colloids are obtained when using sodium citrate and a deficit of the amount of the reducing agent with respect to the bismuth salt. This reaction mixture yields small, well-faceted, and also quasi-spherical crystalline particles, with an average size of 3.3 nm, SD of 1.0 nm, determined by HR-TEM. These are the smallest ZV Bi NPs, synthesized by a fast and straightforward colloidal method, found in literature. Indirect and direct energy gaps were discovered in the near-infrared spectral range (1400–1600 nm) of the ZV Bi NPs, indicating the

displacement of the conduction and valence bands due to the strong quantum confinement; bulk bismuth itself is a semimetal. This is the first time that energy gaps of quantum confined ZV Bi NPs are found at room conditions. The dry powders that precipitated from the colloids are totally stable in storage, at room conditions, for more than three years. The samples were analyzed by XRD and the phase found was the α -rhombohedral.

On the other hand, mechanochemical activation was rehearsed as an alternative route for obtaining ZV Bi NPs. The particle size distribution proved to be multimodal. The smallest particles correspond to an average diameter of 9.3 nm (DS = 1.3 nm), while particles having a size larger than 20 nm were also observed. Quantization effects due to reduced particle size were also noted in these samples. In the particular case of the ZV Bi NPs synthesized by mechanochemical activation, they can be stabilized through the addition of graphite as a surface modifier.

The synthesis of Bi_2O_3 -NPs and $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -NPs consist in the precipitation reactions of the bismuth salts with NaOH or KOH and ammonium molybdate. Stability and optical properties of the colloidal dispersions obtained at 10^{-4}M concentrations, were monitored by UV-visible electronic absorption spectroscopy. Powders were obtained by increasing the concentrations to 10^{-3}M and 10^{-2}M , for the Bi_2O_3 -NPs is cassiterite phase and for the bismuth molybdate is a combination of alpha and beta phases. Both the bismuth oxide and molybdate were also analyzed using Raman spectroscopy. The synthesis methods yielded small particles, the average size of Bi_2O_3 -NPs was $7.2 \text{ nm} \pm 3.8 \text{ nm}$.

The samples of bismuth molybdate were observed by HRTEM, the precursor material synthesized consists of small crystals, even though an amorphous

phase prevails. When the sample was subjected to thermal treatment, small particles with an average size of 2.75 nm 0.65 DS and crystallites of polycrystalline aggregates of around 5nm were observed.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los campos de la ciencia y la tecnología más prometedores se encuentra el estudio y el desarrollo de los materiales nanoestructurados. Estos materiales son de gran interés gracias a las aplicaciones industriales, biomédicas y electrónicas que se conocen. Se ha demostrado que los materiales nanométricos exhiben propiedades químicas, electrónicas, magnéticas y ópticas diferentes a las de un material macrocristalino con la misma composición química, esto es debido al confinamiento de los electrones en un volumen limitado, pero también, a que en los materiales nanoestructurados la relación superficie-volumen (S/V) aumenta con la disminución del tamaño de partícula.

México es un país excepcionalmente vasto con recursos naturales tanto renovables como no renovables. Entre los renovables encontramos productos agrícolas (maíz, caña de azúcar, café entre otros). Dentro de los no renovables encontramos el petróleo, el gas, el carbón y los minerales, todos ellos considerados materia prima de gran importancia para fomentar las actividades económicas. La minería mexicana es una actividad económica primaria que abarca la exploración, explotación y aprovechamiento de los diferentes minerales de los que dispone como son metales preciosos, metales industriales, minerales metálicos y no metálicos, y metales obtenidos como subproductos. La producción minera estaba tradicionalmente dedicada a la plata y el oro, pero ha ido cambiando, desarrollándose la de metales industriales, hasta convertir al país en un importante productor de bismuto, ocupando en la actualidad un segundo lugar en la producción mundial. Desafortunadamente la explotación del bismuto como de otros minerales en México se reduce prácticamente a su venta como materia prima, todos estos productos podrían adquirir un valor agregado si se procesaran para obtener materiales nanoestructurados a partir de ellos.

Recientemente diferentes nanoestructuras hechas a base de bismuto como son: bismuto cero valente, óxido de bismuto y molibdato de bismuto, han captado la

atención debido a su potencial utilización en dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, magnéticos, en catálisis, entre otros. A pesar de que la química del bismuto es una de las más diversas, es una de las menos estudiadas y esto incluye la síntesis de nanoestructuras de los compuestos anteriormente mencionados. Los trabajos de bismuto documentados en la literatura son relativamente escasos si se comparan con los de plata y oro.

Antes de utilizar cualquier material nanoestructurado de bismuto (Bi CV, Bi₂O₃ y molibdato de bismuto) es necesario desarrollar métodos de síntesis ya sea en dispersión coloidal o mediante otras técnicas que sean sencillas, con las cuales se obtengan buenos rendimientos y que sean reproducibles. Posteriormente una vez que se han sintetizado se requiere caracterizarlos para después evaluar su propiedades y por último determinar su funcionalidad. Es importante tener en cuenta que en dispersión coloidal las nanopartículas deben cumplir con determinadas características como son: presentar gran estabilidad a lo largo del tiempo, las dimensiones promedio deben encontrarse en el intervalo del nanodominio y que la distribución de tamaños sea estrecha.

Sintetizar materiales nanoestructurados de bismuto de unos pocos nanómetros y con distribuciones de tamaños estrechas resulta un verdadero reto, esto debido a la gran energía superficial presente en los sistemas nanoestructurados en general, los cuales tienden a aglomerarse para disminuir el exceso de energía. Adicionalmente evitar la hidrólisis de las sales de Bi⁺³ es otro de los desafíos que hay que enfrentar si es que se quiere evitar el uso de medios fuertemente ácidos los cuales implican un manejo más riesgoso.

Para llevar a cabo el objetivo principal de este trabajo que es la obtención de diferentes nanoestructuras de bismuto, se empleo un disolvente orgánico, aprótico y polar como es el DMSO, cuyas características químicas y físicas permiten sintetizar con sencillez materiales que son difíciles de obtener en otros medios. En los casos en que fue necesario se utilizó una especie modificadora

de superficie para estabilizar las nanopartículas en dispersión coloidal. Adicionalmente junto con la aproximación coloidal también fue abordada la síntesis de NPs de Bi CV a través de una técnica poco empleada como es la activación mecanoquímica la cual arrojó excelentes resultados.

Esta tesis se encuentra organizada de la siguiente manera. En el capítulo uno se presentan los antecedentes relacionados con cada uno de los temas que se abordan, entre ellas la definición de nanopartícula así como sus propiedades debidas a la disminución del tamaño. También se plasma el estado del arte en la síntesis de nanoestructuras de Bi CV, óxido de bismuto y molibdato de bismuto, así como sus respectivas propiedades.

En el capítulo dos se explica el planteamiento del problema asociado a esta tesis, junto con los objetivos generales y particulares correspondientes.

En el capítulo tres se incluye la parte experimental donde se resumen las características de la síntesis, tanto por aproximación coloidal como por activación mecanoquímica, para la obtención de los diferentes compuestos nanoestructurados que se han planteado en el presente trabajo. Así mismo se enlistan los reactivos, instrumental y equipos empleados para llevar a cabo la carterización de los materiales obtenidos.

En el capítulo cuatro con el propósito de tener una visión general más clara, se presentan los resultados y su discusión, por separado para cada sistema de reacción. En cada material se muestran primeramente los resultados de las caracterizaciones de su respuesta óptica, seguida de la caracterización por técnicas de microscopia y de difracción de rayos X (*DRX*) en polvos. En los casos en que fue posible se presenta la caracterización por las espectroscopias de dispersión Raman, y de infrarrojo (IR) por el modo de reflectancia difusa y el análisis termogravimétrico.

En el capítulo cinco se exponen las conclusiones de este trabajo y en el capítulo seis se proponen algunas perspectivas para el desarrollo ulterior de los temas abordados.

Finalmente se presentan 5 anexos. En el primero de ellos (anexo A) se resumen los métodos de síntesis informados en la literatura para la obtención de la diferentes nanoestructuras de Bi CV, Bi_2O_3 y molibdato de bismuto. El anexo B se consiste de un resumen de la teoría de bandas. En el anexo C se hace una revisión de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de tesis. Por último, derivado de los métodos de síntesis desarrollados en el presente trabajo se obtuvieron nanocompositos de Bi CV con nanotubos de carbono de multi pared dopados con nitrógeno y sin dopar, así como nanoaleaciones de Ag y Bi CV cuyos resultados se presentan en los anexos D y E respectivamente.

1. ANTECEDENTES

1.1 Historia de los nanomateriales

La arqueología nos da pistas del uso de los nano materiales en los tiempos antiguos, un ejemplo de ello es el artefacto denominado la copa de Lycurgus el cuál reside en el Museo Británico de Londres. La base de esta copa está hecha de vidrio, y data del siglo IV DC. El vidrio con el que está hecha la copa es dicromático; ya que a la luz directa asemeja al jade con un tono de color opaco amarillo-verdoso, pero cuando la luz brilla a través del vidrio (luz transmitida) se torna en un traslúcido color rubí. La microscopía de Trasmisión electrónica reveló que este vidrio contiene nanopartículas de oro y plata, que en la nano escala son diferentes de sus contrapartes en la macro escala.^{1,2}

Mucho tiempo después, en el periodo medieval, los artistas en vitrales fueron de los primeros usuarios de la nanotecnología. El color rojo rubí se debe a las nanopartículas de oro insertadas en la matriz del vidrio, mientras que el color amarillo es debido a las nanopartículas de plata. El tamaño de las partículas del metal produce estas variaciones de color; este es sólo un ejemplo del dramático cambio en las propiedades del material (en este caso el color) en la nano escala, y es un componente clave de la nanotecnología³.

Durante los siglos XV y XVI los ceramistas de Deruta en la región de Umbria fueron también practicantes de la nanotecnología, con la cuál produjeron efectos metálicos e iridiscentes en esmaltes, logrando gran demanda a través de toda Europa. Para lograr los efectos lustrosos de oro y rojo, se emplearon partículas de cobre y plata metálicos entre 5 y 100 nm. En lugar de dispersar la luz, las partículas hacen que la luz sea rebotada en su superficie a diferentes longitudes de onda, dando efectos metálicos o iridiscentes.⁴ Trabajos publicados por G. Padeletti *et. al*^{5,6} han mostrado la presencia de bismuto en muestras de

porcelana Italiana con efectos iridiscentes (este tema será retomado mas adelante cuando se desglose la revisión bibliográfica respecto al bismuto).

Aunque el término nano no se encontraba en uso en ese tiempo, Michael Faraday, en 1856, preparó coloides metálicos y por primera vez los documentó en una revista científica. El conjunto de muestras (más de 600) utilizadas por Faraday en sus investigaciones de 1856 se encuentran todavía en la *Royal Institution* de Gran Bretaña.⁷

En el siglo XIX tenemos como ejemplo el desarrollo de la fotografía, el cual depende de la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz. Los científicos británicos Thomas Wedgwood y Sir Humphry Davy fueron capaces de producir imágenes empleando nitrato y cloruro de plata, en nitrato de celulosa.⁸ Sin embargo, es en el siglo XX cuando ocurren grandes sucesos que aportaron un enorme avance en la ciencia y la tecnología de los nanomateriales. En la Figura 1 se resume de manera esquemática el uso e investigación en el tiempo de los nanomateriales desde el siglo IV hasta la actualidad. Así, también se enlistan técnicas y teorías que han contribuido en el campo del estudio y desarrollo de los mismos.

Formando parte de las personas ilustres del siglo XX encontramos al físico alemán Gustav Mie quién jugó un papel importante para lograr un entendimiento del comportamiento de los materiales a través de la teoría que lleva su nombre, la cuál es una solución completamente analítica a las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la radiación electromagnética. La Teoría de Mie postula que la difracción de luz es un fenómeno de resonancia.⁹ En la actualidad sabemos que el tamaño de las nanopartículas determina el color que podemos observar, así que la teoría de Mie ha servido para determinar el tamaño de las mismas con la suposición de que son esféricas; y

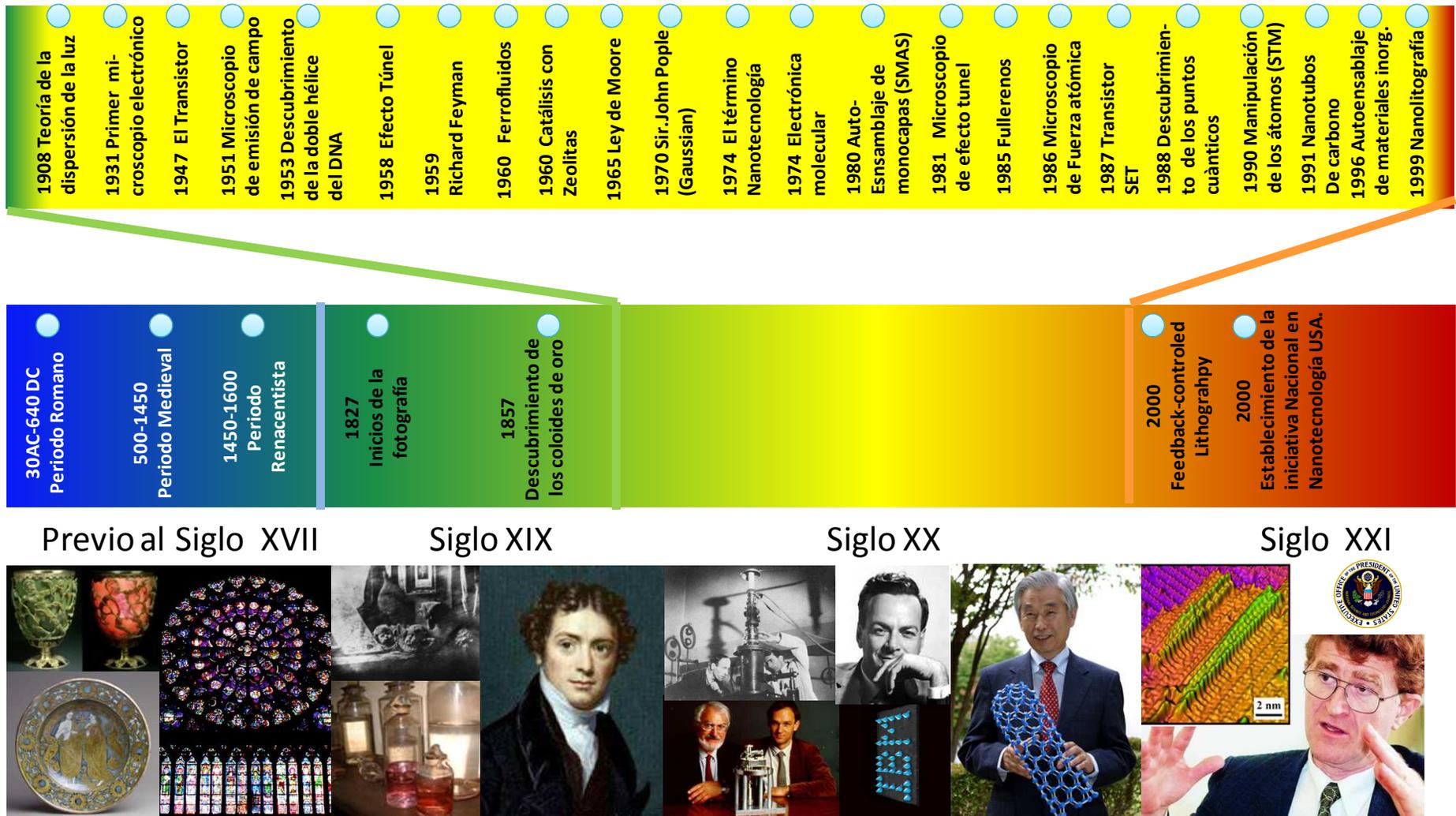


Figura 1. Línea en el tiempo que resume el uso e investigación de los nanomateriales, así como del desarrollo de técnicas y teorías que han contribuido en su estudio y progreso.

aunque la teoría aplicable a cualquier tipo de material su aplicación más importante ha sido en la caracterización de la respuesta óptica de metales.

El estudio y comprensión de los materiales es dependiente de los avances en la instrumentación científica. Aunque los microscopios ópticos fueron desarrollados desde el Renacimiento, éstos solo son capaces con la luz visible alcanzar resoluciones entre 0.19 - 0.37 micrómetros. Para poder ver partículas menores se requiere de una iluminación con longitudes de onda más cortas. En 1931 los científicos alemanes Max Knott y Ernest Ruska desarrollaron un nuevo tipo de microscopio que eventualmente abriría la vista a un nuevo mundo más pequeño. En el microscopio electrónico los electrones son acelerados en el vacío alcanzando longitudes de onda realmente cortas. El haz de electrones con velocidades altas es enfocado sobre la muestra, la cual los dispersa. Una placa sensible registraba los electrones que traspasaban la muestra (electrones transmitidos) creando una imagen. En 1933 el microscopio electrónico fue capaz de exceder en resolución y profundidad de campo a los microscopios tradicionales. Esto fue un paso importante en el desarrollo de técnicas de instrumentación que eventualmente fueran capaces de permitir la investigación en la nanoescala.¹⁰ La aparición del primer microscopio basado en el llamado efecto túnel (*STM*) en 1981 (inventado por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en el laboratorio de investigación de *IBM* en Zurich, Suiza) y el microscopio de fuerza atómica (*AFM*) en 1986 desarrollado por Gerd Vid y su colega Christoph Germer en *IBM*, fueron acontecimientos que impulsaron el desarrollo de los materiales nanoestructurados de manera decisiva.^{11,12} Tanto el *STM* como el *AFM* se han convertido en equipos cada vez más comunes en laboratorios de todo el mundo. Binnig y Rohrer fueron galardonados con el premio Nobel en física en 1986 junto con el científico alemán Ernst Ruska.

Otro evento de gran importancia fue la conferencia dictada por Richard P. Feynman (quién ganaría el premio Nobel en física en 1965) titulada *There's*

Plenty of Room at the Bottom (Hay bastante espacio en el fondo) en Diciembre de 1959, y en donde especuló acerca de las posibilidades y potenciales de los materiales con su miniaturización.¹³ Cabe mencionar que el término nanotecnología fue por primera vez empleado por Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio, quién empleó la palabra para referirse a “la tecnología de producción para obtener dimensiones ultrafinas con enorme precisión”.¹⁴

El estudio y desarrollo de materiales en la nanoescala se incrementó en los Estados Unidos a raíz de la publicación de la Iniciativa Nacional en Nanotecnología en el 2000 y se extendió a otros países donde diferentes gobiernos también han generado sus propias iniciativas. Si bien México no cuenta con una iniciativa nacional en nanotecnología, en el Plan de Desarrollo 2007-2012 se le considera como un área de investigación estratégica.

1.2. Definición de Nanopartícula

En la actualidad no existe una definición aceptada de forma unánime de lo que es una nanopartícula; sin embargo, en la mayoría de los casos en que se plantea se describe como: una partícula constituida, esencialmente por átomos, arreglados en cúmulos de diversos tamaños y formas, cuyos diámetros se encuentran entre 1 y 100 nm. La IUPAC, en particular, la ha definido como un agregado con un tamaño menor a los 100 nm y que contiene una cantidad menor a 10^6 átomos, sin embargo esta definición no es del todo satisfactoria.¹⁵ Adicionalmente para completar esta definición y poder diferenciarlas de las moléculas que tienen un tamaño dentro de este intervalo, es necesario considerar que las nanopartículas exhiben nuevas propiedades que a su vez las hacen diferentes al material a granel que tiene misma naturaleza química. La existencia de estas nuevas propiedades se deben a dos factores :

El primero es que el tamaño de partícula es comparable con una **longitud crítica** asociada al fenómeno físico que determina la propiedad afectada.

Segundo, las nanopartículas tienen un elevado porcentaje de átomos que se encuentran en la superficie los cuales poseen valencias insaturadas que afectan la reactividad, adicionalmente también se podrían alterar la propiedades como consecuencia a un cambio en la estructura y topología de la superficie.

Generalmente, las propiedades físicas de los materiales pueden ser caracterizadas por alguna longitud crítica, por ejemplo, una longitud de difusión térmica, o por una longitud de dispersión. La conductividad eléctrica está fuertemente determinada por la distancia que los electrones recorren entre colisiones con átomos o con impurezas. Esta distancia es llamada recorrido libre medio o longitud de dispersión. Si los tamaños de las partículas son menores que estas longitudes críticas es posible que se manifiesten nuevas propiedades físicas o químicas.

Así que por lo tanto una definición de trabajo para una nanopartícula puede ser: un agregado de átomos entre 1 y 100 nm, con dimensiones menores que la longitud crítica de cierto fenómeno.¹⁶

1.3 Propiedades de las nanopartículas

Como ya se ha mencionado anteriormente, con la disminución del tamaño las nanopartículas exhiben propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas diferentes a las de un material macrocristalino equivalente, en particular cuando su tamaño es comparado con una longitud crítica. Por ejemplo, el recorrido libre medio de un electrón es la distancia que como promedio recorre éste entre colisiones (con otros electrones, fonones, impurezas, defectos de la red cristalina, fronteras entre granos, etc.). Aquellos fenómenos que se encuentren relacionados con el movimiento "libre" de los electrones están influidos por este parámetro como son la conductividad eléctrica y la interacción de electrones con

la radiación. Por lo tanto, cuando el tamaño de partícula se hace comparable, o menor al recorrido libre medio de los electrones (asociado al material macrocristalino), la cercanía de la superficie hace que los electrones se comiencen a dispersar con una mayor frecuencia, haciendo que el recorrido libre medio disminuya, variando con ello su conductividad eléctrica, así como otros parámetros ópticos y eléctricos relacionados con el movimiento libre de los electrones.

Otra longitud crítica es el radio de Bohr para el material en cuestión, el cual es la distancia promedio entre el hueco (h) y el electrón (e) en un primer estado de excitación (tamaño del par e-h). El radio de Bohr (a_B) se define como:

$$a_B = \frac{h^2 \kappa \mu}{\mu e^2}$$

donde h , es la constante de Plank; κ , es la constante dieléctrica de material; μ , es la masa reducida del par electrón-hueco y e representa la carga del electrón.

Considerando la configuración electrónica de las especies, cuando el tamaño de la partícula es comparable al radio del primer excitón de Bohr en los materiales semiconductores, se pueden apreciar cambios importantes en la estructura de bandas del material. Comienza entonces a observarse un conjunto de estados discretos intermedios entre bandas continuas y niveles discretos asociados a las moléculas, haciendo a los materiales más duros electrónicamente. Se dice entonces que la partícula se encuentra en un régimen de confinamiento cuántico. Es bajo éstas condiciones que los acarreadores de carga (huecos y electrones) pueden ser tratados, de acuerdo a la mecánica cuántica, como partículas en una caja de potencial, donde las dimensiones de la caja están dadas por el tamaño del cristal.¹⁷

Cuando una de las dimensiones del material (a), se aproxima al radio de Bohr, aparecen tres tipos de comportamiento que se denominan como: régimen de

confinamiento intenso ($a < a_B$), régimen de confinamiento intermedio ($a \sim a_B$) y régimen de confinamiento débil ($a > a_B$). Se atribuye a la cuantización que los espectros de absorción y algunas propiedades eléctricas de los materiales cambian, por ejemplo las longitudes de onda correspondientes a las máximas intensidades de las bandas de los espectros de absorción en los semiconductores se desplazan hacia el azul como consecuencia del ensanchamiento de la brecha de energías prohibidas o *band gap* que no es más que la diferencia de energía entre el primer estado vacío la banda de conducción y el último lleno de la banda de valencia (Figura 2a)).

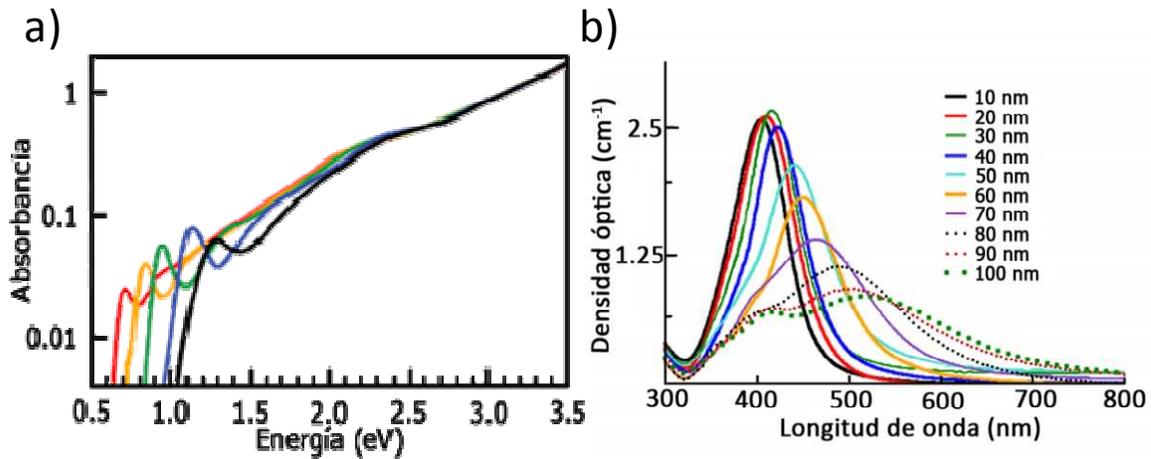


Figura 2. a) Desplazamiento de los valores de energía correspondientes a las máximas intensidades de las bandas de los espectros de absorción electrónica de materiales semiconductores nanoestructurados. b) Variaciones los espectros de absorción en la región UV-visible de dispersiones coloidales de NPs de Ag, de acuerdo a su tamaño.

Una tendencia análoga en la estructura de bandas de los metales se exhibe cuando el tamaño de partícula se acerca a la longitud de onda de De Broglie de los electrones de la banda de conducción que se encuentran cerca de la superficie de Fermi.

El campo eléctrico de la onda electromagnética interacciona y polariza a la carga eléctrica que se comporta como un gas de electrones libres, los cuales son capaces de orientarse y resonar a una determinada frecuencia conocida como frecuencia propia del plasma y que es característica para cada metal. El acoplamiento de las vibraciones propias de los electrones en el metal con las oscilaciones de la componente eléctrica de una onda electromagnética (de frecuencia adecuada) trae como consecuencia la aparición en el espectro de absorción, de lo que se conoce como banda de resonancia plasmónica.¹⁸ Cuando el tamaño de partícula (en metales principalmente) es mucho menor que la longitud de onda de una radiación incidente, se induce polarización de mayor homogeneidad en la partícula.

En este caso, además, la proximidad del tamaño de partícula al recorrido libre medio de los electrones puede hacer cambiar también la forma de interactuar el plasma electrónico con la radiación incidente. Entre las propiedades de las NPs metálicas destaca la aparición de plasmones de superficie localizados característicos, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia de su tamaño pequeño. Los electrones de la superficie son capaces de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja, dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs, además de las condiciones físicas y químicas del medio. Este efecto es el responsable de la aparición de un color que puede ir de amarillo, naranja a café en las nanopartículas de plata (Figura 2b).

1.4 Características de la superficie

Una de las diferencias fundamentales entre las nanopartículas y los materiales a granel es que las primeras presentan un gran valor de la relación superficie/volumen (S/V). En el caso de los materiales a gran escala sus propiedades a menudo son determinadas principalmente por el conjunto de

átomos ubicados en el seno de los mismos y una pequeña contribución del área superficial, que no es determinante. En cambio para los nanomateriales estos valores grandes de la relación S/V son determinantes en las variaciones de sus propiedades.¹⁹

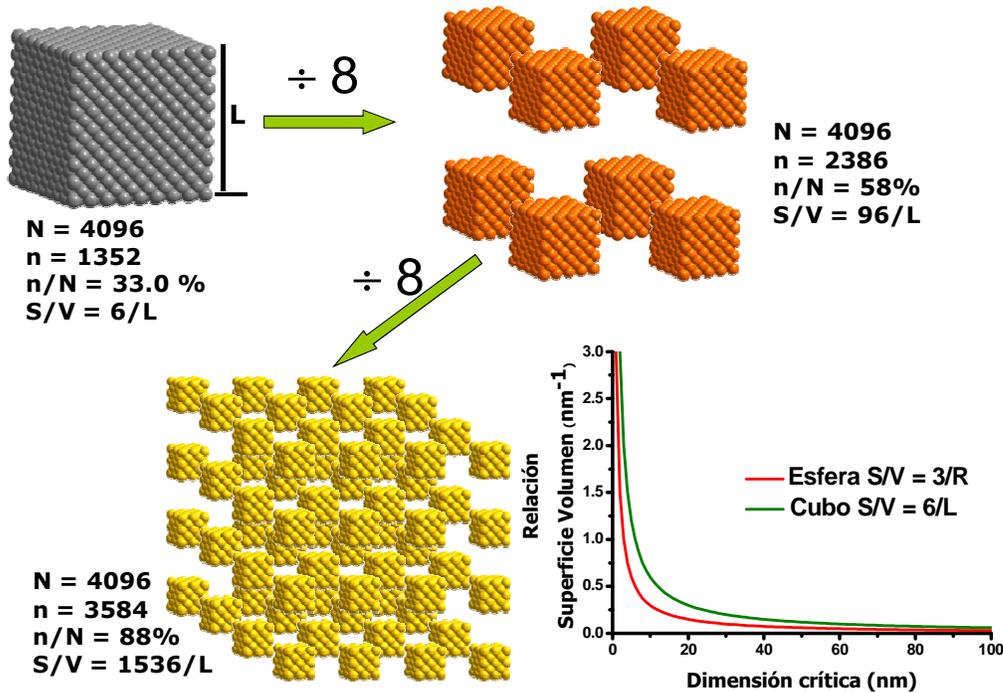


Figura 3. Esquema que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula, donde N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie, L es la longitud inicial de la arista del cubo inicial. Al mismo tiempo se ejemplifica de manera gráfica y colorida el cambio de las propiedades ópticas con la disminución del tamaño. La inserción gráfica muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de una partícula, ya sea esférica o cúbica, cuyas dimensiones críticas son el radio y la longitud respectivamente.

Para una partícula esférica, la relación S/V es inversamente proporcional a su radio, R, $S/V = 3/R$ y para una partícula cúbica inversamente proporcional a la longitud de la arista L, $S/V = 6/L$. En la figura 3 se muestra un ejemplo de cómo se incrementa la relación S/V, partiendo de un pequeño cubo de un cristal con una dimensión L en la arista. En esta figura se ha tomado como ejemplo a la plata metálica, el número de átomos totales (N) y átomos en la superficie (n) se calcularon asumiendo que se tiene un nanocristal cúbico de dimensiones de 4

nm de arista y conociendo los parámetros de red y cuatro átomos por celda^{20,21}.

El gran número de átomos localizados en la superficie de las nanopartículas tienen una o más *valencias colgantes*, esto equivale a decir en el lenguaje de la química de coordinación, que esos átomos tienen incompletas sus esferas de coordinación (faltan átomos en su vecindad inmediata), por lo que estas superficies son altamente reactivas, permitiendo que diversas especies químicas puedan enlazarse produciendo trampas de electrones y de huecos (Figura 4a)). Esta gran cantidad de superficie expuesta hace que las nanopartículas exhiban propiedades catalíticas superiores.⁵ Adicionalmente, éstos átomos en la superficie están sometidos a fuerzas de interacción menores a los de los átomos en el seno por lo tanto la amplitud de las vibraciones de estos átomos se ve afectada lo que puede cambiar o perturbar las señales del material observadas por espectroscopia vibracional. Dado que los átomos superficiales tienden a estar insaturados en su coordinación, existe una energía asociada con la superficie. Debido a la vasta área superficial creada, los materiales nanoestructurados poseen una alta energía superficial γ , que por definición es la energía requerida para crear una unidad de área de una nueva superficie:

$$\gamma = (\delta G / \delta A)_{n_i, T, P}$$

Muchos de estos materiales son inestables o metaestables y tratan de disminuir esa energía superficial. La energía superficial asociada con la fase líquida es siempre más baja que la asociada con la fase sólida (dado que los átomos poseen mayor movilidad y pueden minimizar el área superficial en el líquido) por lo que al fundir la energía superficial total disminuye, es por eso que al disminuir el tamaño de la nanopartícula ocurre una disminución de la temperatura de fusión tal y como se ejemplifica en la figura 4b).²²

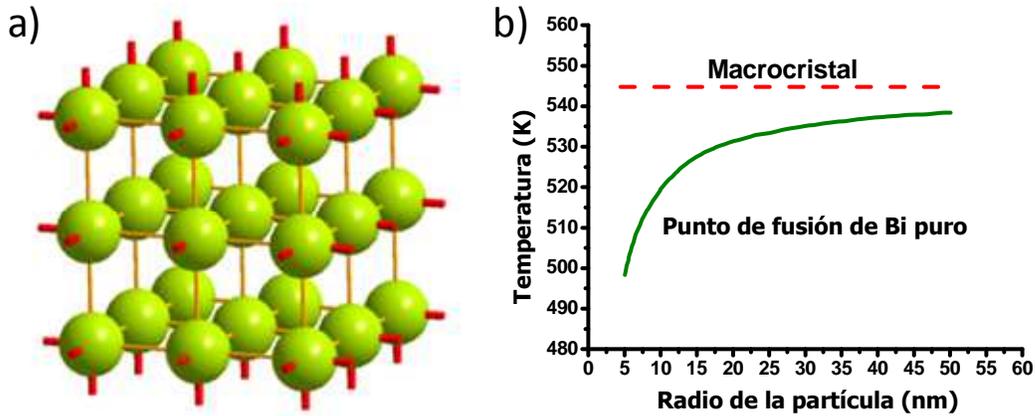


Figura 4 a) Representación de esferas de coordinación insatisfechas de una celda cristalina tipo bcc, en rojo se resaltan las valencias insaturadas expuestas en la superficie. b) Disminución del punto de fusión del bismuto en función de su tamaño. Tomado de referencia 22.

La alta energía superficial puede ser reducida a través de la combinación de las valencias colgantes con enlaces químicos nuevos, mediante la adsorción de especies químicas en la superficie que se mantienen con la formación de enlaces químicos o fuerzas de atracción electrostática o como fuerzas de Vander Waals .

1.5 Métodos generales de síntesis de nanoestructuras

Existen muchos procesos informados en la literatura para la síntesis de nanopartículas tanto de metales, aleaciones, y materiales cerámicos los cuales se dividen en dos categorías: los métodos físicos y los métodos químicos. Estos procesos cubren un amplio intervalo de tecnologías y exhiben también un amplio intervalo de eficiencias.

Algunos procesos producen nanoestructuras en polvo mientras que otros producen dispersiones líquidas cómo es el caso de la síntesis química a través de los métodos coloidales. En numerosas referencias se describe el uso del método coloidal para la obtención de partículas con tamaños inferiores a los 100 nm. Además, es un método que no requiere de instrumentación sofisticada y la

formación de dispersiones diluidas permite controlar las dimensiones del cúmulo formado. Este método tiene dos requerimientos básicos para preparar dispersiones coloidales estables: a) que el sistema sea lo más monodisperso posible y b) prevenir la coagulación y/o la recristalización de las partículas., lo que se logra mediante el uso de especies modificadoras de superficie.²³

Otra técnica que ha sido empleada en la síntesis de nanomateriales es el de la molienda mecánica, el cuál ha sido un método atractivo para la producción de materiales avanzados. Físicamente a través de este método se puede dar la reducción del tamaño de partícula. Pero también a través de la molienda se pueden generar reacciones químicas en estado sólido en un proceso denominado activación mecanoquímica. Mediante esta técnica se generan soluciones sólidas o mezclas de fases de tamaño micro y hasta nanométrico, amorfas, aleaciones intermetálicas, etc., con propiedades mecánicas interesantes.^{24,25,26,27}

La mecanoquímica es una rama de la química que se ocupa de los cambios químicos y fisicoquímicos debidos a la acción de la energía mecánica sobre las sustancias en todos sus estados de agregación. La técnica fue desarrollada por Benjamín y Koch en la década de los 70's para la producción de súper-aleaciones de Ni y Fe en aplicaciones en la industria aeroespacial^{28,29}. A partir de estos trabajos iniciales la activación mecánica ha sido de interés en diversos grupos de trabajo debido a la posibilidad de producir y estudiar materiales como aleaciones metálicas, materiales dopados, composites y materiales nanoestructurados entre otros.^{30,31,32,33} También la técnica ha mostrado tener las siguientes ventajas: primero puede ser fácilmente realizada y segundo pueden producirse grandes cantidades de polvos nanoestructurados en corto tiempo y con buenos rendimientos. La activación mecánica es una técnica basada en reacciones en estado sólido las cuales ocurren mediante procesos difusivos a escala atómica. Las condiciones locales de presión y temperatura durante el proceso de aleación

mecánica que se generan en la microestructura de las partículas generan defectos cristalinos y la acumulación de tensión en la red cristalina³⁴.

1.6 Métodos de síntesis de nanomateriales de Bi CV, óxido de bismuto y molibdato de bismuto

Haciendo una revisión bibliográfica se han encontrado relativamente pocos trabajos (en comparación con otros materiales) para la síntesis de nanoestructuras de Bi CV, óxido de bismuto y molibdato de bismuto. En el caso de nanoestructuras de Bi CV encontramos métodos asistidos por templetes, como en el electrodeposito,^{35,36} los procesos solvotérmicos,³⁷ procesos de crecimiento inducido por stress,³⁸ por bombardeo de electrones,³⁹ por reducción radiolítica⁴⁰ y también por métodos químicos en dispersión coloidal.^{41,42,43,44,45,46,47,48,49,50}

Para la obtención de nanoestructuras Bi_2O_3 encontramos en su mayoría métodos de síntesis a través de la descomposición térmica de compuestos con carbonato, o nitrato de bismuto, o de algún otro tipo de precursor por encima de los 400°C ,^{51,52,53,54} rocío pirolítico,⁵⁵ la oxidación de bismuto metálico,⁵⁶ y por la coprecipitación del Bi_2O_3 bajo la adición de un hidróxido alcalino a soluciones de sales de bismuto.^{57,58} Para el caso del molibdato de bismuto encontramos métodos como coprecipitación,⁵⁹ y métodos hidrotérmicos.^{60,61} Sin embargo para la síntesis de nanoestructuras de molibdato solo se han encontrado tres métodos: uno sonoquímico para la obtención de nanobarras el cual implica el uso de piridina⁶²; uno hidrotermico donde se obtienen nanoestructuras de Bi_2MoO_6 en forma de nanoplatos⁶³ y por último uno hidrotermico asistido por microondas donde se obtienen nanoláminas y nanovarillas⁶⁴

El anexo A resume los trabajos anteriormente citados los cuales ofrecen valiosa información de la caracterización y síntesis de estos nanomateriales; sobre todo se hace un mayor énfasis en los que recurre al método coloidal. Es importante mencionar que la mayoría de estos trabajos no hacen mención sobre la estabilidad de sus dispersiones.

1.7 Los materiales según sus propiedades de conducción

Los materiales macrocristalinos pueden clasificarse según sus propiedades de conducción en aislantes, semiconductores, semimetales y conductores. Las propiedades de conducción del calor y la electricidad son explicadas a través de la teoría de bandas (ver anexo B).^{65,66} La Figura 5 muestra una representación esquemática, de acuerdo a esta teoría de los conductores, semiconductores, semimetales y aislantes. En el caso de los metales éstos presentan una buena conductividad eléctrica a temperatura ambiente, gracias a la superposición de las bandas de valencia y la banda de conducción. En los aislantes y los semiconductores la situación es completamente diferente, las banda de valencia y de conducción se encuentran separadas por una brecha de energías prohibidas (comúnmente conocido como *band-gap*). La diferencia energética entre las bandas llenas de valencia y las bandas vacías de conducción en el semiconductor es mucho menor que en el caso de los aislantes. En particular los semiconductores son materiales que en condiciones normales de temperatura no conducen la corriente eléctrica, pero si lo hacen a temperaturas elevadas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos, el silicio y el germanio, son especialmente útiles para mejorar la conductividad eléctrica. Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor.

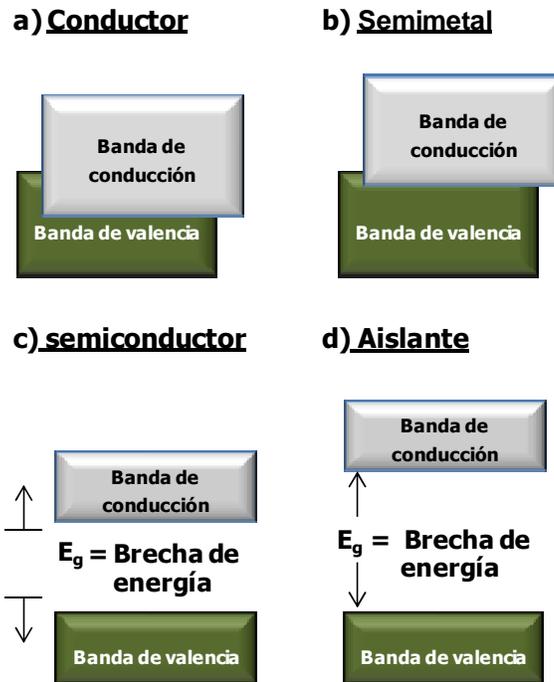


Figura 5. Conductores, semimetales, semiconductores y aislantes según la teoría de bandas.

Existe una clasificación más de los materiales en base a su carácter conductor los cuales son conocidos como semimetales; entre ellos encontramos al grafito, arsénico, antimonio y al bismuto. Un semi-metal es un material con un pequeño solapamiento en las energías de la banda de conducción y la banda de valencia.⁶⁷

Para poder comprender este comportamiento es necesario considerar que en los cristales reales, las bandas de energía son mucho más complejas que las sugeridas en las representaciones de la figura 5, ya que dependen de la dirección en la red cristalina. Para entender el movimiento de los electrones conductores es necesario considerar un tipo de espacio diferente, que matemáticamente se llama espacio dual o recíproco (k); cuando se considera el arreglo periódico tridimensional de más corto alcance en el cristal (celda primitiva), esa red inversa es conocida como zona de Brillouin y es donde se

1.8 Bismuto

El elemento químico con símbolo Bi, número atómico 83 y peso atómico 208.980, perteneciente al grupo VA (donde se encuentra acompañado al nitrógeno, fosforo y al arsénico), es clasificado como "metal" en la tabla periódica siendo el elemento con mayor carácter metálico de su grupo, tanto en propiedades físicas como químicas⁶⁹. En la literatura es considerado como metal; sin embargo, es clasificado también como un semimetal debido a sus propiedades electrónicas a nivel macrocristalino mismas que serán discutidas más adelante.

El Bismuto evidentemente era conocido en tiempos muy tempranos, ya que se encuentra en el estado nativo, así como en diferentes compuestos. Pero no es hasta mediados del siglo 18 en que el Bismuto es aceptado como un *metal* específico gracias a los trabajos publicados por el químico alemán Johann Heinrich Pott en 1739 y posteriormente reforzando la química del bismuto en 1753 por el francés Claude-François Geoffroy^{70,71}.

El Bismuto tiene solamente un isótopo estable de masa 209 y ocurre con 100% de abundancia en todas las fuentes naturales. Es importante hacer notar que ²⁰⁹Bi es el isótopo más pesado estable de cualquier elemento; todos los núcleos más allá de ²⁰⁹Bi₈₃ son radiactivos. Ocupa el lugar número 64 en abundancia en la corteza terrestre, como el antimonio y el cadmio, su abundancia es estimada en 0.17 a 0.2 ppm⁷². Muchos de los compuestos azufrados de bismuto se encuentran asociados con plomo, cobre y plata. Las fuentes minerales más importantes son en forma de sulfuro llamado *bismutinita* (Bi₂S₃); de óxido de bismuto llamado *bismita* (Bi₂O₃); de carbonato, la *bismutita*, ((BiO)₂CO₃·H₂O), de sulfoteluro, *tetradimita* (Bi₂Te₂S) y *eulinita* (Bi₄(SiO₄)₃). Estos minerales se transforman en Bi₂O₃ que a su vez se reducía con carbón a bismuto metálico.⁷³

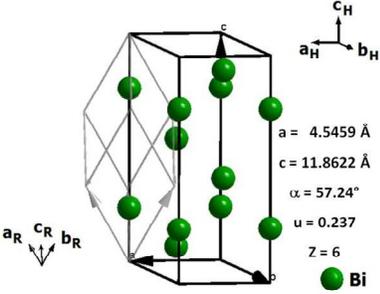
Como se mencionó anteriormente se encuentra como elemento nativo, por lo que se puede considerar un metal noble exhibiendo un color blanco cristalino, suave, lustroso y con matices rosados. Forma grandes cristales quebradizos con una característica muy intrincada de dislocación cuando la masa fundida se deja enfriar lentamente (Ver la inserción en la Tabla 2 Sistema cristalino).

El bismuto es producido en pequeñas cantidades a partir de minerales o concentrados. Las grandes cantidades son recobradas como subproducto en la obtención de plomo y cobre; pero también a partir de concentrados de molibdeno, tungsteno y estaño.²¹

Los principales depósitos mundiales están en Sudamérica; en Perú es obtenido de los concentrados de cobre, plomo y zinc; mientras que en Bolivia es encontrado junto con minerales de tungsteno.²¹ En México, se obtiene a partir de la refinación electrolítica de plomo, plata y zinc en la planta de Peñoles Met-Mex ubicada en Torreón, Coahuila, la cual se mantiene como el productor numero uno de bismuto metálico con 935 toneladas de las 8 mil 435 toneladas producidas a nivel mundial.⁷⁴ El principal productor en 2013 fue China, que contribuyó con 6 mil toneladas y 81% del total mundial. México se situó en la segunda posición con 1000 toneladas y una participación del 14%. El precio promedio anual del bismuto se contrajo ubicándose en 10.4 dólares por libra.⁷⁵

Desde el punto de vista químico y en estado de oxidación 0 es casi un metal precioso: insoluble en agua, ácido clorhídrico y sulfúrico diluido, aunque si es atacado por los ácidos nítrico y sulfúrico concentrado y caliente. Al aire húmedo se recubre de una capa de óxido, pero en aire seco es estable. Al calentarlo en el aire arde con llama azul y produciendo humos amarillos de óxido. Con los halógenos reacciona y si está pulverizado, lo hace violentamente.

Tabla 2. Propiedades de bismuto cerovalente en su fase alfa y macrocristalino.

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Número atómico	83	Susceptibilidad magnética	
Masa atómica (g/mol)	208.980	(cgs, adimensional)	-1.35×10^{-6}
Estados de oxidación	0, +3, +5	Sólido	-0.08×10^{-6}
		Líquido	
Radios (Å)		Coefficiente de expansión lineal (K^{-1})	13.45×10^{-6}
		Atómico	1.55
		Covalente	1.52
		Van der Waals	2.40
		Iónico	
		Bi ⁺³	0.96
Potenciales de ionización (KJ/mol)		Resistividad eléctrica (nΩm)	106.8
		0°C	128.9
		300°C	
		Tensión superficial (dinas/cm)	376
		300°C	363
Afinidad electrónica (eV)	0.946	500°C	
		Densidad (g/ml)	
		20°C	9.808
		300°C	10.03
		600°C	9.66
Electronegatividad de Pauling	2.02	Coefficiente de expansión lineal (K^{-1})	13.45×10^{-6}
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	Punto de ebullición (°C)	1564
Potencial de reducción (vs ENH (25°C))	0.308	Punto de fusión (°C)	271.40
Sistema cristalino	Rmboédrico	Calor latente de vaporización (KJ/mol)	10.48
		Calor latente de fusión (KJ/mol)	179.1
		Grupo espacial	R-3m
<p>Constantes de red</p> 		300°C	1.662
		500°C	0.996
		Modulo de elasticidad (GPa)	338
		Dureza	
		Brinell (N/mm ²)	184
Coefficiente de Hall (m ³ /A.s.(18°C))		Mohs	2.5
		Coefficiente de Hall (m ³ /A.s.(18°C))	-6.33×10^{-7}
Sección eficaz de absorción para neutrones térmicos (barn/atomo)	0.034		

Varios polimorfos de Bi en estado de oxidación 0 han sido descritos, pero de estos aún no se tiene un acuerdo en general de sus estructuras, excepto para la fase α -Bi o romboédrico la cuál es la más estable. A altas presiones, el bismuto exhibe varias transformaciones alotrópicas involucrando cambios en el volumen, entre ellas encontramos la fase ξ -Bi el cuál se forma a 90 Kbar y tiene una estructura bcc con 8 vecinos cercanos a 329.1 pm.⁷⁶

En su fase alfa y a nivel macrocristalino, es el más diamagnético de todos los metales, su conductividad térmica es la más baja de los metales (excepto mercurio). Tiene una alta resistencia eléctrica y presenta el efecto Hall más alto de todos los metales. Expande 3.32% al solidificar; esto lo hace apropiado para aleaciones que se emplean en la fabricación de objetos para trabajar a altas temperaturas. Tiene una sección de captura de neutrones térmicos muy baja. Destacan sus aleaciones con otros metales, como estaño, cadmio etc., forma aleaciones de bajo punto de fusión usadas en sistema de detección y extinción de incendios: El metal de Wood (aleación de 50% de Bi, 25% de Pb, 12,5 % de Cd y 12,5% de Sn) funde en agua caliente y se emplea para moldear, en fusibles de seguridad, cierres de instalaciones antiincendios (detectores), sistemas de riego. Con manganeso se obtiene el *Bismanol* (MnBi) usado para la fabricación de imanes permanentes muy potentes. Para producir aceros maleables. También se usa en termopares y como portador de 235-U o 233-U del combustible de reactores nucleares debido a su baja sección eficaz de absorción para neutrones térmicos. Como catalizador en la obtención de fibras acrílicas. Algunas de sus propiedades son exhibidas en la Tabla 2.

El recorrido libre medio de los electrones en este material se encuentra en un intervalo de 100 a 250 nm a temperatura ambiente que llega a incrementarse hasta un intervalo de milímetros a 4K.⁷⁷ También como ya se mencionó anteriormente el bismuto a granel es un semimetal con un pequeño traslape

entre las bandas de valencia y conducción a través de un gap indirecto, resultando en una baja densidad de acarreadores de carga n ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K y $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 4 K) comparada con los metales convencionales. La masa efectiva del electrón m^* en el bismuto varía de 0.001-0.26 debido a que la masa del electrón libre m_e varía dependiendo de la orientación cristalina.^{78,79}

El bismuto cristaliza en una estructura de red romboédrica perteneciente al grupo espacial $R3m$ con dos átomos por celda unitaria. Alternativamente, la estructura también puede ser descrita como hexagonal con seis átomos por celda unitaria. La relación entre estas diferentes celdas de unidad es mostrada en el inserto de la Tabla 2 donde se presentan las constantes de red. El ángulo $\alpha = 57.23^\circ$ en el sistema romboédrico está ligeramente distorsionado de valor de 60° para formar una red perfecta tipo fcc. Dicha distorsión conduce a una ligera anisotropía en la superficie de Fermi, siendo esta responsable de las propiedades electrónicas únicas del bismuto. Debido a la anisotropía de Fermi todas las propiedades de transporte (conductividades eléctricas y térmicas) y las masas efectivas de los acarreadores de carga dependen de la orientación cristalina. Ambas conductividades térmicas y eléctricas del bismuto como material a granel, son pequeñas comparadas con los metales. La resistividad eléctrica específica a 300K varía entre 135 y 110 $\mu\Omega\text{cm}$ y a temperatura ambiente la conductividad térmica es de 10 y 6 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dependiendo de la dirección.

1.9 Óxido de bismuto

El óxido de bismuto probablemente es uno de los compuestos de bismuto más importantes a nivel industrial, si bien como ya se mencionó anteriormente se le puede encontrar en su forma mineral conocida como *bismita* (monoclínica) también se le puede localizar raramente en su fase *sphaerobismoita* silenita (tetragonal).

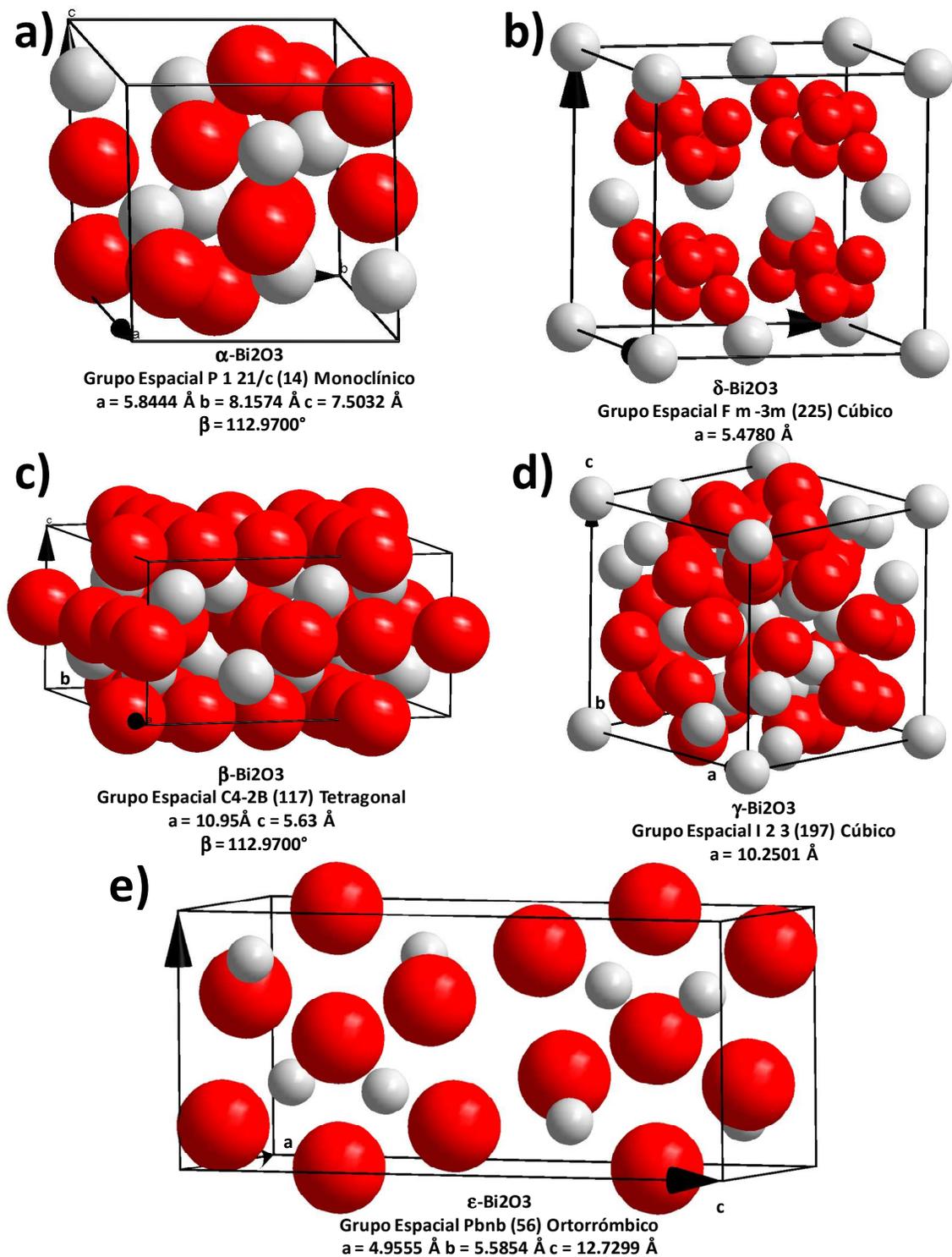


Figura 7. a)-e) Estructuras cristalinas de los diferentes polimorfos del óxido de bismuto.

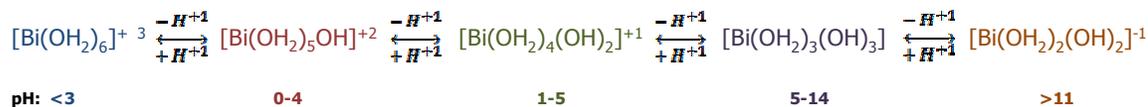
Existen seis fases diferentes de óxido de bismuto, la fase α es monoclinica⁸⁰ (pseudoortorrómbica), la β que es tetragonal,^{80,81} γ cúbica centrada en el cuerpo,^{80,82} la fase δ que es cúbica.^{80,83} También ha sido mencionada en la literatura una quinta fase ω que es triclinica⁸⁴ y por último la ε que es ortorrómbica.⁸⁵

La relación estructural en Bi_2O_3 es compleja. A temperatura ambiente la fase estable es la monoclinica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la cual tiene una estructura formando una capa polimérica peculiarmente distorsionada conformada por unidades de un bismuto penta coordinado $\{\text{BiO}_5\}$ formando un pseudo octaedro. Por encima de los 717°C esta fase se transforma a la forma cúbica $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la cual tiene una estructura tipo fluorita (CaF_2) con defectos con vacancias de oxígeno aleatoriamente distribuidas ($\text{Bi}_2\text{O}_3\Box$); esta fase es estable entre los 710°C y la temperatura de fusión a 824°C . Cuando la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se enfría rápidamente a 650°C ésta se transforma a la fase metaestable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la cual incorpora oxígenos en su red sin ningún cambio de su estructura generando varias formas ricas en oxígeno en el cual algunos sitios vacantes están llenados por O^{2-} con oxidación concomitante de algunos Bi^{III} a Bi^{V} .⁷⁶

La fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ al enfriarse por debajo de los 303°C regresa a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Si el enfriamiento de fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se realiza rápidamente hasta los 639°C entonces se genera la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que puede persistir a temperatura ambiente si se la velocidad de enfriamiento se mantiene lenta, de lo contrario a 500°C se da la transformación a la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.⁷⁶ La Figura 7 ilustra las estructuras cristalinas de los diferentes polimorfos del óxido de bismuto.

El Bi_2O_3 es un óxido básico que es insoluble en soluciones acuosas alcalinas pero se disuelve en ácidos para dar sales de Bi^{III} . En soluciones acuosas las sales de bismuto forman varias especies mononucleares y polinucleares como un resultado de la hidrólisis parcial; las cantidades de las especies dependen de la concentración de las sales y del pH. La más importante de estas especies son

$\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{+6}$ y $\text{Bi}_n\text{O}_n(\text{OH})_m^{+5/+6/+7}$, algunas otras (las cuales pueden contener moléculas adicionales de agua) son Bi^{+3} , $\text{Bi}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Bi}(\text{OH})_2^{+1}$, $\text{Bi}(\text{OH})_4^{-1}$. Estos se encuentran en equilibrio entre ellos como se muestra a continuación:



Los valores de pH indicados aquí son para soluciones 10^{-5}M . Las especies mononucleares están presentes en cantidades apreciables solo en disoluciones muy diluidas. En disoluciones mas concentradas (0.1 M), la especie hidratada de Bi^{+3} está presente en soluciones muy ácidas ($\text{pH}<0$), y $\text{Bi}(\text{OH})_4^{-1}$ en soluciones muy básicas ($\text{pH}>14$), pero en el intervalo intermedio, esencialmente solo las especies polinucleares son estables. Cuando el pH tiene valores entre 0 y 3, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{+6} \bullet \text{aq}$ es casi la única especie. En valores de pH entre 3 y 13, $\text{Bi}_n(\text{OH})_m^{+5}$ es casi la única especie presente. El catión $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{+6} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ (= $6\text{BiO}^{+1} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$) fue formalmente llamado "ion bismutilo". Este ion se encuentra en muchas sales básicas de bismuto, como en el $\text{BiO}(\text{NO}_3) \bullet \text{H}_2\text{O}$. En el catión, los seis átomos de bismuto están arreglados en un octaedro y unidos por grupos OH^{-1}_m y O^{-2} . El Bi_2O_3 precipita más bien lentamente desde soluciones de Bi(III), a pesar de su insolubilidad, debido a que su formación es fuertemente inhibida. Éste puede precipitar de soluciones 10^{-5}M a valores de $\text{pH} >7$, y desde disoluciones 10^{-1}M a valores de $\text{pH}>0$.

1.10 Molibdatos de bismuto

Entre los diferentes catalizadores selectivos para la oxidación y monoxidación de propileno, los molibdatos de bismuto son de los mas extensivamente estudiados. Además han servido de base para sistemas catalíticos selectivos y altamente activos a nivel comercial. Los molibdatos de bismuto son materiales

bien conocidos desde hace más de 30 años en el campo de la catálisis. Existen muchas clases de molibdatos de bismuto con diferentes relaciones atómicas Bi/Mo, pero aquellos que han exhibido buenas propiedades catalíticas se encuentran aquellos con un intervalo de composición Bi/Mo = 2/1 ~ 2/3. El diagrama de fases de las especies denominadas genéricamente como molibdato de bismuto aparece en la sección de discusión de resultados, específicamente en la sección 4.3 Síntesis de un precursor de molibdato de bismuto α -Bi₂Mo₃O₁₂ a partir de coloides.

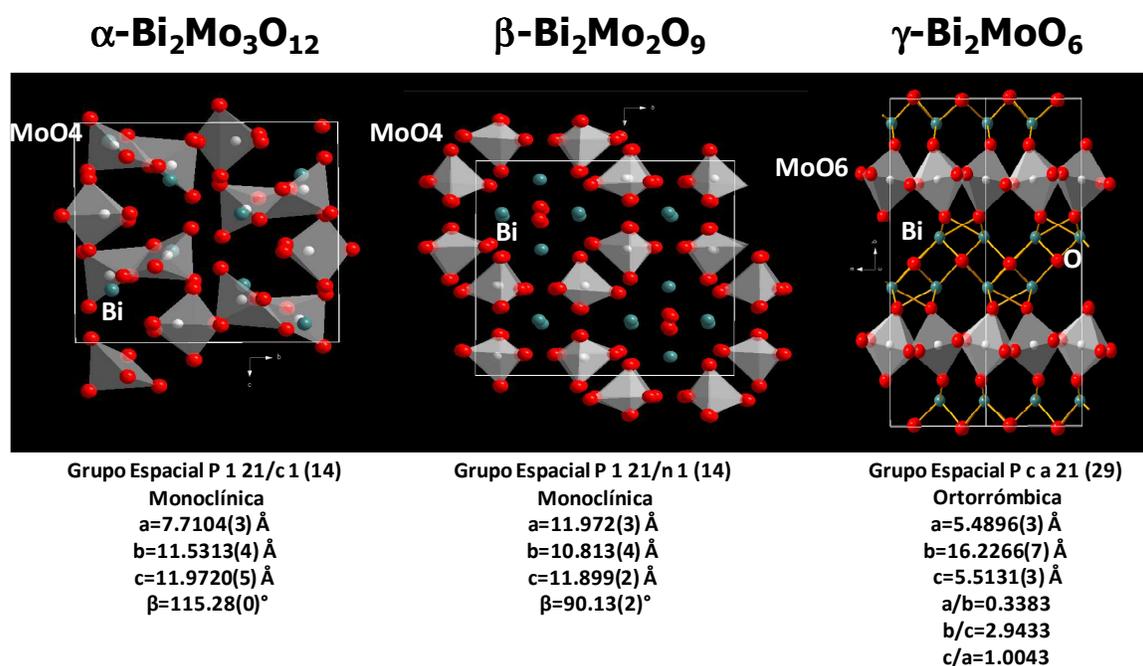


Figura 8. Fases cristalinas de molibdato de bismuto.

Existen tres fases: α Bi₂Mo₃O₁₂ *Schellita* (escrita en forma corta como 2/3), β Bi₂Mo₂O₉ fase *Erman* (1/1) y γ Bi₂MoO₆ *Koehlinita* (2/1); las cuales son conocidas por su excelente actividad catalítica en uno de los procesos industriales más importantes la oxidación/ammoxidación de olefinas. Las propiedades catalíticas de estos compuestos han sido estudiadas por diversos autores, sin embargo la discusión sobre la actividad de cada una de las fases aún se

encuentra en proceso debido a la dificultad de obtener fases puras y a las cuales se les pueda asignar la actividad. Para lograr alta pureza es importante el controlar la estequiometría y llegar a la obtención del molibdato deseado, lo que no es fácilmente de lograr si se observan los diferentes trabajos publicados en la literatura.

Otra propiedad de los molibdatos de bismuto es la conductividad iónica, su aplicación en campo de sensores de gases ha sido abordada recientemente. Las estructuras de las diferentes fases antes mencionadas se encuentran ilustradas en la Figura 8.

1.11 Principales usos del bismuto y sus compuestos

El principal uso del bismuto a granel, se da en la manufactura de aleaciones de bajo punto de fusión, que se emplean en partes fundibles de rociadoras automáticas, soldaduras especiales, sellos de seguridad para cilindros de gas comprimido y en apagadores automáticos de calentadores de agua eléctricos y de gas. Algunas aleaciones de bismuto que se expanden al congelarse se utilizan en fundición y tipos de imprenta metálicos, aunque también son conocidas sus aplicaciones prácticas relacionadas con sus propiedades tribológicas, electrónicas y ópticas. Recientemente se ha informado en la literatura el uso de partículas de bismuto de alrededor de 200 nm con potenciales aplicaciones como agente de contraste en la obtención imágenes para realizar angiografía computarizada.⁸⁶ Debido a su baja toxicidad y a sus propiedades físicas, las partículas de Bi CV podrían ser una alternativa para remplazar otro tipo de agentes contrastantes en la obtención de imágenes de tomografía los cuales resultan mas costosos y consecuentemente, de acceso más restringido.⁸⁷

Trabajos publicados recientemente han evidenciado la presencia de bismuto en la forma de *cosalita* $Pb_2Bi_2S_5$ en muestras arqueológicas del siglo XVI de porcelanas iridiscentes en la región de Umbría en Italia, donde probablemente fue adicionado de manera intencional por los alfareros italianos para imitar los efectos de la plata disminuyendo costos. Estos artesanos italianos fueron capaces de desarrollar su propia formulación para la preparación de este tipo de pigmentos que ofrecieran un efecto que imitara el estilo hispano-morisco desarrollado por los artesanos españoles.⁶

Dado que el bismuto es uno de los pocos elementos que poseen la clasificación de elemento verde⁸⁸ (son elementos o compuestos considerados como no contaminantes, o compatibles con el Medio Ambiente); por esta razón este elemento puede sustituir en casi todas sus aplicaciones a los semiconductores hechos a base de elementos tóxicos como el Pb, Cd o Se. En la Figura 9 se resumen algunas de las aplicaciones del bismuto así como de sus principales compuestos.

Es importante mencionar que recientemente el Bi CV con estructura cristalina romboédrica ha sido considerado como material muy atractivo para el estudio de los efectos de confinamiento cuántico ocasionado por la disminución del tamaño, debido a su estructura electrónica de bandas de semimetal, asociada con un pequeño solapamiento entre la banda de valencia y la banda de conducción, a su alta anisotropía en la superficie de Fermi, a su longitud de recorrido libre medio, a la baja densidad de acarreadores de carga en comparación con los metales convencionales y a su pequeña masa efectiva del electrón^{89,90}, todas estas características hacen que las propiedades tanto fonónicas, electrónicas y ópticas hacen que este material sea fuertemente dependiente su tamaño y forma. Los efectos de confinamiento que se ejercen sobre el bismuto, lo hacen un material con grandes potencialidades para

aplicaciones termoeléctricas⁹¹, de magnetorresistencia⁹², en dispositivos ópticos y opto-electrónicos y de sensores.⁹³ Si bien existen trabajos informados en la literatura de efectos de confinamiento cuántico en películas delgadas,^{94,95,96} nanotubos,^{97,98,99} e inclusive nano hilos,^{100,101,102} hay pocos informes acerca de las nanopartículas, hay un solo artículo en donde se han analizado las transiciones electrónicas para las mismas.¹⁰³



Figura 9. Aplicaciones de bismuto y sus principales compuestos

Otra aplicación importante del bismuto es la manufactura de compuestos farmacéuticos, su uso se remonta a 250 años de historia, en donde se han descrito un sin número de artículos importantes; pero la aparición de

compuestos de bismuto en diferentes farmacopeas como la británica, la francesa y la alemana ocurrió desde 1864. Felix Balzer descubrió que el bismuto puede ser usado como un agente antisifilítico efectivo;¹⁰⁴ pero no fue hasta 1924 cuando el bismuto comenzó a comercializarse para el tratamiento de la sífilis, así como de otras infecciones bacterianas.¹⁰⁵ Algunos compuestos han sido aprobados para uso humano de acuerdo con la normatividad que rige en la Ley Federal norteamericana de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (*FDA* por sus siglas en inglés) desde hace más de 40 años. Sin embargo, se generó un descenso en su uso cuando comenzó a ser etiquetado como metal pesado junto con el advenimiento de nuevos fármacos sobre todo en las décadas de los 60's y 70's. No obstante, los compuestos de bismuto continúan siendo componentes importantes de remedios para el estómago, tales como Pepto-Bismol (subsalicilato de bismuto, BSS) y De-Nol (subcittrato de bismuto coloidal, CBS), y derivados de CBS, tales como ranitidina citrato de bismuto (RBC), están actualmente en desarrollo.¹⁰⁶

El oxiclورو de bismuto se ha venido empleando en cosméticos, siendo un ingrediente básico en la formulación de pigmentos perlescentes encontrados en las sombras de ojos, spray para el cabello, polvos, esmaltes de uñas y otros productos cosméticos.

El óxido de bismuto Bi_2O_3 es otro material de gran importancia que ha sustituido al óxido de plomo en vidrios o porcelanas, además es empleado en desinfectantes y también, como catalizador en la oxidación de hidrocarburos. Es un conductor iónico de oxígeno y es ampliamente usado en aplicaciones como la microelectrónica, tecnología de sensores y en óptica.^{107,108}

En el caso del molibdato de bismuto $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, el interés radica en el hecho de que es buen catalizador de reacciones de oxidación y monoxidación selectiva de propileno a acroleína y a acetonitrilo^{109,110,111} y otros compuestos como las

materias primas para plásticos y fibras industriales. Tiene propiedades ópticas muy apreciadas,¹¹² se usa como sensor de gases¹¹³ así como también por su actividad fotocatalítica.¹¹⁴

Por último, casi todos los compuestos inorgánicos de bismuto se encuentran en un estado de oxidación +3; no obstante, en ocasiones puede estar en estado de oxidación +5. El bismutato de sodio y el pentafluoruro de bismuto son quizá los compuestos más importantes de Bi(V). El primero es un agente oxidante poderoso y el último un agente fluorante útil para compuestos orgánicos.

1.12 DMSO (dimetil sulfóxido)

El disolvente empleado en la síntesis de nanopartículas es el DMSO, éste es un disolvente orgánico que ha sido utilizado exitosamente en la preparación de puntos Q de CdS¹¹⁵, Ag¹¹⁶ y ZnO¹⁷ con tamaños de partícula pequeños y con una distribución de tamaños estrecha.

El DMSO es líquido a temperatura ambiente, proviene de productos naturales, no tóxico, incoloro, aprótico, dipolar, con un peso molecular de 78.16 g/mol.

La molécula del DMSO tiene una estructura piramidal con oxígeno y azufre y carbonos en los extremos. Un gran número de sales metálicas son solvatadas, en las que el catión está rodeado por 1 y hasta 8 moléculas de DMSO. La fuerza de solvatación de los cationes con el DMSO es tan fuerte como la fuerza de solvatación con agua. Ambos ligantes (DMSO y H₂O) pueden ser intercambiados frecuentemente variando su concentración.³⁸

Generalmente la basicidad del DMSO radica en la densidad electrónica del átomo de oxígeno que actúa como donador de electrones. El DMSO forma sales cristalinas con ácidos apróticos fuertes y se coordina con ácidos de Lewis. Esta propiedad coordinante lo hace formar complejos con iones metálicos.³⁸

El DMSO tiende a participar como aceptor en la formación de puentes de hidrógeno. Lindberg,¹¹⁷ ha estimado que la interacción entre el hidrógeno del agua y el DMSO es tres veces mas fuerte que la interacción entre moléculas de agua. Stewar & O'Donnell¹¹⁸ mostraron que la reactividad de los iones hidroxilo en disoluciones acuosas de DMSO aumenta con el incremento de su concentración.

Este es el resultado esperado si el DMSO compite por las moléculas de agua que solvatan al ión hidróxido, esta competencia decrementa la esfera de solvatación del ión hidróxido, aumentando su nivel de energía y actividad.

El DMSO es miscible en agua en todas las proporciones además de que es muy higroscópico. Presenta el siguiente equilibrio



Debido a éste las mezclas DMSO-H₂O son básicas con valores que oscilan entre 8 y 9 unidades de pH, siempre y cuando el contenido de agua no sea muy alta (máximo 5% volumen). El carácter básico de la mezcla es inversamente proporcional a la cantidad de agua.¹¹⁹

Algunas propiedades físicas del DMSO se ilustran en la Tabla 1.^{38, 120}

Tabla 1. Algunas propiedades físicas del DMSO.

Propiedad	Valor
Masa molar (g/mol)	78
Punto de fusión (°C)	18.55
Punto de ebullición (°C)	189.0
Entalpía de fusión (Kcal/mol)	3.43
Entalpía de vaporización (Kcal/mol)	12.64
Capacidad Calorífica a 25°C (Kcal/mol)	0.0546
Densidad a 25°C (g/mL)	1.0958
Constante dieléctrica a 25°C	46.7
Momento dipolar a 20°C (D)	4.3
Índice de refracción a 25°C	1.4773
pK _a	31.3
Conductividad a 20°C (Ω ⁻¹ •cm ⁻¹)	3 X 10 ⁻⁸
Viscosidad a 25°C (cp)	1.99
Tensión superficial a 25°C (dn/cm)	42.86

Otra ventaja importante del DMSO sobre otros disolventes es su viscosidad que en términos numéricos es el doble de la del agua. De acuerdo con las ecuaciones de Einstein para el movimiento Browniano y la ecuación de Stokes para la velocidad de sedimentación, ambos fenómenos dependen del inverso de la viscosidad del medio^{121,122} según:

$$h = \frac{2(d_p - d_l)r^2gt}{9\eta}$$

Donde h es la velocidad de sedimentación, d_p y d_l son la densidad de la partícula y del líquido respectivamente, r es el radio de la partícula, g es la gravedad, t el tiempo y η la viscosidad del medio. Esta expresión nos dice que es posible disminuir la velocidad de sedimentación, usando medios más viscosos y más densos. Por otro lado, la difusión asociada al movimiento browniano se relaciona con la viscosidad según:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, η la viscosidad del medio, r es el radio de la partícula y N el número de Avogadro; de manera que al usar disolventes viscosos, la difusión de la partícula se reduce, disminuyendo el choque entre partículas, reduciendo su velocidad de agregación.

Por lo tanto, resulta muy favorable para la estabilidad de una dispersión el utilizar disolventes viscosos.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A pesar del gran avance que ha venido ocurriendo relativo a la síntesis de nanomateriales usando métodos coloidales, existen pocos reportes de síntesis por esta ruta para la obtención de nanoestructuras de Bi CV, óxido de bismuto y molibdato de bismuto y prácticamente están ausentes los estudios acerca de estabilidad de sus dispersiones coloidales.

