



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Óxidos de bismuto nanoestructurados dopados con
Li⁺, Eu³⁺, Mn⁴⁺ y Si⁴⁺**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JOSE LUIS ORTIZ QUIÑONEZ

DR. DAVID DÍAZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. MAYO, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Óxidos de bismuto nanoestructurados dopados con
Li⁺, Eu³⁺, Mn⁴⁺ y Si⁴⁺**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. JOSE LUIS ORTIZ QUIÑONEZ

DR. DAVID DÍAZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México,

2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Hugo Torrens Miquel

Vocal: Dr. Octavio Álvarez Fregoso

Vocal: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Vocal: Dr. Lauro Bucio Galindo

Secretario: Dr. Vojtech Jancik

El presente trabajo fue desarrollado en el laboratorio 213, del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, en la Coordinación de Posgrados, Edificio B de la Facultad de Química, UNAM

Artículo publicado:

José-Luis Ortiz-Quiñonez, Inti Zumeta-Dubé, David Díaz, Noel Nava-Etzana, Epifanio Cruz-Zaragoza, and Patricia Santiago-Jacinto. Bismuth Oxide Nanoparticles Partially Substituted with Eu(III), Mn(IV) and Si(IV): Structural, Spectroscopic, and Optical Findings. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56 (6), 3394–3403.

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

- ✓ 251st ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2016 (2016), INOR-1244. Modalidad: presentación oral. Título: Optical characterization of oxides and sillenites of bismuth doped with Li⁺, Eu³⁺ and Mn⁴⁺.
- ✓ Taller internacional sobre desarrollo de materiales para fotosíntesis artificial. Nanopartículas de β -Bi₂O₃ y α -Bi₂O₃ para la fotosíntesis artificial. CICATA-IPN, Unidad Legaria, 21 y 22 de octubre de 2013.
- ✓ Evento académico titulado QuimiUNAM 2015, realizado los días 22, 23 y 24 de abril de 2015. Programa de Posgrado Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. Auditorio Alfonso Caso. Título del cartel: Nanostructured Bismuth Oxides Doped with Li(I), Eu (III), Si(IV), and Mn(IV).

*A mi familia. A todas las personas que me apoyaron incondicionalmente en la
realización de esta tesis. A todos mis profesores y amigos.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco mucho a mi asesor, el Dr. David Díaz, por darme la oportunidad de realizar esta tesis en su laboratorio, por guiarme durante el desarrollo del proyecto, por compartirme su conocimiento científico y por su apoyo durante mis estudios de doctorado. También quiero agradecer profundamente al Dr. Inti Zumeta Dubé por sus consejos e interesantes discusiones sobre la interpretación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas. Agradezco a los 5 sinodales por su valiosa aportación durante la revisión de la tesis.

Agradezco al CONACyT por la beca que me otorgó durante 4 años para la realización de mis estudios de doctorado (número de becario: 240049); al proyecto colaborativo FP7-NMP-2010-EU-Mexico (*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 agreements no. 263878 and 125141, respectively. Functionalities of Bismuth-based nanostructures*).

De igual forma, agradezco a la UNAM y al Posgrado en Ciencias Químicas por contribuir a mi formación académica durante la realización del doctorado. A la DGAPA-UNAM (proyectos IN115212, IN101009 y IN116214 PAPIIT), FQ-UNAM (PAIP 5000-9039) y CONACyT (proyectos SEP-CB-132094 y Redes 193850) por el apoyo económico.

Deseo agradecer a la Dra. Sandra Rodil-Posada y al Dr. Rodolfo Zanella Specia por sus valiosos aportes como miembros de mi Comité Tutor. Doy las gracias al Dr. Enrique Lima del IIM-UNAM por sus valiosas discusiones sobre NMR de ^{29}Si en estado sólido. Adicionalmente, doy las gracias a la Dra. Silvia-Elena Castillo-Blum y M.Sc. Juan Rizo, de la Facultad de Química UNAM, por las revisiones de lenguaje en manuscritos y documentos en inglés.

De igual forma, manifiesto mi gratitud a todos los investigadores, profesores y estudiantes que me ayudaron y apoyaron en la caracterización de los materiales sintetizadas durante el desarrollo de esta tesis. Entre ellos menciono al Dr. José Israel Betancourt Reyes del IIM-UNAM, al Dr. Edilso Reguera Ruiz de CICATA U-Legaria del IPN, por su asistencia en las mediciones de FTIR; a la Dra. Patricia Santiago y al Sr. Luis Rendón del IF-UNAM por la

obtención de algunas imágenes de HR-TEM; al Dr. Noel Nava Etzana del IMP por su colaboración en las mediciones de los espectros de NMR en estado sólido; a la Dra. Josefina De Gyves y a la Q. Nadia Munguía por su apoyo en las mediciones de absorción atómica de iones litio y sodio; al Dr. Geonel Rodríguez y al Dr. Gustavo López por las mediciones de las muestras por la técnica XPS. También quiero dar las gracias a la USAI de la Facultad de Química por las mediciones de SEM y HR-TEM. Puntualmente a Ivan Puente.

Quiero reconocer especialmente la ayuda proporcionada por mis compañeros de laboratorio, el M. en C. Juan Rizo Estrada, M. en C. Víctor Fabián Ruiz Ruiz, M. en C. Caterine Daza, Q. Carolina Vega y Dra. Nidia García por el apoyo en el manejo de equipos y *software* empleados durante el desarrollo de esta investigación. Finalmente, agradezco profundamente a los todos los profesores de la UNAM que contribuyeron a mi formación académica.

Tabla de Contenido

	Pág.
Abreviaturas y acrónimos	VI
Resumen gráfico de la tesis	VIII
RESUMEN	1
Capítulo 1. ANTECEDENTES	4
1.1 (BiO) ₂ CO ₃ : carbonato de bismutilo	4
1.2 Óxidos de Bismuto	5
1.2.1 Estructuras cristalinas de los óxidos de bismuto	6
1.2.2 Aplicaciones de las partículas de Bi ₂ O ₃	9
1.2.3 Métodos de síntesis de partículas de β-Bi ₂ O ₃ y Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2}	9
1.3 Clasificación de óxidos simples	12
1.3.1 Clasificación propuesta por Dimitrov y Komatsu	12
1.3.2 Clasificación propuesta por Tanabe	16
1.3.3 Clasificación propuesta por Jeong y colaboradores	17
1.3.4 Óxidos iónicos vs óxidos covalentes	18
1.4 Dopaje de semiconductores	19
1.5 Métodos físicos y químicos para estabilizar superficies de alta energía	20
1.6 Dióxido de carbono: momento cuadrupolar, diagrama de Walsh y especies en equilibrio entre la molécula de CO ₂ y el H ₂ O	22
1.7. Abundancia en la Corteza terrestre y usos más comunes de los elementos bismuto, litio, europio, manganeso y silicio	24
Capítulo 2. PROBLEMAS A RESOLVER	28
2.1 Planteamiento del problema	28
2.2 Hipótesis	29
2.3 Objetivos	31
2.3.1 Objetivo general	31
2.3.2 Objetivos específicos	31
Capítulo 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
3.1 Reactivos y equipo usado para la caracterización de las NPs	32

	Pág.
3.2 Síntesis coloidal de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	34
3.3 Síntesis de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ sin dopar y dopadas con manganeso y europio	36
3.4 Síntesis de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$	38
3.5 Síntesis de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) asistida por etilenglicol (EG)	38
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD)	40
4.1.1 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (carbonato de bismutilo) sintetizado a pH 9	40
4.1.2 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (carbonato de bismutilo) sintetizado a pH 5	44
4.1.3 Óxidos de bismuto dopados o parcialmente sustituidos	44
4.2 Espectroscopia de absorción y emisión atómica	51
4.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido de ^{29}Si	53
4.4 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	57
4.4.1 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	57
4.4.2 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$	58
4.4.3 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Mn}^{4+}$	59
4.4.4 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$	60
4.4.5 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/ \text{Li}^+$	62
4.4.6 $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	64
4.4.7 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	66
4.5 Espectroscopia de dispersión Raman.	69
4.6 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo.	76
4.7 Espectroscopia de absorción electrónica usando el modo de reflectancia difusa (UV-visible-DRS).	77
4.8 Fotoluminiscencia	82
4.9 Termoluminiscencia	85
4.10 Afinidad de los óxidos de bismuto por el $\text{CO}_{2(\text{g})}$ atmosférico	87
4.11 Fuerza del enlace $\text{Bi}^{3+}-\text{O}^{2-}$ en sillenitas parcialmente sustituidas	91
Capítulo 5. CONCLUSIONES	94

	Pág.
Capítulo 6. PERSPECTIVAS	96
ANEXOS	97
Anexo A. Polarizabilidad iónica (α) para cationes publicada por Batsanov	97
Anexo B. Información que se espera obtener a partir de cada una de las técnicas de caracterización.	98
Anexo C. Constantes de formación de complejos de bismuto en agua	100
Anexo D. Espectroscopia de dispersión Raman para $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y dos óxidos que contienen europio como dopante ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$)	103
Anexo E. Valores de energía para la vibración asimétrica del enlace Mn–O (ν_3) cuando el ion Mn^{2+} es incorporado en semiconductores basados en, o relacionados con, óxidos de bismuto	107
Anexo F. Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^3	110
Anexo G. Procedimiento para trazar las gráficas de J. Tauc	111
Anexo H. Síntesis de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ en presencia de glicerina y gel de sílice amorfa	113
Anexo H1. Síntesis y caracterización de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ asistido por glicerina y gel de sílice	113
Anexo H2. Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ asistida por glicerina	118
BIBLIOGRAFÍA	119

Abreviaturas y acrónimos

Å = angstrom (10^{-10} m)

ATR-FTIR = (*Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared*) reflectancia total atenuada en el infrarrojo con transformada de Fourier.

CCD = (*Charge-Coupled Device*) detector con dispositivo de carga acoplada

CTAB = (*Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide*) bromuro de cetiltrimetilamonio

∅ = diámetros de las nanopartículas

DMSO = Dimetilsulfóxido

DRS = (*Diffuse reflectance Spectroscopy*) espectroscopia de reflectancia difusa

E = campo eléctrico

EAA = espectroscopia de absorción atómica

EDS = (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) espectroscopia de rayos X de energía dispersada

EEA = espectroscopia de emisión atómica

EG = etilenglicol

eV = electronvoltio

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

FTIR = espectroscopia vibracional infrarroja con transformada de Fourier.

FWHM (Full Width at Half Maximum) ancho de pico a mitad de altura

ν = frecuencia

HR-TEM = (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

ICP = (*Ionic-Covalent Parameter*) parámetro iónico-covalente

IMCT = (*Intramolecular Charge-Transfer*) transferencia de carga intramolecular

K = constante de formación

L = ligando

λ = longitud de onda

MAS = (*Magic-Angle Spinning*) rotación en orientación de ángulo mágico

NC = número de coordinación

nm = nanómetro (10^{-9} m)

NMR = (*Nuclear Magnetic Resonance*) resonancia magnética nuclear

NPs = nanopartículas

O₂CC₃H₅ = metacrilato

P = polarización

PP = (*Polarizing Power*) poder polarizante

SEM = (*Scanning Electron Microscopy*) microscopía de barrido electrónico

TCD = (*Termal Conductivity Detector*) detector de conductividad térmica

TEM = (*Transmission Electron Microscopy*) microscopía electrónica de transmisión

TGA = (*Thermogravimetric analysis*) análisis termogravimétrico

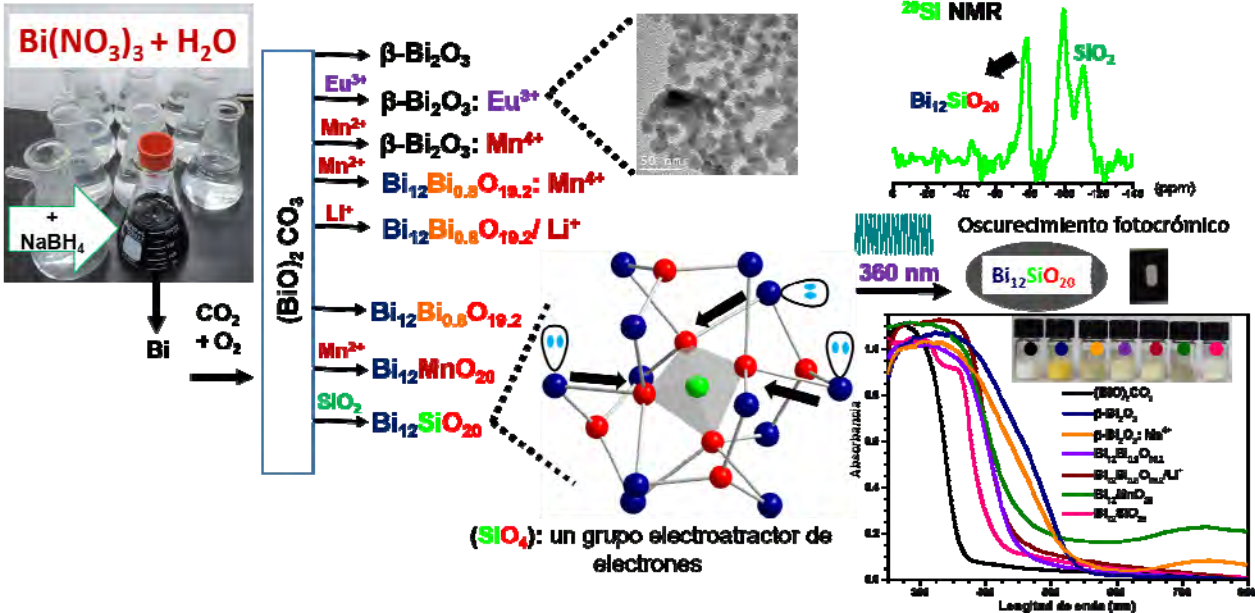
TL = Termoluminiscencia

TSL, (*Thermally Stimulated Luminescence*) luminiscencia estimulada termicamente.

UV-visible-DRS = (*UV-visible-Diffuse Reflectance Spectroscopy*) espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible.

XRD = (*X-ray Diffraction*) difracción de rayos X

Resumen gráfico de la tesis



Resumen

Los óxidos de los metales de transición son usados para diferentes aplicaciones en la industria como por ejemplo en catálisis, aditivos para cosméticos o pinturas, materiales con propiedades eléctricas o magnéticas, conductores iónicos, entre otras. Las propiedades y estabilidad térmica y química de estos óxidos dependen de su composición química, de las posiciones atómicas de cada átomo en la celda cristalina de cada óxido, del carácter iónico y covalente de dichos óxidos, del estado de oxidación de los cationes que forman el óxido, del grado de pureza del óxido, de la posible presencia de carbonatos o moléculas orgánicas en la superficie de los óxidos, etc. En el caso particular de los óxidos metálicos dopados aplicados en catálisis, un número de *Chemical Reviews* publicado en 2013, resumió la importancia y ventajas de la presencia de las especies dopantes en el óxido (por ejemplo, facilidad de desprendimiento de átomos de oxígeno de la superficie del óxido para promover reacciones de oxidación).^[1]

En el caso puntual del óxido de bismuto, este material tiene un carácter iónico y básico. La sección 1.3 fue incluida para mostrar las razones por las cuales se le atribuye este carácter. La energía del enlace Bi-O es relativamente baja comparada con la mayoría de óxidos. Una característica del óxido de bismuto es que reacciona con el CO₂ del ambiente, y de esta forma cambian considerablemente las propiedades de la superficie de este óxido, y consecuentemente se restringen sus posibles aplicaciones. Si se tienen materiales nanoestructurados de Bi₂O₃ aumenta el área superficial específica y también la energía de superficie (γ) de los sólidos. Estos aumentos en área y energía incrementan la afinidad por los adsorbatos moleculares. En la sección 1.2.2 de esta tesis se explica que las aplicaciones de los óxidos de bismuto son muy pocas y no son exclusivas de estas especies de bismuto.

En esta tesis se dan a conocer la preparación de dos polimorfos de óxido de bismuto (β -Bi₂O₃ y Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2}) dopados, o parcialmente sustituidos con diferentes cationes, así como su caracterización estructural y espectroscópico.

En el resumen gráfico de la tesis se muestran los principales materiales sintetizados para esta tesis. Las especies químicas que se prepararon y caracterizaron en esta tesis son las siguientes: (a) (BiO)₂CO₃; β -Bi₂O₃, β -Bi₂O₃: Eu³⁺, β -Bi₂O₃: Mn⁴⁺, Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2}: Mn⁴⁺, Bi₁₂MnO₂₀, Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2}, Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2}/Li⁺ y Bi₁₂SiO₂₀. Los óxidos de bismuto preparados se

obtuvieron a partir del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, carbonato de bismuto. El $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ fue preparado por un método coloidal a partir de nanopartículas de bismuto cero valente, dióxido de carbono y oxígeno provenientes de la atmósfera. El disolvente usado para la síntesis fue agua desionizada.

Además, se proporciona evidencia de cuales óxidos de bismuto reaccionan con CO_2 por medio de las variaciones en los difractogramas de rayos X (DRX).

Los principales criterios considerados para seleccionar los cationes para dopar o sustituir en forma parcial los óxidos de bismuto fueron el parámetro iónico-covalente (ICP) y la energía de enlace catión-átomo de oxígeno. Adicionalmente, se tuvo en cuenta la disponibilidad de estos cationes en la parte de la Corteza terrestre que le corresponde a México.

La caracterización estructural del $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ por medio de XRD y resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (^{29}Si RMN) permitió conocer algunos detalles y efectos estructurales, así como la reactividad química con moléculas ácidas como CO_2 , que le ocurren al $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ cuando el catión Si^{4+} es incorporado en su estructura. La técnica XRD permitió demostrar que la presencia de cationes como Eu^{3+} ayuda a estabilizar parcialmente la fase metaestable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La espectroscopia de dispersión Raman mostró ser una técnica valiosa para identificar la presencia de los cationes Eu^{3+} y Mn^{4+} como dopantes en los óxidos de bismuto. Las espectroscopias de absorción atómica (EAA) y de emisión atómica (EEA) permitieron cuantificar la presencia de los iones litio y manganeso. Debido a la alta sensibilidad de estas espectroscopias, se pudo cuantificar la presencia adicional del ion sodio como impureza en los óxidos. La cuantificación de estos cationes es importante porque su presencia en pequeñas cantidades puede ayudar a estabilizar las fases metaestables $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. Los resultados de (EAA) y (EEA) complementan los resultados del análisis elemental observado en los espectros EDS obtenidos en un microscopio de barrido electrónico (SEM).

Las imágenes de SEM, TEM y HR-TEM contribuyeron a tener un estimado del tamaño de partícula para la mayoría de los materiales sintetizados. Los tamaños de las partículas fueron superiores a los 10 nm; las partículas más grandes fueron observadas para los óxidos $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. La comparación de los espectros de absorción óptica de todos estos materiales permitió discernir como la presencia de cada catión influye en su

habilidad para absorber fotones de diferente longitud de onda, y consecuentemente, explicar la coloración de cada óxido.

Los resultados por DRX para el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ condujeron a la siguiente observación: la presencia de moléculas de H_2O en el carbonato de bismutito genera un considerable incremento en las intensidades en los picos asociados a los planos (040). Estas moléculas de H_2O favorecen que ciertas caras de las láminas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ queden expuestas preferencialmente durante la medición por rayos X y consecuentemente ayudan a que ocurra ese incremento. Los valores del ancho de pico a mitad de altura (FWHM) de los planos paralelos al plano (040), o planos con un alto valor de índice de Miller k, son claramente mayores que para el resto de planos. Este resultado se puede asociar a la presencia de algunas nanoestructuras en forma de láminas.

También, se diseñó una metodología para desagregar parcialmente la gel de sílice amorfa (SiO_2) utilizando etilenglicol o glicerina. Este método contribuyó a obtener $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ a menor costo. Este resultado es importante porque refuerza la idea que algunos polioles corroen a algunos silicatos, y consiguientemente ayudan a dopar los óxidos de bismuto durante la síntesis. Finalmente, se desarrolló una metodología para detectar SiO_2 amorfo, que se obtuvo como subproducto del material $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Ese procedimiento consiste en aplicar radiación gamma para inducir defectos (trampas) ocupados por electrones en pastillas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ con impurezas de SiO_2 , y luego realizar una medición de las curvas de brillo aumentando progresivamente la temperatura (termoluminiscencia).

Esta tesis está compuesta de 5 capítulos (antecedentes, problema a resolver e hipótesis, metodología experimental, resultados y discusión, conclusiones y perspectivas); la bibliografía está compuesta por 139 referencias y hay 8 anexos.

1 ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta el estado del arte concerniente a la estructura, métodos de síntesis y aplicaciones de algunos de los materiales que se consideran en el planteamiento del problema y los objetivos de esta tesis. En la sección 1.2 se aborda la clasificación de óxidos simples con especial énfasis en su carácter básico o ácido y si sus enlaces son predominante iónicos y covalentes. El compuesto principal es el óxido de bismuto mencionado en el título de esta tesis. Teniendo en cuenta que en la parte experimental se hará un dopaje de semiconductores, se incluyó la sección 1.4 sobre dopaje de semiconductores. Debido a que muchos nanomateriales una vez han sido sintetizados tienen una alta energía de superficie (γ), se incluyó en la sección 1.5 un resumen sobre métodos físicos y químicos para estabilizar superficies de alta energía. El CO_2 se usará como una molécula de prueba para investigar la reactividad de la superficie de los nanomateriales preparados con esta molécula de carácter ácido; por esta razón en la sección 1.6 se resumen algunas de las propiedades más importantes del dióxido de carbono. Finalmente en la sección 1.7 se incluye las abundancias y algunas propiedades o usos de los elementos químicos incluidos en esta tesis.

1.1 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$: carbonato de bismutilo

El carbonato de bismutilo es un semiconductor de color blanco cuyo sistema cristalino es tetragonal. Sus parámetros de red son: $a = 5.468 \text{ \AA}$, $b = 27.320 \text{ \AA}$ y $c = 5.468 \text{ \AA}$.^[2] Las posiciones atómicas en la celda unitaria del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ se presentan en la Figura 1. Las posiciones atómicas reportadas fueron obtenidas usando difracción de neutrones.^[2] Una ampliación de la mitad de la celda unitaria permite ver que los iones carbonato están en un plano paralelo al plano (020). Un problema que tienen las posiciones atómicas publicadas para el carbonato de bismutilo es que el ángulo de enlace O-C-O en los grupos carbonatos no es de 120° .^[2] Los ángulos varían entre 64° y 160° para la mitad de los grupos carbonato en la celda unitaria.^[2]

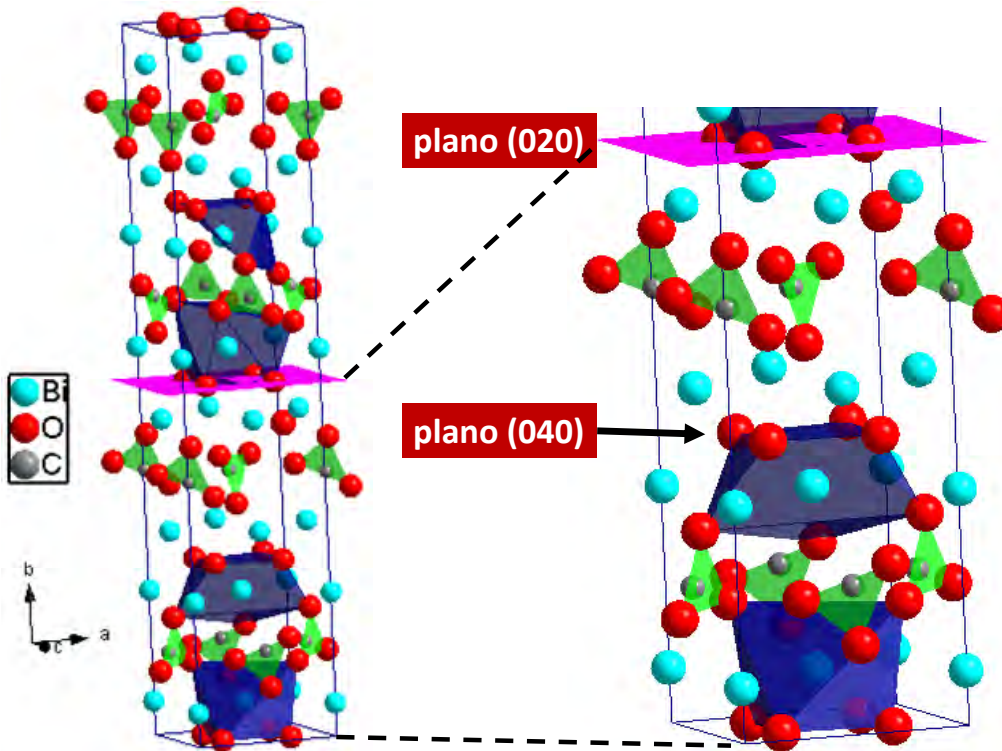


Figura 1. Posiciones atómicas en el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Datos obtenidos usando difracción de neutrones. El *software* que se usó para hacer este modelado de la estructura fue Diamond versión 3.2 demo.