Las nanopartículas de Bi CV ofrecen una posibilidad muy atractiva para estudiar un estado de la materia intermedio entre macrocristales y átomos aislados. El bismuto es un material ideal para estudiar los efectos de confinamiento que se exhiben con la disminución del tamaño debido a: a) su particular estructura de bandas de semimetal, asociada con un pequeño traslape entre la banda de valencia y de conducción, b) a la gran anisotropía de Fermi, c) a su largo recorrido libre medio (que se encuentra en un intervalo de 100 a 250 nm, a temperatura ambiente, el cual llega a incrementarse hasta un intervalo de milímetros a 4 °K); d) también debido a una baja densidad de portadores de carga y e) a su pequeña masa efectiva del electrón. Estas características hacen que sus propiedades fonónicas, electrónicas y ópticas sean fuertemente dependientes del tamaño y la forma del material.

En el caso del Bi_2O_3 el interés radica en el hecho de que es un material con cierta importancia tecnológica en la manufactura de vidrios y productos cerámicos, en desinfectantes, como catalizador en la oxidación de hidrocarburos. Así como que también es usado en aplicaciones en microelectrónica, tecnología de sensores y en óptica.

Los molibdatos de bismuto son materiales bien conocidos en el campo de la catálisis de procesos industriales de gran importancia como la oxidación y amonoxidación del propileno a acroleína y acrilonitrilo. Tienen también

propiedades físicas únicas con aplicaciones potenciales en la conducción iónica, fotoconducción, además es un material sensible a la luz visible lo que posibilita su uso como fotocatalizador.

Para explicar y documentar el comportamiento novedoso, tanto de las NPs de Bi CV, óxido de bismuto y molibdato de bismuto, lo que implica dominar la preparación de estos nanomateriales puros. Por ejemplo, para el caso del Bi-CV nanoestructurado es importante evitar la formación de una capa óxido sobre su superficie; para evitar interpretaciones erróneas de sus propiedades en general. El caso particular de la obtención de fases puras de molibdatos de bismuto es un reto aún no resuelto, lo que ha dificultado al mismo tiempo la discusión con respecto a cuál de las fases es la más efectiva para efectuar cierto tipo de reacciones selectivas. El incremento del área superficial de estos catalizadores es también de interés ya que por lo general se obtienen materiales con un área superficial baja (tamaño de partícula grande), lo que es uno de los orígenes de la pobre actividad catalítica.

Un método que se usará en la síntesis de las diferentes NPs es la coloidal ya que ofrece ciertas ventajas sobre otros métodos como son:

- 1) No se requieren procedimientos e instrumentos sofisticados y costosos para generar NPs.
- 2) Se puede controlar la distribución de tamaños de partículas mediante la selección cuidadosa de un medio de reacción adecuado y de agentes modificadores de superficie.
- 3) Se pueden hacer modificaciones químicas a la superficie en condiciones de reacción suaves.

4) Es posible dar seguimiento a través de las mediciones de espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-vis debido a que las dispersiones lo suficientemente cristalinas, homogéneas y transparentes para poder ser medidas. Esta técnica es bastante accesible en los laboratorios de investigación.

Sin embargo una de las principales desventajas del método coloidal es la dificultad de obtener muestras en polvo, sobre todo cuando los coloides son estables. Por tal razón se explorará a la activación mecanoquímica como un método alternativo para la obtención de muestras en polvo. Por otro lado, es pertinente resaltar que hasta el momento no existen publicaciones ni informes de cualquier índole en donde se haya efectuado la síntesis de NPs de Bi CV por activación mecanoquímica.

Los materiales nanoestructurados que se pretenden sintetizar (Bi CV, α - Bi_2O_3 y α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) no fueron seleccionados al azar. México es uno de los principales productores a nivel mundial de bismuto y ello constituye una importante motivación, debido a que esta, como en cualquier investigación relacionada con estos materiales pueden generar aplicaciones que les confieran un valor agregado.

2.1 Objetivo General:

Obtención de nanomateriales avanzados de bismuto: Bi CV, Bi_2O_3 y $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Esto hace necesario el diseño de novedosas rutas de síntesis y/o modificaciones radicales a las rutas ya existentes.

2.2 Objetivos Particulares:

a) Diseño y optimización de rutas de síntesis química para la obtención de materiales nanoestructurados hechos a base de bismuto. Bi CV, Bi_2O_3 y $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Adicionalmente, los métodos de síntesis desarrollados deberán ser

sencillos, reproducibles, de bajo costo y que produzcan nanocúmulos de gran pureza.

b) Utilizar medios de reacción orgánicos, polares, de bajo costo y amigables con el Medio Ambiente, para contribuir al establecimiento de nuevos métodos de síntesis, para la obtención de nanoestructuras de Bi CV, Bi_2O_3 y $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

c) Obtención de nanopartículas coloidales y muestras nanoestructuradas en polvo, estables, resultantes de los novedosos métodos de síntesis. Para alcanzar este fin se emplearán especies modificadoras de superficie.

d) Obtener nanoestructuras con distribuciones de tamaños de partícula estrechas y dimensiones lineales, menores que 50 nm. Esto puede favorecer la observación de efectos de confinamiento cuántico de regímenes medio e intenso en los materiales de estudio.

e) Realizar una caracterización estructural, morfológica y óptica de las nanoestructuras obtenidas. Se espera que de tal caracterización se pueda extraer información novedosa que aporte conocimientos fundamentales respecto a los materiales sintetizados, a escala nanométrica

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material de vidrio

El material de vidrio fue previamente lavado con HNO₃ 1:1, detergente Alconox y enjuagado con agua ultrapura (18MΩ, obtenida de un sistema desionizador Easy pure).

3.2. Reactivos

Argón (Praxair Inc., 99.998%).

Dimetil sulfóxido, DMSO (Baker, 99.00%).

Nitrato de bismuto penta-hidratado, Bi(NO₃)₃•5H₂O, (Sigma, 98%).

Acetato de bismuto anhidro, Bi(C₂H₃O₂)₃, (Sigma, 99.99%).

Cloruro de bismuto anhidro BiCl₃, (Strem Chemicals, 99.9%).

Citrato de sodio di-hidratado, Na₃(C₆H₅O₇)•2H₂O, (Sigma, 99%).

Borohidruro de sodio, NaBH₄, (Sigma, 99%).

2-etilhexanoato de plata, Ag(ethex), (Strem Chemicals, 99%).

Metanol MeOH, (Merck, 99.8%).

Hidróxido de sodio NaOH, (J. T. Baker 98.3%) con un contenido de carbonato de sodio Na₂CO₃ de 0.35%.

Hidróxido de potasio KOH (J.T. Baker, 86.5%) con un contenido de carbonato de potasio K₂CO₃ de 0.4%.

Molibdato de amonio (NH₄)₆ Mo₇O₂₄•4H₂O (Mallinckrodt 81.4%)

Óxido de bismuto policristalino Bi₂O₃, (Baker 98%)

Carbonato de bismuto policristalino (BiO)₂CO₃ (Aldrich Bi-82%)

Malla molecular (Linde 4Å).

Los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNTs) dopados con nitrógeno (-Nx) y tubos de carbono sin dopar, fueron sintetizados por termólisis en aerosol de soluciones de ferroceno en tolueno (C₇H₈- FeCp₂) a 850°C, los cuales fueron proporcionados por el Dr. *Adalberto Zamudio-Ojeda (U of G, CU-Valles)*.¹²³

3.3. Equipos y Software

Los espectros de absorción electrónica en la región UV-Vis fueron registrados en un espectrofotómetro Ocean Optics Chem-2000 de fibra óptica, con una fuente de luz UV/VIS y acoplado a un peltier Hewlet-Pakart Modelo DT1000CE.

Los espectros de difracción de rayos X de polvos fueron tomados en los siguientes equipos; Siemens (D5000), y Bruker D-8 usando radiación $K\alpha$ de Cu (20 mA, 40 kV, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos en un espectrómetro Raman dispersivo Almega XR; acoplado a un microscopio Olympus (BX51). Para enfocar el láser sobre la muestra se empleó la lente objetiva del microscopio 50x (NA = 0.80), a un tamaño de punto $\sim 1\mu\text{m}$. La λ de excitación fue de 532 nm de un laser Nd:YVO4 cuya potencia pudo ser variada entre 0.1 a 100 mW (0.1 a 100%). Para coleccionar la luz dispersada fue empleado un detector con dispositivo con carga acoplada, (CCD, de sus siglas en inglés), el cuál es termoeléctricamente enfriado a $-50 \text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros Raman fueron acumulados durante 80 s con una resolución de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$.

El potencial eléctrico superficial (en mVs) de las partículas en dispersión coloidal fue medido utilizando un equipo MÜTEK PCD 03. El principio de medición de este equipo se basa en la separación mecánica de los iones que se adsorben en la superficie de las partículas dispersas. El sistema consta de un recipiente de teflón, donde se introduce la dispersión coloidal. Un pistón cuyo movimiento es controlado por un motor separa mecánica y momentáneamente las moléculas cargadas o iones de la superficie de las partículas produciendo una corriente, la cual es medida a través de una diferencia de potencial alterna (1KHz) entre dos electrodos de oro. La diferencia de potencial generada por el desplazamiento de la carga sobre la superficie de la partícula será signo igual al

de la carga de los iones que se absorben en la superficie de las partículas, y su magnitud depende de su concentración.

Los estudios en *HRTEM* fueron realizados en los siguientes microscopios JEM 2010 Fas Tem equipado con el software Digital Micrograph y acoplado a un detector anular de alto ángulo de campo oscuro; así como de espectrómetros de EDS y GIF operando a un voltaje de 200k. Las imágenes de *HRTEM* convencionales fueron obtenidas en condiciones de Scherzer. Una gota de la muestras de NPs coloidales fue depositada sobre una rejilla de difracción de cobre recubierta con una capa de carbón/collodión.

Adicionalmente algunas muestras fueron observadas por *TEM* en un microscopio JEOL 1200 EXII de 40-120 kV con resolución de 0.2 nm.

Los espectros de Infrarrojo fueron colectados en un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier Perkin Elmer 400 FT-IF-FIR acoplado a un accesorio especial denominado Universal ATR. Con ayuda de este accesorio no se requieren diluciones sólidas de las muestras en KBr. Los análisis termogravimétricos fueron realizados bajo condiciones de aire dinámico y de alta resolución en un equipo Instrument TGA Q5000 V.310

Las proyecciones de la red inversa de las diferentes estructuras fueron simuladas empleando el software CaRIne, versión 3.1. Las simulaciones de los hábitos cristalinos fueron realizadas en el software Shape Demo, versión 7.2. Por último las simulaciones de NPs fueron obtenidas a través del software de demostración Diamond versión 3.1.

Un resumen general de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo se presenta en el anexo C.

3.4. Metodología

Los materiales sintetizados en este trabajo de tesis fueron obtenidos por métodos coloidales y por activación mecanoquímica. La tabla 3 resume bajo que métodos fueron obtenidos los nanomateriales de Bi CV, óxido de bismuto y el precursor de molibdato de bismuto. Así como los disolventes empleados y los precursores de las sales de bismuto.

Tabla 3. Métodos de síntesis para los diferentes materiales de bismuto en el presente trabajo

Material a sintetizar	Método	Disolvente	Sal de Bismuto
Bi CV	Coloidal	DMSO	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
			$\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$
	Activación mecanoquímica	Libre de disolvente	BiCl_3
Bi_2O_3	Coloidal	DMSO	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		H_2O	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Precursor de molibdato de bismuto	Coloidal	DMSO	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

El DMSO empleado en la preparación de las dispersiones coloidales fue previamente calentado a 80°C y burbujeado con Ar de 10 a 15 minutos, con la finalidad de desplazar el oxígeno disuelto en él. Cuando fue requerido los disolventes se secaron con malla molecular previamente activada a 500°C, por lo menos durante 5 horas.

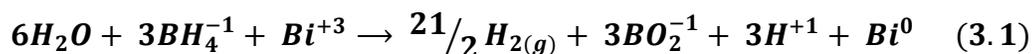
3.4.1 Preparación de Bi CV por métodos coloidales

La síntesis de estas dispersiones coloidales de nanopartículas de bismuto metálico se realiza de la siguiente manera:

3.4.1.1.- Uso de iones citrato como modificadores

Para preparar dispersiones coloidales de bismuto cero-valente estables en el tiempo, se pesaron 0.00148g de citrato de sodio $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ los cuales fueron disueltos en unas cuantas gotas de agua y se terminaron de disolver en 24.5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), después se adicionaron 0.00242g nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; la disolución resultante fue burbujeada durante 15 minutos con argón y pasado ese tiempo, se adicionaron bajo burbujeo y agitación constante, 0.5 mL de una solución en metanol de borohidruro de sodio NaBH_4 0.02M, que es el agente reductor. La concentración final de $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Na_3Cit) y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fue de $2 \times 10^{-4}\text{M}$, en ambos casos y $4 \times 10^{-4}\text{M}$ para NaBH_4 , el volumen total de la reacción fue de 25 mL. La solución de NaBH_4 se preparó con metanol seco previamente burbujeado con argón. (Para fines prácticos esta reacción se denotará en función de la relación molar de sal de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, agente reductor NaBH_4 y agente modificador (Na_3Cit) 1:2:1, respectivamente, como variante con déficit estequiométrico de reductor).

La ecuación general que describe el proceso químico de reducción de las especies de Bi(III) por los iones BH_4^{-1} se despliega a continuación:



Es importante señalar que cuando el NaBH_4 es disuelto en el metanol se llevan a cabo reacciones de solvólisis, las cuales han sido documentadas previamente en la literatura:¹²⁴



Los iones tetrametoxiborato formados durante la reacción son únicamente especies espectadoras bajo las condiciones de reacción; sin embargo, el

hidrógeno molecular formado tiene una capacidad incluso mayor que el ion BH_4^- para reducir las especies de Bi(III), la ecuación 3 despliega esta posibilidad.



Este incremento del carácter reductor del NaBH_4 cuando está disuelto en metanol ha sido previamente observado por K. Soai *et. al.*¹²⁵ La velocidad de la reacción de metanólisis depende del contenido de agua; aproximadamente 40% de NaBH_4 reacciona con el metanol en los primeros 3 minutos cuando la relación volumen metanol/agua es de 9:1. Si el metanol está parcialmente húmedo se lleva a cabo una reacción adicional en donde las especies $\text{B}(\text{OCH}_3)_4^-$, junto con el agua, generan iones BO_2^- .

Muestras en polvo se obtuvieron al incrementar las concentraciones de los reactivos en un orden de magnitud bajo las condiciones anteriormente señaladas. Las partículas fueron separadas de la dispersión coloidal mediante centrifugación.

Una variante del procedimiento de síntesis anteriormente mencionado fue efectuada manteniendo las mismas concentraciones de sal precursora de bismuto y de modificador de superficie, pero preparando una disolución de NaBH_4 más concentrada de modo tal que la concentración final en el medio de reacción fuera de $6 \times 10^{-4}\text{M}$, de tal manera que la relación sal de bismuto, agente reductor, modificador es 1:3:1 respectivamente. A esta modificación del método de síntesis se le denotará como variante con relación estequiométrica 1:3:1

Como una consecuencia del método para la obtención de NPs de Bi CV empleando iones citrato como modificadores de superficie y utilizando un déficit de agente reductor fue que se prepararon una serie de compositos de Bi CV y nanotubos de carbono de paredes múltiples, dopados con nitrógeno (MWCNTs-Nx) y sin dopar (MWCNTs). Si bien estos resultados no se integran en el cuerpo

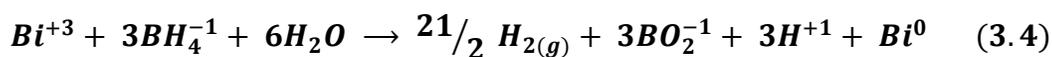
central del presente trabajo de tesis, son mostrados junto con una pequeña discusión de los mismos en el anexo D.

3.4.1.2- Uso de iones acetato como modificadores

Se pesaron 0.00482g de acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ que se disolvieron en 24.5 mL de DMSO, la disolución fue burbujeada durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se adicionaron bajo burbujeo y agitación constante, 0.5mL de una solución en metanol de borohidruro de sodio NaBH_4 0.05M. Las concentraciones finales de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ($\text{Bi}(\text{OAc})_3$) y NaBH_4 fueron $5 \times 10^{-4}\text{M}$ y $1 \times 10^{-3}\text{M}$, respectivamente. La reacción transcurre a temperatura ambiente. La obtención de producto en polvo se logra por centrifugación.

3.4.2 Preparación de Bi CV por medio de la técnica de activación mecanoquímica (método libre de disolvente)

Para la síntesis de Bi CV por medio de esta técnica se pesaron 0.03146 g de cloruro de bismuto anhidro (BiCl_3) que equivalen a 1×10^{-4} moles, los cuales se vertieron en un mortero de ágata. Después de esto fueron adicionados 0.2364 g de NaBH_4 , equivalentes a 6×10^{-4} moles; las cuales se molieron en el mortero durante aproximadamente 10 minutos. Transcurrido este tiempo fueron adicionadas unas cuantas gotas de metanol seco y se continuó mezclando y triturando la pasta formada por otros 5 minutos más. La relación final de bismuto (III) y NaBH_4 es de 1:6. Los subproductos de la reacción son separados del polvo, mediante lavados consecutivos con mezclas de acetona-agua, en proporción 1:1 v/v.



3.4.3 Síntesis de un compuesto de NPs de Bi-CV y grafito, por la técnica de activación mecanoquímica

0.015 gramos de grafito y 0.03156 gramos de cloruro de bismuto BiCl_3 anhidro se molieron en un mortero de ágata con hasta obtener un polvo fino grisáceo. Una vez integrados estos dos componentes se adicionaron 0.02364 gramos de NaBH_4 y se continuó con la molienda por 10 minutos más. Transcurrido este tiempo fueron adicionadas unas cuantas gotas de metanol seco y se continuó mezclando por otros 5 minutos más. Las cantidades en moles adicionadas de grafito, bismuto (III) y agente reductor fueron 1.24×10^{-3} , 1×10^{-4} y 6×10^{-4} moles, respectivamente. La relación molar bismuto (III): $[\text{BH}_4]^{-1}$ fue de 1:6.

Una consecuencia directa del método para la obtención de NPs de Bi CV por activación mecanoquímica fue la síntesis y caracterización de un conjunto de nanoaleaciones de plata-bismuto. Estos resultados preliminares han sido incorporados en el anexo E, junto con una pequeña discusión de los mismos. Se incuyen debido a que estos resultados han dado origen a otros trabajos de investigación desarrollados en nuestro grupo de trabajo.

3.4.4 Síntesis de nanoestructuras de Bi_2O_3 por métodos coloidales

La síntesis de óxido de bismuto se realizó empleando como disolventes DMSO y H_2O obteniéndose en ambos métodos la fase α , con morfologías diferentes. En el caso del DMSO se obtuvieron partículas esféricas; mientras que en agua se observaron estructuras alargadas estilo espagueti, las cuales parecieran estar aglomeradas formando haces más gruesos.

3.4.4.1 Síntesis de Bi_2O_3 en DMSO

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de bismuto Bi_2O_3 se desarrolló un método coloidal que consiste en solubilizar 0.00274g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en

24.5mL de DMSO. La solución resultante se calienta a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y se adicionan 0.5mL de una solución de hidróxido de sodio NaOH, o de potasio KOH, 0.03M. Las concentraciones finales de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y de los iones hidroxilo OH^{-1} fueron $2 \times 10^{-4}\text{M}$ y $6 \times 10^{-4}\text{M}$, respectivamente. La obtención de un polvo amarillo muy fino es posible al incrementar, en dos órdenes de magnitud, las concentraciones de la sales de partida y precipitando por medio de centrifugación. La ecuación química que describe la reacción es la siguiente:



Es importante mencionar que las soluciones de NaOH y de KOH deben ser preparadas con agua desionizada previamente hervida y burbujeadas con Ar por más de 15 minutos.

3.4.4.2 Síntesis de Bi_2O_3 en H_2O

Previo a su uso, el agua empleada para la síntesis, fue hervida durante 15 minutos y es burbujeada con Ar por el mismo lapso de tiempo para prevenir la carbonatación. Así se preparó una disolución acuosa de KOH 0.3M. Se adicionaron 0.0548g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 49 mL de agua y después se calentó a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, una vez que se observó la completa disolución de la sal, se adicionó 1 mL de la solución de KOH. Se observó la formación de un precipitado con una coloración amarilla muy tenue. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante y bajo calentamiento durante 30 minutos más. Transcurrido este tiempo el polvo fue separado por centrifugación y lavado con agua por al menos tres veces y secado con acetona.

3.4.5 Síntesis de un precursor de molibdato de bismuto a partir de coloides

En el caso de la síntesis de dispersiones coloidales del precursor de molibdato de bismuto $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ fase alfa se desarrollaron dos variantes:

3.4.5.1 Variante 1: Contenido de H₂O del 2% (v/v)

En este método de síntesis se solubilizaron 0.00274g de nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃•5H₂O en 24.5mL de DMSO, posteriormente se adicionaron 0.5mL de una solución acuosa de molibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₆•4H₂O 1.5X10⁻² M. Las concentraciones finales de Bi(NO₃)₃•5H₂O y de molibdeno (Mo) fueron 2X10⁻⁴M y 3X10⁻⁴M, respectivamente. El contenido de agua en el medio de reacción constituye el 2% del volumen total.

3.4.5.2 Variante 2A: Contenido de H₂O del 6% (v/v)

Para preparar el precursor de α-Bi₂Mo₃O₁₂, 0.00274g de nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃•5H₂O se solubilizaron en 23.5mL de DMSO; posteriormente se adicionaron 1.5mL de una solución acuosa de molibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₆•4H₂O 5X10⁻³ M. Las concentraciones finales de Bi(NO₃)₃•5H₂O y de molibdeno (Mo⁺⁶) fueron 2X10⁻⁴M y 3X10⁻⁴M, respectivamente. Con este método se logró la obtención de una dispersión coloidal de color blanca poco estable que después de 24 horas precipita. El contenido de agua en el medio de reacción constituye el 6% de volumen total.

Muestras en polvo fueron obtenidas con escalamiento de la reacción incrementando las concentraciones de las sales de partida en un orden de magnitud; las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico a diferentes temperaturas de 200°C, 300°,400°C y 500°C por 5 horas y a 500°C por 24 horas.

3.4.5.3 Variante 2B: Contenido de H₂O del 6% (v/v), cambiando la secuencia de adición de los reactivos:

Para la síntesis de este precursor se preparó una disolución acuosa de molibdato de amonio 5X10⁻²M (disolución A), el valor aproximado del pH a esta

concentración es de 5. De la disolución A se toma una alícuota de 6 mL y se lleva a un volumen final de 50 mL en DMSO (disolución B), dejando agitar por alrededor de una hora. La acidez de esta disolución se estimó con ayuda de un papel tornasol cuyo valor fue de 6; por lo que se sigue garantizando la presencia mayoritaria de iones molibdatos. Por separado se prepara una disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $4 \times 10^{-3} \text{M}$ en DMSO (disolución C). Por último, de la disolución C se toman 50 mL, los cuales se vierten y mezclan sobre los 50 mL de la disolución B. Al inicio no se observa un cambio notable a simple vista. Transcurridos de 5 a 10 minutos se comienza a observar una coloración ligeramente amarillenta; pero es después de 20 minutos en que se comienza a observar la aparición de un precipitado blanco. Las concentraciones finales de Bi^{3+} y MoO_4^{-2} son $2 \times 10^{-3} \text{M}$ y $3 \times 10^{-3} \text{M}$, respectivamente. Después de un día de realizada la síntesis, el polvo es separado por centrifugación, lavado con agua y secado con acetona.

Muestras obtenidas por el método anteriormente descrito fueron sometidas a tratamiento térmico a diferentes temperaturas a 320°C , 340°C , 360°C y 380°C durante 5 horas.

3.4.6 Tratamiento matemático para el cálculo de la energía en el borde de absorción a partir de los espectros de absorción electrónica.

La función Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$, ecuación 3.6) para muestras de espesor infinito fue utilizada para convertir las mediciones de reflectancia difusa en espectros equivalentes de absorbancia, empleando alúmina como referencia.¹²⁶

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha (\text{coeficiente de absorción})}{S(\text{coeficiente de dispersión})} \quad (3.6)$$

La energía en el borde de absorción se define como la energía mínima requerida para excitar un electrón desde el último estado ocupado en la banda de

valencia, al primer estado desocupado en la banda de conducción. Existen dos tipos básicos de transiciones electrónicas, directa e indirecta.¹²⁷ En la directa solo se requiere que los electrones sean excitados, mientras que la indirecta se requiere la asistencia de un fonón desde la red cristalina.

La dependencia de la energía del coeficiente de absorción (α) para semiconductores cerca del borde de absorción está dado por la ecuación 3.7:

$$\alpha \propto \frac{(\hbar\nu - E_g)^\eta}{\hbar\nu} \quad (3.7)$$

Donde $\hbar\nu$ es la energía de fotón incidente y E_g es la energía en el borde de absorción; el exponente η depende del tipo de transición. En semiconductores cristalinos, donde se conserva el momento en el cristal y donde las transiciones electrónicas obedecen las reglas de selección bien definidas η presenta valores de $1/2$ y 2 para transiciones permitidas directa e indirectas respectivamente.

Reacomodando la ecuación 3.7 y expresándola de manera lineal queda:

$$(\hbar\nu\alpha)^{1/\eta} = (\hbar\nu - E_g)^\eta)^{1/\eta} \quad (3.8)$$

$$(\hbar\nu\alpha)^{1/\eta} = (\hbar\nu - E_g) \quad (3.9)$$

Con la elección apropiada de η , un gráfico de $(\alpha\hbar\nu)^{1/\eta}$ vs $\hbar\nu$ presenta un comportamiento lineal cerca del borde de absorción y el intercepto de la línea en la abscisa (a $(\alpha\hbar\nu)^{1/\eta} = 0$) da la energía en el borde de absorción.¹²⁸ Esta es una aproximación bastante razonable para los valores de vectores de onda electrónicos cerca del borde de absorción y es aplicado comúnmente en estudios ópticos de semiconductores nanoestructurados.¹²⁹

4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.1 Obtención de nanoestructuras de Bi CV a través de diferentes métodos de síntesis

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la obtención de NPs de Bi CV tanto por la aproximación coloidal, así como por el método de activación mecanoquímica. La caracterización de estas especies nanoestructuradas también es discutida. Igualmente se dan a conocer los análisis de resultados y sus interpretaciones correspondientes.

4.1.1 Síntesis de NPs coloidales de Bi CV

Para la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas de bismuto metálico se desarrollaron dos variantes generales, las cuales consisten en el uso de diferentes sales de partida así como de diferentes modificadores de superficie. En la primera variante consiste en el uso de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como sal de partida y empleando citrato de sodio $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Na_3Cit) como modificador de superficie. En la segunda se emplea la sal de acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ($\text{Bi}(\text{OAc})_3$) donde los iones acetato fungen como agentes modificadores de superficie.

4.1.1.1 Estudio espectroscópico de disoluciones de Bi(III) con citrato de sodio y de acetato de bismuto en DMSO

Con el fin de corroborar la formación de nanopartículas de Bi cero-valente en las dispersiones coloidales fue necesario realizar primeramente un estudio por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Vis de la interacción de Bi(III) con iones citrato, acetato y DMSO a temperatura ambiente.

En la Figura 10 a) se muestran los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, empleando como referencia al aire, los cuales se obtuvieron

empleando una celda de 1mm de paso óptico de disoluciones de: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración $2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ junto con Na_3Cit $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ mezclados y por último $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$. La Figura 11 b) muestra los espectros de las mismas disoluciones pero empleando como blanco o referencia al DMSO.

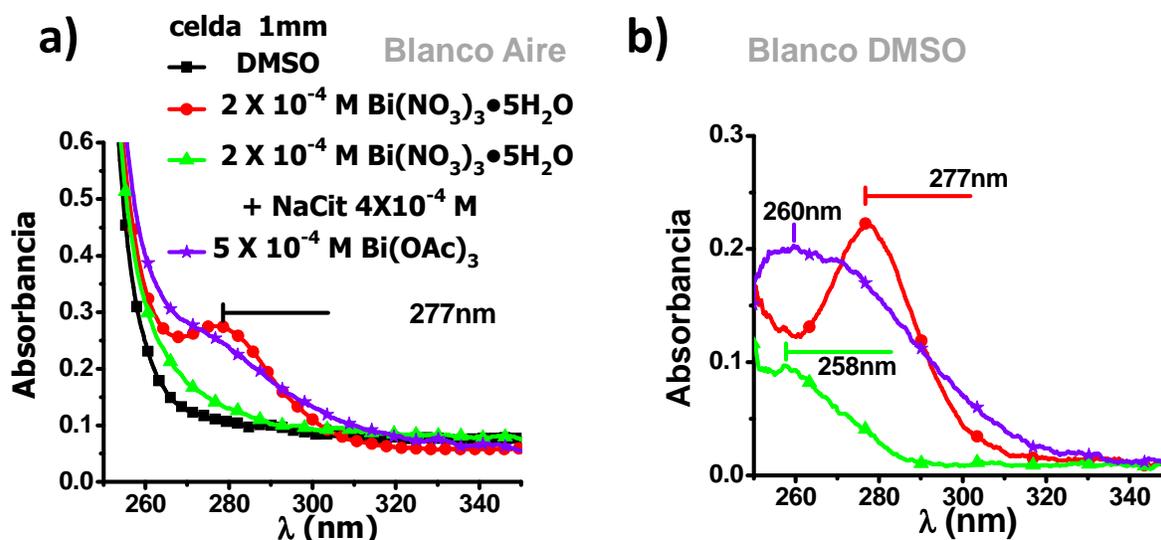


Figura 10. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible de: DMSO, disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$), disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) en presencia de citrato de sodio (Na_3Cit , $4 \times 10^{-4} \text{ M}$) y disolución de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ($\text{Bi}(\text{OAc})_3$, $5 \times 10^{-4} \text{ M}$). Los espectros presentados en a) fueron registrados empleando una celda de 1mm de paso óptico y como blanco aire; mientras que los espectros en b) se obtuvieron usando una celda de 1mm de paso óptico y empleando DMSO como blanco.

Cuando las sales de Bi(III) son disueltas en disoluciones acuosas, neutras o alcalinas la reacción de hidrólisis ocurre rápidamente generando el ión bismutilo BiO^{+1} el cual una vez formado es bastante estable. También han sido identificadas plenamente especies catiónicas poliméricas tales como $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{+6}$. Con el fin de prevenir esta última complicación se decidió emplear un disolvente orgánico, polar y aprótico como es el DMSO. Si bien este disolvente ha sido empleado de manera exitosa en la síntesis de diferentes

nanoestructuras la principal razón por la cual se decidió utilizarlo es que en estudios previos se ha establecido que en disolventes apróticos y polares como el DMSO los procesos de solvólisis y de oligomerización no ocurren.¹³⁰ El Bi(III) es fácilmente solvatado formando complejos estables con el DMSO, donde el ión de Bi se encuentra rodeado y coordinado (a través del átomo de oxígeno) hasta por 8 moléculas de disolvente.

Puede verse claramente en la Figura 10 b) que la disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ presenta una banda cuyo máximo se encuentra ubicado en 277 nm y que es debida a la formación del compuesto Bi(III)-DMSO. Esta banda desaparece cuando en la disolución se encuentra presente el citrato de sodio y adicionalmente aparece una nueva banda en 258 nm; lo que sugiere que el Bi(III) tiene mayor afinidad por los iones citrato que por el DMSO formando compuestos parecidos al mostrado en la Figura 11. En el espectro de absorción de la disolución de acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ en DMSO se observa un máximo a 260nm con un tendencia o perfil completamente diferente al de la sal de bismuto sola, disuelta en DMSO lo que nuevamente confirma la mayor afinidad por los ligantes con grupos carboxilatos que por el DMSO.

De acuerdo con la teoría de Pearson de ácidos y bases duros y blandos, el Bi(III) se encuentra intermedio entre los ácidos.¹³¹ El Bi(III) presenta una alta afinidad por ligantes donadores por oxígeno, tales como el citrato de sodio.

Aunque los complejos de bismuto y citrato han sido frecuentemente usados como fármacos en el tratamiento de úlceras pépticas, sus estructuras no han sido del todo investigadas debido a la complejidad que presentan, las cuales son dependientes de pH, concentración, relación Bi:cit y del contra ión. Alrededor de nueve diferentes complejos bismuto-citrato han sido aislados y caracterizados por difracción de rayos X. Muchos de ellos contienen unidades dinucleares estables $[\text{Bi}(\text{cit})_2\text{Bi}]^{-2}$. El número de coordinación de bismuto en estos complejos

es usualmente alto, de 6 a 10, y se da a través de enlaces Bi-alcóxido (C-O⁻ del citrato) con longitudes de enlace de 2.7Å en promedio.¹³² A pH neutro y en disoluciones acuosas se forman clusters multinucleares y polímeros lineales basados en Bi(III) y iones citratos, como por ejemplo la formación de especies dodeca-nucleares oxo-citrato de bismuto $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit})_8]^{-12}$, las cuales a su vez se encuentran conformadas por dos unidades $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{cit})_4]^{-6}$, conformando así estructuras mucho mas intrincadas que pueden coexistir.^{133,134}

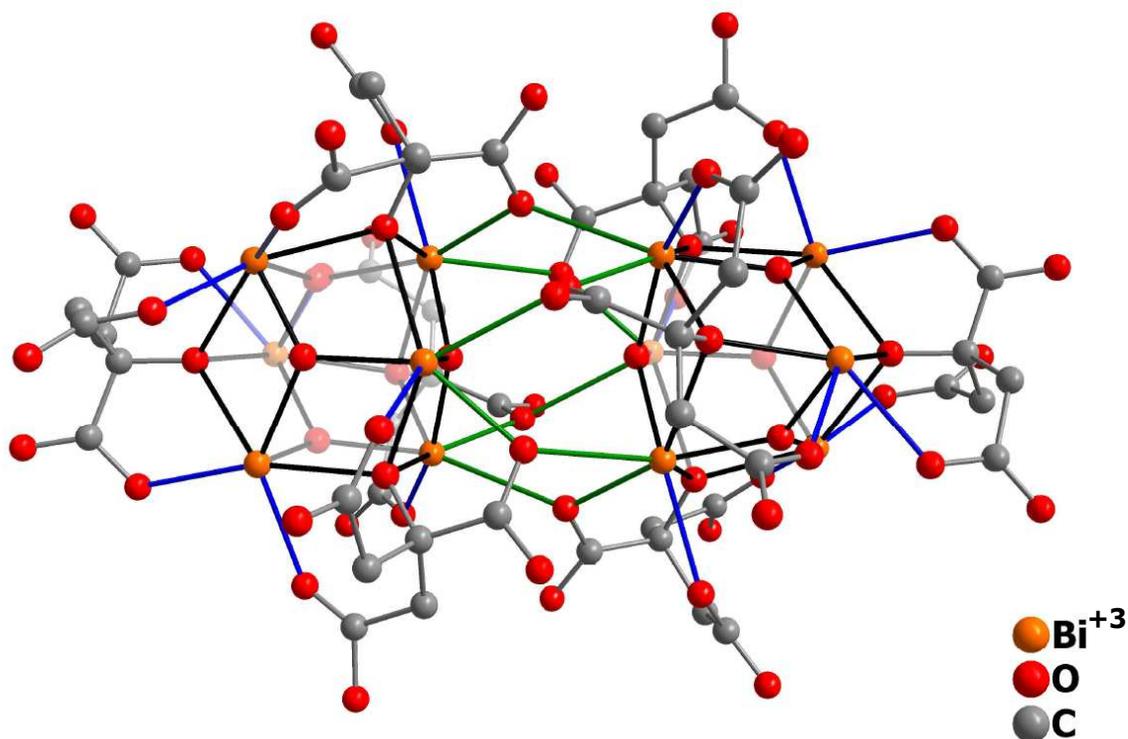


Figura 11. Unidad del complejo dodecanuclear de oxo-citrato de bismuto $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8]^{-12}$ modelado con el software *Diamond* v. 3.2

En la Figura 11 se presenta un complejo dodecanuclear oxo-citrato de bismuto $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8]^{-12}$; el cuál fue modelando empleando el software *Diamond* v. 3.2 de Crystal Impact; las coordenadas atómicas así como los demás datos cristalográficos fueron tomados del trabajo publicado por Asato *et. al.*¹³⁵ En la imagen resultante se omiten los átomos de hidrógeno para mayor simplicidad.

4.1.1.2. Caracterización por DRX de polvos

Para realizar la caracterización de las NPs sintetizadas por métodos coloidales se obtuvieron muestras en polvo tal como se especifica en la parte experimental.

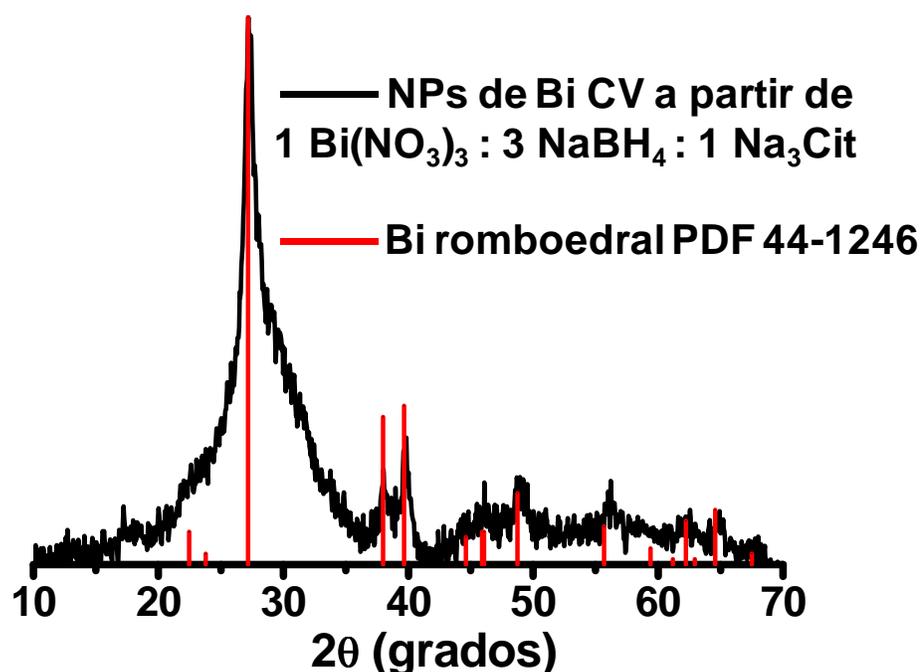
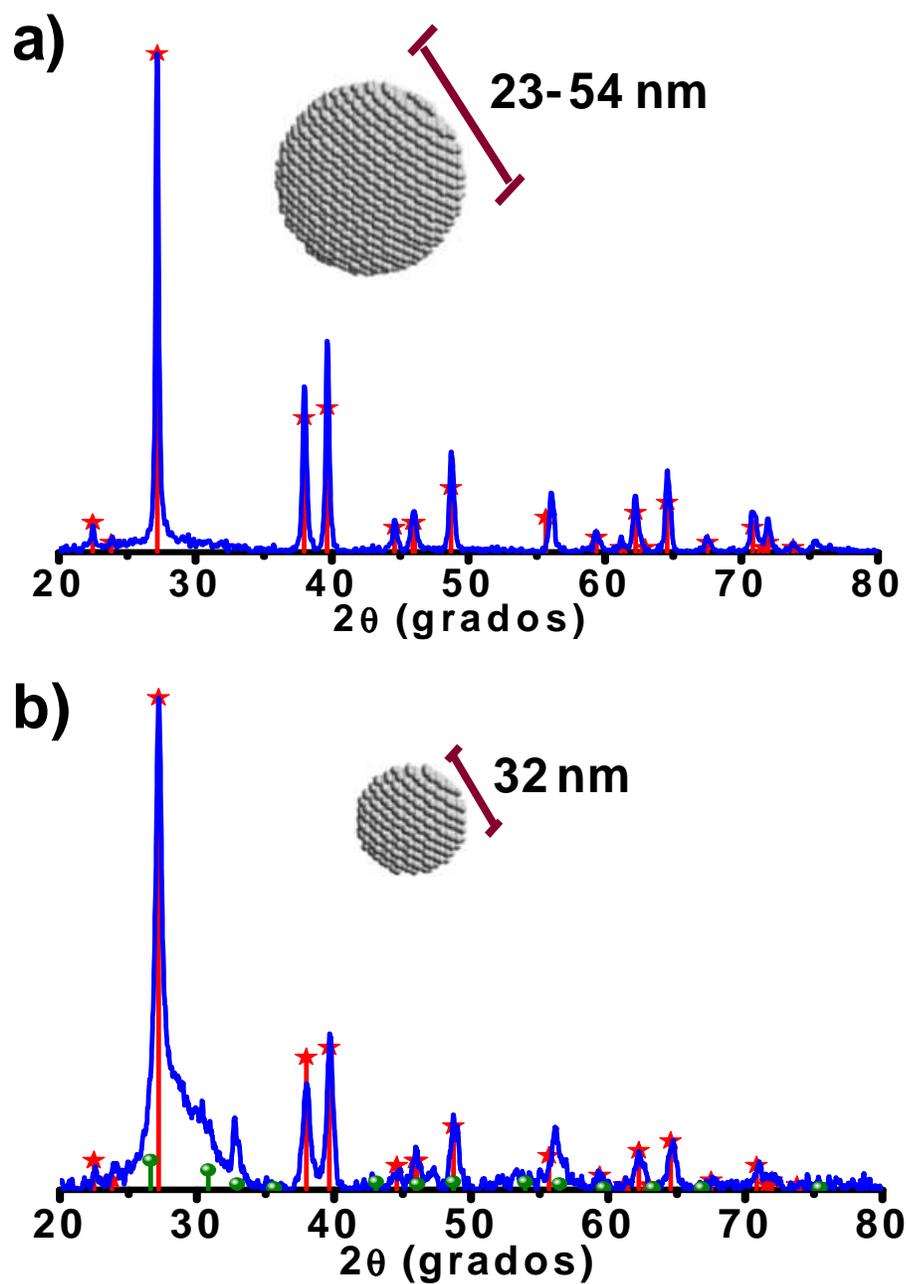


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X de polvos de NPs de Bi CV obtenidas empleando una relación molar 1 (Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na₃Cit, utilizando DMSO como disolvente y iones citrato como modificadores de superficie.

Un polvo negro fue obtenido al realizar la síntesis en presencia de iones citrato, bajo el sistema de reacción que emplea una relación molar 1 Bi (NO₃)₃: 3 NaBH₄: 1 Na₃Cit. Inmediatamente después de mezclar todos los reactivos, la dispersión coloidal fue centrifugada y el polvo negro resultante fue lavado con una mezcla de acetona-agua y posteriormente fue analizado mediante la difracción de rayos X de polvos. El difractograma respectivo se muestra en la Figura 12, puede verse que la fase identificada es la de bismuto romboédrico. El tamaño promedio de cristalito es de 5.4 nm y fue calculado usando la ecuación de Scherrer. No se detectaron trazas de óxido de bismuto.



★ Bismuto romboedral PDF 44-1246

● Acetato de bismuto PDF 14-0726

Figura 13. Difractogramas de rayos X de: a) muestra obtenida empleando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2×10^{-3} M), iones citrato (4×10^{-3} M) y NaBH_4 (4×10^{-3} M) en DMSO. b) La muestra fue obtenida a partir de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ (5×10^{-4} M) y NaBH_4 (1×10^{-3} M) en DMSO y se precipitó usando centrifugación

El patrón de difracción de una muestra sintetizada usando concentraciones 10^{-3} M, con iones citrato como modificadores de superficie y con déficit de reductor, se ilustra en la Figura 13 a). Las reflexiones observadas concuerdan perfectamente con el patrón de difracción informado en la ficha PDF 44-1246 de bismuto romboédrico. Se obtuvo un intervalo de tamaños de partícula entre 13 y 54 nm aplicando la ecuación de Scherrer en diferentes picos de difracción. Sólo para esta muestra, el tamaño de partícula fue calculado empleado la aproximación de Rietveld cuyo valor fue de $23 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, valor que se encuentra intermedio entre el intervalo de tamaños calculados con la ecuación de Scherrer. Es importante enfatizar que, hasta donde los límites de detección de la técnica lo permiten, no se observa ningún pico de difracción de alguna fase de óxido de bismuto.

El patrón de difracción de la muestra obtenida con iones acetato como modificador de superficie es mostrado en la Figura 13b). Un polvo negro fue obtenido mediante la centrifugación de la dispersión resultante. Las reflexiones observadas también concuerdan perfectamente con el patrón de difracción informado de bismuto romboédrico PDF 44-1246, pero también existen otros picos que corresponden al acetato de bismuto PDF 44-0126, el cual no fue completamente reducido y tampoco removido con el proceso de lavado. Un ensanchamiento del pico entre 25° y 30° en 2θ es observado probablemente debido a la presencia de partículas muy pequeñas con un arreglo cristalino a muy corto alcance. Esto es consistente con lo observado en la imagen de contraste Z que se muestra más adelante en la figura 18 d), donde partículas se observaron menores a los 3nm. El tamaño de partícula fue estimado empleando la fórmula de Scherrer el cual fue de $32 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. Hasta donde los límites de sensibilidad de la técnica lo permitieron tampoco se detectó la presencia de óxido de bismuto.

4.1.1.3. Análisis por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (*HRTEM*) de las dispersiones coloidales de NPs de Bi CV

4.1.1.3.1 Uso de iones citrato como modificadores de superficie. Variante con déficit estequiométrico de reductor.

Una dispersión coloidal de NPs de Bi CV recién sintetizada empleando una relación molar 1 Bi (NO₃)₃: 2 NaBH₄: 1 Na₃Cit fue analizada por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (*HRTEM*). En la Figura 14 a) se muestra una micrografía de alta resolución donde se observa un nanocrystal perfectamente bien facetado, esta imagen fue analizada y procesada obteniendo la transformada rápida de Fourier (*FTT*) (Figura 14 b)). Las distancias interplanares fueron calculadas, y en base a estas fueron asignados los planos, los cuales corresponden a la fase de bismuto romboédrico (PDF 44-1246).

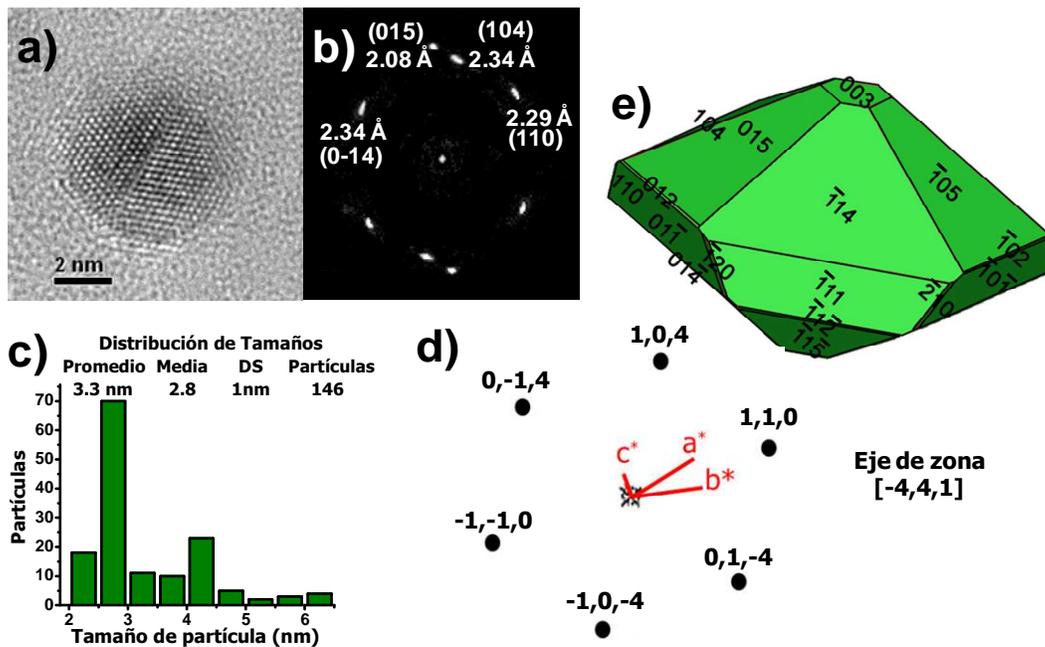


Figura 14. a) micrografía obtenida por *HRTEM* de una dispersión coloidal recién sintetizada usando nitrato de bismuto como sal precursora (Bi(NO₃)₃•5H₂O 2X10⁻⁴M) y iones citrato (4X10⁻⁴M) como modificadores de superficie. b) *FTT* obtenida después del procesamiento de la imagen a). c) Distribución de tamaños a partir de micrografías obtenidas por contraste Z. d) red inversa de bismuto romboedral simulado con el programa CaRIne. e) Hábito cristalino de una NP de Bi CV modelado con el programa Shape y orientado en el eje de zona [-4,4,1].

Por medio de la técnica de microscopía no se observó la presencia de óxido de bismuto Bi_2O_3 . Se contaron 146 partículas a partir de micrografías obtenidas por microscopía de transmisión electrónica mediante la técnica de contraste Z donde se observan partículas muy pequeñas y segregadas, entonces fue posible obtener la distribución de tamaños de partícula que se muestra en la Figura 14 c). La red inversa del bismuto romboédrico fue simulada empleando el programa CaRIne versión 3.1; en la Figura 14 d) se muestra bajo la proyección $\langle -4,4,1 \rangle$. De acuerdo a la concordancia que existe entre las reflexiones estimadas por simulación y a las obtenidas por el análisis de la micrografía (Figuras 14 b) y 14 d)) es posible asegurar que la fase de bismuto presente en la dispersión coloidal corresponde a la red de bismuto romboédrico. El hábito cristalino de Bi CV es presentado en la Figura 14 e) el cuál fue simulado empleando el programa Shape versión Demo 7.2, y muestra a la familia de planos observados en el eje de zona $[-4,4,1]$, estos planos son los mismos que se observan tanto en la Figuras 14 a) como en la 14 b).

Tabla 4. Parámetros estimados de dispersiones coloidales de NPs de Bi CV a partir de la distribución de tamaños de partícula.

Concentración de NPs (partículas/mL)	Superficie Total (m^2)	Relación Superficie/Volumen (m^{-1})
1.74×10^{15}	1.61	1.53×10^9

Tomando en consideración la distribución de tamaños de partícula que aparece en la Figura 14 c) fue posible obtener los parámetros que se enlistan en la Tabla 4. Estos parámetros fueron calculados asumiendo que las partículas son esféricas, así como también se tomaron en cuenta los parámetros de celda correspondientes para bismuto romboédrico (PDF 44-1246) y la concentración de la sal de partida. La alta relación superficie/volumen, junto con los rendimientos de la reacción, sugieren que estas NPs de Bi CV podrían ser

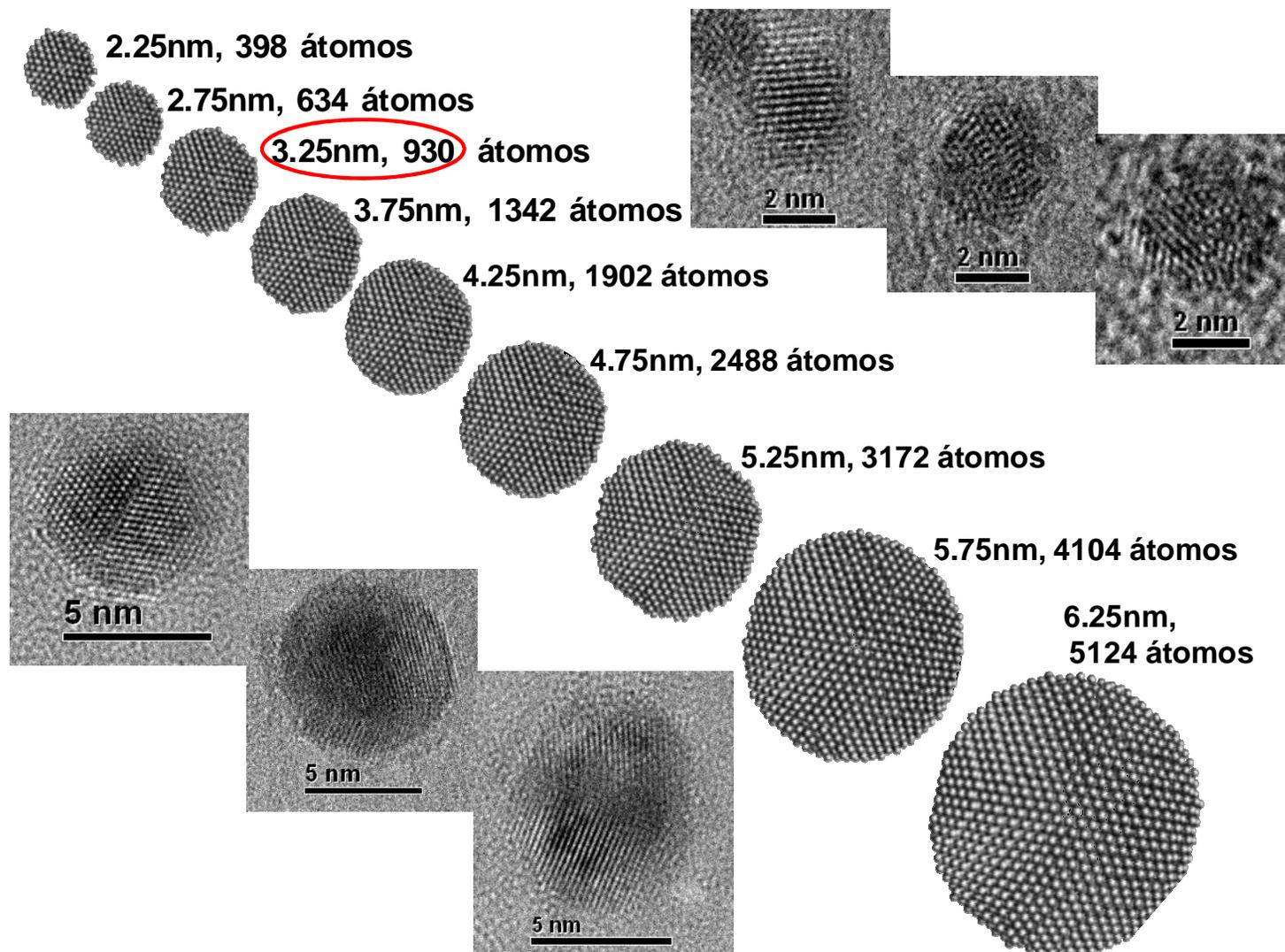


Figura 15. Simulación de nanocúmulos de bismuto romboédrico con forma esférica y diferentes tamaños, los cuales son comparados con algunas micrografías representativas obtenidas por *HRTEM* de NPs de Bi CV.

empleadas como especies catalíticas eficientes en procesos de oxido-reducción. Los cálculos de estos parámetros fueron obtenidos mediante una estimación matemática previamente informada por nuestro grupo de trabajo (anexo C).¹³⁶ Así mismo se realizó la simulación de partículas esféricas con los tamaños correspondientes al valor de la mediana de cada una de las columnas en el histograma de la Figura 14 c), con la ayuda del software de demostración Diamond V.3.1, para ello se tomaron en consideración los respectivos parámetros de celda del bismuto romboédrico (PDF 44-1246). También se calcularon el número de átomos que conforman a cada uno de los cúmulos simulados. Las partículas resultantes son comparadas con las observadas por *HRTEM* en la Figura 15, las tres más pequeñas y las tres más grandes de las partículas modeladas corresponden en tamaño a las micrografías mostradas arriba a la derecha y abajo a la izquierda respectivamente en la Figura 15. Las partículas modeladas así como sus facetas están en concordancia con lo observado en la micrografía. Este hecho provee información acerca del crecimiento de cristal durante la síntesis, así como también nos indica que la suposición de que las partículas son esféricas para el cálculo de los valores de la Tabla 4, es una buena aproximación. El número relativamente bajo de átomos formando cada uno de los cúmulos está de acuerdo con la baja densidad de este material, comparada con la de otros metales. Por ejemplo la densidad de la plata tiene un valor de 10490 Kg/m^3 mientras que la del bismuto es de 9780 Kg/m^3 .

En una micrografía obtenida por la técnica de contraste Z, de una dispersión coloidal recién sintetizada como la que se muestra en la Figura 16 a), se observan pequeñas partículas completamente aisladas; como también se observa en la micrografía de *HRTEM* que se muestra en la Figura 16 b). La misma dispersión coloidal fue analizada tres meses después de la síntesis, en este momento la dispersión presentaba una coloración gris (Figura 16 f)) sin la presencia de ningún precipitado. Se observó en las micrografías obtenidas por

contraste Z (Figura 16 d)), que las nanopartículas tienen la tendencia a formar estructuras dendriméricas. Suponemos que el incremento en la concentración de los complejos poliméricos de Bi(III)-Citrato debido a la disolución de NPs de Bi CV podría favorecer este tipo de formación. El tipo de complejos multinucleares $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8 (\text{Cit})_8]^{-12}$ que recubren a las NPs pueden formar cadenas que sirvan como plantillas para interconectar los remanentes de NPs de Bi CV, formando así las formas ramificadas que observamos. Por *HRTEM*, Figura 16 e) es evidente que las partículas están agregadas pero que no coalescen y que los bordes de las partículas se encuentran perfectamente bien definidos.

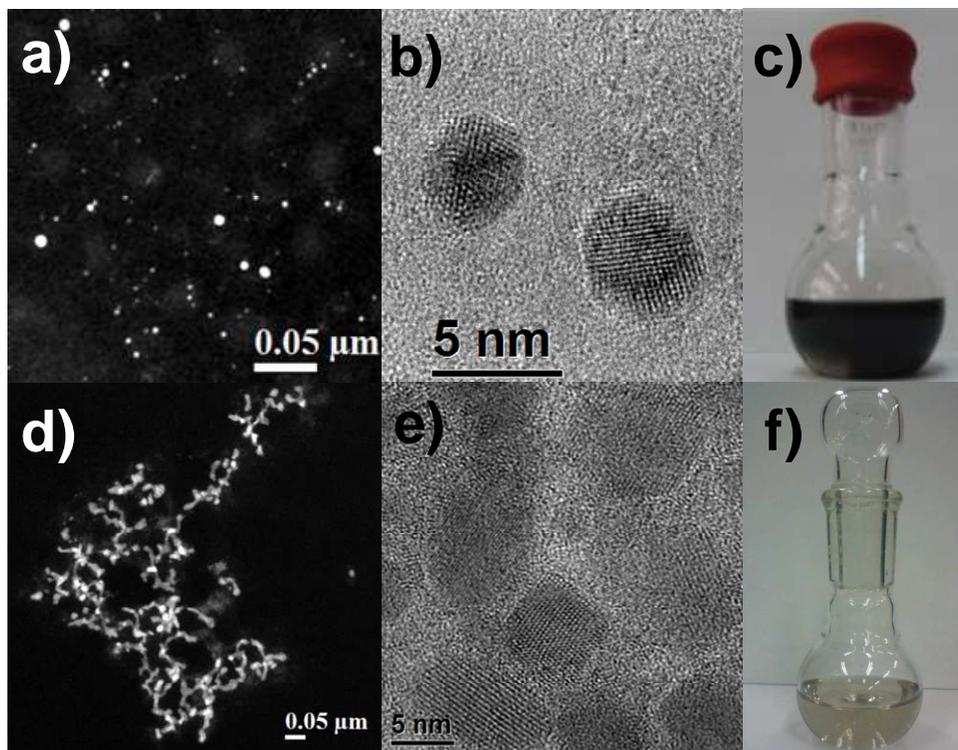


Figura 16. Dispersión coloidal recién sintetizada empleando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2×10^{-4} M) y citrato de sodio (4×10^{-4} M). a) Micrografía obtenida por la técnica de contraste Z; b) micrografía de alta resolución; c) apariencia de la dispersión coloidal recién sintetizada. d) Micrografía de contraste Z; e) micrografía de *HRTEM*; f) apariencia de la dispersión coloidal después de tres meses de preparación.

En la Figura 17 a) hay una micrografía de la misma dispersión coloidal presentada en la Figura 15 pero almacenada por tres meses, aquí (Figura 17 a)) se observa un nanocrystal esférico. La imagen fue analizada y procesada

obteniéndose la transformada rápida de Fourier (*FFT*), (Figura 17 b)). Las distancias interplanares fueron calculadas y los planos asignados corresponden con la fase de bismuto romboédrico (PDF 44-1246). La Figura 17 c) presenta la red inversa en la proyección $\langle 4,2,-1 \rangle$ de bismuto la cuál fue simulada con el programa CaRIne versión 3.1. De acuerdo a las reflexiones obtenidas por simulación y por la micrografía procesada, Figura 17 c) y 17 b) hacen posible afirmar que la fase de bismuto presente en la dispersión coloidal es la romboédrica. De todas las micrografías analizadas puede concluirse que el óxido está ausente sobre las partículas. Así que, después de tres meses de haber sintetizado la dispersión coloidal, la fase cristalina de las NPs de Bi se mantiene constante, aún a pesar de que las propiedades ópticas del sistema cambiaron debido al nuevo arreglo dendrimérico que se generó debido probablemente, a la redisolución parcial de las NPs de Bi CV.

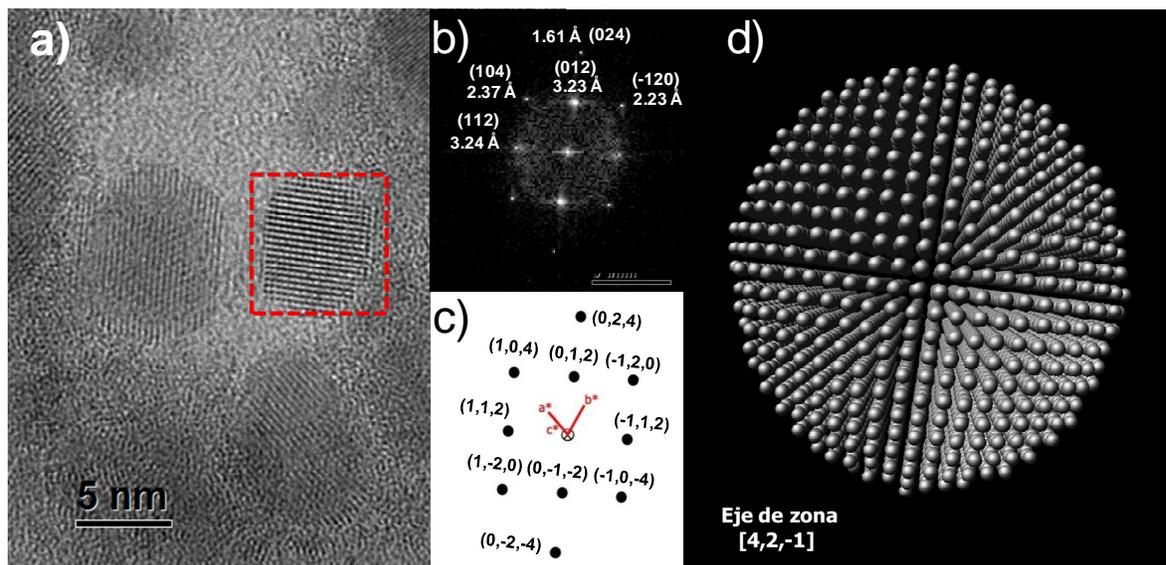


Figura 17. a) Micrografía de alta resolución de una dispersión coloidal de NPs de Bi CV, preparada con déficit estequiométrico de reductor y almacenada en condiciones ambiente, durante 3 meses. b) FFT de la zona marcada en el recuadro en a). c) Red recíproca de bismuto romboédrico simulado con el programa CaRIne, orientada en el eje de zona $[4,2,-1]$. d) Modelo de una NP de Bi CV orientada sobre el mismo eje de zona que en c), procesado con programa Diamond V 3.1.

4.1.1.3.2 Uso de iones acetato como modificadores de superficie, con déficit de reductor

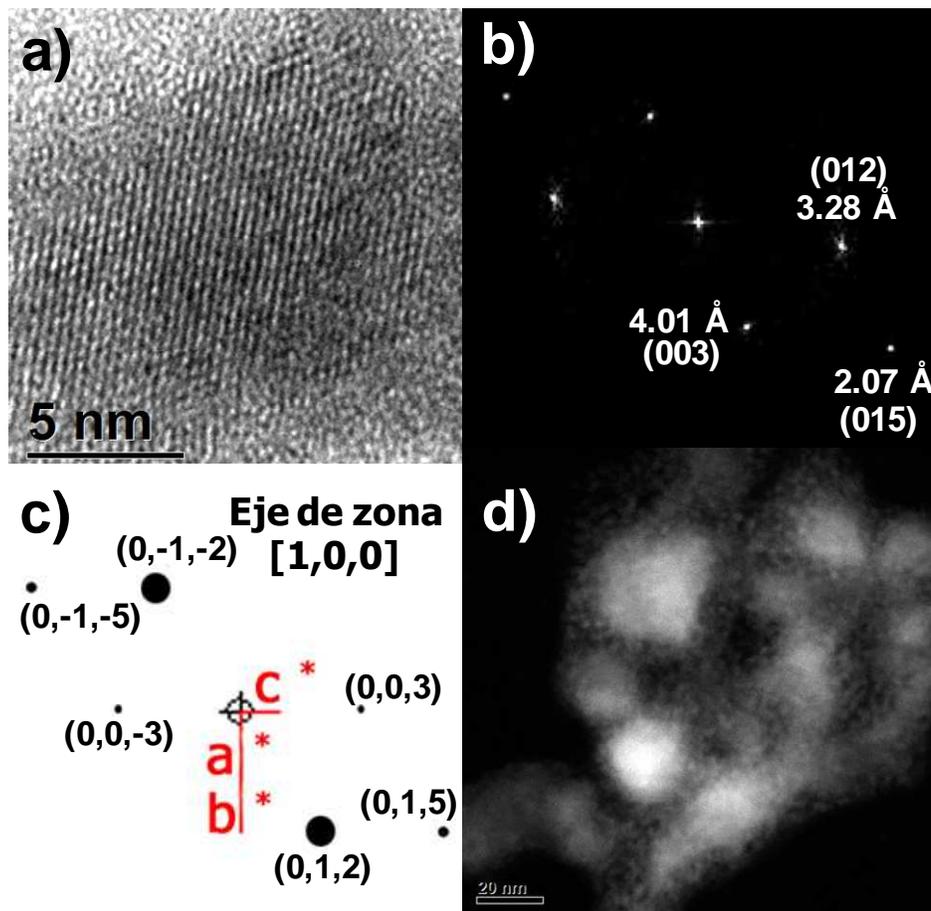


Figura 18. a) Micrografía de alta resolución de NPs de Bi CV obtenidas a partir de acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) como sal precursora y NaBH_4 ($4 \times 10^{-4} \text{ M}$) en DMSO; Del procesamiento de la imagen en a) la FFT fue obtenida y se presenta en b); c) Simulación de la red inversa de la estructura de bismuto romboédrico. d) Imagen de contraste Z que muestra partículas agregadas.

Una dispersión coloidal de NPs de Bi sintetizadas con acetato de bismuto fue analizada por *HRTEM*. En la Figura 18 a) se muestra una micrografía de alta resolución. En la Figura 18 b) se presenta la transformada rápida de Fourier (*FFT*) la cual fue obtenida a partir del análisis de la imagen en 17 a). Las distancias interplanares calculadas fueron de 2.08 Å, 3.32 Å y 2.99 Å y que corresponden a los planos (015), (012) y (003) respectivamente de la fase de

bismuto romboédrico (PDF 44-1246). La red inversa de bismuto romboédrico ha sido simulada y orientada en el eje de zona $[1,0,0]$ la cual se exhibe en la parte c) de la misma figura. También se obtuvieron varias micrografías de contraste Z; una de ellas es mostrada en la Figura 17 d), en donde pueden distinguirse, tanto partículas muy pequeñas como agregados. No es posible asignar una forma regular a las NPs observadas. Bajo las condiciones de reacción ensayadas, los iones acetato no alcanzan a estabilizar a las NPs de manera satisfactoria, en comparación con los coloides que llevan iones citrato como modificadores de superficie.

4.1.1.4 Respuesta óptica de dispersiones coloidales de Bi cero-valente empleando citrato de sodio como modificador de superficie

4.1.1.4.1 Variante con la relación estequiométrica 1:3:1 (1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 (agente reductor): 1 Na_3Cit)

La síntesis de NPs de Bi CV empleando citrato de sodio como modificador de superficie fue seguida en el tiempo por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible (Figura 19). Una vez adicionado el agente reductor al medio de reacción éste cambia de incoloro a negro. Después de 15 minutos de reacción se comprueba que la reducción de las especies de Bi(III) se ha llevado a cabo dado que la banda característica asociada a estos compuestos de coordinación ya no es observada en el espectro Figura 19 a). Es importante señalar que bajo estas condiciones de reacción, no se observa ninguna banda de resonancia plasmónica (***bdrp***), así como que es menester tener en cuenta que el tamaño de partícula determinado por DRX es 5,4 nm. Los coloides de bismuto sintetizados en esta tesis tienen tamaños promedio de partículas que van desde 3.3 hasta 38 nm. Tampoco se observa una ***bdrp*** en dispersiones coloidales de bismuto cerovalente en agua y DMF que han sido preparadas por el grupo de trabajo, igualmente la ***bdrp*** está ausente en el espectro de

absorción de las NPs de Bi CV sintetizadas usando un método libre de disolvente, desarrollado en el presente trabajo. (Para ver los espectros de los sistemas en agua y DMF consultar la información complementaria del artículo publicado, las secciones S4 y S5, respectivamente).

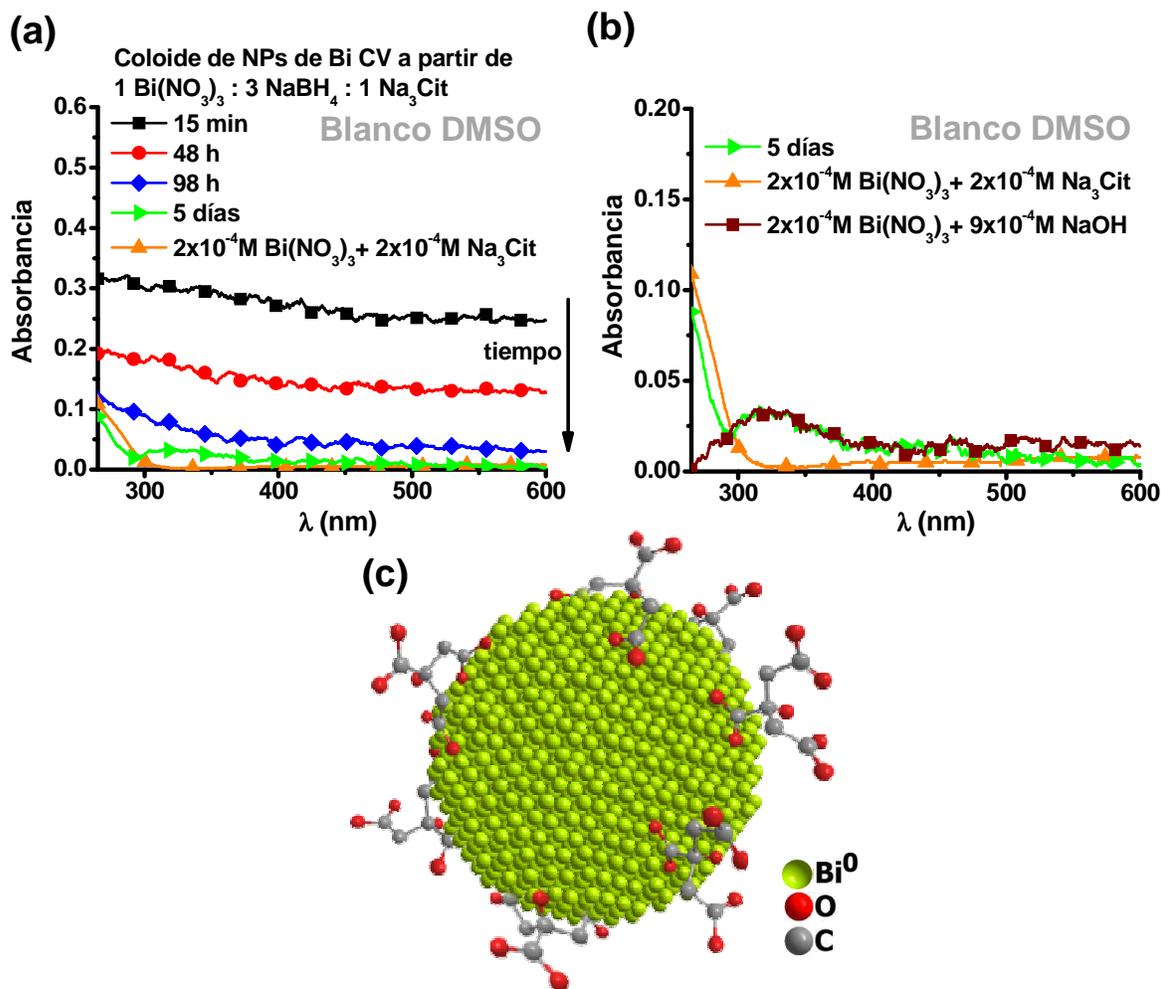


Figura 19. (a) Evolución en el tiempo del espectro de absorción en la región UV-visible de una dispersión coloidal de NPs de Bi CV preparada a partir de una relación molar 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 Na_3Cit y empleando DMSO como disolvente. b) Magnificación de una sección en a). Espectro de absorción de una disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ con Na_3Cit , y otra con NaOH . Todas las muestras fueron preparadas en DMSO. c) Simulación de una NP de Bi CV modificada por iones citrato.

La ausencia de una *bdrp* en el espectro de absorción (Figura 19 a)) difiere de los resultados presentados por M. Gutiérrez y A. Henglein,⁴⁰ J. Fang et al.,⁴⁹ Y. W. Wang et al.⁵⁰ y D. Ma et al.¹³⁷ Estos cuatro equipos de investigación

coinciden en atribuir un pequeño hombro que observan en la región del UV en sus respectivos espectros de absorción a una **bdrp**. Coincidentemente este hombro observado está localizado en el mismo intervalo de longitudes de onda que corresponden a especies de coordinación de Bi(III) la cuales están presentes en sus disoluciones precursoras respectivas.

A continuación se exponen la siguiente argumentación que explica la aparición de una **bdrp** y que nos ayuda a sustentar el resultado observado:

i) La **bdrp** es observada de manera típica en los metales nobles nanoestructurados, y se atribuye a la oscilación colectiva de los electrones libres en el plasma electrónico, en respuesta a una excitación generada por un campo electromagnético. La **bdrp** también puede ser observada en nanocristales semiconductores con concentraciones apreciables de portadores libres que se pueden generar mediante dopaje. Debido a los niveles de dopaje físicamente posibles, la **bdrp** aparece típicamente en el intervalo del infrarrojo cercano.^{138,139} También es importante tener en cuenta que cuando las partículas de bismuto son más pequeñas a los 40 nm ocurre la transición del material de un semi-metal a un semiconductor.¹⁰³ Por lo tanto, los nanocristales dispersos en el coloide ya no presentaran un comportamiento de semi-metal. En los semiconductores, la concentración de portadores libres disminuye de manera exponencial cuando aumenta la energía de la banda prohibida. Los resultados de S. Lee *et al.*⁹⁹ muestran un incremento de la resistividad para nanocables individuales de bismuto (de 127 y 42 nm de diámetro, respectivamente, medida a 300 K), es 2 y 9 veces mayor que la del material a granel. Sin embargo, para observar la **bdrp** se requiere de concentraciones muy altas de portadores libres.^{138,139} En particular la frecuencia de plasma del bismuto en forma macrocristalina es observada en la región del infrarrojo lejano (~ 30303 nm) a 300 K.¹⁴⁰ Pero, si la concentración de portadores libres disminuye, se debe esperar un desplazamiento hacia el rojo.

ii) La superficie de bismuto tiene un comportamiento singular que confiere un carácter metálico a estados de superficie, en los planos expuestos (111), (110) y (100), que es bastante diferente a la de bismuto semimetálico.¹⁴¹ La conductividad en la superficie de bismuto ha sido usada como una posible explicación para el desplazamiento al azul de una banda de absorción en el infrarrojo, asociada a la **bdrp**, cuando nanocables tienen diámetros entre 30 y 400 nm, a 300 K.¹⁴² A partir de esta hipótesis, TW Cornelius¹⁴² infiere una densidad de estados superficiales que van desde 2×10^{14} a $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; la cuál es más de dos órdenes de magnitud mayor que el valor obtenido por Komnik *et al.* para películas delgadas de bismuto¹⁴³ y es muy similar a la densidad de átomos de bismuto en la superficie ($9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$).¹⁴² El desplazamiento hacia el azul de la banda de absorción infrarroja observada en la referencia 142 es mejor explicada por Cornelius basado en transiciones electrónicas entre sub-bandas en las nanoestructuras con confinamiento cuántico. Es posible estimar, a partir del procedimiento utilizado en este trabajo,¹⁴² que para provocar un corrimiento en la **bdrp** de bismuto desde el mencionado valor del material a granel, hasta 250 nm (en la región UV), los estados superficiales tendrían que proveer una densidad neta de portadores libres equivalente a $\sim 2.25 \times 10^4$ veces la del *bulk*. Esta carga debe ser distribuida en la superficie, y/o dentro de las primeras capas atómicas de las NPs. Esto significa que, para una partícula de 15 nm de diámetro, en la superficie deberá tener una densidad de portadores libres de $\sim 1.017 \text{ cm}^{-2}$ para presentar una **bdrp** en el UV. Esta densidad de carga libre es más de 110 veces la densidad de átomos de bismuto en la superficie. En otras palabras, la superficie debería de acarrear más de 100 electrones y huecos libres por cada átomo de bismuto. Eso es físicamente cuestionable, incluso en superficies de bismuto fuertemente modificadas. Un valor tan alto como este no se ha informado en la literatura para algún tipo de nanoestructura de bismuto.

iii) Los modos de absorción de los plasmones también pueden ser excitados por electrones rápidos aportados por microscopios electrónicos de transmisión. El plasmón de bismuto macrocristalino ha sido detectado por la técnica de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (*EELS* por sus siglas en inglés) en ~ 15 eV; este valor se desplaza a energías más altas cuando el radio de la partícula disminuye.^{102,144} Una pequeña banda a 10.5 eV ha sido atribuida como banda plasmónica de NP de Bi con un tamaño de 7.5 nm,^{142,144} y también se esperaría un corrimiento hacia el azul mientras que disminuye el tamaño de partícula.^{142,144}

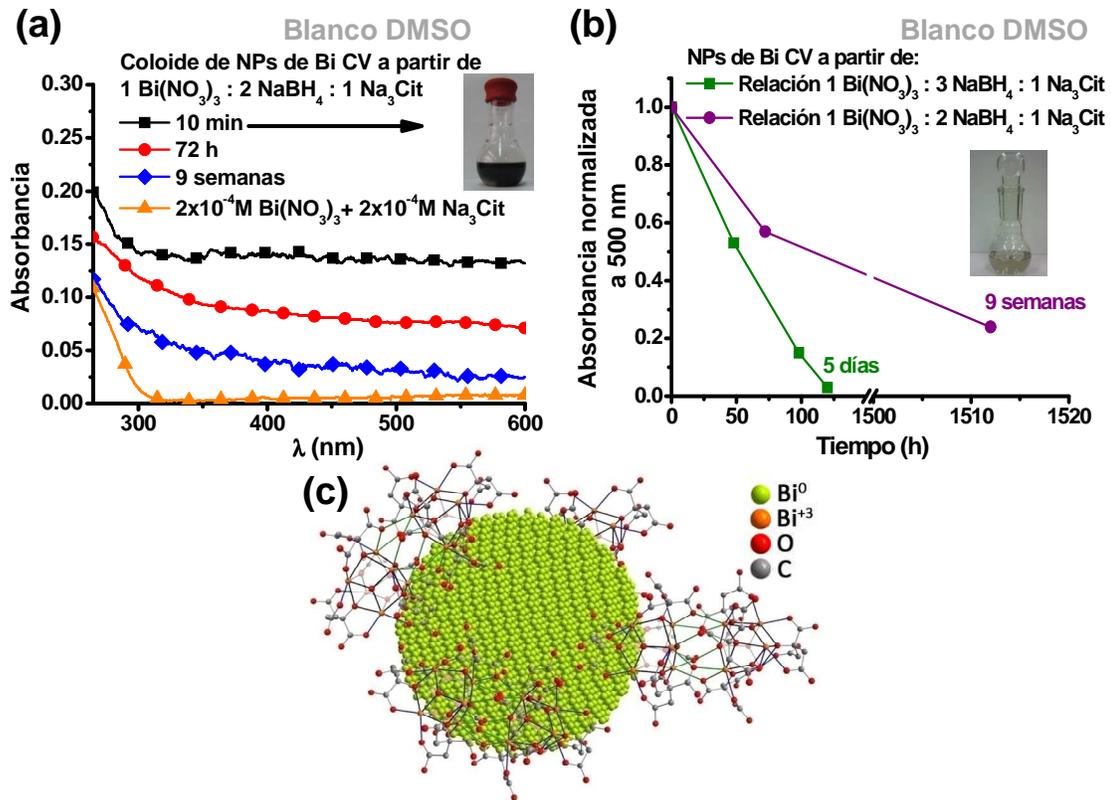
Por todas estas razones, consideramos que la *bdrp* no necesariamente debe esperarse en la región UV-visible (220-600 nm), sobre todo tratándose de NPs pequeñas, cuasi-esféricas y semiconductoras, sin una concentración alta de portadores. Lo anterior está de acuerdo con la ausencia de la *bdrp* en el espectro de 15 min en la Figura 12 a), así como de los diferentes espectros de las NPs de Bi CV, sintetizadas en H₂O y DMF, incluidos en la información complementaria del artículo publicado.

De lo observado en las Figuras 19 a y b) puede notarse que bajo estas condiciones de reacción el coloide resulta ser bastante inestable. El color negro inicial pasa a gris después de 24 horas de haber sido sintetizado y después de 5 días se torna transparente. No se observa la formación de ningún precipitado. La disolución parcial de las NPs de Bi CV puede ser la causante de este fenómeno. El espectro de absorción electrónica en la región UV-visible cambia, dentro de los primeros 5 días, a uno con un perfil semejante al del espectro mostrado por los complejos Bi(III)-citrato en la Figura 19 b). En particular, el espectro de absorción de la muestra después de 5 días de sintetizada es muy similar al de Bi(III) –citrato, sólo que con una menor intensidad entre 265 a 290 nm y una nueva banda entre 290 y 400 nm. Esta nueva banda en el espectro a

los 5 días, se ajusta muy bien al espectro de una disolución mixta conteniendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y NaOH a concentraciones 2×10^{-4} M y $6,75 \times 10^{-4}$ M respectivamente. Es importante señalar que el DMSO es un disolvente higroscópico que hidroliza moléculas de agua, produciendo especies $[(\text{DMSO})\text{H}]^{+1}$ y iones hidroxilo. Por tal razón se sugiere que el cambio en el espectro de absorción del coloide puede ser debido a la formación de especies de $\text{Bi}(\text{III})\text{-Cit}$, $\text{Bi}(\text{III})\text{-OH}$ y $\text{Bi}(\text{III})\text{-Cit-OH}$. Sin embargo la presencia de una fracción de remanentes de NPs de Bi CV así como su degradación que conduce a la formación de otras especies de $\text{Bi}(\text{III})$ no pueden ser descartadas. La degradación del coloide implica que bajo estas condiciones de síntesis en particular, los iones citrato no confieren suficiente estabilidad como se ha observado en otros sistemas.

4.1.1.4.2 Variante con déficit estequiométrico de reductor, 1:2:1 (1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 (agente reductor): 1 Na_3Cit)

En la Figura 20 a), se muestra el espectro de absorción electrónica en la región UV-visible de una dispersión coloidal de NPs de Bi CV recién sintetizada con un déficit de agente reductor; así mismo se muestra la evolución en el tiempo de la respuesta óptica de este coloide. En este caso, los espectros de absorción fueron medidos utilizando una celda de 1mm de paso óptico y empleando DMSO como referencia. La dispersión coloidal recién sintetizada absorbe en toda la región UV-visible y exhibe una banda por debajo de los 300 nm al cual indica la presencia de complejos $\text{Bi}(\text{III})\text{-Citrato}$ residuales (sección 4.1.1.1). Es importante mencionar que estos espectros carecen de una *bdrp*, debido a que las partículas dispersas presentan un tamaño promedio de 3.3 nm el cuál fue observado por *HRTEM*.



La Figura 20. (a) Evolución en el tiempo del espectro de absorción en la región UV-vis de NPs coloidales de Bi CV obtiene empleando una relación molar $1 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 : 2 \text{ NaBH}_4 : 1 \text{ Na}_3\text{Cit}$. El espectro de absorción de una disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y Na_3Cit se incluye con fines comparativos. (b) Absorbancia normalizada a 500 nm de NPs de Bi CV de coloides sintetizados a relaciones molares 1:3:1 y 1:2:1 de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaBH}_4$ y Na_3Cit respectivamente. Todas las muestras se sintetizaron en DMSO. (c) Bosquejo de una NP de Bi CV modificada en su superficie por complejos de Bi (III)-citrato.

Después de un par de semanas la coloración que inicialmente es negra va tornándose cada vez más clara con el tiempo hasta presentar una coloración grisácea, después de un mes de transcurrida la síntesis. Esto va de acuerdo con lo observado en el espectro en la región del visible, Figura 20 a). En el caso del espectro medido a las 9 semanas aún puede notarse una absorción remanente, probablemente debida a la presencia de una población restante de NPs de Bi CV. Esta sospecha fue corroborada con lo observado por *HRTEM*. Es importante hacer énfasis en que en ningún momento se observó algún precipitado con el transcurso del tiempo. Es prudente mencionar que no se descarta la disolución

de las NPs de Bi CV. Estos coloides fueron mucho más estables que los preparados con relaciones molares 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 Na_3Cit donde las NPs fueron totalmente redisueltas en menos de 5 días. En la Figura 20 b), se comparan las absorbancias normalizadas a 500 nm de los dos tipos de coloides, como una medida cualitativa de las concentraciones de NPs de Bi CV, en relación a sus respectivos valores iniciales. La mayor estabilidad de los coloides preparados con un déficit de agente reductor se puede explicar por la presencia residual de complejos Bi (III)-citrato, que pueden formar especies multinucleares del tipo $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8]^{-12}$, o incluso estructuras más complicadas tal y como se discutió anteriormente en la sección 4.1.1.1.^{133,134}

El espectro de absorción electrónica en la región del infrarrojo cercano de una dispersión coloidal de NPs de-Bi CV recién sintetizadas, utilizando la relación estequiométrica 1:2:1, se muestra en la Figura 21 a). El espectro de absorción se registró empleando una celda de 1 cm de paso óptico y empleando DMSO como referencia. Como se puede ver, se observaron dos transiciones relativamente abruptas, entre 1400 y 1600 nm, en la Figura 21 a se muestra una ampliación insertada de este intervalo espectral. Estas dos transiciones son debidas a la presencia de intervalos de energía o gaps en la estructura electrónica de bandas de los nanocristales de Bi CV. Por lo tanto, los fotones con energías por debajo de la brecha más baja no pueden ser absorbidos.

Para determinar los valores de energía de las transiciones electrónicas observadas en el espectro de absorción en 21 a), se aplicó el tratamiento matemático descrito en la parte de metodología sección 3.4.6. Empleando estas relaciones fue posible determinar intervalos de energía con una transición directa a 0,80 eV y una indirecta a 0.82 eV, tal como se presenta en las Figuras 21 b) y 21 c). Esta es una evidencia directa y contundente del carácter semiconductor de las NPs de Bi CV en el coloide y que difiere del carácter

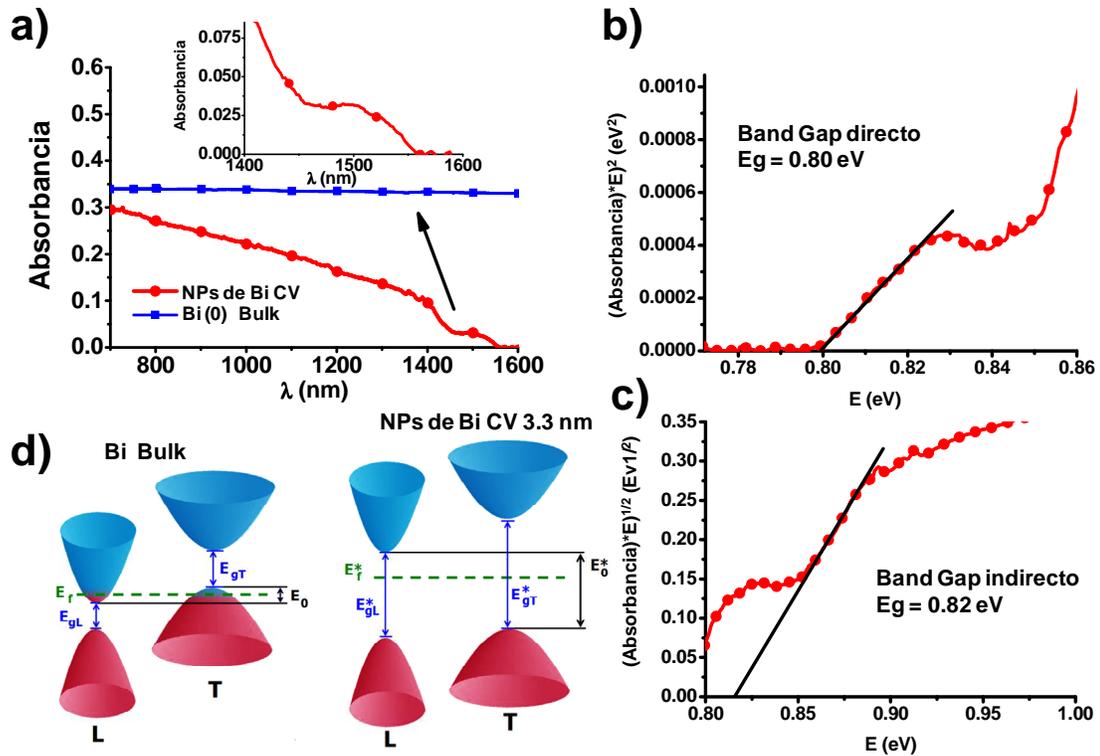


Figura 21. (a) Espectro de absorción electrónica en la región del infrarrojo cercano de NPs de Bi CV recién sintetizadas con un déficit de agente reductor; el espectro de una muestra de bismuto macrocristalino se encuentra incluido para comparación. Graficos dependientes de energía para transiciones de tipo b) directo y c) indirecto. d) Esquema de la estructura de bandas para el bismuto a granel (izquierda) basado en la referencia 106 y el propuesto para las NPs de Bi CV obtenidas en el presente trabajo (derecha). Este último dibujo es el resultado del análisis de las pruebas experimentales que se muestran en las secciones b) y c), y teniendo en cuenta la dependencia de la masa efectiva de electron con la variación en el gap. E_f = energía de Fermi, E_{gL} = brecha de energía en el punto L, E_{gT} = brecha de energía en el punto T, E_0 = diferencia de energía entre la parte inferior de la banda de conducción en el L-punto y la parte superior de la banda de valencia en el punto T. El * representa los parámetros de Bi CV en el régimen de confinamiento cuántico

semimetálico que exhibe el bismuto macrocristalino o *bulk*, y es una consecuencia del régimen de confinamiento cuántico intenso, el cual anula el pequeño traslape y separa a las banda de valencia y de conducción, convirtiéndose en una brecha de energías prohibidas, tal y como se ilustra en el esquema de la Figura 21 d). A partir de esta representación, se puede inferir que el efecto de cuantización debido a la disminución del tamaño induce la formación de una brecha de energías indirecta E_0^* la cual debe ser de menor

energía que la brecha de energías directa E_{GT}^* en las NPs de Bi CV. Es por esta razón por la cual se sugiere que la brecha de energías de tipo indirecta que fue determinada corresponde a las transiciones del punto T al punto L del vector de onda electrónica y que la transición directa observada probablemente se encuentra asociada sólo a la del punto L. El corrimiento hacia el azul de la brecha de energías prohibidas en el punto L y no el punto T ha sido propuesta previamente por Cornelius TW *et al.* para nanocables de bismuto.¹⁴⁵ Hasta nuestro mejor conocimiento, este es primer trabajo en donde los valores de energías de los gaps de NPs de Bi CV son informados bajo condiciones ambientales, y al mismo tiempo, estos son los valores de energía más desplazados hacia el azul de entre todos los estudios publicados para nanoestructuras Bi CV.^{145,146,147} La observación de los dos intervalos de energía en la estructura de bandas de nuestros nanocristales está relacionada con el confinamiento en las tres direcciones espaciales de este material el cuál es altamente anisotrópico. Mientras que en el caso de nanocables y películas delgadas de bismuto el confinamiento se da en dos y una dimensión respectivamente solo se observa a la vez un tipo de transición electrónica.^{148,149}

4.1.1.5 Respuesta óptica de dispersiones coloidales de Bi CV empleando iones acetato como modificadores de superficie

El segundo método de síntesis de dispersiones coloidales de NPs de Bi CV consistió en el uso de la sal de acetato de bismuto como sal de partida; se consideró que se tendría como ventaja que el contra ión de la sal (el ion acetato) pudiera actuar como modificador de superficie sin necesidad de adicionar algún otro componente al medio de reacción. Los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible fueron registrados con celdas de 1cm y 1mm de paso óptico a diferentes tiempos, los cuales fueron adquiridos empleando aire como referencia y se muestran en las Figuras 22 a) y 22b). Los

espectros de absorción obtenidos en diferentes tiempos muestran un alto coeficiente de extinción en todas las longitudes de onda, con una importante contribución de dispersión.

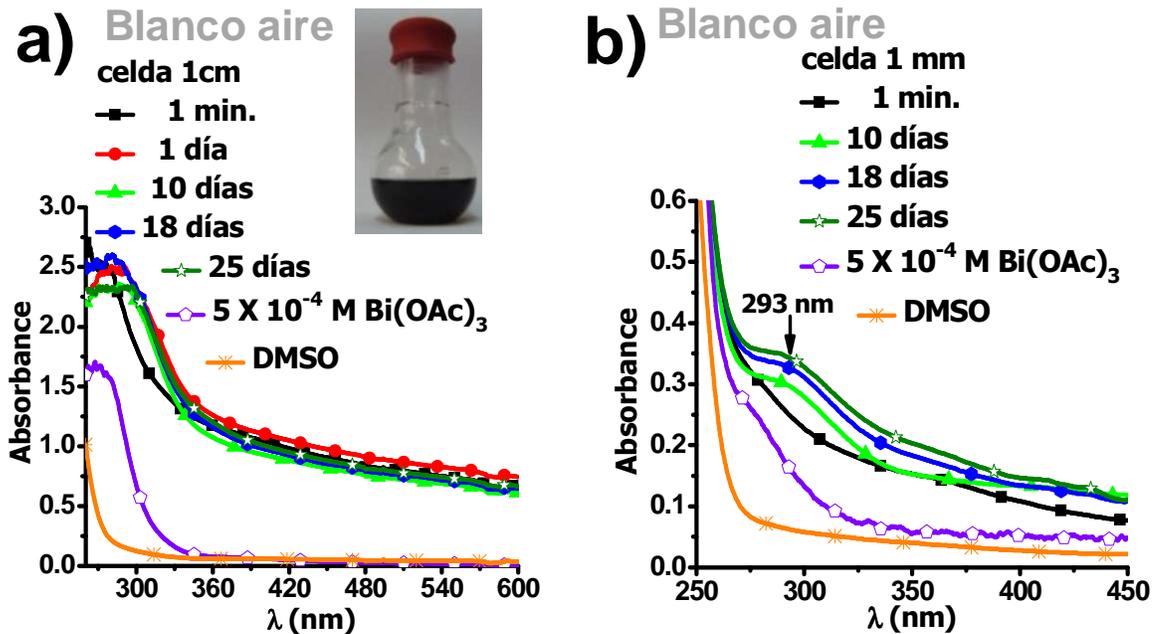


Figura 22. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible de una dispersión coloidal de nanopartículas de Bi CV obtenidas a partir de Bi(C₂H₃O₂)₃ (BiOAc, 5×10^{-4} M) en DMSO en diferentes tiempos. a) Espectros obtenidos en una celda de 1cm de paso óptico. b) Espectros obtenidos en una celda de 1mm de paso óptico.

De igual forma como ocurre en el métodos de síntesis previamente discutidos la disolución se torna negra inmediatamente después de la adición del agente reductor. Los espectros obtenidos en diferentes tiempos muestran un alto coeficiente de extinción a todas las longitudes de onda; con una contribución importante de dispersión. La intensidad de los valores de la línea base del espectro (entre 400 y 550 nm) no muestran variaciones significantes entre sí. En este caso la síntesis también se llevó a cabo con un déficit de agente reductor, por lo que los complejos residuales de Bi-Acetato contribuyen al espectro de absorción. Cuando los espectros fueron medidos en la celda de

1mm de paso óptico (Figura 22 b)) revelaron un incremento en la absorción en la región de 260-400 nm, el cuál puede ser debido a la disolución parcial en el tiempo de las partículas y consecuentemente, la generación de más complejos residuales de Bi-Acetato. Un efecto análogo se observa en los espectros de absorción de dispersiones coloidales sintetizadas en DMSO sin emplear ningún tipo de modificador (Ver Sección S3 de la información complementaria del artículo publicado, página S8). El hecho de medir dichos espectros empleando como referencia aire provoca que se genere confusión en cuanto a la aparición de la *bdrp*, ya se ha demostrado con anterioridad que cuando se realiza una reducción completa el hombro (falso positivo de la *bdrp*) no aparece.

4.1.1.6. Efecto de los modificadores de superficie en la estabilidad de las dispersiones coloidales de NPs de Bi CV

La estabilidad de los coloides de NPs de Bi CV es lograda mediante el uso de modificadores de superficie que previenen la aglomeración y ayudan al controlar el tamaño. En este trabajo los modificadores de superficie fueron los iones citratos que junto con los remanentes de Bi^{+3} forman compuestos de coordinación mucho más complejos e intrincados como es el caso de las especies multinucleares del tipo $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8 (\text{Cit})_8]^{-12}$, o de los iones acetato provenientes de la sal precursora de bismuto, según el método de síntesis empleado.

Se midió también el potencial eléctrico de superficie de las NPs de Bi CV protegidas con los modificadores anteriormente mencionados. Cuando la síntesis es llevada a cabo con los iones citratos con un déficit de reductor, el valor del potencial iónico de superficie fue de -100 mV. Muestras de referencia de disoluciones de las sales de partida, de los modificadores, del agente reductor y del DMSO fueron empleadas para evaluar su posible contribución. La carga superficial sobre las NPs es principalmente debida a la densidad electrónica de

los grupos carboxilatos presentes en los complejos de Bi-citrato, los que pueden anclarse de manera satisfactoria sobre la superficie de las NPs aunque no lo hacen de manera permanente, si no que son móviles lo que hace posible la lectura en el equipo. Cuando los iones acetato son empleados, la carga de las nanopartículas también es negativa, con un valor de -200 mV, este valor probablemente se debe a la presencia de iones acetatos libres que se desprenden de la superficie. Es importante mencionar que a diferencia de los citratos, los iones acetatos no forman estructuras complicadas y que se coordinan hasta tres moléculas por cada ion Bi^{+3} . Los diferentes valores son explicados con base en las diferencias de las cargas de los iones protectores, concentración y movilidad, debido a la diferencia del peso molecular que existe entre ellos. Sin embargo, la estabilidad es lograda a través de las fuerzas de repulsión electrostáticas, que previenen la aglomeración y consecuentemente la precipitación de las NPs.

Adicionalmente, para probar la presencia de los modificadores de superficie sobre las nanopartículas se obtuvieron muestras en polvo, tal y como se describe en la parte experimental; las cuales fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo (IR) y por termogravimetría (como se verá más adelante en el análisis de difracción de rayos X estos polvos están constituidos por NPs de Bi CV).

En la Figura 23 se presentan los espectros de infrarrojo, adquiridos en la modalidad de transmisión, de los polvos de NPs de Bi CV preparados: a) empleando iones citrato como modificadores de superficie y b) empleando iones acetato como modificadores de superficie, en ambos casos hay una deficiencia de agente reductor. Estos fueron comparados con los espectros de citrato de sodio, citrato de bismuto y de acetato de bismuto respectivamente. En la parte a) de la Figura 16 puede notarse que las bandas debidas a la frecuencias de vibración del grupo carboxilo, tanto del doble enlace del carbonilo $\text{C}=\text{O}$, así

como el de C-O⁻ del citrato o de los complejos Bi-citrato se ensanchan, así como también se desplazan a número de onda menor que cuando se encuentra ligado a la superficie de las partículas. Esto sugiere que la interacción con la superficie de las NPs se da a través de estas partes de la molécula. En la parte b) de la misma Figura 23 llama la atención el hecho que la vibración del grupo carbonilo desaparece, sugiriendo que es por esta parte que el ión acetato interacciona fuertemente con la superficie de las partículas, disminuyendo sus grados de libertad.

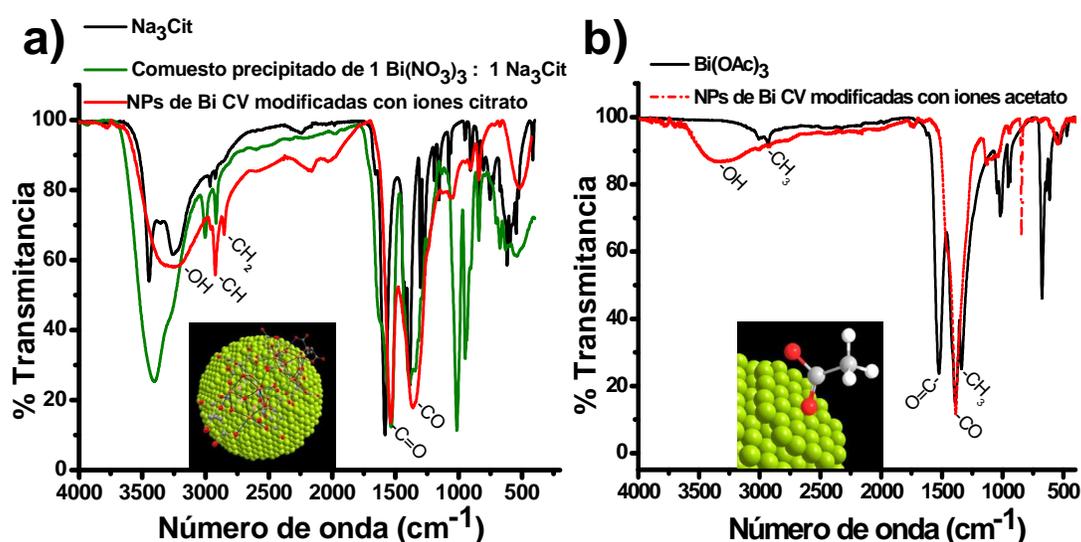


Figura 23. Espectros de infrarrojo de a) una referencia de citrato de sodio en polvo; de un compuesto precipitado de 1 Bi(NO₃)₃ : Na₃Cit y de una muestra en polvo de NPs de Bi CV obtenidas empleando Bi(NO₃)₃ • 5H₂O (2 X 10⁻³ M), Na₃Cit (4X10⁻⁴M) y NaBH₄ (4 x10⁻³M) en DMSO. b) Referencia en polvo de acetato de bismuto así como de NPs de Bi CV en polvo obtenidas a partir de Bi(OAc)₃ 5 X 10⁻⁴ M y NaBH₄ (1 x10⁻³M) en DMSO y centrifugación

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos empleando un espectrómetro de IR acoplado a un accesorio Universal ATR que consiste en una base de diamante que no requiere que las muestras se diluyan en KBr; ya que este reacciona con las NPs de Bi CV formando el bromuro de bismuto BiBr₃. Cuando se intentó medir en un equipo de IR que requería esta dilución sólida se observó que la muestra al ponerse en contacto con el KBr cambiaba de color de negro a amarillo, este último es el color característico del BiBr₃. Si bien las

nanopartículas se encuentran protegidas por los iones citrato y acetato manteniéndolas estables por una largo tiempo, existe una cierta movilidad de dichos iones que no imposibilitan la reactividad de las NPs. También, en los espectros de las muestras en polvo de las NPs de Bi CV antes descritas, se observan bandas amplias entre los $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ que pueden deberse a vibraciones del grupo $-\text{OH}$ de las moléculas de agua adsorbidas, ya que el polvo se lavó con mezclas de acetona-agua.

En la Figura 24 aparecen los termogramas de las muestras en polvo de NPs de Bi CV recubiertas con a) iones citrato y b) iones acetato. En ambas muestras puede observarse que la merma de peso es debida principalmente a la pérdida de agua y a la descomposición de material orgánico. Un ligero hombro es observado en ambos casos, a 242°C , para el caso de NPs recubiertas con iones citrato, y a 267°C , para las NPs recubiertas con los iones acetato. Esto es debido al inicio del proceso de oxidación. Aunque, la velocidad de pérdida de peso es mucho mayor que la de la ganancia de peso debida a la oxidación, el balance entre estos dos procesos da como resultado la disminución de la masa total.

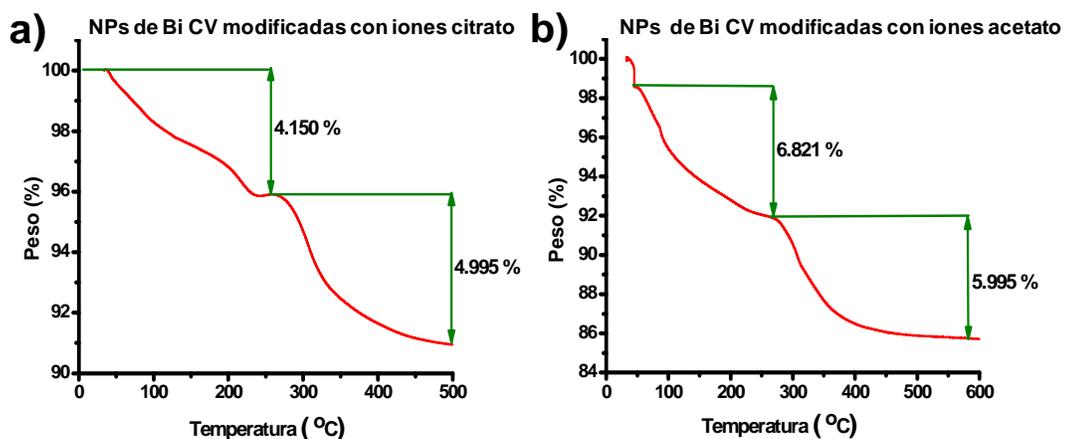


Figura 24. Termogramas obtenidos en condiciones de aire dinámico de muestras en polvos de: a) NPs de Bi CV recubiertas con iones citrato ($2 \times 10^{-3}\text{M}$), empleando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \times 10^{-3}\text{M}$) y NaBH_4 ($4 \times 10^{-3}\text{M}$). b) NPs de Bi CV recubiertas con iones acetato obtenidas a partir de $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ($5 \times 10^{-4}\text{M}$) y NaBH_4 ($1 \times 10^{-3}\text{M}$).

4.1.2 Preparación de NPs de Bi CV por medio de la técnica de activación mecanoquímica (método libre de disolvente)

Si bien los métodos en dispersiones coloidales han permitido la obtención de nanopartículas con distribuciones de tamaño unimodales y muy estrechas y tamaños pequeños, existe el problema que debido a la estabilidad de los coloides, la precipitación de las NPs puede ser complicada y con rendimientos bajos. Otra parte importante desarrollada en este trabajo de investigación consiste en la síntesis de Bi CV a través de activación mecánica o mecano-síntesis. Ésta es una técnica considerada en la actualidad como muy útil para el procesamiento y producción de una gran variedad de materiales, tanto metálicos, como cerámicos^{150,151,152,153}.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización realizada al material obtenido por este método de síntesis.

4.1.2.1 Caracterización por *DRX* de polvos y por espectroscopia de absorción.

Una vez lavada y secada la muestra de bismuto en polvo obtenida por molienda, se analizó por difracción de rayos X, el patrón resultante se muestra en la Figura 25 a). La fase identificada es la de bismuto romboédrico; hasta los límites de sensibilidad que la técnica permite, no se detectaron trazas de óxido. El tamaño de partícula se estimó a través de la ecuación de Scherrer, obteniéndose un valor promedio (entre todos los picos) igual a 34.3 nm. El aspecto de la sal de partida y del producto después de la reacción es mostrado en las imágenes insertadas en la Figura 25 b). A simple vista es notorio un cambio en la coloración que pasa de blanco a negro. El espectro de absorción de éstas NPs se midió a través de la técnica de reflectancia difusa empleando la aproximación Kubelka-Munk. La fuerte absorción en toda la región del UV-visible confirma la coloración negra. Es importante hacer hincapié que no se observó ninguna *bdrp*.

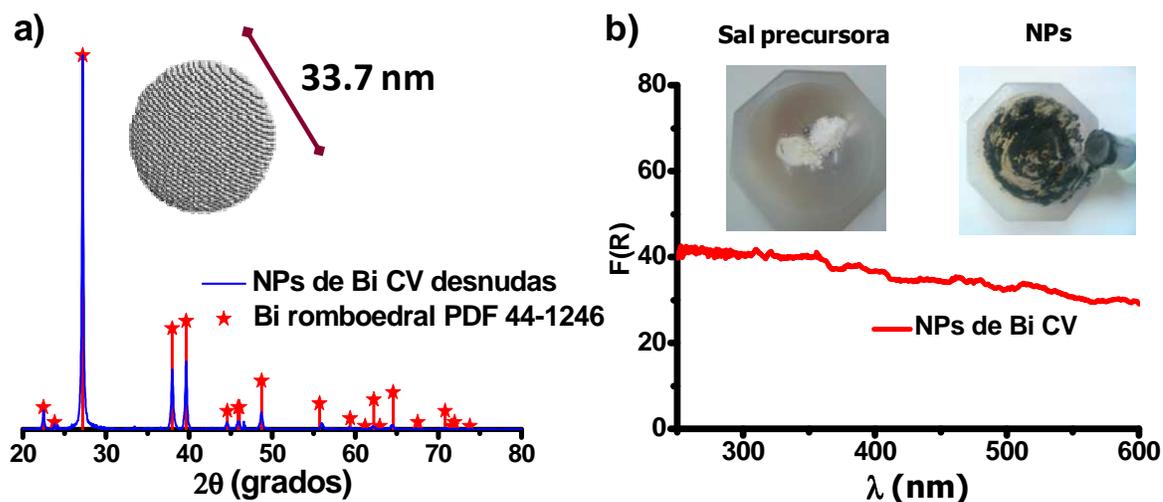


Figura 25. a) Difractograma de rayos X de una muestra de Bi CV, preparada por activación mecanoquímica, empleando BiCl_3 como sal precursora. b) Espectro de absorción electrónica en la región UV-visible de la muestra en polvo y referido al aire. Imágenes insertadas de la sal de partida y del producto de reacción.

El espectro de absorción electrónica en la región de cercano infrarrojo de NPs de Bi CV con un tamaño promedio de 34.3 nm empleando la técnica de activación mecanoquímica se muestra en la Figura 26 a). Este espectro también fue obtenido por medio de la técnica de reflectancia difusa. Como puede notarse hay dos transiciones entre 1800 y 2050 nm . Este resultado es análogo al obtenido para nanopartículas de Bi CV en dispersión coloidal de 3.3 nm de tamaño promedio; pero en este caso las transiciones están desplazadas hacia el rojo debido a que el tamaño de partícula es mayor. Estas transiciones abruptas son debidas a la presencia de los gaps de energía en la estructura electrónica de bandas de nanocristales de Bi CV. A partir de ese espectro un gap directo (0.60 eV) y un gap indirecto (0.63 eV) fueron calculados. Los respectivos gráficos se exhiben en las figuras 26 b) y 26 c).

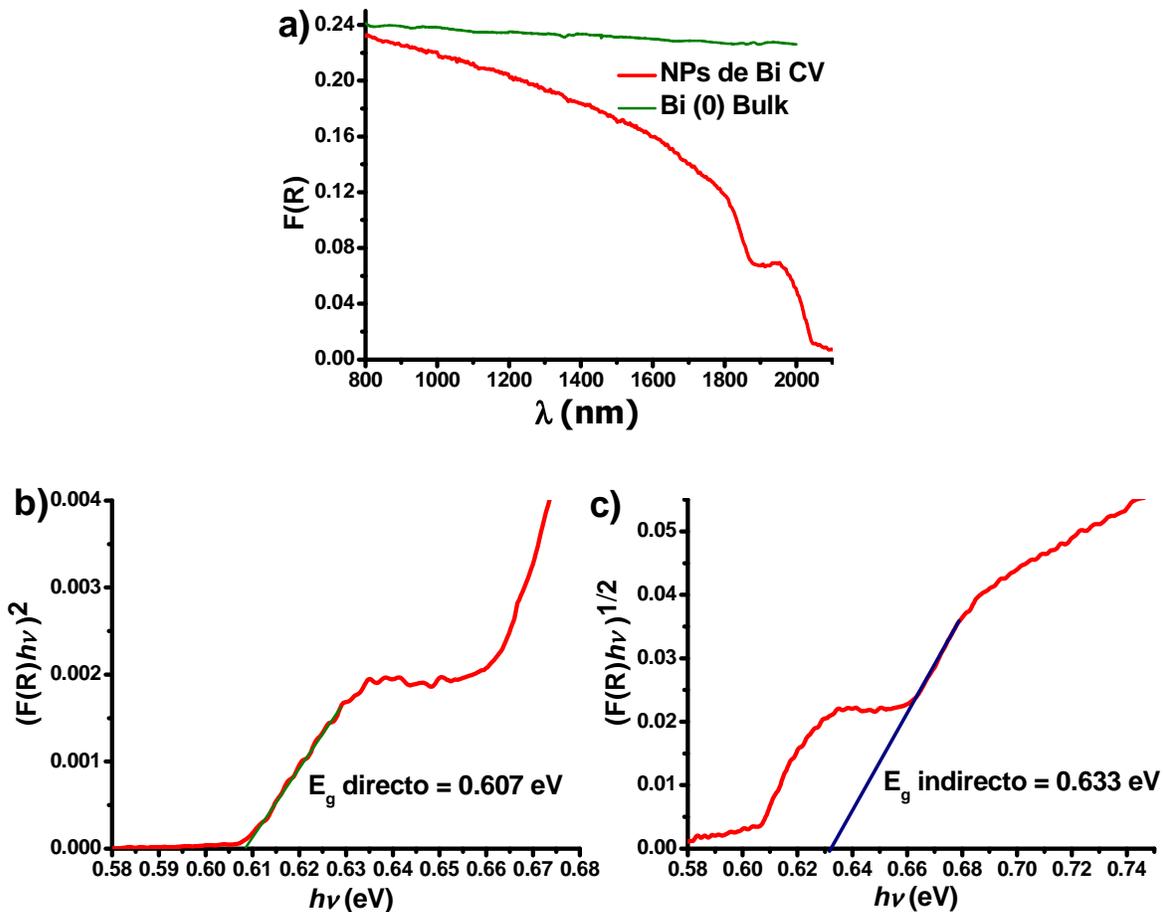


Figura 26. a) Espectro de absorción electrónica en la región del infrarrojo cercano, obtenido por reflectancia difusa a través de la aproximación Kubelka-Munk de NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica, el espectro de bismuto macrocristalino es incluido con fines comparativos. Gráficos dependientes de energía para las transiciones: b) directa y c) indirecta.

El polvo también fue analizado por espectroscopia de dispersión Raman; si bien los metales no presentan señales por esta técnica, sus óxidos sí lo hacen. Para el caso particular de Bi CV macrocristalino se encuentran informadas en la literatura dos señales ubicadas en 70 y 90 cm^{-1} .¹⁵⁴ Pero debido a las limitaciones que presenta el equipo empleado ya que solo llega a medir hasta 200 cm^{-1} , no fue posible observarlas. Los espectros Raman obtenidos aparecen en la Figura 27. Sin embargo, puede verse que al aumentar la potencia del láser se induce la oxidación del material, comenzando a definirse claramente las señales debidas

al óxido de bismuto, proporcionando así información de manera indirecta de la presencia del Bi CV.

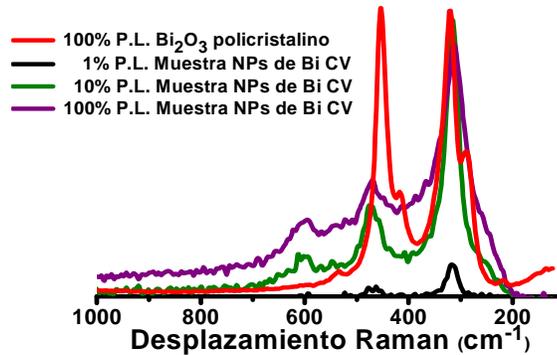


Figura 27. Espectros de dispersión Raman de NPs de Bi CV sintetizadas con la técnica de activación mecanoquímica, usando diferentes potencias del láser. λ excitación a 532 nm con un láser Nd:YVO₄ (doble frecuencia). La Potencia del haz incidente puede variar de 0.1 a 100 mW.

4.1.2.2 Análisis estructural y morfológico por *HRTEM* de NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica

Gracias a lo observado por microscopía electrónica de gran resolución puede decirse que a través del método de activación mecanoquímica es posible obtener partículas con tamaños nanométricos. Por *HRTEM* fue posible establecer que la distribución de tamaños de partículas tiene un comportamiento aparentemente bimodal. Por ejemplo en la Figura 28 a) se aprecian partículas con tamaños mayores a 20 nm, lo que concuerda con el tamaño calculado por rayos X. Pero también se observa que una población de partículas más pequeñas está presente. La estadística y el histograma asociado a esta muestra se presentan en el Figura 28 b). El tamaño promedio es de 9.3 nm con una desviación estándar de 1.3 nm.

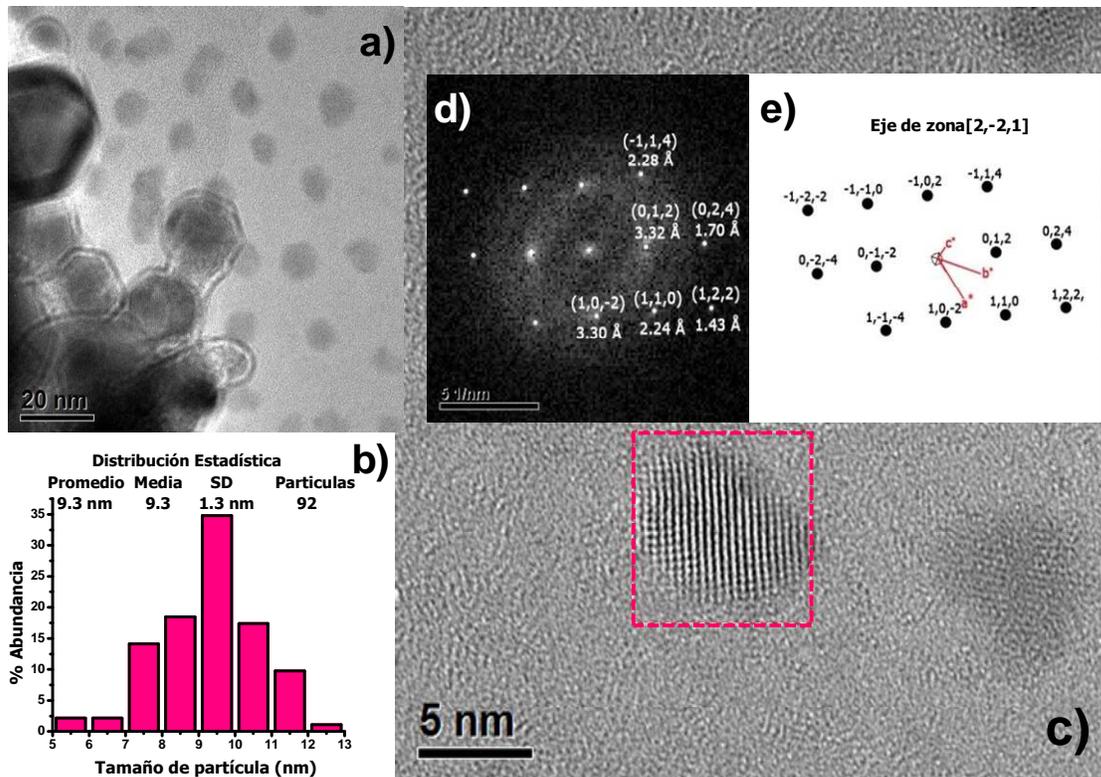


Figura 28. a) Micrografía de alta resolución de una muestra sintetizada por activación mecanoquímica. b) Distribución de tamaños de las partículas más pequeñas observadas. c) Micrografía de gran resolución de NPs de Bi CV. d) *FFT* obtenida del recuadro en c). e) Red recíproca de bismuto romboedral simulada con el *software CaRIne* orientada en el eje de zona $[2,-2,1]$.

Estas partículas fueron estructuralmente analizadas, una de ellas es marcada en el recuadro en la Figura 28 c). La transformada rápida de Fourier (*FFT*) se obtuvo del análisis en 28 d). Todas las distancias interplanares corresponden con planos de bismuto romboédrico (PDF 44-1246). La Figura 28 e) representa la red recíproca del bismuto romboédrico, orientado en el eje de zona $[2, -2, 1]$, modelado con el *software CaRIne* y tiene una total correspondencia con las distancias, planos y ángulos observados en 29 d). En la sesión de microscopía en donde se analizó la presente muestra se observaron fluctuaciones

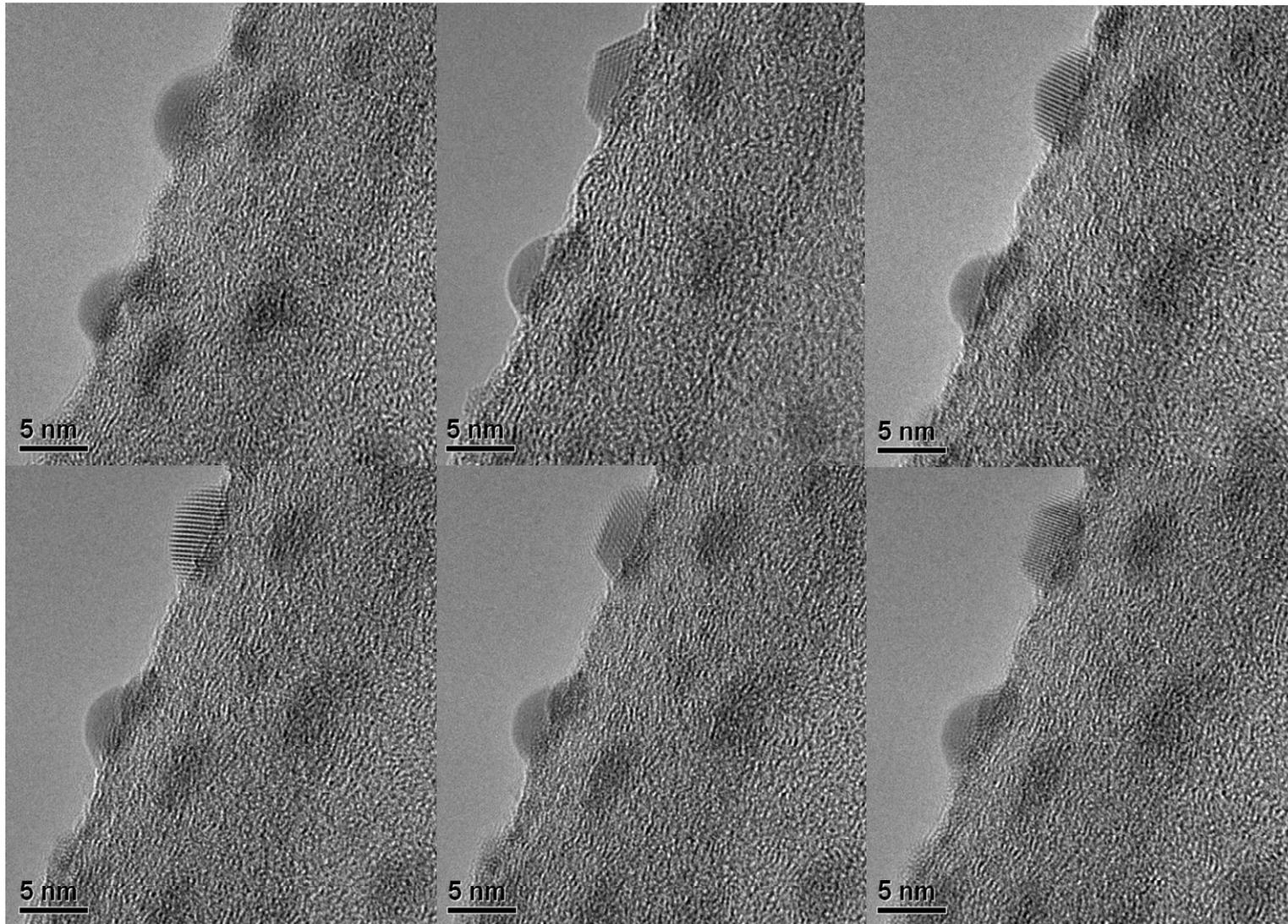


Figura 29. Serie de micrografías obtenidas por *HRTEM* en las que se observan fluctuaciones en la red cristalina de una NP de Bi CV sintetizada por activación mecanoquímica. Puede observarse el intercambio entre un estado amorfo y cristalino.

estructurales en nanopartículas de Bi CV con un tamaño de alrededor de 5 nm, las cuales quedaron registradas en el video con la siguiente liga: <https://docs.google.com/file/d/0Bx01WztgevkuZEkyOGNrdThxjA/edit?usp=sharing>) una secuencia del mismo se despliega en la Figura 29. Es pertinente recordar que en la síntesis no se empleó ningún tipo de modificador de superficie. Se observa que la interacción con el haz de electrones produce cambios en la partícula pasando de un estado amorfo a uno cristalino y viceversa. Es conocido que NPs de diferentes naturaleza pueden ser mantenidas en un estado de cuasi-fusión a bajas temperaturas comparadas con su punto de fusión a nivel macrocristalino, debido a la baja energía de activación de los átomos superficiales. La baja presión que se mantiene en el microscopio (1.33×10^{-5} Pa) puede también favorecer la inestabilidad estructural de las partículas con respecto a la presión atmosférica (alrededor de 10^{10} veces mayor). La presión de vapor del Bi es de 6.27×10^{-4} Pa a 544K).

4.1.2.3 Análisis termogravimétrico de NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica

A los resultados obtenidos por las técnicas descritas con anterioridad también se suma el análisis termogravimétrico en condiciones de aire dinámico de una muestra de bismuto macrocristalino, el cual se compara con el de una muestra de NPs de Bi CV obtenidas por activación mecanoquímica. La ecuación localizada en la parte superior de la Figura 30 describe el proceso de oxidación que ocurre durante el análisis. Si todo el bismuto fuera oxidado la muestra ganaría teóricamente un 10.3% de su peso inicial.

En el termograma para la muestra de bismuto a granel (Figura 30 a)) se aprecia que existe una pequeña pérdida de peso de 0.17% hasta los 380°C debido principalmente al desprendimiento de humedad. Después de esta temperatura la muestra comienza a ganar peso debido a la oxidación que comienza a ocurrir sobre la superficie, ganando solo el 1.98%. En el caso de la muestra de NPs de Bi CV sintetizadas por activación mecanoquímica (Figura 30 b)) se observa una

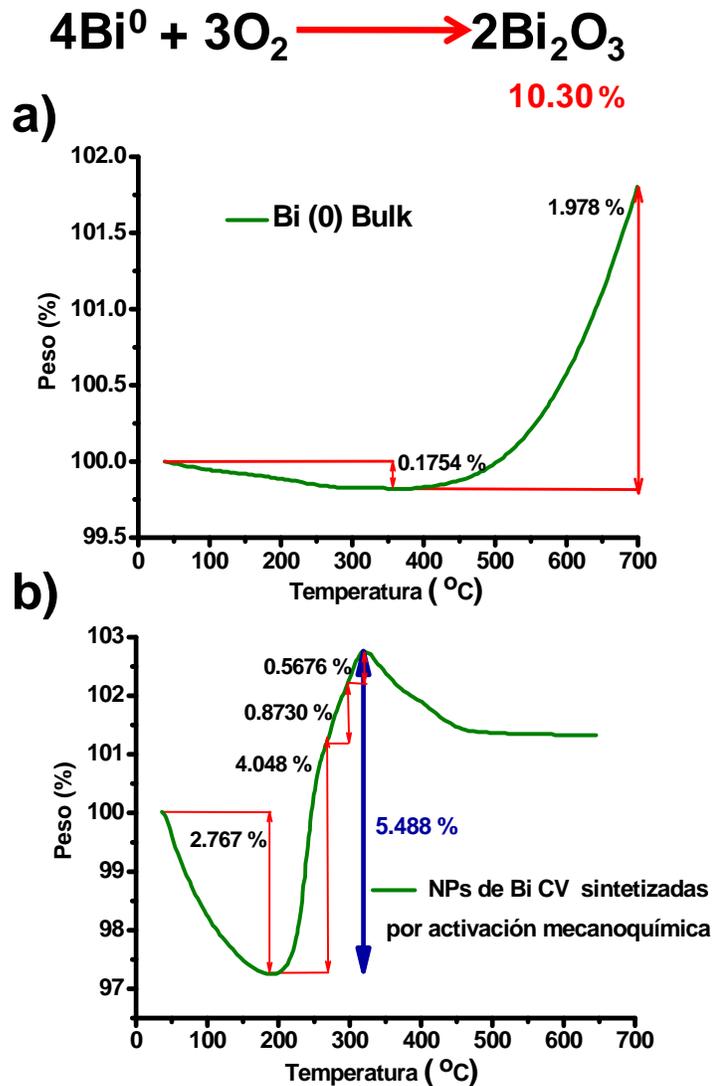


Figura 30. Termogramas obtenidos en condiciones de aire dinámico de: a) muestra de bismuto a granel. b) Muestra de NPs de Bi CV preparadas a partir de la técnica de activación mecanoquímica empleando BiCl_3 y NaBH_4

pérdida del 2.77% en peso hasta los 200°C, ocasionada por el desprendimiento de agua adsorbida en la superficie.

A diferencia de la muestra de Bi a granel, las NPs comienzan a oxidarse al calentar por encima de los 200°C, este es un resultado de los efectos de superficie; ya que como se ha comentado con anterioridad cuando se disminuye el tamaño de partícula un gran porcentaje del total de los átomos que la constituyen se encuentra en la superficie, lo que significa que los efectos de

superficie e interface se hacen más importantes. Al encontrarse la mayor cantidad de átomos en la superficie observamos que la muestra de NPs gana un 5.5 % de su peso, y en la cual una mayor proporción de bismuto se oxida en comparación con el bulk.

4.1.3 Preparación de un compuesto de NPs de Bi CV y grafito por medio de activación mecanoquímica

4.1.3.1 Caracterización del compuesto de Bi CV y grafito por DRX de polvos

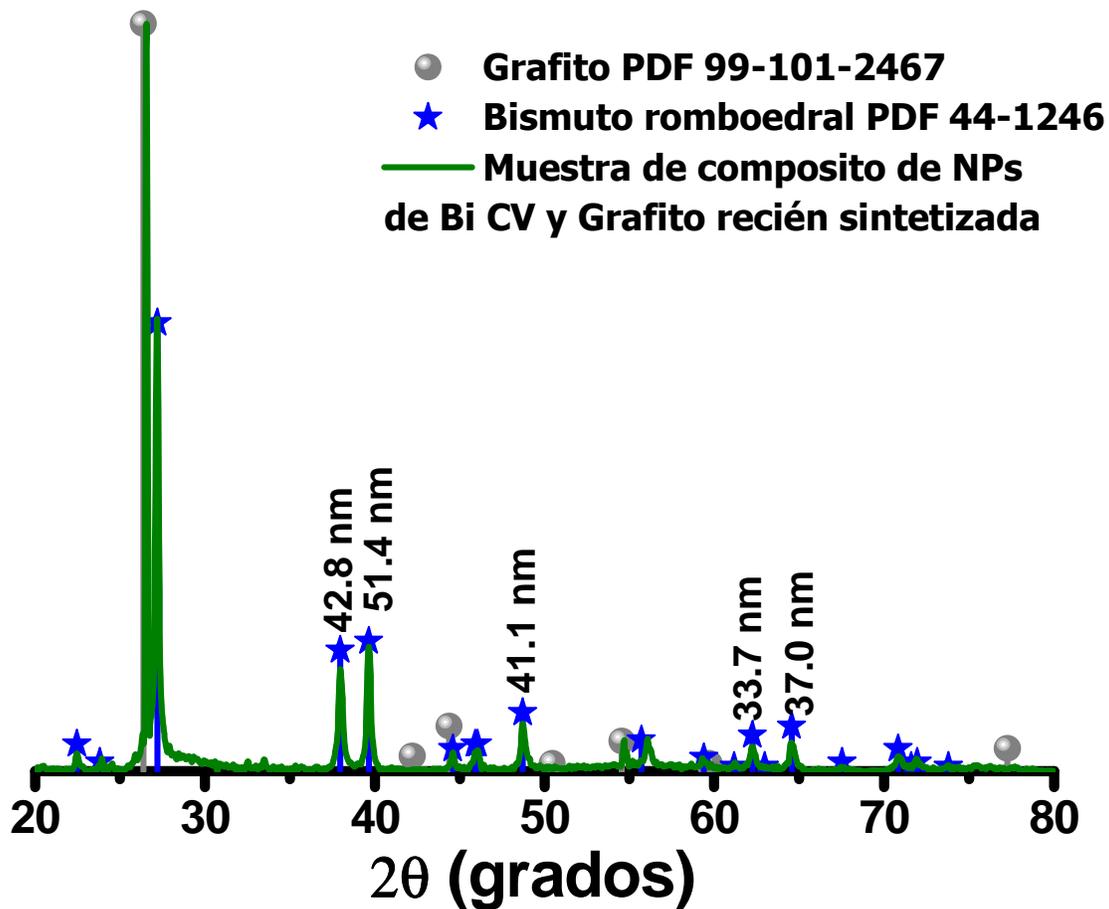


Figura 31: a) Difractograma de rayos X de polvos de una muestra compuesta por las fases de grafito y bismuto romboédrico

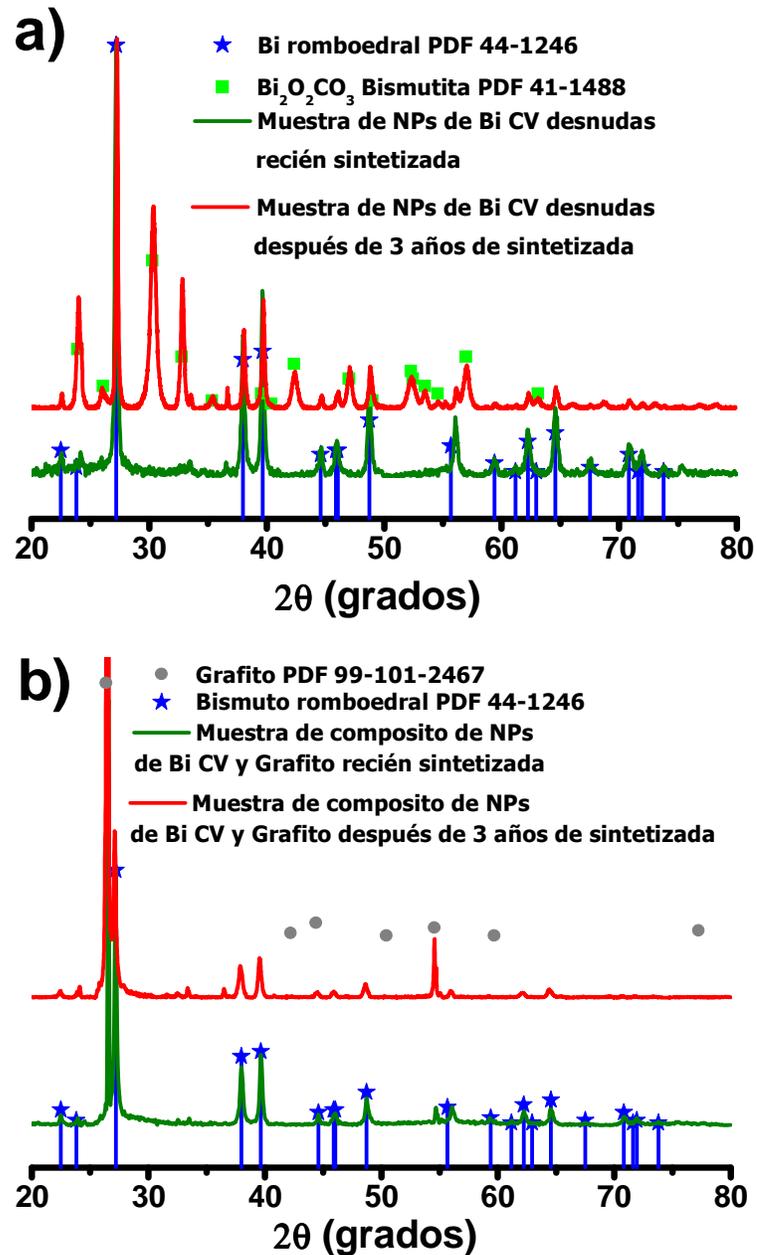


Figura 32: a) Seguimiento en el tiempo a través de DRX de una muestra de NPs desnudas de Bi CV sintetizadas por la técnica de activación mecanoquímica. b) Seguimiento en el tiempo a través de DRX de una muestra composito de grafito-NPs de bismuto.

Otra parte importante del trabajo desarrollado consistió en la síntesis de un composito de bismuto y grafito, material que es de gran interés sobre todo para aplicaciones de magneto resistencia. El difractograma obtenido se muestra

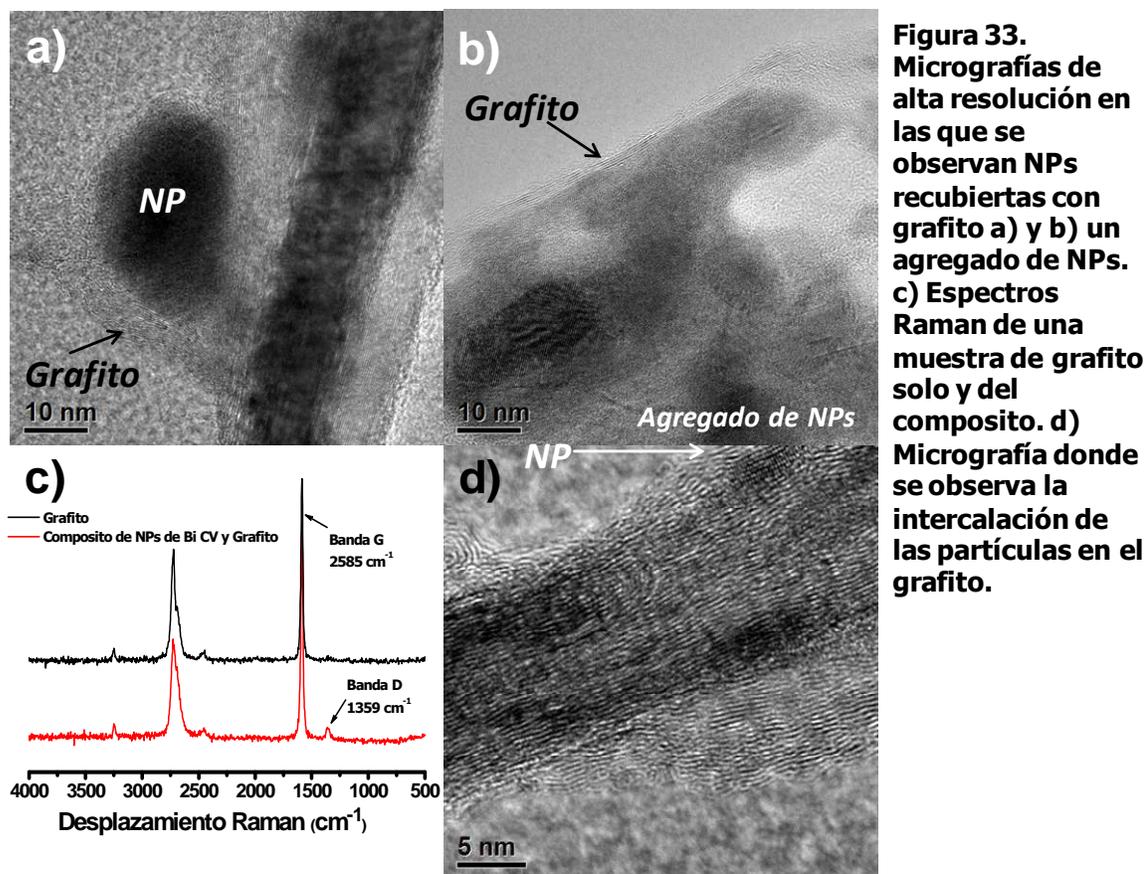
en la Figura 31, en el se observan claramente los picos que corresponden a grafito hexagonal PDF 99-101-2461, así como también la fase de bismuto romboédrico PDF 44-1248. El tamaño de partícula fue calculado con la ecuación de Scherrer, en este caso se obtuvo un intervalo de tamaños de partícula de 33.7 a 51.4 nm.

En la síntesis por activación mecanoquímica de NPs de Bi CV presentada con anterioridad no se emplea ningún tipo de modificador de superficie lo que hace a las partículas sensibles a la oxidación. Sin embargo, al realizar un seguimiento en el tiempo de la fase presente en la muestra, notamos por la técnica de difracción de rayos X de polvos que después de transcurridos tres años de sintetizada en la muestra aún se encontraban restos de bismuto romboédrico, pero también se observó de manera clara la formación de carbonato de bismuto en su fase *bismutita* (Figura 32 a)). Lo que habla de la afinidad del CO₂ por el bismuto en tiempos prolongados. Esto no ocurre cuando el Bi CV se prepara junto con el grafito, el cuál funge como una especie de modificador de superficie que la recubre y le da estabilidad en el tiempo tal y como se observa en la Figura 32 b). Sin embargo, la estabilidad del Bi CV nanoestructurado en el composito está condicionada a que realmente ocurra una buena integración de los componentes al momento de la molienda.

4.1.3.2 Análisis estructural y morfológico por *HRTEM* del composito de NPs de Bi CV y grafito

A pesar de que los resultados por difracción de rayos X de polvos indican que en la muestra existen partículas con tamaños mayores a los 32 nm, es posible apreciar por microscopia de transmisión que existen partículas pequeñas que se encuentran embebidas en una matriz de grafito. En la Figura 33 a) se presenta una partícula aislada en forma ovalada con 31 nm X 21 nm de longitud, la cual

se encuentra recubierta por varias capas de grafito. En la Figura 33 b), además, se puede observar un agregado de varias nanopartículas el cual también se encuentra rodeado por una serie de capas de grafito. La interacción entre el grafito y las nanopartículas de bismuto puede explicarse a través de la interacción que pudiera existir entre los orbitales π^* de anti-enlace del grafito y los orbitales p semillenos de las nanopartículas de bismuto.



La espectroscopia de dispersión Raman fue utilizada para observar la interacción entre el grafito y el bismuto, Figura 33 c). El grafito bien cristalizado exhibe una banda en 1580 cm^{-1} ; la cuál es llamada banda G. Si se interrumpe la estructura bien ordenada, una segunda banda aparece en 1350 cm^{-1} (conocida como banda defecto, o la banda D).^{155,156} En el caso del compuesto grafito-bismuto la posición de la banda G no ha cambiado (1568 cm^{-1}), pero podemos ver la

aparición de la banda D aunque su intensidad es muy baja. De este resultado podemos suponer que la formación de bismuto entre las láminas de grafito disminuye el ordenamiento de su estructura. Estos resultados están de acuerdo con las imágenes del nanocompuesto. La Figura 33 d) muestra una nanopartícula intercalada en el grafito; de hecho en la micrografía en la Figura 33 a) se presenta una estructura de tipo laminar y puede advertirse por la diferencia de contrastes que el bismuto se encuentra insertado entre el grafito. Hay que recordar que ambos materiales poseen la propiedad de formar estructuras laminares.

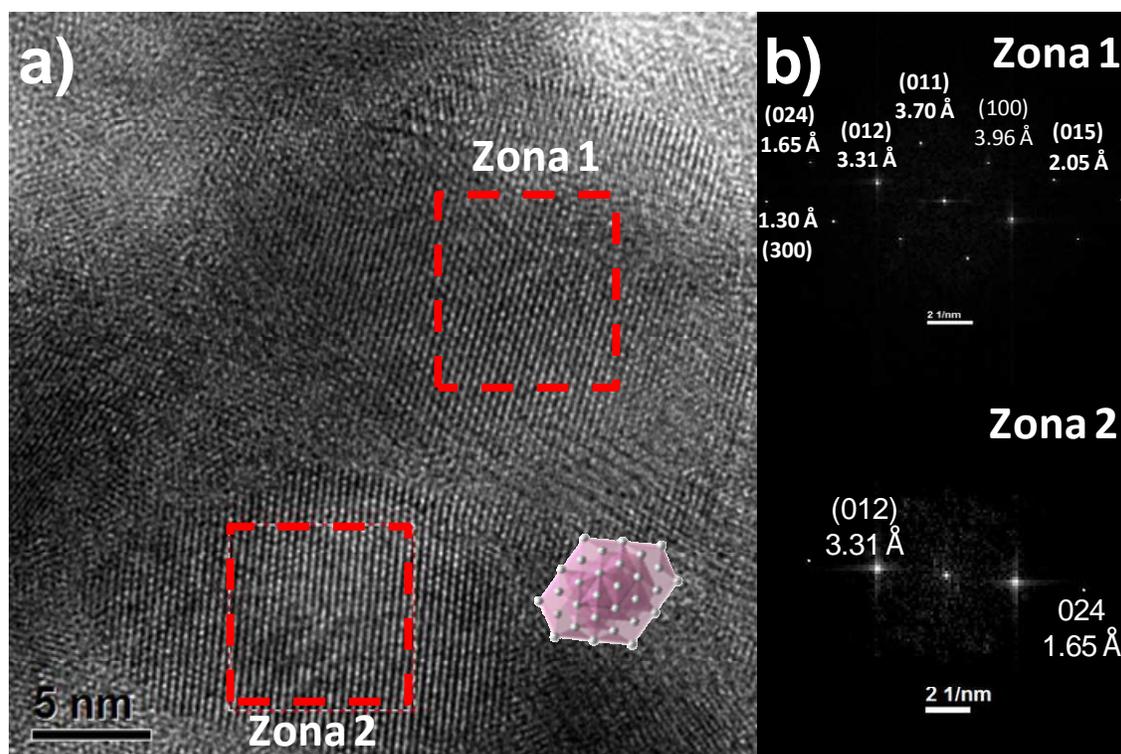


Figura 34. a) Micrografía de la muestra Bi CV y grafito, sintetizada por activación mecanoquímica en presencia de grafito. Se observa un agregado de nanopartículas. b) FFTs obtenidas del análisis en la zona 1 y 2 en a), las distancias interplanares corresponden a planos de la fase de bismuto romboédrico.

En la Figura 34 a) se observa con mayor resolución un agregado de nanopartículas, en el que se pueden notar claramente sus bordes de grano. De esta micrografía se analizaron a través de la transformada rápida de Fourier diferentes zonas que corresponden a diferentes nanopartículas en el agregado, Figura 34 b). Todas las distancias interplanares calculadas corresponden a planos de la fase de bismuto romboédrico (PDF 44-1246). Puede notarse que los planos que se observan en la *FFT* de la zona 2 también se aprecian en la zona 1; lo que nos hace suponer que nos encontramos ante un agregado orientado de NPs de Bi. CV. Este tipo de agregados orientados no fueron observado en aquellas muestras de Bi CV en ausencia de grafito

4.2 Síntesis de NPs coloidales de α -Bi₂O₃

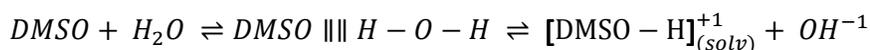
4.2.1 Síntesis en DMSO

En los últimos años, se han realizado esfuerzos enfocados a la preparación y caracterización de nanoestructuras de óxido de bismuto Bi₂O₃ debido a sus propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y catalíticas. Algunos de los métodos para la obtención de Bi₂O₃ ya han sido presentados en la sección de antecedentes de este trabajo de tesis. Sin embargo, las estructuras obtenidas en estos trabajos de investigación no tienen los tamaños nanométricos requeridos para ser considerados como nanopartículas y algunas de ellas se encuentran como materiales agregados. En esta tesis, dado que se decidió trabajar en condiciones de presión y temperatura ambiente, se tiene como objetivo la obtención de la NPs de Bi₂O₃, en su fase alfa, mediante la adición de un hidróxido alcalino a soluciones de sales de bismuto. A diferencia de los trabajos que se han informado con anterioridad, para la obtención de las dispersiones coloidales de Bi₂O₃ en lugar de emplear soluciones acuosas ácidas se empleó DMSO como disolvente, debido a que la sal Bi(NO₃)₃•5H₂O es

solvatada eficientemente y a que el Bi(III) forma compuestos estables con el DMSO, como ya se explicó en la sección 4.1.1.1.

La síntesis de estas dispersiones ha sido detalladas en la parte experimental, se desarrollaron dos variantes que requieren la solubilización de la sal de bismuto en 24.5 mL del disolvente. Las soluciones fueron calentadas a 80°C y burbujeadas con argón, al menos durante 15 minutos, para desplazar los gases que pudieran encontrarse disueltos en el disolvente. Una vez transcurrido este tiempo se adicionaron 0.5 mL de una disolución acuosa de NaOH, o de KOH, 0.05M. Las condiciones alcalinas necesarias para la formación del óxido fueron proporcionadas por los iones OH⁻¹ adicionados al medio de reacción; pero además el contenido de agua que representa el 2% del volumen total refuerza el carácter básico del medio de reacción.