El $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ se ha estudiado como catalizador para (i) la degradación de rodamina B y otros colorantes,^[3,4,5,6,7] (ii) degradación de la especie fungicida orto-fenilfenol^[8] y (iii) en el tratamiento de la bacteria *Helicobacter Pylori*.^[9] Dong y colaboradores informaron que el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ dopado con N, o con nanopartículas de bismuto ancladas a su superficie, se puede usar para la remoción de NO del aire.^[10,11,12,13] Además, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ se ha estudiado como un material para ser usado como ánodo en baterías de ion litio.^[14]

1.2 Óxidos de Bismuto

México es el segundo productor de bismuto a nivel mundial (en 2013 México produjo 940 toneladas métricas de las 7600 producidas en todo el mundo.^[15] Adicionalmente, las fuentes minerales más importantes de bismuto son Bi_2O_3 (bismita), Bi_2S_3 (bismutinita) y bismuto elemental.^[15] Las reservas de bismuto en México y en el planeta tierra son de 10 000 y 342 000 toneladas métricas, respectivamente.^[15,16] El precio de la libra de bismuto en octubre de 2014 era de 12.67 dólares estadounidenses.^[16] Es un elemento relativamente

escaso, con un valor a granel muy bajo y consecuentemente es deseable conferirle un valor agregado a través de usos novedosos y competitivos.

Como una consecuencia lógica se decidió estudiar estos óxidos de bismuto porque se desea hacer investigación básica para conocer más acerca de sus estructuras, de sus propiedades ópticas, electrónicas y sus afinidades por el bióxido de carbono estos óxidos en nanoescala; con el propósito de ampliar las aplicaciones, o usos que se presentarán en la sección 1.2.2.

1.2.1 Estructuras cristalinas de los óxidos de bismuto

En una representación estructural de los óxidos cristalinos del bismuto las esferas de coordinación de átomos de oxígeno alrededor del bismuto tienen geometrías distorsionadas. En la Figura 2 se muestran algunos poliedros formados entre el catión de bismuto y los aniones de oxígeno. Normalmente, se observa la presencia de un par de electrones no compartido y estereoactivo que impide la formación de un enlace químico en la región donde se localiza dicho par. Al analizar las distancias de enlace Bi-O oxígeno, se observa que lo más frecuente es que todas las distancias sean diferentes.

El óxido de bismuto tiene 5 polimorfos cuyo sistema cristalino y parámetros de red aparecen en la Tabla 1. Para la fase β -Bi₂O₃, Blower y Greaves obtuvieron las posiciones atómicas por medido de difracción de neutrones.^[17] Utilizando estas posiciones atómicas reportadas en la referencia [17] y usando el software *Diamond* se obtuvieron las Figuras 3 y 4. A lo largo del eje z existe un canal en el cual se ubican los pares de electrones no compartido de los 4 cationes de bismuto etiquetados en la Figura 3. En La Figura 4 también se puede observar la presencia de este canal. Para la fase Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2}, Radaev determinó las posiciones atómicas y parámetros de red usando difracción de neutrones.^[18,19] En la parte izquierda de la Figura 5 se presenta la ubicación de los átomos en la celda cúbica. En la parte derecha de esa misma Figura se muestran las distancias interatómicas Bi-O junto con el par de electrones no compartido y estereoactivos, para enfatizar que todas las distancias son diferentes y, consecuentemente, el poliedro alrededor del bismuto es muy distorsionado.

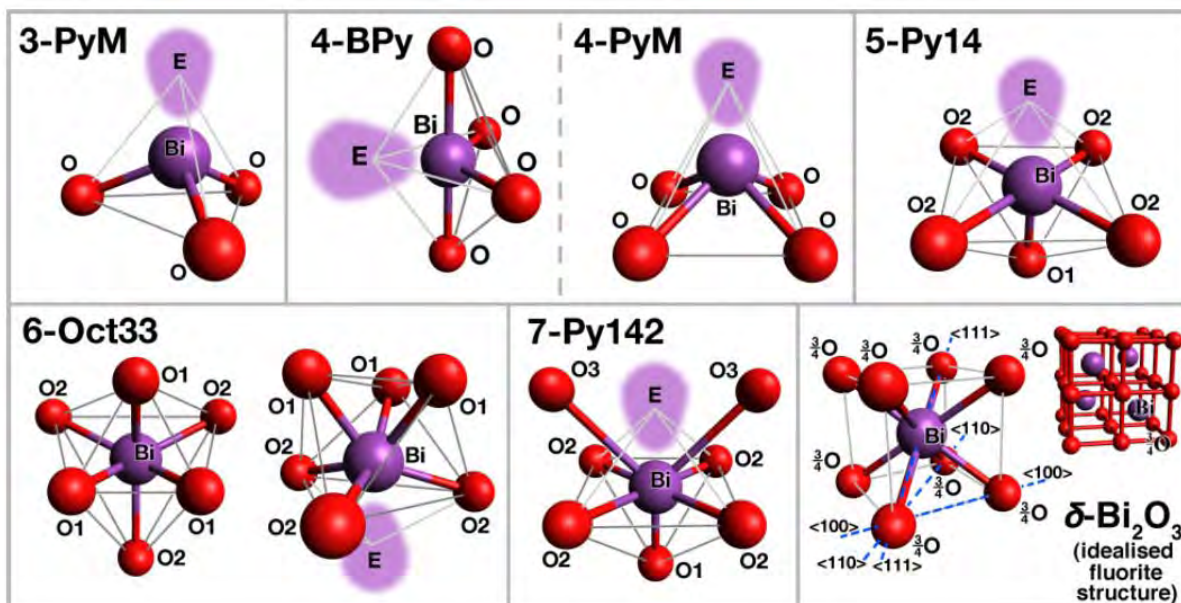


Figura 2. Esferas de coordinación de átomos de oxígeno alrededor del bismuto en óxidos cristalinos.^[20]

Tabla 1. Polimorfos del óxido de bismuto estables a temperatura y presión ambiente.^[17,19,21,22]

Fase	Sistema cristalino	Parámetros de red (Å)	Grupo espacial	Comentario
β - Bi_2O_3	tetragonal	$a = 7.739(1)$ $c = 5.636(1)$	P-42 ₁ c (114)	Es una fase metaestable
γ - Bi_2O_3	cúbico	$a = 10.2501$	I23 (197)	También se representa con la notación $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$
α - Bi_2O_3	monoclínico	$a = 5.8496$ $b = 8.1648$ $c = 7.5101$ $\beta = 112.977^\circ$	P21/c (14)	Es la fase termodinámicamente más estable.
δ - Bi_2O_3	cúbico	$a = 5.6549(9)$	Fm $\bar{3}m$ (225)	Es un excelente conductor iónico de O^{2-} por encima de 650 °C. Es estable a temperaturas mayores a 650 °C.
ϵ - Bi_2O_3	ortorrómbico	$a = 4.9555(1)$ $b = 5.5854(2)$ $c = 12.7299(3)$	Pbnb (56)	Metaestable.

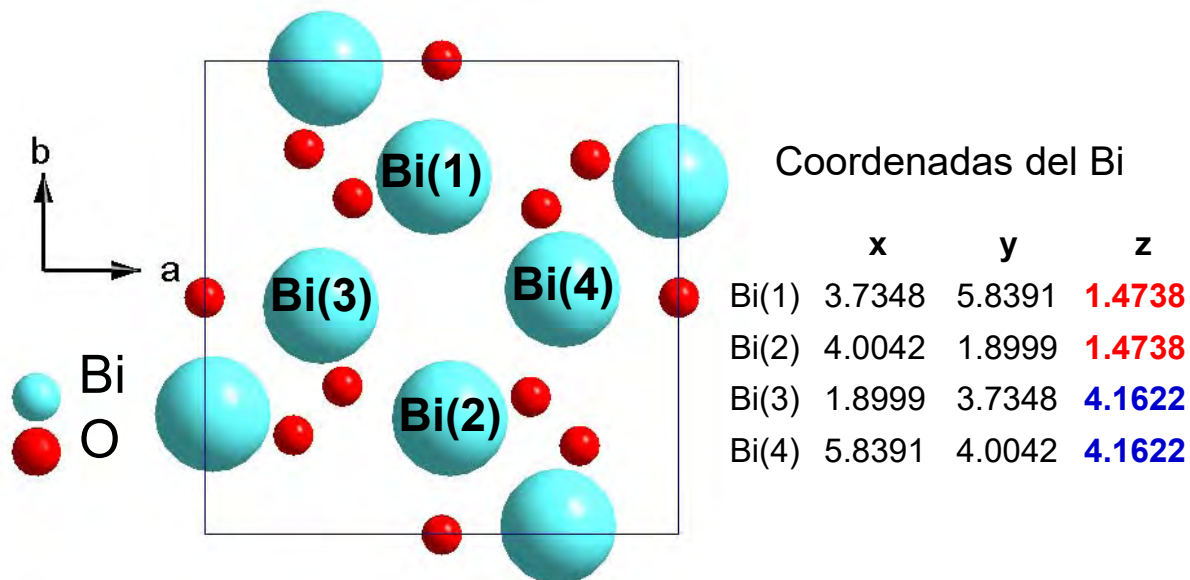


Figura 3. Posiciones atómicas en la fase β - Bi_2O_3 . La distancia entre los iones de Bi(1) y Bi(2) es de 3.9483 Å, y la distancia entre los iones de Bi(3) y Bi(4) es de 3.9483 Å.^[17]

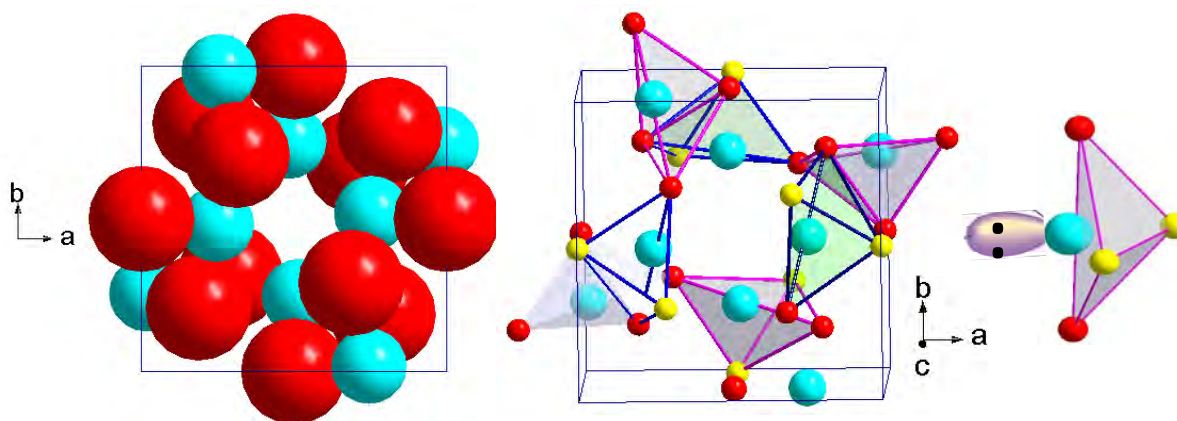


Figura 4. Estructura cristalina de la fase β - Bi_2O_3 (sistema cristalino tetragonal). Las esferas de color azul-turquesa corresponden a átomos de bismuto y las rojas a átomos de oxígeno; en la parte derecha de la figura, el amarillo representa átomos de oxígeno que están en el mismo plano del par de electrones no compartido y estereoactivo del catión Bi(III).

Para la fase δ - Bi_2O_3 , la estructura adoptada es la de la fluorita, tal como aparece en la parte inferior izquierda de la Figura 2. El 25% de los átomos de oxígeno son vacancias, y esto origina que este polimorfo sea un excelente conductor iónico de O^{2-} . Las estructuras cristalinas de las fases α - Bi_2O_3 y ϵ - Bi_2O_3 no se discuten en esta sección porque no fueron sintetizadas en la tesis.

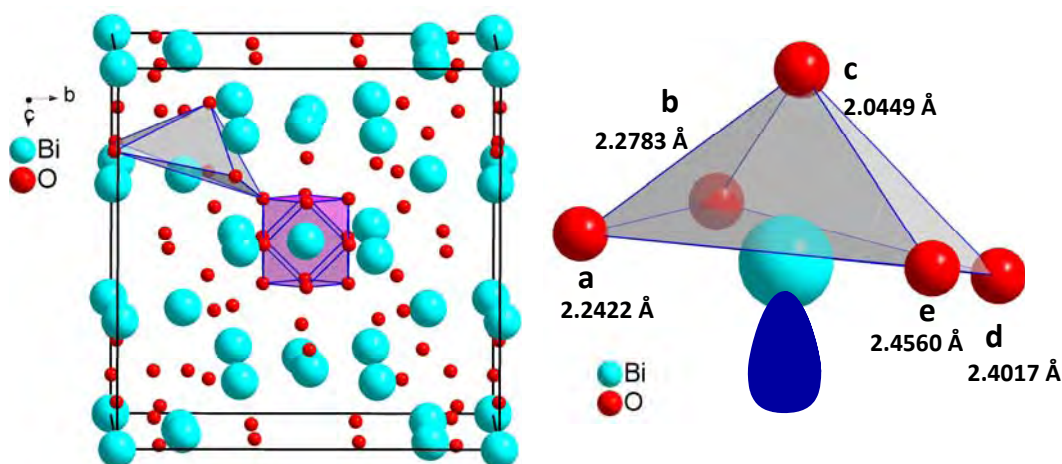


Figura 5. Posiciones atómicas en la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. En la parte derecha se muestra las distancias interatómicas Bi-O junto con el par de electrones no compartido y estereoactivo.^[19]

1.2.2 Aplicaciones de las partículas de Bi_2O_3

Las principales aplicaciones de las partículas de Bi_2O_3 se enlistan a continuación:

- ✓ Sensado selectivo para detección de NO ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$).^[23]
- ✓ Degradación de colorantes.^[24]
- ✓ Inhibición del crecimiento y de formación de biopelículas de *Candida albicans* ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$).^[25]
- ✓ Producción de H_2 ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopado con In).^[26]
- ✓ Decoloración de rodamina B (Bi_2O_3 dopado con V(V), Pb(II), Ag(I) o Co(II)).^[27]

1.2.3 Métodos de síntesis de partículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$

Algunos de los métodos para preparar partículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ se presentan en la Tabla 2. Se puede notar que la mayoría de autores utilizan $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como fuente de bismuto, y utilizan para la síntesis HNO_3 , o NaOH , o ambos. Un problema muy importante es que si la hidrólisis se realiza en recipientes de vidrio a $\text{pH} > 13.7$, ocurre la corrosión del vidrio, y por lo tanto se genera el desprendimiento de silicatos que luego producen $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ durante el calentamiento del material.^[28] Esta corrosión del vidrio también ocurre en soluciones acuosas de HNO_3 .^[28] Recientemente, Weber *et al.*^[28] publicaron una compilación de las condiciones de reacción para la síntesis de polimorfos de óxidos de bismuto en la cual se sustenta experimentalmente este problema. Los autores concluyeron

que se debe usar recipientes de teflón para evitar este inconveniente. Una segunda dificultad es que los óxidos se forman en presencia de una considerable cantidad de cationes de sodio provenientes del NaOH. Los radios iónicos del Bi(III) y Na(I) son 1.03 y 1.02 Å, respectivamente.^[29] Esta similitud favorece que algunos cationes de bismuto estén sustituidos por cationes de sodio.

Si un óxido es dopado o parcialmente sustituido en la superficie con un determinado catión, la reactividad química y las propiedades en la superficie del óxido pueden cambiar. McFarland y Metiu abordaron este tema en un *Review* sobre catálisis en óxidos dopados.^[1] En la sección 9.3 de esa revisión, los autores mostraron que la presencia de un catión con número de oxidación menor, que el número de oxidación del catión del óxido, ocasiona que la superficie del óxido se torne más reactiva. Esto sería el caso cuando, por ejemplo, se dopan los óxidos de bismuto (Bi_2O_3) con iones como Na^+ , Li^+ o Ca^{2+} cuyo número de oxidación es menor que 3 (correspondiente al catión Bi^{3+}). También se enfatiza en el *Review* que esas especies catiónicas dopantes disminuyen la energía de activación para generar vacancias de oxígeno en la superficie del óxido; dicha energía es fundamental para determinar el poder oxidante de la superficie del óxido.

A continuación se reseñan de manera condensada los diferentes procedimientos de síntesis de las fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ descritos en la literatura especializada, ver la Tabla 2.

Tabla 2. Métodos de preparación de dos óxidos de bismuto: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$

Fase y morfología de los cristales	Método de síntesis y pH	Precursor de bismuto y condiciones de reacción	Comentarios	Ref.
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (poliedros, tetraedros y agujas)	Hidrólisis y calentamiento asistido por microondas pH: 13.5	Precursor descrito en la siguiente columna NaOH HNO ₃	Se obtiene mediante hidrólisis del compuesto $\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_5)_{24}(\text{DMSO})_9$ Si la hidrólisis se realiza en recipientes de vidrio, ocurre la corrosión del vidrio y genera $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.	[28]

β -Bi ₂ O ₃ : In ³⁺	Precipitación pH: ND	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O In(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O CTAB	Composición final: In _{0.02} Bi _{1.98} O ₃	[26]
α -Bi ₂ O ₃ : Eu ³⁺ (nanobarras)	Coloidal asistido por ultrasonido. pH: 10	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O polietilenglicol NH ₄ OH	El dopaje fue de 1.5%. La brecha energética de 3.81 eV es un valor posiblemente mal determinado porque este polvo es de color amarillo. Usando la técnica FTIR se obtuvieron bandas en 841, 1060 y alrededor de 1370 cm ⁻¹ . No mencionan que se trata de (BiO) ₂ CO ₃	[30]
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2}	Hidrotermal pH: 10-11	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O Na ₂ SO ₄ NaOH	Temperatura: 160 °C Usando la técnica FTIR se obtuvieron bandas en 841, 1060 y alrededor de 1380 cm ⁻¹ . No mencionan que se trata de (BiO) ₂ CO ₃ .	[31]
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2}	Coloidal, precipitación y luego calentamiento a 500 °C(2 h). pH: 9.6	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O HNO ₃ NH ₄ OH	Tamaño de cristalita determinado usando la ecuación de Scherrer: 47 nm	[32]
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2} (nanobarras)	Precipitación pH: 13.0	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O HNO ₃ CTAB NaOH	Las dimensiones de las nanoestructuras fueron de 6 nm de diámetro y entre 150 y 200 nm de longitud.	[33]
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2} (tetraedros)	Coloidal- precipitación, pH: 14.3, 14.6, 14.8, 15.1	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O HNO ₃ /H ₂ O polietilenglicol (1 mL) NaOH	Temperatura: 70 °C La concentración de NaOH es muy importante para obtener la forma de los tetraedros.	[34]

Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2} (nanobarras y nanoflores)	Coloidal- Precipitación pH: 12.9	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O HNO ₃ /H ₂ O polietilenglicol NaOH	Temperatura: 85 °C. La energía de activación para la conductividad iónica está entre 1.07 y 0.54 eV.	[35]
--	--	--	---	------

ND= no disponible

1.3 Clasificación de óxidos simples

1.3.1 Clasificación propuesta por Dimitrov y Komatsu

La basicidad óptica se usa como una medida de las propiedades ácido-base de los óxidos, y fue propuesta inicialmente por Duffy e Ingram.^[36,37] El concepto de basicidad óptica se apoya en las definiciones de Lewis para ácidos y bases, y fue desarrollado para tratar problemas químicos diversos, en medios no acuosos y no protónicos, tales como silicatos, fosfatos y boratos fundidos; los cuales son importantes en la fabricación de vidrios y refinamiento de aceros.^[38] Óxidos básicos y sólidos como Cs₂O, Na₂O o CaO son pronunciadamente iónicos. Mientras que óxidos formados por especies discretas y sólidas, con carácter ácido como SO₃, P₄O₁₀ o SiO₂ tienen uniones decididamente covalentes. La magnitud de la carga negativa que tienen los aniones de oxígeno determina el grado de acidez o basicidad del óxido.^[38] Los átomos de oxígeno de sulfatos, fosfatos u óxidos que forman redes (por ejemplo silicatos) tiene cargas cuyos valores son intermedios entre los valores en sus óxidos de partida.^[38] En principio, la carga negativa sobre los aniones de oxígeno puede ser estimada usando el espectro de absorción óptica en la región ultravioleta de iones de prueba insertados en el óxido de interés. Los iones de prueba pueden ser Pb²⁺, Bi³⁺ o Tl⁺. Entonces, los átomos de oxígeno ubicados en la vecindad inmediata de los cationes de prueba tienen una carga parcial negativa, debida al grado de polarizabilidad alcanzada en ese entorno. La polarización de los átomos de oxígeno antes referidos depende de la capacidad polarizante de los cationes; entre mayor es la carga del catión mayor su capacidad polarizante. La magnitud de dicha carga negativa sobre el oxígeno es lo que representa el valor de la basicidad óptica, Λ .^[38] Para un conjunto de 16 óxidos comunes, Duffy encontró que a mayor polarizabilidad del ion O²⁻, representada por $\alpha(O^{2-})$, mayor es el valor de Λ .

$$\Lambda = 1.67 \left[1 - \frac{1}{\alpha(O^{2-})} \right] \quad (4)$$

Es conveniente recordar que la polarizabilidad eléctrica es la tendencia relativa de una distribución de cargas, tal como la nube electrónica de un átomo o molécula, a ser distorsionada de su forma normal por un campo eléctrico externo, que puede ser causado por la presencia de un ion cercano o un dipolo.

La polarizabilidad electrónica α está definida como la razón del momento dipolar inducido (μ_{ind}) de un átomo al campo eléctrico E que produce dicho momento dipolar.

$$\alpha = \mu_{\text{ind}}/E$$

La polarizabilidad tiene las unidades SI de $\text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1} = \text{A}^2\cdot\text{s}^4\cdot\text{kg}^{-1}$ pero suele expresarse más frecuentemente como volumen de polarizabilidad con unidades de cm^3 o en $\text{\AA}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$ [39]

La polarización de un medio dieléctrico sólido, \mathbf{P} , se define como el momento dipolo por unidad de volumen promediado sobre el volumen de la celda unitaria.[40] Para campos eléctricos relativamente pequeños en sustancias isotrópicas, $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$, en donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica.[40] Si el medio está constituido de N átomos (o iones) por unidad de volumen, la polarización es $\mathbf{P} = N\mathbf{P}_m$ donde \mathbf{P}_m es el momento dipolar promedio por átomo. La polarizabilidad α puede ser definida como $\mathbf{P}_m = \alpha \mathbf{E}_0$, en donde: \mathbf{E}_0 es el campo local en la posición del átomo. [39]

Dimitrov y Komatsu realizaron una clasificación de los óxidos simples considerando los parámetros que se resumen en la Tabla 3.[41,42] Estos autores propusieron que en el caso de los óxidos, la polarizabilidad del ion O^{2-} dentro de los óxidos, $\alpha(\text{O}^{2-})$, es más sensible para cuantificar la basicidad de los óxidos que la electronegatividad de los elementos que conforman el óxido. La electronegatividad no tiene en cuenta la estructura cristalina real del óxido. Tampoco estima las distancias reales de los enlaces químicos en la estructura cristalina bajo estudio. En contraste, $\alpha(\text{O}^{2-})$ se basa en constantes experimentales del material tales como índice de refracción o brecha energética, los cuales están estrechamente relacionadas a la estructura de los óxidos.[42]

Se ha criticado la clasificación presentada en la Tabla 3 debido a que el MgO normalmente es considerado como un óxido básico y no ácido como aparece en esa tabla. Este carácter básico es lo que le permite al MgO desprotonar a los alcoholes en las reacciones de transesterificación. Un caso análogo es el del CaO, el que también es considerado uno de

los óxidos más básicos y se esperaría que estuviera en la categoría de óxidos muy básicos.