Como se explicó previamente en la parte de los antecedentes, las interacciones por puente de hidrógeno DMSO-H₂O son mucho más fuertes que las interacciones entre H₂O- H₂O; lo que ocasiona la disociación de la molécula del agua generando iones hidroxilo de acuerdo a la siguiente ecuación:



4.2.1.1 Caracterización por DRX de polvos

Para realizar en parte la caracterización del Bi₂O₃ obtenido por las dos variantes que se presentan en este trabajo de tesis, se prepararon muestras en polvo para ser analizadas por las técnicas de difracción de rayos X de polvos y por espectroscopia de dispersión Raman. Para ello fue necesario incrementar las concentraciones de los reactivos hasta 10⁻²M, manteniendo las mismas relaciones estequiométricas y obteniéndose polvos muy finos de color amarillo cremoso.

De cada variante se sintetizaron al menos tres réplicas cuyos difractogramas son presentados en la Figura 35 a) para las sintetizadas con NaOH y la Figura 36 b) para las obtenidas con KOH.

En la Figura 35 a) puede observarse que la muestra uno presenta cierta cristalinidad, pero en el caso de las muestras 2 y 3, si bien conservan algunos picos bien definidos también se observa una señal ensanchada lo que sugiere la presencia de material amorfo, o de tamaño de partícula muy pequeño, con un orden cristalino a muy corto alcance. Los picos observados en las muestras coinciden perfectamente en intensidad y en posición con los difractogramas informados para la fase α del Bi₂O₃ (PDF 41-1449). También se hizo una comparación con las señales informadas para el carbonato de bismuto conocido como *Bismutita* Bi₂O₂CO₃ que tiene un arreglo cristalino tetragonal (PDF-41-1488), el cual no mostró correspondencia con los picos de difracción observados en las muestras antes mencionadas.

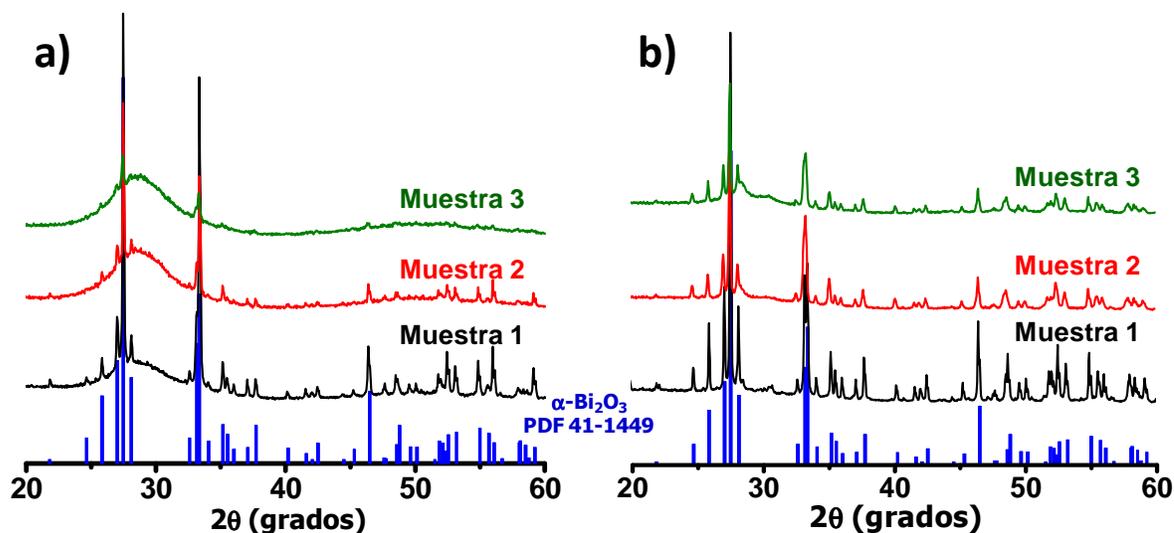
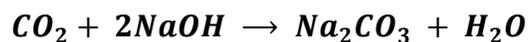


Figura 35. a) Difractogramas de rayos X de tres muestras precipitadas con NaOH empleando como sal de partida el nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃•5H₂O en DMSO, en concentraciones 10⁻² M. b) Difractogramas de rayos X de tres muestras precipitadas con KOH empleando como sal de partida Bi(NO₃)₃•5H₂O en DMSO en concentraciones 10⁻² M.

Los difractogramas mostrados en la Figura 35 b) que corresponden a muestras sintetizadas con KOH, son un argumento contundente de la formación del óxido de bismuto, α -Bi₂O₃ (PDF 41-1449). En esos difractogramas no se observa la presencia de material amorfo.

Taylor *et al.*¹⁵⁷ han mostrado que es posible la conversión de α -Bi₂O₃ a bismutita Bi₂O₂CO₃ en soluciones acuosas carbonatadas, formando un carbonato básico de bismuto como intermediario (BiO)₄(OH)₂CO₃.

Debido a que el hidróxido de sodio, tanto en solución, como en estado sólido puede reaccionar con el CO₂ atmosférico, produciendo Na₂CO₃, según la reacción:



se prepararon disoluciones acuosas de NaOH exentas de carbonato en agua, a la que previamente se le eliminó el CO₂. Para ello fue necesario hervir primero durante varios minutos el agua desionizada y burbujearla con Ar, durante otros 15 minutos para asegurar el desplazamiento de todos los gases disueltos. Si bien durante la síntesis se tomaron todas las precauciones antes mencionadas, el hidróxido de sodio en forma de hojuelas, a pesar de ser de grado analítico, contiene impurezas de carbonato. Por tal razón, es posible que el material amorfo observado en las muestras sintetizadas con NaOH sea algún carbonato de bismuto.

4.2.1.2 Caracterización por HRTEM

Se realizó la caracterización por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución de una muestra de óxido de bismuto sintetizada a partir de la sal de nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃•5H₂O a una concentración 10⁻² M y empleando NaOH como precipitante.

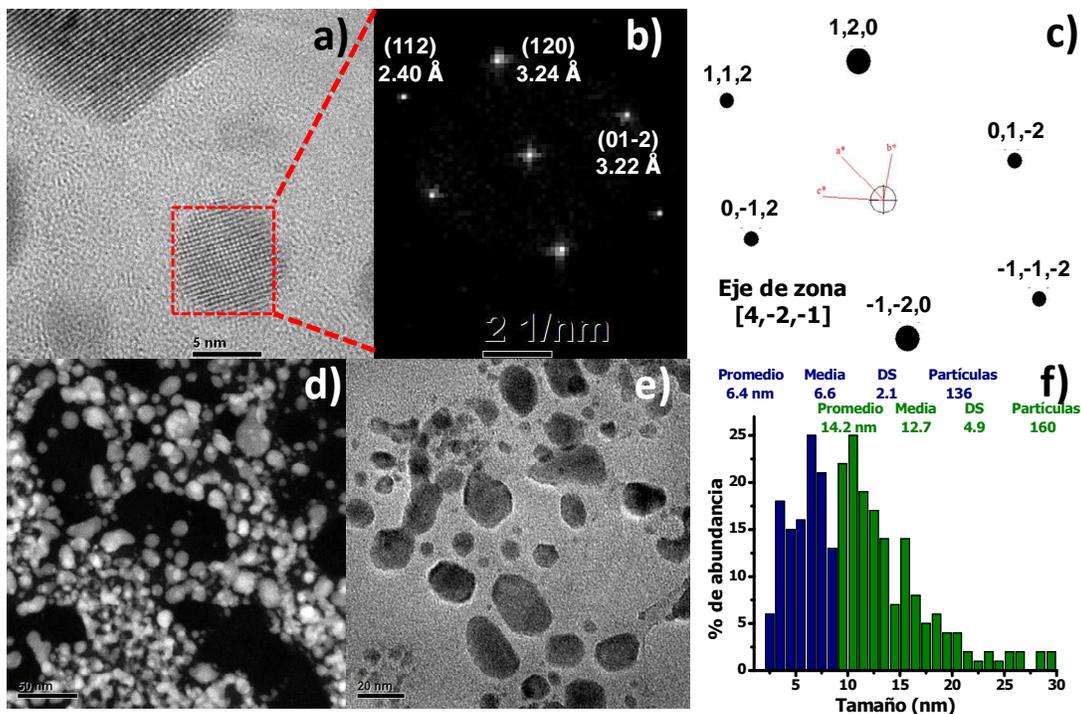


Figura 36. a) Imagen obtenida por HRTEM en la que se observan pequeños nanocristales. b) FFT obtenida del procesamiento de la zona marcada en a). c) Simulación de la red inversa de óxido de bismuto monoclinico (fase α) teniendo como proyección en el eje de zona [4,-2,-1]. d) Micrografía obtenida por la técnica de contraste Z. e) Micrografía de transmisión electrónica de campo claro. f) Distribución de tamaños de partícula obtenida del conteo y medición de 296 partículas. La muestra en polvo fue obtenida empleando concentraciones 10⁻²M.

En la Figura 36 a) aparece una micrografía de alta resolución, la cual fue analizada y procesada; su respectiva transformada de Fourier se muestra en la parte b) de la misma figura. Las distancias interplanares fueron calculadas a

partir de la *FFT*, las cuales corresponden a diferentes planos de la fase α de óxido de bismuto conocida como *bismita*, (PDF 41-1449). La Figura 36 c) muestra la proyección de la red inversa de la estructura de óxido de bismuto monoclinico modelada con el programa *CaRIne* versión 3.1 y orientada sobre el eje de zona [4,-2,-1]. Por lo tanto, a partir de la concordancia que hay entre las reflexiones obtenidas en el procesamiento de la micrografía con las estimadas por la simulación, así como la correspondencia con los ángulos entre ellas, es posible afirmar que la partícula analizada pertenece a la fase α de óxido de bismuto.

La Figura 36 d) incluye una micrografía de campo oscuro adquirida por la técnica de contraste Z, en tanto que la Figura 36 e) muestra una micrografía de transmisión de campo claro. A partir de estas imágenes se determinó la distribución de tamaño de partícula, misma que se muestra en la parte f) de la Figura 36. La distribución de tamaños exhibe un comportamiento bimodal, donde la distribución con tamaños más grandes tiene un tamaño promedio de 14.2 nm y una desviación estándar de 4.9 nm. En tanto que la distribución de partículas más pequeñas tiene un tamaño promedio de 6.4 nm y una desviación estándar de 2.1 nm. Las estadísticas fueron obtenidas de un conteo de 296 partículas. Es de llamar la atención que a pesar de haber usado concentraciones "relativamente altas" de 10^{-2} M, algo no muy habitual en éstos métodos ya que las concentraciones bajas son un factor que permite regular el tamaño de partícula, en esta síntesis se obtienen partículas realmente pequeñas, aunque con una distribución amplia, que va desde los 2 nm hasta los 30nm, lo que en comparación con otros métodos de síntesis informados en la literatura no es del todo desfavorable. Las partículas con los tamaños más pequeños detectadas en las micrografías pueden ser las responsables del ensanchamiento de los picos observados en los difractogramas de rayos X.

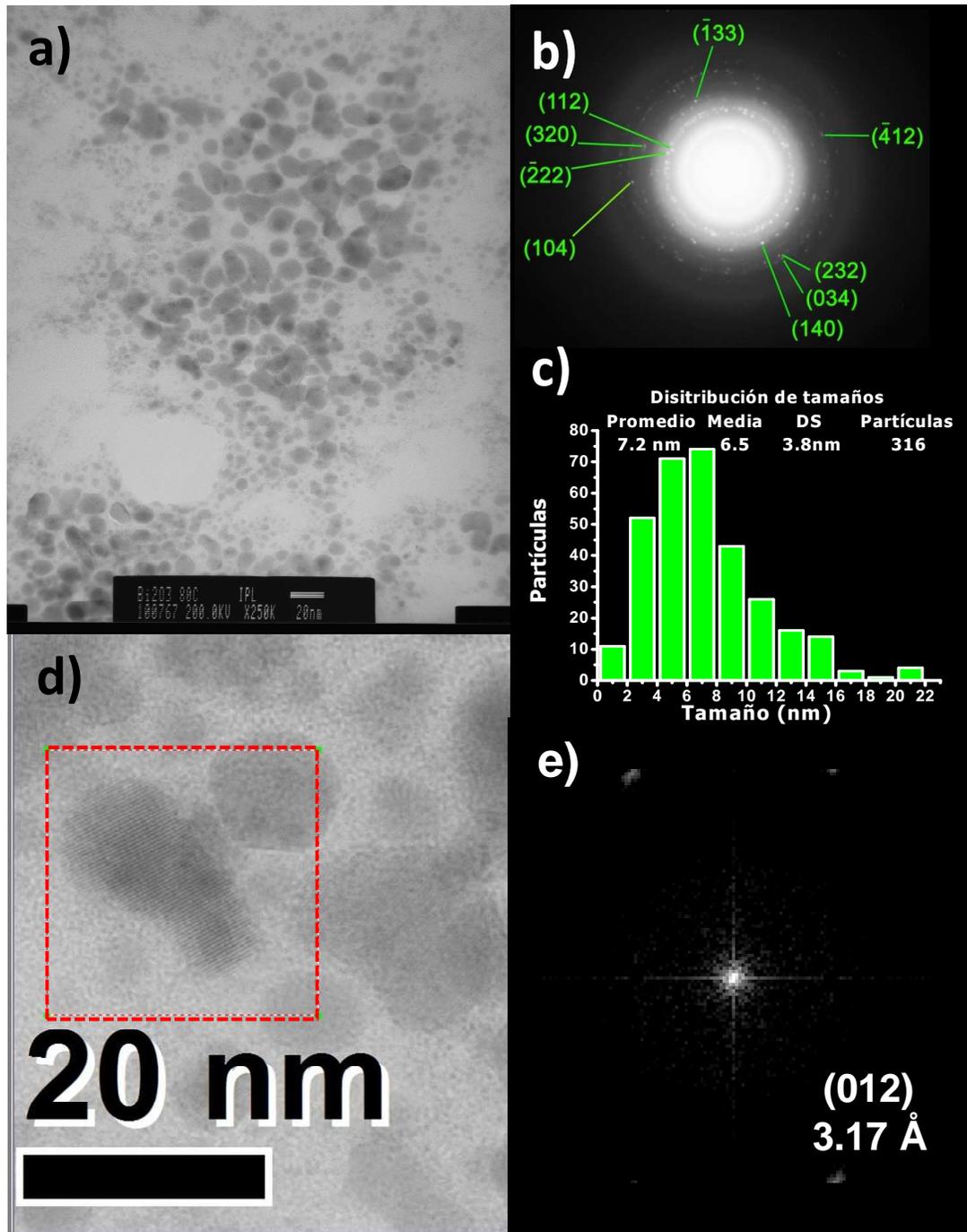


Figura 37. a) Micrografía de TEM de una dispersión coloidal de Bi₂O₃ recién sintetizada a partir de concentraciones 10⁻³M. b) Patrón de difracción electrónica en transmisión y las correspondientes familias de planos para cada reflexión. c) Distribución de tamaños de partícula. d) Imagen de que muestra nanopartículas con forma aproximadamente esférica. e) FFT obtenida del análisis directo sobre una zona marcada en d).

Para el caso de la síntesis de óxido de bismuto con KOH, una dispersión coloidal recién sintetizada, cuyas concentraciones fueron de 10^{-3} M, se caracterizó utilizando la técnica de *HRTEM*. La Figura 37 a) muestra una micrografía típica de esta dispersión. En ella se observan partículas con forma aproximadamente esférica. El patrón de difracción electrónica es mostrado en la Figura 37 b) donde los valores obtenidos de la medición de las distancias interplanares corresponden con los planos informados para el óxido de bismuto α -Bi₂O₃ "bismita" (PDF 41-1449). La distribución de tamaños fue obtenida a partir de la medición de un total de 316 partículas, el tamaño promedio es de 7.2 nm y con una desviación estándar de 3.8 nm (Figura 37 c)). La distancia interplanar medida a través de la *FFT* (Figura 37 e)) obtenida del análisis sobre las partículas en la Figura 37 d) también coincide con las distancia del óxido de bismuto. Si bien por esta variante de síntesis empleando concentraciones menores es posible obtener partículas pequeñas de óxido de bismuto fase α con una distribución de tamaños de partícula mas estrecha.

Es importante mencionar que por lo general los métodos de síntesis coloidales de NPs emplean bajas concentraciones de reactivos para poder favorecer la formación de pequeños cúmulos. Sin embargo, en los dos anteriores casos presentados en este trabajo, se utilizaron concentraciones relativamente altas de 10^{-2} M y 10^{-3} M, obteniéndose aún así nanoestructuras muy bien dispersas y con tamaños mucho menores a los informados en la literatura. Esto fue logrado con el uso del DMSO como disolvente; que al ostentar una constante dieléctrica alta, actuar como agente complejante, tener un carácter básico y su alta viscosidad ayudan a modular la tensión interfacial, estabilizando NPs de tamaños pequeños.

4.2.1.3 Caracterización por espectroscopia de dispersión Raman

Para continuar con la caracterización de las diferentes muestras obtenidas con sosa se recurrió a una técnica muy sensible como es la espectroscopia de dispersión Raman, la cual permite obtener información de los efectos vibracionales de los enlaces químicos. La estructura cristalina del óxido de bismuto α -Bi₂O₃ pertenece al grupo de simetría C_{2h} , el cual exhibe 30 modos vibracionales teóricamente activos en Raman; sin embargo, experimentalmente sólo pueden observarse 15.¹⁴⁴ En la región por debajo de los 200 cm⁻¹ se han observado picos muy finos, atribuidos a modos vibracionales de elementos pesados tales como el bismuto, así como también a vibraciones de la red. En la región por encima de los 200 cm⁻¹ picos de alta intensidad y anchos son debidos a vibraciones del tipo *stretching*, o de tensión entre los oxígenos y el bismuto.¹⁵⁸ En la Figura 38 a) se muestran los espectros obtenidos de las diferentes muestras sintetizadas con NaOH; así como los espectros Raman de muestras de óxido de bismuto α -Bi₂O₃ y carbonato de bismuto Bi₂O₂CO₃ policristalinos. El equipo empleado utiliza un láser Nd:YVO₄, de doble frecuencia, con una λ de excitación de 532 nm, la potencia del haz incidente puede ser variada de 0.1 a 100 mW. El equipo permite sólo hacer un barrido a partir de 150 cm⁻¹, debido al filtro utilizado para eliminar la radiación de excitación, por tal razón no es posible observar señales por debajo de esa frecuencia. Puede advertirse que las señales del óxido de bismuto α -Bi₂O₃ policristalino coinciden en posición y forma con las muestras 1 y 3. Pero es la muestra 2, la que presentó una respuesta totalmente diferente, este espectro se comparó con el de la bismutita Bi₂O₂CO₃. Si bien ambos espectros muestran ciertas tendencias en común, no es posible asegurar en el caso de la muestra 2 que las señales sean debidas a alguna especie de carbonato.

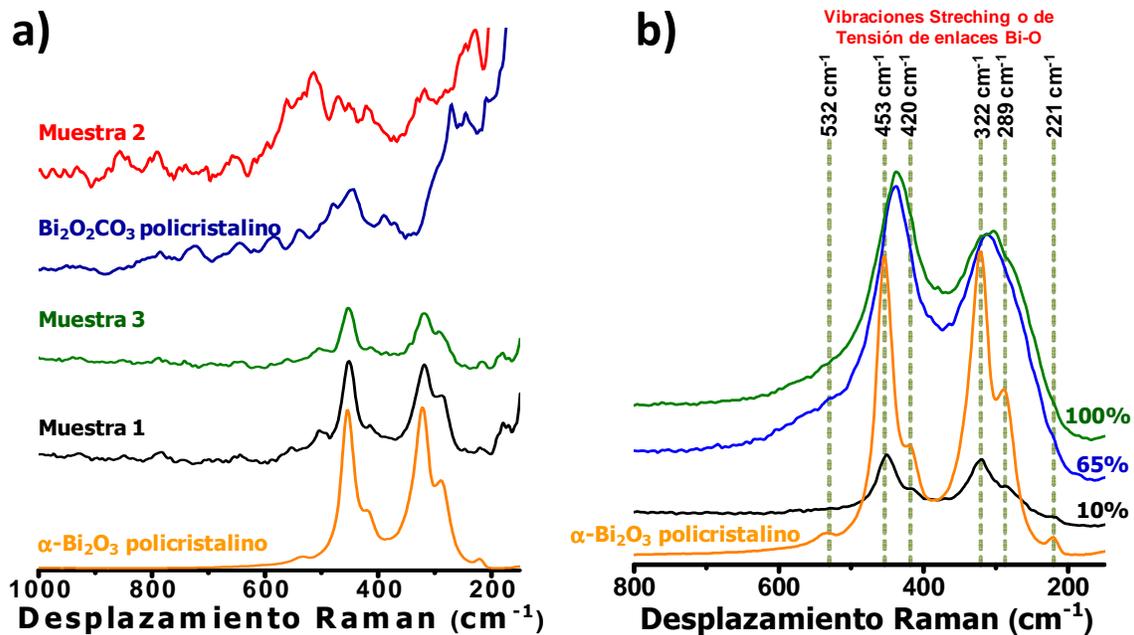


Figura 38. a) Espectros de dispersión Raman de las tres muestras sintetizadas con sosa, las cuales se compararon con los espectros obtenidos de muestras policristalinas de α -Bi₂O₃ y Bi₂O₂CO₃. Los espectros fueron registrados empleando una potencia del láser del 100% (100mW). b) Espectros de dispersión Raman adquiridos con diferentes potencias del láser 10% (10mW), 60% (60mW) y 100% (100mW) de la muestra 1 sintetizada con potasa. También, se muestra el espectro del α -Bi₂O₃ policristalino empleando 100% (100mW) de potencia del láser.

En la Figura 38 b) se exhiben los espectros de dispersión Raman de una muestra de α -Bi₂O₃ precipitada con KOH, usando diferentes potencias del láser. Cuando la muestra fue medida al 60% y al 100% de la potencia del láser, se advierte que las bandas más intensas a 453 cm⁻¹ y 322 cm⁻¹, pertenecientes al α -Bi₂O₃ policristalino se encuentran desplazadas y la banda a 532 cm⁻¹, desaparece. Las bandas localizadas en 420cm⁻¹, 289 cm⁻¹ y 221cm⁻¹, tampoco se observan de manera evidente, debido a su ensanchamiento y al de las señales adyacentes, obteniéndose como resultante únicamente dos bandas. Las diferencias entre los espectros Raman pueden explicarse debido que a medida que se disminuye el tamaño de partícula el porcentaje de átomos que se encuentran en la superficie se incrementa de una manera considerable, presentando sus esferas de coordinación insatisfechas. Estos átomos están

sometidos a fuerzas de interacción menores a las de los átomos que conforman el interior de la partícula, aumentando la amplitud de las vibraciones. Adicionalmente las irregularidades o defectos en la superficie también pueden influenciar esa variación. Mientras que a diferencia del material policristalino la mayoría de los átomos que lo conforman se encuentran en el seno de la fase y son sus enlaces los que gobiernan la respuesta Raman. Tal como ocurre con la densidad electrónica, cuando disminuye el tamaño, la densidad de los fonones, o vibraciones reticulares cuantizadas se ve influenciada por la dimensionalidad del material. Por todas estas razones los picos pueden ensancharse y desplazarse hacia menores frecuencias cuando se disminuye el tamaño de la partícula. Estos efectos han sido observados en otro tipo de nanoestructuras como es en el caso del ZnO, TiO₂, Silicio por solo mencionar algunos.^{159,160}

4.2.1.4 Caracterización por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible (modo de reflectancia difusa) y por análisis termogravimétrico.

Las diferentes muestras en polvo de óxido de bismuto nanoestructurado, sintetizadas con NaOH y con KOH, también fueron analizadas por espectroscopia de absorción electrónica (modo de reflectancia difusa), sus espectros de absorción modificados a través de la ecuación Kubelka-Munk son mostrados en la Figura 39 a). En la misma figura se presentan también los espectros del óxido de bismuto α -Bi₂O₃ y del carbonato de bismuto Bi₂O₂CO₃ policristalinos con fines comparativos. La muestra sintetizada con NaOH tiene dos transiciones electrónicas, lo que nos hace suponer la presencia de dos materiales distintos; una transición es muy cercana a la del óxido de bismuto policristalino α -Bi₂O₃ y la segunda podría corresponder a la transición de algún

carbonato de bismuto. En el caso de la muestra sintetizada con KOH solo se observa una transición atribuible a la presencia de α -Bi₂O₃.

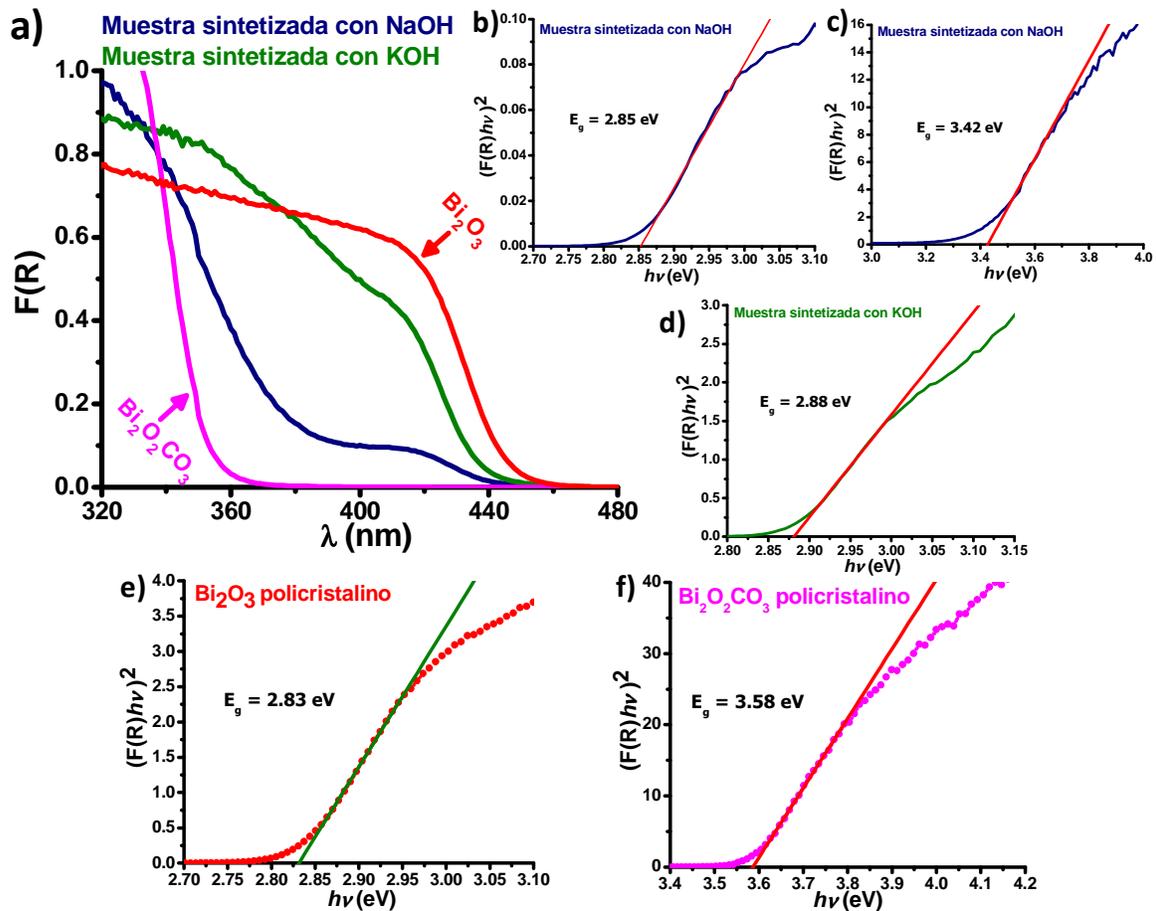


Figura 39. a) Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible obtenidos por la técnica de reflectancia difusa de muestras en polvo precipitadas con NaOH y KOH, los cuales son comparados con los espectros del óxido y de carbonato de bismuto policristalinos. b) y c) Gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ de la muestra sintetizada con NaOH. d) Gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ la muestra sintetizada con KOH. En ambos casos se empleó como sal de partida $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en DMSO en concentraciones 10^{-2} M.

Los gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ correspondientes a la muestra de óxido de bismuto sintetizada con NaOH son presentados en las Figuras 39 b) y c). En el espectro de absorción de esta muestra se observaron dos transiciones; la primera con una energía de 2.85 y la segunda de 3.42 eV eV. La muestra

sintetizada con KOH únicamente tiene una transición cuyo valor del *band gap* estimado es de 2.88 eV (Figura 39 d), valor ligeramente corrido al azul comparado con el de óxido de bismuto policristalino, 2.83eV (Figura e)). En tanto que el carbonato de bismuto Bi₂O₂CO₃ policristalino presenta un valor de *band gap* de 3.58eV (Figura f)).

Debido a que los espectros de absorción electrónica obtenidos usando el modo de reflectancia difusa, no demuestran de manera contundente la presencia de algún tipo de carbonato se realizaron estudios por la técnica de análisis térmico.

La descomposición térmica de los carbonatos ha sido parte de las reacciones en estado sólido más estudiadas debido a su importancia tecnológica. La cinética de descomposición de diversos tipos de carbonatos metálicos ha sido estudiada, viéndose en la mayoría de los casos la formación del óxido correspondiente junto con el desprendimiento de CO₂. La temperatura a la que esto ocurre depende del arreglo cristalino de cada compuesto y de la posible transformación entre las diferentes fases que el mismo pudiera presentar.¹⁶¹

En la Figura 40 a) se presenta el termograma de una muestra de carbonato de bismuto policristalino, se observa la descomposición del compuesto en óxido de bismuto y CO₂. La pérdida de peso es atribuible al desprendimiento del gas formado y ocurre a una temperatura entre 325°C y 400°C, con un valor de 8.616% que es muy cercano al teórico, 8.62%. Las muestras de óxido de bismuto sintetizadas con NaOH y KOH también fueron analizadas; sus respectivos termogramas son presentados en las partes b) y c) de la Figura 40. También aparecen sus derivadas, las cuales permiten determinar de manera inequívoca los intervalos de temperaturas en que ocurren las pérdidas de peso. Para la muestra sintetizada con NaOH se observaron tres pérdidas de peso. La primera ocurrió con el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 200°C, correspondiente a la pérdida de humedad adsorbida sobre la superficie.

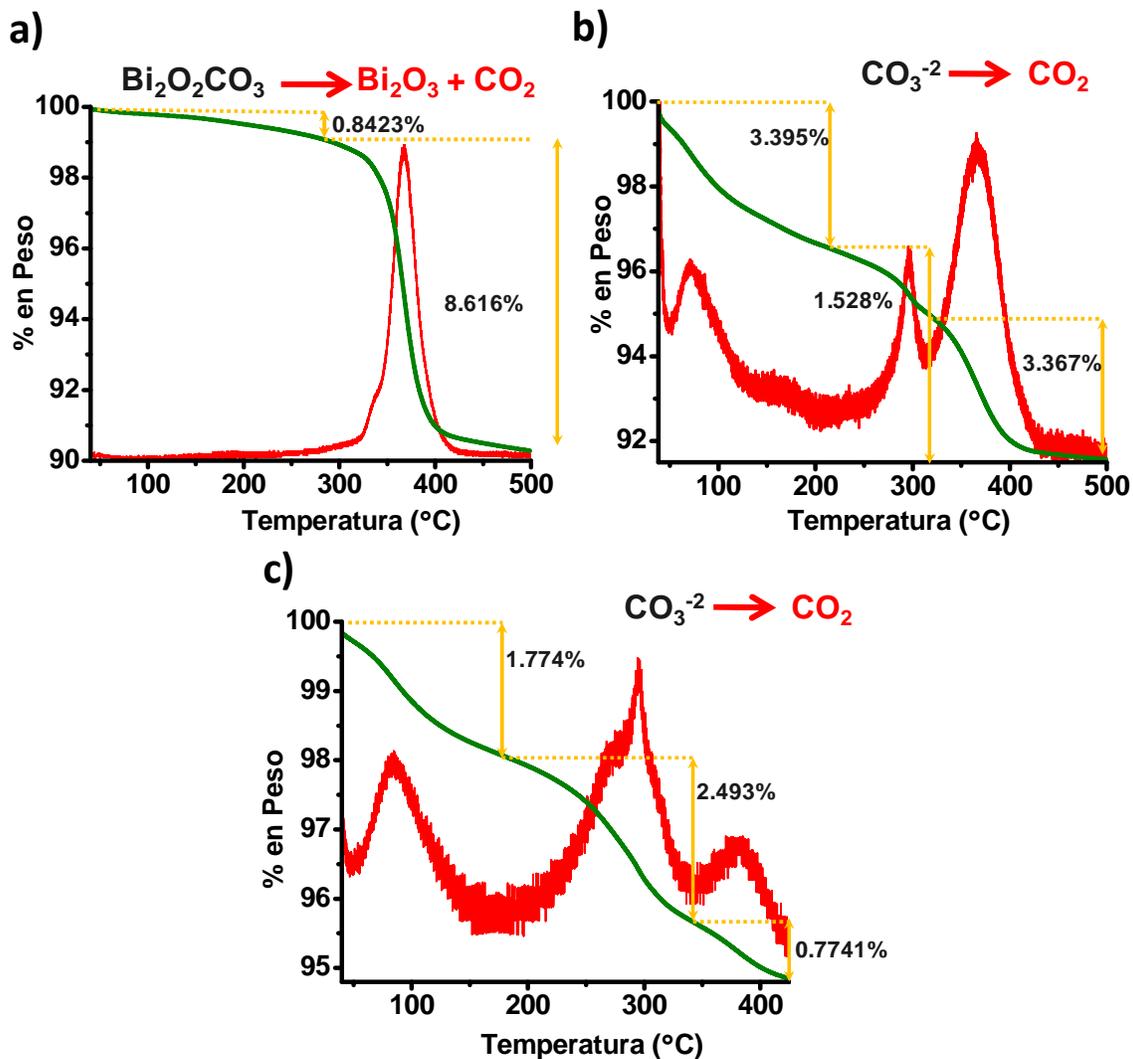


Figura 40. Termogramas que presentan la pérdida en % en peso vs. temperatura de: a) la muestra policristalina de carbonato de bismuto, Bi₂O₂CO₃. b) Termograma de una muestra de óxido de bismuto coprecipitado con NaOH. c) Termograma de una muestra de óxido de bismuto coprecipitado con KOH. Para la síntesis de las muestras analizadas se empleó como sal de partida Bi(NO₃)₃•5H₂O en DMSO a concentraciones 10⁻² M.

La segunda entre los 200°C a 320°C debida a transformación de algunos grupos hidroxilo en agua. Finalmente por arriba de los 320°C hasta los 440°C, la descomposición de los carbonatos contenidos en la muestra y que corresponden al 3.367%.

La muestra sintetizada con KOH también presenta tres pérdidas de peso. La primera ocurre por el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta los 175°C debida nuevamente al agua adsorbida. La segunda entre los 175°C y los 340°C, debida a los grupos hidroxilos perdidos en forma de agua y por último entre los 340°C y los 425°C, la pérdida de los carbonatos con un 0.774% de pérdida en peso.

La diferencia debida a la pérdida de carbonatos entre una muestra y otra, 3.367% para la muestra sintetizada con NaOH y 0.774% para la sintetizada con KOH, puede corresponder al hecho que tanto en disolución, como en estado sólido, es posible la formación de carbonato de sodio, tal y como se explicó anteriormente en la sección 4.2.1.1 (pagina 92); mientras que no es posible la generación del carbonato de potasio. Un factor termodinámico que sustenta esta afirmación es el valor de la entalpía estándar de formación para el carbonato de sodio, $\Delta H_f^\circ Na_2CO_3 = -270$ kcal/mol, magnitud negativa que sugiere que el proceso de formación es exotérmico y que no requiere de energía para que se lleve a cabo. En tanto que la entalpía estándar de formación de carbonato de potasio es de $\Delta H_f^\circ K_2CO_3 = 275.35$ kcal/mol, valor positivo que indica que para su formación es necesario cubrir con ciertos requerimientos energéticos limitando con ello su espontaneidad.

4.2.1.1 Espectros de absorción electrónica de las dispersiones coloidales de Bi₂O₃ sintetizadas empleando como agentes precipitantes NaOH y KOH

En la Figura 41 a) y 41 b) se muestran los espectros de absorción, tanto de la sal de nitrato de bismuto en DMSO; de una solución de NaOH en DMSO; de una disolución de KOH, así como los espectros de las dispersiones coloidales resultantes. El cambio en la respuesta óptica de la sal solvatada es evidente una vez que se ha adicionado la base, y se mantiene prácticamente sin variaciones a

lo largo de tiempo. Las dispersiones coloidales resultantes tienen carácter liofílico debido a la afinidad de las nanopartículas de Bi₂O₃ por el disolvente. La solvatación de éstas se da gracias al carácter donador del DMSO sobre los átomos de Bi⁺³ localizados en la superficie. Esta interacción con el disolvente hace que las dispersiones coloidales sean bastante estables, aún en ausencia de especies modificadores de superficie.

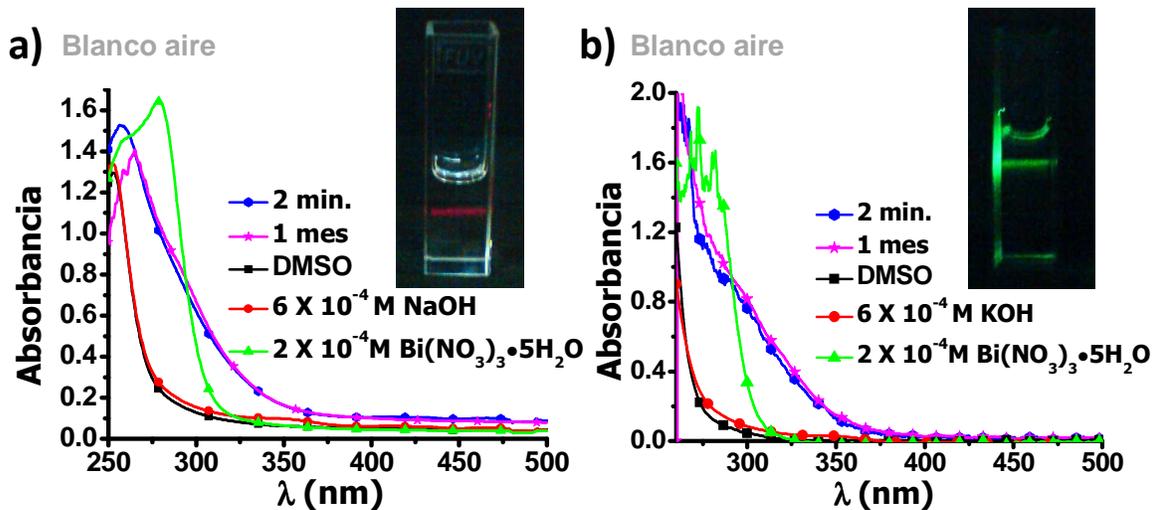


Figura 41. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible obtenidos en una celda de 1cm de paso óptico, de la sal de partida Bi(NO₃)₃ • 5H₂O (2X10⁻⁴ M); para cada una las fuentes de iones OH⁻¹, a una concentración 6X10⁻⁴ M. a) Dispersión coloidal de NPs de Bi₂O₃ obtenidas empleando NaOH como medio precipitante. b) Dispersión coloidal de NPs de Bi₂O₃ obtenidas empleando KOH como medio precipitante.

Insertadas sobre la Figuras 41 a) y b) se muestran dos imágenes en las que se observa el efecto Tyndall, que es un fenómeno por el cual se pone de manifiesto la presencia de las partículas en el medio, al dispersar o esparcir la luz incidente, mientras que las disoluciones verdaderas no lo hacen. Esta diferencia permite distinguir a aquellas mezclas homogéneas de las dispersiones.

4.2.2 Síntesis de α -Bi₂O₃ en H₂O

4.2.2.1 Caracterización por DRX de polvos

Las muestras de óxido de bismuto en polvo sintetizadas por éste método fueron aisladas por medio de centrifugación, posteriormente fueron analizadas por la técnica de difracción de rayos X. En la Figura 42 se muestra el difractograma en el cuál puede notarse claramente la presencia de la fase α de Bi₂O₃, conocida como *bismita*. Es importante hacer notar que a pesar de haberse realizado la síntesis en agua no se observa la presencia de algún tipo de carbonato, gracias a las precauciones tomadas durante la preparación. Al comparar los picos de la muestra con la ficha de la *bismita* PDF 41-1449 vemos que corresponden perfectamente en posición, sin embargo notamos que las intensidades de los mismos varían con respecto al de la ficha. Tal es el caso del pico para el plano (111) cuya intensidad en la muestra está por debajo de su equivalente de la referencia, lo mismo ocurre para los planos (121), (041) y (-321) por solo mencionar algunos. Caso contrario ocurre con los planos (002), (012) y (200), donde la intensidad de la muestra en esos picos se encuentra por encima de lo esperado. Los picos que corresponden a los planos (111), (120) y (012) fueron analizados a través de la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño de cristal sobre esos planos, los picos fueron previamente deconvolucionados para evitar cualquier error en la estimación que para el caso de estos tres resultó en un tamaño mayor a los 100 nm. Para el caso de los planos (022) y (041) se estimó un tamaño de cristal de 94.5 y 80.1 nm respectivamente. Por todo lo anteriormente observado hace suponer que la muestra presenta textura y que en la síntesis se favorece el crecimiento de unos planos sobre otros.

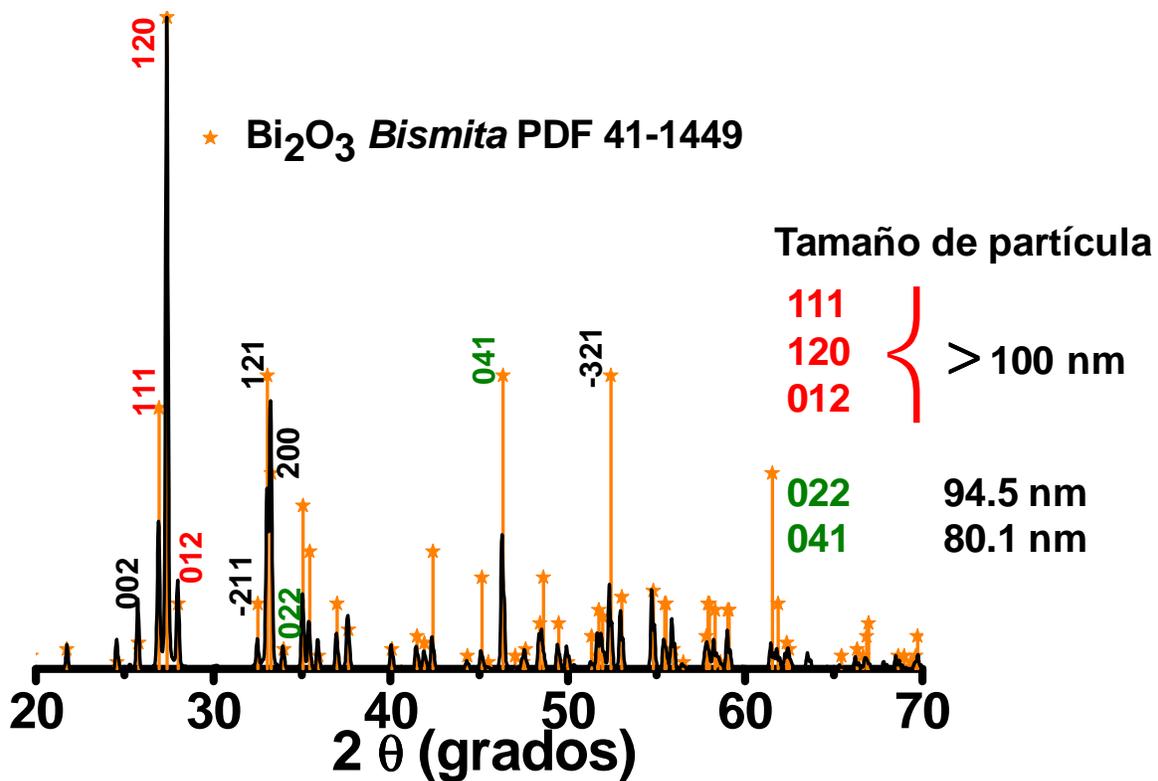


Figura 42. Difractograma de rayos X de una muestra de Bi₂O₃ precipitada con KOH empleando como sal de partida el nitrato de bismuto Bi(NO₃)₃•5H₂O en H₂O, a concentraciones 10⁻³ M.

4.2.2.2 Caracterización por HRTEM

Las imágenes obtenidas por microscopía de transmisión ayudaron a corroborar que efectivamente la muestra presenta textura, es decir, que el crecimiento de los cristales se da de manera preferencial en una dirección o en un plano. En la Figura 43 a) se observan cristales alargados en forma de varillas de varias micras de largo y con un grosor variado. En las figuras 43 b) a 43 e) se muestra una serie de micrografías en las que se va plasmando una magnificación

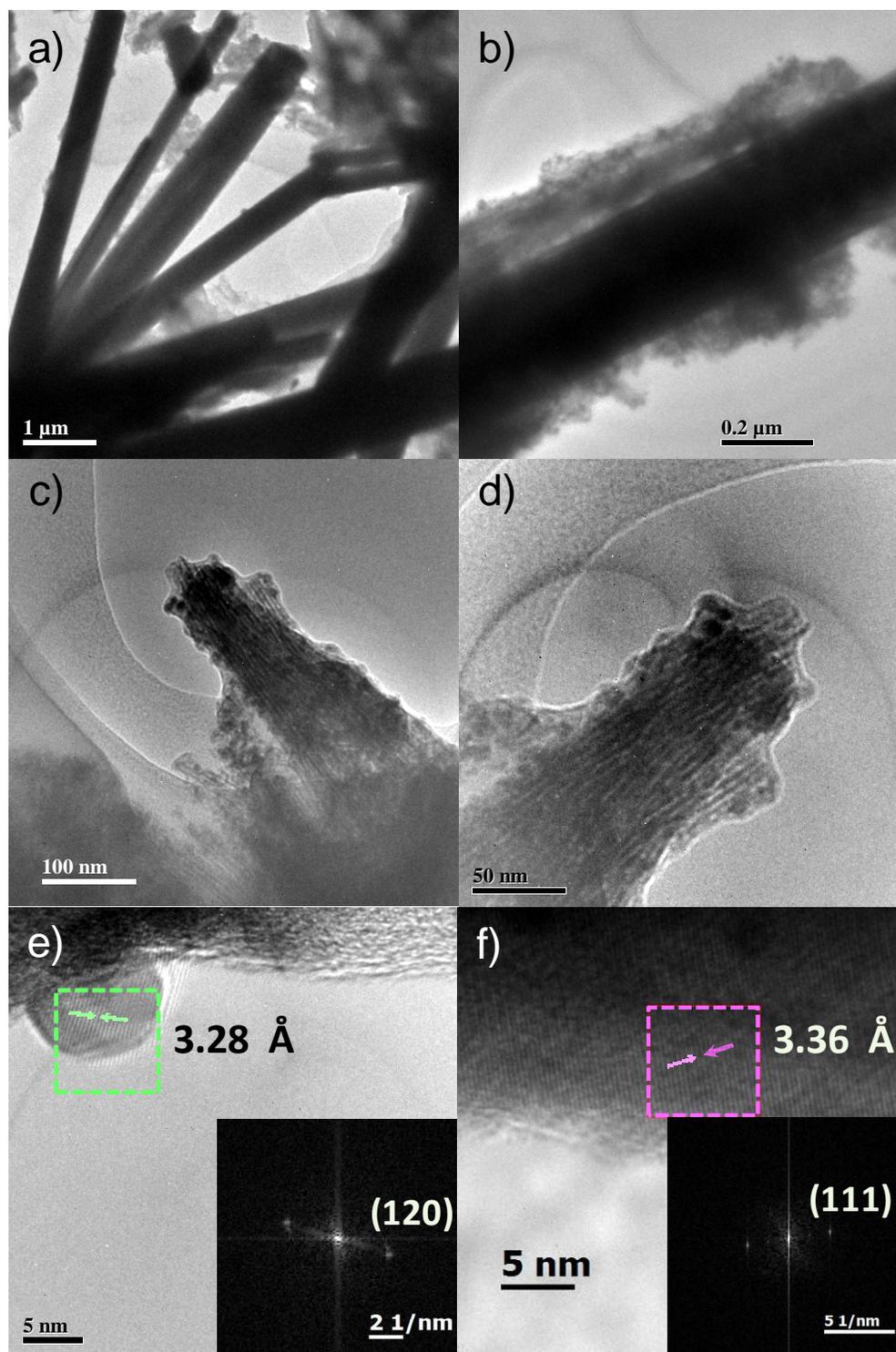


Figura 43. Micrografías obtenidas: a), b), c) y d) por TEM; e) y f) por *HRTEM* de una dispersión de Bi₂O₃ sintetizado en H₂O a partir de concentraciones 10⁻³M. Insertadas se muestran la correspondientes *FFT* obtenidas del análisis directo sobre una zonas marcadas en e) y f).

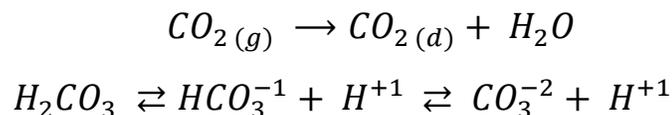
progresiva sobre las varillas. De manera definida pueden notarse a partir de la figura 43 c) estructuras alargadas estilo espagueti, las cuales parecieran estar aglomeradas formando haces más gruesos. Tanto en las figuras 43c) y 43 d) se observan sobre la superficie de los haces de espaguetis pequeñas partículas en forma esférica las cuales muy probablemente fungen como núcleos secundarios de crecimiento. El crecimiento de nanocristales por agregación de manera orientada ha sido observado en otros casos en donde las partículas secundarias forman un monocristal. A diferencia de la teoría clásica de nucleación y crecimiento (en donde el núcleo tiene una mayor probabilidad de crecer si atraviesa el límite crítico de sobresaturación y ocurren colisiones al azar a través del movimiento Browniano que causan la agregación de manera desordenada) en la cristalización no clásica los pequeños cristales formados en un inicio se orientan y se agregan y se autoensamblan en una dirección.¹⁶²

Debido a la alta energía superficial y a las interacciones de la superficie los pequeños cristalitas se funden causando una disminución en el área superficial y promoviendo un crecimiento preferencial. Este mecanismo de auto ensamble orientado fue propuesto por Penn *et. al.*¹⁶³ En el caso de este método de síntesis no empleamos algún modificador de superficie que pudiera ayudar a estabilizar las partículas secundarias. Tampoco es posible descartar que el crecimiento sea influenciado por el tipo de precursores que se forman.

4.2.2.3 Variación del espectro de absorción electrónica en función del tiempo, de las dispersiones de Bi₂O₃ sintetizadas con KOH, en medio acuoso.

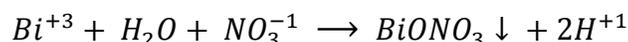
Debido a la experiencia adquirida en la síntesis de nanopartículas de Bi₂O₃ en DMSO se empleó el KOH como medio precipitante para evitar, en la medida de lo posible, la formación del carbonato. Es importante mencionar que el agua tiene que ser previamente hervida y burbujeada con Ar para desplazar el CO₂

disuelto ya que presenta una solubilidad de 0.1449g CO₂/100 mL y el siguiente equilibrio de formación:



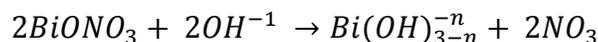
Debido a que el ácido carbónico es diprótico presenta dos constantes de disociación $K_{a1} = 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L, $pK_{a1} = 3.6$ y $K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11}$ mol/L, $pK_{a2} = 10.329$, a 25°C. Las concentraciones de CO₂, H₂CO₃ y las formas desprotonadas HCO₃⁻¹ (bicarbonato) y CO₃⁻² (carbonato) dependen del pH, así a pH neutro o ligeramente alcalinos la formación de bicarbonato es la predominante. En medio acuosos alcalinos a pH >10.4 la especie predominante será el carbonato¹⁶⁴.

La síntesis comienza con la disolución de la sal de bismuto Bi(NO₃)₃, la cual rápidamente se hidroliza para formar BiONO₃ de acuerdo a la ecuación:

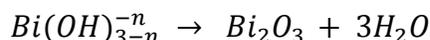


El Bi(NO₃)₃ tiene una constante de solubilidad de $K_s = 2.82 \times 10^{-3}$ $K_{ps} = 2.55$.

La disolución se calentó a 80°C para mejorar la solubilidad del BiONO₃, el pH fue medido antes de llevar a cabo la reacción, el cual fue de 3, bajo las condiciones de síntesis. A medida que se va adicionando la disolución de KOH, comienzan a formarse especies Bi(OH)ⁿ_{3-n}, según la siguiente reacción:



El pH pasa de 3 a 9 y a medida que éste se va incrementando se va forzando la formación del óxido mediante la siguiente ecuación:



El pH de la mezcla de reacción fue medido después de 30 minutos de haber adicionado la potasa, quedando al final un valor neutro, lo que sugiere que se han consumido totalmente los iones OH⁻¹.

Los principales pasos durante la síntesis pueden ser resumidos de la manera siguiente 1) formación de precursores, 2) nucleación, 3) crecimiento y 4) agregación. La espectroscopia de absorción provee información que contribuye

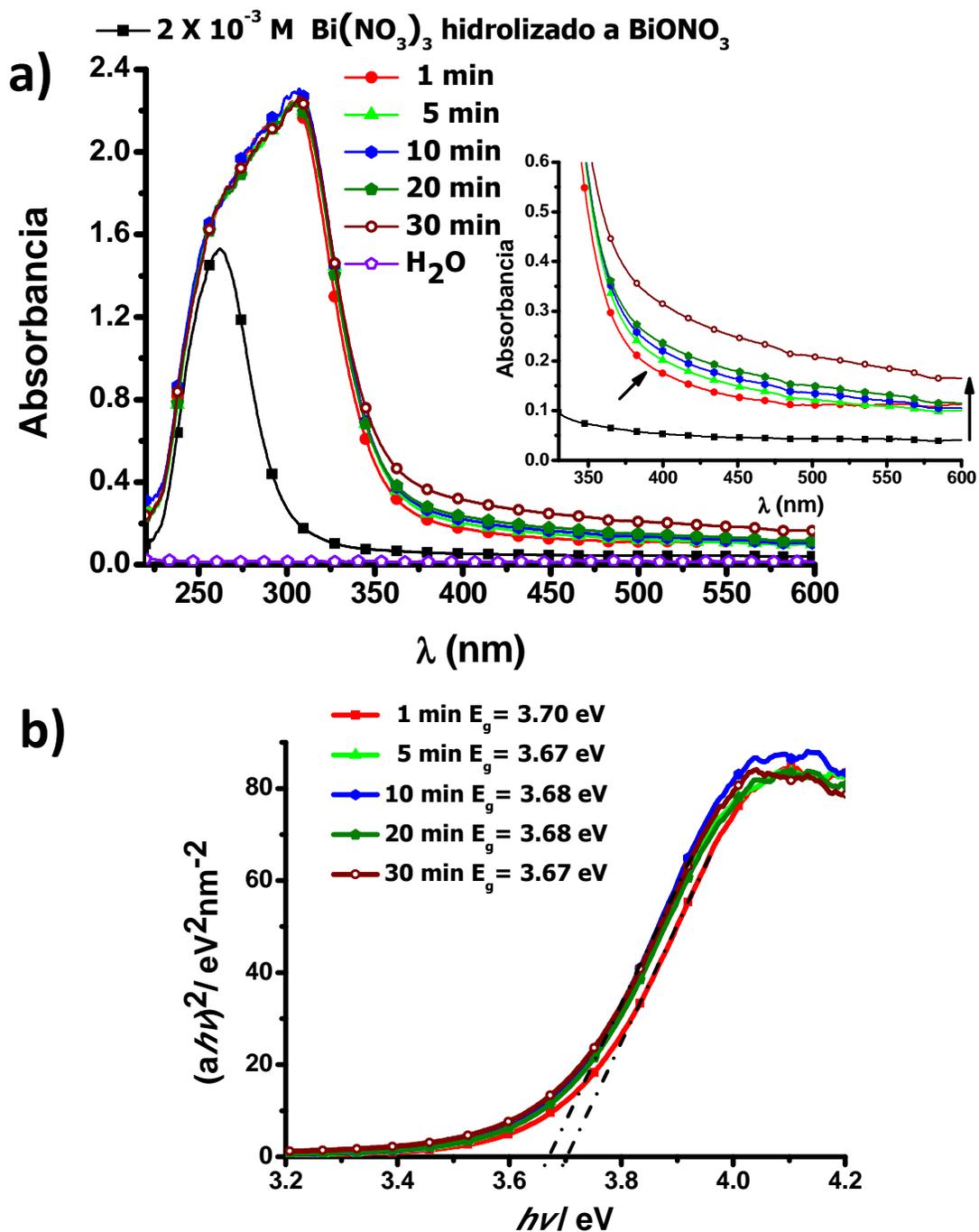


Figura 44. Espectros de absorción electrónica en la región UV-Vis obtenidos en una celda de 1cm de paso óptico de una dispersión de NPs de Bi₂O₃ en medio acuoso, obtenidas empleando KOH como medio precipitante y como precursor Bi(NO₃)₃ (2X10⁻³M) hidrolizado b) Gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ obtenidos del procesamiento de los respectivos espectros de absorción para la obtención de las energías del borde de absorción.

al entendimiento de la formación de las partículas de Bi_2O_3 , en la Figura 41a) se presenta la variación de los espectros de absorción, tanto de la sal de partida hidrolizada, así como de la mezcla de reacción, en función del tiempo; la inserción muestra una amplificación de los mismos espectros. En el momento en que se adiciona la potasa se observa de manera inmediata un cambio en la respuesta óptica, puede notarse que la muestra absorbe de manera intensa en la región del UV y a partir de longitudes de onda menores a 400 nm, mientras que el precursor lo hace a partir de 300 nm. Al inicio de la reacción se observa la formación de un precipitado blanquecino que poco a poco va adquiriendo una coloración amarilla muy tenue. A partir de la ubicación de los bordes de absorción y de la línea base, así como de la naturaleza de la reacción (ácido-base), es posible decir que los procesos de nucleación y crecimiento se dan a una velocidad sumamente rápida, y que el crecimiento continúa hasta los primeros 5 minutos de reacción, ya que el borde de absorción comienza a desplazarse ligeramente a longitudes de onda menos energéticas. También, después de transcurrido este tiempo, la línea base incrementa su intensidad lo que indica que ha comenzado el proceso de agregación de las partículas. Para determinar la energía asociada al borde de absorción de cada uno los diferentes espectros de esta muestra, con respecto al tiempo, se generaron los gráficos de $(ah\nu)^2$ vs $(h\nu)$ correspondientes, tomando en consideración que el material obtenido debe de manifestar un comportamiento de un semiconductor de gap directo (Figura 44 b)

4.3 Síntesis de un precursor de molibdato de bismuto a partir de coloides

4.3.1 Espectro de absorción electrónica, en la región del Uv-visible, del precursor del molibdato de bismuto

Existen tres fases diferentes de molibdato de bismuto que son: α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, β $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y γ Bi_2MoO_6 , las cuales no solo difieren en la proporción de

bismuto/molibdeno en su fórmula química, sino también al sistema cristalino al que pertenecen; para el caso de las fases α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es monoclinico y para la fase γ - Bi_2MoO_6 es ortorrómbico. Todas estas fases son de gran importancia debido a sus propiedades catalíticas, como ya se ha mencionado en los antecedentes de este trabajo. Los métodos de síntesis comúnmente empleados recurren a la coprecipitación, reacciones en estado sólido y por métodos hidrotérmicos. En el diagrama de fases que se muestra en la Figura 45 a), se observa que las fases α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y γ - Bi_2MoO_6 son estables a presión atmosférica y temperaturas menores a los 675°C , y dependen de la proporción de bismuto y molibdeno que se emplee.¹⁶⁵ Por tal razón, en los métodos de síntesis desarrollados durante esta parte del trabajo de investigación, se emplearon cantidades estequiométricas necesarias para conducir a la formación de la fase deseada. En el caso de la síntesis de la fase α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se emplearon proporciones $2\text{Bi}^{+3} / 3\text{MoO}_4^{-2}$. Del diagrama de fases puede observarse que la región para la obtención de la fase alfa es muy estrecha y por lo tanto, es muy importante pesar las sales de partida de manera muy precisa.

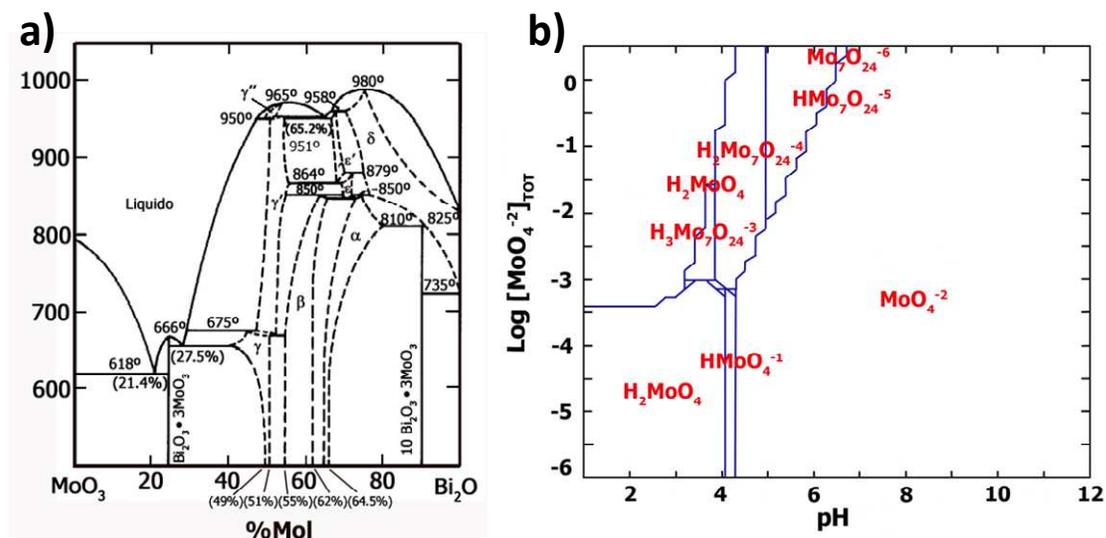


Figura 45 a) Diagrama de fases de molibdato de bismuto (proporción de $\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ vs temperatura. b) Diagrama de especies en disolución acuosa de MoO_4^{-2} . $\text{Log} [\text{MoO}_4^{-2}]$ vs pH.¹⁶⁶

El comportamiento químico del Mo (VI) en solución está determinado por el grado de polimerización de los aniones de Mo (VI). El anión molibdato (MoO_4)⁻² puede polimerizar y formar una variedad de isopolímeros, a partir del mismo. En la Figura 45 b) se presenta un diagrama de especies en disolución acuosa de una sal de molibdato, en función del pH vs la concentración.¹⁶² En este diagrama podemos apreciar que a bajas concentraciones (menores a $5 \times 10^{-4} \text{M}$) y pH por encima de 4.5, el ión molibdato es la especie dominante. Pero bajo nuestras condiciones de síntesis del precursor, por medio de la variante 2, en la que se inicia con una disolución acuosa de molibdato de amonio, con una concentración $5 \times 10^{-2} \text{M}$, con pH =5, así que tomando en cuenta este diagrama, el molibdeno se encuentra formando especies en forma de heptamolibdato, ya sea formando parte del anión $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-4}$ y/o del anión $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{-5}$. De esta disolución se toma una alícuota para llevarla al DMSO, donde la acidez resultante es equivalente a 6, la concentración es de $3 \times 10^{-3} \text{M}$, por lo que la especie de molibdeno mayoritariamente presente en esta disolución en la cual se realiza la coprecipitación, es el ión molibdato (MoO_4)⁻².

Se decidió comenzar con la síntesis del precursor del molibdato de bismuto en su fase alfa $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, en dispersión coloidal, manteniendo las relaciones estequiométricas de bismuto y molibdeno de 2 y 3, respectivamente. La proporción de molibdeno requerida en el medio de reacción, se adiciona a partir de una solución acuosa de molibdato de amonio, el contenido de agua en el medio es del 2% v/v.

La reacción es seguida en el tiempo mediante la espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible. Después de transcurridos cuatro días no se observa alteración alguna que sea significativa, en los espectros de absorción electrónica, ya que se mantiene en todo momento el espectro de la sal de partida de nitrato de bismuto y tampoco se observa la formación de algún

precipitado (Figura 46 a). La reacción probablemente no procede, o si ocurre tiene una velocidad de reacción muy lenta.

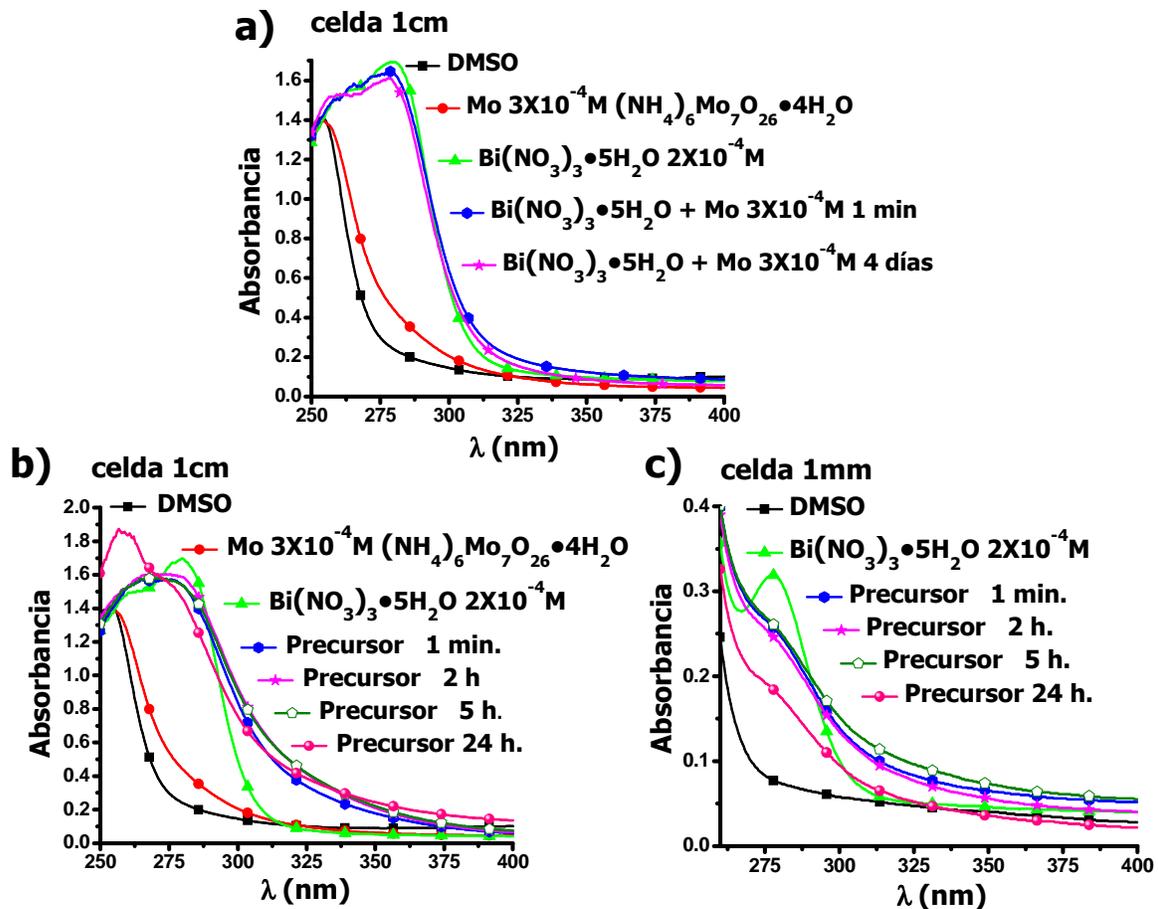


Figura 46. Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible de la dispersión coloidal del precursor de molibdato de bismuto: a) con un contenido de agua al 2% V/V, en este caso la reacción no procede. b) y c) muestra sintetizada con un contenido de agua del 6% V/V, utilizando celda de paso óptico de 1cm y 1mm respectivamente.

Cuando la síntesis del precursor del molibdato de bismuto fue realizada con un contenido del 6% v/v, en su variante 2A, se logró la obtención de una suspensión de color blanca, poco estable, que después de 24 horas precipitó. La evolución de la suspensión obtenida fue seguida a diferentes tiempos por

espectroscopia de absorción electrónica, en la región UV-visible. Los espectros fueron obtenidos empleando celdas de paso óptico de 1cm y 1 mm, los cuales son mostrados en las partes b) y c), respectivamente de la Figura 46. Con los resultados observados es posible sugerir que el contenido de agua en la reacción es un factor importante en la misma. En las mezclas de H₂O con DMSO ocurre un equilibrio de hidrólisis donde un protón se une al oxígeno del DMSO, liberando iones hidroxilo que hacen que el medio de reacción dependiendo del contenido de agua se alcalinice.

4.3.2 Caracterización por *DRX* de polvos del precursor del molibdato de bismuto, así como de diferentes muestras sometidas a tratamiento térmico.

Para realizar la caracterización del material se prepararon dispersiones coloidales mediante la variante 2A, con un contenido de agua del 6% v/v, empleando concentraciones 10⁻³M. El polvo obtenido fue analizado por difracción de rayos X. El difractograma de la muestra sin que se le haya efectuado tratamiento térmico, presenta señales ensanchadas (Figura 47 a)) donde ningún pico está definido, indicando que el material se encuentra en forma amorfa, o que el tamaño de partícula es muy pequeño. Para aumentar el alcance del orden cristalino y poder caracterizar la fase presente se prepararon varias muestras, las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico a 200°C, 300°C 400°C y 500°C, durante 5 horas. Una última muestra fue calentada a 500°C por 24 horas, sus respectivos difractogramas son mostrados en la Figura 47 parte a). En los mismos puede notarse que las muestras que han recibido un tratamiento térmico de al menos 400°C durante 5 horas comienzan a presentar un orden cristalino, que se ve reflejado con la aparición de picos más definidos.

La figura 47 b) presenta una ampliación de los difractogramas obtenidos de las muestras con tratamiento térmico a 400°C y 500°C, durante 5h y la muestra calentada a 500°C por 24h. La misma figura muestra la posiciones de los picos esperados, para las fases α -Bi₂Mo₃O₁₂ (PDF-21-0103) y la fase β -Bi₂Mo₂O₉. La caracterización por difracción de rayos X es un tanto difícil debido a que ambas fases comparten señales, porque tienen arreglos cristalinos emparentados, ya que la celda unitaria de la fase alfa se encuentra incluida dentro de la fase beta. Sin embargo, existen algunas señales que son características de cada fase, tal es el caso de las exhibidas por la fase alfa en valores 2θ de 29.1600°, 31.0619° y 48.3490°; y las mostradas por fase beta en 33.1120°, 46.5290°, así como una serie de 6 picos ubicados entre 40.9910° y 42.1500°. Las muestras calentadas a 400°C y 500°C tienen una señal que es la más intensa y que es compartida por ambas fases; también se observan picos correspondientes únicamente a la fase beta como es el observado en 33.1120°, la serie de picos entre 40.9910-42.1500° y a 46.5290°. En el difractograma también aparecen pequeñas señales en 29.1600°, 31.0619° y 48.3490°, que coinciden con la fase alfa, siendo las dos primeras correspondientes con el segundo y tercer pico en intensidad de esta fase.

Se decidió sintetizar mayor cantidad de polvo, sólo que se realizó una pequeña variación que consistió en tomar una alícuota de la disolución acuosa que contiene al precursor de molibdato y solubilizarla en DMSO; sobre esa disolución se adicionó otra, conteniendo la sal de bismuto en DMSO (variante 2B). El difractograma derivado del análisis por difracción de rayos X de la muestra obtenida es mostrado en la Figura 48 a) (rotulada como: sin tratamiento térmico); en él se observan señales ensanchadas, ningún pico está definido, indicando que el material también se encuentra en forma amorfa o que el tamaño de partícula es muy pequeño. Para aumentar el alcance del orden cristalino y poder caracterizar la fase presente, una vez más se prepararon

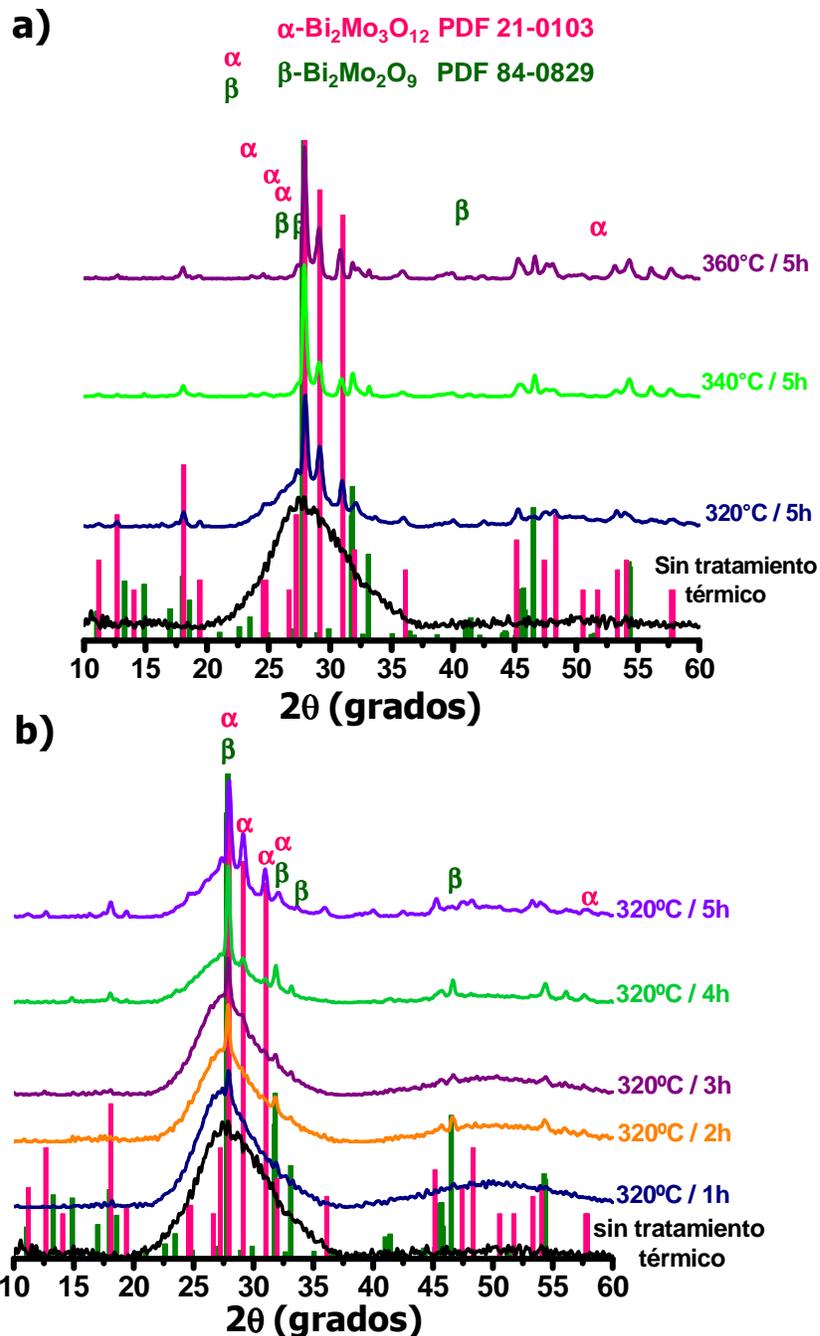


Figura 48. Difractogramas de rayos X de las muestras en polvo obtenidas a partir de nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en DMSO, con un contenido de agua del 6% en el medio de reacción, a partir de la variante 2B, empleando concentraciones 10^{-3} M. a) Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos a 320°C, 340°C y 360°C, durante 5 horas b) Difractogramas de rayos X de las muestras con tratamiento térmico a 320°C, durante 1, 2, 3, 4 y 5 horas.

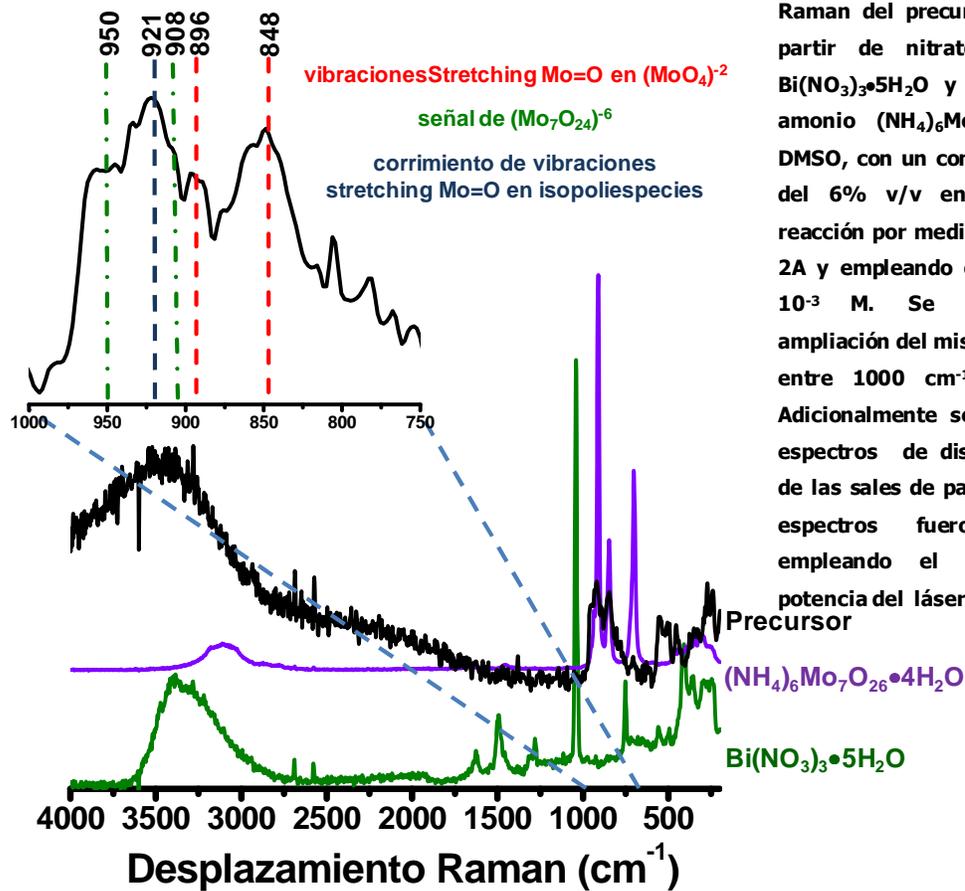
varias muestras por la variante 2B, las cuales fueron sometidas a tratamiento térmico a 320, 340 y 360°C, durante 5 horas. Tal y como ocurrió en los difractogramas de las muestras sintetizadas por la variante 2A, se observa que al incrementar la temperatura, es la fase beta la que poco a poco va exhibiendo picos con mayor intensidad, aunque los de la fase alfa se mantienen. Es en 320°C, donde las señales de la fase beta se encuentran disminuidas.

En la Figura 48 b) se presentan los difractogramas de rayos X de diferentes muestras en polvo, las cuales fueron calentadas a 320°C durante 1, 2, 3, 4 y 5 horas, respectivamente. En ella puede advertirse que el material comienza a adquirir un ordenamiento cristalino de más largo alcance. En tanto se va incrementando el tiempo que dura el tratamiento térmico, los picos van haciéndose menos anchos y comienza a distinguirse la fase alfa. Sin embargo, la fase beta también comienza a definirse. El poder cuantificar cada una de las fases presentes por difracción de rayos X en la muestras no es trivial, para ello se requieren herramientas de cálculo como aquellas que emplean el método Rietveld.

4.3.3 Caracterización del precursor del molibdato de bismuto y de las muestras sometidas a tratamiento térmico por espectroscopia de dispersión Raman.

La muestra en polvo obtenida por la variante 2A, fue analizada por espectroscopia de dispersión Raman, y al mismo tiempo se compara con los espectros respectivos de las sales de partida en la Figura 49. Como puede verse existe una diferencia notable entre los diferentes espectros indicando que la estructura del polvo obtenido es distinta a la de las sales de partida.

La ampliación del espectro en la región ubicada entre los 1000 y los 750 cm^{-1} (Figura 49) permite observar varios picos, uno de ellos ubicado en 848 cm^{-1} y el otro en 896 cm^{-1} ; los cuales pueden ser asignados a vibraciones de tipo *Stretching* entre Mo=O, en el anión molibdato $(\text{MoO}_4)^{-2}$. Éstas mismas señales han sido informadas por Ka Yuen Simon *et al.*¹⁶⁷ en 854 y en 896 cm^{-1} , en un estudio de la respuesta Raman de isopolimolibdatos, en disolución acuosa, en función del pH. Adicionalmente, estos mismos autores han informado la presencia de una banda ubicada en 939 cm^{-1} que se asocia a la formación de especies heptamolibdato, ó paramolibdato $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{-6}$ en solución y que existe en equilibrio con el anión $(\text{MoO}_4)^{-2}$; así que la señal centrada en 921 cm^{-1} que se observa en el espectro de la muestra podría corresponder a esta especie $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{-6}$, solo que en este caso referida a estado sólido. Asimismo se observa la presencia de un hombro en 950 cm^{-1} , que no es fácil de asignar. Sin embargo, Ka Yuen Simon *et al.*¹⁶⁴ observaron que las bandas de vibraciones de tipo *stretching* entre Mo=O que originalmente aparecen en 896 y 854 cm^{-1} en el anión molibdato $(\text{MoO}_4)^{-2}$ exhiben un desplazamiento hacia 958 y 913 cm^{-1} cuando existen otro tipo de isopoliespecies. También estas bandas pueden ser debidas a la presencia de especies tetraédricas distorsionadas de molibdato y serán explicadas más adelante. Por último, es importante mencionar que no se observan señales características del óxido de molibdeno MoO_3 , el cuál presenta picos bien definidos localizados en 996, 820, 667 y 290 cm^{-1} y que han sido asignados a los modos vibracionales de los tipos *stretching* Mo=O, *stretching* asimétrico Mo-O-Mo, *stretching* simétrico Mo-O-Mo y modo *bending* M=O, respectivamente.^{168,169} En tanto que en la región entre los 600 y los 200 cm^{-1} , no se observan las bandas características del óxido de bismuto $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. No obstante, si se observan un conjunto de señales que pueden ser asignadas a vibraciones de tipo *stretching* o de tensión, entre el oxígeno y el bismuto, que comúnmente aparecen en esta región del espectro.



Como ya se ha mencionado la espectroscopia vibracional Raman de muestras en polvo provee información no solamente de las fases presentes, sino que también del tamaño de partícula, y el estado de agregación que constituye al polvo. En esta tesis la espectroscopia Raman ayuda en la identificación de las especies con base en los espectros característicos de las fases de molibdatos de bismuto, informados en la literatura. En esos espectros los modos internos localizados en el intervalo de 1200 a 400 cm^{-1} proveen información acerca del ambiente que rodea a los iones molibdato MoO_4^{2-} , tal y como se ha mencionado anteriormente. El ión molibdato libre MoO_4^{2-} , es una especie tetraédrica, con simetría T_d . Tiene cuatro modos vibracionales $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(T_2)$ y $\nu_4(T_2)$. El molibdato de bismuto en su fase alfa $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, posee tres diferentes unidades tetraédricas cristalográficamente distintas, las cuales aparecen en

diferentes posiciones del espectro Raman. Hardcastle *et. al.*¹⁷⁰, así como Matsuura *et. al.*¹⁷¹ han informado seis bandas entre 1000 y 800 cm^{-1} , atribuidas a los modos vibracionales *stretching* entre los enlaces Mo-O de cada una de estas especies tetraédricas. La longitud del enlace y las frecuencias Raman de tipo *stretching* del $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ son enlistadas en orden creciente de longitud de enlace: el enlace más corto Mo-O de 1.68Å asignado a la banda con frecuencia de vibración en 992 cm^{-1} , seguido del de 1.69Å asignado a una banda en 954 cm^{-1} , el tercero de 1.72Å a 923 y 899 cm^{-1} , el cuarto 1.73Å de longitud a 856 cm^{-1} , un quinto a 1.78Å observado a 838 cm^{-1} y uno de 1.85 Å a 814 cm^{-1} . Un enlace más Mo-O con longitud de 1.91Å es asignado a la banda 648 cm^{-1} . Los tres enlaces más largos Mo-O de las tres diferentes unidades, 2.13, 2.25 y 2.37Å han sido estimadas en 398, 310 y 242 cm^{-1} , pero se traslapan con los modos vibracionales de tipo *stretching* de los enlaces Bi-O.

La estructura del molibdato de bismuto fase beta $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, también ha sido informada y consiste de cuatro tetraedros MoO_4 distintos, los cuales se encuentran ligeramente distorsionados con longitudes de enlace entre 1.708 y 1.798Å. Sin embargo, estos cuatro tetraedros no son resueltos en los espectros Raman porque sólo tres modos vibracionales de tipo *stretching* Mo-O son observados en 884, 765 y 753 cm^{-1} .

El espectro de dispersión Raman del óxido de bismuto alfa $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ es presentado en la Figura 50 y muestra las bandas debidas exclusivamente a esta fase. El espectro Raman de una muestra bifásica donde la fase beta de molibdato de bismuto $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ es el componente mayoritario, pero con un contenido de la fase alfa $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, también es mostrado en la misma figura. Ambos espectros fueron tomados del trabajo informado por Hardcastle *et. al.*¹⁵⁷ Las muestras que han sido sometidas a tratamiento térmico durante 5 horas a 200 y 300°C tienen una banda ubicada alrededor de los 921 cm^{-1} , junto con un hombro en 827 cm^{-1} y se muestran en la Figura 50 parte a). Si se comparan con

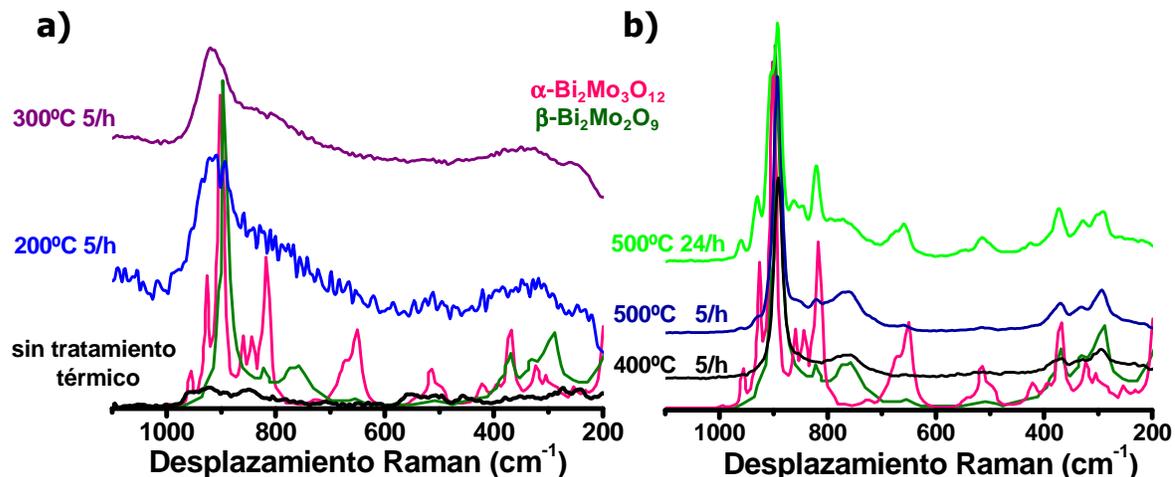


Figura 50. Espectros de dispersión Raman de muestras obtenidas bajo la variante 2A de: a) muestras calcinadas a 200°C y 500°C, también se presenta el espectro de una muestra sin tratamiento térmico. b) muestras calcinadas a 400°C y a 500°C durante 5 y 24 horas. Los espectros fueron adquiridos empleando al 100% la potencia del láser (100 mW). También se han incluido con fines comparativos los espectros de las fases α y β .

los espectros de la fases puras alfa y beta del molibdato de bismuto, no se puede discernir cual de las dos fases está presente, ya que como se ha mencionado anteriormente, es posible que esté ocurriendo el ensanchamiento y traslape de las diferentes bandas; en particular, aquellas ubicadas entre 1000 y 800 cm^{-1} , debido a la disminución del tamaño de partícula. Es importante recordar que los difractogramas de estas muestras no presentan picos definidos y hacen pensar que la muestra está compuesta de una fase amorfa, o que tiene tamaño de grano muy pequeño. Es a temperaturas por encima de los 400°C (Figura 50 b)), cuando las muestras calentadas por al menos 5 horas presentan bandas mucho más definidas, que se acercan al espectro de molibdato de bismuto fase beta; sin embargo, se observan remanentes de fase la alfa, tal y como se dedujo usando la técnica de difracción de rayos X. La presencia de la fase alfa es más notoria cuando la muestra es calentada a 500°C, durante 24 horas, donde el mayor tiempo de calentamiento permite una mejor definición de los espectros debido al incremento en el orden cristalino y probablemente al incremento del tamaño de partícula.

Podemos ver que a pesar de que se han adicionado cantidades estequiométricas de bismuto y molibdeno 2:3, respectivamente para generar la fase alfa de molibdato de bismuto $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, lo que se obtiene es una mezcla de fases entre la alfa y la beta $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Probablemente el valor de acidez en el medio de reacción, en el momento en que ocurre la coprecipitación, no es lo suficientemente alcalino para tener todo el molibdeno en forma de anión MoO_4^{-2} libre. Ka Yuen Simon *et al.*¹⁵⁴ observaron que comienzan a aparecer otras especies de molibdeno como el heptamolibdato $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{-6}$, en disoluciones acuosas de molibdato de amonio, con una concentración 0.2 M y valores de pH por debajo de 6.5.

4.3.4 Caracterización por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible (modo de reflectancia difusa), de muestras del precursor de molibdato de bismuto sometidas a tratamiento térmico.

Como se ha mencionado anteriormente la espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible a través de la técnica de reflectancia difusa, es una herramienta valiosa para caracterizar los estados electrónicos y las propiedades ópticas de materiales semiconductores. Las diferentes muestras del precursor de molibdato de bismuto que fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos fueron analizadas con ayuda de un espectrofotómetro *Ocean optics* configurado para medir por esta técnica.

Los espectros de absorción obtenidos por el modo de reflectancia difusa, corregidos a través de la función de Kubelka-Munk (Figura 51 a)), se obtuvieron los gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$; tal y como se hizo para las muestras de óxido de bismuto, los cuales son expuestos en la Figura 51 b). A partir de los mismos se estimaron los valores del *band gap* de las respectivas muestras, las cuales se resumen en la Tabla 5.

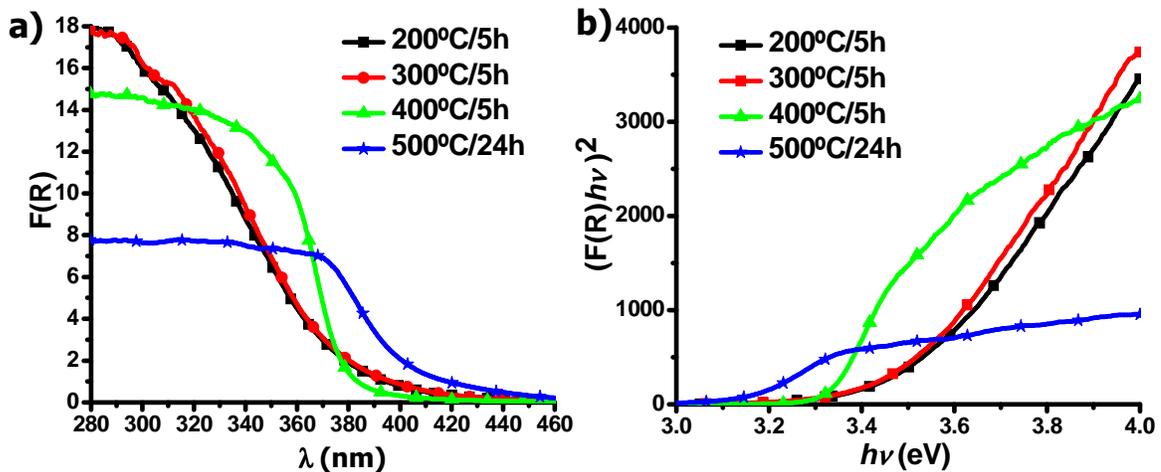


Figura 51. a) Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, obtenidos por reflectancia difusa, los cuales fueron corregidos a través de la ecuación Kubelka-Munk, de diferentes muestras del precursor de molibdato de bismuto sometidas a tratamiento térmico durante 200, 300, 400°C por 5 horas y a 500°C, por 24 horas. b) Gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ obtenidos a partir de esos espectros de absorción corregidos.

Como se muestra en la Figura 51 a), los espectros de absorción de las muestras tienen absorción intensa en la región del UV, pero a medida que son sometidas a tratamiento térmico presentan un desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo, esto debido a la sinterización de las partículas que trae como consecuencia un incremento del tamaño de partícula. Este desplazamiento es mucho más notorio cuando la muestra es calentada a 500°C, durante 24 horas. Esta muestra está compuesta por mezcla de fases beta y alfa de molibdato de bismuto, según los resultados de difracción de Rayos X de polvos.

Hong-Hua Li *et al.*¹⁷² estimaron el valor del *band gap* de una muestra obtenida a través de síntesis hidrotermal y calcinada a 560°C, de la fase beta del molibdato de bismuto, cuyo valor fue de 3.06 eV. Estos mismos autores informaron el valor del *band gap* para la fase de alfa de una muestra de molibdato de bismuto sintetizada también por un método hidrotermal, de 2.94 eV y el valor de 2.92 eV para una muestra que después fue calcinada a 560°C.

En nuestro caso, la muestra sometida a un tratamiento térmico en 400°C, durante 5 horas y mayoritariamente compuesta de la fase beta, presenta un *band gap* estimado de 3.3 eV. En tanto que la muestra sometida a 500°C, durante 24 horas, lo presenta a 3.1 eV. Al comparar estos resultados con los de Hong-Hua Li *et al.*¹⁷² (3.06eV), se aprecia que las muestras preparadas en esta tesis, a pesar de contar con una mezcla de fases, sus espectros de absorción muestran desplazamientos del borde de absorción hacia el azul, en comparación con los reportados por estos autores. Este hecho sugiere que nuestras muestras tendrían un tamaño de partícula pequeño.

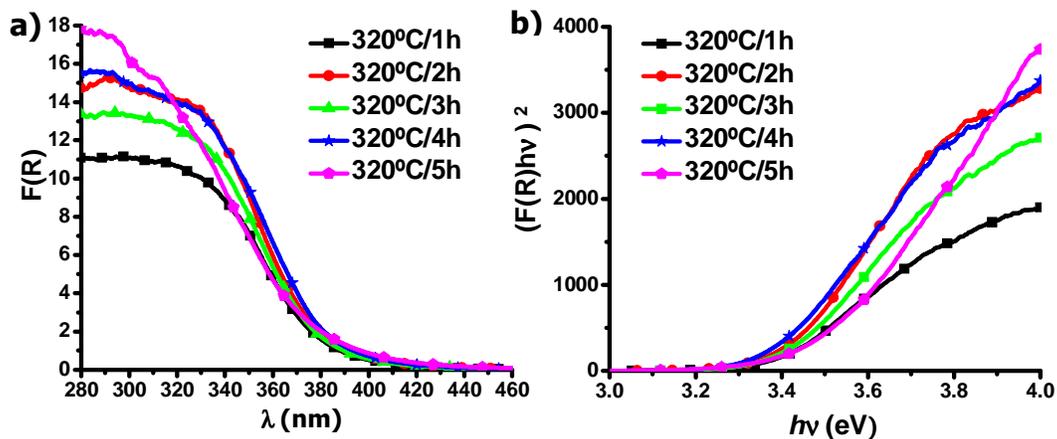


Figura 52. a) Espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, obtenidos por reflectancia difusa y corregidos a través de la ecuación Kubelka-Munk, de las muestras del precursor de molibdato de bismuto, sometidas a un tratamiento térmico en 320°C, durante 1 ,2, 3, 4 y 5 horas, respectivamente. b) Gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ obtenidos a partir de los espectros de absorción corregidos.

De igual forma como se hizo para las muestras sometidas a tratamiento térmico entre 200 y 500°C, también se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras calentadas a 320°C, durante 1, 2, 3, 4 y 5 horas. Estas muestras están compuestas por mezclas entre material amorfo, fase beta y alfa, según el análisis de difracción de rayos X. Sus respectivos espectros de absorción, modificados con la ecuación de Kubelka-Munk se exhiben en la Figura 52 a). Los gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ se presentan en la parte b) de la misma figura y

los valores del *band gap* calculados a partir de estos gráficos aparecen en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de *band gaps* obtenidos a través de las gráficos para determinar la energía del borde de absorción, considerando que es un material semiconductor con gap directo, para las muestras de molibdato de bismuto, sometidas a tratamiento térmico.

Temperatura de tratamiento térmico	Tiempo	Band gap (eV)	Fase observada por DRX-polvos
200°C	5 horas	3.5	Amorfo
300°C	5 horas	3.4	Amorfo
400°C	5 horas	3.3	Alfa-Beta
500°C	24 horas	3.1	Alfa-Beta
320°C	1 horas	3.38	Amorfo
320°C	2 horas	3.40	Amorfo-Beta
320°C	3 horas	3.40	Amorfo-Beta
320°C	4 horas	3.37	Amorfo-Alfa-Beta
320°C	5 horas	3.46	Amorfo-Alfa-Beta

De la Figura 52 a) se advierte que las muestras absorben solo la región del UV, comenzando en los 400 nm. Los valores del *band gap* obtenidos a partir de los gráficos de $[(A)(h\nu)]^2$ vs $h\nu$ no muestran una diferencia significativa entre las diferentes muestras. Cuando el material es calentado a 320°C, durante 4 o 5 horas, comienza a detectarse por difracción de rayos X de manera más clara la fase alfa. Sin embargo, existen aún restos de material amorfo, que al parecer es el que determina el comportamiento óptico de las muestras.

4.3.5 Caracterización por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (*HRTEM*).

La muestra de la especie precursora del molibdato de bismuto, sin tratamiento térmico previo, fue analizada por microscopía electrónica con la técnica de *HRTEM*.

Algunas de las diferentes micrografías obtenidas se muestran en la Figuras 53 a 56; en ellas es posible distinguir pequeñas partículas con arreglo cristalino, las cuales tienen formas, tanto esférica, como de laja y se encuentran embebidas, o depositadas sobre una matriz amorfa; siendo ésta última estructura, la responsable de la respuesta obtenida por difracción de rayos X. Las distancias interplanares calculadas a partir del procesamiento de las diferentes imágenes, pueden corresponder a diferentes planos de la fase alfa, como de la fase beta de molibdato de bismuto. Una vez más, el emparentamiento entre estas dos fases cristalinas hace difícil la caracterización inobjetable del material por esta técnica. Sin embargo, nos permite saber que durante la coprecipitación, a partir de las disoluciones de los precursores mezclados, se alcanzan a formar pequeños cúmulos de partículas con un orden cristalino.

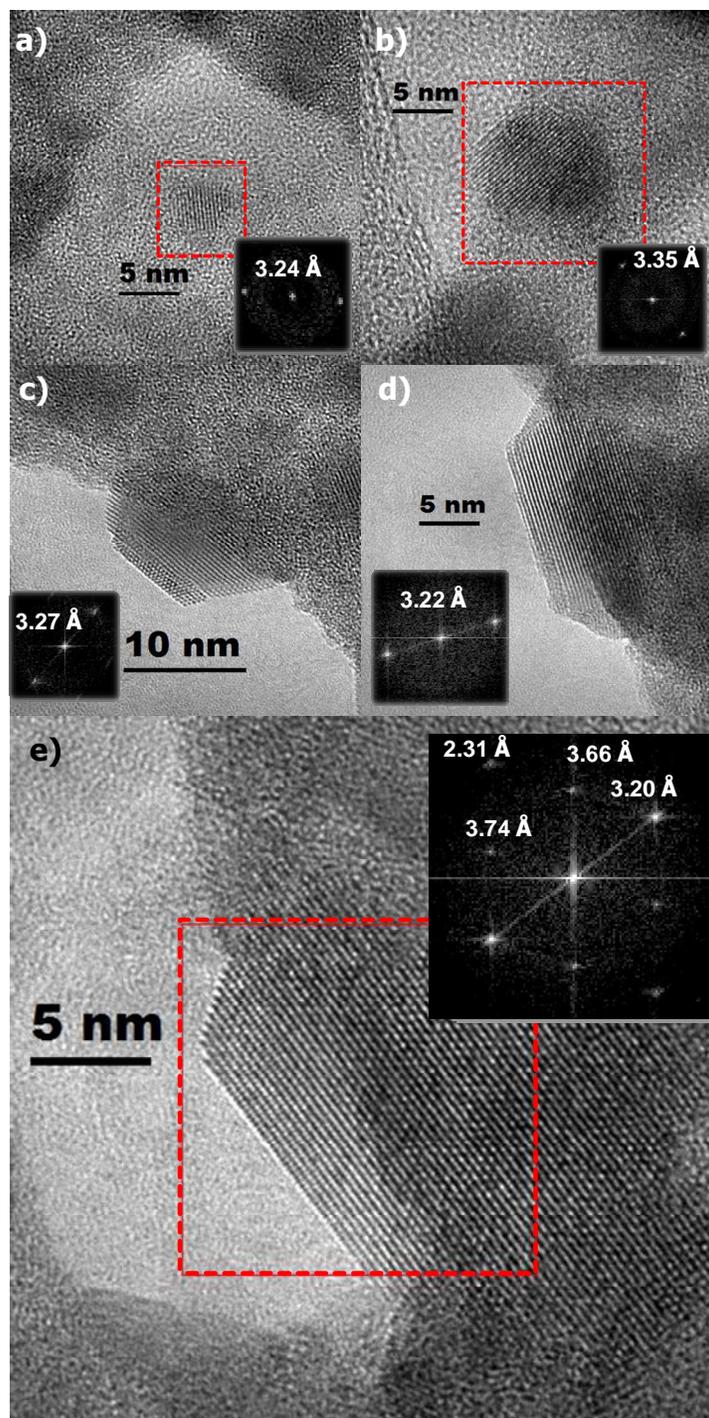


Figura 53. Imágenes obtenidas por la técnica de *HRTEM* en la que se observan pequeños nanocristales con forma esférica, así como con forma de laja; también, están insertadas las respectivas *FTTs*. La muestra corresponde al precursor del molibdato de bismuto, sin tratamiento térmico y sintetizado con la variante 2A.

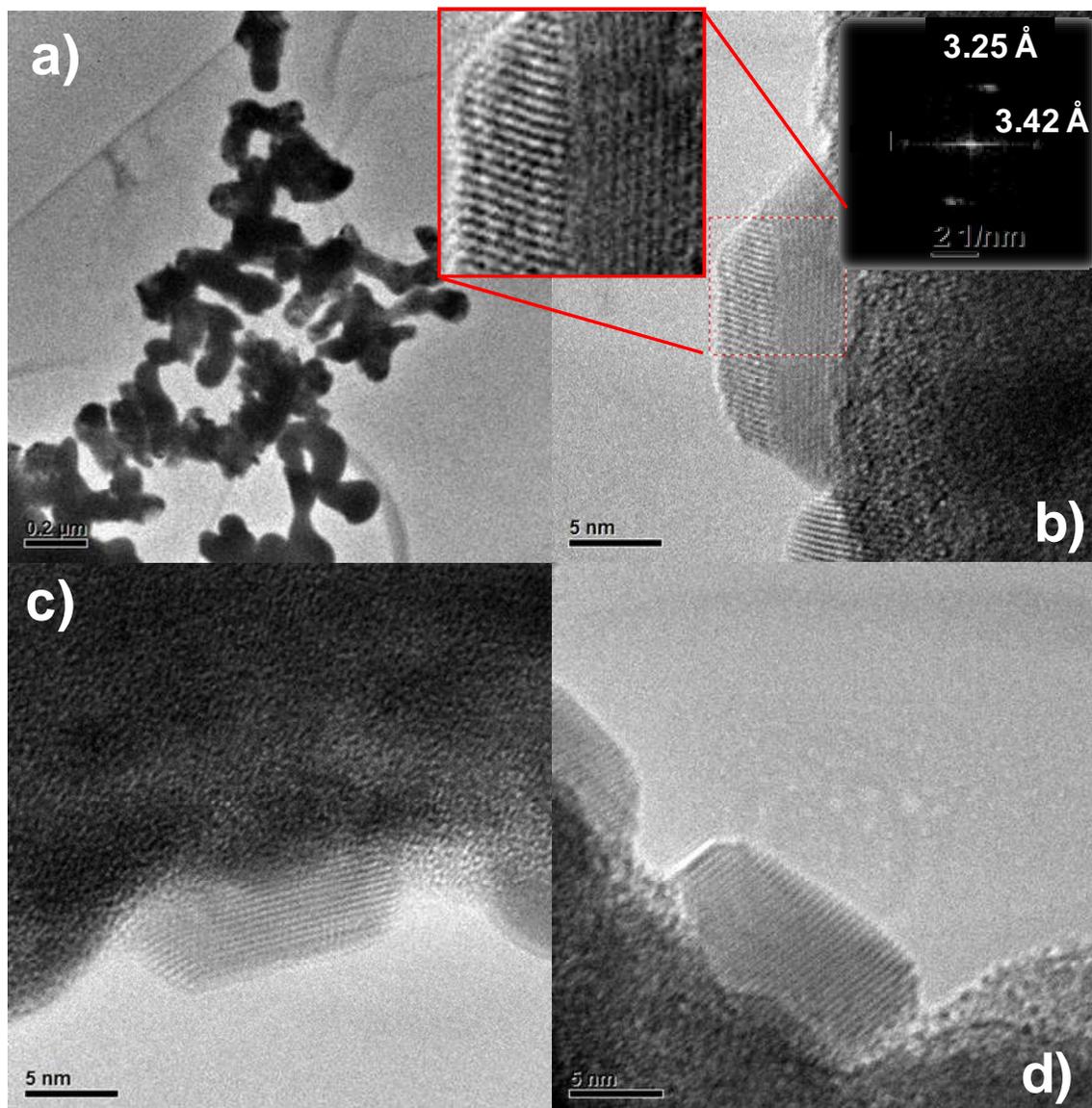


Figura 54. Imágenes obtenidas por la técnica de *HRTEM* en la que se observan pequeños nanocristales con forma de laja, soportadas en una matriz amorfa. También, aparecen insertadas las respectivas *FTTs*. La muestra corresponde al precursor del molibdato de bismuto, sin tratamiento térmico y sintetizado con la variante 2A.

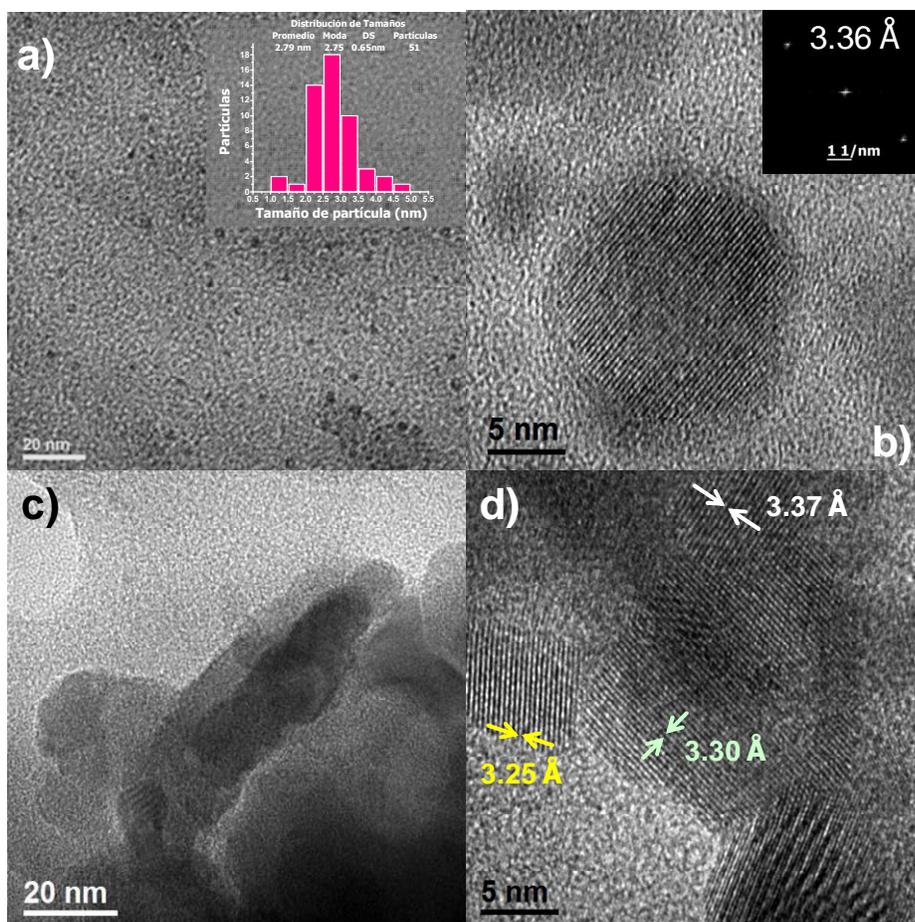


Figura 55. Imágenes obtenidas por la técnica de *HRTEM*. La muestra corresponde al precursor del molibdato de bismuto (variante 2A), tratada a 500°C, durante 24h

Una muestra en polvo la cuál fue precipitada bajo las condiciones de síntesis ya antes citadas y sometida a tratamiento térmico a 500°C, durante 24 h, fue observada por *HRTEM*. Se pudieron observar partículas pequeñas con un tamaño promedio de 2.79 nm \pm 0.65 nm, Figura 54 a); la cuales al ser observadas en alta resolución muestran arreglo cristalino. Una de ellas es mostrada en la Figura 54 b), a partir de la *FFT* insertada en la imagen, se calculó la distancia de 3.36Å, que puede ser asignada a una distancia interplanar de cualquiera de las fases de molibdato de bismuto, tanto de la α , como de la β . La Figura 54 c) muestra un agregado de de partículas, el cuál es

observado con mayor resolución en la Figura 55 d), en donde puede notarse que se trata de un agregado policristalino. Una vez más, a partir de las distancias interplanares medidas, éstas pueden corresponder a cualquiera de las fases de bismuto, α y β . Si bien el análisis realizado por esta técnica no permite aclarar a que fase en específico corresponden la estructuras observadas, si es posible observar las formas y que los tamaños de estas se encuentran en el intervalo que comprende a la definición descrita para nanoestructuras.

.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- 1) Se generaron nuevas rutas de síntesis a través de métodos coloidales para la obtención de las siguientes especies nanoestructuradas de bismuto: Bi CV romboédrico, óxido de bismuto α - Bi_2O_3 , así como una mezcla de fases de molibdato de bismuto α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y β $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.
- 2) Los métodos desarrollados son sencillos, reproducibles, ocurren rápidamente en condiciones normales de reacción, no son costosos y se obtienen nanopartículas con una alta pureza.
- 3) El DMSO como disolvente en los métodos coloidales tiene varias ventajas sobre otro tipo de disolventes comúnmente empleados, es económico y compatible con el Medio Ambiente.
- 4) Empleando un déficit de agente reductor, cuando los iones citrato se encuentran presentes generando complejos Bi(III)-citratos, se obtienen NPs de Bi CV en dispersión coloidal estables en el tiempo (por al menos 3 meses). Estas partículas tienen un diámetro promedio de 3.3 nm y con una distribución estrecha de tamaños (DS = 1nm); éstas son las nanopartículas de bismuto con el tamaño más pequeño informado en la literatura y libre de cualquier capa de óxido. Al mismo tiempo, estas dispersiones coloidales de Bi CV son las más estables reportadas hasta la fecha.
- 5) Adicionalmente, los polvos de nanopartículas de Bi CV obtenidos con déficit de NaBH_4 , almacenados en un frasco tapado, bajo condiciones normales, son muy estables. El seguimiento se realizó por un período de al menos tres años.

- 6) Empleando como sal precursora el acetato de bismuto se obtuvieron NPs de Bi CV en dispersión coloidal, las partículas resultaron ser estables. Los iones acetato son poco eficientes, en comparación con los iones citrato, para controlar el tamaño de partícula. En este caso, el tamaño obtenido fue de 32 nm, el cual se determinó por medio de la ecuación de Scherrer. Además, por espectroscopia de absorción electrónica (en la región UV-visible) y por *DRX* de polvos se observaron restos de acetato de bismuto, debido a que la reacción se realizó en condiciones no estequiométricas.

- 7) A través de la activación mecanoquímica es posible la obtención de partículas de Bi CV, con una distribución de tamaños multimodal. Las partículas más pequeñas corresponden a un diámetro promedio de 9.3 nm (DS = 1.3 nm), mientras que las partículas más grandes tienen un tamaño mayor a los 20 nm. Una de las principales ventajas de este método es que ofrece la posibilidad de obtener grandes cantidades de material nanoestructurado. Además, no se requiere el uso de un disolvente. Hasta donde es de nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se usa este tipo de metodología para la síntesis de este tipo de nanopartículas.

- 8) Las NPs de Bi CV sintetizadas por el método de activación mecanoquímica no son estables en el tiempo, descomponiéndose y formando carbonato de bismuto. Esta comprobación se realizó al cabo de 3 años de almacenamiento. La estabilización de la superficie de estas NPs puede lograrse a través de la incorporación de grafito a las NPs de Bi CV; generando así un nuevo nanocomposito. El grafito puede resguardar eficientemente, gracias a la afinidad que existe entre él y bismuto, al arreglo hexagonal que ambos presentan y a la capacidad que tienen de formar estructuras laminares. La estabilidad de las NPs está condicionada

a una buena incorporación e integración de los componentes de la reacción durante la mezcla.

- 9) Las partículas obtenidas de Bi CV obtenidas tanto por el método coloidal como por activación mecanoquímica tienen una estructura de bandas de tipo semiconductor debido al fuerte efecto de confinamiento cuántico, considerando que el bismuto macrocristalino es un semimetal.
- 10) Por primera vez se determinaron los valores de gap directo e indirecto a través de la espectroscopia bajo condiciones normales de presión y temperatura, 0.80 eV y 0.82 eV respectivamente para NPs obtenidas en dispersión coloidal. Y 0.60 y 0.63 eV para NPs obtenidas por activación mecanoquímica. La diferencia entre valores es debida a la diferencia de tamaños obtenidos por ambas técnicas.
- 11) A través del método coloidal, empleando DMSO como disolvente y KOH como agente precipitante es posible obtener nanopartículas de Bi_2O_3 fase alfa, con un diámetro promedio de 7.2 nm (DS = 3.8 nm). Si bien se obtuvo una distribución amplia de tamaños, este método genera las partículas de óxido de bismuto más pequeñas conocidas en la literatura. Se recomienda el uso del KOH en lugar de NaOH para evitar en la medida de lo posible la carbonatación de las NPs.
- 12) Cuando la síntesis coloidal de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se lleva a cabo en un medio acuoso se obtienen nanoestructuras en forma de agujas, conformadas a su vez por nanoestructuras alargadas, formando ramilletes más gruesos.
- 13) Al someter bajo tratamiento térmico al material precursor de molibdato de bismuto obtenido por aproximación coloidal, se obtiene una mezcla de

fases α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y β $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Por *HRTEM* se observó que el material precursor se encuentra constituido de cristales con dimensiones manométricas aunque prevalece un material amorfo; el cual cristaliza al someterlo a tratamiento térmico que aun se compone de pequeñas NPs con un tamaño promedio de 2.75 nm DS 0.65. Así como de agregados policristalinos con cristalitas de alrededor de 5nm.

CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS

En esta tesis se generaron nuevos métodos de síntesis exitosos para la obtención de NPs de Bi CV tanto en dispersión coloidal como por activación mecanoquímica, así como la obtención de NPs de α -Bi₂O₃ por dispersión coloidal.

Pero en el caso de molibdato de bismuto se obtuvo una mezcla de fases de α -Bi₂Mo₃O₁₂ y β Bi₂Mo₂O₉. Consecuentemente es necesario seguir trabajando para mejorar la síntesis y lograr con ello la obtención de fases puras de molibdatos de bismuto. Es recomendable trabajar bajo concentraciones menores a las empleadas y ajustar de una manera más eficiente y controlada el valor de acidez, dejando el medio de reacción ligeramente básico, para con ello favorecer la formación de iones MoO₄⁻² libres que estén disponibles en el momento de la coprecipitación del material.

Como consecuencia de los métodos de síntesis de las NPs de Bi CV fue posible la obtención de materiales novedosos, cuyas propiedades los hacen promisorios para aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Estos fueron la síntesis de un nanocomposito entre Bi CV coloidal y Nanotubos de carbono de pared simple, dopados con nitrógeno *MWCNTs-Nx* y con nanotubos de carbono de paredes múltiples, sin dopar *MWCNTs*. De este tipo de compositos aún queda pendiente completar una caracterización mucho más exhaustiva, para poder explicar la diferencia de resultados entre uno y otros.

También, como resultado de la síntesis de Bi CV nanoestructurado obtenido por activación mecanoquímica, se desarrolló la síntesis de nanoaleaciones plata-bismuto. Las cuales exhiben propiedades estructurales y morfológicas interesantes. Debido a la naturaleza de las sales de plata y bismuto empleadas durante la síntesis es recomendable probar con otros tipos de sales de manera

que pueda lograrse de manera eficiente una homogenización de las sales de partida, antes de la reacción.

Así mismo, se realizó la síntesis de nanoaleaciones recurriendo a la aproximación coloidal, de donde también se obtuvieron resultados interesantes. Las imágenes obtenidas por microscopia de transmisión electrónica y contraste Z, plantean la interrogante de cómo es que tiene lugar la distribución y/o integración de los átomos de bismuto y plata en la red de la nanoaleación. Dicha interrogante podría ser esclarecida si se recurre a la técnica de espectrometría de energía dispersada (*EDS* por sus siglas en inglés) o contraste Z de alta resolución.

Reconocimientos

El presente trabajo ha recibido los siguientes reconocimientos:

Reconocimiento en el Summer School: Metal Ions in Biology-Key Elements of Life". UNAM—DAAD Alemania en modalidad cartel. Reconocimiento Angela Sotelo López modalidad cartel, en la actividad académica QuimiUNAM 2010.

Anexo A. Cuadros sinópticos relacionados con los diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanoestructuras a base de bismuto

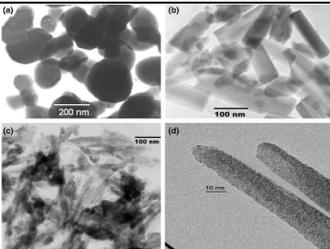
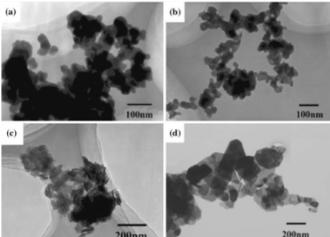
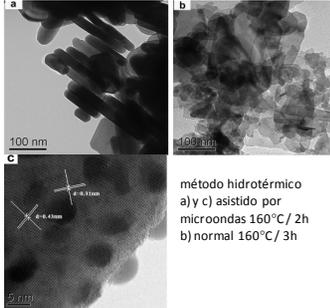
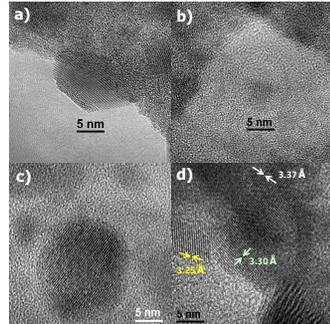
Tabla 1. Métodos informados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras de Bi CV

Método de síntesis	Sal precursora de Bi	Disolvente	Reductor/Temp/Tiempo	Modificador de superficie	Forma/Tamaño/Técnica	Estadística	Óxido	Ref
Solución dispersión	Gránulos de Bi metálico	Aceite de paraffin	--/280°C/10h	NO	NPs/50 nm/TEM	NO	Si	A
Reducción Radiolítica	BiCl ₃	octileter	--/200°C/ 20 min	Hexadecanodiol, ácido oleico, oleilamina.	NPs/~50 nm/TEM	NO	No menciona	B
Proceso termal simple	(BiNO ₃) ₃ •5H ₂ O	H ₂ O, pH=10-11	--/punto de ebullición/12h	Na ₂ EDTA, ácido ascórbico, Poli(vinilpirrolidona) (PVP)	Nanoplatos Triangulares/130-200 nm/TEM	NO	No menciona	C
Reducción en proceso de poliol	NaBiO ₃	Etilenglicol	Etilenglicol/200°C/--	Poli(vinilpirrolidona) (PVP) MW 1 300 000	Nanocubos/~60-80 nm/TEM	NO	No menciona	D
Reducción en miscelas inversas	Perclorato de bismuto BiOClO ₄	H ₂ O/ Isooctano	NaBH ₄	AOT (dioctil sulfosuccinato de sodio) w=[H ₂ O]/[AOT]	w= 1, NPs/3.2 ± 0.35/TEM w= 2, NPs/6.9 ± 2.2/TEM w= 3, NPs/8.0 ± 2.7/TEM	NO	No menciona	E
Reducción en miscelas inversas	(BiNO ₃) ₃ ,	H ₂ O /Oil	NaBH ₄ /240°C/--	Poli(vinilpirrolidona) (PVP)	PVP NPs/5-20nm/TEM	NO	No menciona	F
Reducción química	(BiNO ₃) ₃ •5H ₂ O	Triton X-100	KBH ₄ , Hidrazina (N ₂ H ₄ •H ₂ O)/ 80°C/12h	NO	NPs/50 nm, 100 nm/TEM	NO	No menciona	G
Reducción química	BiCl ₃	DMF	NaBH ₄ /RT/few minutes	Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)	NPs/6-13 nm/TEM	NO	No menciona	H
Reducción química	2-etilhexanoato de bismuto	Dioctil eter	LiBEt ₃ H (super-hidruro)/175°C/ 5min	Ácido Oleico	NPs/15 ± 2nm/TEM	Si	No menciona	I
Reducción química	Bi[N(SiMe ₃) ₂] ₃ /THF Na[N(SiMe ₃) ₂]/THF	1,3 di isopropilbenceno	--/180°C/17h	Poli(1-vinilpirrolidona)-graft-(1hexadeceno)	NPs/3-115nm/TEM	NO	No menciona	J
Reducción en medio básico	(BiNO ₃) ₃	H ₂ O	Ácido tartárico/--90°C/ --	Ácido tartárico y oleato de sodio	NPs10-50 nm/	NO	No menciona	K
Reducción química (dispersión coloidal)	(BiNO ₃) ₃ •5H ₂ O 10 ⁻⁴ M (BiNO ₃) ₃ •5H ₂ O 10 ⁻³ M	DMSO	NaBH ₄ /RT/Inmediato	Complejos de citrato de Bismuto	NPs/3.3 nm/ HR-TEM NPs/23 nm / Rietveld	Si	NO	Esta tesis
	Bi(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ 10 ⁻⁴ M			Iones acetato	NPs/31.7 nm /DRX	NO	NO	
Mecanoquímico	BiCl ₃ anhidro	Método libre de disolvente	NaBH ₄ /RT/Inmediato	No	NPs/62-34nm DRX Partículas más pequeñas/9.1 nm HRTEM	Si	NO	Esta tesis

Tabla 2. Métodos informados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras de Bi₂O₃

Métodos de síntesis	Sal precursora de Bi	Disolvente	Agente precipitante /Temp/Tiempo	Modificador de superficie	Forma/Tamaño/Técnica	Estadística	Fase de Bi ₂ O ₃ carbonato	Ref
Coprecipitación	Bi(NO ₃) ₃	H ₂ O	NaOH / 90°C / 2h	PEG 4000 (polietilenglicol)	Partículas/10-130 nm/TEM	Si	Mezcla α,ω No menciona	L
Rocío Piroclítico	Bi(NO ₃) ₃	Etanol/HNO ₃ ó Ac. Acético (C ₂ H ₄ O ₂)	--	--	Partículas/50-100 nm/TEM	NO	β No menciona	M
Descomposición térmica de un gel de Bi(OH)₃	Bi(NO ₃) ₃	HNO ₃ concentrado	NaOH / reflujo 70-100°C / 6h Trat. term.200°C-500°C	-	Partículas/~50 nm/TEM	NO	β No menciona	N
Descomposición térmica de un gel de citrato de Bi	Bi(NO ₃) ₃	Disolución de ácido cítrico en HNO ₃ concentrado	NaOH / ebullición / hasta evaporación del disolvente Trat. Term 500°C / 20 min	Iones citrato que al calcinarse dejan residuos de carbón	Partículas/100 nm/ DRX	NO	β No menciona	O
Descomposición térmica de un gel de poliacrilamida	Bi(NO ₃) ₃	H ₂ O pH = 9	NH ₄ OH / 60°C / 1h Trat. Term. 120°C / 48h 460°C/4h	poliacrilamida	Partículas/30-50 nm/TEM	NO	α No menciona	P
Coprecipitación y calcinado	Bi(NO ₃) ₃	HNO ₃ concentrado	NaOH pH ≈ 13 / 500°C/ 5h	-	--/ ~30nm/ DRX (no deconvolucionan los picos) Agujas / 5-70 μm / SEM	NO	α No menciona	Q
Coprecipitación	Bi(NO ₃) ₃ 10 ⁻² M	DMSO	NaOH / 80°C/30min	--	Partículas /6.4 nm / HR-TEM Partículas /14.2 nm / HR-TEM	Si	α No menciona	Esta tesis
Coprecipitación	Bi(NO ₃) ₃ 10 ⁻³ M	DMSO	KOH / 80°C/30min	--	Partículas /7.2 nm / HR-TEM	Si	α No menciona	Esta tesis
Coprecipitación	Bi(NO ₃) ₃ 10 ⁻³ M	H ₂ O	KOH / 80°C/30min	--	Agujas nanoestructuradas / 94-80 nm ancho, largo >100 nm / DRX	NO	α No menciona	Esta tesis

Tabla 2. Métodos informados en la literatura para la síntesis de nanoestructuras de molibdato de bismuto

Métodos de síntesis	precursor de Bi / precursor de Mo	Disolvente	Temp/Tiempo		Forma/Tamaño/Técnica		Fase de molibdato de Bi	Ref
Sonoquímico	$\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{MoO}_4$	Solución de HNO_3 1 M	$60^\circ\text{C} / 12 \text{ h}$	Sonicación junto con piridina	Nanobarras/--/TEM		$\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	R
Hidrotermal	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 / \text{H}_2\text{MoO}_4$	$2\text{H}_2\text{O}$	$100^\circ\text{C}\text{-}240^\circ\text{C} / 24 \text{ h}$	Adición de NaOH 0.2 N agitación 30 min antes de meter a la autoclave	Nanoplatos/ -- / TEM		$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	S
Hidrotermal asistido por microondas	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 / (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{26}$	Etilenglicol	160°C	Sol. 5% NH_3 en H_2O fue empleada para ajustar el pH a 9.		 <p>método hidrotérmico a) y c) asistido por microondas $160^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ b) normal $160^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$</p>	$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	T
Coprecipitación con tratamiento térmico	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 / (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{26}$	DMSO	$200^\circ\text{C}\text{-}500^\circ\text{C} / 5 \text{ h}$	--	Esferas y Lajas/--/TEM		Mezcla $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Método de coprecipitación a) y b) sin Trat. Term. c) y d) Trat. Term. $500^\circ\text{C} / 24 \text{ h}$	Esta tesis

Bibliografía anexo A:

- A. Zhao, Y.; Zhang, Z.; Dang, H. *Materials Letters*. **2004**, *58*, 790.
- B. M. Gutierrez and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7656.
- C. Kim, S. H.; Choi Young-Suk.; Kang, K.; Yang, S. I. *Journal of Alloys and Compounds*. **2007**, *427*, 330.
- D. Fu, R.; Xu, S.; Lu, Yi-Nong.; Zhu Jun-Jie. *Crystal Growth & Design*. **2005**, *5*, 1379.
- E. Wang, Z. W.; Poudel, B.; Ma, Y.; Ren Z. F. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 25702.
- F. Foos, E. E.; Stroud, R. M.; Berry, A. D.; Snow, A. W; Armistead, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7114.
- G. Stokes, K. L.; Fang. J.; O'Connor, C. J. *18th International Conference on Thermoelectrics*. **1999**, 374.
- H. Wang, J.; Cao, G.; Li. Y. *Materials Reserch Bulletin*. **2003**, *38*, 1645.
- I. Wang, Y. W.; Hong B. H.; Kim K. S. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*, 7067.
- J. Fang, J.; Stokes, K. L.; Zhou, W. L.; Wang, W.; Lin, J. *Chem.Com.* **2001**, 1872.
- K. Wang, F.; Tang, R.; Yu, H.; Gibbons, P.C.; Buhro, E.W. *Chem. Mater*, **2008**, *20*, 3656.
- L. Ma, D.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Hao, X.; Li, L.; Zhang, L.; Lu, Y.; Yu C. *Colloids Surf. A*. **2012**, *395*, 276.
- M. Li, W. *Matetials Chemistry and Physics*. 2006, *99*, 174.
- N. Mädler, L.; Pratsini S.E. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, *85*, 1713.
- O. Patil, M.M.; Deshpande, V.V.; Dhage S.R.; Ravi V. *Materials Letters*, **2005**, *59*, 2523
- P. Anilkumar, M.; Pasricha, R.; Ravi V. *Ceramics International*, **2005**, *31*, 889.
- Q. Pan, C.; Li,X.; Wang, F.; Wang L. *Ceramics International*, **2008**, *34*, 439.
- R. Irmawati, R., Nasriah, M.N. N.; Taufiq-Yap, Y.H.; Hamid S.B.A. *Catalysis Today*. **2004**, *93–95*, 701
- S. Anil, V. G.; Kalyani, A. G.; Shin-Hwa, T.; Jia-Yang, C. *Chem. Phys. Letters*. **2004**, *383*, 208.
- T. Li, H. H.; Liu, C.Y.; Li, K.W.; Wang H. J. *Mater. Sci.* **2008**, *43*, 7026.
- U. Bi,J.; Wu, L.; Li, J.; Li, Z.; Wang, X.; Fu X. *Acta Materialia*, **2007**, *55*, 4699.

Anexo B. Teoría de bandas

En 1930 se desarrolló la Teoría de Bandas de Energía para tratar de explicar de manera sencilla el comportamiento de la conductividad eléctrica de los diferentes materiales, los cuales pueden clasificarse según sus propiedades de conducción en aislantes, semiconductores, conductores y semimetales.^{A,B}

Tanto las propiedades de conducción del calor y la electricidad son explicadas a través de la extensión de la teoría de orbitales moleculares (TOM) conocida como teoría de bandas, en donde el sólido es considerado como una molécula larga; en el que cada electrón se ve sometido a la influencia de la red cristalina poseyendo una energía potencial que varía también con la forma periódica en las tres direcciones del espacio. Esta situación se traduce, de acuerdo con la mecánica cuántica, en que cada uno de los niveles de energía que corresponden a un átomo aislado se desdoblán, tanto más en cuanto se ve incrementado el número N de átomos que componen la red, dando lugar a una serie de niveles prácticamente contiguos que en conjunto constituyen una banda de energía. En la Figura B1 a) se ejemplifica la formación de una banda en donde cada átomo contribuye con su propio orbital de tipo s , cada uno se solapa con el orbital s de átomo vecino. Cuando hay 2 orbitales atómicos traslapados se forman 2 orbitales moleculares uno de enlace y otro de antienlace; si se superponen 3 orbitales atómicos distintos, estos se combinan para formar 3 orbitales moleculares uno de enlace, de no enlace y uno de antienlace, y así sucesivamente. Así que el conjunto de N orbitales atómicos dará a la formación de N orbitales moleculares. La banda que se ha sido anteriormente descrita se forma a partir del traslape de orbitales s y se denomina, banda s .

El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y comienza a darse con los niveles electrónicos más externos, ya que son éstos los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se aproximan; sin embargo a una

cierta separación de equilibrio la formación de bandas no ocurre para los niveles cercanos al núcleo. Las bandas de energía en un sólido cristalino presentan el mismo comportamiento que los niveles electrónicos de un átomo aislado, e incluso se representan de la misma manera mediante las letras s, p, d, f, etc.; por tanto, la energía de un electrón en un sólido sólo puede tomar valores comprendidos en alguna de las múltiples bandas de energía del sólido (Figura B1 b)).

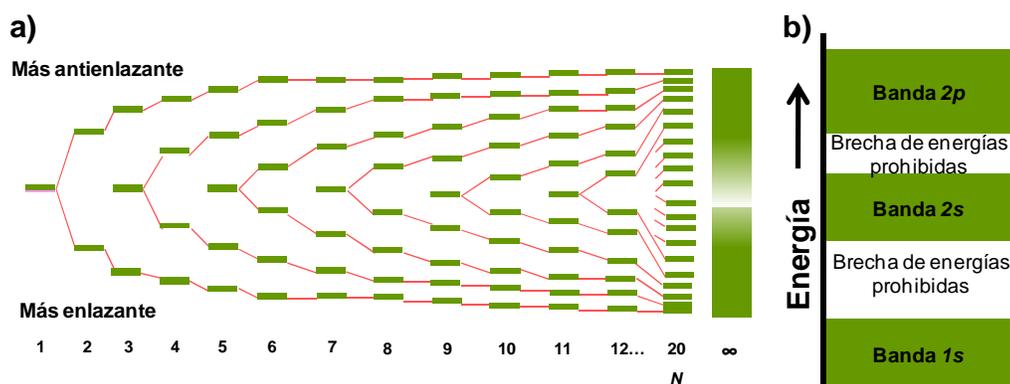


Figura B1. a) Contribución de cada átomo con sus orbitales electrónicos para generar un continuo de energía o banda. b) Formación de bandas de energía .

El número máximo de electrones que pueden ocupar una banda determinada viene limitado por el principio de exclusión de Pauli que indica que en cada nivel atómico se pueden acomodar, a lo más, dos electrones y siempre que sus espines respectivos sean opuestos; por tal motivo en cualquiera de las bandas correspondientes a una red cristalina formada por N átomos iguales, podrán acomodarse como máximo $2N$ electrones. Además, las bandas contendrán a los electrones que residían en los correspondientes niveles de los átomos aislados; por ejemplo, la banda 4s en el sólido contendrá aquellos electrones 4s de los átomos aislados. Desde luego, existirán bandas vacías y, posiblemente, bandas que estarán sólo parcialmente llenas. La banda que contiene los electrones con mayor energía, es decir, los electrones de valencia, se denomina banda de

valencia, mientras que la denominada banda de conducción es la banda de energía siguiente, la cual a menudo está vacía de electrones.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas, es decir, de la distribución que exhiben las bandas electrónicas más exteriores y la forma en cómo están ocupadas por los electrones, dependiendo de esto los materiales pueden ser clasificados como conductores, semiconductores, aislantes y semimetales.

A cero °K existen diferentes tipos de estructuras de bandas de energía. En un primer tipo, la banda de valencia sólo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 °K se denomina energía de Fermi, E_f . Este tipo de estructura de banda de energía está representada por algunos metales, en particular aquellos que tienen un solo electrón de valencia s (por ejemplo, el cobre), la estructura de banda de energía está representada por cada átomo de cobre el cual tiene un electrón $4s$; sin embargo, para un sólido de N átomos, la banda $4s$ es capaz de acomodar $2N$ electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupadas dentro de la banda $4s$ (Figura B2 a)).

Si en los átomos existen orbitales de tipo p disponibles que se solapan pueden originar una banda p . Dado que los orbitales p poseen mayor energía que los orbitales s de la misma capa, se observa a menudo la separación entre la banda s y la banda p , los correspondientes diagramas de energía aparecen separados por espacios intermedios que representan valores de energía que no pueden poseer los electrones, estos espacios son denominados como bandas prohibidas (Figura B2 b)).

Pero si las bandas son anchas y las energías de los orbitales s y p de la misma capa no difieren mucho, entonces ambas bandas se superponen formando otro

tipo de estructura de bandas como ocurre en los elementos del grupo 2 o alcalino térreos, como el magnesio. Cada átomo aislado de Mg tiene dos electrones de valencia que contribuyen a formar una banda de valencia $3s$ llena y que se solapa con la banda de conducción $3p$, la cual, si no se encontrara superpuesta, estaría vacía, lo que permite que los electrones se muevan libremente por ellas. En este caso, y a $0\text{ }^\circ\text{K}$, la energía de Fermi se toma como la energía por debajo de la cual, para N átomos, están llenos N estados, con dos electrones por estado (Figura B2 b)).

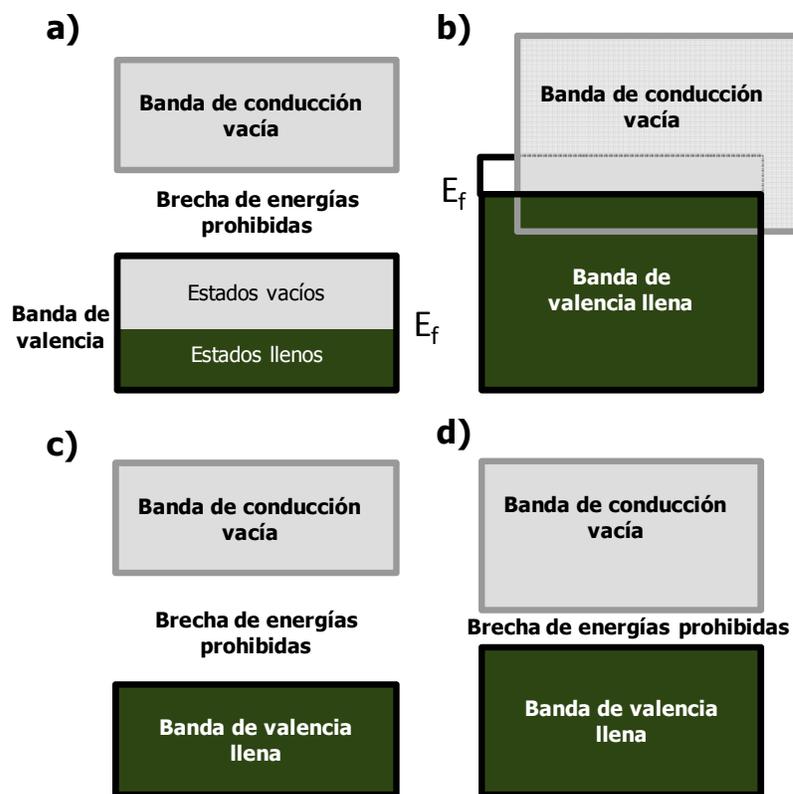


Figura 6 Posibles estructuras de bandas en los sólidos a 0 K . a) Estructura de bandas encontrada en metales como el cobre, en la cual existen estados electrónicos por encima y adyacentes a los estados llenos en la misma banda. b) Estructura de bandas de metales como el magnesio, en la cual se produce un solapamiento entre la banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. c) Estructura de bandas característica de los aislantes; la banda de valencia está llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente alto ($>2\text{ eV}$). d) Estructura de bandas encontradas en los semiconductores, la cual es la misma que para los aislantes excepto que el intervalo prohibido de energía es muy estrecho ($< 2\text{ eV}$).

Existen otros dos tipos de bandas de energía similares, en ambos casos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones; sin embargo, no existe traslape entre estas y la banda de conducción vacía; esto origina un intervalo prohibido de energía entre ambas como ya se mencionó anteriormente. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas reside en la magnitud del intervalo prohibido de energía; para los materiales que son aislantes, el intervalo prohibido es relativamente ancho (Figura B2 c)), mientras que para los semiconductores es estrecho (Figura B2 d)). La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro. En particular los semiconductores son materiales que si se les suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. En los metales sucede lo contrario en donde su capacidad para conducir la electricidad disminuye al aumentar la temperatura, ya que, a mayores temperaturas, se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.^c

Bibliografía anexo B:

- A. Chang; R. Química; 4a Ed, Editorial McGraw-Hill; (1992)
- B. Alberty R. A.; Silbey, R. J.; Physical Chemistry; 2nd Ed. ; Ed. John Wiley & Sons. Inc; (1996).
- C. Kittel, Ch. Introduction to solid state physics, Ed. Wiley, 6a e., 1986.

Anexo C. Técnicas de caracterización

C1. Espectroscopia de absorción en la región del UV-visible.

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo del intervalo de longitud de onda a la que pertenezca la radiación incidente se puede clasificar en UV, visible, IR, etc. Cuando la radiación incide sobre la sustancia (que puede ser un sólido, líquido, o gas) ya sea pura, homogénea o una mezcla compleja, pueden producirse diferentes fenómenos, como reflexión, transmisión, absorción entre otros.

Dado los valores de energía correspondientes a los fotones en la región del ultravioleta-visible, la absorción en esta región del espectro electromagnético suele estar asociada a la transición de electrones entre orbitales de las últimas capas. La Figura C1 a) muestra cómo la absorción se produce cuando un fotón de energía adecuada interacciona con un electrón, que absorbe esa energía para promocionarse a un nivel electrónico superior obteniéndose un estado excitado.^A

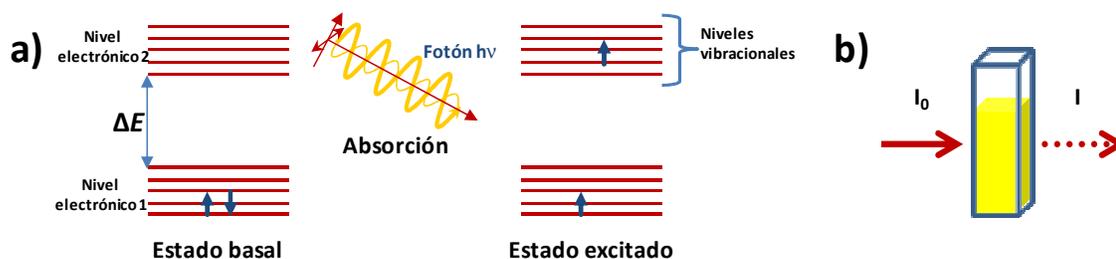


Figura C1. a) Esquema de absorción en espectroscopia UV-visible. b) Esquema de la absorción de una muestra

La absorción suele producirse sólo a determinadas longitudes de onda a lo largo de la región UV-visible; solamente algunos fotones tienen la energía adecuada

para provocar la transición electrónica, debido a que tiene que cumplirse la relación

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles electrónicos, y λ es la longitud de onda de fotón.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz I_0 es atenuada hasta I (Figura 1b)). Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia donde: $T = \frac{I_0}{I}$; mientras que la absorbancia queda definida como:

$$A = \frac{I_0}{I}$$

La ley de Lambert –Beer relaciona la cantidad de luz absorbida por una muestra con el espesor y la concentración de la sustancia de la siguiente manera:

$$A = \epsilon bc$$

Donde:

A = Absorbancia; ϵ =coeficiente de extinción molar (L/molcm); b longitud recorrida por la luz a través de la muestra (cm) y c , concentración molar (mol/L).

Los espectros electrónicos se representan normalmente como una gráfica de la absorbancia frente a la longitud de onda de la radiación incidente, frecuentemente expresada en nm. Dos parámetros caracterizan una determinada banda espectral, la posición del máximo que depende de la energía de la transición, λ_{\max} , y su intensidad. La anchura de una banda depende del número de los estados vibracionales de la transición correspondiente.

Existen diferentes tipos de transiciones electrónicas y es posible clasificar las especies absorbentes en base a ellas. Entre estas encontramos: *I*) las que implican electrones σ , π y n ; *II*) electrones d y f ; *III*) electrones de transferencia de carga.

En el caso de los materiales semiconductores es posible promover electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción si se incide la energía adecuada; que no es más que la diferencia de energía entre ellas y que es conocida como brecha de energías prohibidas (comúnmente conocida como *band-gap*). Cuando un electrón se promueve a un estado excitado se genera una carga positiva (hueco) que permanece en la banda de valencia. El electrón y el hueco se mueven de manera libre en un macrocristal. Tanto el hueco como el electrón están asociados por fuerzas coulómbicas y tienen una energía de enlace, conocida como excitón de Wannier (Figura C2).

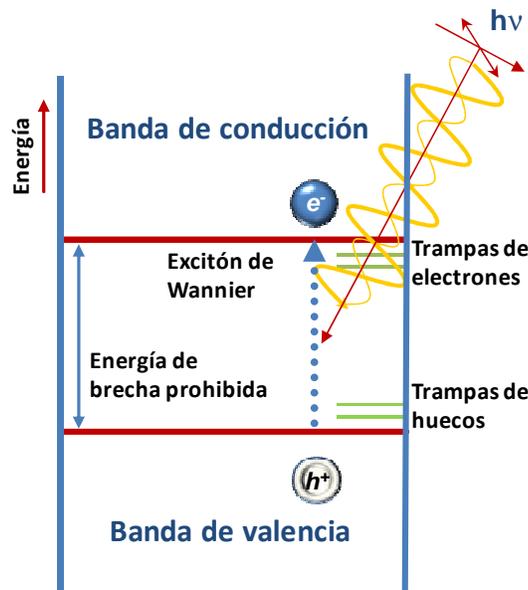


Figura C2. Esquema de energía de un semiconductor

En los espectros de absorción de los semiconductores podemos observar que a determinado valor de energía conocido como borde de absorción (E_g) el

semiconductor comienza a absorber debido a la transición electrónica hacia el primer estado excitado en la banda de conducción (Figura C3 a).

De acuerdo con los valores típicos de *band-gap* en semiconductores, esperaríamos que estos absorban en la región del UV-visible o incluso en la zona de infrarrojo.

Cuando el material se encuentra en forma macrocristalina se observa un continuo en las densidades de estados energéticos formando la banda de conducción y la banda de valencia. Esta distribución no es así en el caso de las nanopartículas que tienen niveles energéticos discretos, debido al gran confinamiento electrónico.^B Como se ilustra en la Figura c3. b), la densidad de los estados y el espaciamiento de los niveles de energía cambia en función del tamaño.⁴

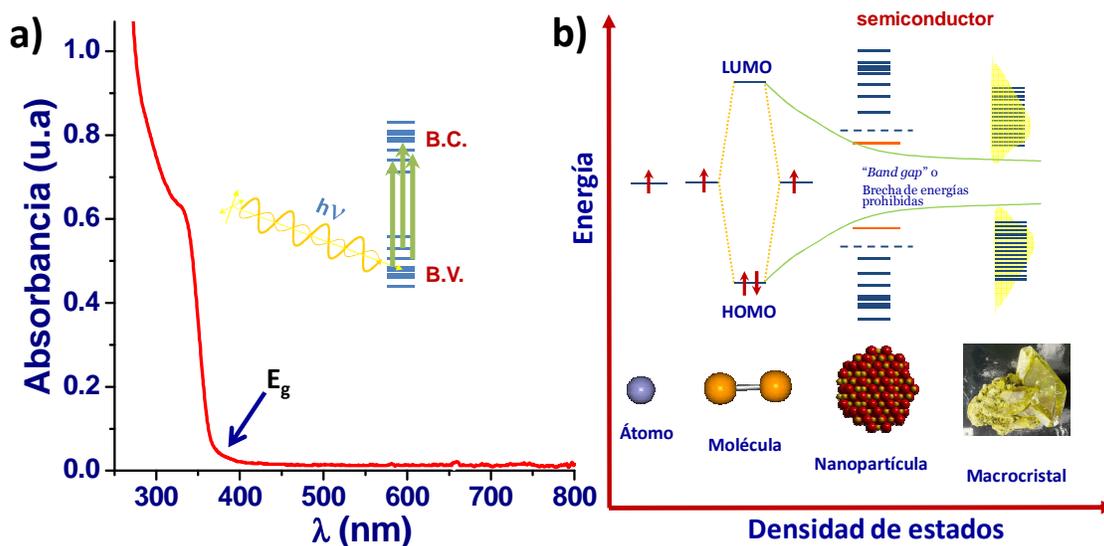


Figura C3. a) Curva experimental de la absorción electrónica en la región UV-vis. de un semiconductor en dispersión coloidal (ZnO en DMSO). b) Representación esquemática de la densidad de estados energéticos en un átomo, molécula, nanopartícula y macrocristal de acuerdo a la Teoría de Bandas. El diagrama expone el caso para semiconductores

En las nanopartículas semiconductoras, a temperatura ambiente el efecto del confinamiento modula las energías posibles del excitón, manifestándose con cambios muy pronunciados en las propiedades del material. Así con el decremento del tamaño de la partícula el valor de energía de brecha prohibida o del excitón de Wannier aumenta haciendo que los valores del borde de absorción electrónica se desplacen hacia valores de mayor energía.^{C,D,E} Este comportamiento en materiales con dimensiones pequeñas constituye uno de los fenómenos más atractivos en cuanto a posibles aplicaciones ya que presupone el control de muchas propiedades mediante la modificación del tamaño.

C2. Espectroscopia de absorción en la región del IR

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas (Figura C4. a)).

El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasi periódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados

modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula y la elasticidad de los enlaces químicos.

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio. Estas oscilaciones periódicas son llamadas modos normales de vibración. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales.

En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. A medida que intervienen mayor número de átomos en la molécula aumentan el número de modos normales y con ellos la dificultad de visualizarlos individualmente. El conocimiento de la simetría de la molécula como un todo y de la simetría de cada modo normal es crucial a la hora de racionalizar el estudio de las vibraciones moleculares. La Teoría de Grupos aborda en profundidad el conocimiento de la simetría y es una herramienta imprescindible para la comprensión teórica de la espectroscopia vibracional.

No todos los modos normales de una molécula necesariamente aparecen en el espectro como picos de absorción, siendo determinante para la selección de los mismos la simetría de la molécula.