Tabla 3. Clasificación de óxidos simples usando los criterios propuestos por Dimitrov y Komatsu.^[41,42]

Tipo de óxido	Óxidos semicovalentes, predominantemente ácidos	Óxidos iónicos o básicos	Óxidos muy iónicos o muy básicos
Óxidos	BeO, B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , SiO₂ , Al ₂ O ₃ , GeO ₂ , Ga ₂ O ₃ , MgO	Li₂O , CaO , Sc ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₃ , MnO, Fe ₂ O ₃ , CoO, NiO, CuO, ZnO, Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Nb ₂ O ₅ , MoO ₃ , In ₂ O ₃ , SnO ₂ , TeO ₂ , CeO ₂ , Ta ₂ O ₅ , WO ₃ .	Na ₂ O, CdO, SrO, BaO, PbO, Sb ₂ O ₃ y Bi₂O₃ .
Polarizabilidad del ion O ²⁻ dentro del óxido (Å ³) {α(O ²⁻)}	Baja, 1 - 2	Alta, 2 - 3	Alta, > 3
Energía de amarre del electrón en el orbital 1s del oxígeno (eV)	Alta (533.5 - 530.5)	Medio (529.6 - 530.4)	Baja, 529.5 - 528.0
Polarizabilidad del catión (Å ³)	Baja (0.002 - 0.2)	Alta (0.2 - 0.8)	Muy alta (0.8 - 3.7)
Energía de amarre del orbital más externo del metal (eV)	Alta (60 - 200)	Baja (60 - 200)	< 20
Basicidad óptica	Baja (0.3 - 0.7)	Cercana a la del CaO	Mayor que para el CaO
Interacción interiónica	Fuerte, (0.26 - 0.11 Å ³).	Débil (0.11 - 0.03).	Muy débil (0.03 - 0.005).
Tipo de enlace	Gran traslape entre el orbital 2p del oxígeno y el orbital de valencia del metal. Se forman enlaces covalentes fuertes	Enlaces químicos con ionicidad aumentada	Pequeño traslape entre el orbital 2p del oxígeno y el orbital de valencia del metal.

Los cationes en los óxidos MgO, CaO y Li₂O tienen en común un valor de electronegatividad de Zhang baja, que no fue considerada explícitamente para esta clasificación. De acuerdo con Busca,^[43] un segundo problema que se podría presentar es que los óxidos básicos tienen una mayor tendencia a formar carbonatos y cuando se registra su espectro de XPS, la energía de amarre del electrón en el orbital 1s del átomo de oxígeno corresponde a la del carbonato y no a la del óxido.

En la Tabla 4 se muestran los valores de polarizabilidad (α) para iones determinados por Shannon.^[44] En los recuadros en rojo están los cationes que forman los óxidos considerados predominantemente ácidos en la Tabla 3. En los recuadros en color azul están los cationes que forman los óxidos clasificados como muy básicos en la Tabla 3. Claramente, se observa que los cationes ubicados en los recuadros de color azul tienen un valor de α mayor. Este valor de α posiblemente depende de la carga nuclear efectiva que se manifiesta sobre los electrones más externos para cada catión. En el anexo A1 se muestra una tabla alternativa de polarizabilidad iónica (α) para cationes publicada por Batsanov.^[45] En general, se observa una tendencia similar a la presentada en la Tabla 4.

Tabla 4. Polarizabilidades dieléctricas (α , Å³) de iones obtenidas a partir de mediciones de la constante dieléctrica (ϵ) de 387 compuestos (óxidos, hidróxidos, oxifluoruros y oxiclорuros).^[44] La ecuación de Clausius-Mosotti muestra la relación entre α y ϵ .

M ⁺	M ²⁺		M ³⁺		M ⁴⁺	M ⁵⁺	A ⁿ⁻
Li 1.20	Be 0.19	Zn 2.04	Sc 2.81	B 0.05	Ti 2.93	V 2.92	F ⁻ 1.62
Na 1.80	Mg 1.32	Cd 3.40	Y 3.81	Al 0.79	Zr 3.25	Nb 3.97	OH ⁻ 2.26
K 3.83	Ca 3.16	Mn 2.64	La 6.07	Ga 1.50	Si 0.87	Ta 4.73	O ²⁻ 2.01
Rb 5.29	Sr 4.24	Fe 2.23	Cr 1.45	In 2.62	Ge 1.63	P 1.22	
Cs 7.43	Ba 6.40	Co 1.65	Fe 2.29	Sb 1.63	Sn 2.83	As 1.72	
Tl 7.28	Cu 2.11	Ni 1.23		Bi 6.12	Te 5.23		

1.3.2 Clasificación propuesta por Tanabe

Kozo Tanabe propuso el índice H_- de sitios básicos sobre la superficie de sólidos para medir su fuerza (carácter básico) en sólidos.^[46] Para la elaboración de esta escala se utilizan un conjunto de indicadores cuyo pK_a es conocido, y cuando pierde un protón, se tornan incoloros o amarillos. Los indicadores usados son: bromotimol (pK_a : 7.2), fenoltaleína (pK_a : 9.3), 2,4,6-trinitroanilina (pK_a : 12.2), 2,4-dinitroanilina (pK_a : 15), 4-cloro-2-nitroanilina (pK_a : 17.2), 4-nitroanilina (pK_a : 18.4), 4-cloroanilina (pK_a : 26.5) y difenilmetano (pK_a : 35). La ecuación para calcular H_- se muestra a continuación.

$$H_- = pK_a - \log\left(\frac{[AH]_s}{[A^-]_s}\right),$$

donde $[AH]_s$ y $[A^-]_s$ son las concentraciones en la superficie del indicador y el indicador desprotonado, respectivamente. En la Tabla 5 se muestran los valores de H_- reportados para algunos óxidos. Los altos valores de H_- para los óxidos MgO, CaO o BaO es la condición que les permite desprotonar el metanol, cuyo pK_a es de 15.5. Este atributo los convierte en muy buenos catalizadores, por ejemplo, en las reacciones de transesterificación de ácidos grasos. La aportación de la Tabla 5 es que clasifica a cada óxido en un intervalo de basicidad y explica bajo qué condiciones se preparó el óxido para hacer la medición. Debido a que son óxidos básicos tienden a formar carbonato en la superficie y de esta forma los resultados de basicidad (expresados en términos del valor del factor H_-) pueden ser erróneos.

Tabla 5. Valores H_- para algunos óxidos.^[47]

Sólido	Valores H_-	Comentarios y algunas condiciones de síntesis del óxido
KNO_3/Al_2O_3	$+18.4 > H_- \geq +15.0$	33 % de carga del óxido, que fue calcinado a 500 °C.
MgO	$+35 > H_- \geq +27$	$Mg(OH)_2$ preparado por un método de aerogel y luego calentado a 500 °C en vacío.
	$+27 > H_- \geq +17.2$	$Mg(OH)_2$ calentado a 500 °C en vacío.
	$+26.5 > H_- \geq +18.4$	$Mg(OH)_2$ preparado por un método de sol-gel y luego calentado a 750 °C en vacío.
	$+26.5 > H_- \geq +18.4$	Carbonato de magnesio básico calentado a

		500 °C en vacío.
	$+17.2 > H_- \geq +15.0$	Carbonato de magnesio básico calentado a 500 °C.
CaO	$H_- \geq +26.5$	CaCO ₃ calentado a 500 °C en vacío.
	$+17.2 > H_- \geq +15.0$	CaCO ₃ calentado a 500 °C.
MgO-TiO ₂ (1: 1)	$+18.4 > H_- \geq +17.2$	Calentado a 500 °C.
BaO-ZnO	$+18.4 > H_- > +15.0$	2.5 mmol/g de BaO calentado a 600 °C.
Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Cs ₂ O/MgO	$+26.5 > H_- \geq +18.4$	calentado a 750 °C.

1.3.3 Clasificación propuesta por Jeong y colaboradores

Jeong et al., propusieron otra clasificación de acidez relativa para algunos óxidos (véase Figura 6). La escala está basada en una banda de transferencia de carga intramolecular (IMCT) en la molécula de alizarina cuando es adsorbida sobre óxidos metálicos. La alizarina es la molécula 1,2-dihidroxiantraquinona. Para la elaboración de esta escala se tuvo en cuenta la carga parcial de Sanderson del catión en los óxidos metálicos (δ_M) y el estado de oxidación formal del metal en el compuesto (N_M). Al graficar el valor de la banda IMCT vs ($N_M - 2 \delta_M$) se encontró una correlación lineal; esta correlación valida el uso de la banda para hacer la escala. A diferencia de la escala propuesta Dimitrov y Komatsu, los óxidos de magnesio, calcio y litio pertenecen a la categoría de óxidos muy básicos puesto que su acidez relativa es comparativamente baja. Es importante resaltar que en esta escala el Bi₂O₃ no fue incluido.

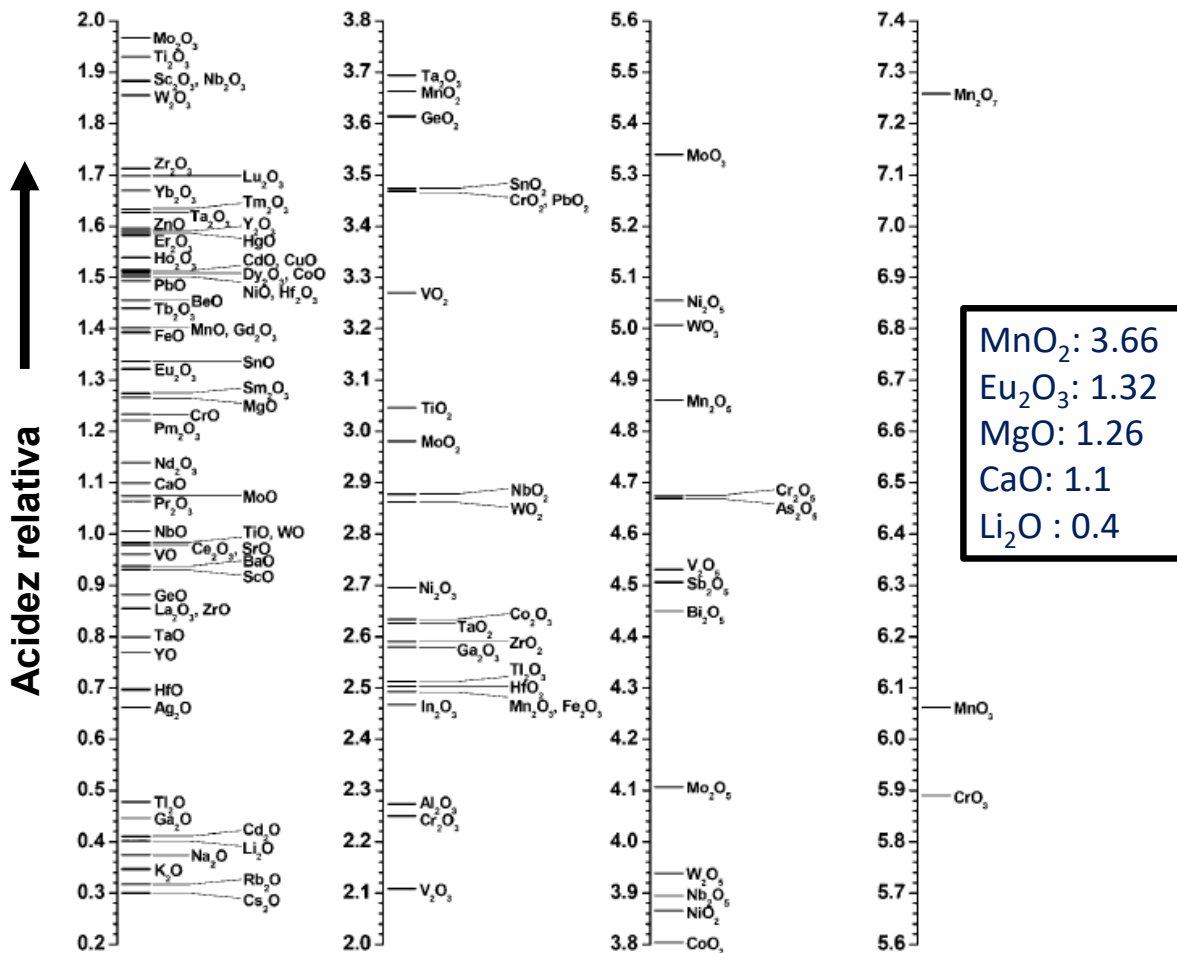


Figura 6. Comparación de la acidez relativa de varios óxidos.^[48] En el recuadro se resaltan los valores de acidez relativa para algunos óxidos relevantes para este trabajo para comparar con otras escalas.

1.3.4 Óxidos iónicos vs óxidos covalentes

G. Busca estableció un conjunto de atributos que ayudan a decidir cuándo un óxido es predominantemente iónico y cuando es predominante covalente.^[49] Estas características aparecen resumidas en la Tabla 6. Para el caso del Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2}, el número de oxidación del catión de bismuto es 3+ y su número de coordinación (NC) es 5 (sin tener en cuenta el par de electrones no compartido y estereoactivo), véase Figura 5. Los átomos de oxígeno localizados en la sexta y séptima distancia más cercana al catión de Bi³⁺ se encuentran a 3.08 y 3.29 Å, respectivamente.^[50] El número de coordinación de los átomos de oxígeno en el Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2} es de 3 y 4.^[50] De acuerdo a los criterios de la Tabla 6, el Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2} es un óxido de carácter iónico. Para el caso de β-Bi₂O₃, el NC del catión de bismuto es de 4; el NC para 8 átomos de oxígeno es de 3, y para los restantes 4 átomos de oxígeno el NC

es 2. Por lo tanto, el β - Bi_2O_3 también pertenece al grupo de óxidos iónicos. Para los óxidos que tienen enlaces con mayor carácter iónico se espera que tengan un mayor comportamiento básico.

Tabla 6. Atributos que ayudan a diferenciar entre un óxido predominantemente iónico y uno predominantemente covalente.^[49]

	óxidos iónicos	Óxidos covalentes
Tipo de enlace	predominante iónico	predominante covalente
Coordinación alrededor del catión	El catión tiende a enlazarse con el mayor número de aniones posible	El estado de oxidación y número de coordinación tienden a tener el mismo valor
Número de coordinación (NC) para el átomo de oxígeno	Mayor de 2 (Hasta 8 para óxidos alcalinos tipo antifluorita).	2 Algunos ejemplos de óxidos con NC de 2 son los siguientes: B_2O_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , SiO_2 , SeO_2 , TeO_2 , P_4O_{10} , As_2O_5 , Sb_2O_5 , CrO_3 , WO_3 , ReO_3 , SO_3 , SeO_3 En los siguientes óxidos el NC para la mayoría de los átomos de oxígeno es 2: V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3
Estructura		Los óxidos predominantemente covalentes puede ser molecular (P_4O_{10}), cadena polimérica (CrO_3 , B_2O_2), capas (V_2O_5 , MoO_3), o típicamente redes (SiO_2 , WO_3)

1.4 Dopaje de semiconductores

1.4.1 Métodos de síntesis para óxidos dopados

(a) Síntesis en estado sólido: en este método las sales (o carbonatos, u óxidos) del óxido huésped y del dopante se mezclan mecánicamente y luego se calientan a alta temperatura, en presencia de oxígeno, para permitirle al dopante difundir en el óxido huésped. Este método es adecuado cuando el óxido dopado es la fase termodinámicamente estable. El

método empieza con dos fases, y la tasa de formación de la fase homogénea incrementa cuando las partículas son más pequeñas y la temperatura es más alta.^[1]

(b) Impregnación húmeda incipiente: el óxido huésped se expone a un líquido que contiene el precursor del dopante. La mezcla es luego secada y calentada en aire. Se espera que el calentamiento genere un dopaje en la superficie en lugar de una fase separada del óxido del dopante, o una submonocapa del óxido dopante sobre el óxido huésped.^[1]

(c) Coprecipitación: este método comienza con una solución de las sales del catión huésped y del dopante. Luego se le agrega a la solución un reactante que propicie la precipitación simultánea de los dos cationes. El precipitado es lavado, secado y calcinado a alta temperatura. Una alternativa es precipitar las sales evaporando el disolvente.^[1]

(d) Sol-gel: en este método, los precursores se escogen de modo que formen un gel con una distribución uniforme de los cationes (del óxido huésped y del dopante).^[1]

(e) Síntesis por combustión: en este método, un combustible orgánico adecuado se agrega a una solución saturada con las sales metálicas que contiene los cationes de interés. La mezcla se calienta hasta la ignición y causa una rápida reacción de combustión que produce un polvo fino. El combustible orgánico puede ser ácido cítrico, urea, glicina, metilpirazoles u otros.^[1]

(f) Síntesis electroquímica: Este método no es comúnmente empleado para sintetizar catalizadores heterogéneos sólidos pero se usa para producir fotoelectrocatalizadores de óxidos metálicos. Se han usado depósitos anódicos y catódicos, y el óxido dopado final se forma mediante un proceso de calcinación.^[1]

1.5 Métodos físicos y químicos para estabilizar superficies de alta energía

En las Tablas 7 y 8 se muestran algunos métodos físicos y químicos para estabilizar superficies de alta energía. Nótese que dentro de las alternativas está el uso de especies químicas enlazadas covalentemente a los átomos de la superficie, así como la difusión de impurezas hasta la superficie del sólido desde el centro del material.

Tabla 7. Algunos métodos físicos para estabilizar superficies de alta energía.^[51]

Proceso físico	Mecanismo
Segregación de la composición	Difusión de impurezas hasta la superficie del sólido. Segregación de fase.
Fisorción	Formación de una o varias capas de átomos o moléculas débilmente unidas.
Interacciones supramoleculares	Las fuerzas de van der Waals se manifiestan solamente a distancias muy cortas.
Sinterizado	Formación de materiales condensados policristalinos a temperaturas elevadas. Estabilización de fronteras de grano.
Minimización isotrópica	Formación de partículas esféricas para producir el sólido geométrico con la energía más baja.
Maximización de la eficiencia de empaquetamiento	Planos cristalográficos de bajo índice aumentan el número de vecinos más cercanos en sólidos en tres dimensiones; eliminación de defectos, dislocaciones y vacíos, en nanomateriales.
Aglomeración geométrica	Aglomeración no química en las fases vapor y líquida. En la fase líquida esto se denomina proceso de añejamiento de Ostwald, donde una partículas más grande crece a expensas de una partículas más pequeña.
Confinamiento físico	Confinamiento de especies metaestables en canales porosos para preservar la estructura de la nanopartícula.
Ambientes artificiales	Espacio en ultra-alto vacío para mantener partículas metaestables libres de interacción con contaminantes.

Tabla 8. Algunos métodos químicos para estabilizar superficies de alta energía.^[51]

Proceso químico	Mecanismo
Terminación química	Especies químicas enlazadas covalentemente a los átomos de la superficie.
Estabilización electrostática	Formación de una doble capa eléctrica para estabilizar especies reactivas y partículas en solución.

Teoría DVLO, (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek).	Estabilización por atracciones de van der Waals + repulsiones electrostáticas en soluciones.
Estabilización supramolecular	Todas las fuerzas intermoleculares sirven para estabilizar las especies supramoleculares en solución.
Quimisorción	Quimisorción indica un enlace químico más débil que un enlace covalente. Los átomos y moléculas quimiabsorbidas pueden ser removidos durante un experimento de desorción con temperatura programada.
Surfactantes	Estabilización de la superficie de fases metaestables por interacciones hidrofóbicas-hidrofílicas en solución.

1.6 Dióxido de carbono: momento cuadrupolar, diagrama de Walsh y especies en equilibrio entre la molécula de CO₂ y el H₂O

A continuación se presentan algunos parámetros, y/o propiedades de la molécula de CO₂ que serán relevantes para este trabajo.

1.6.1 Momento cuadrupolar del CO₂.

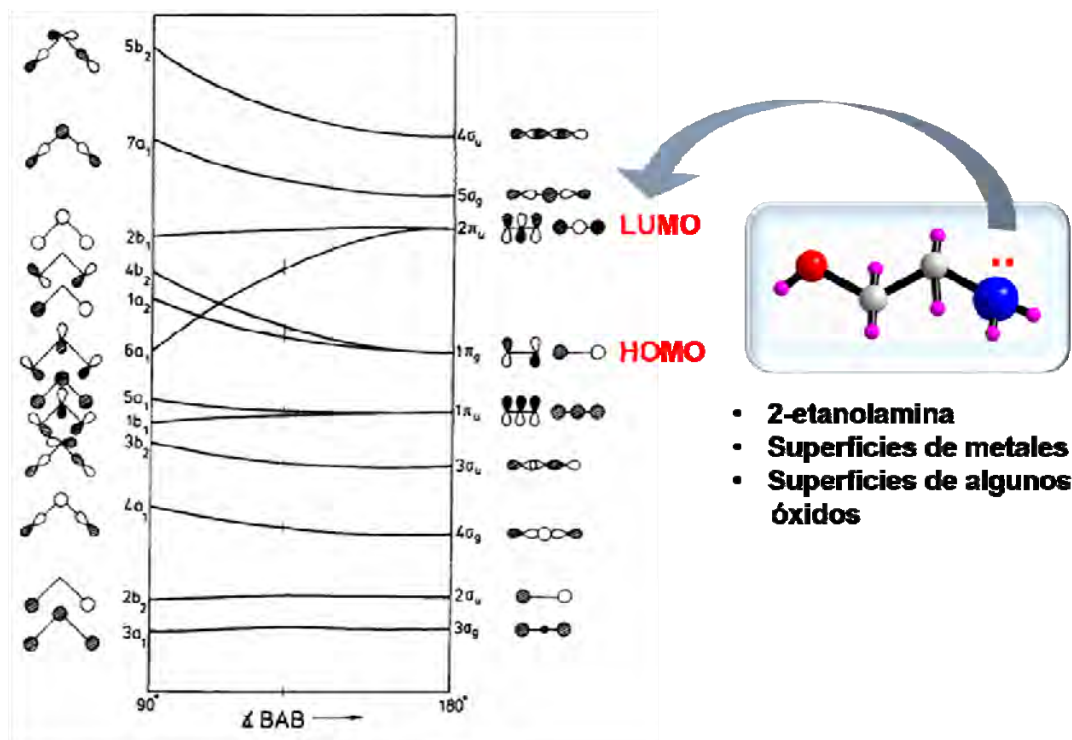
La molécula de dióxido de carbono no tiene momento dipolar pero tiene momento cuadrupolar. El valor del momento cuadrupolar (Q) para la molécula de CO₂ es de $-4.3 \pm 0.2 \times 10^{26}$, en unidades electrostáticas.^[52,53] En comparación con otras moléculas presentes en el aire, los valores de Q para las moléculas de N₂, O₂ e H₂ son $-1.4 \pm 0.1 \times 10^{26}$, $-0.4 \pm 0.1 \times 10^{26}$ y 0.651×10^{26} , respectivamente.^[52] Para el caso de las moléculas de N₂, O₂ e H₂, Y. Kaplan publicó valores de $-1.09 \pm 0.07 \times 10^{26}$, $-0.3 \pm 0.1 \times 10^{26}$ y $0.46 \pm 0.02 \times 10^{26}$, en unidades electrostáticas.^[53]

El tipo de interacciones intermoleculares en las que puede participar la molécula de CO₂ son cuadrupolo-multipolo, donde el multipolo puede ser un monopolo (e.g. un ion de Na⁺), un dipolo (e.g. una molécula de H₂O), etc.

1.6.2 Diagrama de Walsh para la molécula de CO₂

En el Esquema 1 se muestra un diagrama de Walsh que contiene las energías de los orbitales de CO₂ en geometrías lineal y doblada.^[54] Se observa que en estado basal la

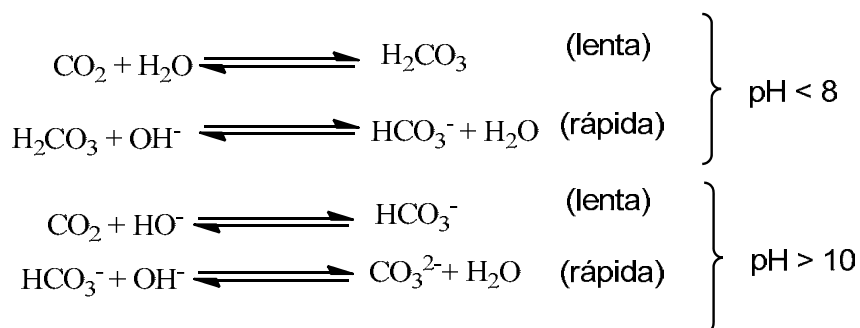
menor energía para los electrones en el HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) corresponde a una geometría lineal, es decir el ángulo OCO es de 180°. Cuando la molécula de CO₂ gana un electrón se ubica en el LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) y el menor valor de energía total de la molécula se obtiene con una geometría curvada (con un ángulo OCO, de aproximadamente 135 °). En este sentido, especies de carácter básico como las aminas (e.g. 2-etanolamina),^[55] nanopartículas de algunos metales y óxidos básicos se usan para la captura de CO₂ dado que pueden ceder electrones o densidad electrónica a la molécula de CO₂, debido a que esta especie tiene un carácter ácido.



Esquema 1. Diagrama de Walsh de las energías de los orbitales de CO₂ para las geometrías lineal y curvada.^[54, 55]

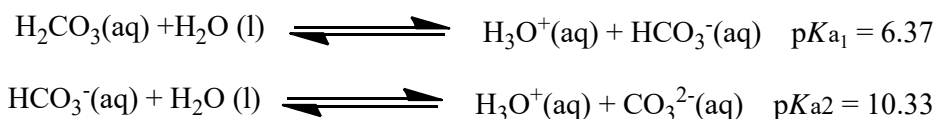
1.6.3 Equilibrio entre las especies moleculares CO₂ y H₂O

Cuando se disuelve CO₂ en agua a 25 °C, una fracción de CO₂ se transforma en ácido carbónico (H₂CO₃) y ocurren las reacciones químicas que se muestran en el Esquema 2:^[56]



Esquema 2

En el intervalo de pH, entre 8 y 10, los dos conjuntos de equilibrios son importantes. Sólo el 0.37 % del CO₂ está presente en la forma de H₂CO₃(aq).^[57] El ácido carbónico es un ácido diprótico extremadamente débil tal como se puede inferir de los valores de pKa en las siguientes etapas de ionización, ver el Esquema 3.



Esquema 3

1.7 Abundancia en la Corteza terrestre y usos más comunes de los elementos bismuto, litio, europio, manganeso y silicio

La abundancia y las principales fuentes de los elementos bismuto, litio, europio, manganeso y silicio se muestran en la Tabla 9.

Bismuto: se usa para la elaboración de fármacos, tales como el Pepto-Bismol, para el tratamiento de úlceras estomacales, infecciones intestinales y diarrea; en la industria cosmética se usa para generar el brillo en lápices labiales y otros productos. Se agrega a otros metales para formar aleaciones que son más fáciles de enrollar o convertir en alambres. También se usa en la industria de semiconductores para fabricar imanes permanentes. Otros usos son en soldaduras, municiones, fuegos artificiales, cosméticos y plásticos. Se puede usar como sustituto del plomo en ciertas aplicaciones.^[58,59] También se usa como material para dar radiopacidad a algunos biomateriales.^[60]

Tabla 9. Abundancia en la Corteza terrestre de los principales elementos químicos utilizados en esta tesis.^[58, 61]

	Abundancia		Fuentes
	ppb, en peso		
Bi	25	Es el 70 elemento más abundante.	Se obtiene como subproducto en la fundición de minerales de Pb, Ag, Cu, Au, Sn y W. También se encuentra como Bi ₂ S ₃ , o como Bi elemental. México es el segundo productor de bismuto a nivel mundial.
Li	17 000	Es el 33 elemento más abundante en la tierra. 0.0007%, 65 ppm	Se encuentra en los minerales espodumena (LiAlSi ₂ O) ₆ , lepidolita (K ₂ Li ₃ Al ₄ Si ₇ O ₂₁ (OH,F) ₃ y ambligonita LiAl(F,OH)PO) ₄ . También se obtiene por evaporación de salmuera
Eu	1 800	Es el 55 elemento más abundante en la tierra.	Se encuentra en los minerales de monazita [(Ce, La, etc.)PO ₄], bastnasita [(Ce, La, etc.)CO ₃ F] y cerita (Ce, La, Ca) ₉ (Mg, Fe ³⁺)(SiO ₄) ₃ (SiO ₃ OH) ₄ (OH) ₃ . Se usan procesos de intercambio iónico para separarlo de otras tierras raras.
Mn	1 1000 000	Es el 11 elemento más abundante en la tierra.	Se encuentra en los minerales psilomelana {(Ba, H ₂ O) ₂ Mn ₅ O ₁₀ }, pirolusita (MnO ₂), rodicosita (MnCO ₃) y manganita {Mn ³⁺ O(OH)}. También se obtiene como subproducto durante la fundición de minerales de hierro.
Si	270 000 000	Es el elemento más abundante después del oxígeno. Se encuentra como SiO ₂ .	El silicio forma muchos compuestos en la tierra, principalmente óxidos en forma de cristales (cuarzo, cristobalita y tridimita) y minerales amorfos (ágata, ópalo y calcedonia). El silicio elemental se produce por reducción de la sílice en hornos eléctricos a alta temperatura, usando coque como agente reductor.

Litio: se usa para fabricar aleaciones livianas con Al y Mg (por ejemplo para estructuras de aviones), baterías, grasas, vidrios, cerámicos especiales, esmaltes, fundente para promover la fusión de metales durante la soldadura, y purificación de aire en submarinos. Uno de los principales uso es como estearato de litio para la producción de grasas lubricantes que soportan altas temperaturas y trabajos pesados. El ion litio se usa en la fabricación de baterías de ion litio que tienen tiempo de anaquel largo, adecuado para uso en celulares, marcapasos, cámaras y otros más. Algunos compuestos de litio se usan en propelentes para cohetes, líquidos refrigerantes en reactores nucleares, endurecedores de aleaciones y desoxidantes. El litio es una fuente de partículas alfa cuando se bombardea en un acelerador nuclear con protones.^[58,59]

Algunos compuestos de litio se usan como fármacos para tratar depresión psicótica severa y desordenes bipolares en el caso puntual del LiCl. El carbonato de litio se usa como sedativo o para tratar ansiedad moderada. El LiOH se usa en baterías de almacenamiento de carga eléctrica, jabones y como absorbente de CO₂ en naves espaciales. El Li₂O se usa en la fabricación de cerámicos y algunos tipos especiales de vidrios.^[58] El catión Li⁺ es ampliamente utilizado en las baterías de ion litio. Conductores iónicos sólidos β-LiAl₁₁O₁₇, LiI(Al₂O₃), Li_{0.8}Zr_{1.8}Ta_{0.2}P₂O₃

Europio: el óxido de europio (Eu₂O₃) se agrega a los fósforos (materiales que emiten luz) infra-sensibles para mejorar los colores rojos en los tubos de rayos catódicos usados en los monitores de computadores. También se agregan a los tubos fluorescentes para incrementar su eficiencia, así como en algunos materiales para hacer láseres. Otros usos son como polvos para pulir superficies (*polishing powders*), cerámicos, barras de control en reactores nucleares.^[58,59]

Manganeso: el principal uso del manganeso es en aleaciones con otros metales. En aleaciones con hierro forma aceros más fuertes y resistentes (adecuados, por ejemplo, para rieles de ferrocarriles). También se usa para la fabricación de aleaciones ferromagnéticas con Al y pequeñas cantidades de Sb y Cu. El MnO₂ se usa en pilas secas (dry-cells) como despolarizador. El carbonato de manganeso (MnCO₃) es usado en la producción de minerales de hierro. El monóxido manganeso (MnO) se usa para impresión sobre textiles, cerámicos, pinturas, vidrios de color (verde), blanqueadores y fertilizantes.^[58]

Silicio: los cristales de silicio dopados con boro y arsénico se usan como semiconductores para la industria electrónica y de computación. Los semiconductores de silicio hicieron

posible la invención de los transistores en 1947. El silicio también se usa para la fabricación de celdas solares, vidrios y polisiloxanos (siliconas).^[58]

2 PROBLEMAS A RESOLVER

2.1 Planteamiento del problema

El Bi_2O_3 es un óxido de carácter básico que en presencia de CO_2 atmosférico, las nanopartículas y el material a granel (suspendido en agua) se transforman parcialmente en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. El carbonato de bismutito inhibe las posibles reacciones en la superficie del Bi_2O_3 . Esta puede ser una de las causas por las que escasean los estudios sobre posibles aplicaciones catalíticas del Bi_2O_3 nanoestructurado (las principales publicaciones relativas a este tema han sido referidas en la sección 1.2.2). En particular, las fases β - y γ - del Bi_2O_3 son semiconductoras con valores de *band gap* < de 3 eV y absorben parte de la luz solar en la región visible; esta característica es deseable en el campo de fotocatalisis. Los valores experimentales de brecha energética para las fases β - Bi_2O_3 y γ - Bi_2O_3 son 2.48 y 2.8 eV, respectivamente.^[62,63] Desafortunadamente, las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ impiden la migración de los electrones y huecos fotogenerados en una nanopartícula de Bi_2O_3 carbonatada lleguen a la superficie del material (véase la Figura 7). Consecuentemente se requiere proteger la superficie de las nanopartículas las fases β - y γ - del Bi_2O_3 para evitar la carbonatación debido a la interacción con CO_2 atmosférico.

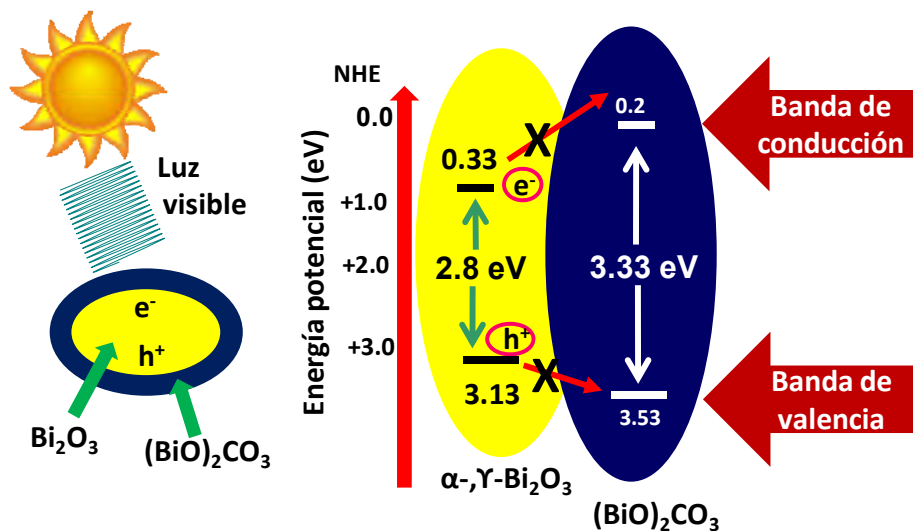


Figura 7. Nanopartícula de Bi_2O_3 carbonatada en la superficie y la generación de un par electrón-hueco ocasionado por luz solar. En la parte derecha se muestran las posiciones

relativas de las bandas de valencia y de conducción tanto para el óxido, como para el carbonato de bismuto.

2.2 Hipótesis

En la Figura 8 se muestra de manera esquemática el parámetro iónico-covalente (ICP) vs electronegatividad para los cationes: Li^+ , Eu^{3+} , Mn^{4+} y Si^{4+} (véanse los círculos en la Figura 8). El catión Bi^{3+} es un catión con gran polarizabilidad electrónica y su parámetro ICP es relativamente bajo. Además, el enlace Bi-O tiene una energía relativamente baja y un carácter mayormente iónico. La hipótesis es que modificando estas propiedades en su conjunto en el Bi_2O_3 , sustituyendo parte del Bi^{3+} con otros cationes, se puede disminuir, o aumentar la afinidad del Bi_2O_3 por el CO_2 (un óxido pronunciadamente ácido); entonces siguiendo esta estrategia se puede modular el carácter básico de Bi_2O_3 . Por lo tanto, se espera que cuando en la estructura de los óxidos de bismuto se inserten cationes que tienen mayor parámetro ICP y mayor energía de enlace (M-O), se genere un material menos afín por el CO_2 .

Adicionalmente, los cationes de Mn^{4+} y Eu^{3+} cuando se utilizan como dopantes (~1% mol) en los óxidos de bismuto, pueden modificar los perfiles de sus espectros de absorción y/o emisión electrónica, y consecuentemente el color del semiconductor en polvo. Estos hechos se atribuyen a que estas especies catiónicas introducen nuevos niveles energéticos entre las bandas de valencia y de conducción del óxido semiconductor.

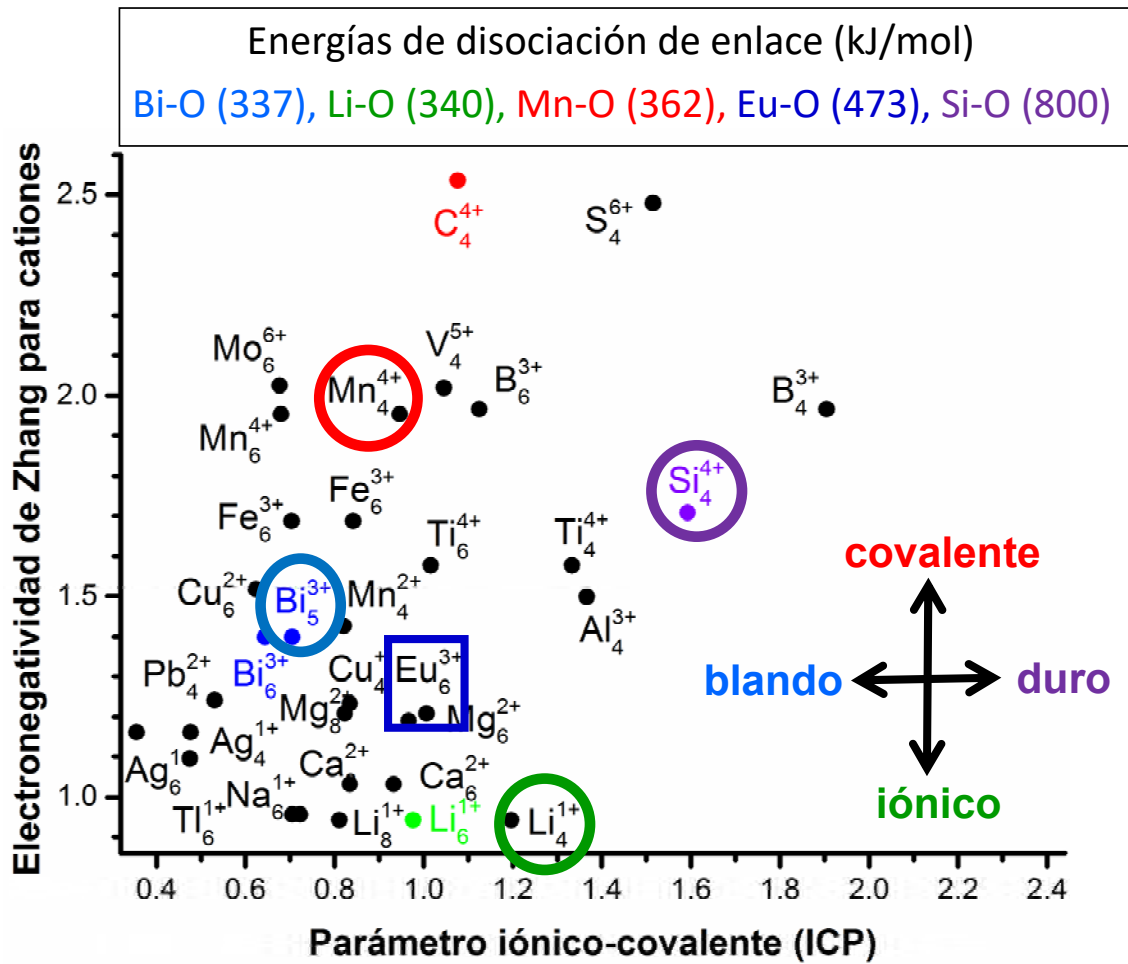


Figura 8. Valores ICP vs electronegatividad de Zhang (χ_z) para cationes selectos. Los números de oxidación y coordinación aparecen para cada catión: M^{+n}_{CN} . Los datos para χ_z fueron tomados de la ref. [64]. La ecuación usada para calcular los valores ICP fueron tomados de la ref. [65]. Esta gráfica fue adaptada a partir de la ref. [66]. $ICP = \log(z+/r^2) - 1.2 \chi_z + 1.87$; z = carga, r = radio iónico. Las energías de enlace fueron tomadas de la ref. [67].

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Preparar y caracterizar fases polimórficas del Bi_2O_3 , dopadas, o sustituidas con los cationes Li^+ , Eu^{3+} , Mn^{4+} , o Si^{4+} ; y analizar la formación de especies carbonatadas resultantes cuando estos nanomateriales sintetizados sean expuestos al CO_2 atmosférico.

2.3.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.
2. Dopar los óxidos $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ con los especies Mn^{4+} y Eu^{3+} y realizar una caracterización *ad-hoc* mediante la espectroscopia de dispersión Raman y TEM.
3. Sintetizar y caracterizar polvos de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ y $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. Adicionalmente determinar su afinidad por el CO_2 mediante XRD.
4. Obtener curvas de brillo termoluminescentes y espectros de fotoluminiscencia para el composito $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ -gel de sílice sin dopar y dopado con Eu^{3+} .
5. Sintetizar y caracterizar el $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ dopado con iones litio. Además, determinar su afinidad por el CO_2 mediante XRD.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipo usado para la caracterización de las NPs

A continuación se indica la marca y la pureza de cada uno de los reactivos empleados para la realización del presente trabajo:

- Etilenglicol, $C_2H_6O_2$ (Analytyca, 99.1%)
- Glicerina, $C_3H_8O_3$ (Reproquifin, 99.5%)
- Metanol, CH_3OH (J.T. Baker, 99.95%)
- Agua desionizada (resistividad de 13 megohm-cm)
- Ácido nítrico diluido, HNO_3 (J.T. Baker, 64.7%)
- Nitrato de bismuto pentahidratado, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich, > 98%)
- Hidróxido de litio monohidratado, $LiOH \cdot H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99.95%)
- Nitrato de europio pentahidratado, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99.99%)
- Nitrato de manganeso, $(Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ (Sigma-Aldrich, 99.99%)
- Carbonato de Manganeso, $MnCO_3$ (J.T. Baker)
- Gel de sílice 60 G, SiO_2 (Merck, 87%, 13% de $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$,)
- Borohidruro de sodio, $NaBH_4$ (Mallinckrodt, 96%)
- Crisoles de Al_2O_3

Para la medición de los espectros de absorción electrónica, por medio de la técnica de reflectancia difusa, en la región ultravioleta-visible, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Ocean Optics CHEM-2000) equipado con una fibra óptica de doble trayectoria, acoplada a una PC. El *software* que se usó para el registro de los espectros es el *OOIbase32, version 1.0.0.8, de Ocean Optics Inc. (1999)*.

Los espectros de infrarrojo en el modo transmisión fueron colectados utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum One, con intervalo de medición desde 250 hasta 4000 cm^{-1} . Para la elaboración de las pastillas se usó KBr. Los espectros ATR-FTIR fueron medidos en un espectrofotómetro Nicolet iS5 (Thermo Scientific) provisto con un accesorio iD5 ATR.

Los difractogramas de rayos X en polvos fueron tomados en un equipo D2 Phaser Bruker, equipado con un detector de ojo de lince, irradiando con la $K\alpha$ del cobre $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$. El equipo contiene un filtro de níquel para eliminar la radiación $K\alpha_2$.

Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Raman dispersivo, EZRaman-N (marca Enwave Optronics), equipado con fuente láser con longitudes de onda (λ) de 532 nm. Para detectar la luz dispersada, el equipo tiene un detector con dispositivo de carga acoplada (CCD, de sus siglas en inglés) tipo *Synapse*®, termoeléctricamente enfriado a -75 °C. Para la verificación de la calibración o alineación del láser se usó una oblea de silicio cuya señal Raman aparece a 520.7 nm.

Las imágenes de las nanopartículas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) fueron tomadas en un microscopio tipo JEOL 2010 FasTEM a un voltaje de aceleración de 400 KV. Algunas imágenes fueron tomadas en un JEM ARM 200 CF. Todas las imágenes fueron procesadas con el *software Digital Micrograph* desarrollado por la compañía Gatan, Inc.

Las imágenes de las nanopartículas por microscopía de barrido electrónico (SEM) se tomaron en un microscopio marca JEOL 5900LV SEM, usando un voltaje de 20 kV, con detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Los espectros de RMN en estado sólido para el isótopo ^{29}Si se tomaron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz, utilizando una velocidad de rotación del portamuestras de 5000 Hz para evitar la aparición de bandas de rotación laterales.

Los espectros de fotoluminiscencia se tomaron en un espectrofluorómetro Fluoromax-4 (marca Horiba Scientific), equipado con dos filtros marca Thorlabs. Un filtro de paso de banda de 360 nm ubicado entre la fuente de arco de xenón y la muestra, y un filtro de paso de radiación con longitud de onda mayor a 400 nm ubicado entre la muestra y el detector.

Las pastillas para medir termoluminiscencia fueron preparadas usando 250 mg de muestra y compactadas en un sistema de dados de 5 mm de diámetro (marca Specac), aplicando 1.6 toneladas de carga. Las pastillas de gel de sílice se prepararon usando solo 75 mg de polvo, debido a que el silicio es mucho menos denso que el bismuto. Todas las pastillas se sinterizaron a 400 °C durante 24 h.

Las pastillas para medir termoluminiscencia fueron irradiadas con una dosis de 500 Grays de radiación gama, en un equipo Gammacell-3000 provisto con una fuente radiactiva de ^{137}Cs . Las curvas de brillo termoluminiscente fueron registradas en un equipo Harshaw 3500 TLD a 5 °C/s.

La cuantificación de los iones Li^+ y Na^+ se realizó por medio de la técnica espectroscopia de absorción atómica con flama, usando una curva de calibración y adición estándar. El equipo usado fue un espectrómetro marca Perkin-Elmer modelo 3100. También se determinó la presencia de los iones Li^+ , Mn^{4+} y Na^+ por medio de la técnica espectroscopia de emisión atómica, en un equipo MPS-AES 4200, marca Agilent. Las muestras fueron tratadas en horno de microondas marca CEM, modelo MDS 2000, empleando HNO_3 *suprapuro*. Para la calibración se emplea un estándar certificado marca *High-Purity Standards*, Cat QCS-27.