- El requerimiento general para absorber radiación infrarroja es que la vibración debe producir un cambio neto en el momento dipolar de la molécula. ($N\equiv N$ inactivo; $C\equiv O$ activo)
- En moléculas altamente simétricas es frecuente que pares o triadas de modos sean idénticos. En este caso se llaman modos de vibración degenerados y dan lugar a una sola banda.
- Regla de exclusión: si una molécula tiene centro de inversión ninguno de sus modos normales puede ser activo a la vez en IR y Raman, pudiendo ser un modo inactivo en ambos.
- Las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen aparecer como una sola banda.
- Las vibraciones que tienen poca intensidad pueden no ser observadas.

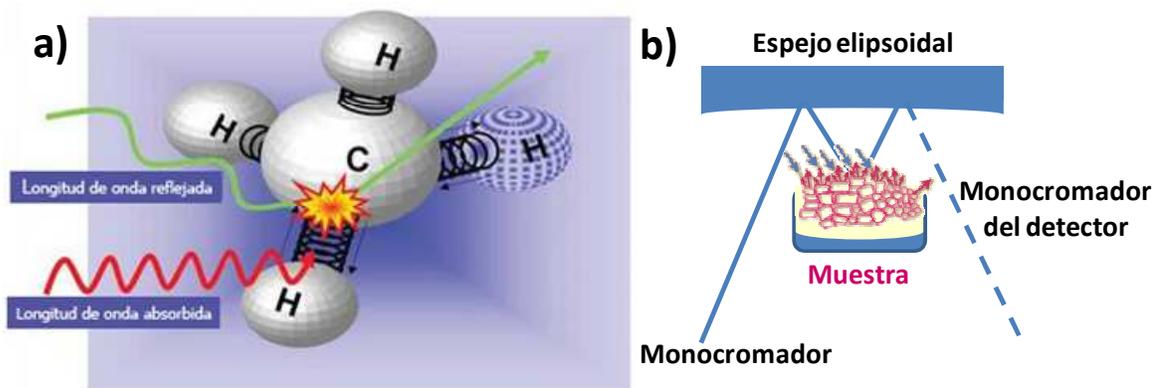


Figura C4. a) Esquema que semeja la absorción en el IR de un enlace C-H de una longitud de onda en particular, mientras que el resto es reflejado. b) Accesorio de reflectancia difusa para un espectrómetro IR de transformada de Fourier.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopia son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopia como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.^{F,G,H}

Reflectancia difusa

La espectrometría de reflectancia difusa es una forma eficaz de obtener directamente espectros a partir de muestras pulverizadas con un mínimo de preparación de las mismas. Además de ahorrar tiempo en la preparación de la muestra, facilita la obtención de datos espectrales en la región ordinaria del IR

de muestras que no han sufrido una alteración importante en su estado original. Para que las mediciones de reflectancia difusa tuvieran un uso extendido fue necesario esperar hasta disponer de instrumentos de transformada de Fourier, a mediados de los años 70's, por que la intensidad de la radiación que refleja una muestra pulverizada es demasiado baja para poder medirla con instrumentos dispersivos con una resolución media y relaciones señal-ruido adecuadas.

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo fino. En este tipo de muestras se produce una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay múltiples superficies planas y se encuentran orientadas en forma aleatoria, la radiación se refleja en todas direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión (Figura C4 b)).

Ya hay varios modelos que se han desarrollado para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de ellos es el que crearon Kubenka y Munk. Fuller y Groffiths, al analizar este modelo, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para un polvo $f(R'_{\infty})$ se obtiene con

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

donde R'_{∞} es el coeficiente de la intensidad reflejada por la muestra entre la de un patrón no absorbente, como la alúmina. La cantidad k es el coeficiente de absorción molar del analito y s es el coeficiente de dispersión. Para una muestra

diluida, k está relacionado con la absorptividad molar ε y la concentración molar del analito C mediante la relación

$$k = 2.303\varepsilon C$$

Entonces, los espectros de reflectancia son una representación gráfica de $f(R'_{\infty})$ contra el número de onda.¹

C3. Análisis Térmico

Existen una serie de técnicas de análisis basadas precisamente en el hecho de que los materiales sufren cambios como consecuencia de ser sometidos a la acción del calor.

Estas técnicas se agrupan bajo la denominación común de análisis térmico el cuál podría definirse como *la medida de una propiedad física de una sustancia cuando es sometida a un programa de calentamiento controlado.*

Dependiendo de la propiedad que se mida, se definen varias técnicas, dentro de las más comunes encontramos:

Tabla C1. Principales técnicas de Análisis Térmico

Nombre	Abreviatura	Propiedad medida
Análisis térmico diferencial	DTA	Diferencia de temperatura
Calorimetría diferencial de barrido	DSC	Flujo de calor
Termogravimetría	TG	Masa
Análisis Termoóptico	TOA	Aspecto físico
Análisis Termomecánico	TMA	Deformación
Análisis Dinamomecánico	DMA	Viscoelasticidad

La TG (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la *técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica*. El programa de temperatura puede consistir en mantener la T_{cte} (isotermo) calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotermo), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . También se usan H_2 , Cl_2 , o SO_2 . Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

El equipo utilizado en TG es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

- 1) Una microbalanza electrónica y su equipo de control
- 2) Un horno y los sensores de T, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella.
- 3) Un programador de T
- 4) Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal)
- 5) Dispositivo para almacenar los datos de peso y T fundamentalmente.

En la definición se refiere a un programa de T controlada, el cuál puede consistir en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isotermo) o también

realizar un calentamiento lineal a velocidad constante que puede oscilar entre decimas de grado/min.

La muestra es sostenida en pequeños crisoles de los cuales existen en una amplia variedad de tamaños, formas y materiales de entre los cuales encontramos los de Pt, Al o alúmina. Es importante que no haya reacción química entre el crisol y la muestra, también es recomendable utilizar un crisol en forma de platillo, pequeño y poco profundo ya que favorece la difusión de los gases liberados, la transferencia de calor y un calentamiento homogéneo.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. En este caso las unidades elegidas han sido % y T en °C. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde si se conoce.

Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al tiempo o a la Temperatura, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Las unidades por tanto serán %/min, %/°C, mg/min o mg/°C. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las Temperaturas inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la Temperatura del máximo que es la T de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.^{J,K,L}

C4. Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HRTEM)

El desarrollo más significativo en microscopía ha sido la microscopía de transmisión electrónica gracias a la cual es posible determinar la forma de las partículas coloidales, con poca incertidumbre.

El microscopio de transmisión electrónica depende para su operación de la naturaleza ondulatoria del electrón y del hecho de que los campos eléctricos y magnéticos de geometría conveniente son capaces de funcionar como lentes para refractar, desviar y enfocar un haz de electrones. El límite de resolución de un microscopio electrónico está determinado por la longitud de onda del electrón, pero en la práctica, rara vez resolvemos por debajo de 1nm excepto con técnicas especializadas; la limitación en muchos instrumentos es el desarrollo de las lentes magnéticas y el mantenimiento estable de los campos magnéticos.

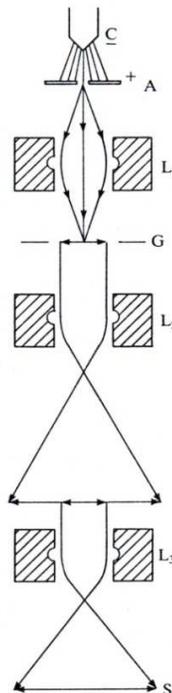


Figura C5. Diagrama esquemático de un microscopio de transmisión electrónica.

El haz de electrones es producido por emisión térmica desde un cátodo de tungsteno, C, y es acelerado hacia el ánodo (Figura C5). Éste es entonces enfocado por una lente L1, y pasa a través de la muestra la cual es montada en una rejilla, G. Los electrones son absorbidos o difractados por la muestra en proporción a su densidad electrónica local, y el resto es transmitido. Un objetivo conformado por una lente electromagnética L2, colecta los electrones transmitidos y magnifica la imagen de la muestra 10 a 200 veces. La imagen es nuevamente ampliada por una lente que funciona como proyector L3, que induce una ampliación de 50 a 400 veces y proyecta los electrones anteriormente se empleaba una pantalla fluorescente. En la actualidad se utilizan cámaras CCD de alta definición, las cuales pueden detectar una alta densidad de electrones por unidad de área. El término CCD es conocido popularmente como la designación de uno de los elementos principales de las cámaras fotográficas y de video digitales. En éstas, el CCD es el sensor con diminutas células fotoeléctricas que registran la imagen. Desde allí la imagen es procesada por la cámara y registrada en la tarjeta de memoria.

La imagen finalmente es ampliada desde 100 hasta 500000 veces. El ojo humano puede discernir entre dos puntos separados por 0.2 mm, en un microscopio electrónico el límite de observación puede darse por debajo de los 2 μm hasta 0.4 nm; a través de procedimientos especializados es posible actualmente resolver átomos individuales (0.2 nm) en casos favorables.

La imagen formada por este procedimiento es una representación bidimensional de la muestra o estructura observada, y es de suficiente ayuda para tener una idea de la topografía de la superficie.

Los instrumentos que están específicamente diseñados para imágenes de contraste de fase son llamados a menudo *HRTEM* (High Resolution Transmission

Electron Microscopes), y difieren de los *TEM* analíticos en el diseño de la columna del haz de electrones. Mientras que los *TEM* analíticos emplean detectores adicionales en sus columnas para mediciones espectroscópicas, los *HRTEM* suelen tener pocos o ningún detector adicional para asegurar un entorno electromagnético uniforme en todo el camino de la columna para cada haz que deja la muestra (transmitido o difractado). Debido a que el contraste en la imagen supone diferencias de fase entre los electrones que dejan la muestra, cualquier corrimiento de fase adicional que ocurra entre la muestra y la pantalla de visión imposibilitaría la interpretación de la imagen. Es importante también en los *HRTEM* que las aberraciones de las lentes sean lo más pequeñas posible (Figura C6 a)).

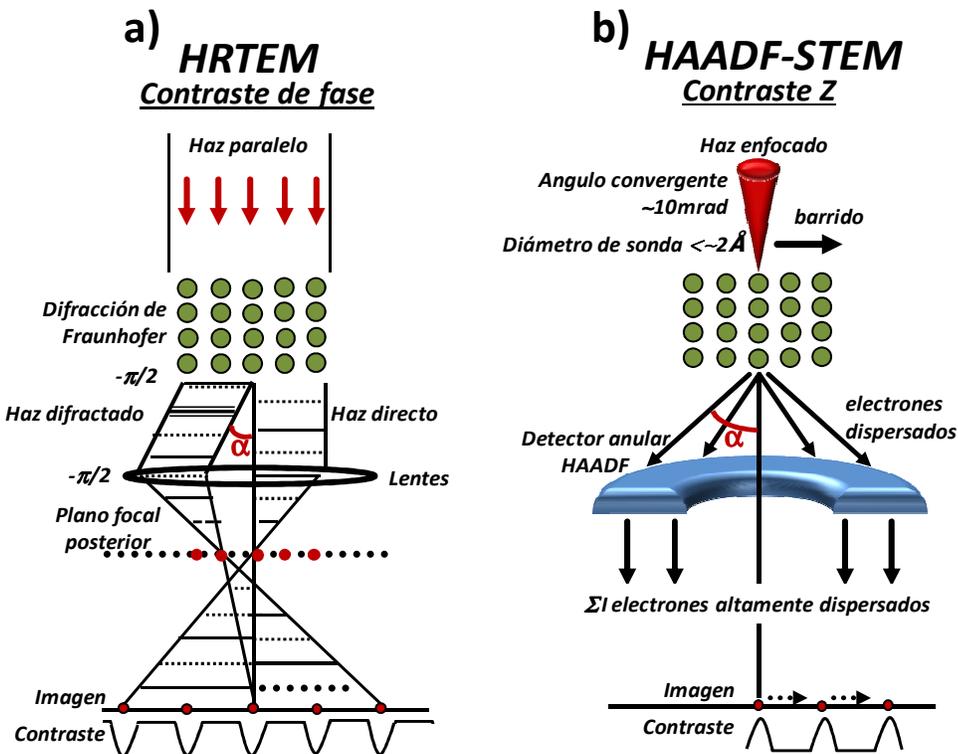


Figura C6. Principios de formación de imágenes de resolución atómica en microscopía electrónica de transmisión a) en contraste de fase (HR-TEM) y b) contraste Z.

Contraste en el modo STEM o contraste Z

El microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) combina las potencialidades de ambos: el TEM y el SEM a fin de obtener imágenes de transmisión con una sonda de barrido. La primera imagen de microscopio de barrido fue una imagen de STEM en 1938. El interés en los STEM analíticos comenzó en la década del 60 con el desarrollo de las fuentes de emisión de campo estables que requieren de un ultra alto vacío. El primer STEM agregado a un TEM fue desarrollado en la década del 70 y los primeros STEM con capacidad analítica están comercialmente disponibles desde 1974 (Figura C6 b)).

En el *STEM*, un diminuto haz de electrones convergente (menor de 0.2 nm) barre un área definida de una muestra y simultáneamente la señal generada en cada punto es registrada por el detector seleccionado construyendo una imagen. Los electrones transmitidos a través del espécimen pueden ser detectados por tres tipos de detectores i) un detector colocado sobre el eje óptico del microscopio (detector de campo claro (BF)); ii) un detector anular de campo oscuro que tiene un hueco en medio y colecta los electrones dispersados en forma similar al modo DF en *TEM* (Anular Dark Field-ADF) cuyo contraste en materiales cristalinos es la superposición de electrones difractados y electrones que han sufrido una dispersión incoherente Rutherford con el potencial del núcleo de los átomos de la muestra; c) un detector anular con un hueco y diámetro mucho más grandes que el del ADF y por lo tanto colecta los electrones dispersados a ángulos mayores y casi únicamente por dispersión Rutherford (detector anular de campo oscuro anular de alto ángulo (high-angle-anular-dark-field -*HAADF*)). La señal de este último detector se emplea para obtener imágenes por contraste de número atómico o contraste Z. Por este método, pequeños aglomerados de átomos pesados (o aún átomos aislados) pueden ser observados en una matriz de átomos livianos ya que el contraste es

proporcional a Z^2 . En particular el *STEM* de campo oscuro a alto ángulo (*HAADF-STEM*) es empleado para obtener imágenes con una resolución atómica. El contraste obtenido por *HAADF-STEM* se denomina también contraste Z porque refleja el número atómico de los elementos presentes en la muestra.^M

C5a. Cálculo aproximado de la relación superficie volumen total $(S/V)_T$ de un número de partículas N.

La relación superficie volumen total $(S/V)_T$ se define como el área total del sistema de partículas S_T entre el volumen total del mismo V_T :

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{S_T}{V_T} \tag{1}$$

Si las partículas son independientes (no se agregan o sinterizan), entonces S_T se puede escribir como la sumatoria de las áreas de cada una de las partículas S_i y de manera análoga se puede proceder para el cálculo de V_T . O sea:

$$S_T = \sum_{i=1}^N S_i \tag{2}$$

y

$$V_T = \sum_{i=1}^N V_i \tag{3}$$

Si llamamos n_j al número partículas cuyo diámetro es r_j entonces las expresiones anteriores se pueden reescribir como:

$$S_T = \sum_{i=1}^N S_i = \sum_{j=1}^K n_j S_j \tag{4a}$$

donde i cuenta sobre todas las partículas, pero j cuenta sobre los diferentes tamaños de éstas, siendo K el número de subconjuntos en que se puede dividir el sistema de partículas según los tamaños presentes. Para V_T :

$$V_T = \sum_{i=1}^N V_i = \sum_{j=1}^K n_j V_j \quad (4b)$$

Por tanto:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{S_T}{V_T} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{\sum_{i=1}^N V_i} = \frac{\sum_{j=1}^K n_j S_j}{\sum_{j=1}^K n_j V_j} \quad (6)$$

Si definimos a f_i como la fracción del número partículas cuyo diámetro es r_i respecto al total de partículas, entonces tendremos $f_i = n_i/N$. Por otro lado, si multiplicamos y dividimos por $1/N$ en la ecuación (6), ésta se puede poner en función de f_i :

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^K n_i S_i}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^K n_i V_i} = \frac{\sum_{i=1}^K f_i S_i}{\sum_{i=1}^K f_i V_i} \quad (7)$$

Si las partículas son esféricas entonces tendremos finalmente

$$\left(\frac{S}{V}\right)_T = \frac{\sum_{i=1}^K f_i S_i}{\sum_{i=1}^K f_i V_i} = 6 \frac{\sum_{i=1}^K f_i d_i^2}{\sum_{i=1}^K f_i d_i^3} \quad (8)$$

Donde d_i es el diámetro de la i-ésima partícula. En dependencia del usuario, esta podría ser la relación más cómoda para el trabajo, pues contiene solo datos que se extraen del histograma obtenido del conteo sobre las micrografías elegidas (supuesto el conteo estadísticamente representativo, pues lo hace generalizable a todas las partículas obtenidas en la reacción).

C5b. Cálculo del número total de partículas (N) obtenidas en la reacción.

Primeramente calculamos el volumen total V_T de partículas que se obtienen en la reacción suponiendo que se consumieron completamente los reactivos que las originan:

$$V_T = \frac{m_T}{\rho} = \frac{n \mu}{\rho} \quad (9)$$

donde m_T es la masa total de las partículas, ρ es la densidad de masa de estas, n es la cantidad de sustancia producida de las partículas de interés (debe conocerse la n de las sustancias precursoras y la ecuación de la reacción) y μ la masa molar de la sustancia de las partículas.

A partir de la ecuación. 9 para el volumen total, podemos plantear que:

$$\frac{V_T}{N} = \frac{\sum_{i=1}^K n_i V_i}{N} \quad (10)$$

De donde:

$$\frac{V_T}{N} = \sum_{i=1}^K f_i V_i \quad (11)$$

Finalmente podemos calcular el número total de partículas N como:

$$N = \frac{V_T}{\sum_{i=1}^K f_i V_i} \quad (12)$$

O sea, N no es más que el volumen total entre el volumen promedio de las partículas.

Nuevamente, si se cuenta con la información del histograma obtenido del conteo sobre las micrografías elegidas, esta constituye una ecuación cómoda para el trabajo.

Una vez con el valor de N , también se puede conocer el valor de n_i , pero de todas las partículas formadas en la reacción pues $f_i = n_i/N$ como se había definido.

Nótese además que aunque cada radio r_i define un único valor de S_i y V_i , las fracciones $f_i^S = n_i S_i / S_T$ y $f_i^V = n_i V_i / V_T$ respecto al total de área (A_T) o volumen (V_T) del sistema respectivamente no coinciden con f_i de manera general.

Si se supusieran iguales para algún caso particular ($f_i = f_i^V = n_i V_i / V_T$): si se multiplica f_i^V por V_T obtendremos volumen total correspondiente a partículas con volumen V_i , o sea: $n_i V_i$; y si a esta cantidad la dividimos por V_i entonces tendremos el número de partículas con volumen V_i que es igual al número de partículas con radio r_i (n_i). Sumando todos los n_i tendremos N total:

$$N = \sum_{i=1}^K n_i = \sum_{i=1}^K \frac{f_i V_T}{V_i}$$

C6. Difracción de rayos X (XRD).

El estudio de la red cristalina se ha realizado a través de la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura cristalina y de la longitud de onda. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o más pequeña con la constante de red, se puede obtener haces difractados en direcciones muy diferentes a la dirección incidente.

La energía de un fotón de rayos X está relacionada con su longitud de onda por la ecuación

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

El estudio de cristales requiere energías del fotón en el intervalo de 10 a 50 KeV. Los rayos X son los generados por la desaceleración de electrones en blancos metálicos y por la excitación de la nube de electrones de los átomos del blanco. El primer proceso da lugar a un amplio espectro continuo; y el segundo a líneas bien definidas. Al ser bombardeado un blanco de cobre por electrones, da lugar a una línea intensa $\text{CuK}\alpha$ a 1.5418Å.

En 1912 Von Laue predijo que los átomos de un cristal producirían la difracción de un haz cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura cristalina y la composición química. Estas predicciones se verificaron poco tiempo después por Friederich y Knipping. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W.L. Bragg.

Bragg presentó un modelo simple, conocido ahora como la ley de Bragg, en el que supone que las ondas incidentes de rayos X se reflejan en forma especular en los planos (hkl) paralelos sucesivos de átomos en el cristal, donde cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación. Los haces difractados solo se

encuentran cuando la reflexión de los planos paralelos interfieren en forma constructiva, (Figura C7 a)), es decir con diferencias de fase de $2\pi n$ considerando planos paralelos con separación d , la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas de planos adyacentes es $2d\text{sen}\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia medido a partir del plano. La interferencia constructiva se presenta cuando esta diferencia de trayectoria es igual a un número entero n de longitudes de onda λ :

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

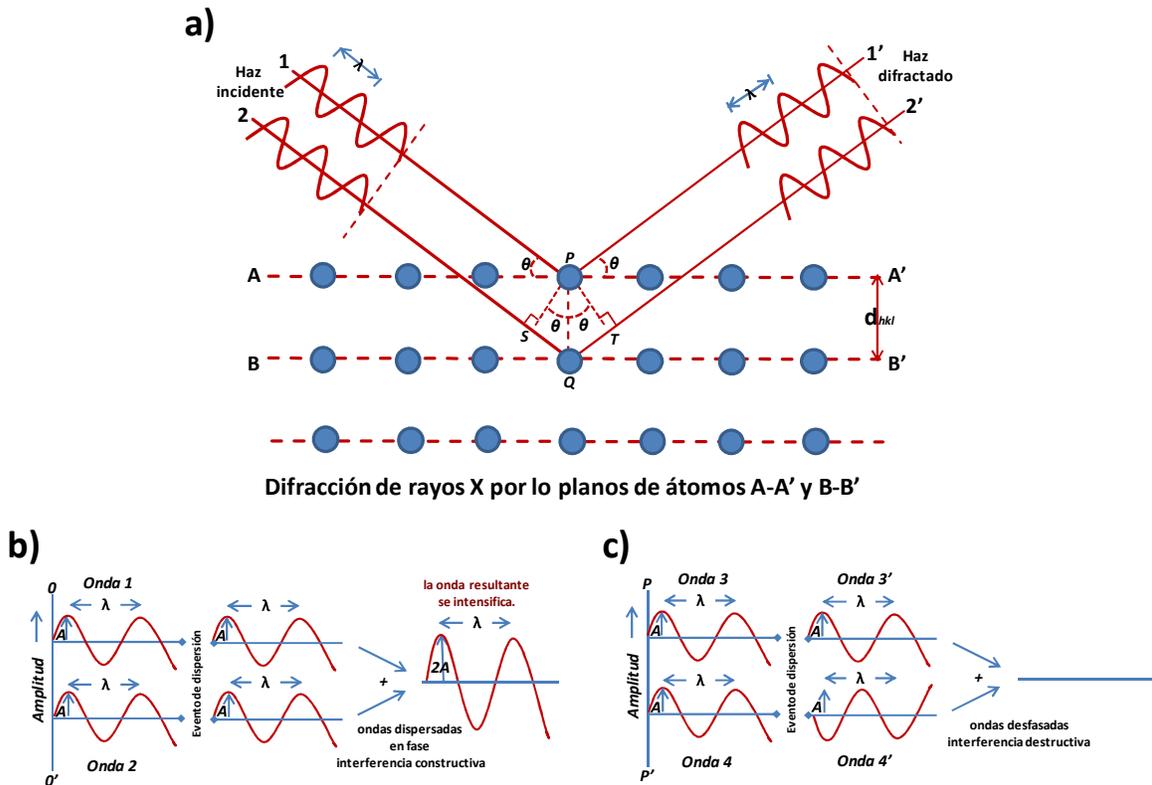


Figura C7. a) Deducción de Ley de Bragg por diferencia de camino óptico. De acuerdo al ángulo de desviación θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia a) constructiva ó b) destructiva.

La reflexión de Bragg puede ocurrir únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$, esta es la razón por la que no es posible utilizar luz visible.^N

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra:

- Difracción de polvo cristalino.
- Difracción de monocristal.

Dada la naturaleza de las muestras obtenidas en el presente trabajo de tesis se ha utilizado la difracción de polvo cristalino, donde el difractómetro está configurado como todos los de este tipo con una geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es:

- a) Distancia interplanar,
- b) Índices de Miller de las reflexiones,
- c) Dimensiones de la celda y del tipo de red,
- d) Intensidad relativa de las difracciones,
- e) Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos,
- f) Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y
- g) Determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura a la altura media del pico de difracción.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados interplanares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

La cristalinidad de una muestra puede ser estudiada gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al

aumentar el tamaño de cristal. La ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde d es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9 y β es la anchura del pico a altura media expresada en radianes (Figura C8).

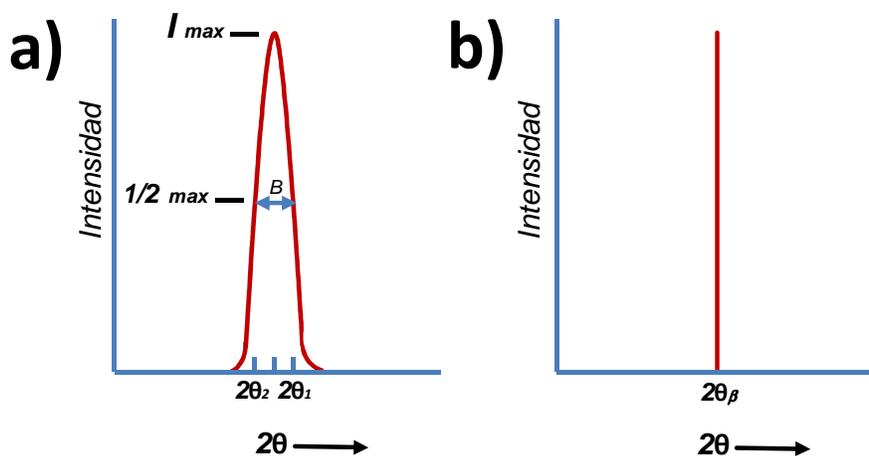


Figura C8. Pico de difracción para una partícula de tamaño a) finito (en donde se observa el ensanchamiento) y b) infinito.

El valor de β debe ser corregido debido a que el ensanchamiento de los picos de difracción es debido a dos contribuciones: una componente de la muestra y una componente instrumental. La contribución de la muestra se considera al ensanchamiento producido por imperfecciones del retículo cristalino. La contribución experimental es causada por el funcionamiento no ideal de difractómetro como, por ejemplo, el no perfecto monocromatismo de la radiación empleada, que introduce asimetría al pico de difracción. Esta contribución instrumental al ensanchamiento del pico de difracción puede ser determinada utilizando un patrón estándar que suele ser una muestra que contiene cristalitas

muy grandes de un compuesto conocido, lo que produce un pico de difracción muy estrecho. El patrón generalmente utilizado es la α Al_2O_3 alúmina.

Una vez conocida y restada la contribución experimental al ensanchamiento de los picos de difracción se puede obtener información del tamaño medio de las cristalitas de un determinado sólido empleando la ecuación de Scherrer. Para ello se utiliza el valor de anchura a la mitad de altura.

La ecuación de Scherrer muestra la relación entre ensanchamiento de la línea de difracción y tamaño de la cristalita.^{O,P,Q} La ecuación de Scherrer se limita a partículas de escala nanométrica y no se aplica a los granos más grandes de $0.1\mu\text{m}$.

C7. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de el material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, lo que le llevó a la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en

hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a las de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

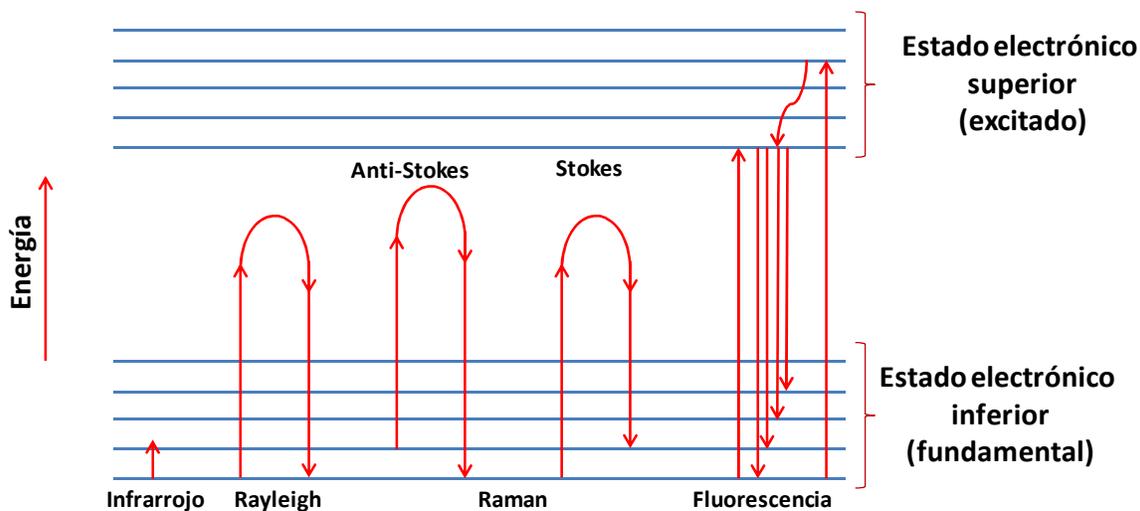


Figura C9. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se

realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la Figura C9.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh:

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón), en este caso pueden darse dos fenómenos

Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;

Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula inicialmente antes del choque no se encontraba en un estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} : ^{R,S,T}

$$\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}]$$

Bibliografía anexo C:

- Narros-Sierra, A.; de la Fuente-García, M. Experimentación en Química General. International Thomson. España, 2006, p.p.140-141.
A. P. Alivisatos; J. Phys. Chem; 100, 13226-13239 (1996)
L. E. Brus; J. Chem. Phys.; 79 (11)1 Dec 1983
L. E. Brus; J. Chem. Phys.; 80 (9)1 May 1984
J. H. Fendler; Advanced in Polymer Science; Springer-Verlag; Germany 1994, p.p.118-119.
Conley, R.T. "Espectroscopia infrarroja" Ed. Alhambra, Madrid (1979).
Skoog, D.A. y West, D.M. "Análisis Instrumental" Ed. Mc Graw Hill, México, 1989.
Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Octava Edición. John Wiley and Sons. New Jersey USA 2009.

- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S.R. Principios de análisis instrumental. 6ª Edición, Ed. Cengage Learning Editores, México, 2008.
- Brown M. E. Introduction to the thermal analysis and applications. Ed. Kluwer Academic Publisher Dordrecht, Netherlands. 2001
- Bernhard, W. *Thermal analysis*. Ed Academic Press, Boston, USA. 1990.
- Speyer R. F. Thermal analysis of materials. Ed Marcel Dekker, INC.; New York USA, 1994.
- Reimer L, Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis, 1997. Springer-Verlag.
- B.D. Cullity y S.R. Stock de Elementos de Difracción de Rayos X, 3ª ed., Prentice-Hall Inc., 2001,
- R. Jenkins y RL Snyder, Introducción a la de rayos X en polvo Difractometría, John Wiley y Sons Inc., 1996
- H.P. Klug y L.E. Alexander, Procedimientos de difracción de rayos X, 2ª ed., John Wiley y Sons Inc., 1974
- B.E. Warren, Difracción de Rayos X, Addison-Wesley Publishing Co., 1969,
- Ferraro J. R., Nakamoto K. Introductory Raman Spectroscopy. Primera edición. Academic Press. Boston, USA 1994
- Pérez Mazariego J.L., Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias UNAM, México (2000).
- K.A. Rubinson y J.F. Rubinson. Análisis Instrumental. Ed. Pearson Educación S.A. Madrid, España 2001

Anexo D. Preparación de compositos de Bi CV y nanotubos de carbono de paredes múltiples sin dopar (*MWCNTs*) y dopados con nitrógeno (*MWCNTs-Nx*).

Para la obtención de los dos tipos de nanocompositos que se presentan en este apartado se recurre a un mismo método de síntesis cuya única variante es el tipo de nanotubos de carbono de paredes múltiples que se emplean ya sean los dopados con nitrógeno (*MWCNTs-Nx*) o aquellos sin dopar (*MWCNTs*).

El método consiste en pesar 0.00148g de citrato de sodio $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ los cuales son disueltos en 0.5 mL de agua y se terminan de disolver en 24 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Se pesan 0.02g de nanotubos de carbono, y se transfieren al matraz que contiene la disolución de citrato de sodio en DMSO. Esta preparación es sonicada por 5 minutos consecutivos y se deja reposar por otros 5; este procedimiento se repite hasta por cinco ocasiones para poder dispersar lo mejor posible los nanotubos de carbono. Una vez que los nanotubos se encuentran dispersados en esta preparación se adicionan 0.00242g nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; nuevamente la preparación es sonicada por otros 5 minutos más. La preparación conteniendo los nanotubos de carbono dispersos y las sales disueltas de citrato de sodio y nitrato de bismuto es burbujeada durante 15 minutos con argón; una vez transcurrido ese tiempo se adicionan bajo burbujeo y agitación constante 0.5 mL de una solución en metanol de borohidruro de sodio NaBH_4 0.02M. Las concentraciones finales de Na_3Cit y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ son 2×10^{-4} M y 4×10^{-4} M para NaBH_4 , el volumen total de la reacción es de 25 mL. La solución de NaBH_4 se preparó con metanol seco previamente burbujeado con argón.

Los nanotubos de carbono de paredes múltiples dopados con nitrógeno fueron obtenidos por termólisis en aerosol de soluciones de ferroceno en bencilamina ($\text{PhCH}_2\text{NH}_2\text{-FeCp}_2$) a 850°C en atmósfera de Ar .^A Nanotubos de carbono de

paredes múltiples puros también fueron producidos de manera similar pero utilizando soluciones de ferroceno en tolueno ($C_7H_8-FeCp_2$).^B

Composito Bi-CV y MWCNTs

Derivado del método coloidal que se desarrolló en este trabajo para la síntesis de NPs de Bi CV se logró la obtención de un composito de bismuto cero-valente y nanotubos de carbono de paredes múltiples (*MWCNTs*). Los nanotubos de carbono presentan propiedades interesantes tales como su alta superficie específica, alta fuerza mecánica, estructura electrónica única, alta conductividad eléctrica y gran estabilidad química. Han sido empleados como materiales soporte para inmovilizar partículas metálicas dentro y fuera de los nanotubos con aplicaciones en catálisis heterogénea, electrocatálisis, celdas de combustibles y dispositivos nanoelectrónicos. En particular ha sido observado que algunos materiales inorgánicos, como son Li, S, Se, Pd, Rg, Cs, Cs_2O y Bi son capaces de entrar a los nanotubos.^C En todos los casos, las condiciones de reacción informadas implican la vaporización de los materiales de partida. En contraposición, en nuestro caso, se prepararon *in situ* las NPs de Bi-CV, empleando una suspensión de nanotubos de carbono en DMSO y a la temperatura ambiente. Las partículas muestran una gran afinidad por las paredes de los nanotubos, incluso son capaces de encontrarse en el interior de los mismos sin mayores requerimientos energéticos.

La síntesis del nanocomposito se realizó tal y como fue anteriormente descrita; una vez finalizada la reacción los nanotubos de carbono fueron recuperados por centrifugación, los cuales fueron lavados con una mezcla agua-acetona y finalmente secados con acetona. El polvo obtenido fue analizado por difracción de rayos X y por microscopía de transmisión electrónica. Las imágenes obtenidas por esta última técnica permitieron observar la presencia bismuto romboédrico anclado en la superficie externa de los nanotubos, pero algo que resultó de nuestro especial interés fue el hecho de observar estructuras de Bi CV

dentro de los mismos (Figura D1 b), D1 c) y D1 d). La Figura D1 a) presenta el difractograma de rayos X, en polvos, obtenido de la muestra, y es comparado con el difractograma de los nanotubos de carbono solos, los cuales fueron desagregados mediante sonicación. En la muestra del nanocomposito (Bi-CV *MWCNTs*) puede observarse un pico intenso que corresponde a los nanotubos de carbono. También se observa en un valor en 2θ cercano a los 27° que se corresponde con el pico más intenso informado para bismuto en su fase romboédrica, lo que señala la presencia del mismo en la muestra.

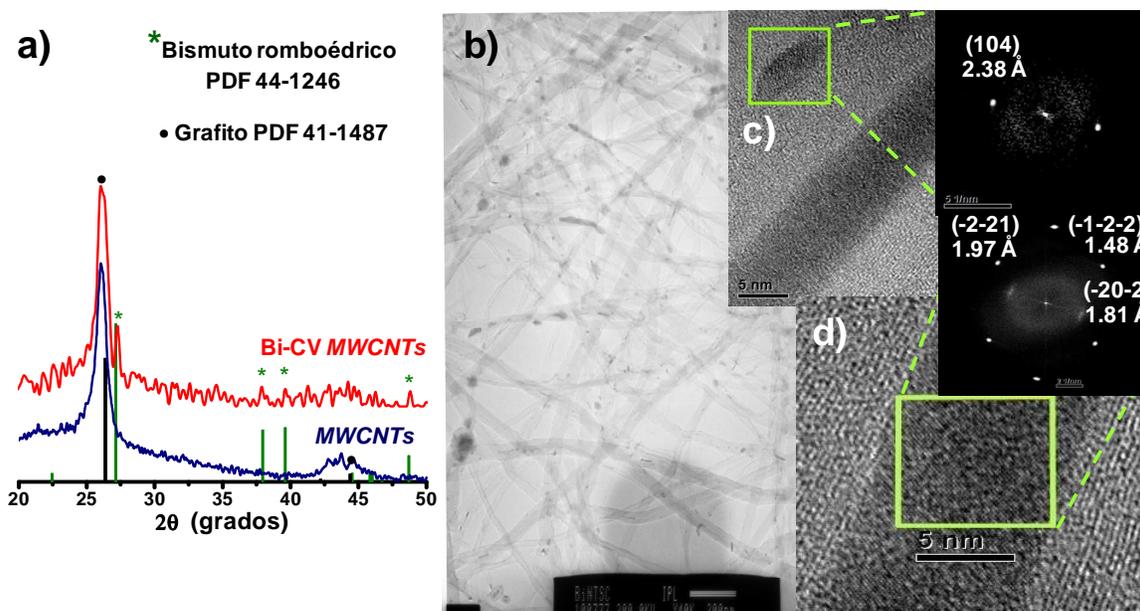


Figura D1. a) Difractograma de rayos X de polvos de *MWCNTs puros* y desagregados así como del composito de Bi CV y *MWCNTs* (Bi-CV *MWCNTs*). b) Micrografía de TEM que muestra estructuras de Bi-CV en el interior de los nanotubos. c) Micrografía obtenida por HR-TEM que muestra una nanopartícula de Bi CV anclada a la superficie externa del nanotubo. d) Micrografía de HR-TEM que muestra la formación de Bi CV en forma de varilla dentro del nanotubo.

La formación de las nanoestructuras de Bi CV dentro de los nanotubos se puede explicar debido a que la fuerza capilar dentro del tubo es lo suficientemente grande como para permitir la difusión de las sales de bismuto antes de que se lleve a cabo la reducción. Consideramos que este proceso es también favorecido

debido a que puede darse una interacción tipo ácido base dentro del nanotubo entre los orbitales $6p$ vacíos del Bi^{+3} que funge como ácido de Lewis y los orbitales π de enlace de la estructura del grafito que toman el papel de la base de Lewis. Una vez que la reducción se ha efectuado la interacción cambia; aunque sigue siendo del tipo ácido base pero ahora entre los orbitales π^* vacíos que pueden alojar a los tres electrones disponibles en orbitales $6p$ del Bi CV. Esta interacción al mismo tiempo parece favorecer la adsorción del material a las paredes internas del tubo, como también parece auxiliar a que las pocas partículas que se localizan en la parte externa de los nanotubos se encuentren en contacto directo como si estuviera ocurriendo una buena humectación o mojado de las mismas sobre la superficie (Figura D1 c)).

Composito Bi-CV y CNx-MWCNTs

El procedimiento para la síntesis de este composito varió únicamente en el hecho de que se emplearon nanotubos de carbono de multipared dopados con nitrógeno.

En la Figura D2 se presentan micrografías de HR-TEM en que se observan NPs decorando de manera uniforme el exterior de los nanotubos; en este caso la ausencia de estructuras que se hubieran formado dentro de los mismos es evidente.

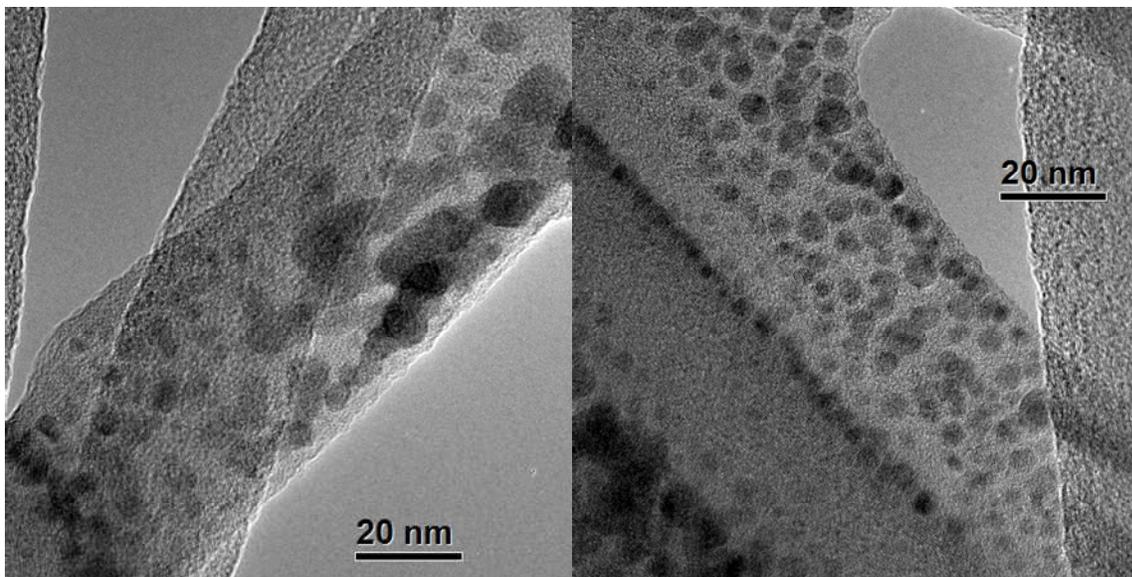


Figura D2. Micrografías de HR_TEM, en las que se pueden observar nanopartículas de Bi CV en forma esférica depositadas sobre CNx-MWCNTs

En la Figura D3 se presenta una micrografía de HR-TEM donde se observan con mayor claridad NPs esféricas sobre la estructura de los nanotubos. Las partículas se encuentran distribuidas de manera homogénea sobre la superficie y presentan un tamaño regular cercano a los 5nm. Diferentes zonas de la imagen fueron analizadas y sus respectivas transformadas rápidas de Fourier (FFT) también se exhiben. Las distancias interplanares calculadas en las diferentes nanopartículas coinciden con la del plano (-1,-1,2) de bismuto rombohedral, lo que hace suponer que el depósito de las partículas sobre la superficie del nanotubo se ha dado de manera orientada.

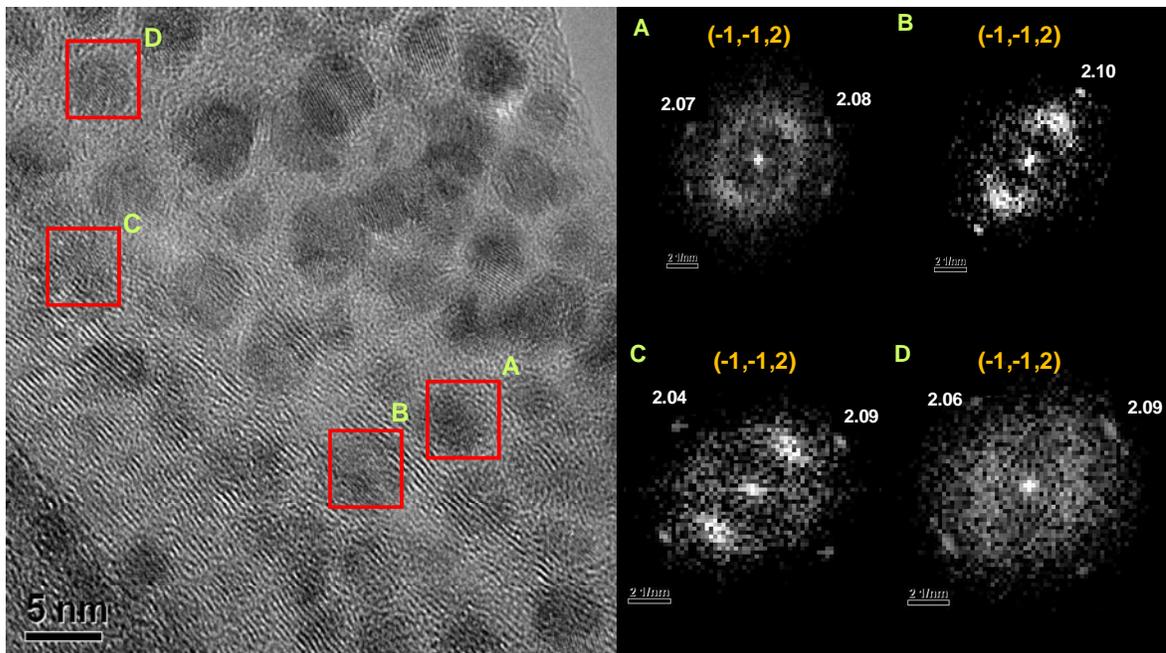


Figura D3. Micrografía de HR-TEM que presenta con mayor resolución y detalle el depósito de NPs con forma esférica sobre CNx-MWCNTs. Diferentes zonas de la imagen fueron analizadas. Las FFTs correspondientes también son mostradas.

Dado que estos nanotubos exhiben grupos funcionales amino en su superficie, estos pueden funcionar como centros atrayentes formando complejos a través de la interacción con el par de electrones libres del Nitrógeno y el Bi^{+3} . Si bien como ya se ha visto el Bi^{+3} forma complejos estables con moléculas que poseen grupos carboxilatos, también lo hacen con aminas. Estos sitios atrapan al Bi^{+3} en el exterior del nanotubo y al momento de efectuar la reacción de reducción sirven como semillas para la formación de las NPs de Bi CV sobre la superficie del nanotubo (Figura D4). Un mecanismo esquemático similar para el depósito de NPs de Pd y Pt sobre nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTS) modificados ha sido propuesto, con la variante que la reducción se realiza de manera electroquímica.^{D,E}

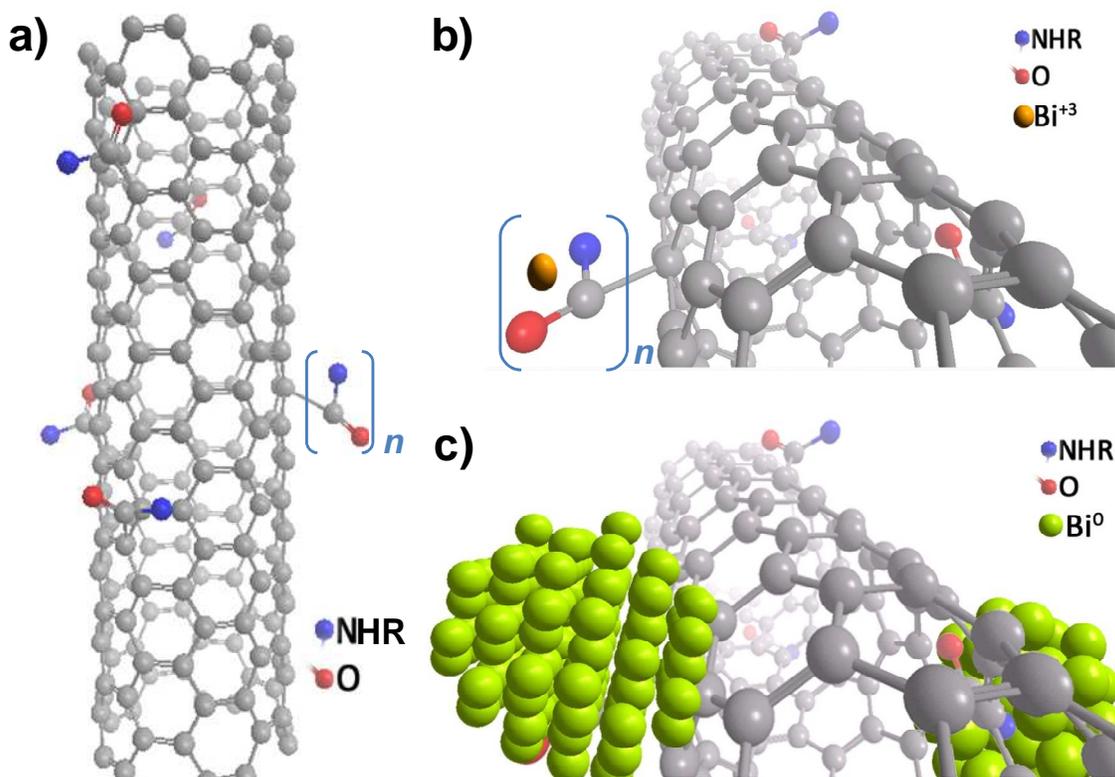


Figura D4. a) Representación esquemática de un nanotubo de carbono funcionalizado, en este caso en particular con N. b) y c) Mecanismo esquemático para el depósito de NPs de Bi CV sobre un nanotubo de carbono modificado con N que implica la formación de complejos de Bi³⁺ con el grupo funcional. Para ofrecer una mayor simplicidad del esquema es que se modeló un nanotubo de pared sencilla en lugar de uno de pared múltiple. La propuesta de la interacción sigue siendo la misma.

Bibliografía anexo D:

- A. Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Seeger, T.; Rjhle, M. *Chem. Commun.* **2000**, *23*, 2335.
- B. Mayne, M.; Grobert, N.; Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Rjhle, M.; Kroto, H.W.; Walton, D. R. M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 101.
- C. Hsu, W.K.; Li, J.; Terrones, H.; Terrones, M.; Grobert, N.; Zhu, Y.Q.; Trasobares, S.; Hare, J.P.; Pickett, C.J.; Kroto, H.W.; Walton, D.R.M. *Chemical Physics Letters.* **1999**, *301*, 159.
- D. Guo, D. J.; Li, H. L. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 999.
- E. Guo, D. J.; Li, H. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 274.

Anexo E. Nanoaleaciones

Síntesis de nanoaleaciones de bismuto-plata por la técnica de activación mecanoquímica

Nanoaleación con relación molar Ag1: Bi1

Para la síntesis de este tipo de nanoaleaciones se pesan 0.02536g de 2-etilhexanoato de plata (Ag-2ethex) y se mezclan con 0.03156 de BiCl₃ anhidro y se trituran en un mortero de ágata. Una vez obtenida una mezcla homogénea, se incorporan a la misma 0.03940 g de NaBH₄ y se continúa con la molienda por 10 minutos más. Transcurrido este tiempo, se adicionan unas cuantas gotas de etanol seco y se continúa con la molienda de la pasta formada por otros 5 minutos más. Para poder retirar los subproductos de reacción el polvo obtenido se lava con una mezcla de acetona-agua en varias ocasiones. La relación molar de plata, bismuto y borohidruro de sodio fue 1:1:10, respectivamente.

Nanoaleación con relación molar Ag9: Bi1

Para la síntesis en esta composición se siguió el método descrito con anterioridad; la diferencia sólo consiste en pesar 0.22825g el equivalente a 9×10^{-4} mol de Ag-2ethex y 0.03185g el equivalente a 1×10^{-4} mol de BiCl₃ y 0.39406 g de NaBH₄ cantidad equivalente a 1×10^{-2} mol, lo suficiente y hasta en exceso para reducir la totalidad de las sales de Ag⁺¹ y Bi⁺³.

Nanoaleación con relación molar Ag1: Bi9

Para la síntesis en esta composición se siguió el método descrito con anterioridad; la diferencia sólo consiste en pesar 0.02536g el equivalente a 1×10^{-4} mol de Ag-2ethex y 0.28409 g el equivalente a 9×10^{-4} mol de BiCl₃ y

0.39406 g de NaBH_4 cantidad equivalente a 1×10^{-2} mol, lo suficiente y hasta en exceso para reducir la totalidad de las sales de Ag^{+1} y Bi^{+3} .

Síntesis de Ag^0 por molienda

Se pesaron 0.02536g de Ag-2ethex y se molieron durante 10 minutos con 0.02364g de NaBH_4 , las cantidades pesadas equivalen a 1×10^{-4} mol y 6×10^{-4} mol de sal de plata y de agente reductor.

Síntesis de nanoaleación de bismuto-plata por la técnica coloidal

Para preparar una dispersiones coloidal de Ag-Bi cero valentes se pesaron se pesaron 0.03713g de citrato de sodio ($\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), los cuales fueron disueltos en 0.5 mL de agua y se terminaron de disolver en 23.5 mL de DMSO. Después de esto se adicionaron 0.00850g de nitrato de plata AgNO_3 y 0.02474g nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la disolución resultante fue burbujeada durante 15 minutos con argón y pasado ese tiempo, se adicionaron bajo burbujeo y agitación constante, 1 mL de una solución metanólica de borohidruro de sodio NaBH_4 0.3M, que funciona como el agente reductor. La concentración final de AgNO_3 y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fue de $2 \times 10^{-3}\text{M}$ en ambos casos, $5 \times 10^{-3}\text{M}$ de $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $1.2 \times 10^{-2}\text{M}$ para NaBH_4 , el volumen total de la reacción fue de 25 mL. La solución de NaBH_4 se preparó con metanol seco previamente burbujeado con argón.

Nanoaleaciones

En ciencia de materiales, la gama de propiedades de los sistemas metálicos pueden extenderse mucho al emplear mezclas de elementos para generar compuestos intermetálicos o aleaciones. En muchos casos, ocurre incremento en ciertas propiedades en específico debido a los efectos sinérgicos, y a la amplia diversidad en composiciones, estructuras, y propiedades que aleaciones metálicas ha dado lugar ampliando las aplicaciones en electrónica, ingeniería y catálisis.

El deseo de crear materiales bien definidos con propiedades y estructuras controlables en la escala nanométrica acoplado con la flexibilidad que ofrece los materiales intermetálicos ha generado un creciente interés en los nanoclusters bimetálicos y trimetálicos, los cuales serán referidos en lo sucesivo como nanoclusters o nanoaleaciones.

A nivel a granel, existe una muy amplia gama de combinaciones y composiciones para las aleaciones. Las nanoaleaciones bimetálicas pueden ser generadas con el tamaño y la composición de manera controlada. Las estructuras y el grado de segregación o de mezclas dependen tanto de el método y las condiciones de la generación de los cúmulos (sales precursoras, temperatura, presión, etc.). Las nanoaleaciones pueden ser generadas en una variedad de medios, a partir de métodos coloidales, en superficies inmóviles o dentro de poros y una como la explorada en esta parte experimental que es la molienda. Una de las principales razones de interés en aleaciones nanoestructuradas es el hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden ser moduladas mediante la variación de la composición y el ordenamiento atómico, así como el tamaño de los cúmulos. De hecho, las nanoaleaciones pueden mostrar no sólo tamaños mágicos sino también

composición mágica, en las que los clusters aleados presentan estabilidad.^{A,B,C,D,E}

Nanoaleaciones de bismuto-plata por la técnica de activación mecanoquímica

A partir del método desarrollado para la obtención de bismuto cero-valente por la técnica de activación mecánica y debido a las motivaciones anteriormente expuestas es que se realizó como parte del trabajo de investigación de esta tesis la obtención de nanoaleaciones bismuto-plata.

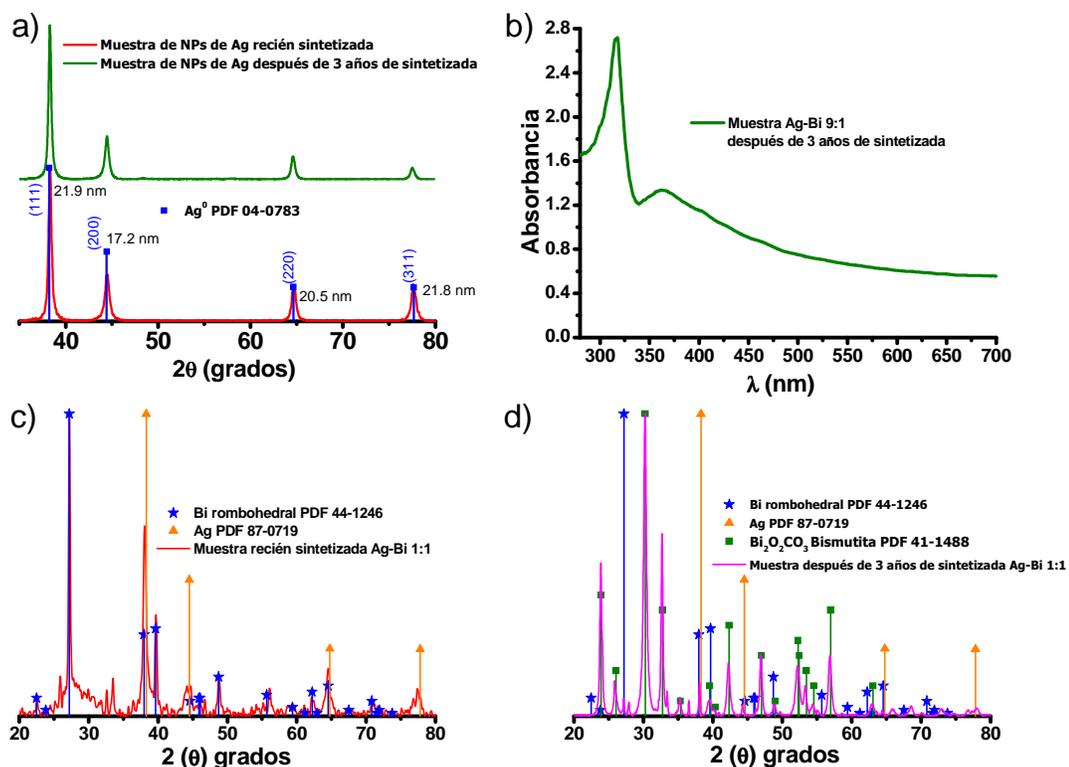


Figura E1. a) Difractogramas de Rayos X de polvos de una muestra de NPs de Ag⁰ medidas recién y después de tres años de haber sido sintetizada. b) Espectro de absorción electrónica en la región UV-vis de la muestra de NPs de Ag⁰. Difractogramas de rayos X de una nanoaleación AgBi en una relación 1:1 c) recién sintetizada y d) después de 3 años. Todas las muestras fueron sintetizada por el método de activación mecanoquímica.

Para poder tener una referencia comparativa se sintetizó Ag^0 por el método de activación mecanoquímica, partiendo de la sal de etilhexanoato de plata y borohidruro de sodio. El polvo obtenido presentó una coloración negra de la cual fue medido su patrón de difracción de rayos X de polvos y que se exhibe en la Figura E1 a). Los picos se observan ensanchados debido al efecto del tamaño disminuido de las partículas y que corresponden en posición a la fase cúbica de Ag. El tamaño de partícula fue determinado con la ecuación de Scherrer en cada uno de los picos, el cual no difiere en gran medida entre pico y pico; lo que hace suponer que nos encontramos frente a partículas en formas regulares. El tamaño promedio calculado es de 20.3nm. La misma muestra fue medida nuevamente por rayos X después de tres años de haber sido sintetizada y no presenta diferencias significativas pudiéndose decir con ello que es bastante estable. El espectro de absorción electrónica en la región del UV-vis fue medido por la técnica de reflectancia difusa después de tres años de haber sido sintetizado el polvo (Figura E1 b). En él puede observarse claramente la banda de resonancia plasmónica atribuida a NPs de Ag, el perfil de dicha banda concuerda con los observado por rayos X en que las partículas presentan una forma regular y a pesar de que la muestra se ha sintetizado por una técnica poco empleada para la síntesis y obtención de NPs de Ag se obtienen partículas con un tamaño relativamente pequeño aunque con una distribución amplia de tamaño.

La Figura E1 c) presenta el difractograma de rayos X de una muestra sintetizada con una relación Ag^{+1} y Bi^{+3} 1:1. Pueden observarse picos anchos atribuibles a Bi romboedral, pero también a Ag cúbica. Si bien tanto Bi^0 y Ag^0 comparten posiciones en sus picos debido a que presentan distancias interplanares muy parecidas se observa un pico cercano a un valor en 2θ a 77° y que es debido al plano (311) de la plata. Adicionalmente el ensanchamiento de los picos es un indicativo de tamaño pequeño de las cristalitas.

Después de tres años de haber sido sintetizada la muestra fue medida por rayos X nuevamente, Figura E1 d) y puede verse en ella que aún quedan remanentes de Bi romboédrico, pero una buena parte se ha descompuesto al carbonato de bismuto tal y como ocurren con las muestras de Bi solo. Puede notarse también que el pico de difracción del plano (311) de Ag^0 cúbica se conserva, lo que hace suponer que en esta muestra tanto la plata como el bismuto se encuentran segregados.

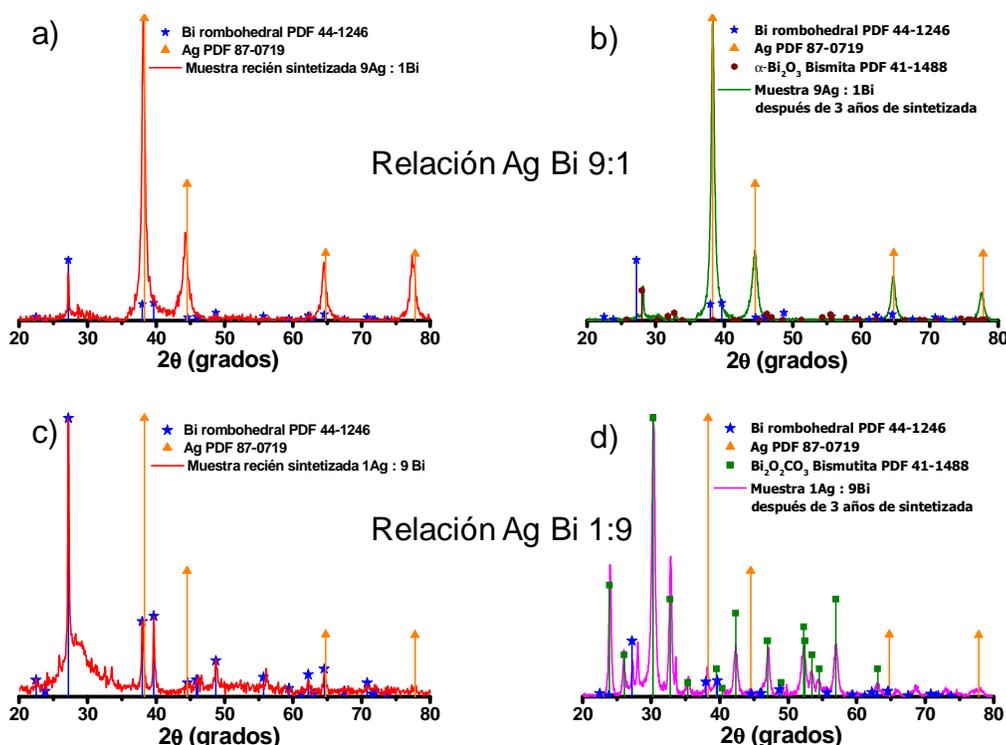


Figura E2. Difractogramas de rayos X de una nanoaleación Ag Bi en una relación 9:1 a) recién sintetizada y b) después de 3 años. Difractogramas de rayos X de una nanoaleación Ag Bi en una relación 1:9 a) recién sintetizada y b) después de 3 años. Todas las muestras fueron sintetizadas por el método de activación mecanoquímica.

El difractograma de rayos X de un polvo recién sintetizado con una relación Ag^{+1}, Bi^{+3} 9:1 es presentado en la Figura E2 a). Pueden observarse claramente los picos de Ag cúbica junto con el pico más intenso de Bi romboédrico ubicado a un valor en 2θ de 27° que corresponde al plano (012). También se midió después de transcurridos tres años (Figura E2 b)) donde se ve claramente Ag

cúbica. Pero a diferencia de otras muestras todo el Bi romboédrico se ha transformado al óxido en lugar de formar carbonato.

En la Figura E2 c) se despliega el difractograma de rayos X de una muestra sintetizada con una relación Ag^{+1} y Bi^{+3} 1:9, en el se observan picos de la fase romboedral de Bi, pero, ninguno que pertenezca únicamente al de Ag cúbica, en particular el plano (311) se encuentra ausente. La muestra fue medida por rayos X nuevamente después de tres años de haber sido sintetizada Figura E2 d) puede verse que aún quedan remanentes de Bi romboédrico, pero una buena parte se ha descompuesto al carbonato de bismuto.

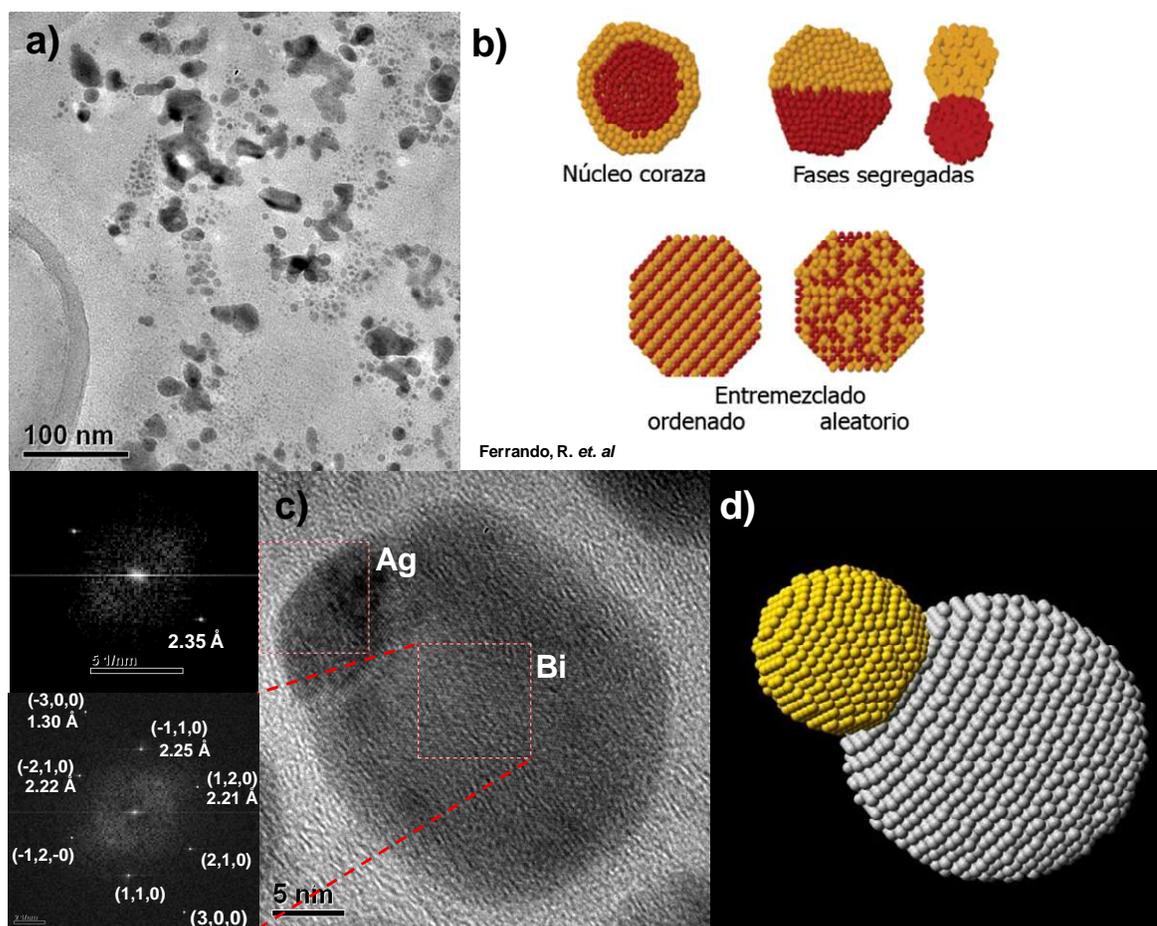


Figura E3 a) Micrografía de TEM. b) clasificación de las nanoaleaciones según Ferrando. c) micrografía de HR-TEM la cual fue analizada, sus correspondientes FFTs se muestran en la parte izquierda de la figura. d) esquema de una nanoaleación Ag Bi de tipo fases segregadas tal y como se observa en c).

En la Figura E3 a) se exhibe una micrografía de TEM, donde pueden verse partículas aisladas de menos de 10 nm, así como algunos agregados cuyo tamaño no ha podido establecerse con claridad de esta imagen. Del difractograma de rayos X se observaron restos de BiOCl que no fueron removidos con el proceso de lavado. Sin embargo, a partir del análisis realizado por EDS se determinó que este se encuentra en un porcentaje inferior al 2.6%.

En soluciones acuosas el potencial de reducción de Ag^{+1} es mayor (0.7996 V) que la de Bi^{+3} (0.308 V), por lo que se espera que los iones de plata se reduzcan mucho más rápido que los iones de bismuto, así que puede esperarse que la Ag^0 pueda servir como semilla para el crecimiento de bismuto en la nanoaleación.

En la Figura 3E d) se muestra una micrografía de *HRTEM* de la nanoaleación Ag Bi sintetizada en una proporción 1:1. En la imagen se pueden ver dos nanopartículas al parecer segregas y contacto una con otra. Del lado izquierdo a la misma se presentan las correspondientes *FFTs* de las zonas en recuadros. Como ya se mencionó anteriormente la plata fcc y bismuto romboedral tienen muchas distancias interplanares comunes que dificultan la asignación de fase de ambos metales por esta técnica. Sin embargo, la distancia interplanar de 1.30 Å calculada de la *FFT* en la parte inferior, sólo pertenece a la fase de bismuto por lo que la partícula más grande puede ser identificado como Bi romboedral. Mientras que de la *FFT* en la parte superior se calculó una distancia interplanar de 2.35 Å que bien puede ser asignada tanto a bismuto como a plata. Sin embargo, por el contraste más oscuro de la partícula en esta zona sugiere que el empaquetamiento de la matriz de átomos es bastante denso, tal y como ocurre en la estructura fcc de la plata. La figura 3E d) muestra un esquema de una partícula de plata en amarillo en contacto y sobre una partícula de Bismuto. Este arreglo corresponde a un tipo de aleación de tipo segregada según la clasificación que Ferrando da a las aleaciones (Figura 3E b)).

Nanoaleación de bismuto-plata por la técnica coloidal

Buscando efectuar la síntesis de nanoaleaciones Ag Bi se recurrió al método en dispersión coloidal. Por este procedimiento se disolvieron sales de AgNO_3 y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; donde los iones Ag^{+1} y Bi^{+3} son solvatados de manera eficiente por el DMSO los cuales se encuentran distribuidos de manera homogénea en el medio de reacción. Hecho que no ocurre con el método de activación mecanoquímica en donde los reactivos se encuentran en estado sólido. La reducción de ambos iones metálicos se efectúa con la adición de NaBH_4 en metanol previamente burbujeado con Ar. Para la síntesis se tomaron todas las previsiones necesarias tal y como se realiza para la obtención de dispersiones coloidales de NPs de Bi CV. La reacción se efectúa a temperatura ambiente.

La dispersión resultante fue observada en el microscopio electrónico a través de la técnica de contraste Z, así como por alta resolución. Por contraste Z es posible observar agregados de átomos más pesados en una matriz de átomos más livianos ya que el contraste es proporcional a Z^2 ; incluso es posible diferenciar átomos aislados. En el caso de la Ag $Z = 47$ mientras que para Bi $Z = 83$. Por lo tanto en las imágenes se observará mucho más brillante al bismuto.

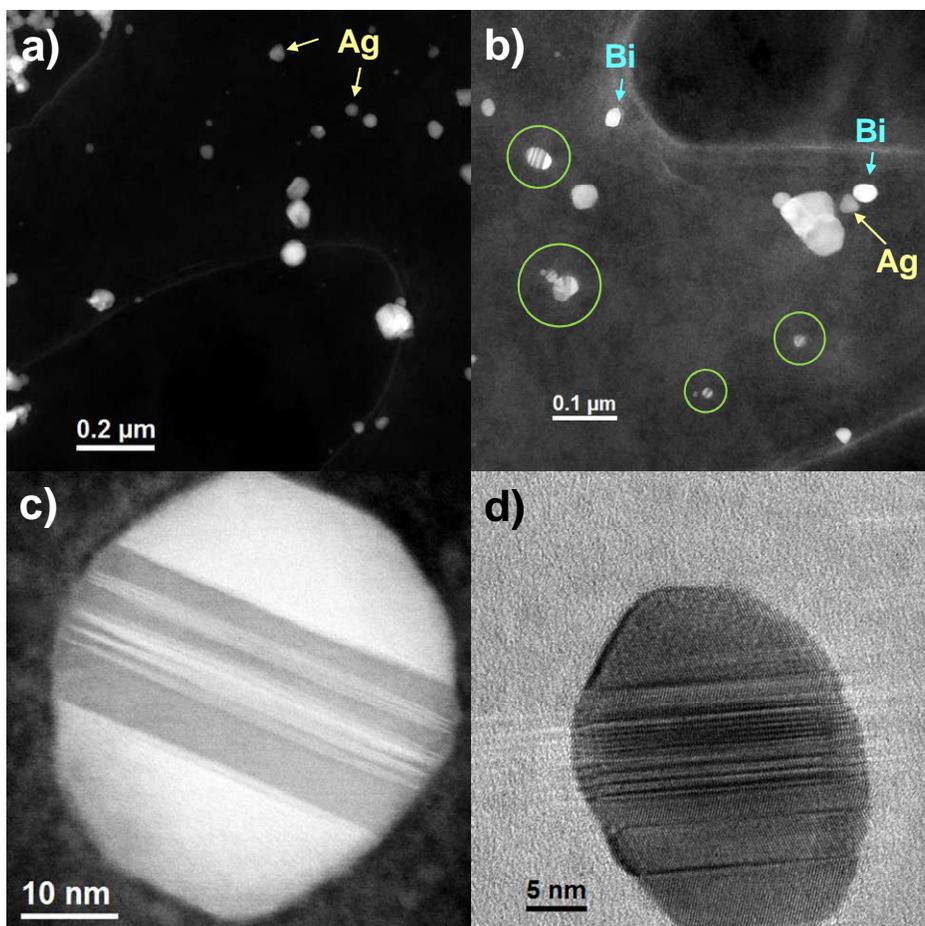


Figura E4. Micrografías obtenidas por: a) – c) la técnica de contraste Z, d) HR-TEM; de una muestra sintetizada recurriendo a la aproximación coloidal.

En la Figura E4 a) pueden observarse agregados de nanopartículas de Ag que aparecen claros, mientras que en la parte b) se pueden notar de manera evidente agregados de Bi muy brillantes. Asimismo también se observaron con gran interés algunas partículas atigradas las cuales fueron marcadas en círculos verdes. En Figura E4 c) se presenta una imagen ampliada sobre una de estas nanopartículas. La diferencia de contrastes permite ubicar en donde y como se encuentra distribuidos ambos elementos.