En el Anexo B se presenta la información que se espera obtener por cada una de las técnicas anteriormente mencionadas.

3.2 Síntesis coloidal de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

En una preparación típica se describe a continuación: 200 mL de H_2O desionizada y 48.5 mg ($1 \cdot 10^{-4}$ moles) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se mezclaron en un matraz Erlenmeyer, y se calentó a 70°C durante 40 minutos (Figura 9a). El pH de la solución disminuyó de 6.0 a 3.2. Luego, 22.7 mg ($6 \cdot 10^{-4}$ moles) de NaBH_4 se adicionaron a la solución a temperatura ambiente. Inmediatamente se obtuvo una dispersión de color negro con NPs de Bi suspendidas, y el pH de la solución se incrementó a 9 (Figura 9b). Posteriormente, el bismuto coloidal se dejó destapado para permitir el libre ingreso de CO_2 y O_2 atmosférico. En las Figuras 9c y 9d se muestra el cambio de color en el tiempo de la solución, a 24 y 48 h, debido a la formación de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Si la solución de las NPs de Bi suspendidas en H_2O se calienta a 65°C , la conversión total de Bi en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ocurre en tres horas. Si únicamente se agregan 11.4 mg de NaBH_4 a la solución, el pH de la solución es de alrededor de 5.5 y la carbonatación total de las NPs de Bi transcurre en aproximadamente 7 días.

La reacción química propuesta para la formación de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ aparece en (1). De acuerdo con Burghaus,^[68] en la quimisorción de carbonatos sobre metales, el metal primero reacciona con el O_2 y luego la especie metal-O reacciona con el CO_2 , para generar la especie metal- CO_3^- . Considerando que la molécula de O_2 es un ácido de Lewis,^[69] esta molécula rápidamente reacciona con las NPs de bismuto solvatadas con H_2O . Estas NPs de bismuto se comportan como una base de Lewis que tiene alta polarizabilidad electrónica.

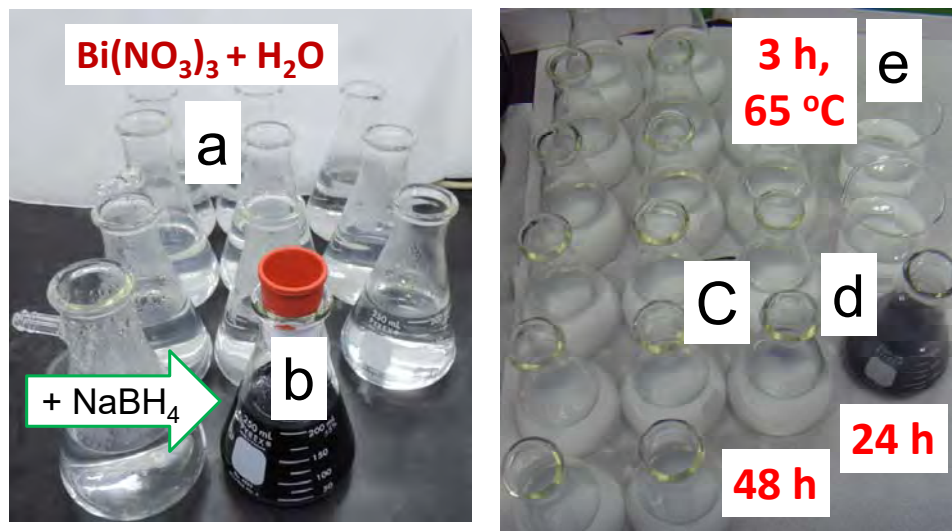
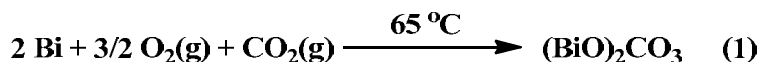
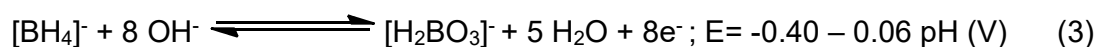
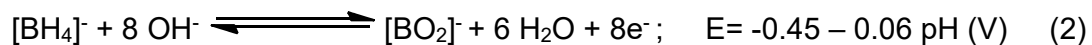


Figura 9. Nanopartículas de bismuto cerovalente sintetizadas en H₂O, a pH 9 y su ulterior transformación en (BiO)₂CO₃ debida a la captura de CO₂(g) atmosférico.

En el Anexo C se muestra en forma detallada las constantes de formación de complejos de bismuto en agua. Estas especies químicas se pueden formar cuando el nitrato de bismuto se disuelve en agua (Figura 9a), y son las que posteriormente debe reducir el NaBH₄.

Características de algunos agentes reductores de bajo peso molecular frecuentemente usados en la reducción de sales metálicas.

Borohidruro de sodio (NaBH₄): este reactivo se utiliza para reducir compuestos carboxílicos a alcoholes, iminas a aminas secundarias, nitrocompuestos a aminocompuestos, etc. En soluciones acuosas el borohidruro de sodio se hidroliza produciendo Na₃BO₃ y H₂. El potencial redox del ion [BH₄]⁻ en solución acuosa aparece en las ecuaciones (2) y (3).^[70] El potencial para el ion [BH₄]⁻ en diglme es de -0.6 V.^[71]



Etilenglicol (HOCH₂CH₂OH): El etilenglicol se ha usado como agente reductor en la fabricación de nanopartículas de Ru y Pt.^[70]

3.3 Síntesis de β -Bi₂O₃ y Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2} sin dopar y dopadas con iones manganeso y europio

Los polvos de β -Bi₂O₃ y Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2} se prepararon por calentamiento de 0.45413 g (BiO)₂CO₃ en crisoles de Al₂O₃, usando las cantidades de sal del catión dopante y las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 10. Para dopar los óxidos de bismuto, se disolvieron cantidades apropiadas de nitrato de manganeso o europio en 5 mL de metanol, y se mezclaron con 0.45413 g de (BiO)₂CO₃, y luego se agitó por tres horas. El solvente se evaporó a temperatura ambiente y, posteriormente, el polvo así obtenido, se calentó a la temperatura indicada en la Tabla 10. En la Figura 10 aparece este procedimiento de síntesis, en forma esquemática y resumida, de los óxidos de bismuto sin dopar y dopados, así como de otras especies que se describen en las secciones siguientes.

Tabla 10. Óxidos de bismuto sin dopar y dopados sintetizados a partir de (BiO)₂CO₃ y sales precursoras.

Óxido preparado	Sal precursora	Relación atómica Bi/dopante	Temperatura, °C (horas de calentamiento)	Color del polvo resultante
β -Bi ₂ O ₃			375 (4 h)	amarillo
β -Bi ₂ O ₃ : Eu ³⁺	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Bi/Eu: 100/1	380 (4 h)	amarillo
β -Bi ₂ O ₃ : Mn ⁴⁺	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Bi/Mn: 100/1	375	verde
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2}			400 (12 h)	amarillo
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2} :Mn ⁴⁺	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Bi/Mn: 100/1		verde
Bi ₁₂ MnO ₂₀	MnCO ₃	Bi/Mn: 12	400 (9 h) + 430 (6 h)	verde
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2} /Li ⁺	LiOH·H ₂ O	Bi/Li: 12	385 °C (5 h)	amarillo

En la Tabla 11 se muestra los óxidos dopados en notación usada tanto en materiales luminiscentes como en soluciones sólidas. A lo largo de esta tesis se usará la notación empleada en materiales luminiscentes. En La notación del óxido que contiene el ion litio hay una barra diagonal (/), en lugar de los dos puntos (:), entre el óxido de bismuto y el ion Li⁺ porque el ion litio solo podría entrar como impureza intersticial. Además, una parte del

ion litio puede estar en la superficie del óxido formando algún tipo de especie derivada del carbonato de bismutito.

Tabla 11. Óxidos dopados expresados tanto en notación de materiales luminiscentes como en notación de soluciones sólidas.

Notación usada en materiales luminiscentes	Cálculos de la composición para mantener la electroneutralidad de carga.	Notación usada en soluciones sólidas.
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$	$\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$; $\{(2-x)/x\} = 100/1 = 100$ $x = 0.0198 \approx 0.02$	$\text{Bi}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Mn}^{4+}$	$\text{Bi}_{2-4x}\text{Mn}_{3x}\text{O}_3$ $\{(2-4x)/3x\} = 100/1 = 100$ $x = 0.006578947$ $(2-4x) = 1.973684211 \approx 1.97$ $3x = 0.019736842 \approx 0.02$	$\beta\text{-Bi}_{1.97}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}: \text{Mn}^{4+}$	$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8-4x}\text{Mn}_{3x}\text{O}_{19.2}$ $\{[12 + (0.8 - 4x)]/3x\} = 100/1 = 100$ $x = 0.042105263$ $(0.8 - 4x) = 0.631578947 \approx 0.63$ $3x = 0.126315789 \approx 0.126$	$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.63}\text{Mn}_{0.126}\text{O}_{19.2}$
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$	$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8-x}\text{Li}_{3x}\text{O}_{19.2}$ $\{[12 + (0.8 - x)]/3x\} = 12/1 = 12$ $x = 0.345945946$ $(12.8 - x) = 12.45405405 \approx 12.454$ $3x = 1.037837838 \approx 1.038$	$\text{Bi}_{12.8-x}\text{Li}_{3x}\text{O}_{19.2}$ $x < 0.34$ $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{Li}_{2\delta}\text{O}_{19.2+\delta}$ $2\delta < 1.038$
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$	$\text{Bi}_{12-x}\text{Eu}_x\text{SiO}_{20}$ $\{(12-x)/x\} = 100/1$ $X = 0.118811881$ $(12 - x) = 11.88118812 \approx 11.88$	$\text{Bi}_{11.88}\text{Eu}_{0.119}\text{SiO}_{20}$
$\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$	Relación atómica Si/Eu: 100/1. Se espera que el Eu^{3+} este únicamente en la superficie de la gel de sílice.	

3.4 Síntesis de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$

Se mezclaron 0.45413 g de Bi_2O_3 (0.9748 mmol) con 6.8 mg de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.16247 mmol) en metanol usando agitación magnética por 12 h. Luego, se evaporó el disolvente y el polvo se calentó a 385 °C durante 5 h. La relación atómica de Bi/Li fue 12. Para la síntesis de este material no se usó $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ como reactante porque el $\text{CO}_2(\text{g})$ liberado durante el calentamiento reacciona con el hidróxido de litio presente y se forma carbonato de litio. Advertencia: las soluciones que contienen litio, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y metanol no se deben calentar sin agitación magnética porque ocurre una erupción violenta del líquido que origina que éste se salga del recipiente.

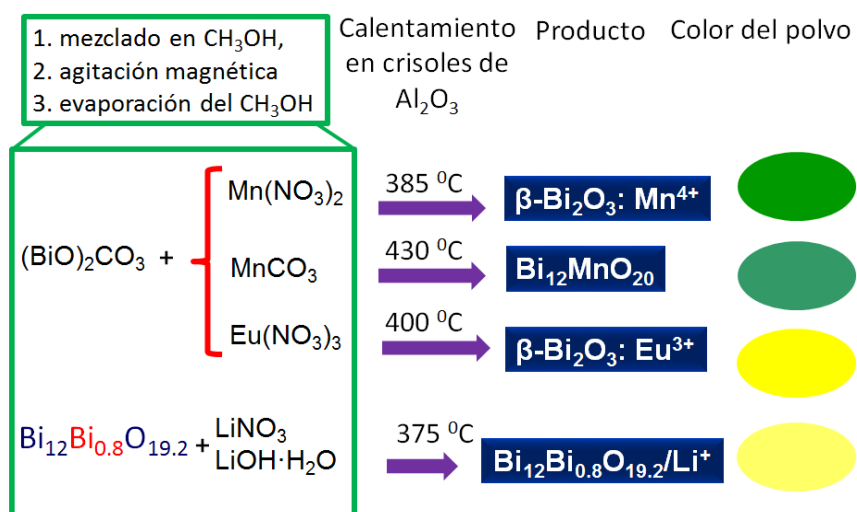
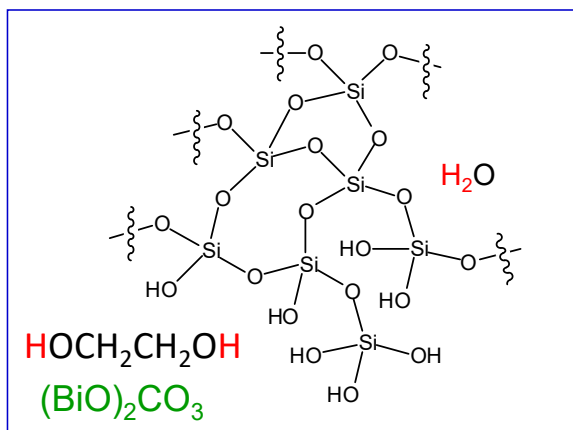
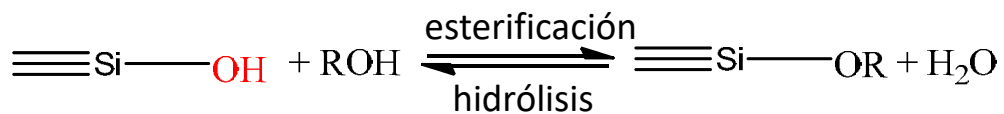


Figura 10. Esquema de la metodología general de la síntesis de algunos óxidos de bismuto.

3.5 Síntesis de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) asistida por etilenglicol (EG)

En una preparación típica, 0.5753 g (1.1281 mmol) de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y 0.06864 g de gel de sílice (0.981 mmol de SiO_2) se mezclaron y trituraron en un mortero por 10 minutos; luego, el polvo se mezcló con 13 mL of EG y la suspensión resultante se agitó por 12 h. Posteriormente, la suspensión se calentó a 130 °C por 3 h. Finalmente, el solvente fue evaporado y el polvo blanco obtenido se calentó en crisoles de alúmina como sigue: 200 °C (1 h) + 400 °C (2 h) + 500 °C (4 h) + 650 °C (9 h). En la Figura 11 se muestra en forma resumida y esquematizada esta metodología de síntesis.



Gel de sílice amorfa (contiene H_2O ~ 5%)

1. Agitación magnética (12 h)
2. 130 °C (3 h)
3. 200 \rightarrow 650 °C (16 h)

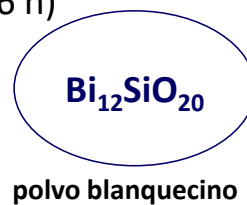


Figura 11. Metodología de síntesis general del $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ asistida por etilenglicol.^[72] el calentamiento de la muestra de 200 a 650 °C fue de la siguiente manera: 200 °C (1 h) + 400 °C (2 h) + 500 °C (4 h) + 650 °C (9 h).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La discusión de resultados se abordará tomando como base las técnicas de caracterización; tanto para el carbonato de bismutito, los óxidos de bismuto, dopados, o parcialmente sustituidos y también, para algunos reactivos cuya inclusión en algunas secciones refuerzan la validez de la interpretación de los resultados. Inicialmente se discute la caracterización estructural por medio de las técnicas difracción de rayos X en polvos, espectroscopia de absorción y emisión atómica, resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si y microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución. Con estas técnicas se confirma la presencia de las fases propuestas y posibles subproductos, tamaño de partícula, entre otras. A continuación se presentan los resultados de espectroscopia de dispersión Raman y absorción en el infrarrojo para confirmar la presencia de los dopantes y el entorno químico local alrededor de cada uno de estos cationes. Posteriormente se aborda la propiedad de absorción y emisión de fotones en el intervalo UV-visible de los óxidos sintetizados, por medio de las técnicas (i) espectroscopia de absorción electrónica mediante el modo de reflectancia difusa, (ii) fotoluminiscencia y (iii) termoluminiscencia. Finalmente se evalúa la reactividad de los óxidos de bismuto hacia $\text{CO}_{2(g)}$ atmosférico usando difracción de rayos X en polvos.

4.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD)

4.1.1 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (carbonato de bismutito) sintetizado a pH 9

El patrón de difracción de rayos X en polvos del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ preparado en esta tesis se muestra en la Figura 12; la posición de los picos concuerda con los registrados en la tarjeta PDF 00-084-1752. Los tamaños de cristalita resultantes tomando como referencia las difracciones de los planos (040) y (080) son 27 y 25 nm, respectivamente; mientras que para el plano (121) el tamaño es de 47 nm. La relación de intensidades de los picos no coincide con el informado en la PDF 00-084-1752, o en la PDF 00-041-1488. En la Figura 12A, el plano (040) es el más intenso para la muestra recién preparada, mientras que en las 2 PDF mencionadas el plano más intenso es el (161); adicionalmente, los planos (080) y (0120) son más intensos de lo esperado para la muestra aquí sintetizada. Los planos (040), (080) y (0120) son perpendiculares al eje b de la celda unitaria del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (véase la Figura 12B). Estos tres planos son paralelos al plano que contienen los aniones carbonato CO_3^{2-} , representados mediante triángulos de color verde en la Figura 12B.

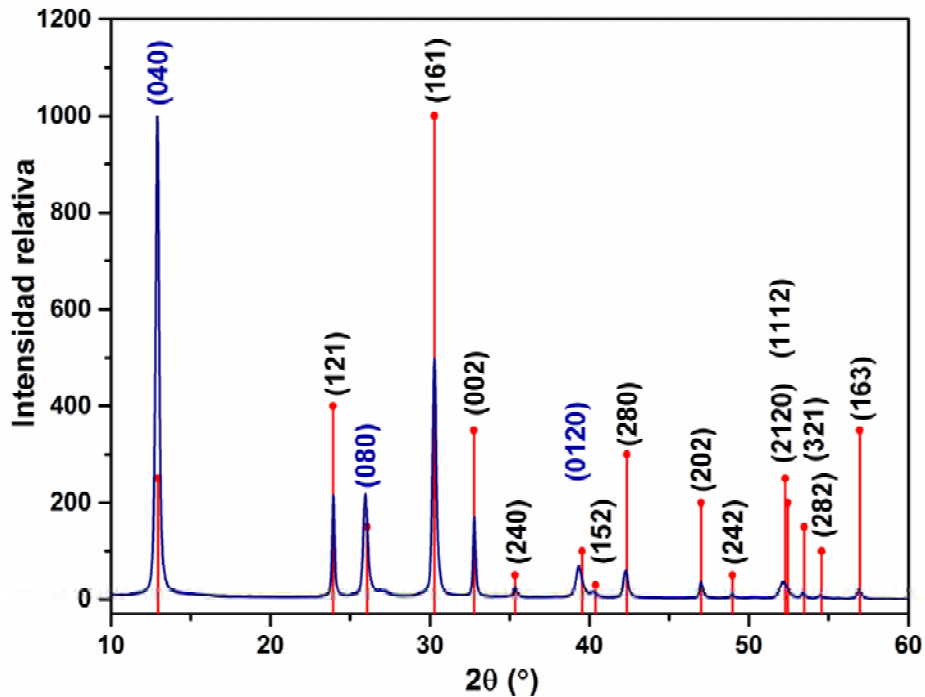


Figura 12A. Patrón de difracción de rayos X en polvos del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Las nanoestructuras de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ no se secaron completamente. Las líneas rojas verticales corresponden a la PDF 00-084-1752.

De acuerdo con Pecharsky,^[73] al colocar la muestra para la medición del patrón de difracción de rayos X en polvos, el polvo nunca debe ser compactado dentro del hueco del portamuestras usando una superficie plana (por ejemplo, un cubreobjetos). Si el polvo es compactado presionándolo contra una superficie plana, ocurre un reacomodo de la orientación de las partículas en la muestra; este reacomodo algunas veces causa una marcada orientación preferencial de ciertos planos cristalográficos a los rayos X. Esta es una posible explicación para la observación de que la intensidad de los picos asociados a los planos (040), (080) y (0120) es mayor a la esperada. El cambio de intensidad también puede ser ocasionado por cambios químicos en la muestra.

Para averiguar si el H_2O (o los iones OH^-) afectan la relación de intensidades en el patrón de XRD, una muestra de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ fue progresivamente calentada para reducir la humedad y determinar los cambios en el difractograma. Los resultados son presentados en la Figura 13, y claramente muestran como la intensidad relativa de los picos cambia a medida que el contenido de agua disminuye. La conclusión que se deriva de la Figura 13 es que la humedad favorece la alineación preferencial de las nanoestructuras de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

durante el proceso de colocación del polvo en el portamuestras; Esta alineación genera un incremento anormal en la intensidad de los planos perpendiculares al eje b en el patrón de XRD. Los planos (010), (020) y el plano que contiene los aniones CO_3^{2-} contienen muchos átomos de oxígeno que, cuando quedan expuestos en la superficie, pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas de H_2O . Estas moléculas de agua facilitan el reacomodo de las nanoestructuras de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ cuando se le aplica presión con un cubreobjetos.

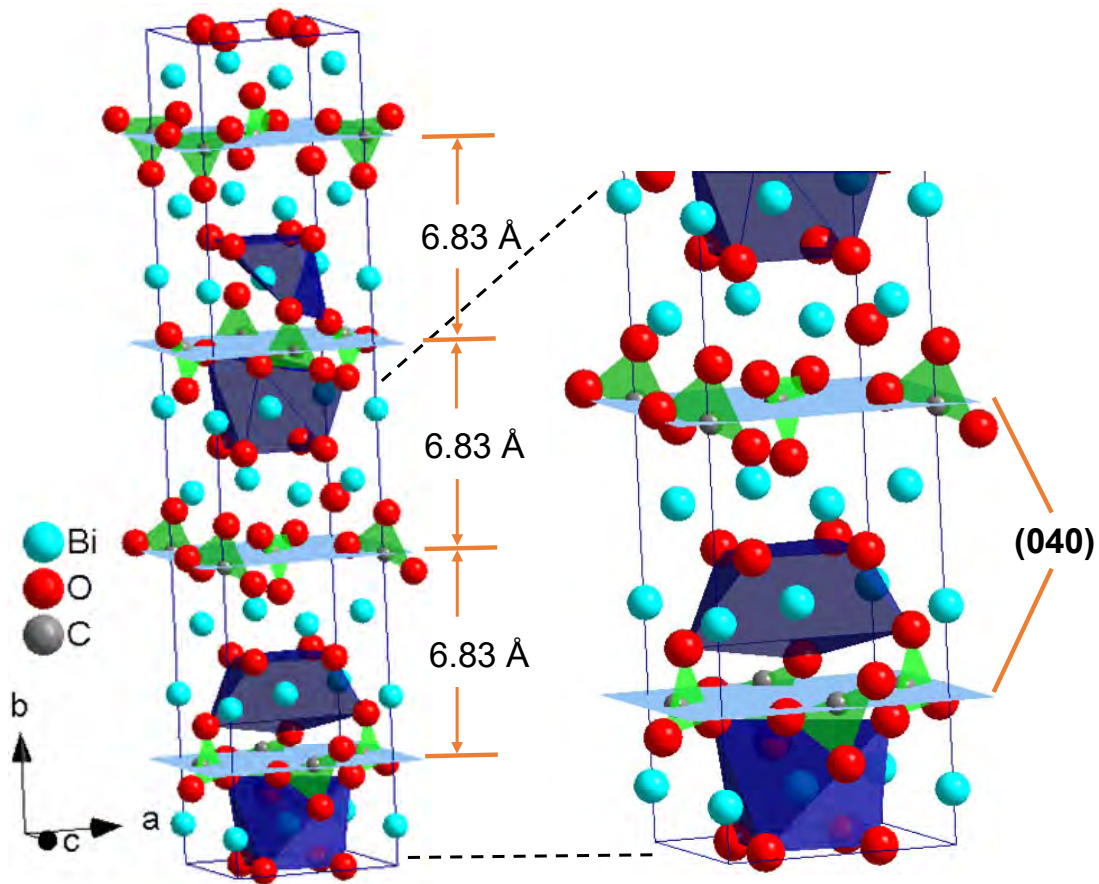


Figura 12B. Posiciones atómicas en el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Las distancias entre los planos de color azul tenue corresponden a las distancias asociadas al plano (040).