Una micrografía obtenida por HR-TEM de la misma nanopartícula observada en la Figura E4 c) es presentada en la parte d). Puede notarse que la zona atigrada corresponde con una serie de dislocaciones en la red. Se calcularon las distancias interplanares para éstas y otras NPs que presentaba este efecto; sin embargo dado que Ag y Bi comparten distancias interplanares parecidas no fue posible distinguir entre ambas. Por lo observado por *HRTEM* en NPs de Bi CV nunca se observaron este tipo de defectos; mientras que es bien conocido que la Ag si los exhibe. Cabe entonces la hipótesis que la plata al insertarse es la que genera este tipo de defectos. Este resultado ha sido de gran interés para nuestro grupo de trabajo por lo que continuará investigando en este tema.

Bibliografía anexo E:

- A. Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 15990.
- B. Bozzolo, G.; Ferrante, J.; Noebe, R. D.; Good, B.; Honey, F. S.; Abel, P. *Comput. Mater. Sci.* **1999**, *15*, 169.
- C. Rossi, G.; Rapallo, A.; Mottet, C.; Fortunelli, A.; Baletto, F.; Ferrando, R. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 105503.
- D. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston R. L. *Chem. Revs.* **2008**, *108*, 845.
- E. Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179.

Bibliografía

- ¹ Harden D.B. and Toynbee J.M.C. (1959), 'The Rothschild Lycurgus Cup', *Archaeologia*, Vol. 97, pp. 179-212.
- ² Harden D.B., Hellenkemper H., Painter K. and Whitehouse D. *Gold Bulletin*. **1987**, 40, 270.
- ³ Turkevich, J.; Garton, G.; Stevenson, P.C. *J. Colloid Sci.*, **1954**, 9, 26.
- ⁴ Borgia, I.; Brunetti, B.; Mariani, I.; Sgamellotti, A.; Cariati, F.; Fermo, P.; Mellini, M.; Viti, C.; Padeletti, G. *Applied Surface Science* **2002**, 185, 206.
- ⁵ Padeletti, G.; Fermo, P. *Appl. Phys. A*. **2003**, 77, 125.
- ⁶ Padeletti, G.; Fermo, P. *Appl. Phys. A*. **2004**, 79, 277.
- ⁷ Faraday, M. *Philos. Trans*, **1857**, 147, 145.
- ⁸ Hirsch, R. *Seizing the light: a history of photography*. McGraw-Hill, New York, 2000.
- ⁹ Van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc. New York, 1981. Part II; Chapter 9.
- ¹⁰ Knaoll, M.; Ruska, E. *Ann. Physik* . **1932**, 12, 607.
- ¹¹ US Patent · 4343993
- ¹² Binnig G.; Quate, C. F. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 930.
- ¹³ Feynman, R.P., American Physical Society Meeting, Pasadena California, December 29, 1959. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> página web visitada el 9 octubre 2013.
- ¹⁴ Taniguchi, Norio. *On the Basic Concept of NanoTechnology. Proceedings of the International Conference of Production Engineering*, **1974**.
- ¹⁵ Vaseashta, A.; Braman, E.; Susmann, P. *Technological Innovations in Sensing and Detection of Chemical, Biological, Radiological, Nuclear Threats and Ecological Terrorism*. Ed. Springer , Dordrecht, The Netherlands, **2010**, pp 133.
- ¹⁶ Poole, C. P.; Owens F. J. *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons. New Jersey, 2003 .
- ¹⁷ Zhang, J.Z. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 423.
- ¹⁸ Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, 12, 788.
- ¹⁹ Nedeljkovic, M.; Patel, R. C.; Kaufman, P; Joyce-Pruden C.; O'Leary. N. *Journal Of Chemical Education*, **1993**, 70, 342.
- ²⁰ Rodríguez-Gattorno G. *Tesis doctoral* , **2004**, UNAM
- ²¹ Mulvaney, P. *Mrs. Bulletin*, **2001**, 26, 1009.
- ²² Ashby, M.F.; Ferreira, P. J.; Schodek, D. L. *Nanomaterials, nanotechnologies an design an introduction for engineers and architects*. Ed. Elsevier : Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2009**, pp 213
- ²³ Bönnemann, H.R.; Richards, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 2455.
- ²⁴ Kerr, A.; Welham, N.J.; Willis, P.E. *Nanostructured Materials*. **1999**, 11, 233.
- ²⁵ Grigoryeva, T.F.; Barinova, A.P.; Ancharov, A.I.; Lyakhov, N.Z.; *Journal of Alloys and Compounds*. **2007**, 434–435, 540.
- ²⁶ Ricceri, R.; Matteazzi, P. *Journal of Alloys and Compounds*. **2003**, 358, 71.
- ²⁷ Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 5143.
- ²⁸ Benjamín, J. S., *Metall. Trans.* 1970, 1, 2943
- ²⁹ Koch, C. C., *Ver. Mater. Sci.* **1989**, 19, 121

- ³⁰ Vázquez-Olmos, A. R.; Ramos-Bautista, A. L.; Fernández-Osorio, A. L.; Sato-Berrú, R. *Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal*. **2008**, *2*, 1-5.
- ³¹ Pereira, R. D.; Passamani, E. C.; Larica, C.; Freitas, J. C. C.; Takeuchi, A. Y., . *Appl. Phys.* **2007**, *102*, 033515.
- ³² Taufia-Yap, Y. H.; Wong, Y. C.; Kamiya, Y.; Tang, W. J. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2008**, *17*, 232.
- ³³ Ivanov E.; Suryanarayana C., *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **2000**, *8*, 235.
- ³⁴ Kittel, Ch. *Introduction to solid state physics*, Ed. Wiley, 6a e., 1986.
- ³⁵ Li, L.; Yang, Y.; Fang, X.; Kong, M.; Li, G.; Zhang L. *Solid State Communications*, **2007**, *141*, 492
- ³⁶ Hangarter C. M.; Myung, N. V. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1320.
- ³⁷ Yuanhao, G.; Helin, N.; Chuan, Z.; Qianwang, C.; *Chem. Phys. Letters*. **2003**, *367*, 141.
- ³⁸ Cheng, Y.; Weiner, A.; Wong, C. A.; Balongh, M. D.; Lukitsh, M. *J. Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3248.
- ³⁹ Chiu, P.; Shih, I. *Nanotechnology*. **2004**, *15*, 1489.
- ⁴⁰ Gutiérrez, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7656.
- ⁴¹ Wang, F.; Tang, R.; Yu, H.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3656
- ⁴² Wang, F.; Buhro, W. E. *Small*. **2010**, *6*, 573–581
- ⁴³ Yarema, M.; Kovalenko, M. V.; Hesser, G.; Talapin, D.V.; Heiss, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15158–15159
- ⁴⁴ Foos, E. E.; Stroud, R. M.; Berry, A. D.; Snow, A. W.; Armistead, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7114-7115
- ⁴⁵ Warren, S. C.; Jackson, A. C.; Cater-Cyker, Z. D.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10072-10073.
- ⁴⁶ Luz, A. and Feldmann, C. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 8107–8111
- ⁴⁷ Yu, H.; Gibbons, P. C.; Kelton, K. F.; Buhro, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198-9199
- ⁴⁸ Li, Z.; Kornowski, A.; Myalitsin, A.; Mews, A. *Small*. **2008**, *4*, 1698–1702
- ⁴⁹ Fang, J.; Stokes, K. L.; Zhou, W. L.; Wiemann, J.A; Dai, J.; O'Connor, C. J. *Colloidal Bismuth Nanoparticles : Synthesis and UV-VIS Absorption. Cluster and Nanostructure Interfaces*. Editors, Jena, P.; Khanna, S. N.; Rao, B. K. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Richmond, Virginia, USA, 25 - 28 Oct 1999, ISBN 981-02-4219-0; pp 91-96
- ⁵⁰ Wang, Y. W.; Hong, B. H.; Kim K. S. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*, 7067-7072
- ⁵¹ Patil, M.M.; Deshpande, V.V.; Dhage, S.R.; Ravi, V.; *Mater. Lett.* **2007**, *59*, 2523
- ⁵² Patil, M.M.; Deshpande, V.V.; . Dhage S.R.; Ravi V. *Materials Letters*, **2005**, *59*, 2523
- ⁵³ Anilkumar, M.; Pasricha, R.; Ravi V. *Ceramics International*, **2005**, *31*, 889.
- ⁵⁴ Pan, C.; Li, X.; Wang, F.; Wang L. *Ceramics International*, **2008**, *34*, 439.
- ⁵⁵ Mädler, L.; Pratsini S.E. *Journal of the American Ceramic Society*, **2002**, *85*, 1713
- ⁵⁶ Kumari, L.; Lin, J.-H.; Ma, Y.-R. *Nanotechnology*. **2007**, *18*, 295605
- ⁵⁷ Li, W. *Materials Chemistry and Physics*. **2006**, *99*, 174.
- ⁵⁸ Irmawati, R., Nasriah, M.N. N.; Taufiq-Yap, Y.H.; Hamid S.B.A. *Catalysis Today*. **2004**, *93–95*, 701.

- ⁵⁹ Jung, J. C. , Kim, H.; Kim, Y. S.; Chung, Young-Min;; Kim, T. J.; Lee, S. J. ; Oh, Seung-Hoon.; Song I. K. *Applied Catalysis A*: **2007**, *317*, 244.
- ⁶⁰ Beale, A. M.; Sankar, G. *Chem. Matter.* **2003**, *15*, 146.
- ⁶¹ Yu, J. Kud A. *Chem. Letters.* **2005**, *34*, 1528
- ⁶² Anil, V. G.; Kalyani, A. G.; Shin-Hwa, T.; Jia-Yang, C. *Chem. Phys. Letters.* **2004**, *383*, 208.
- ⁶³ Li, H. H.; Liu, C.Y.; Li, K.W.; Wang H. J. *Mater. Sci.* **2008**, *43*, 7026.
- ⁶⁴ Bi,J.; Wu, L.; Li, J.; Li, Z.; Wang, X.; Fu X. *Acta Materialia*, **2007**, *55*, 4699.
- ⁶⁵ R. Chang; Química; 4a Ed, Editorial McGraw-Hill; (1992)
- ⁶⁶ R. A. Alberty; R. J. Silbey; Physical Chemistry; 2nd Ed. ; Ed. John Wiley & Sons. Inc; (1996).
- ⁶⁷ Kittel, Ch. Introduction to solid state physics, Ed. Wiley, 6a e., 1986.
- ⁶⁸ Liu, Y.; Allen R. E. *Phys. Rev. B.* **1995**, *52*, 1566.
- ⁶⁹ <http://www.webelements.com/bismuth/> página visitada 5 Diciembre 2012
- ⁷⁰ Merck index an encyclopedia for the chemists, pharmacists and physician, 4th ed
- ⁷¹ <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/67065/bismuth>. *Encyclopædia Britannica Online*, s. v. "bismuth (Bi)," visitada 30 Noviembre 2012
- ⁷² Krüger, J.; Winkler, P.; Lüderitz, E.; Lück, M.; Wolf H. U. Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A4. Pp171-189.*
- ⁷³ Kirk, R. E., Othmer, D. F. *Encyclopedia of chemical technology.* 3rd ed. J. Wiley. New York, 1978-1984.
- ⁷⁴ Informe de desarrollo sustentable 2011. Peñoles
- ⁷⁵ Secretaria de economía Informe de la minería mexicana 2013 <http://www.camimex.org.mx/files/2013/7538/7308/02situacion2013.pdf> página visitada 14 Agosto 2012
- ⁷⁶ Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements.* Pergamon Press, Great Britain, 1984.
- ⁷⁷ Cronin, S. B.; Lin, Y. M.; Rabin, O.; Black, M. R.; Ying, J. Y. Dresselhaus, M.S.; Gai, P. L.; Minet, J. P.; Issi, J. P. *Nanotechnology.* **2002**, *13*, 653
- ⁷⁸ Lin, Y. M. Cronin,, S. B.; Ying, J. Y.; Dresselhaus, M. S.; Heremans, H. P. *Appl. Phys. Lett.* 2000, *76*,3944.
- ⁷⁹ Lin, Y. M.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B.* 2000, *62*, 4610.
- ⁸⁰ Harwig, H. A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* **1978**, *444*, 151.
- ⁸¹ Correia-Neves. *Cien. Geol. Ser. A.* 1974, *7*, 1.
- ⁸² Wies, S.; Eysel, W. Mineral Petrographisches. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD (1991)
- ⁸³ Battle, P. D. *J. Phys. Chem.* **1983**, *16*, 561.
- ⁸⁴ Gualtieri, A. F.; Immovilli, S.; Prudenziati, M. *Powder Diffraction.* **1997**, *12*, 90.
- ⁸⁵ Cornei , N.; Tancret, N.; Abraham, F.; Mentré, O. *Inorg. Chem.*, 2006, *45*, 4886.
- ⁸⁶ Pan, D.; Roessl, E., Schlomka, J.-P.; Caruthers, S. D.; Senpan, A.; Scott, M. J.; Allen, J. S.; Zhang, H.; Hu, G.; Gaffney, P. J.; Choi, E. T.; Rasche, V.; Wickline, S. A.; Proksa, R.; Lanza, G. M. *Agew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 9635–9639.
- ⁸⁷ (a) James, F.; Carlin, Jr. *Minerals Yearbook. Bismuth.* U.S. Department of the Interior. US Geological Survey: 2006 2007, 12.1-12.5 (b) Alric, C.; Taleb, J.; Le Duc, G.; Mandon, C.; Billotey, C.; Le Meur-Herland, A.; Brochard, T.; Vocanson, F.; Janier, M.;

- Perriat, P.; Roux, S.; Tillement, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5908–5915. (c)
- Shuang, L.; Huan, L.; Li, L.; Ning-Qi, L.; Ri-Hui, C.; Di-Hu, C.; Yuan-Zhi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 093704.
- ⁸⁸ Rohr O. *Industrial Lubrication and Tribology.* **2002**, *54*, 153.
- ⁸⁹ Cornelius T. W.; Toimil-Molares, M. E. *Nanowires*, Prete, P. Ed.; Intech: Croatia, 2010; pp 414- 437.
- ⁹⁰ Wang, F.; Tang, R.; Yu, H.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3656.
- ⁹¹ Heremans, J.; Thrush, C. M. *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 12579.
- ⁹² Zhang, Z.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S.; Ying, J.Y.; Heremans, J. *Phys. Rev. B.* **2000**, *61*, 4850.
- ⁹³ Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.
- ⁹⁴ Hoffman, C. A.; Meyer, J. R.; Bartoli, F. J.; Venere, A. D.; Yi, X. J.; Hou, C. L.; Wang, H. C.; Ketterson, J. B.; Wong, G. K. *Phys. Rev. B.* **1993**, *48*, 11431.
- ⁹⁵ Chu, H.T.; Zhang, W. Quantum size effect and electric conductivity in thin films of pure bismuth. *J. Phys. Chem. Solids.* **1992**, *53*, 1059–1065.
- ⁹⁶ Rogacheva, E. I.; Grigorov, S. N.; Nashchekina, O. N.; Lyubchenko, S; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2628 .
- ⁹⁷ Zhou, G.; Li, L.; Li, G. H. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 114311-114318.
- ⁹⁸ Zhang, Z; Sun, X; Ying, J. Y; Heremans, J.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B.* **2000**, *61*, 4850-4861.
- ⁹⁹ Lee, S.; Ham, J.; Jeon, K.; Noh Jin-Seo.; Lee, W. *Nanotechnology.* **2010**, *21*, 405701-405706.
- ¹⁰⁰ Qi, J.; Shi, D.; Jiang, X. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 266–271.
- ¹⁰¹ Li, L.; Yang, Y. W.; Huang, X. H.; Li, G. H.; Ang, R.; Zhang, L. D. Fabrication and electronic transport properties of Bi nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 103119
- ¹⁰² Rasche, B.; Seifert, G.; Enyashin, A. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 22092–22097.
- ¹⁰³ Wang, Y. W.; Kim, J. S.; Kim, G. H.; Kim, K. S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 143106.
- ¹⁰⁴ Balzer, F. C. R. *So. Biol.* **1889**, *41*, 537.
- ¹⁰⁵ Parnell, R. J. G. *Proc. R. Soc. Med.* **1924**, *17*, 19.
- ¹⁰⁶ Udalova, T.A.; Logutenko, O.A.; Timakova, E.V.; Afonina, L.I.; Naydenko, E.S.; Yukhin, Yu.M. Strategic Technologies, 2008. IFOST 2008. Third International Forum on, 2008.
- ¹⁰⁷ Hyodo, T.; Kanazawua, E.; Takao, Y.; Shimizu, Y.; Egashira, M. *Electrochemistry.* **2002**, *68*, 24.
- ¹⁰⁸ Adamian, Z. N.; Abovian, H. V.; Aroutiounian, V. M. *Sens. Actuators*, **1996**, *B 35/36*, 241.
- ¹⁰⁹ Keulks, G. E; Hall, J. L.; Daniel, C.; Suzuki, K. *Journal of Catalysis.* **1974**, *74*, 79.
- ¹¹⁰ Grzybowska, B.; Haber, J.; Komorek, J. *Journal of Catalysis.* **1972**, *25*, 25.
- ¹¹¹ Wang, W.; Zheng, W.; Chen, F. Zhan, X. *Applied Catalysis A: General.* **2008**, *351*, 75.
- ¹¹² Marinova, V.; Veleva, M. *Opt. Mater.* **2002**, *19*, 329
- ¹¹³ Hykaway, N.; Sears, W.; Frindt, M.R.F.; Morrison S.R. *Sens. Actuators.* **1988**, *15*, 105.

- ¹¹⁴ Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. *J Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 17790.
- ¹¹⁵ Díaz D.; River H.; Ni Tong; Rodríguez Juan-Carlos; Castillo-Blum Silvia-Elena; Nagesha Dattatri; Robles Juvencio; Alvares-Fregoso Octavio-Jaime and Kolotov Nicholas; *J. Phys. Chem. B*; 1999, *103*, 9854-9858.
- ¹¹⁶ Rodríguez Gattorno G; Díaz D.; Németh J.; Dékány I.; Santiado P; enviado a *J. Phys. Chem. B.*
- ¹¹⁷ Lindberg J.J.; *Finska Kemistsamfundets Medd*; 70:33-39; 1961.
- ¹¹⁸ R. T. Stewart & J.P. O'Donnell; *Can. J.P. J. Chem*; **1964**, *42*, 1681.
- ¹¹⁹ J. Catalán; Diaz C.; García-Blanco F.; *J. Org.Chem.* **2001**, *66*, 5846.
- ¹²⁰ Holey, J. *Oxidation of Sulphoxides and Sulphones, In the Chemistry of Sulphones and Sulphoxides.* Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C, (Eds). Wiley. New York, 1988, pp 969.
- ¹²¹ Hiemenz, C. P. *Principles of Colloid and Surface Chemistry.* 2nd Ed. Marcel Dekker Inc. New York. **1986**.
- ¹²² Gennaro, A. R. *Remington Farmacia.* 19th Ed; Médica Panamericana. **1998**, p 366.
- ¹²³ Zamudio, A.; Elías, A. L.; Rodríguez-Manzo, J. A.; López-Urías, F.; Rodríguez-Gattorno, G.; Lupo, F.; Rühle, M.; Smith D. J.; Terrones, H.; Díaz, D.; Terrones, M. *Small.* **2006**, *2*, 346-350.
- ¹²⁴ Chih-ting, L. F.; Karan, K.; Davis, B. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 5478-5484.
- ¹²⁵ Soai, K.; Oyamada, H.; Takase, M.; Ookawa, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1948-1953.
- ¹²⁶ Kubelka, P.; Munk, F. *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593.
- ¹²⁷ Smith, R. A. *Semiconductors*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, **1978**.
- ¹²⁸ Barton, D.G.; Shtein, M.; Wilson, R. D. Soled, S. L.; Iglesia, I. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 630.
- ¹²⁹ (a) Chaki, N.; Mandal, K. S.; Reber, A. C.; Qian, M.; Saavedra, H. M.; Weiss, P. S.; Khanna, S. N. and Sen A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5813–5818. (b) Tahir, A. A.; Ehsan, M. A.; Mazhar, M.; Wijayantha, K. G. U.; Zeller, M.; Hunter, A. D. *Thin Films. Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5084–5092. (c) Murphy, A. B. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 3571–3581.
- ¹³⁰ Näslund, J., Persson, I., Sandström, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4012.
- ¹³¹ Person, R. G. *J. Phys. Chem.* **1963**, *85*, 3533.
- ¹³² Wei, L., Lan, J., Nianyoung, Z., Xuemei, H., Feng, D., Honghe, S. *JACS.* **2003**, *125*, 12408.
- ¹³³ Ge, R.; Sun, H. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 267-274
- ¹³⁴ Burford, N.; Carpenter, Yuen-ying.; Conrad, E.; Saunders, C. D. L. *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, in Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth.* Sun H. Ed.; Wiley and Sons: West Susse, UK.; 2011
- ¹³⁵ Asato, E.; Katsura, K.; Mikuriya, M.; Turpeinen, U.; Mutikainen, I.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2447-2454
- ¹³⁶ Valle-Orta, M.; Diaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Vázquez-Olmos, A.; Reguera, E. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *1120*, 14427-14434.
- ¹³⁷ Ma, D.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Hao, X.; Li, L.; Zhang, L.; Lu, Y.; Yu, C. *Colloids Surf., A* **2012**, *395*, 276

- ¹³⁸ Luther, J.M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. *Nat. Mater.* **2011**, 30, 361-366
- ¹³⁹ Garcia, G.; Buonsanti, R.; Runnerstrom, E. L.; Mendelsberg, R. J.; Llordes, A.; Anders, A.; Richardson, T. J.; Milliron, D. J. *Nano Lett.* **2011**, 11, 4415-4420
- ¹⁴⁰ Takaoka, S.; Murase, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, 54, 2250-2256
- ¹⁴¹ Hofmann, Ph. *Prog. Surf. Sci.* **2006**, 81, 191-245
- ¹⁴² Cornelius, T. W. *Fabrication and Characterization of Bismuth nanowires*. Doctor of Natural Sciences Dissertation, University of Heidelberg, Germany. 2006
- ¹⁴³ Komnik, Yu. F.; Bukhshtab, E. I.; Nikitin, Yu. V.; Andrievskii, V. V. *Sov. Phys.* 1971, 33, 364-373.
- ¹⁴⁴ Jiang, N.; Su, D.; Spence, J. C. H.; Zhou, S.; Qiu, J. *Solid State Commun.* **2009**, 149, 111-114.
- ¹⁴⁵ Cornelius, T. W.; Toimil-Morales, M. E.; Nanowires; Prete, P., Ed; Intech: Croatia, 2010; pp 414-437
- ¹⁴⁶ Ast, C. R.; Höchst H. *Phys. Rev. B.* **2003**, 67, 113102-1- 113102-4.
- ¹⁴⁷ Cornelius, T. W.; Toimil-Molares, M. E.; Neumann, R.; Fahsold, G.; Lovrincic, R.; Pucci, A.; Karim, S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 103114-1 - 103114-3
- ¹⁴⁸ Ast, C. R.; Höchst H. *Phys. Rev. B.* **2003**, 67, 113102-1- 113102-4.
- ¹⁴⁹ Cornelius, T. W.; Toimil-Molares, M. E.; Neumann, R.; Fahsold, G.; Lovrincic, R.; Pucci, A.; Karim, S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 103114-1 - 103114-3
- ¹⁵⁰ Kerr, A.; Welham, N.J.; Willis, P.E. *Nanostructured Materials* 11 (1999) 233.
- ¹⁵¹ Grigoryeva, T.F.; Barinova, A.P.; Ancharov, A.I.; Lyakhov, N.Z.; *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 434-435, 540.
- ¹⁵² Ricceri, R.; Matteazzi, P. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003, 358, 71.
- ¹⁵³ Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. *J. Mater. Sci.* 2004, 39, 5143.
- ¹⁵⁴ Trentelman, K. J. of Raman Spectroscopy. **2009**, 40, 585
- ¹⁵⁵ Beyssac, O.; Goffé, B.; Petite, J.-P.; Froigneux, E.; Moreau, M.; Rouzaud, J.-N. *Spectrochim. Acta A* **2003**, 59, 2267.
- ¹⁵⁶ Zoval, J. V.; Biernacki, P. R.; Penner, R. M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1585.
- ¹⁵⁷ Taylor, P.; Sunder, S.; Lopata V. J. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2863.
- ¹⁵⁸ Hardcastle, F. D., *J. of Sol. St. Chem.*, **1992**, 97, 319.
- ¹⁵⁹ Hyun Chul Choi, Young Mee Jung. Seung Bin Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 426.
- ¹⁶⁰ Owens, F. J.; Poole C. P. *The physics and chemistry of nanosolids*. Ed. John Willey & Sons, New Jersey, 2008, p.p. 195-201.
- ¹⁶¹ A.K. Galwey, M. E. Brown. Thermal decomposition of ionic solids. Elsevier Science B.V. Amsterdam, Holanda, 1999.
- ¹⁶² Helmut Colfen. *Mesocrystals and nonclassical crystallization*. Helmut Colfen, Markus Antonietti, J. Wiley, 2008 Chichester, England
- ¹⁶³ R. L. Penn, J. J. Erbs, D. M. Gulliver. *J. Cryst. Growth* 293, 1-4 (2006)
- ¹⁶⁴ Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- ¹⁶⁵ Kohlmuller, K.; Badau, J. P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 10, 3434.
- ¹⁶⁶ Hydrochemical Equilibrium Constants Database (HYDRA & MEDUSA software v. Agust. 2009) I, Puigdomenech (2000) "Windows software for the graphical presentation of chemical speciation", in: *219th ACS National Meeting. Abstracts of Papers*, Vol.1. Amer. Chem. Soc., San Francisco, Ca, March 26-30, 2000. Abstract I&EC-248.

- ¹⁶⁷ Yuen, S. K.; Gulari, E.. *Polyhedron*, **1984**, 3, 1001
- ¹⁶⁸ Jong Rack Sohn, Ki Cheol Seo, Young Il Pae. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 311
- ¹⁶⁹ Aleman-Vázquez, L.O; Torres-García, E.; Rodríguez-Gattorno, G.; Ocotlán-Flores, J.; Camacho-López M.A. , Cano, J.L. *Journal of Solid State Chemistry.* **2004**, 177, 3281.
- ¹⁷⁰ Hardcastle F. D.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10763.
- ¹⁷¹ Matsuura, I.; Schut, R.; Hirakawa, K. *J. Catal.* **1980**, 63, 152.
- ¹⁷² Li; Hong-Hua; Li, Kun-Wei ; Wang H. *Materials Chemistry and Physics.* 2009, 116, 134

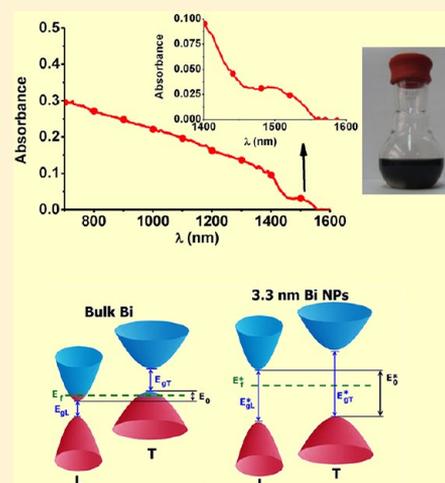
Stabilization of Strong Quantum Confined Colloidal Bismuth Nanoparticles, One-Pot Synthesized at Room Conditions

Donaji Velasco-Arias,[†] Inti Zumeta-Dubé,^{*,†} David Díaz,^{*,†} Patricia Santiago-Jacinto,[‡] Víctor-Fabián Ruiz-Ruiz,[†] Silvia-Elena Castillo-Blum,[†] and Luis Rendón[‡]

[†]Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, [‡]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, 04510, Mexico City, Mexico

S Supporting Information

ABSTRACT: This report outlines the synthesis of zerovalent bismuth nanoparticle (ZV-Bi NP) colloidal dispersions, in dimethyl sulfoxide. For the general preparation pathway of these colloids, a commercial bismuth(III) salt and also a conventional reducing agent were used. All reactions took place immediately and under mild conditions. Stable, for more than three months, under room conditions, ZV-Bi NP colloids are obtained when using sodium citrate and a deficit of the reducing agent respect to the bismuth salt. This reaction mixture yields small, well-faceted, and also quasi-spherical crystalline particles, with an average size of 3.3 nm, SD of 1.0 nm, determined by HR-TEM. These are the smallest ZV-Bi NPs, synthesized by a fast and straightforward colloidal method, found in the literature. Indirect and direct energy gaps were discovered in the near-infrared spectral range (1400–1600 nm) of the ZV-Bi NPs, indicating the displacement of the conduction and valence bands due to the strong quantum confinement; bulk bismuth itself is a semimetal. This is the first time that energy gaps of quantum confined ZV-Bi NPs are found at room conditions. The dry ZV-Bi NP powders that precipitated from the colloids are totally stable in storage, at room conditions, for more than three years.



INTRODUCTION

Bulk bismuth is very well-known for practical applications related with its tribological, electronic, and optical properties. A recent study showed that bismuth particles of about 200 nm have potential application as imaging agent in computed tomography angiograms.¹ Because of their low toxicity and physical properties, ZV-Bi NPs could also be an alternative for replacing more expensive and rare materials, as contrast agents in different tomography imaging techniques.^{2–4} Zero-valent bismuth, with a rhombohedral crystal structure, is also a very attractive material for the study of quantum size effects due to its *sui generis* semimetal electronic band structure, associated with a small overlap between the valence and conduction band, a highly anisotropic Fermi surface, long electron mean free path, low carrier density (10^5 times smaller than conventional metals at 4.2 K) and a small electron effective mass.^{5,6} These characteristics make the phononic, electronic, and optical properties strongly dependent on material size and shape. The quantum confinement effects turn bismuth in a potential valuable material for thermoelectric, magnetoresistance,⁷ optical, and electro-optical devices applications.⁵ Semimetal to semiconductor phase transition in bismuth, induced by quantum confinement, has been observed in thin films,^{8–10} nanotubes,¹¹ nanowire arrays,^{12,13} and nanopipes;^{14–16} but only one paper that links the ZV-Bi NPs with such transition was found in the literature.¹⁷ Semiconductors are characterized by

an energy gap in its electronic band structure that is related to the absorption spectrum onset. The informed experimental values of the band gap energies of semiconducting bismuth nanowires or tubes varies (depending on the shape, the crystal orientation, and the specific dimensions) between 124–496 meV (2500–10000 nm),^{5,18,19} at room temperature.

The only work that reported the gap energy of ZV-Bi NPs was recently published by D. Marchak et al.²⁰ These authors obtained the gap energy values of 3–6 nm nanoparticles, at 80, 120, 200, and 300 K, by current–voltage measurement on individual nanoparticles. The experiments were carried out using the scanning tunneling spectroscopy technique. At 300 K, the authors obtained almost continuous energy gap values between 1 and 2.7 eV in about 45 s; these oscillations were attributed to what this research team calls spontaneous fluctuations of the nanoparticles crystal structure. The structural fluctuations were observed by HR-TEM and were proposed to be thermally activated. It is important to emphasize that this structural instability occurs when the ZV-Bi NPs are exposed to intense electron-beam irradiation.^{21–29} We will discuss this subject later, comparing with our own results.

Received: May 1, 2012

Revised: June 8, 2012

Published: June 11, 2012

On the other hand, some crystal planes on bismuth surfaces can support metallic surface states that could confer singular electronic and optical properties to nanostructures of this material,^{30,31} even when a semiconductor character could be expected because of the quantum confinement. All the above-mentioned facts are good motivating reasons why the synthesis of small ZV-Bi NPs, with a narrow size distribution, high crystallinity, and purity, should be investigated.

One of the most prominent ZV-Bi NP synthesis pathways has been proposed by W. E. Buhro and co-workers.^{6,32} The pathways introduced by this group lead to well-dispersed and crystalline bismuth dots in the diameter range of 3–115 nm, with standard deviations sorting from 4 to 19%; also, the particles successfully catalyze the growing of Cd and Zn chalcogenide nanowires. In contrast, this bismuth synthesis method has been rarely used as a growth catalyst by other authors in the nanowire community,^{32,33} neither for other applications, or studies of electronic and optical properties of quantum-confined bismuth NPs. F. Wang and W. E. Buhro attributed their unfulfilled expectation, in this respect, to the imperative need of preparing the extremely reactive Bi[N(SiMe₃)₂]₃ precursor, in their synthetic method, which is tedious, and implies the careful use of air-free techniques. Bi[N(SiMe₃)₂]₃ also has to be stored in a dark, cold, and inert atmosphere such as in a drybox freezer.³²

Colloidal chemistry provides opportunities to generate straightforward synthetic routes to obtain bismuth nanoparticles with well-controlled size distributions and high crystallinity. However, only few reports have been published in this direction.^{34–43} In general, commercial bismuth salts are used as precursors; also, surface modifier species and a reducing agent are added to produce the NPs. All these works^{34–43} offer valuable information on the synthetic methods and the structural characterization of the NPs, but only four of them provide electronic absorption spectra of the bismuth colloids,^{40–43} and the stability of these nanoparticles has not been deeply discussed. In particular, we want to greatly highlight among these works (a) the useful and reflective discussion, presented by M. Gutiérrez and A. Henglein, about the generation of the bismuth nanoparticles and some nanocomposites, utilizing the radiolysis technique;⁴¹ and (b) the high crystallinity, small diameter, narrow size distribution, high dispersibility, and single phase purity of the ZV-Bi NPs reported by Y. W. Wang et al., using a relatively simple synthetic method.⁴² The former four works^{40–43} coincide in attributing a shoulder, located in the UV region of the colloids absorption spectra, to the surface plasmon resonance. We will come back to this point involving a critical view.

In the other hand, the stability of bismuth colloids has not been deeply addressed in the literature, and commonly the particle dispersions are degraded upon contact with air.^{36,37}

In the present work, an easy, fast, inexpensive, and reliable method is shown for obtaining stabilized crystalline that is well faceted; in some cases, the particles show rounded shapes (quasi-spherical) due to the bidimensional projection of the electron micrograph- and monodisperse ZV-Bi NPs, 2–6.5 nm, in DMSO. The obtained ZV-Bi NPs are free of oxide traces. All reactions take place under room conditions. The stability of the colloids is monitored, under the same conditions, by UV–visible electronic absorption spectroscopy. Here we provide straightforward experimental evidence collected at room conditions, of the separation of the L-point conduction band minimum and the T-point valence band top of bismuth

quantum dots; two energy gaps were assigned to the electronic band structure, related with the quantum size effect. Finally, it is important to highlight the potential application in medicine of the bismuth colloids outlined herein.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Materials. For the synthesis of bismuth nanoclusters, the following chemical reagents and methods were used: bismuth nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃·5H₂O, Sigma, 98%), sodium citrate dihydrated (Na₃(C₆H₅O₇)·2H₂O, (Sigma, 99%, from here referred as Na₃Cit), sodium borohydride (NaBH₄, Sigma, 99%), DMSO (Baker, 99.02%), methanol (MeOH, Merck, 99.8%), argon (Ar, Praxair Inc., 99.998%), 4 Å molecular sieves (Linde), and sodium hydroxide (NaOH, Baker, 98.3%). Prior to its use, DMSO was heated at 80 °C and then bubbled with Ar for 10–15 min to remove most of the dissolved molecular oxygen. Methanol was also purged with Ar previously to its use and it was dried for 24 h over 4 Å molecular sieves (these zeolites were previously activated at 500 °C, at least during 1 h). Ultrapure water (18 Ω) was obtained from an Easypure compact Ultra, Barnstead, deionization system.

Additionally, we used the following reagents and solvents for the experimental results described in the Supporting Information. Sodium acetate (Na(C₂H₃O₂), Merck, analytical grade, from here referred as Na(OAc)), polyvinylpyrrolidone (Sigma-Aldrich, typical *M_w* 30000, from here referred as PVP-K30), and *N,N'*-dimethylformamide (DMF, Mallinckrodt, analytical reagent).

Characterization. UV–visible electronic absorption spectra of colloids and solutions were recorded on an Ocean Optics CHEM-2000 fiber optic spectrophotometer coupled to a Hewlett-Packard Peltier temperature-control system, using quartz cells of 0.1 cm path length. NIR electronic absorption spectra (NIR-eas) were recorded on a Cary-5E Varian, using a quartz cell of 1 cm path length. All the electronic absorption spectra, in this main text, were collected using DMSO as reference. The UV–visible and NIR-eas of all bismuth powder samples were obtained with diffuse reflectance technique, using both above-mentioned spectrometers.

X-ray diffraction (X-RD) patterns were taken on a Bruker D-8 Advanced diffractometer equipment using Cu K α radiation (20 mA, 40 kV, λ = 1.5418 Å).

High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) experiments were accomplished in a Tecnai F30 microscope operated at 300 KeV. A drop of the colloidal NPs was deposited onto 300 mesh copper lacey carbon film to avoid the effects of the thickness support.

The infrared spectra were collected on a Perkin-Elmer 400 FT-IR-FIR spectrometer with a Universal ATR sampling accessory. The thermogravimetric analysis was performed under conditions of high resolution dynamic air in an Instrument TGA Q5000 V.310. The surface electric potential of ZV-Bi NPs dispersed DMSO was measured in a Mütek PCD 03. The operation mode of Mütek is based on a conductometric principle; therefore, the measured potential is a relative parameter. Detailed description of the operation of Mütek PCD 03 is found elsewhere.⁴⁴

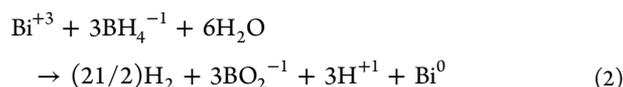
Colloidal ZV-Bi NPs Synthesis Pathways. *ZV-Bi NPs with Citrate Ions as Surface Modifier Agents.* The first synthesis trial of these colloidal dispersions of bismuth nanoparticles was carried out as follows: 0.00148 g of Na₃(C₆H₅O₇)·2H₂O were dissolved in a few drops of water and then added to 24.5 mL of DMSO; afterward, 0.00242 g of

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were incorporated. This reaction mixture was bubbled with Ar for 15 min. After that, 0.5 mL of 0.03 M NaBH_4 in MeOH were added under Ar bubbling and steady stirring. The final concentrations of $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were 2×10^{-4} M, while for NaBH_4 it was 6×10^{-4} M. All reactions took place under room conditions.

It is important to point out that when NaBH_4 is dissolved in methanol, the inherent solvolysis reaction takes place, eq 1:⁴⁵



Tetramethoxyborate ions are spectator species under the present reaction conditions. The evolving molecular hydrogen has a higher capacity to reduce Bi(III) species than BH_4^{-1} ions. The improvement of the reducing character of NaBH_4 when dissolved in methanol has been previously observed by K. Soai et al.⁴⁶ The methanolysis reaction speed depends on the water content; approximately 40% of NaBH_4 reacts with methanol within the first 3 min when the methanol/water volume ratio is 9:1.⁴⁷ If methanol is partially wet, an additional reaction is carried out, $\text{B}(\text{OCH}_3)_4^{-1}$ species with water molecules generate BO_2^{-1} ions and methanol. Therefore, the following general equation is suggested to describe the chemical process when BH_4^{-1} ions directly reduce the Bi(III) species dissolved in DMSO:



Additionally, the reaction between Bi(III) species and H_2 molecules also happens:



It is important to emphasize that, in this case, the $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ molar ratio was 1:3.

The same synthesis procedure was repeated, only changing the final BH_4^{-1} ions concentration (in this second case, 4×10^{-4} M was used instead of 6×10^{-4} M). That means, only two-thirds of whole Bi(III) species are reduced to zerovalent bismuth. This resulted in more stable ZV-Bi NPs colloids, in comparison with the colloidal dispersions prepared following the first described procedure. The relative stability of both former colloids is discussed in detail below. Due to the high stability of the prepared colloids with deficit of NaBH_4 , only in this case, it was not possible to obtain ZV-Bi NPs powder samples by centrifuging.

All bismuth nanoparticle powder samples obtained in this work were precipitated by centrifugation of their colloids, followed by several washes with a 1:1 volume ratio, water and acetone solution. Then, the recent rinsed black powders were suspended in pure acetone, which was gradually evaporated. Finally, all the ZV-Bi NPs powder samples obtained in this work were analyzed by X-RD, IR spectroscopy and TGA.

RESULTS AND DISCUSSION

To follow the bismuth colloidal formation a preliminary spectroscopic study was accomplished. Valuable findings were used to achieve a more objective interpretation of the formation of zerovalent nanoparticles. Figure 1 shows the spectrum of 2×10^{-4} M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and the corresponding salt, at the same concentration, mixed with 2×10^{-4} M $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; in both cases, the solvent is DMSO. In the first spectrum, a band ($\lambda_{\text{max}} = 277$ nm) can be observed due to the Bi(III)-DMSO

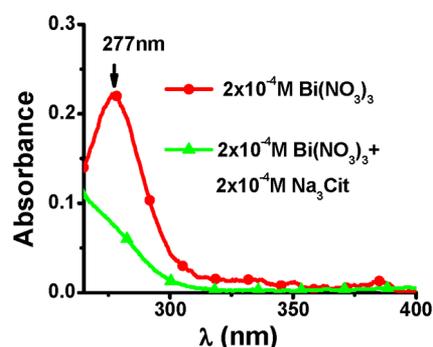


Figure 1. (a) Electronic absorption spectra of DMSO solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and also that of a binary mixture of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ M and $\text{Na}_3(\text{Cit}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a 1:1 molar ratio.

complex formation. Bi(III) ions are easily solvated forming stable complexes with DMSO, where bismuth is surrounded by up to eight coordinated solvent molecules.⁴⁸ A new band is observed when citrate ions are present in the solution, suggesting that Bi(III) has higher affinity toward citrate ions than that for DMSO.

There is a wide variety of Bi(III) citrate complexes reported in the literature, but only nine of those complexes have been isolated and characterized by X-ray diffraction. The coordination number of bismuth in these citrate complexes is usually high, ranging from 6 to 10, and in some cases, they are structured by dinuclear units. In all cases, Bi(III) is coordinated to oxygen, from carboxylate and alkoxyde functional groups.⁴⁹ The structure and composition of the bismuth citrate complexes vary, in aqueous solutions, with the pH and the molar ratio of Bi(III) to citrate ions. At neutral pH, multinuclear clusters and linear polymers based on Bi(III) and citrate ions are present, where dodecanuclear oxo-citrato bismuth cluster $[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8]^{12-}$ species (composed of two $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{Cit})_4]^{6-}$ units) are formed and more intricate structures can coexist.^{50,51}

Citrate-Capped ZV-Bi NPs Obtained Using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/3 \text{NaBH}_4$ Stoichiometric Molar Ratio. In this reaction system, immediately after mixing all the chemical reagents, in a period of less than 1 min, the reaction mixture was centrifuged and the resultant black powder was washed with an acetone and water mixture and analyzed by powder X-RD. The recorded diffractogram is shown in Figure 2. As can be

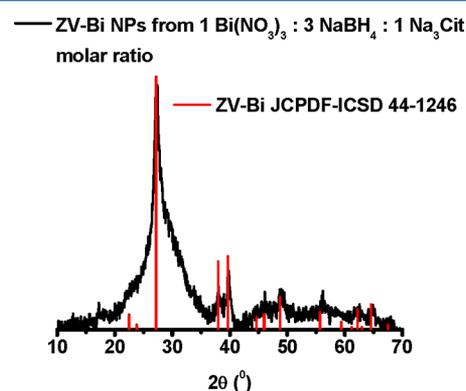


Figure 2. X-ray diffraction pattern of ZV-Bi NPs obtained using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/3 \text{NaBH}_4$ stoichiometric molar ratio, with citrate ions as surface modifiers.

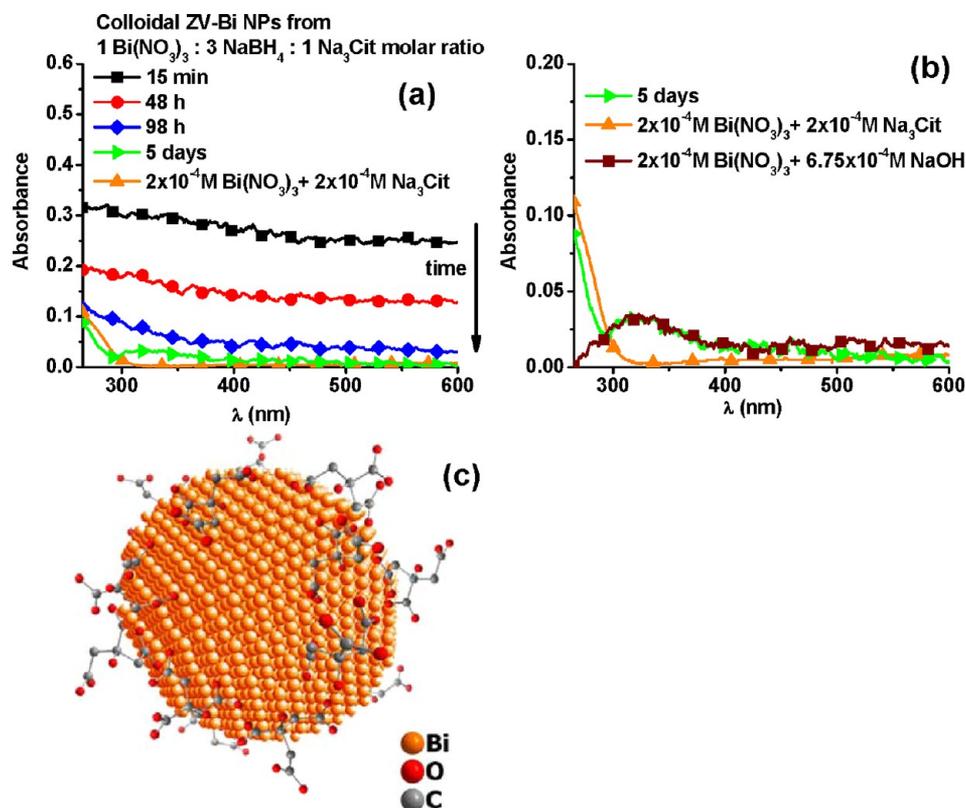


Figure 3. (a) Time evolution of the UV–visible absorption spectrum of the colloidal ZV-Bi NPs obtained using a $1 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3/3 \text{ NaBH}_4$ molar ratio. (b) A magnification of a section of (a). The absorption spectrum of solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixed with $\text{Na}_3(\text{Cit})$ or NaOH are included for comparison. All samples are in DMSO. (c) Sketch of a ZV-Bi NP surface modified by citrate ions.

seen, the rhombohedral phase was identified in the ZV-Bi NPs crystalline structure. An average crystallite size of 5.4 nm was calculated using the Scherrer equation. No trace of bismuth oxide was detected.

Initially, the colloidal dispersion is completely dark and several spectral absorption changes with time are shown in Figure 3a. The reduction of the totality of the $\text{Bi}(\text{III})$ species is evident in the spectrum taken after 15 min, if it is compared with that of the $\text{Bi}(\text{III})$ –citrate complexes; the characteristic band associated to this sort of coordination compound has disappeared, Figure 3a. Here it is important to point out that no surface plasmon resonance band (*sprb*) is present in this spectrum, keeping in mind that the average size obtained from X-RD is 5.4 nm. Additionally, the *sprb* was not found in the spectra of bismuth colloids, with average particle sizes ranging from 3.3 to 38 nm, synthesized in different solvents (DMSO, water, and DMF) or by a solvent-free pathway, included in the Supporting Information. This outcome is different from results presented by M. Gutiérrez and A. Henglein,⁴¹ J. Fand et al.,⁴⁰ Y. W. Wang et al.,⁴² and D. Ma et al.;⁴³ all these research teams have associated a shoulder, located in the UV region of the different bismuth colloid absorption spectra profiles, with the surface plasmon resonance.

Here are three groups of arguments why we consider that the appearance of *sprb*, in the UV–visible absorption spectrum of ZV-Bi NPs, is questionable:

- (i) The *sprb* is typically observed in nanostructured noble metals, and is attributed to the collective oscillation of the free electrons in the electronic plasma, in response to an optical excitation. Localized surface plasmon absorption can also be found in semiconductor nano-

crystals with appreciable free carrier concentrations that can be generated by free carrier doping. Because of the physically possible doping levels, this *sprb* typically appears in the near-infrared range.^{52,53} It is important to consider that, when ZV-Bi NPs are smaller than 40 nm, a semimetal to semiconductor transition takes place¹⁷ and these crystallites cannot be considered as semimetal anymore, at least inside the nanophase. In semiconductors, the free carrier concentration decreases exponentially when the band gap energy increases. S. Lee et al. results show a resistivity increment of 2 and 9 times that of the bulk in individual bismuth nanowires of 127 and 42 nm diameters, respectively, at 300 K.¹³ Nevertheless, very high free carrier concentrations are required to observe the surface plasmon resonance.^{52,53} Particularly, in bulk bismuth, the plasma frequency is observed in the far-infrared region ($\sim 30303 \text{ nm}$) at 300 K.⁵⁴ But, if the free carrier concentration decreases, a red shift should be expected.

- (ii) However, the surface of bismuth has a singular behavior that confers a metallic character to surface states in the exposed planes (111), (110), and (100), which is rather different from the semimetal bulk.⁵⁵ The change in the surface electronic structure is explained based on the spin–orbit coupling, which leads to a strong splitting of the surface state bands, due to the loss of symmetry at the surface.⁵⁵ Particularly, the optical properties of bismuth nanostructures can be affected by this surface characteristic. Additionally, the effective mass of free carriers, in such surface states, can be about 1.5 times higher (or more) than that of the bulk.⁵⁵ The bismuth

surface conductivity has been addressed as a possible explanation for the blue-shift of an infrared absorption band, associated to the plasmon resonance, when the nanowires have diameters between 30 and 400 nm,⁵⁶ at 300 K. From this hypothesis, T. W. Cornelius⁵⁶ inferred a surface state density ranging from 2×10^{14} to 2×10^{15} cm⁻², which is more than 2 orders of magnitude higher than the value obtained by Komnik et al. for bismuth thin films⁵⁷ and is very similar to the density of bismuth atoms on the surface (9×10^{14} cm⁻²).⁵⁶ The blue-shift in the infrared absorption band observed in the reference S6 is better explained by Cornelius based on electronic intersubbands transitions in the quantum confined nanostructures. It is possible to estimate, from the procedure used in this work,⁵⁶ that to provoke a shift in the bismuth plasmon band from the mentioned bulk value, up to 250 nm (in the UV region), the surface states have to provide a net free carrier density equivalent to $\sim 2.25 \times 10^4$ times that of the bulk. This charge must be distributed on the surface, and/or within the first atom layers of the NPs. This means that, for a 15 nm diameter particle, a surface free carrier density of $\sim 10^{17}$ cm⁻² should be present in ZV-Bi NPs with a *sprb* in the UV. This surface free charge density is more than 110 times the density of bismuth atoms on the surface. In other words, the surface should carry more than 100 free electrons and holes for every bismuth atom. That is physically questionable, even in strongly surface-modified bismuth. A value as high as this has not been reported in the literature, in relation with any shape of bismuth nanostructures.

- (iii) Plasmon absorption modes can also be excited by fast electrons provided by transmission electron microscopes. The bulk plasmon of bismuth has been detected by the electron energy loss spectroscopy (EELS) technique at ~ 15 eV; this value shifts to higher energies when the particle radius decreases.^{16,58} A small band at 10.5 eV was attributed to the surface plasmon of 7.5 nm Bi NPs^{56,58} and is also expected to blue-shift while decreasing the particle size.

For all the above reasons, we consider that surface plasmon resonance band should not necessarily be expected in the UV-visible region (220–600 nm), in small quasi-spherical semi-conducting bismuth NPs without the induction of a higher free carrier concentration. That agrees with the absence of *sprb* in the 15 min spectrum in Figure 3a and all the different spectra included in the Supporting Information. Coincidentally, in these four works,^{40–43} the so-called surface resonant absorption bands are located in the same wavelength range that corresponds to the Bi(III) coordination species, which are probably present in their respective precursor solutions. Therefore, these four works referenced here involving the presence of *sprb* from their spectral results cannot be categorical on this assumption.^{40–43}

The presence of Bi(III) species in the colloids (8–20 nm NPs average size) reported by M. Gutiérrez and A. Henglein⁴¹ cannot be discarded, although the authors claimed that they optimized the chemical conditions for the total reduction of trivalent bismuth species, because γ radiation from ⁶⁰Co radioactive source has a strong ionizing character. That is, photons of γ radiation have enough energy, the main lines are at 1.17 and 1.33 MeV, to ionize an atom of Bi⁰ up to Bi(III)

(first, second, and third ionization energies are 7.2, 16.5, and 25.3 eV, respectively⁵⁹); even the Compton scattered photons could ionize ZV-Bi. At the same time, the γ irradiation of 2-propanol, present in the reaction mixture, produces hydrogen peroxide,⁶⁰ which is a strong oxidant and can react with NaBH₄, which the authors added at the end of the experiment to ensure the previous total reduction of Bi(III) species. The amount of NaBH₄ added was not specified by M. Gutiérrez and A. Henglein; we find in our experiments, that NaBH₄ concentrations higher than 7×10^{-3} M, in water, generate basic reaction solutions that favor the reoxidation of the ZV-Bi NPs, protected by citrate anions. We figure out that what is really reached by the radiolysis method, after 2 h of irradiation, is a chemical equilibrium, where Bi⁰ and solvated Bi(III) species coexist. The idea of the occurrence of reduction and oxidation reactions at essentially the same rate in γ irradiated aqueous solutions of Bi(III) complexes has been previously commented by R. Benoit et al.⁶¹

In the work published by J. Fang et al.,⁴⁰ it is believed that the residues of polyvinylpyrrolidone, petroleum ether, and two surfactants (all of them used simultaneously in the reaction mixture), have been efficiently removed by repeatedly washing the colloidal particles (13.3 nm average size) with ethanol. These rinses preceded the absorption measurements. Curiously, from their TEM image of the as-prepared bismuth nanoparticles, it can be clearly appreciated that the particles surfaces are coated with an amorphous layer (10–20 nm of thickness), whose polymeric nature is assumed. The reaction medium is a 0.115 M NH₃ aqueous solution, which has a strong basic character. Alkaline aqueous media provoke the Bi(III)–OH⁻¹ species formation. Moreover, the absorption spectra of the different complexes present in the precursor solution, before adding the reducing agent, were not shown to verify the absence of other species. Additionally, the mathematically resolved plasmon resonance band, from the absorption spectrum of the Bi-NPs, implies that water strongly absorbs from 220 to 320 nm; this result contradicts the transparent character of water in such a spectral range. We presume that the absence of other species, different from zerovalent bismuth, was not clearly demonstrated in ref 40.

The presence of Bi(III) species cannot be ruled out in the colloids studied by Y. W. Wang et al.⁴² This research team used a 1 BiCl₃/3 NaBH₄ molar ratio of both starting reagents where the reducing agent is previously dissolved in water (hydrolysis takes place); then it was added to *N,N'*-dimethyl formamide (DMF), and finally, this aqueous–DMF mixture was degassed, bubbling nitrogen for 15 min. At this stage, significant fractions of the initial BH₄⁻¹ ions and H₂ are lost, and therefore, the remaining reducing species are in deficit with respect to solvated Bi(III). PVP was used as surface modifier. The residual Bi(III) species, after the reduction reaction, are possibly adsorbed on the surface of Bi NPs (or have low water solubility), enduring the washing process and interfering with the absorbance measurements. In this case, the average particle sizes are between 6 and 13 nm. Following the procedure of Y. W. Wang et al., we synthesized ZV-Bi NPs in DMF, starting from Bi(NO₃)₃ and using PVP-K30 as surface modifier agent. In this case, the reducing solution was degassed only before NaBH₄ addition. When the complete Bi(III) reduction takes place, no absorption band is present in the UV-visible region. More details are included in the Supporting Information (S5).

Recently, D. Ma et al.⁴³ also assigned shoulders, between 250 and 350 nm of two different absorption spectra, to the surface

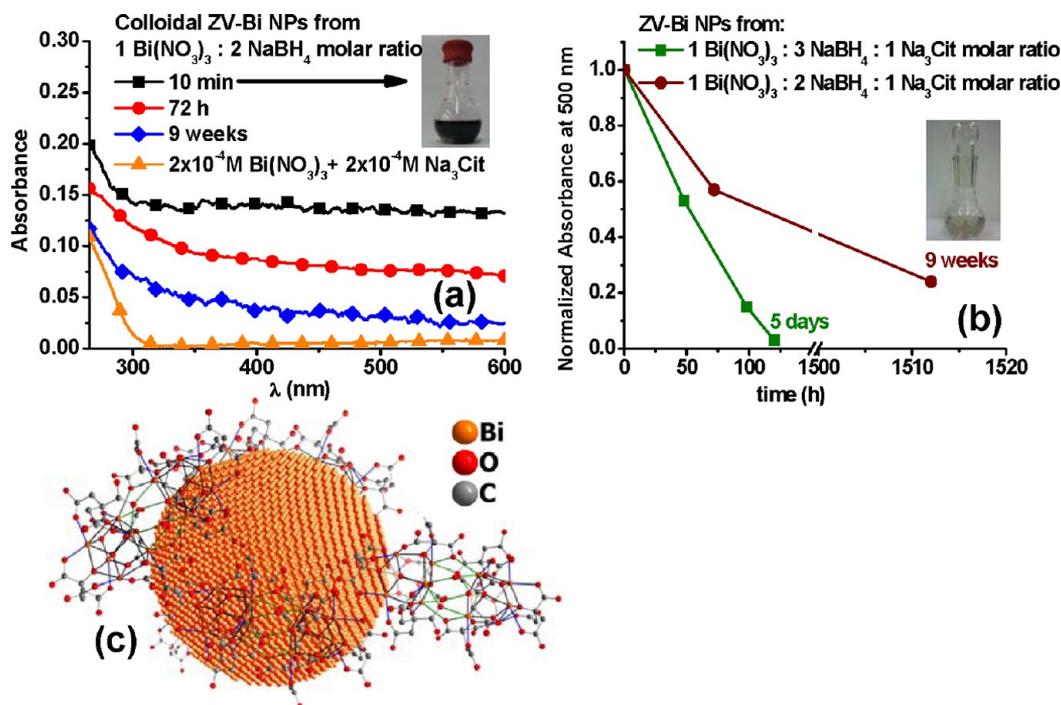


Figure 4. (a) Time evolution of the UV–visible absorption spectrum of the colloidal ZV-Bi NPs obtained using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ /2 NaBH_4 /1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio. The absorption spectrum of a solution of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixed only with $\text{Na}_3(\text{Cit})$ is included for comparison. (b) Normalized absorbance at 500 nm of ZV-Bi NPs colloids obtained using 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ /3 NaBH_4 and 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ /2 NaBH_4 molar ratios. All samples are in DMSO. (c) Sketch of a ZV-Bi NP surface-modified by Bi(III)–citrate complexes. The dodecanuclear oxo-citrate-bismuth complex unit was built and modeled using the Crystal Impact Diamond, v. 3.2e, demo version, software; more details are given in the Supporting Information, S12.

resonant absorption. The obtained average bismuth particle sizes were of 10–50 nm. In this study, an aqueous solution containing 72.7 mM of tartaric acid as surface modifier agent and 45.4 mM of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 163.6 mM HNO_3 , and 1.1 M of NaOH (added in that order), is prepared in the initial stage of the reaction and heated up to 90 °C. Then, 0.9 mM sodium oleate was added to this reaction mixture, probably as an additional stabilizer or template species. These authors presuppose the previous formation of a Bi(III)–tartrate complex that is further deprotonated by the addition of a NaOH solution. The higher affinity of Bi(III) for hydroxyl groups ($\log K = 32.8$, for $\text{Bi}(\text{III})/4\text{OH}^-$)⁶² than for tartrate ions ($\log K = 0.9$)⁶² and their concentration differences favor, at least, the partial replacement of the linked tartrate groups from the Bi(III) complexes; therefore, not only the deprotonation process takes place as these authors claim. Once again, the high concentration of NaOH helps the remanence of Bi(III)-hydroxyl species after the reduction reaction or its formation on the Bi NPs surfaces.^{63,64} The shoulder observed by D. Ma et al. in the absorption spectrum suggests the presence of Bi(III)-hydroxyl species. To further support this assumption, we recorded the absorption spectrum of an aqueous solution of BiNO_3 with NaOH , and it is presented in Figure S7; a quite similar profile between 250 and 350 nm was obtained.

We emphasize that it is not possible for us to establish the precise structure and composition of the different complexes present in the bismuth colloids of the reviewed reports.^{40–43} But our experimental evidence (all the ZV-Bi NPs UV–visible absorption spectra of this work) indicate that the presence of a surface resonance absorption band in the ZV-Bi NPs absorption spectra is a very remote possibility, at least in the 265–600 nm wavelength range, one example is displayed in

Figure 3a. An additional evidence showing the confusing character of the absorption spectrum generated by a bismuth colloid containing Bi(III) complexes is included in Figure S3.

One can note in Figure 3a, that the bismuth colloid synthesized, under the conditions indicated in the heading of this section, was relatively unstable. The initial black color of the dispersion rapidly, in less than 24 h, turned into a light gray color colloid, and after 5 days it was completely transparent. No precipitate was observed in one week. The partial dissolution of the ZV-Bi particles is supposed to be the main cause of this observation. The initial absorption spectrum of this colloid changes, within the first 5 days, to one with a shape resembling the spectrum of the Bi(III)–citrate complexes, Figure 3a. Particularly, the absorption spectrum of the 5 days aged sample, is very similar to that of the Bi(III)–citrate, except for a slightly lower intensity from 265 to 290 nm and a new small band between 290 and 400 nm. This new band, in the spectrum of the 5 days aged colloid, fits very well the spectrum of a DMSO solution of mixed 2×10^{-4} M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and 6.75×10^{-4} M NaOH , Figure 3b. It is important to point out that DMSO is a very hygroscopic solvent and it is able to split water molecules yielding considerable amounts of $[(\text{DMSO})\text{H}]^{+1}$ and hydroxyl ions.⁶⁵ This is the explanation why bismuth(III) hydroxylated species arise in this reaction medium. Therefore, we suggest that the main change in the absorption spectrum of the colloid might be due to the formation of Bi(III)–Cit, Bi(III)–OH, and possibly Bi(III)-Cit–OH coordination species from the formerly synthesized ZV-Bi NPs. However, the presence of a small fraction of remaining Bi clusters and the degradation of the ZV-Bi NPs leading to other Bi(III) species cannot be discarded. The described colloid degradation implies that, under these particular synthesis conditions, the citrate ions do

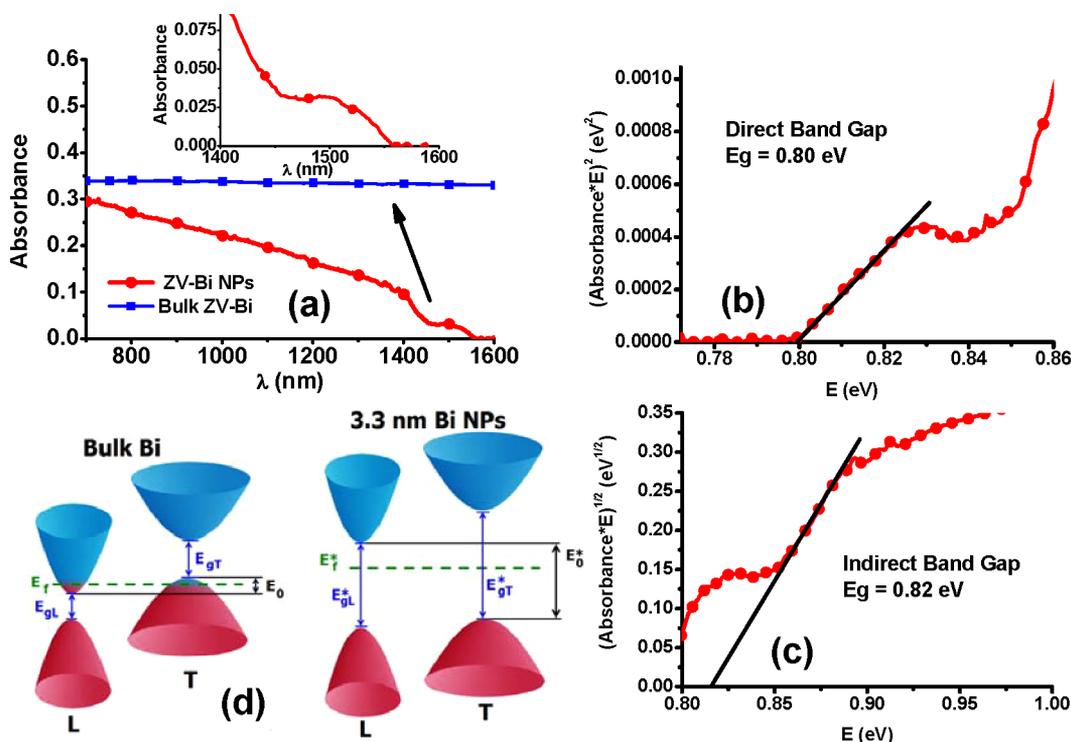


Figure 5. (a) Near infrared electronic absorption spectrum of the freshly synthesized ZV-Bi NPs when the reducing agent is in deficit; the spectrum of a bulk bismuth sample is included for comparison. Energy-dependent plots for direct (b) and indirect (c) transitions. (d) Sketch of bulk ZV-Bi band structure (left side) inspired by ref 5 and the proposed one for ZV-Bi NPs obtained here (right side). This last drawing is the outcome from the experimental evidence analysis shown in (b) and (c) and considering the calculus results when the electron effective mass dependence on the gap variation.⁵ E_f = Fermi energy, E_{gL} = gap energy at L-point, E_{gT} = energy gap at T-point, and E_0 = energy difference between the bottom of the conduction band at the L-point and the top of the valence band at the T-point. The * stands for the parameters of ZV-Bi in the quantum size regime.

not confer enough stability, as has been observed in others systems.⁶⁶

ZV-Bi NPs Obtained Using a 1 Bi(NO₃)₃/2 NaBH₄ Molar Ratio. In Figure 4a, the time evolution of the UV–visible absorption spectrum of the ZV-Bi NPs synthesized when the reducing agent is in stoichiometric deficit is displayed. The absorption spectra were recorded in a 1 mm path length cell and using DMSO as reference. The freshly prepared colloid absorbs in all the UV–visible region and has a band below 300 nm which indicates the presence of residual Bi(III)–citrate complexes. This spectrum did not either present any surface plasmon resonance band; an average particle size of 3.3 nm, with a narrow size distribution was obtained from HR-TEM images.

After a couple of weeks, the original black colloidal dispersion turns to a grayish-black coloration tending to gray after 1 month. This is in accordance to the change of the absorption spectra in the visible range, Figure 4a. In this case, in the 9 weeks spectrum, a remnant tail can be appreciated, suggesting the presence of ZV-Bi NPs. This fact was further corroborated by HR-TEM, see the related results discussed below. However, no precipitate was observed in such colloids with time. These colloidal dispersions were much more stable than those prepared using a 1 Bi(NO₃)₃/3 NaBH₄ molar ratio, where ZV-Bi NPs were dissolved in less than five days. In Figure 4b, the normalized absorbances at 500 nm of both sorts of colloids are compared as a qualitative measure of the ZV-Bi NPs concentrations, relative to their respective initial values. The enhanced stability of the colloids prepared with a reducing agent deficit can be accounted by the presence of residual Bi(III)–citrate complexes that can form [Bi₁₂O₈(cit)₈]¹²⁻

multinuclear clusters or more complicated structures, as it was discussed above.^{50,51} These coordination chains have more negative electrical charge and intricate structure than individual citrate anions and then, these multinuclear species can interact stronger and cage the Bi NPs. So, we suggest that in the second variant of ZV-Bi NPs synthesis the citrate ions and Bi(III)–citrate complexes contribute to the higher stability of those colloids. To support this idea, qualitative measurements of electrical potential of the adsorbed species to the Bi NPs surfaces were carried out. These results show that the electric potential generated by the combination of Bi(III) complexes and citrate ions adsorbed on the freshly prepared ZV-Bi NPs surfaces is 1.5 times more negative than that obtained for Bi NPs protected only by citrate ions. This is the first report where the stability with time of ZV-Bi NP colloidal dispersions was studied. Additionally, the dry ZV-Bi NP powders precipitated from these colloids are completely stable in storage, at room conditions, for more than 3 years. An X-RD pattern of a three-year-aged powder sample is shown in Figure S2.2.

An analogous study using acetate ions as surface modifiers, testing different synthesis variants, is included in the S1.

The near-infrared electronic absorption spectrum (NIR-eas) of the freshly synthesized ZV-Bi NPs, prepared using the reducing agent in deficit, is shown in Figure 5a. The absorption spectrum was recorded using a 1 cm path length cell, and DMSO was the reference. As can be seen, two relatively abrupt transitions are observed between 1400 and 1600 nm, a magnification of this spectral range is inserted in Figure 5a. These two abrupt transitions are due to the presence of energy gaps in the electronic band structure of the ZV-Bi nanocrystals. Therefore, photons with energies below the lowest gap cannot

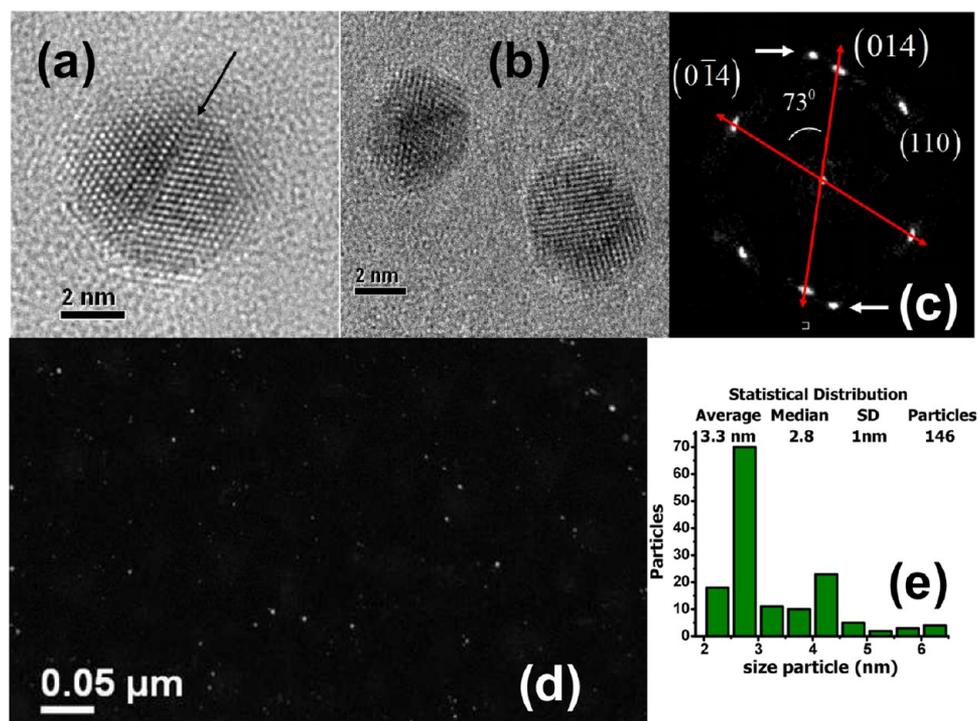


Figure 6. (a, b) High resolution micrographs of very well faceted and rounded ZV-Bi nanocrystals. (c) Fast Fourier transform (FFT) of micrograph in (a), the interplanar distances shown correspond to the rhombohedral bismuth phase (JCPDF-ICSD 44–1246). (d) Micrograph in a Z-contrast mode showing well disaggregated ZV-Bi. Particle size distribution of a sample containing over 146 particles obtained by the Z-contrast technique of several micrographs.

be absorbed. Analogous NIR-eas was obtained for naked ZV-Bi NPs synthesized by a solvent-free technique, Figure S6.2. Taking into account the Fermi's Golden Rule for fundamental interband electronic transitions, relations between the absorption coefficient (α) and the incident photon energy ($h\nu$): $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ can be obtained. This is a quite reasonable approximation for values of electronic wave-vectors near the absorption edge^{67–70} and is commonly applied in optical studies of semiconductor nanostructures. In the above equation, A is a constant, E_g is the energy gap, and n depends on the nature of transitions and has the values 1/2 and 2 for allowed direct and indirect transitions, respectively. When these relations were used, it was possible to determine a direct (0.80 eV) and an indirect (0.82 eV) energy gap, as it is presented in Figure 5b,c. This is a straight and forceful evidence of the semiconducting character of these ZV-Bi NPs. That is different from the semimetal character of bulk bismuth, and it is a consequence of the strong quantum confinement regime, which splits the small overlap between the valence and conduction bands turning it into a gap, as it is drafted in Figure 5d. For this representation, one should consider that the quantum size induced indirect band gap E_0^* must be less energetic than the direct band gap E_{gt}^* in the ZV-Bi NPs. This is the reason why we suggest that the calculated indirect gap energy corresponds to transitions, from T-point to L-point of the electronic wave vector, and the direct transitions are probably associated only to the L-point. The blue-shift in energy gaps pointing to a more probable direct transition, at the L-point and not at the T-point, has been previously proposed by T. W. Cornelius et al. in bismuth nanowires.¹⁹ This is the first report where the energy gaps of ZV-Bi nanoparticles are informed under room conditions; and at the same time, these are the highest blue-shifted band gap energy values among all published studies for

ZV-Bi nanostructures.^{5,18,19} The observation of two energy gaps in the band structure of our nanocrystals is related with the confinement in the three space directions of this highly anisotropic material. Meanwhile, in bismuth nanowires and thin films, where the confinement is in two and one dimensions, respectively, only one type of the electronic transitions has been observed at once.^{5,18,19}

Additionally, the unambiguous profile of the electronic absorption spectrum, with two well-defined abrupt drops in the near-infrared region, without remarkable absorption tails, displayed in the insertion in Figure 5a, is indicative of no significant fluctuations on the gap energy of the particles under room conditions. This is different from the energy gap continuous fluctuations, equivalent to a wavelength range of ~ 460 – 1240 nm in about 45 s, reported by D. Marchak et al.²⁰ in ZV-Bi NPs exposed to a strong electron flow. Typical electron beam intensities, in HR-TEM experiments, are in the range of 3×10^4 and 1.3×10^7 e/nm²s (where e is the electron charge), which assist the observed structural fluctuations.^{20,23} The interaction of high energy electrons with a sample can cause relevant perturbations in the system under observation (due to the energy exchanged): for example, chemical bond breaking, excitation of electronic levels, collective charge oscillations, atom ionization, and irreversible atom displacement by knock on effect.²³ It is known that particles of different nature in the nanometric range can be maintained in a quasi-molten state, at low temperatures compared to their macroscopic melting points, due to the low activation energy of surface atoms.^{71,72} The low pressure ($\sim 10^{-5}$ Pa) of the experiments could also favor the structural instabilities of the particles with respect to the room atmospheric pressure (about 10^{10} times higher). The set point current applied by the scanning tunneling microscope tip, in the work of D. Marchak

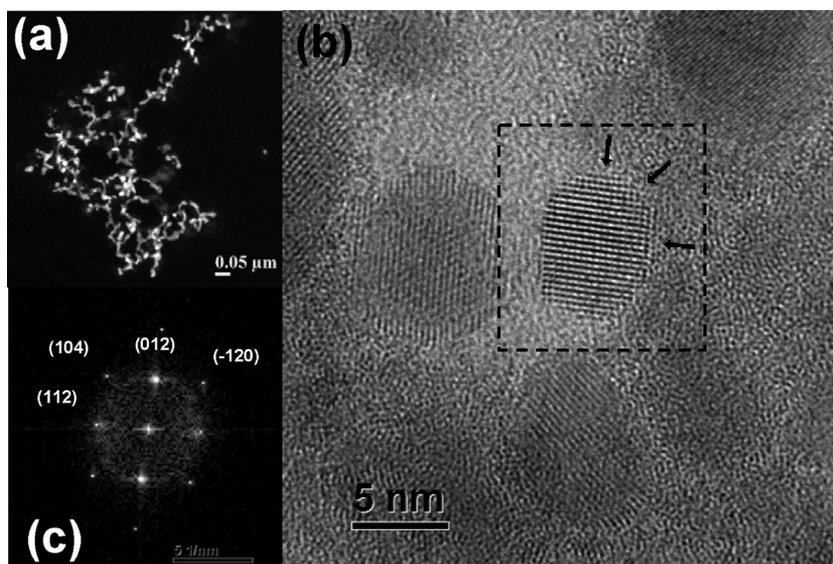


Figure 7. (a) Z-Contrast micrograph of the three months aged Bi NPs that array in dendrimeric structures. (b) HR-TEM micrograph of this sample. (c) The fast Fourier transform (FFT) of the squared zone in (b), the interplanar distances correspond to the rhombohedral bismuth phase (JCPDF-ICSD 44–1246). Black arrows show a well-faceted nanoparticle, even though some of the nanoparticles shows rounded shaped due to the bidimensional projection of the micrographs.

et al., is 50 pA. This current, passing on a spherical particle of 5 nm diameter, is equivalent to an electron flow of at least 4×10^6 e/nm²s, which can also promote the structural fluctuations. In this sense, the samples under such electron beam or electron flow exposure are in a state out from the thermodynamic equilibrium,^{23,73} and in this excited state, the thermal energy can promote the structural fluctuations. As a result, the measured energy gap fluctuations do not necessarily correspond to a more stable system under room conditions, with no electron beam exposure.