Cen *et al.*^[74] reportaron un crecimiento anisotrópico particular basados en la intensidad del pico en $2\theta = 12.97^\circ$. El polvo solo fue secado hasta 60°C durante 12 h. Marinho *et al.*^[75] prepararon nanoplacas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y el pico en $2\theta = 12.97^\circ$ fue el más intenso en el difractograma; sin embargo, los autores no mencionaron este hecho. El polvo solo fue secado hasta 60°C durante 1 h. Una revisión exhaustiva de la relación de intensidades entre los picos asociados a los planos (040) y (161), en las publicaciones remanentes

sobre $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, mostró que en todos los casos el pico asociado al plano (161) es más intenso que el pico asociado al plano (040).^[76,4,5,6,7,8,10,11,14,77,78,79] Las nanoestructuras de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ incluidas en la revisión tenían diferentes formas.

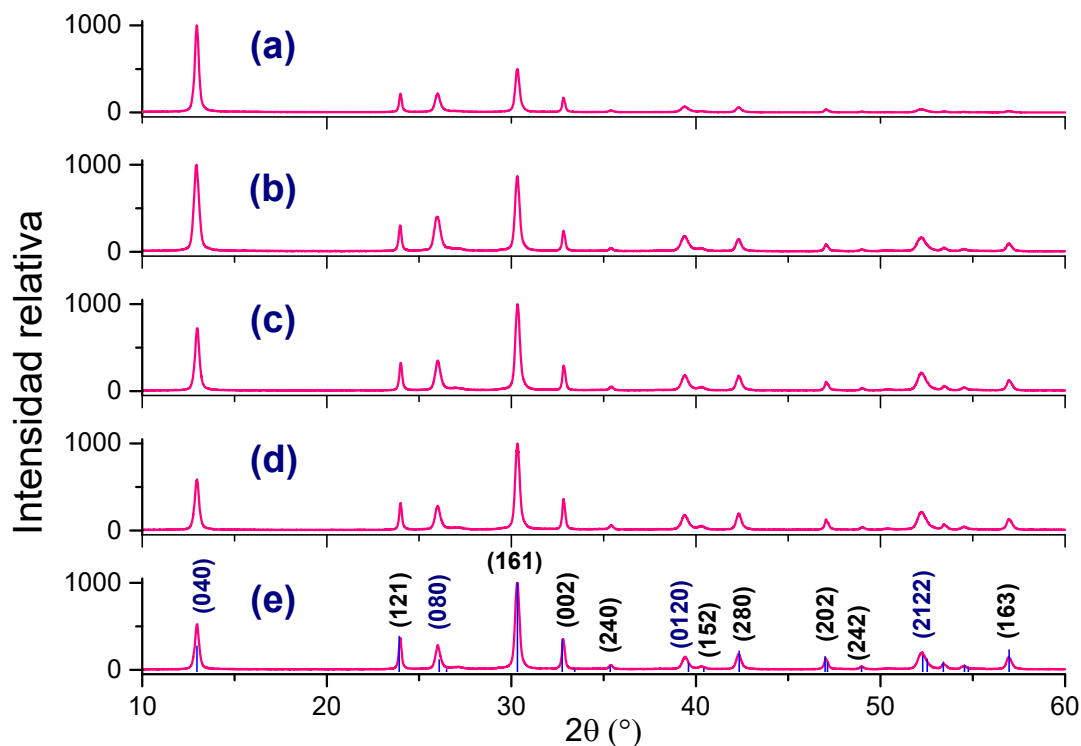


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, calentado progresivamente para reducir la humedad de la muestra. **(a)** Polvo sin calentamiento, **(b)** 60 °C (1 h), **(c)** 60 °C (1 h) + 80 °C (1 h), **(d)** 60 °C (1 h) + 80 °C (1 h) + 100 °C (3 h), **(e)** 60 °C (1 h) + 80 °C (1 h) + 100 °C (3 h) + 200 °C (3 h). Las líneas azules son de la PDF 00-084-1752.

Otra diferencia notable entre el difractograma del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ aquí y la PDF 00-084-1752 es que los planos (080), (0120) y (2120) están localizados a valores de 2θ menores que los indicados en la PDF, i. e., distancias interplanares mayores (véase Figura 13e). La característica en común de esos tres planos es que el índice de Miller k tiene un valor alto mientras que los índices h y l son cero o dos. En este mismo sentido, los planos (080) y (0120) son paralelos a los planos que contienen los aniones CO_3^{2-} en la celda unitaria. La explicación para este pequeño desplazamiento en las distancias interplanares asociados a esos planos puede atribuirse a la presencia de agua remanente y/o pequeñas cantidades de iones hidroxilo y sodio. Cabe recordar que la transformación total del bismuto coloidal en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanoestructurado, producido a $\text{pH} = 9$, tarda dos días.

4.1.2 (BiO)₂CO₃ (carbonato de bismutilo) sintetizado a pH 5

El tamaño de cristalita del carbonato de bismutilo, producido en estas condiciones, formado durante una semana, fue determinado a partir del patrón de difracción de rayos X de polvos. Se usó la ecuación de Scherrer para esta determinación. Los picos asociados a la familia de planos (121) y (002) conducen a un tamaño de cristalita de aproximadamente el doble, comparados con los otros planos, como se muestra en el recuadro en la Figura 14. Se puede concluir que probablemente las cristalitas son menos elongadas en la dirección a lo largo del eje b de la celda unitaria.

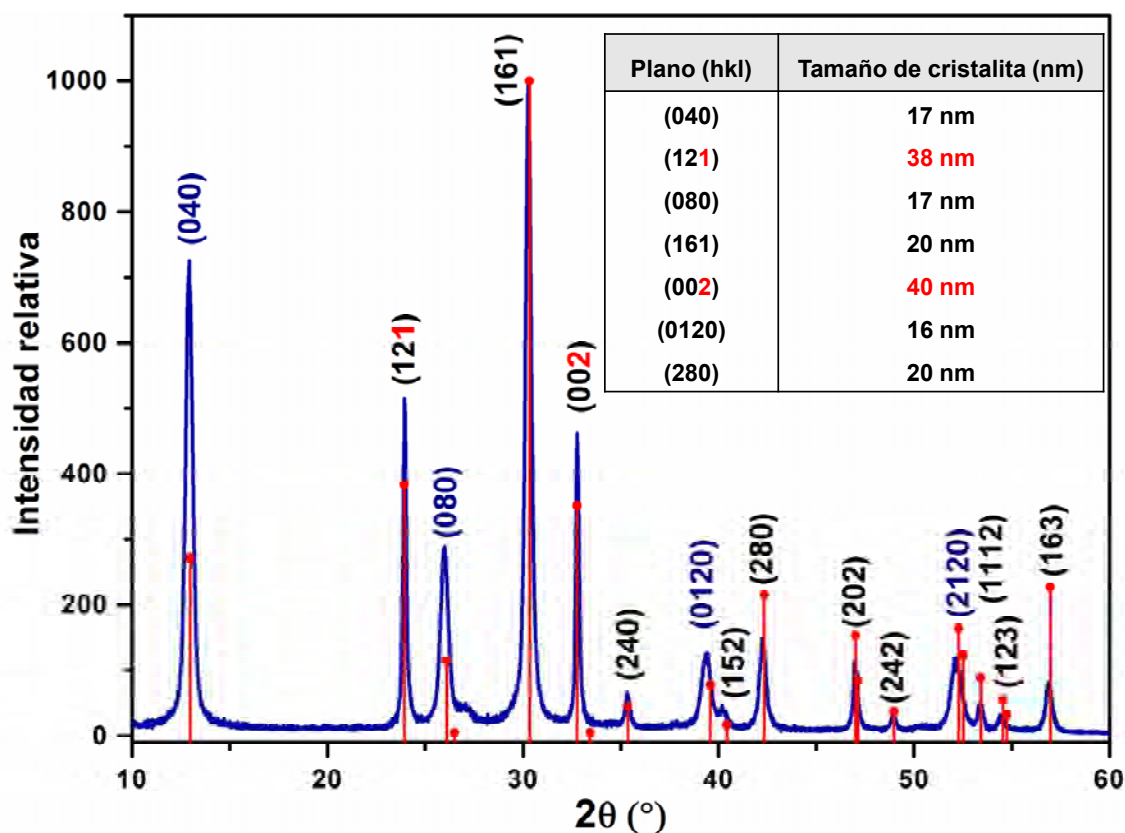


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X de (BiO)₂CO₃ nanoestructurado, sintetizado a pH 5.

4.1.3 Óxidos de bismuto dopados o parcialmente sustituidos

Los patrones de difracción de rayos X de todos los óxidos sintetizados en esta tesis se muestran en la Figuras 15. Una ampliación de la Figura 15 se muestra en la Figura 15A en el intervalo entre 23 y 50° en el eje de 2θ. En todos los patrones de XRD exhibidos en estas dos figuras, no se observó la presencia de (BiO)₂CO₃, como se evidencia por la ausencia

del pico en $2\theta = 12.97^\circ$. El patrón de difracción de rayos X en polvos mostrado en la Figura 15a confirma que se obtuvo la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La tarjeta PDF para esta fase es la 027-0050 y se muestra en la Figura 16b. Las fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ tienen el mismo patrón de difracción de rayos X que la fase sin dopar $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Los pequeños picos adicionales en el difractograma para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ corresponden a trazas del subproducto $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ (nitrato de óxido de bismuto) cuya PDF es la 00-051-0525 mostrada en la Figura 15(c). La formación de este subproducto se evita usando MnCO_3 en lugar de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ durante la síntesis. Sin embargo, en esta tesis se muestran los resultados que provienen del $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ como dopante, a menos que se especifique otra cosa.

Los picos en la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ corresponden en intensidad y posición con la PDF 00-077-0868. También, se puede observar que los patrones de XRD de las fases $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ son muy similares en cuanto a posición e intensidad de los picos. Sin embargo, el ancho de los picos a mitad de altura para el óxido que contiene litio es claramente menor. La formación de la fase $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ queda confirmada puesto que todos los picos mostrados en la Figura 15e corresponden con los reportados en la PDF 00-045-0276. No se detectó el subproducto $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ que obtuvieron Poleti, *et al.*,^[50] la posible causa de esta diferencia se debe a que en el presente trabajo la muestra sólo se calentó hasta 430°C , mientras que Poleti y colaboradores calentaron a 800°C , por 3 h.

La tarjeta PDF 00-080-0627 corresponde a la sillenita de bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) en polvo. En nuestro caso, el único subproducto cristalino que fue identificado es el silicato Bi_2SiO_5 (PDF 00-075-1483). A partir de la Figura (15h) se puede inferir que hay contracción de la celda cúbica del $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ cuando una parte de Bi^{3+} se sustituye por Si^{4+} , para formar $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. El ancho del pico a la mitad de la altura (FWHM) y los tamaños de cristalita asociados a los picos más intensos se presentan en las Tablas 11 y 12. Se puede observar que el tamaño de cristalita obtenido por medio de la ecuación de Scherrer es mayor para el $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ que para el óxido sin litio, el $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.

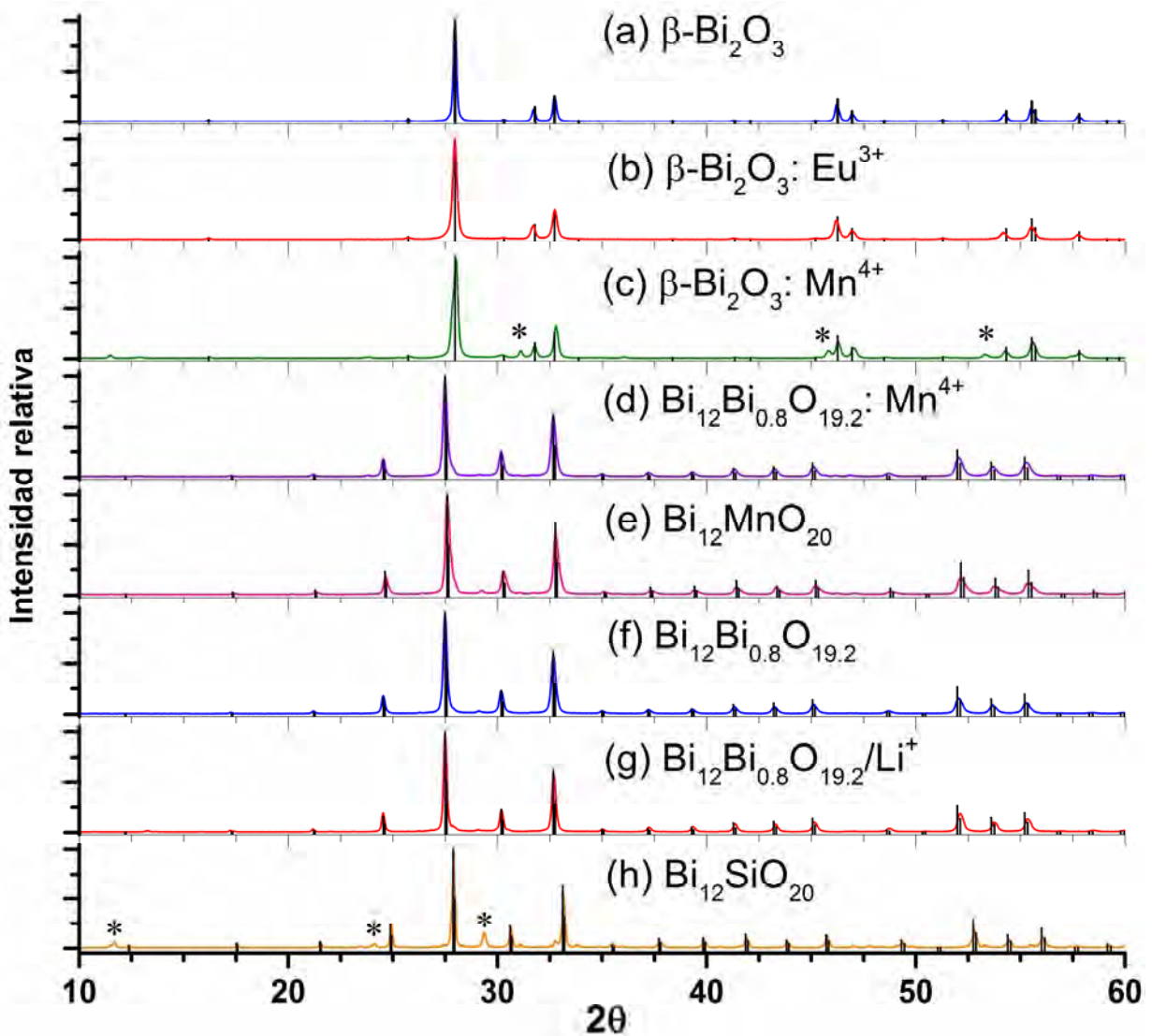


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X en polvos de los diferentes óxidos de bismuto dopados o parcialmente sustituidos. El sistema cristalino para los óxidos mostrados en (a), (b) y (c) es tetragonal, mientras que para los óxidos restantes es cúbico. Los asteriscos en (c) corresponden a trazas del subproducto $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$. Los asteriscos en (h) corresponden a picos de difracción del subproducto Bi_2SiO_5 .

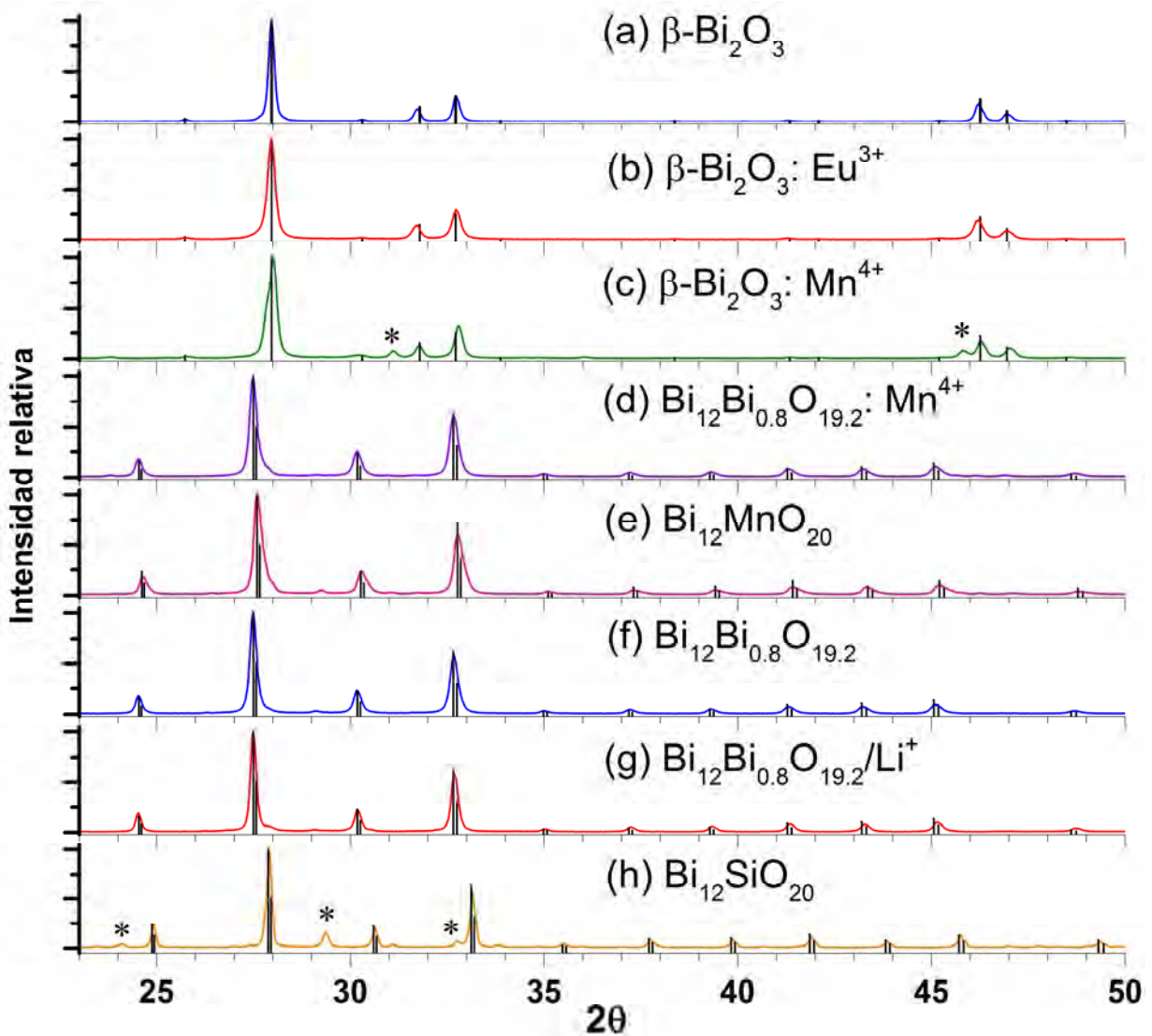


Figura 15A. Ampliación de la Figura 15 entre 23 y 50° en la escala de 2θ.

En la Tablas 12 se muestran los tamaños de cristalita para para la fase β - Bi_2O_3 sin dopar y dopada con Eu^{3+} y Mn^{4+} . El promedio de dicho tamaño para las fases β - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 : Eu^{3+} y β - Bi_2O_3 : Mn^{4+} fueron de 32, 30 y 36 nm, respectivamente. Para los óxidos de bismuto cuya celda unitaria es cúbica, los tamaños de cristalita aparecen en la Tabla 13. Los valores promedio de tamaño de cristalita se indican en paréntesis para cada fase como sigue: $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$ (30 nm), $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ (28 nm), $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ (32 nm), $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ (38 nm) y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (71 nm).

Tabla 12. FWHMs y tamaños de cristalita (nm) asociados a los planos con los picos más intensos de la fase β - Bi_2O_3 , sin dopar y las dopadas con Eu^{3+} o Mn^{4+} .

Fase	Plano	(201)	(002)	(200)	(222)	(400)	(203)	(421), (213)	(402)
β - Bi_2O_3	FWHMs	0.221	0.235	0.246	0.267	0.263	0.306	0.313	0.296
	Tamaños	34	35	31	32	33	29	28	30
β - Bi_2O_3 : Eu^{3+}	FWHMs	0.228	0.236	0.249	0.279	0.299	0.33	0.366	0.306
	Tamaños	30	33	31	30	32	27	26	30
β - Bi_2O_3 : Mn^{4+}	FWHMs	0.273	0.187	0.219	0.227	0.261	0.293	0.314	0.229
	Tamaños	30	47	37	40	35	31	27	45

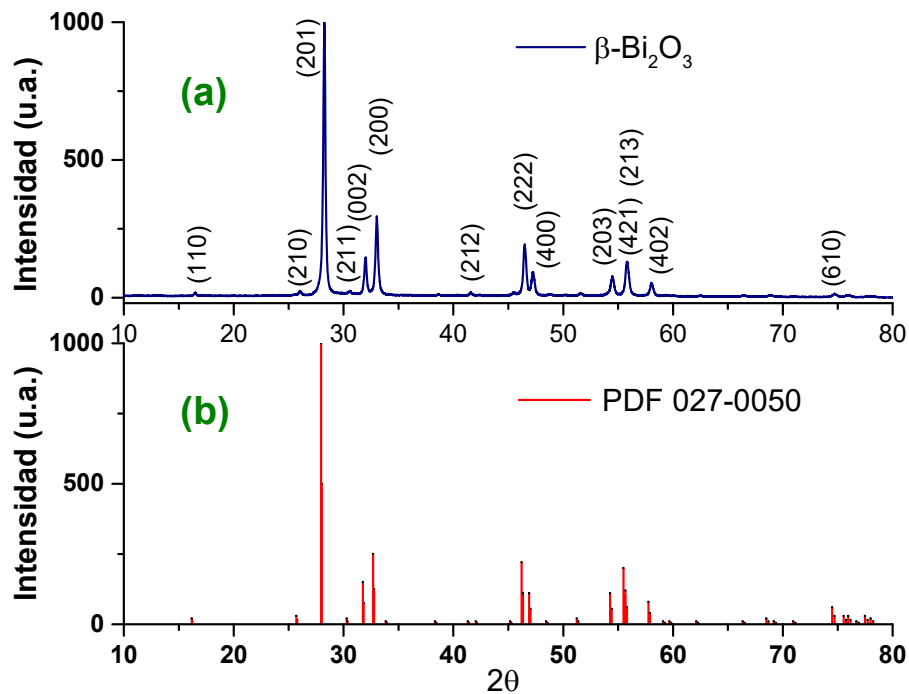


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X en polvos de nanopartículas de β - Bi_2O_3 : Eu^{3+} .

Tabla 13. FWHMs y tamaños de cristalita (nm) asociados a los planos con los picos más intensos de la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, sin dopar y dopadas con Li^+ , o Mn^{4+} .

Fase	Plano	(220)	(310)	(222)	(321)	(332)	(422)	(134)
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$	FWHMs	0.20	0.217	0.236	0.246	0.313	0.324	0.33
	Tamaños	38	33	33	30	25	26	25
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	FWHMs	0.229	0.241	0.266	0.278	0.353	0.315	0.326
	Tamaños	33	29	29	26	26	24	29
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$	FWHMs	0.183	0.199	0.220	0.235	0.287	0.300	0.291
	Tamaños	39	38	35	32	28	27	27
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$	FWHMs	0.166	0.174	0.189	0.206	0.249	0.250	0.262
	Tamaños	45	46	41	38	33	34	32
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	FWHMs	0.107	0.113	0.113	0.111	0.124	0.129	0.113
	Tamaños	86	68	76	75	65	62	65

Los patrones de difracción de rayos X en polvos, correspondientes a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Eu^{3+} , progresivamente calentada desde 450 to 570 °C, se muestran en la Figura 17. Como se observa en la Figura 17, se requiere calentar el polvo por encima de 570 °C para transformar toda la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopada con Eu^{3+} , en otra fase polimórfica. La fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sin iones dopantes, es estable únicamente a temperaturas menores a 450 °C. Aquí es pertinente mencionar que las energías de disociación de enlaces Bi-O y Eu-O son 337 y 473 kJ/mol, respectivamente.^[67] Es probable que la mayor energía del enlace Eu-O ayude a explicar la estabilidad térmica parcial de la fase metaestable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, la presencia del par solitario de electrones alrededor del Bi^{3+} impide la formación de un enlace químico con el oxígeno en la dirección donde se ubica ese par de electrones (véase la inserción en la parte superior izquierda de la Figura 17). Por otro lado, si se comparan los radios iónicos del Eu^{3+} , para los números de coordinación VI y VIII son 0.947 y 1.066 Å,

respectivamente, con el radio del Bi^{3+} (1.03 Å) con número de coordinación VI, resultan muy similares.^[29] Esta semejanza puede explicar la posible sustitución del Bi^{3+} por Eu^{3+} en el óxido de bismuto. Con los argumentos mencionados en este párrafo se puede esclarecer la estabilización parcial de la fase metaestable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

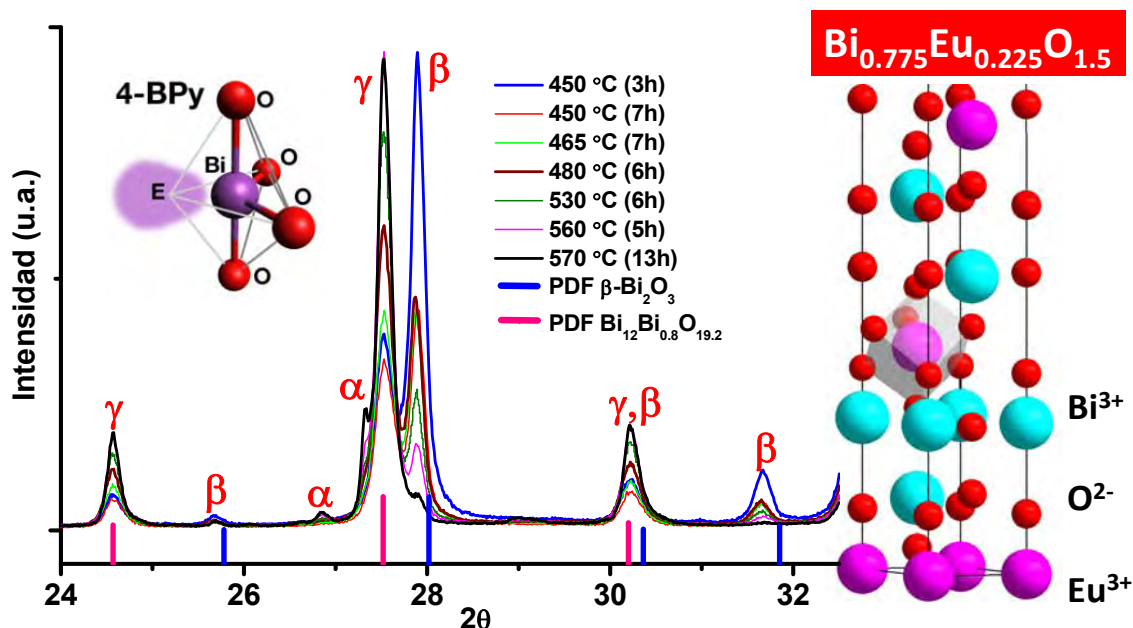


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X en polvos de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Eu^{3+} , cuando la muestra se calienta progresivamente desde 450 hasta 570 °C. A temperaturas más altas aparecen trazas de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, el parámetro valencia-enlace (R_{ij}) para una unión dada es de utilidad en cristalografía para predecir las longitudes de enlace. Los valores R_{ij} para Bi(III)-O y Eu(III)-O en óxidos son 2.09 y 2.076, respectivamente.^[80] Si los dos cationes tienen el mismo número de coordinación, las longitudes de enlace catión-oxígeno deberían ser muy similares;^[80,81] y el europio podría ser insertado como impureza sustitucional en la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, se tiene que proceder con precaución ya que se debe considerar que los números de coordinación para el ion Eu^{3+} van desde 6 hasta 12.^[82]

4.2 Espectroscopia de absorción y emisión atómica

Las concentraciones experimentales de los iones Li^+ , Mn^{4+} presentes en las muestras de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$ se muestran en la Tabla 14. También se determinaron las concentraciones de los iones sodio y litio en la mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v), que fue usada para disolver los óxidos bismuto que se analizaron mediante la espectroscopia de absorción atómica. El sodio es un catión que puede estar presente en pequeñas cantidades en el agua desionizada, en el HNO_3 , o en la superficie del material de vidrio. El catión sodio en la superficie se desprende debido a la corrosión del vidrio por parte del HNO_3 concentrado. El límite de cuantificación del método para el ion litio fue de 0.011 $\mu\text{g}/\text{mL}$. No se detectó litio presente en la mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$. El catión Li^+ disuelto en una mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ genera una coloración rojo-carmín cuando pasa a través de la llama aire-acetileno dentro de un equipo de absorción atómica (véase Figura 18).

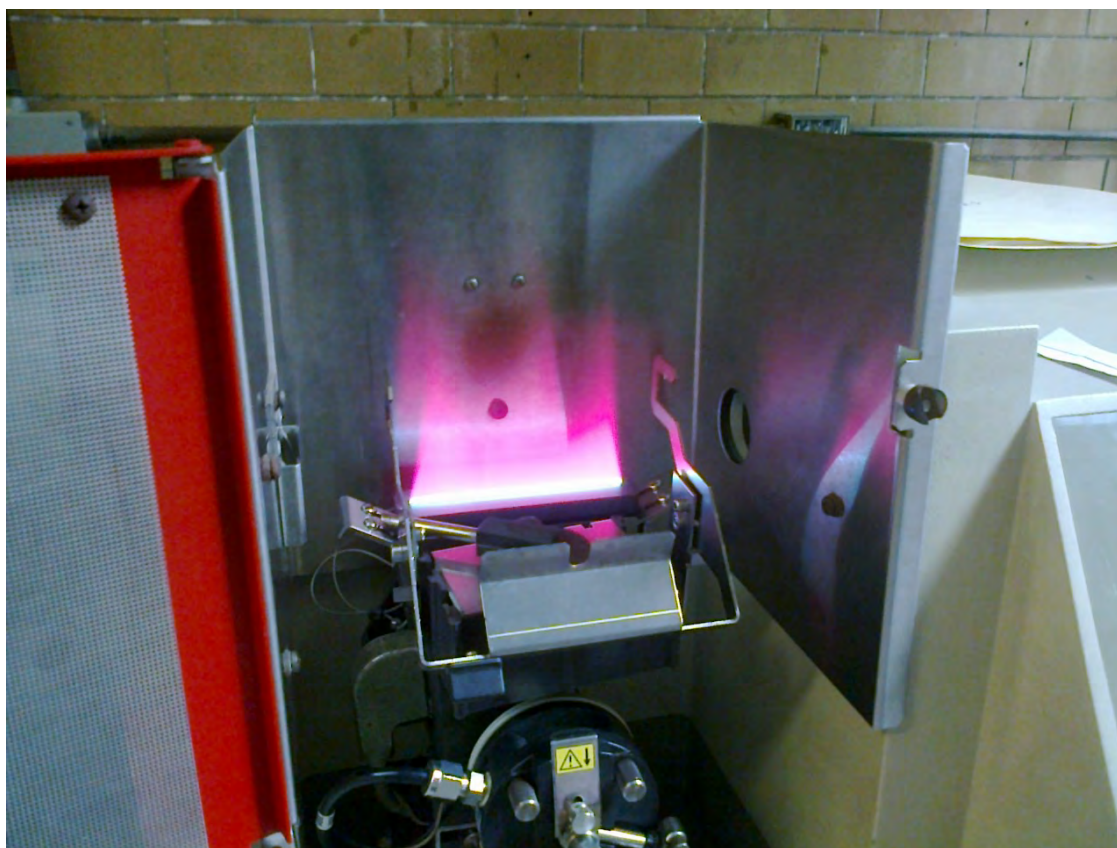


Figura 18. Imagen de la llama aire-acetileno en un espectrofotómetro de absorción atómica. El color rojo carmín (o fucsia) de la llama lo genera la emisión del ion litio que tiene una línea de emisión en 610.365 nm.

La cantidad de sodio encontrado en el polvo de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ fue de $48.2 \mu\text{g/g}$. Parte del sodio puede provenir del NaBH_4 usado para la síntesis de las nanopartículas del bismuto coloidal que dieron origen al $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ nanoestructurado. Estas nanoestructuras luego se usaron para preparar los óxidos de bismuto. Es importante tener un estimado de las cantidad de iones sodio presentes en las muestras de óxidos de bismuto porque los radios iónicos de los cationes Na^+ (1.02 \AA) y Bi^{3+} (1.03 \AA) son muy similares. Esta similitud favorece que durante el calentamiento de los óxidos de bismuto, los iones de sodio sustituyan algunos cationes de bismuto. Estos iones sodio también pueden ayudar a estabilizar las fases metaestables Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.

Tabla 14. Concentraciones en $\mu\text{g/g}$ de los cationes Li^+ , Mn^{4+} y Na^+ determinadas en óxidos de bismuto, sin dopar y dopados.

Técnica/muestra	$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$	$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$	$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$
Espectroscopia de absorción atómica	32.7 ± 3.34 (Na)	48.2 ± 15.32 (Na)	2375.0 ± 59.00 (Li) **	
Espectroscopia de emisión atómica		236 (Na)	2375 (Li)** 2080 (Li)**	1539.09 (Mn)**

**Estas muestras en principio deben contener una concentración similar de iones sodio a las muestras de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.

La concentración de iones litio, manganeso y sodio también fueron determinadas por espectroscopia de emisión atómica utilizando la líneas de 610.365 , 403.307 y 588.995 nm , respectivamente. El $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ empleado para preparar la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ al parecer no fue lavado exhaustivamente y por eso se obtuvo una concentración de $236 \mu\text{g/g}$ del ion sodio. Como se mostró en la Tabla 2, los estudios previos de óxidos de bismuto usaron NaOH durante la síntesis y no eliminaron el ion sodio; consecuentemente, los óxidos de bismuto reportados en la Tabla 2 pueden estar estabilizados, dopados o contaminados con el ion Na^+ . Una consideración adicional es que el ion sodio es un contaminante muy frecuente en muestras inorgánicas obtenidas por métodos de síntesis químicos. En esta tesis se usó una técnica sumamente sensible para cuantificar iones sodio (usualmente incorporados involuntariamente) presentes en fases de óxidos de

bismuto metaestables. Las concentraciones de iones litio y manganeso están en concentraciones esperadas. Esto demuestra que los iones litio o manganeso no difundieron en forma considerable hacia el crisol de alúmina y permanece en sus respectivos óxidos.

4.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido de ^{29}Si

El espectro NMR-MAS de ^{29}Si en estado sólido, del polvo compuesto por $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, con los subproductos Bi_2SiO_5 y remanentes de gel de sílice amorfa, se muestra en la Figura 19. La banda de resonancia localizada en -78.16 ppm corresponde a la fase $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.^[83] Las bandas en -100.08 y -111.28 ppm corresponden a los grupos $(\text{Si}-\text{O})_3\text{Si}-\text{OH}$ y $\text{Si}(\text{Si}-\text{O})_4$, propios de la gel de sílice desagregada, respectivamente.^[84,72,85]

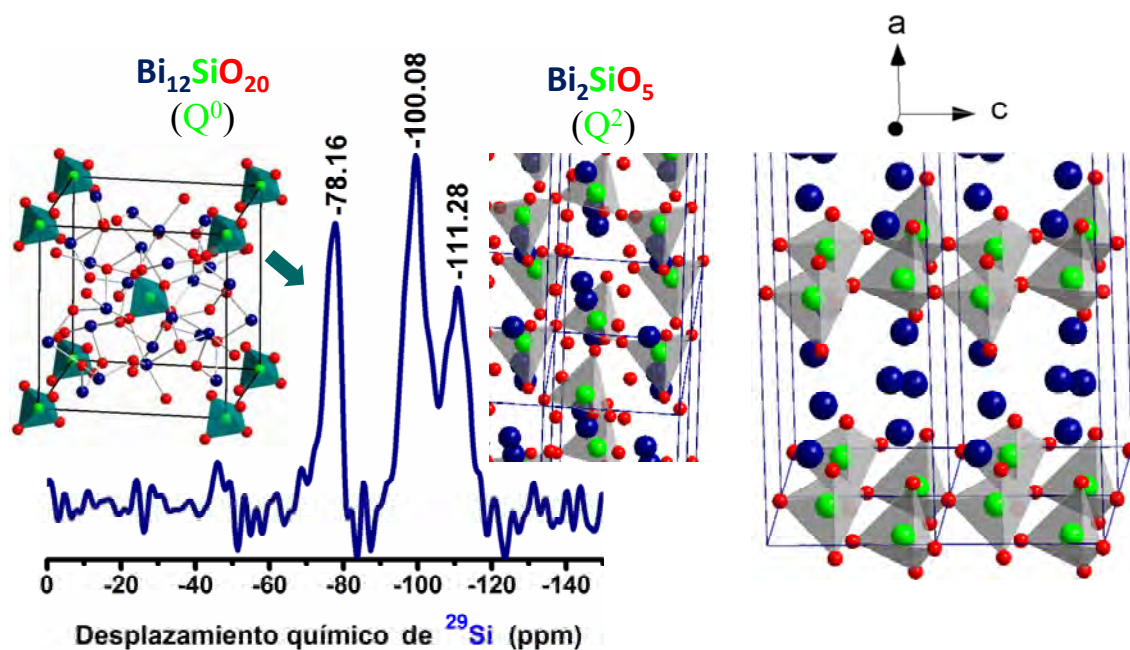


Figura 19. Espectro de RMN–MAS de ^{29}Si para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ que contiene como subproductos al Bi_2SiO_5 y remanentes de gel de sílice desagregada.

El símbolo de Q^n es comúnmente usado en la terminología de NMR de ^{29}Si , donde n es igual al número de átomos de oxígeno de grupos $\equiv\text{SiO}-$ enlazados al átomo de silicio central. Una banda a ~ -109 ppm corresponde al grupo Q^4 , i. e. $\text{Si}(\text{Si}-\text{O})_4$, mientras que una banda a ~ -99 ppm corresponde a un grupo Q^3 , i.e., $(\text{Si}-\text{O})_3\text{Si}-\text{OH}$.^[86,84] De acuerdo a Engelhardt,^[72] el desplazamiento químico (δ), para ^{29}Si estimado para unidades estructurales de silicatos tipo Q^0 , Q^1 y Q^2 , varía en los intervalos $66-73$, $76-83$ y $86-91$ ppm, respectivamente. Janes *et al.*^[85] propusieron un método para predecir los

desplazamientos químicos para ^{29}Si en una serie de silicatos, usando un método denominado electronegatividad de grupo (EN). Las ecuaciones (4) y (5) fueron establecidos empíricamente y simplemente se suman los 4 valores de las EN, de los 4 grupos enlazados al silicio.^[85]

$$\delta(\text{Si}) = -24.336 \sum \text{EN} + 279.27 \quad (4)$$

$$\text{EN}(\text{OSi}) = \frac{\text{ángulo SiOSi}}{136.79} + 2.9235 \quad (5)$$

Para propósitos de comparación, los valores de δ del ^{29}Si para algunos silicatos tipo Q^0 fueron compilados en la Tabla 15. Nótese que el valor de δ para el ^{29}Si en $\text{Bi}_{12}\text{Si}_1\text{O}_{20}$ es menos negativo que para el ^{29}Si en aluminosilicatos tipo Q^0 (-79.9, -82.9 y -87.1).

La estructura del Bi_2SiO_5 tiene una capa de cadenas de silicatos unidimensionales $(\text{Si-O-Si})_n$ localizadas entre dos capas de Bi_2O_2 .^[87] (véanse los tetraedros que comparten un vértice en la parte derecha de la Figura 19; se omitieron los átomos de oxígeno que no están unidos al silicio para mayor claridad). Por lo tanto, el Si^{4+} en esas cadenas es una unidad estructural tipo Q^2 . En la parte inferior de la Tabla 15 aparecen los valores de δ para silicatos selectos tipo Q^2 y Q^4 . Nótese que en silicatos tipo Q^2 el valor de δ se hace más negativo a medida que el ángulo Si-O-Si incrementa. La misma tendencia se mantiene entre silicatos tipo Q^4 . Con las posiciones atómicas reportadas en la referencia [87], el ángulo en Bi_2SiO_5 es 170.8° . El valor de este mismo ángulo es 147.8° si se usan las posiciones atómicas publicadas en la referencia [88]. Es pertinente mencionar que la medición de los valores del ángulo Si-O-Si se hizo usando el *software Diamond*.

Tabla 15. Desplazamientos químicos (δ) del ^{29}Si en silicatos que contienen silicio tipo Q^0 y Q^2 . Los valores de los ángulos están en grados y los desplazamientos en ppm.^[72,85,83]

Compuesto	Grupo	Electronegatividad para cationes. ^[89]	Q^n	Ángulo Si-O-Si,	δ	Electronegatividad de grupo (EN)
Mg_2SiO_4	OMg	1.234 (VI)	Q^0		-61.9	3.5048
Li_4SiO_4	OLi	1.043 (IV)	Q^0		-64.9	
NaH_3SiO_4	OH				-66.4	3.5882
Ba_2SiO_4	OBa	1.115 (VIII)	Q^0		-70.3	3.5911
$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	OCa	1.132 (VIII)	Q^0		-71.4	3.6058
Be_2SiO_4	OBe	1.453 (IV)	Q^0		-74.2	3.6312
Zeolita (Na-Ga Y)	OGa	1.579 (VI)	Q^0		-78.3	3.6651
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	OBi	1.434 (V)	Q^0		-78.3	
Al_2SiO_5 andalusita	OAl	1.691 (IV)	Q^0		-79.9	
Al_2SiO_5 kyanita			Q^0		-82.9	
Zeolita			Q^0		-84.2	3.7339
Al_2SiO_5 sillimanita			Q^0		-87.1	
Li_2SiO_3	OLi	1.043 (IV)	Q^2	124	-74.5	3.4385
Na_2SiO_3	ONa	1.028 (IV)	Q^2	133.7	-78.0	3.4395
Ba_2SiO_3	OBa	1.115 (VIII)	Q^2	128.2	-80.3	
$\beta\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	OCa	1.132 (VIII)	Q^2	145.4	-89.2	
Bi_2SiO_5	OBi	1.434 (V)	Q^2	147.8 (a)	-94.0	
Bi_2SiO_5	OBi	1.434 (V)	Q^2	170 (b)	-102.2	
SiO_2 cristobalita	OSi	2.245 (IV)	Q^4	146.8	-109.9	3.9979
SiO_2 coesita T1	OSi	2.245 (IV)	Q^4	180.0	-113.9	4.2393

(a) Ángulos tomados de la ref. [88]. (b) Ángulos tomados de la ref. [87].

Na-Ga Y: $\text{Na}_2[(\text{GaO}_2)_{1.96}(\text{AlO}_2)_{0.04}(\text{SiO}_2)_{4.33}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Los valores de δ para Bi_2SiO_5 son estimados en esta tesis. Los números romanos entre paréntesis corresponden a los números de coordinación, NC.

Usando el valor de 170.8° para el ángulo Si–O–Si correspondiente al Bi_2SiO_5 en la ecuación (5), la EN obtenida para cada uno de los dos grupos OSi es de 4.1721. La EN para cada uno de los 2 grupos de BiO remanentes debe ser similar al valor reportado para el grupo GaO (3.6651).^[85] Este valor o aproximación tiene sentido porque el δ para la zeolita $\text{Na}_2[(\text{GaO}_2)]_{1.96}(\text{AlO}_2)_{0.04}(\text{SiO}_2)_{4.33} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ es -78.3 ppm; en esta zeolita los 4 átomos de oxígeno que forman el tetraedro alrededor del Si^{4+} están unidos al ion de Ga^{3+} . Entonces, al sustituir $\sum \text{EN} = 2 \cdot 4.1721 + 2 \cdot 3.6651 = 15.6744$ en la ecuación (4), el desplazamiento químico pronosticado para el Bi_2SiO_5 es -102.2 ppm. Sin embargo, si se usa el valor de 147.8° (para el ángulo Si–O–Si) en la ecuación (5), el valor de δ obtenido es de -94.0 ppm. Este análisis permite sugerir que la banda NMR para ^{29}Si en Bi_2SiO_5 se traslapa con la banda de la unidad estructural $(\text{Si}-\text{O})_3\text{Si}-\text{OH}$ de la gel de sílice amorfa.

El valor de δ para ^{29}Si es más negativo cuanto mayor sea la sumatoria de las fuerzas de enlaces (*bond strengths*) entre los 4 átomos de oxígeno que está formando el tetraedro alrededor del Si^{4+} y los 4 cationes que forman los poliedros vecinos.^[90] Para el caso de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ son 4 enlaces Bi–O mientras que para Bi_2SiO_5 son 2 enlaces Bi–O y 2 enlaces Si–O.

En la Figura 19, el área bajo la curva para las bandas asociadas a la gel de sílice más Bi_2SiO_5 , (véanse las bandas ubicadas en valores de δ , -100.08 y -111.28), es 3.18 veces mayor que el área bajo la curva para el $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, banda ubicada en δ -78.16. Esto se debe a que el % atómico de silicio en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ es solo del 3.03, mientras que para Bi_2SiO_5 y SiO_2 este % es de 12.5 y 33.33%, respectivamente. Los resultados de este experimento demuestran que, en términos de % atómico, la composición de la muestra es principalmente $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (teniendo en cuenta que de cada 33 átomos del óxido solo uno es de Si). Es pertinente señalar que no es posible determinar la presencia del gel de sílice por medio de la difracción de rayos X en polvos; consecuentemente, este resultado obtenido a partir de este experimento de RMN de ^{29}Si es importante. Otro resultado muy apreciado es la ubicación en la Tabla 15 del valor de δ del ^{29}Si para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ comparado con otros silicatos tipo Q^0 . Es conveniente aclarar que para los demás materiales preparados en esta tesis no se empleó esta técnica, simplemente porque los polvos no contenían silicio.

4.4 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

4.4.1 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

En las Figuras 20a y 20b se muestran imágenes TEM de nanoestructuras de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, sintetizado a pH 9, cuya forma es principalmente de nanoplacas. La imagen HR-TEM de esa misma muestra permite ver una nanoestructura cuya distancia interplanar (d) de la cara expuesta es de 2.73 Å. Esta distancia corresponde a los planos (002) o (0100); sin embargo, es más probable que pertenezca el plano (002) porque los planos paralelos al (0100), mostrados en la Figuras 12 y 13e, tienen un ancho de pico a mitad de altura (FWHM) mayor que los otros planos.