A colloidal dispersion of ZV-Bi NPs recently synthesized was analyzed by HR-TEM. The structural fluctuation of the clusters was also recorded by our group through the experimental observation of quasimelting effect of 5 nm bismuth nanoparticle (see a video link included in the Supporting Information). The interaction with the electron beam produced changes in the particle from an amorphous to a crystalline state and vice versa. Previous works from Ajayan and Marks⁷¹ have shown that quasi-melting effect happens also at extremely low beam intensities; this suggests that the process involved mainly depends on the particle size due to its low activation energy.

In Figure 6a,b, high resolution micrographs of very well faceted and also quasi-spherical nanocrystals are shown. The image in Figure 6a was analyzed and processed, obtaining the fast Fourier transform (FFT); and Figure 6c, interplanar distances were calculated and planes corresponding to the rhombohedral crystalline phase of bismuth were assigned (JCPDF-ICSD 44–1246). The angle between the adjacent boundaries in the crystal of Figure 6a is 73°. This feature can be verified from the FFT pattern where the red arrows show the corresponding reflections of the twinning plane. The split spots marked with white arrows in the FFT corresponds to (015) reflection of bismuth. The equivalent interplanar distance is 2.08 Å and corresponds to a mismatch adjustment of the twinning plane for about 6° due to a stacking fault defect in the “grain boundary” (black arrow in Figure 6a). The particles do not present any trace of Bi₂O₃. A micrograph, in a Z-contrast mode, is shown in Figure 6d, where a general tendency of well

disaggregated ZV-Bi NPs can be appreciated. A narrow particle size distribution (2–6.5 nm) of a sample containing over 146 particles was obtained, see the histogram in Figure 6e; the particle average size is 3.3 nm and the SD is 1.0 nm. Other structural analyses related with the HR-TEM micrograph processing are presented in Figure S8.1.

The same colloidal dispersion was analyzed three months after its synthesis by HR-TEM. At this time, the sample showed a translucent gray coloration, without any precipitate. It was observed in Z-contrast micrographs that the nanoparticles had the tendency to form dendrimeric structures, see Figure 7a. We suppose that the increment of the polymeric Bi(III)–citrate complex concentration, due to the ZV-Bi NPs dissolution, might favor this dendrimeric-like formation. These [Bi₁₂O₈(Cit)₈]¹²⁻ sort of chains might also serve as templates to interconnect the remaining ZV-Bi NPs, forming the observed branched shapes. From the micrograph shown in Figure 7b, it is evident that the particles are aggregated but do not coalesce and the particle boundaries remain well-defined. The image was analyzed and processed obtaining the FFT, Figure 7c. Interplanar distances were calculated and the planes corresponding to rhombohedral bismuth phase (JCPDF-ICSD 44–1246) were assigned. This information provides evidence that the dendritic arrangement is composed only by rhombohedral ZV-Bi NPs. In all the analyzed micrographs, no oxide traces were observed on the particle surfaces. This HR-TEM study supports the previous suggestion that the degradation of bismuth particles that takes place with time is due to their partial dissolution. Consequently, after three months, crystalline ZV-Bi NPs are detected in the suspension by HR-TEM.

Research is in progress. As an example, the ZV-Bi NPs colloidal dispersions prepared with NaBH₄ deficit, and citrate species as surface modifiers have been tested as inhibitors of *Streptococcus mutans* growth, with results as good as the chlorhexidine.⁷⁴

CONCLUSIONS

The synthesis of zerovalent bismuth nanoparticles by a colloidal straightforward one-pot and one-step method is informed. Commercial, conventional, stable, and inexpensive chemical reagents are used. The reactions take place rapidly, under normal reaction conditions, and with high yields. When the reducing agent is in deficit and citrate ions are present in the reaction system, ZV-Bi NPs are produced that are crystalline, well faceted, or quasi-spherical, and stabilized, without any traces of oxide, monodispersed, with an average diameter equal to 3.3 nm (SD 1.0 nm). These are the smallest ZV-Bi NPs described in the literature, obtained under room conditions. In this synthesis pathway, the residual Bi(III)–citrate complexes help colloid stabilization for more than three months. Here we offered microscopic and spectroscopic evidence of particle partial dissolution in this time. However, no traces of Bi₂O₃ were detected on the bismuth nanoparticles during this period. These colloids are more stable than those prepared when 1 Bi(NO₃)₃/3 NaBH₄/1 Na₃Cit molar ratio is used. The former colloidal dispersions are more stable than the bismuth colloids produced when acetate ions are added as surface modifiers. All the dry ZV-Bi NPs powder samples, obtained from the studied dispersions, are totally stable, stored at room conditions, for more than three years.

The bismuth nanoparticles (3.3 nm average diameter) have a semiconductor band structure due to the strong quantum confinement, considering that bulk bismuth is a semimetal. Indirect and a direct energy gaps were determined by the first time in ZV-Bi NPs, using a widespread spectroscopy, under room conditions. We have accomplished a critical revision of different research works that studied optical properties of colloidal bismuth. Our results contrast with those works reporting surface plasmon resonance bands in the UV spectral range and, also, with those which argue spontaneous energy gap fluctuations between 1 and 2.7 eV (recorded for about 45 s) on ZV-Bi NPs.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Experimental details, additional analytical results and a video link. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: intizd@gmail.com; david@servidor.unam.mx. Phone and Fax: +52 55 5622-3813.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank Dr. Edilso Reguera-Ruiz (CICATA-U Legaria, IPN) for the access to several instrumental facilities and for his careful manuscript reading. Two of us, D.V.-A. and V.-F.R.R., want to thank CONACyT, for the Ph.D. and the M.Sc. scholar fellowships, respectively. The research leading to these results has received funding from the European Community Seven Framework Programme (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO) and CONACyT (*BisNano*) under Grant Agreement Nos. 263878 and 125141, respectively. Also, D.D. wants to express his gratefulness to DGAPA-UNAM and CONACyT, for the financial support (PAPIIT IN 101009) and

(SEP-CB-132094) projects. Authors also thank to Dr. Vicente Garibay Febles for the use of Electron Microscopy facilities of Instituto Mexicano del Petróleo through REPAMINA-CONACyT program. Finally, I.Z.-D. is grateful for the postdoctoral fellowship awards from ICyTDF, CONACyT, and *BisNano*.

REFERENCES

- (1) Pan, D.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9635–9639.
- (2) (a) James, F.; Carlin, Jr. *2006 Minerals Yearbook: Bismuth*; U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Reston, VA, 2007; pp 12.1–12.5.
- (3) Alric, C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5908–5915.
- (4) Shuang, L.; Huan, L.; Li, L.; Ning-Qi, L.; Ri-Hui, C.; Di-Hu, C.; Yuan-Zhi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 093704–1–093704–1.
- (5) Cornelius, T. W.; Toimil-Molares, M. E. *Nanowires*; Prete, P., Ed.; Intech: Croatia, 2010; pp 414–437.
- (6) Wang, F.; Tang, R.; Yu, H.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3656–3662.
- (7) Zhang, Z.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S.; Ying, J. Y.; Heremans, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 4850–4861.
- (8) Hoffman, C. A.; Meyer, J. R.; Bartoli, F. J.; Venere, A. D.; Yi, X. J.; Hou, C. L.; Wang, H. C.; Ketterson, J. B.; Wong, G. K. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11431–11434.
- (9) Chu, H. T.; Zhang, W. J. *Phys. Chem. Solids.* **1992**, *53*, 1059–1065.
- (10) Rogacheva, E. I.; Grigorov, S. N.; Nashchekina, O. N.; Lyubchenko, S.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2628–2630.
- (11) Zhou, G.; Li, L.; Li, G. H. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 114311–114318.
- (12) Zhang, Z.; Sun, X.; Ying, J. Y.; Heremans, J.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 4850–4861.
- (13) Lee, S.; Ham, J.; Jeon, K.; Noh, Jin-Seo.; Lee, W. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 405701–405706.
- (14) Qi, J.; Shi, D.; Jiang, X. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 266–271.
- (15) Li, L.; Yang, Y. W.; Huang, X. H.; Li, G. H.; Ang, R.; Zhang, L. D. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 103119–1–103119–3.
- (16) Rasche, B.; Seifert, G.; Enyashin, A. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22092–22097.
- (17) Wang, Y. W.; Kim, J. S.; Kim, G. H.; Kim, K. S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 143106–1–143106–3.
- (18) Ast, C. R.; Höchst, H. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 113102–1–113102–4.
- (19) Cornelius, T. W.; Toimil-Molares, M. E.; Neumann, R.; Fahsold, G.; Lovrincic, R.; Pucci, A.; Karim, S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 103114–1–103114–3.
- (20) Marchak, D.; Glzman, D.; Vinshtein, Y.; Jarby, S.; Lereah, Y.; Cheshnovsky, O.; Selzer, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1087–1091.
- (21) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 616–621.
- (22) Knauth, S.; Böhm, A.; Grill, W. *Phys. B* **1999**, *263–264*, 220–223.
- (23) Wagner, J. B.; Willinger, M.-G.; Müller, J.-O.; Su, D. S.; Schlögl, R. *Small* **2006**, *2*, 230–234.
- (24) Buffat, P. A. *Philos. Trans. R. Soc., A* **2003**, *361*, 291–295.
- (25) Yacamán, M. J.; Ascencio, J. A.; Liu, H. B.; Gardea-Torresdey, J. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2001**, *19*, 1091–1103.
- (26) Ching-hwa, K. *Carbon* **2000**, *38*, 1699–1701.
- (27) Latham, A. H.; Williams, M. E. *Langmuir* **2008**, *24*, 14195–14202.
- (28) Zheng, K.; Wang, C.; Cheng, Y.-Q.; Yue, Y.; Han, X.; Zhang, Z.; Shan, Z.; Mao, S. X.; Ye, M.; Yin Y.; Ma, E. *Nat. Commun.* **2010**, *1*, Art 24, 1–8.
- (29) Tanaka, M.; Takeguchi, M.; Furuya, K. *Micron* **2002**, *33*, 441–446.
- (30) Hofmann, Ph. *Prog. Surf. Sci.* **2006**, *81*, 191–245.
- (31) Konopko, L.; Huber, T. E.; Nikolaeva, A. *J. Low Temp. Phys.* **2011**, *162*, 524–528.

- (32) Wang, F.; Buhro, W. E. *Small* **2010**, *6*, 573–581.
- (33) Wang, F.; Wayman, V. L.; Loomis, R. A.; Buhro, W. E. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5188–5194.
- (34) Yarema, M.; Kovalenko, M. V.; Hesser, G.; Talapin, D. V.; Heiss, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15158–15159.
- (35) Foos, E. E.; Stroud, R. M.; Berry, A. D.; Snow, A. W.; Armistead, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7114–7115.
- (36) Warren, S. C.; Jackson, A. C.; Cater-Cyker, Z. D.; DiSalvo, F. J.; Wiesner, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10072–10073.
- (37) Luz, A.; Feldmann, C. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8107–8111.
- (38) Yu, H.; Gibbons, P. C.; Kelton, K. F.; Buhro, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198–9199.
- (39) Li, Z.; Kornowski, A.; Myalitsin, A.; Mews, A. *Small* **2008**, *4*, 1698–1702.
- (40) Fang, J.; Stokes, K. L.; Zhou, W. L.; Wiemann, J. A.; Dai, J.; O'Connor, C. J. Colloidal Bismuth Nanoparticles: Synthesis and UV-VIS Absorption. *Cluster and Nanostructure Interfaces*; Jena, P., Khanna, S. N., Rao, B. K., Eds.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Richmond, Virginia, 1999; ISBN 981-02-4219-0; pp 91–96.
- (41) Gutierrez, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7656–7661.
- (42) Wang, Y. W.; Hong, B. H.; Kim, K. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7067–7072.
- (43) Ma, D.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Hao, X.; Li, L.; Zhang, L.; Lu, Y.; Yu, C. *Colloids Surf., A* **2012**, *395*, 276–283.
- (44) Patakfalvi, R.; Diaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Rodriguez-Gattorno, G.; Sato-Berrú, R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5331–5336.
- (45) Chih-ting, L. F.; Karan, K.; Davis, B. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 5478–5484.
- (46) Soai, K.; Oyamada, H.; Takase, M.; Ookawa, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1948–1953.
- (47) Fernandes, V. R.; Pinto, A.M.F.R.; Rangel, C. M. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, *35*, 9862–9868.
- (48) Näslund, J.; Persson, I.; Sandström, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4012–4021.
- (49) Wei, L.; Lan, J.; Nianyoung, Z.; Xuemei, H.; Feng, D.; Honghe, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12408–12409.
- (50) Ge, R.; Sun, H. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 267–274.
- (51) Burford, N.; Carpenter, Y.-y.; Conrad, E.; Saunders, C. D. L. In *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, in Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*; Sun, H., Ed.; Wiley and Sons: West Sussex, U.K., 2011.
- (52) Luther, J. M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. *Nat. Mater.* **2011**, *30*, 361–366.
- (53) Garcia, G.; Buonsanti, R.; Runnerstrom, E. L.; Mendelsberg, R. J.; Llordes, A.; Anders, A.; Richardson, T. J.; Milliron, D. J. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4415–4420.
- (54) Takaoka, S.; Murase, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, *54*, 2250–2256.
- (55) Hofmann, Ph. *Prog. Surf. Sci.* **2006**, *81*, 191–245.
- (56) Cornelius, T. W. Fabrication and Characterization of Bismuth Nanowires. *Doctor of Natural Sciences Dissertation*, University of Heidelberg, Germany, 2006.
- (57) Komnik, Yu. F.; Bukhshtab, E. I.; Nikitin, Yu. V.; Andrievskii, V. *Sov. Phys.* **1971**, *33*, 364–373.
- (58) Jiang, N.; Su, D.; Spence, J. C. H.; Zhou, S.; Qiu, J. *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 111–114.
- (59) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. In *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*; Huheey, J. E., Ed.; Prentice Hall: New York, 1993; pp 38–40.
- (60) Hughes, G.; Makada, H. A. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *75*, 102–111.
- (61) Benoit, R.; Saboungi, M.-L.; Tréguer-Delapierre, M.; Milosavljevic, B. H.; Meisel, D. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10640–10645.
- (62) Smith, R. M.; Martell, A. *Critical Stability Constants*; Plenum Press: New York, 1977; Vol. 3, pp 128; Vol. 5, pp. 393–395; and Vol. 6, pp 341–343.
- (63) Einerhand, R. E. F.; Visscher, W. H. M.; Barendrecht, E. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 345–353.
- (64) Holleman, A. F.; Wiberg, E. In *Inorganic Chemistry*; Holleman, A. F., Ed.; Academic Press: San Diego, 2001; p 771.
- (65) Calligaris, M.; Carugo, O. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 83–154.
- (66) Rodríguez-Gattorno, G.; Díaz, D.; Rendón, L.; Hernández-Segura, G. O. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2482–2487.
- (67) Chaki, N.; Mandal, K. S.; Reber, A. C.; Qian, M.; Saavedra, H. M.; Weiss, P. S.; Khanna, S. N.; Sen, A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5813–5818.
- (68) Tahir, A. A.; Ehsan, M. A.; Mazhar, M.; Wijayantha, K. G. U.; Zeller, M.; Hunter, A. D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5084–5092.
- (69) Murphy, A. B. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 3571–3581.
- (70) Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, I. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 630–640.
- (71) Ajayan, P. M.; Marks, L. D. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 279–282.
- (72) Krakow, W.; Yacamán, J. M.; Aragón, J. L. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 10591–10596.
- (73) Egerton, R. F.; Li, P.; Malac, M. *Micron* **2004**, *35*, 399–409.
- (74) Hernandez-Delgadillo, R.; Velasco-Arias, D.; Diaz, D.; Niño-Arevalo, K.; Garza-Enriquez, M.; De la Garza-Ramos, M.; Cabral-Romero, C. *Int. J. Nanomed.* **2012**, *7*, 2109–2113.

Supporting information for:

Stabilization of Strong Quantum Confined Colloidal Bismuth Nanoparticles, One-Pot Synthesized at Room Conditions

Donaji Velasco-Arias†, Inti Zumeta-Dubé†, David Díaz*†, Patricia Santiago-Jacinto‡, Víctor-Fabián Ruiz-Ruiz†, Silvia-Elena Castillo-Blum†, Luis Rendón‡.*

†Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química. ‡Instituto de Física.

Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, 04510, Mexico City, Mexico

S1. ZV-Bi NPs obtained using four molar ratios: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaBH}_4 : \text{Na}(\text{OAc})$, in DMSO

Synthesis of ZV-Bi NPs with acetate ions as surface modifier species. This procedure is similar to the originally described in the main text, but in this case sodium acetate ($\text{Na}(\text{OAc})$) is used as source of surface modifier agent. For this variant of bismuth colloid preparation, four different molar ratios of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaBH}_4 : \text{Na}(\text{OAc})$ were tested: 1:3:1 and 1:2:1 to use the same molar ratio as in the synthesis case employing citrate, while those of 1:3:3 and 1:2:3 to keep the same charge ratio of the procedure that uses citrate ions. These two former modifications take in account that citrate species are triple negatively charged, respect to acetate ions.

In Figure S1.1 the UV-visible electronic absorption spectra corresponding to DMSO solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and mixtures of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}(\text{OAc})$, in 1:1 and 1:3 molar ratios, are shown. The absorption band due to Bi(III) species solvated with DMSO decreases when $\text{Na}(\text{OAc})$ is added in a 1 Bi(III) :1 OAc^{-1} molar ratio. The formation of Bi(III)-acetate complexes is suggested as the main cause of this spectral change, possibly due to a replacement of some DMSO molecules from the Bi(III) coordination sphere, by several acetate ions. The formation of Bi(III)-(OAc^{-1}) coordination compounds in other solvents has been reported by T. J. Boyle *et al.*¹ and G. G. Briand and N. Burford². In the case of 1 Bi(III) : 3 OAc^{-1} molar ratio, the DMSO molecules substitution by acetate ions is higher; then, the former absorption band significantly changes, disappearing the absorption maximum in this wavelength range.

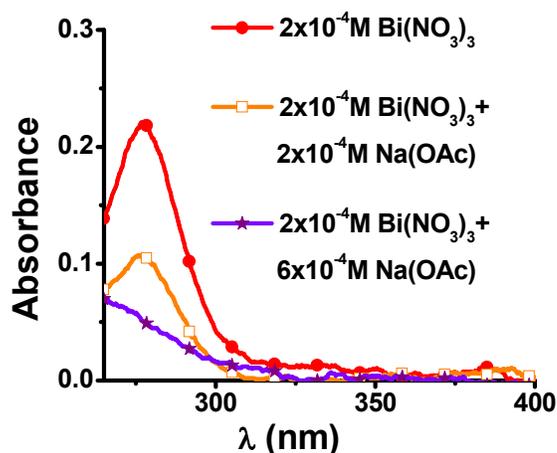


Figure S1.1. Absorption spectra of DMSO solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and those of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}(\text{OAc})$, in 1:1 and 1:3 molar ratios, respectively.

ZV-Bi NPs obtained using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 1 $\text{Na}(\text{OAc})$ molar ratio, in DMSO. The electronic absorption spectra of ZV-Bi NPs synthesized starting from 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 : 1 $\text{Na}(\text{OAc})$ and 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}(\text{OAc})$ molar ratios, that were measured at different times, are shown in Figure S1.2. The starting $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration was 2×10^{-4} M. When NaBH_4 is in deficit, the reaction mixture gets a dark brown color immediately after the addition of the reducing solution. However, within the first 5 minutes the suspension turns transparent as an indication of the ZV-Bi NPs degradation; the resulting absorption spectrum is shown in Figure

S1.2a. As can be seen, the spectrum of the degraded sample matches very well with the one corresponding to Bi(III)-hydroxyl complexes. In contrast with the analogous case that uses citrate ions as modifiers, this spectrum does not show the characteristic band of Bi(III)-acetate complexes. It suggests that the stronger interaction of Bi(III) with hydroxyl ions inhibits the formation of Bi(III)-acetate adducts in the system. The faster degradation of this colloid, respect to the results obtained using citrate ions and the reducing species in deficit, is probably due to the net positive charge of the Bi(III)-acetate complexes formed in 1 : 1 molar ratio and the less negative charge of acetate respect to citrate ions. The slightly higher stability of the colloid obtained using a 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na(C₂H₃O₂) molar ratio, Figure S1.2b, respect to the one with NaBH₄ deficit, is due to the absence of the positives Bi(III)-acetate complexes, since Bi(III) is completely reduced, leaving a larger number of available and free acetate ions. Once again, no surface plasmon resonance band (*sprb*) was observed in these spectra.

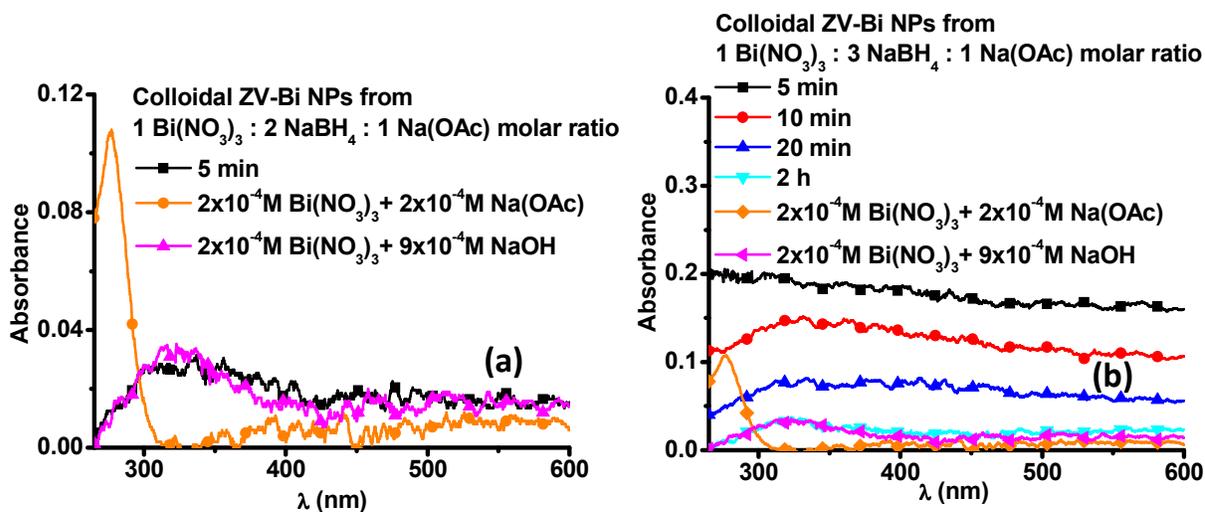


Figure S1.2. The electronic absorption spectra of ZV-Bi NPs synthesized starting from (a) 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na(C₂H₃O₂) and (b) 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na(C₂H₃O₂) molar ratios, at different times. The absorption spectrum of solutions of Bi(NO₃)₃ mixed with Na₃Cit or NaOH are included for comparison.

ZV-Bi NPs obtained using a 1 Bi(NO₃)₃ : 3 Na(OAc) molar ratio, in DMSO. Figure S1.3 shows the absorption spectra of ZV-Bi NPs produced from 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 3 Na(OAc) and 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 3 Na(OAc) molar ratios, recorded at different times. Once again, the starting Bi(NO₃)₃ concentration was 2x10⁻⁴ M. The ZV-Bi NPs suspension obtained with deficit of reducing agent, Figure S1.3a, were more stable respect to the analogous case employing 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na(OAc) because of a favorable proportion of acetate ions, however more rapidly decomposed respect to the equivalent case using citrate. The presence of residual Bi(III)-acetate complexes does not favor the colloid stability. The probable zero net charge of the complexes derived from 1 Bi(III) : 3 OAc⁻¹ molar ratio and the impossibility of forming polymeric structures (the acetates have only one carboxylic group), might cause the poor stabilizing character. Bi(III)-hydroxyl complexes probably are the degradation products. The best stability, among the different colloids using acetate ions, was reached when a 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 3 Na(OAc) molar ratio was employed in the synthesis procedure, Figure S1.3b. In this case the total reduction of Bi(III) species is achieved and a larger amount of acetate ions are available. Therefore, these results confirm the better ability of citrate ions and Bi(III)-citrate complexes in stabilizing ZV-Bi colloids than that of acetate, under the present reaction conditions. Over again, no *sprb* was observed in these spectra.

Figure S1.4 shows the powder X-RD pattern of a ZV-Bi NPs sample synthesized using a 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 3 Na(OAc) stoichiometric molar ratio. The starting Bi(NO₃)₃ concentration was 2x10⁻⁴ M. The resulting colloid was centrifuged and this black powder was separated and purified following the procedure described at the end of the section called experimental methods. The rhombohedral bismuth phase was identified as the corresponding crystalline structure of this type of samples. An average particle size of 9 nm was calculated using the Scherrer equation.

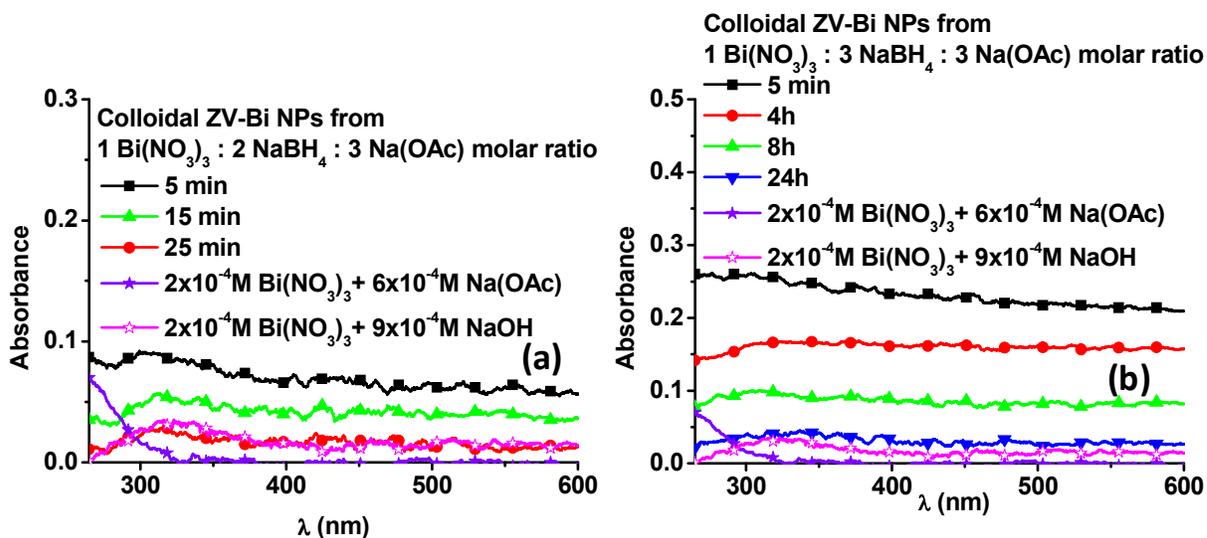


Figure S1.3. The electronic absorption spectra of ZV-Bi NPs synthesized starting from (a) 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 : 3 $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ and (b) 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 3 $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ molar ratios, at different times. The absorption spectrum of solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixed with Na_3Cit or NaOH are included for comparison.

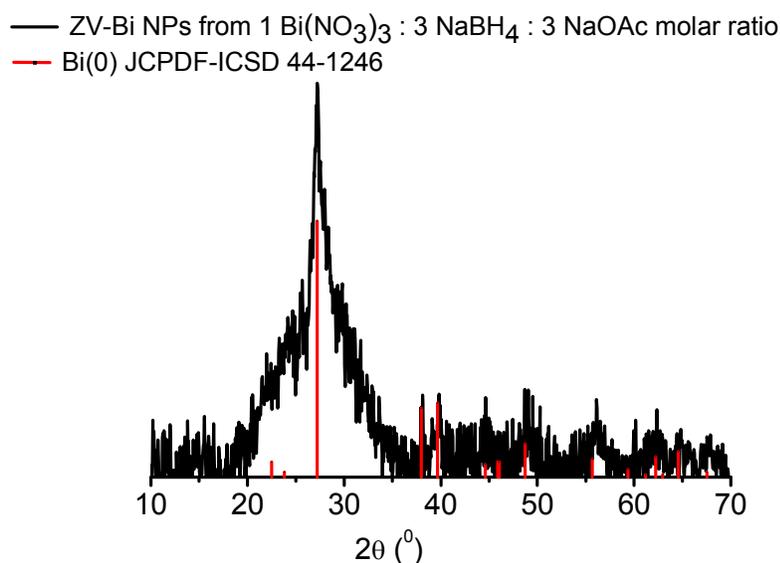


Figure S1.4. X-ray diffraction pattern of a ZV-Bi NPs sample obtained using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 3 $\text{Na}(\text{OAc})$ stoichiometric molar ratio.

S2. ZV-Bi NPs obtained using a 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) molar ratio, in DMSO and 10 times more concentrated relative to the original formulation.

The powder X-RD pattern of a ZV-Bi NPs of a sample synthesized using a 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) stoichiometric molar ratio, is presented in Figure S2.1. The starting Bi(NO₃)₃ concentration was 2x10⁻³ M. The rhombohedral phase was identified in the crystalline structure of the bismuth sample. An average particle size of 32 nm was calculated using the Scherrer equation.

The X-RD pattern of a three year aged bismuth powder is presented in Figure S2.2. The sample is similar to the one previously described, but the starting reagents molar ratio was 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit). The collected powder sample was stored in room conditions. Again, only the rhombohedral phase was identified in the crystalline structure of the ZV-Bi NPs. No trace of oxide was detected, as far as the technique sensitivity.

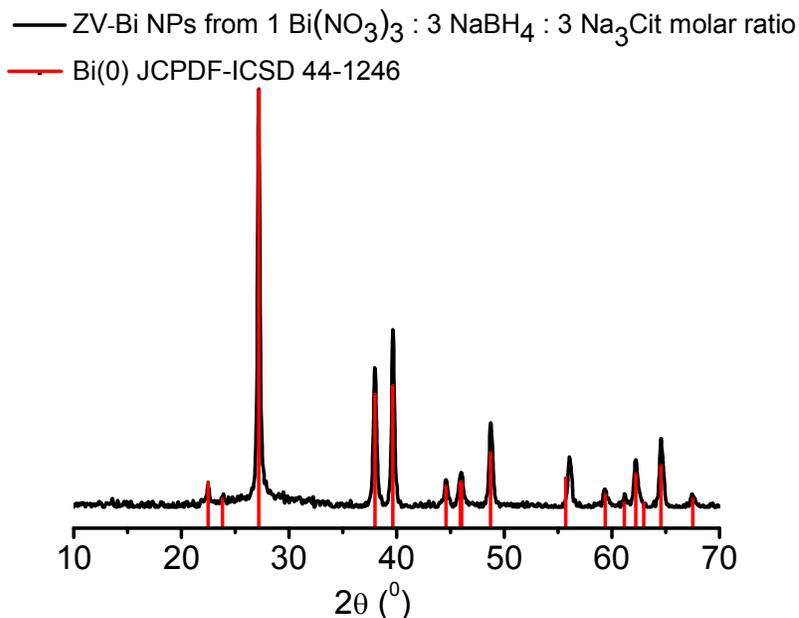


Figure S2.1. X-ray diffraction pattern of ZV-Bi NPs obtained using a 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) stoichiometric molar ratio, in DMSO. The starting bismuth salt concentration was 2x10⁻³ M.

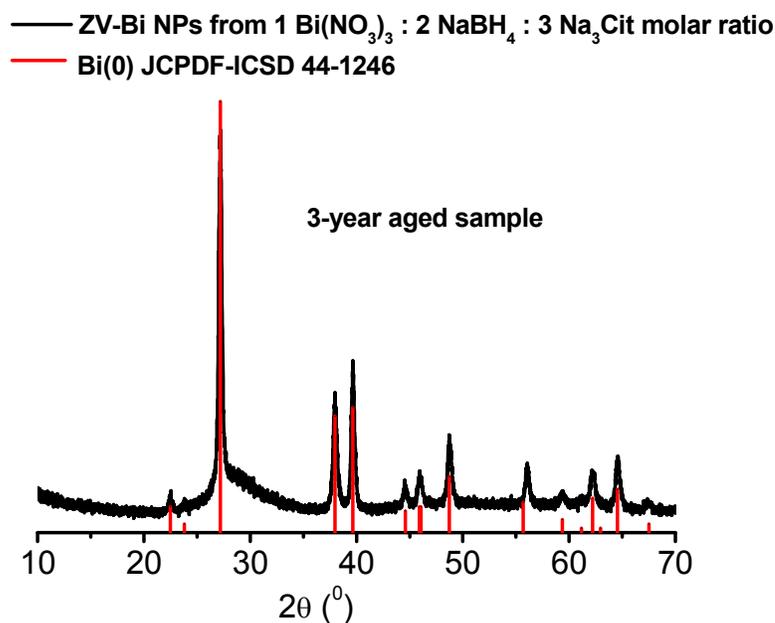


Figure S2.2. X-ray diffraction pattern of a three years aged ZV-Bi NPs sample obtained using a 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) stoichiometric molar ratio, in DMSO. The starting bismuth salt concentration was 2x10⁻³ M.

The electronic absorption spectra of freshly synthesized ZV-Bi NPs, starting from 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) and 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) molar ratios, that were measured at different times, are shown in Figure S2.3. When the reducing species are in deficit, the band associated to the residual Bi(III)-Cit complexes is clearly present. When the total reduction occurs, this band is missing. Once again, the *sprb* did not appear in these spectra.

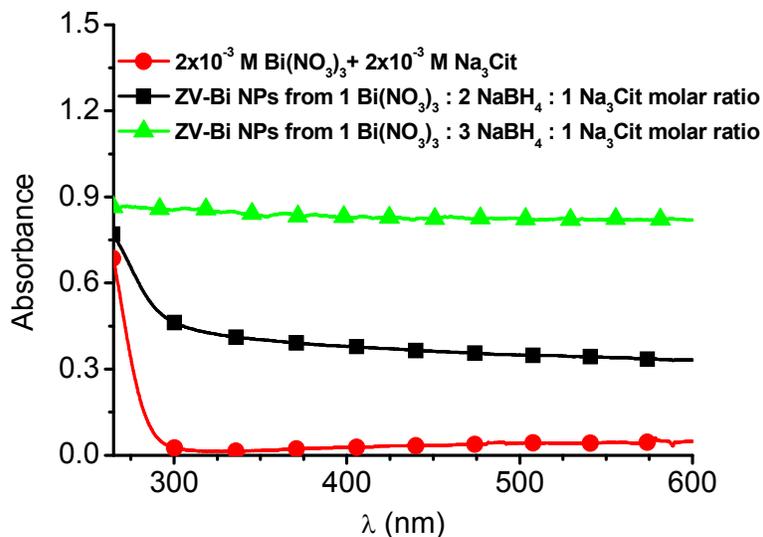


Figure S2.3. UV-visible absorption spectra of colloidal ZV-Bi NPs obtained using 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 : 1 Na_3Cit and 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 Na_3Cit molar ratio. In both colloids, the starting bismuth salt concentration was 2×10^{-3} M. The absorption spectrum of a solution of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixed with Na_3Cit is included for comparison. DMSO was used as reference.

S3. ZV-Bi NPs obtained in DMSO, without any surface modifier agent

The electronic absorption spectra of ZV-Bi NPs synthesized starting from 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 and 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 molar ratios were measured at different times, and are presented in Figures S3.1. This synthesis procedure is similar to the original formulation described in the main text, but without using any particular surface modifier agent. In this case, DMSO molecules act as solvent and surface modifier at the same time. The spectra in Figure S3a were measured using air as reference. It can be seen that the residual $\text{Bi}(\text{III})$ -DMSO complexes, in the incomplete reduction case, provoke an absorption shoulder (260-320 nm) with a shape that resembles the *sprb* described in the literature for ZV-Bi NPs (references 31-34 in the main text). This shoulder completely disappears when the complete reduction takes place. The same spectra, but referred to DMSO, are presented in Figure S3b. This representation, Figure S3b, shows in a clearer way the influence of the $\text{Bi}(\text{III})$ species in the absorption profile. Once again, the *sprb* did not appear in these spectra.

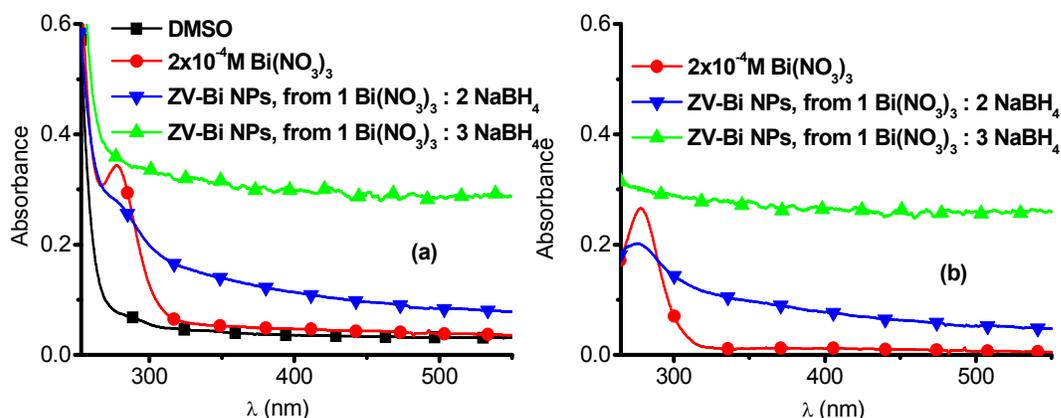


Figure S3. The electronic absorption spectra of ZV-Bi NPs freshly synthesized in DMSO, starting from 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 and 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 molar ratios. (a) Spectra referred to air. (b) The spectra in (a) but referred to DMSO. No auxiliary surface modifier was added in the synthesis. In this case, DMSO acts as solvent and surface modifier at the same time. The absorption spectrum of a solution of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ was included for comparison.

The measurement referred to DMSO does not offer additional information respect to the one referred to air, but is useful to illustrate the inconvenience of the first presentation to clearly discern between the contribution of ZV-Bi NPs and the residual Bi(III)-citrate complexes population and avoid confusing situations related with the *sprb*.

S4. ZV-Bi NPs obtained using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio, in water

The X-RD pattern of a ZV-Bi NPs of a powder sample synthesized using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ stoichiometric molar ratio, is shown in Figure S4.1. The starting $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration was 2×10^{-4} M. This measurement was carried out one month after the bismuth particles were completely embedded in water, in room conditions. The rhombohedral phase was identified in the crystalline structure of these ZV-Bi nanoparticles. Surprisingly, no oxide traces were detected, as far as the sensitivity of this technique. An average particle size of 11 nm was calculated using the Scherrer equation.

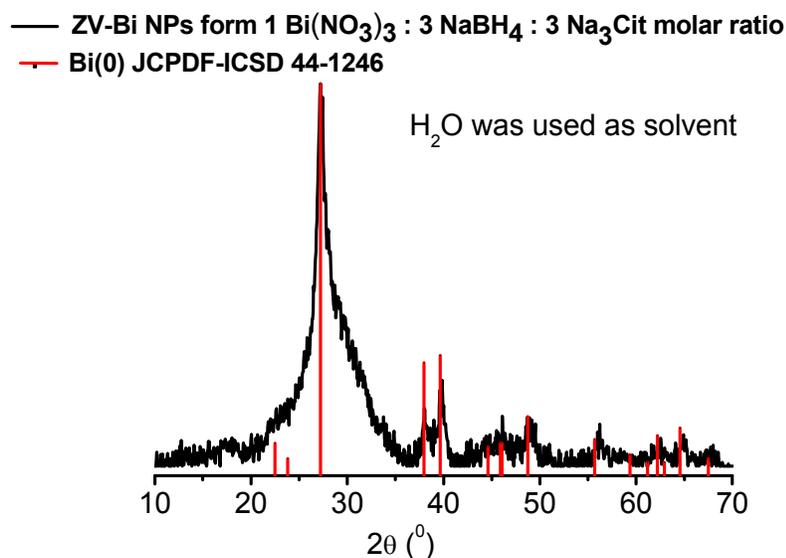


Figure S4.1. X-ray diffraction pattern of ZV-Bi NPs obtained using a 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 Na_3Cit stoichiometric molar ratio, in H_2O . These particles were three months aged in this solvent.

When a Bi(III) salt is added to water, at pH values between 3 and 13, the hydrolysis process takes place and the $[\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+}$ cationic coordination complexes are formed³. As can be seen in Figure S4.2, the hydrolysis products of the Bi(III) in water strongly absorb the wavelengths shorter than ~ 230 nm. When the citrate ions are previously present in the aqueous solution and the Bi(III) salt is added, a new shoulder appears in the absorption spectrum (~ 230 - 270 nm) due to the formation of Bi(III)-Cit complexes. The permanence of a strong absorption at ~ 230 nm, in this spectrum, suggests that a portion of Bi(III) is still as $[\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+}$ cations. It is important to mention that the formation constants of Bi(III)-OH (1:1) and Bi(III)-Cit (1:1) complexes are very similar (12 and 11, respectively⁴).

The electronic absorption spectra of ZV-Bi NPs synthesized starting from 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio, measured at different times, are shown in Figure S4.2. The starting $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration was 2×10^{-4} M. In this synthesis case, it was observed that the colloid is very unstable and the nanoparticles quickly fall to the bottom of the beaker. The high affinity for water of citrate ions could interfere with its surface modifier function, favoring the aggregation

and precipitation of the ZV-Bi NPs. It is seen that the shoulder corresponding to Bi(III)-Cit complexes totally disappears after adding the reducing agent, but the strong absorption at ~ 230 nm remains. It means that the $[\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+}$ species cannot be reduced under the present conditions. One more time, the *sprb* is not observed in these spectra. No dissolution of the particles was detected, only precipitation of them.

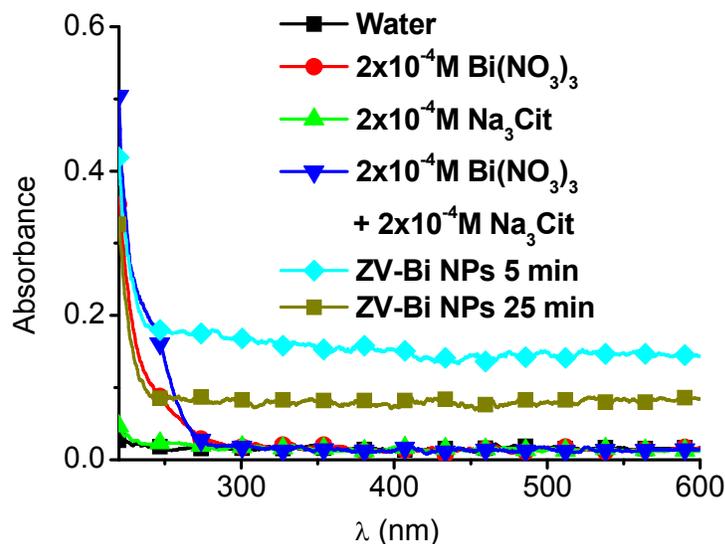


Figure S4.2. The electronic absorption spectra, at different times, of ZV-Bi NPs synthesized in water, starting from 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio. The absorption spectrum of solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Na_3Cit , and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mixed with Na_3Cit are included for comparison. The spectra are referred to air.

S5. ZV-Bi NPs synthesized in DMF, using a PVP as surface modifier agent

These nanoparticles were synthesized following a procedure very similar to the one reported by Y. W. Wang *et al.*⁵ In the current case, we used $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ as the starting salt, polyvinylpyrrolidone (PVP-K30, $M_w = 30000$) as surface modifier and NaBH_4 as reducing agent; the reaction took place in *N, N'*-dimethylformamide (DMF) at room conditions. In a typical procedure, 0.0075 mmol of PVP-K30 (as a monomeric unit) is diluted in 10 mL of DMF and then, 0.1 mmol of the Bi(III) salt are added under argon bubbling for 15min. In a separated beaker, 0.3 mL of 1.0 M NaBH_4 aqueous solution was mixed with 10 mL of a previously

degassed DMF; the argon bubbling was stopped just after the addition of the NaBH₄ solution. This last step is different from the report of Y. W. Wang *et al.*² and it was adopted to prevent or retard the hydrogen release from the mixture. Immediately, the DMF solution containing the reducing species was added into the mixture solution of PVP-K30 and Bi(NO₃)₃, under constant stirring. Within three seconds the colorless solution turned to black. Figure S5 shows the UV-vis electronic absorption spectra of Bi(III) mixed with PVP in DMF. The PVP-K30 solution in DMF does not significantly absorb in this spectral range. Also, in Figure S5 are presented the spectra of the colloids obtained using 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ and 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ molar ratios. All the spectra in that figure are referred to DMF. When the reducing species are in deficit, the absorption band corresponding to the residual Bi(III)-PVP-DMF species appears in the spectrum. When a 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ molar ratio is used a flat spectrum is obtained. No *sprb* is observed when the total reduction takes place. These results are in contrast with the ones obtained by Y. W. Wang *et al.*².

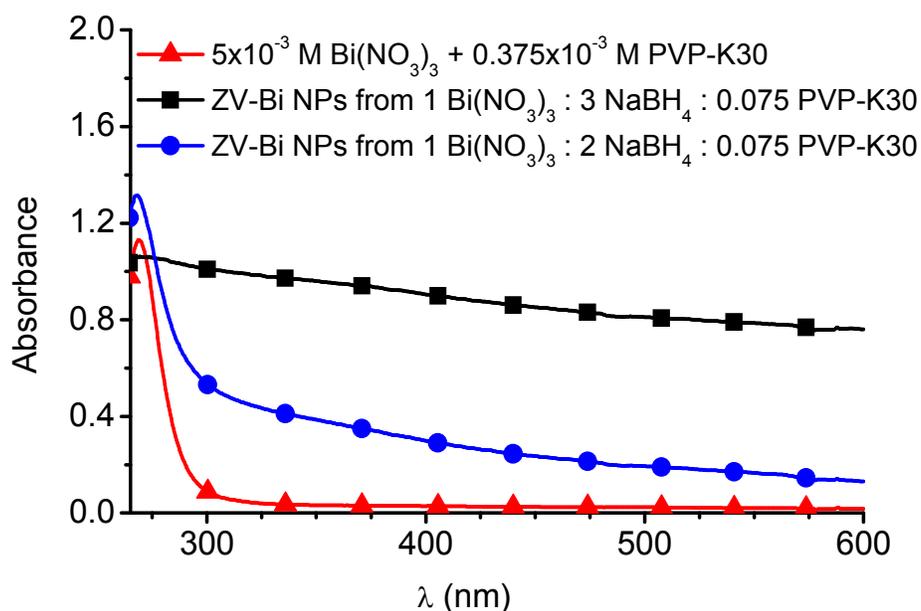


Figure S5. The electronic absorption spectra of freshly synthesized ZV-Bi NPs in DMF. The colloids were prepared starting from 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 0.075 PVP-K30 and 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 0.075 PVP-K30 molar ratios. The absorption spectrum of a mixed Bi(NO₃)₃ and PVP-K30 solution, in DMF, is included for comparison. The spectra are referred to DMF.

S6. ZV-Bi NPs prepared by mechanochemical activation

This is an easy, fast, room condition and solvent free synthesis pathway, where the reduction reaction is mechanically activated. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and NaBH_4 were used as precursor and reducing agent respectively⁶. No surface modifier was added in this case.

The X-RD pattern of a ZV-Bi NPs of a powder sample is shown in Figure S6.1a. The starting $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration was 2×10^{-4} M. The rhombohedral phase was also identified in the crystalline structure of these ZV-Bi nanoparticles; no oxide traces were detected, as far as the sensitivity of this technique. An average particle size of 38 nm was calculated using the Scherrer equation. The UV-visible electronic absorption spectrum of the naked ZV-Bi NPs was obtained from diffuse reflectance measurement, Figure S6.1b, using the Kubelka-Munk approximation⁷. No *sprb* is observed.

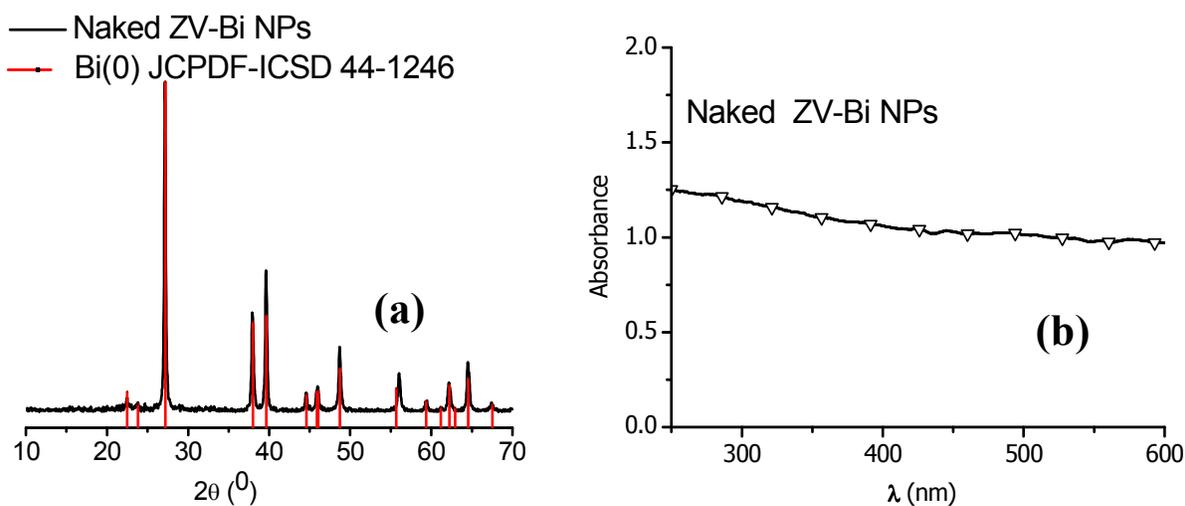


Figure S6.1. (a) X-ray diffraction pattern of naked ZV-Bi NPs obtained by mechanochemical activation and (b) its corresponding electronic absorption spectrum, recorded in a powder sample and referred to air.

The near infrared electronic absorption spectrum (*nir-eas*) of the naked ZV-Bi NPs, prepared using the mechanochemical activation technique, is shown in Figure S6.2a. This spectrum was also obtained from diffuse reflectance measurement on free standing bismuth nanoparticles. As

can be seen, two relatively abrupt transitions are observed between 1600 and 1900 nm. This is similar to the result obtained for the 3.3 nm average size ZV-Bi NPs but, in this case the spectrum is red-shifted due to the larger particle diameter. These two abrupt transitions are due to the presence of energy gaps in the electronic band structure of the ZV-Bi nanocrystals. A direct (0.68 eV) and an indirect (0.67 eV) energy gaps were calculated from this spectrum, Figures S6.2b and S7.2c.

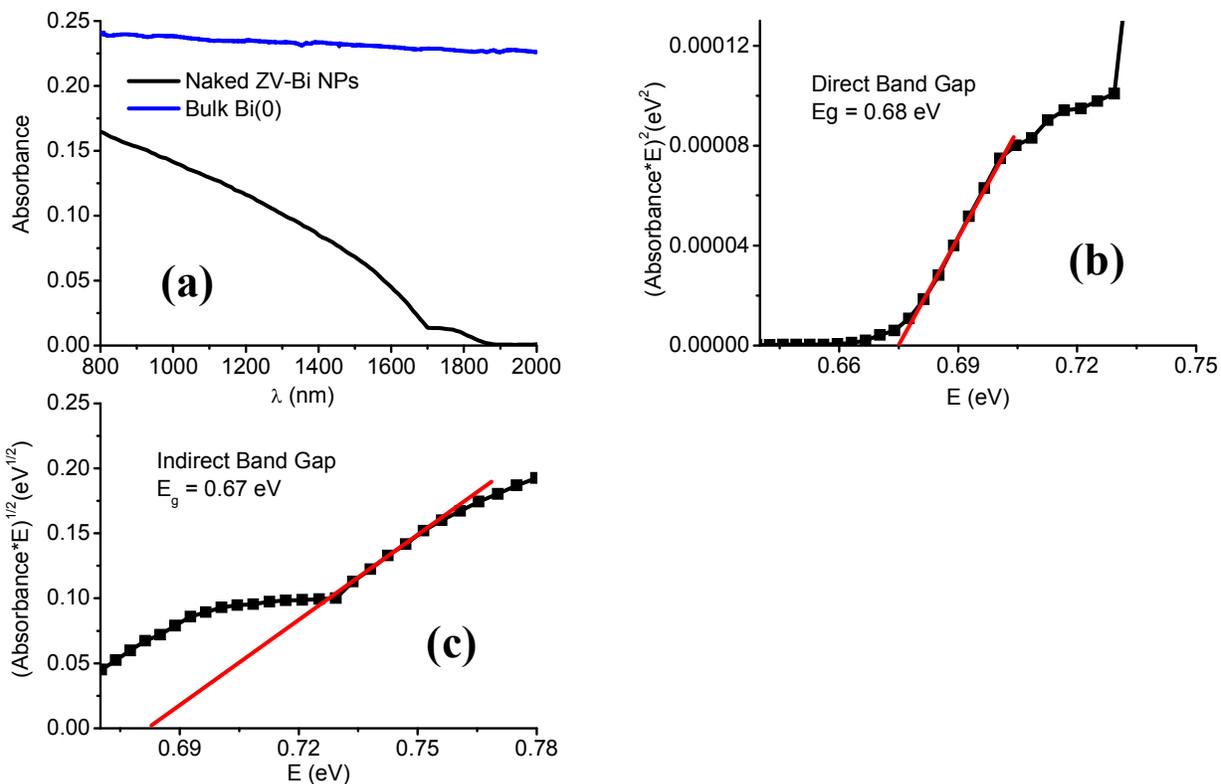


Figure S6.2. (a) Near infrared red electronic absorption spectrum, from Kubelka-Munk approximation for diffuse reflectance, of the naked ZV-Bi NPs, in powder, synthesized by mechanochemical activation; the spectrum of a bulk bismuth sample is included for comparison. Energy dependent plots for direct (b) and indirect (c) transitions. This naked bismuth particle powder sample was exposed to air, and completely dried.

S7. Electronic absorption spectra of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, and a binary mixture of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and NaOH , aqueous solutions

The electronic absorption spectra of a 6×10^{-4} M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution and the corresponding to a mixture of 6×10^{-4} M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and 10^{-2} M NaOH , also in water, are shown in Figure S7. As can be seen the spectrum of the $\text{Bi}(\text{III})\text{-OH}^{-1}$ complexes, has a shoulder between 230 and 350 nm. This shoulder is in the same spectral range, and has a very similar shape that the one reported by D. Ma *et al.* for ZV-Bi NPs embedded in a highly basic aqueous medium.

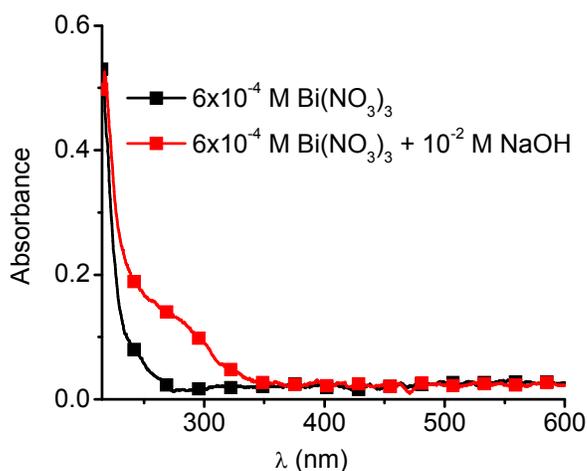


Figure S7. Absorption spectra of water solutions of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and of a binary mixture of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and NaOH .

S8. HR-TEM analysis of ZV-Bi NPs colloidal dispersions obtained using 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 2 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ stoichiometric molar, in DMSO

A colloidal dispersion of freshly synthesized ZV-Bi NPs, starting from a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration of 2×10^{-4} M, in DMSO, was analyzed by HR-TEM. In Figure S8.1a a high resolution micrograph of a very well faceted nanocrystal is shown. The image in Figure S8.1a was analyzed and processed obtaining the fast Fourier transform (FFT), shown in Figure S8.1b, interplanar distances were calculated and the planes corresponding to rhombohedral bismuth phase were assigned (JCPDF-ICSD 44-1246). Bi_2O_3 was not detected.

Figure S8.1c shows the inverse crystal lattice projection $\langle -4,4,1 \rangle$ of rhombohedral bismuth phase which was simulated using CaRIne version 3.1 software. The agreement between the estimated reflections, obtained by simulation (Figure S8.1c) and the processed images (Figure S8.1b) also corroborated that the bismuth nanocrystals present in this colloidal dispersion exhibit a rhombohedral lattice. The crystal habit of ZV-Bi is represented in Figure S8.1d, which was simulated using Shape Demo version 7.2 software, displays the family of planes observed in the zone axis $[-4,4,1]$; these planes are also exhibit in Figures S8.1a) and S8.1b).

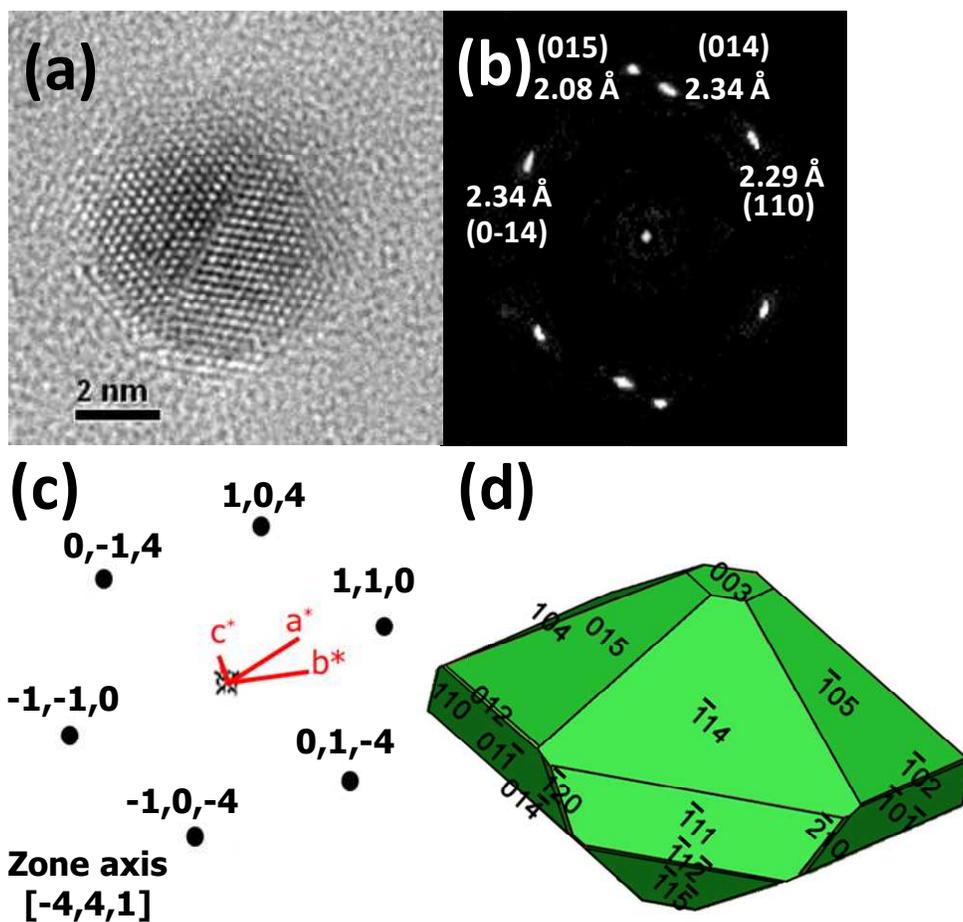


Figure S8.1. (a) HR-TEM micrograph of an isolated NP from a colloidal dispersion recently synthesized using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \times 10^{-4} \text{M}$), NaBH_4 ($4 \times 10^{-4} \text{M}$) and Na_3Cit ($4 \times 10^{-4} \text{M}$) in DMSO. (b) FFT obtained after processing the data in (a). (c) The inverse crystal lattice of rhombohedral bismuth simulated with CaRIne software. (d) Crystal habit of the ZV-Bi NP in (a) in the zone axis $[-4,4,1]$.

Using the results of the HR-TEM study the following particle calculus was performed. The simulation of spherical particles of Figure S8.2, with sizes corresponding to the mean value of the histogram columns (Figure 6e, in the main article) was accomplished using Diamond V3.1, free software. The number of atoms forming the simulated clusters was also determined. The resulting clusters are compared with those images obtained by HR-TEM. On Figure S8.2, the three smallest and three largest modeled particles correspond to the micrographs shown at the top right and at the bottom left, respectively. The modeled particles and their facets are in good agreement with those in the micrographs; this observation provides some insights about crystal growth process. The relatively low number of atoms forming the nanoparticles is in agreement with the low density of the material compared with that of other metals.

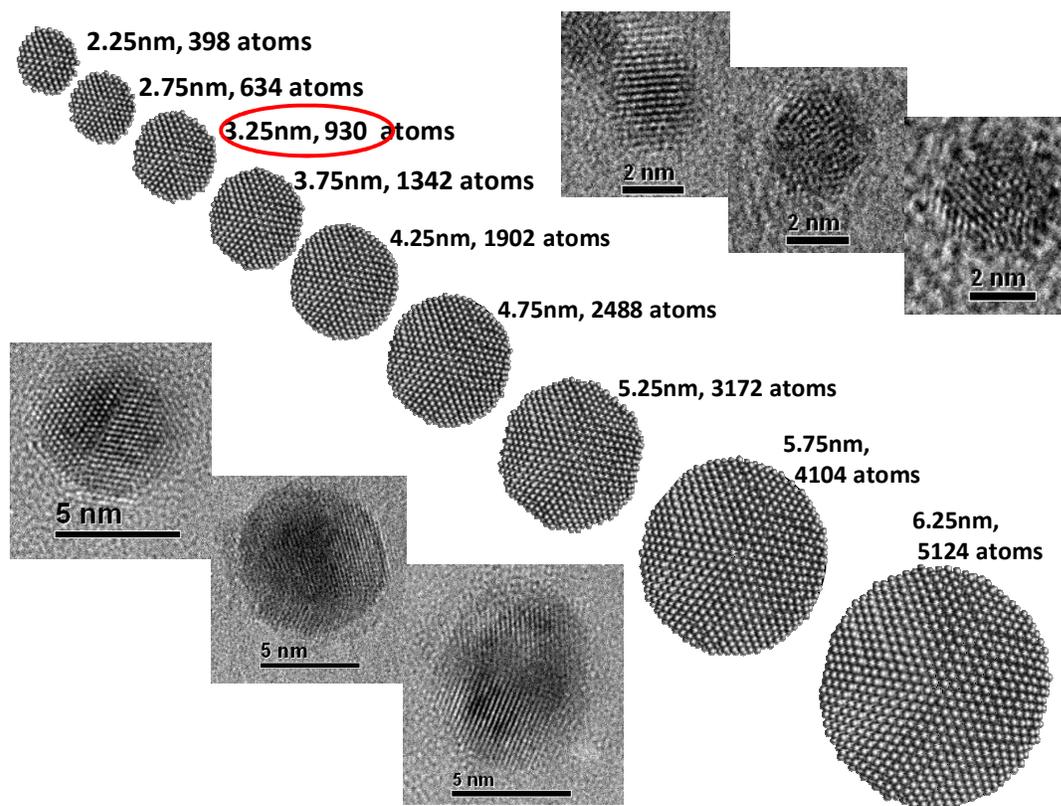


Figure S8.2. Simulation of rhombohedral bismuth nanoclusters with spherical shape and different size, compared with some representative micrographs of ZV-Bi NPs.

S9. Thermogram of a ZVBi NPs powder sample obtained in DMSO, using a 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) molar ratio

Figure S9 shows the thermogram of a ZVBi NPs powder sample. A molar ratio of 1 Bi(NO₃)₃ : 2 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) in DMSO was used in the synthesis procedure. The initial Bi(III) concentration was 2x10⁻⁴ M. It is observed, in this plot, a weight loss mainly due to the release of water, and the decomposition of some organic matter. A slight shoulder is observed, at 242°C. This is due to the beginning of an oxidation process. Even though, the rate of weight loss still being faster than the weight earned because of oxidation, so the net balance is a decrease of the total mass.

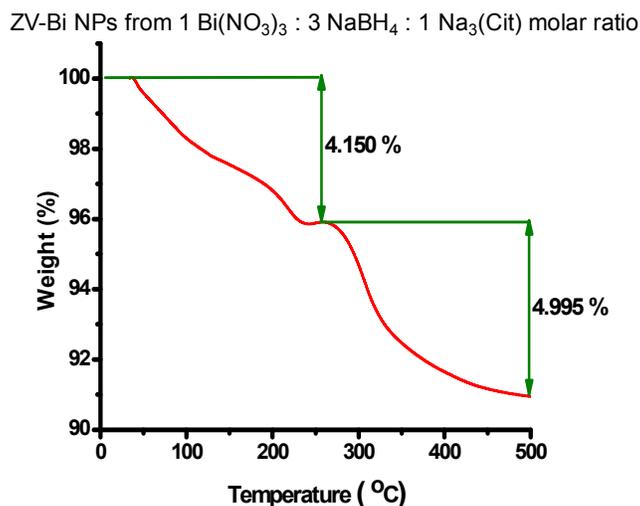


Figure S9. Thermograms of ZVBi NPs powder samples obtained in DMSO, using 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na₃(Cit) molar ratio. The initial Bi(III) concentration was 2x10⁻⁴ M.

S10. Infrared spectra of ZV-Bi NPs powder samples synthesized in DMSO, using 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 SMA molar ratio, where SMA = Na(OAc) and Na₃Cit

The infrared spectra of bismuth powder samples obtained in DMSO, using 1 Bi(NO₃)₃ : 3 NaBH₄ : 1 Na(OAc) molar ratio are shown in Figure S10a; the corresponding spectra of Na(OAc) and Bi(OAc)₃ are included for comparison. Also, the infrared spectrum corresponding

to a bismuth powder sample obtained in DMSO, using 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio is shown in Figure S10b; the corresponding spectra of the $\text{Bi}(\text{III})$ -Cit complex precipitated from a mixed 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio in DMSO. The spectra of $\text{Na}_3(\text{Cit})$ and BiCit were also measured and differ more respect to the profile of the NPs spectrum. We consider that mainly $\text{Bi}(\text{III})$ -Cit complex are on the surface of the ZV-Bi NPs, however the presence of adsorbed citrate ions cannot be discarded. In both cases of the sensitized ZV-Bi NPs, the initial $\text{Bi}(\text{III})$ concentration was 2×10^{-4} M. The two types of ZV-Bi NPs, Figures S10a and S10b, show significant wavenumbers shifts and broadened bands, related with vibration frequency of carboxylic groups $\text{C}=\text{O}$ and the $\text{C}-\text{O}$, respect to the reference spectra. This suggests the interaction of the carboxylic groups with the bismuth particles surface and/or the presence of $\text{Bi}(\text{III})$ -carboxylated complexes, adsorbed on the particles. Further studies are in progress to clearer discern.

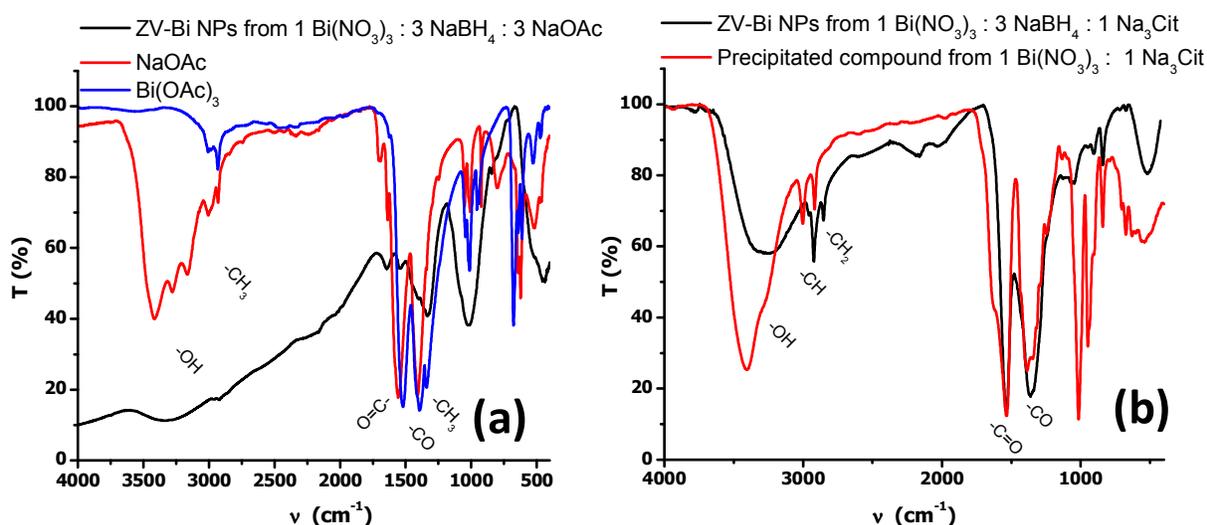


Figure S10. Infrared spectra of (a) a bismuth powder sample obtained in DMSO, using 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}(\text{OAc})$ molar ratio; $\text{Na}(\text{OAc})$ and $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ are included for comparison. (b) Spectra of a bismuth powder sample obtained in DMSO, using 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 3 NaBH_4 : 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio; the corresponding spectra of the $\text{Bi}(\text{III})$ -Cit complex precipitated from a mixed 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: 1 $\text{Na}_3(\text{Cit})$ molar ratio in DMSO is included for comparison. In both cases, the initial $\text{Bi}(\text{III})$ concentration was 2×10^{-4} M.

S11. Modeling the dodecanuclear oxo-citrate-bismuth complex.

The dodecanuclear oxo-citrate-bismuth complex unit was built and modeled using the *Crystal Impact Diamond v. 3.2e, demo version*, software. The atomic coordinates and other crystallographic data were taken from Asato and *et al.*⁸. In the final image, hydrogen atoms were omitted for simplicity.

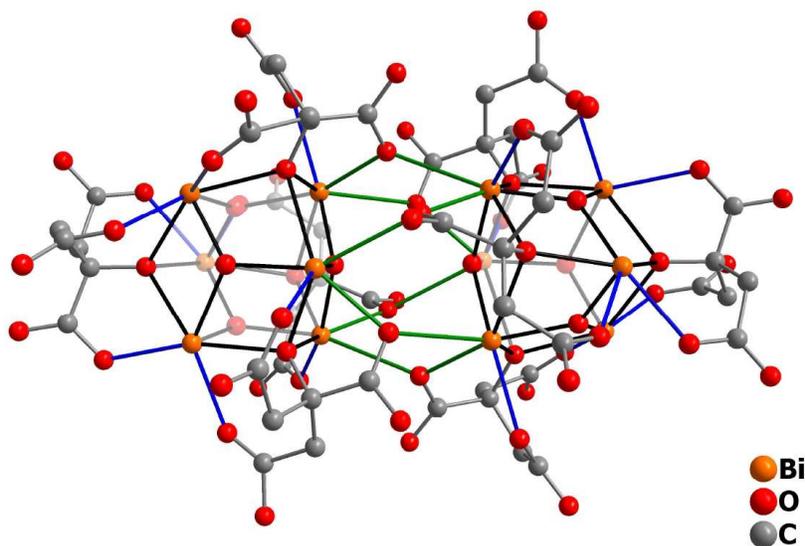


Figure S11. The dodecanuclear oxo-citrate-bismuth complex unit modeled by *Crystal Impact Diamond v. 3.2e, demo version*, software.

S12 YouTube website link of an animation of several HR-TEM micrographs, showing the effect of the interaction of ZV-Bi NPs with electron beam, under TEM operation conditions.

<http://youtu.be/b54KD34Bj8w>

References

- ¹ Boyle, T. J. ; Pedrotty, D.M.; Scottb, B.; Ziller, J.H. *Polyedrom*, **1998**, *17*, 1959-1974.
- ² Briand, G.G.; Burford, N. Coordination complexes of bismuth(III) involving organic ligands with pnictogen or chalcogen donors. *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 285-357.
- ³ Holleman, A. F.; Wiberg, E. Holleman-Wilberg, *Inorganic Chemistry*, Holleman, A. F. Ed.; Academic Press: San Diego, 2001, pp 771.

⁴ Smith, R. M.; Martell, A. *Critical stability constants*. Plenum press: New York: 1977; Vol. 3 pp 128; Vol. 5 pp 393-395; Vol. 6 pp 341,343.

⁵ Wang, Y. W.; Hong, B. H.; Kim K. S. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 7067-7072.

⁶ Manuscript is under preparation.

⁷ Murphy, A.B. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2007**, *91*, 1326–1337.

⁸ Asato, E.; Katsura, K.; Mikuriya, M.; Turpeinen, U.; Mutikainen, I.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2447-2454.