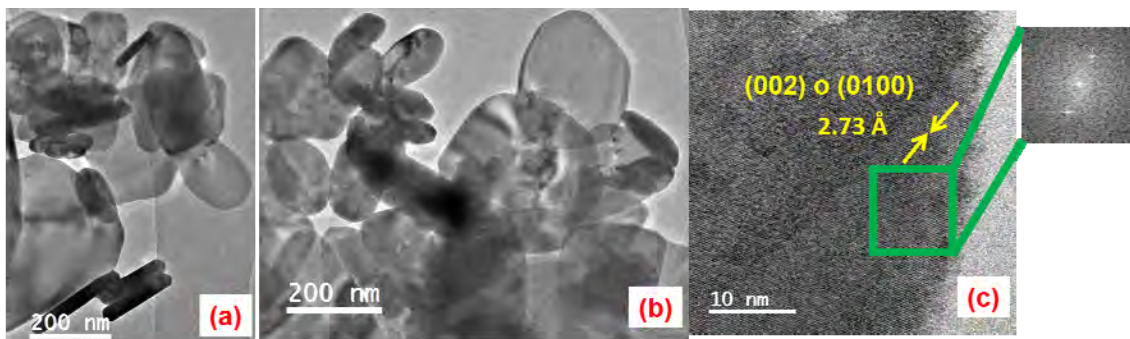


Figura 20. Imágenes TEM (a, b) y HR-TEM (c) de nanopartículas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ sintetizadas a pH 9. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

La Figura 21a es una imagen SEM que muestra algunas estructuras de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ con forma de placas; esta muestra fue sintetizada a pH 5.5. Esta forma de placa explica porque los tamaños de cristalita, tomando en cuenta los planos (121) y (002), mostrados en la Figura 14, son del alrededor de 40 nm; mientras que para los demás planos, los tamaños de cristalita son de 20 nm, o menos. La imagen HR-TEM exhibida en la Figura 21b, confirma que hay nanoestructuras con tamaño de cristalita mayor que 40 nm, a lo largo del plano (002). La imagen HR-TEM presentada en la Figura 20c es otra región de la misma muestra que exhibe varias nanopartículas cuyo tamaño es de alrededor de 6 nm. Estas NPs de 6 nm están rodeando una nanopartícula de mayor tamaño. La transformada de Fourier reducida de la imagen mostrada en 21(c) se muestra en la Figura 21d. Los dos spots más brillantes que están en 2.76 Å indican que los planos que se observan en la Figura 21c corresponden a la familia de planos (002). En esa misma muestra, también se

observaron pequeñas NPs cuyos planos expuestos son el (080) y (121), como se indica en las Figuras 21(e) y 21(f).

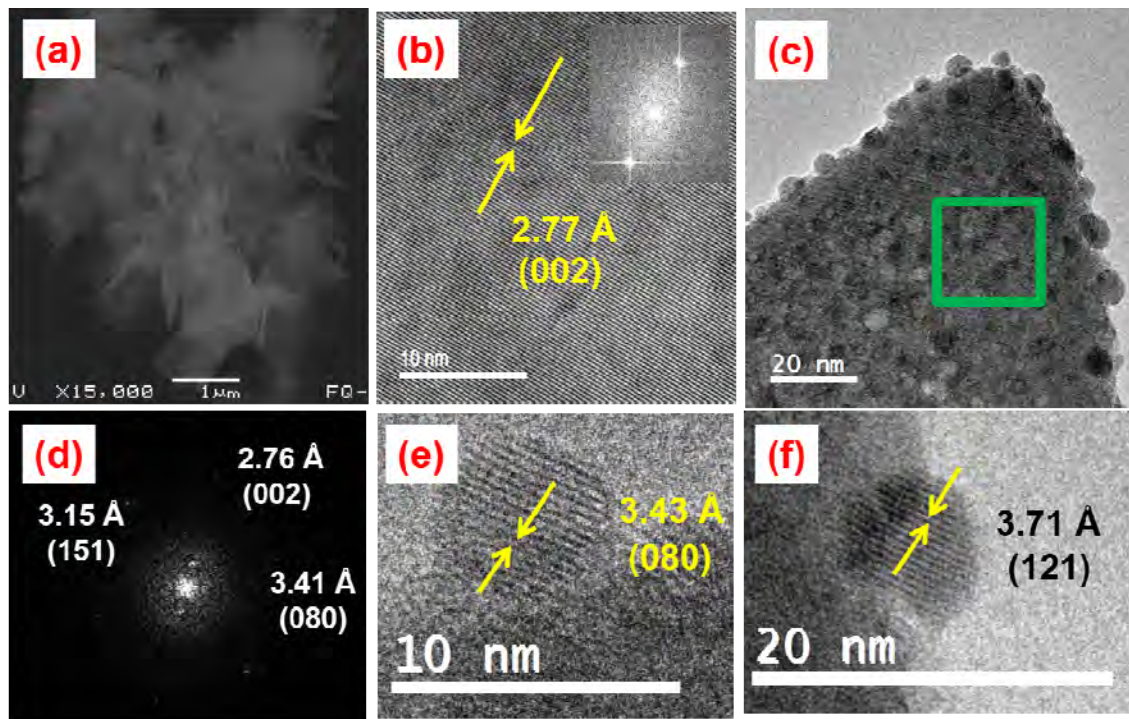


Figura 21. Imágenes SEM (a) y HR-TEM (b, c, e, f) de nanopartículas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ sintetizadas a pH 5.5. (d) Transformada de Fourier reducida de la imagen mostrada en (c). El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

4.4.2 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Eu^{3+}

Es oportuno recordar que la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es inestable en condiciones ambientales, es por esta razón que se prepararon muestras de esta fase dopadas con diferentes cationes. Tal es el caso del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Eu^{3+} nanoestructurado. En la Figura 22 se presenta una imagen TEM de nanopartículas (NPs) de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Eu^{3+} . El tamaño aproximado de las NPs es de 14 nm. El tamaño de cristalita para esta muestra obtenido usando la ecuación de Scherrer fue de alrededor de 30 nm (véase la Tabla 12).

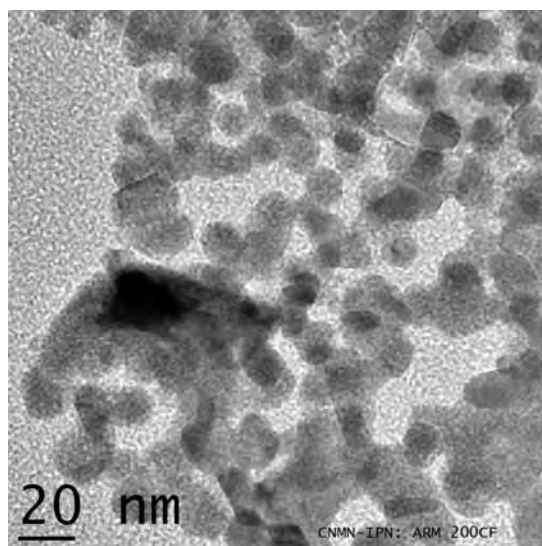


Figura 22. Imagen TEM de nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. El estudio fue realizado después de aproximadamente dos meses de la preparación de la muestra.

4.4.3 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$

En las imágenes TEM de nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ el tamaño aproximado de las NPs es de alrededor de 20 nm (Figuras 23a y 23b). La imagen HR-TEM de la muestra $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ tiene una distancia interplanar de 3.18 Å que corresponde al plano (201) de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 23c). Este plano tiene asociado el pico más intenso de la fase (véase PDF 00-027-0050). En la Figura 23d se exhibe la imagen HR-TEM de una NP de 10 nm en la superficie de la muestra que se transformó de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ a $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, debido a la interacción con el CO_2 atmosférico, después de dos meses de haber sido preparada. La distancia interplanar de la faceta expuesta hacia el microscopio electrónico es de 3.73 Å, que corresponde a la familia de planos (121) del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

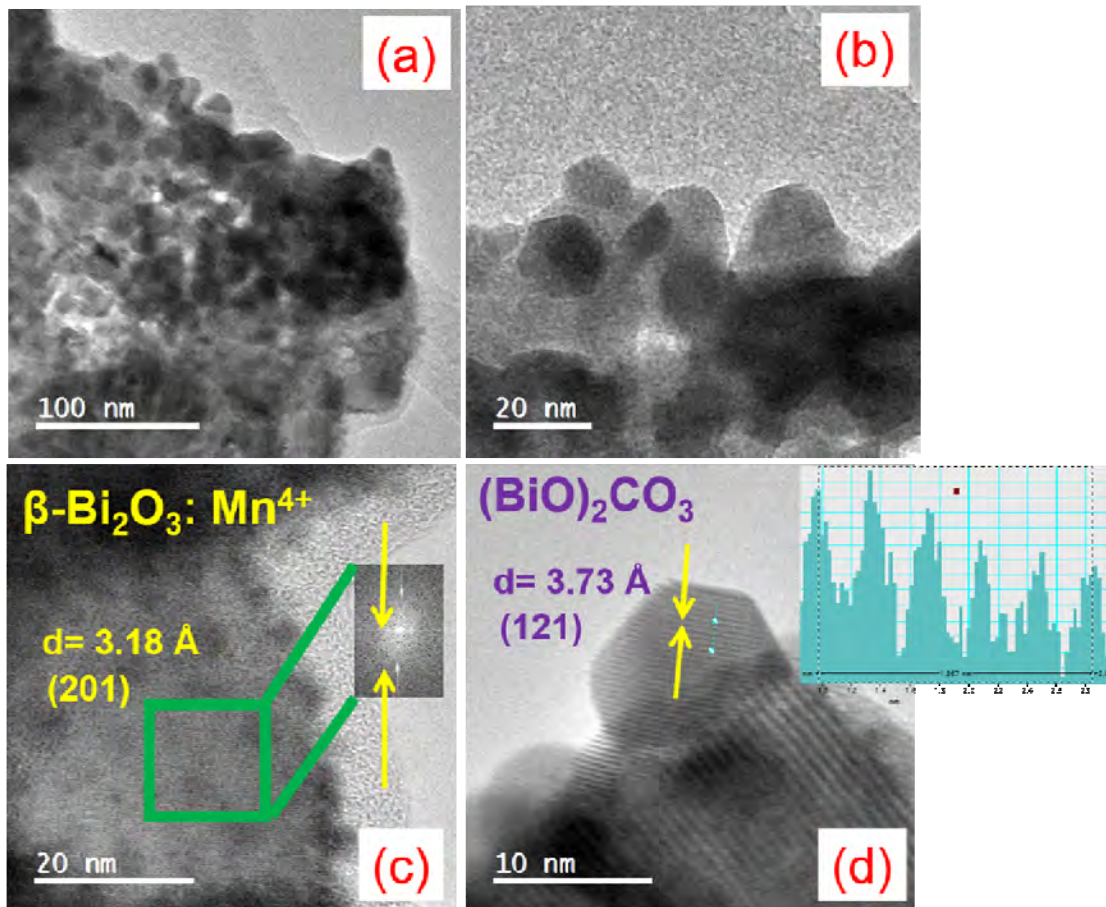


Figura 23. Imágenes de TEM (a, b) y de HR-TEM (c) de nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$. (d) HR-TEM de una NP de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ formada en la superficie de la muestra de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$. El estudio fue realizado después de aproximadamente dos meses de la preparación de la muestra.

4.4.4 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$

En las imágenes SEM de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ se observa una morfología de fibra y no se observan partículas sinterizadas, véase la Figura 24. El contraste brillante es homogéneo en toda la muestra, véase la imagen obtenida a partir de electrones retrodispersados, Figura 24a. Este contraste homogéneo apoya la idea que el catión bismuto está uniformemente distribuido en toda la muestra. En el espectro EDS de esta muestra se observaron solo los iones bismuto y oxígeno; posibles impurezas como el ion sodio no se detectaron para esta muestra. En las imágenes obtenidas por TEM y HR-TEM para la misma muestra se observa que hay un considerable número de nanopartículas

cuyo tamaño es de alrededor de 15 nm, véase Figura 25. La distancia interplanar de 4.13 Å medida en la Figura 25b corresponde al plano (211) de la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.

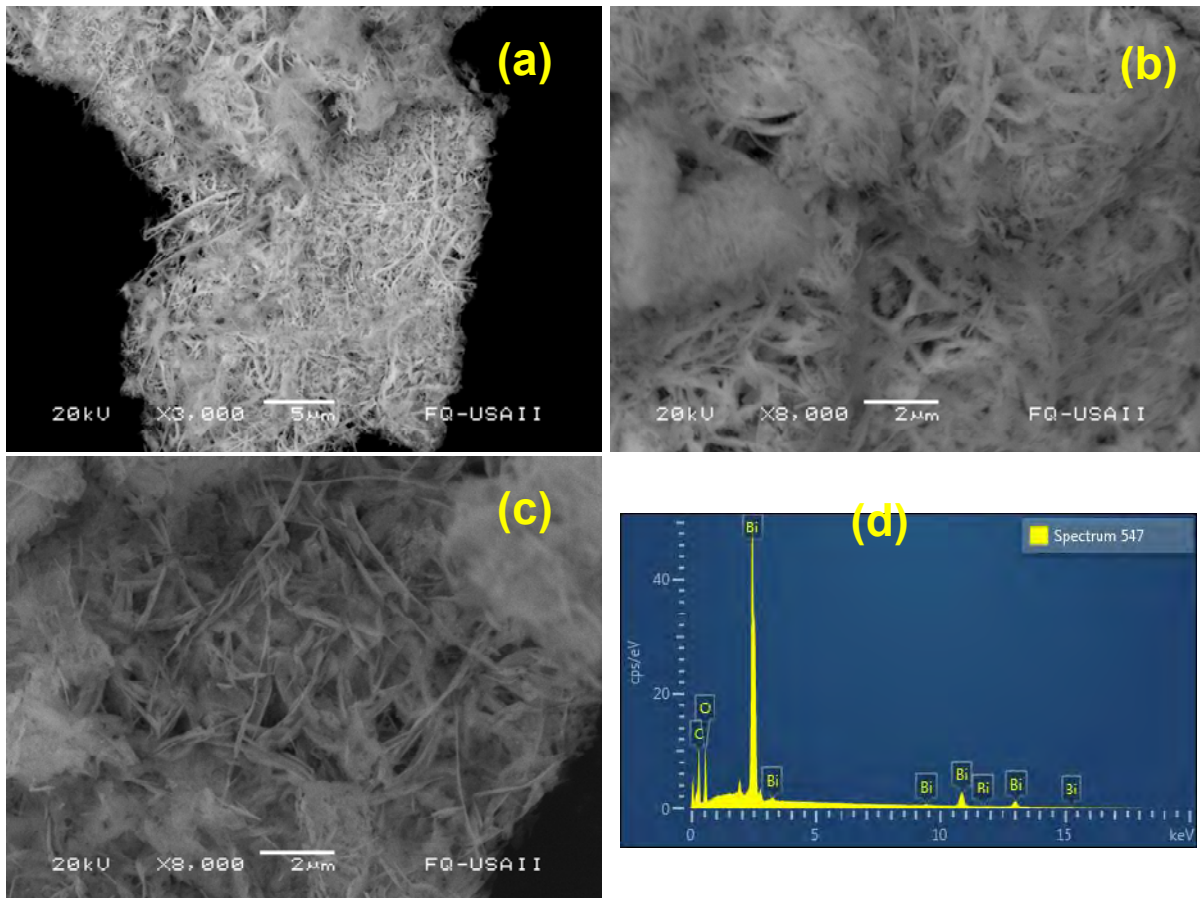


Figura 24. imágenes de SEM (a, b, c) y espectro de EDS (d) de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. La imagen en (a) se obtuvo a partir de electrones retrodispersados mientras que las imágenes en (b) y (c) a partir de electrones secundarios. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

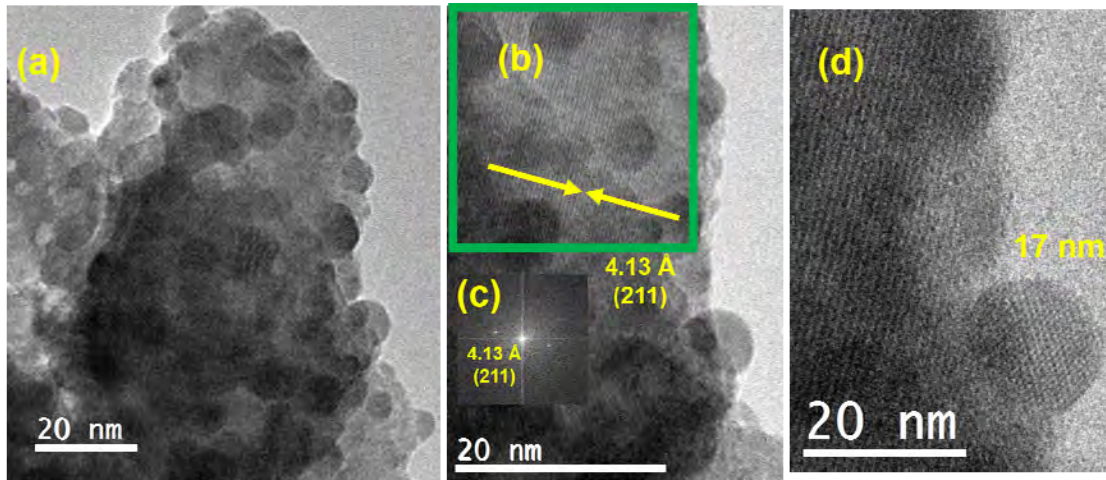


Figura 25. Imágenes de TEM (a) y de HR-TEM (b, d) de nanopartículas de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. La imagen en (c) corresponde a la transformada de Fourier de la zona en el recuadro en verde en (b). El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

4.4.5 $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$

En las imágenes de SEM del $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ no se observan partículas sinterizadas, Figura 26. El contraste en la imagen de la Figura 26c, obtenida a partir de electrones retrodispersados, no es homogéneo en toda la muestra; la causa de esta variación en contraste puede ser que el espesor de la muestra es muy variable a lo largo de la muestra. No se observan partículas sinterizadas del tamaño de micras. En las imágenes de HR-TEM, en una región localizada en el borde de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ (Figura 27a) se observa una zona continua de planos paralelos; posiblemente esto se debe a que se trata de una sola partícula.

En la Figura 27b la zona no es continua porque se observa la presencia de un patrón Moiré en el centro de la imagen. Las transformadas de Fourier de las imágenes en las Figuras 27a y 27b se muestran en las Figuras 27c y 27d, respectivamente. Los *spots* en las transformadas permiten asignar las distancias interplanares a los planos (220), (532) y (321) del óxido $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. Esto fue posible porque el catión litio no incrementó notablemente las distancias interplanares o parámetros de red del óxido.

A diferencia de la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ (que no contenía litio), en la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ no se observaron las partículas de tamaño alrededor de 15 nm, hay partículas más grandes en las imágenes de TEM o HR-TEM, Figura 27a y 27b. Este se atribuye a que la muestra que contiene litio tiene más tiempo de calentamiento, o que el litio puede promover el crecimiento de partículas de óxido de bismuto y que puede funcionar como un agente fundente.^[91,92]

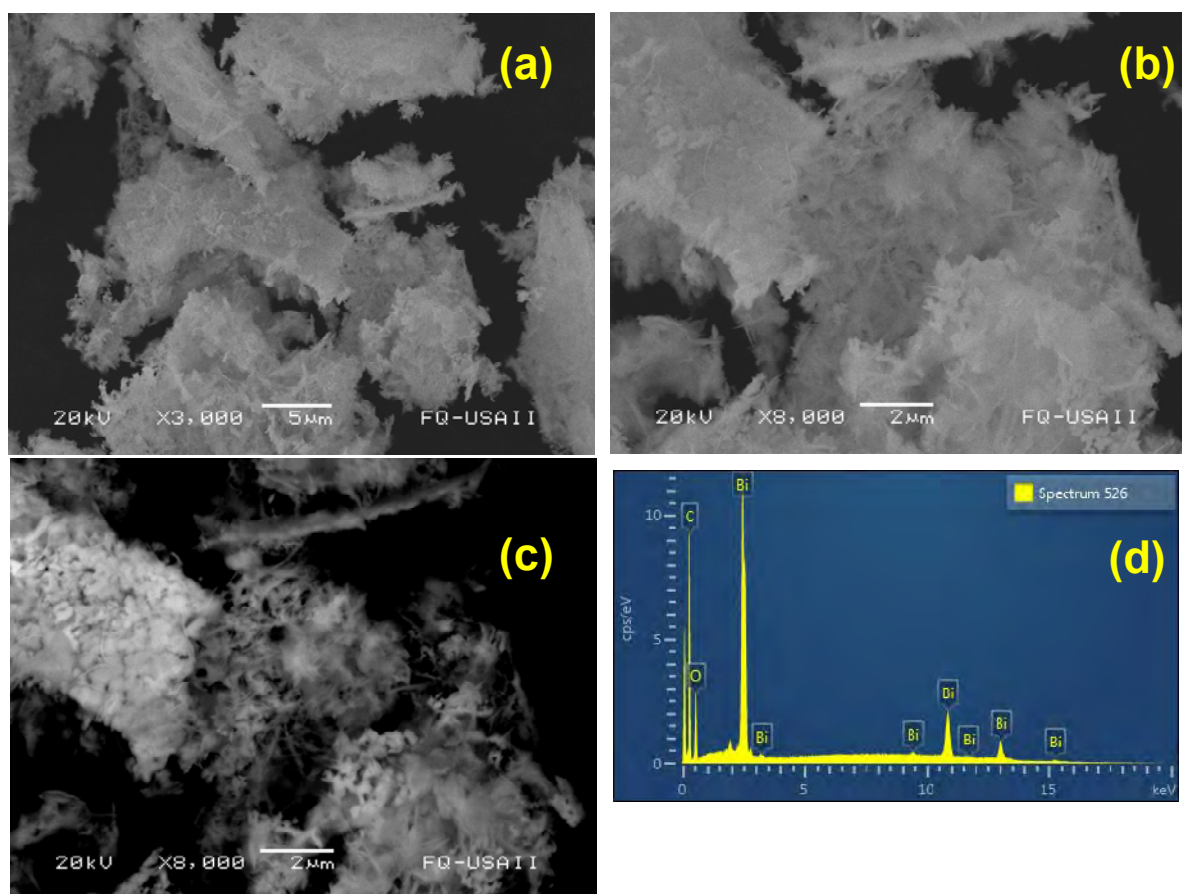


Figura 26. imágenes de SEM (a, b, c) y espectro de EDS (d) de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$. Las imágenes en (a) y (b) se obtuvieron a partir de electrones secundarios mientras que en (c) a partir de electrones retrodispersados. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

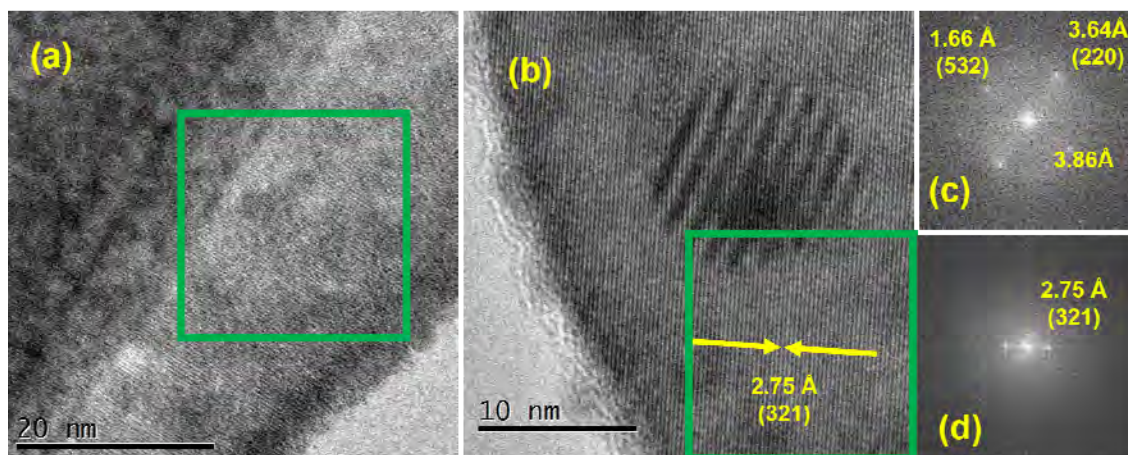


Figura 27. Imágenes HR-TEM de nanopartículas de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ en dos zonas de la misma muestra (a, b). Las imágenes en c y d corresponden a las transformadas de Fourier de las imágenes en (a) y (b), respectivamente. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

4.4.6 $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$

La morfología de la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ se muestra en la Figuras 28(a)-(c). En las Figuras 28b y 28c se observa un grupo de al menos 5 partículas esféricas cuyo diámetro es de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. En la imagen obtenida a partir de electrones retrodispersados (Figura 28c), estas partículas tienen un contraste más oscuro que el resto de la muestra. Esta diferencia de contraste puede ser debido a que estas partículas tengan un menor contenido de bismuto que el resto de la muestra. La otra posible causa de la diferencia de contraste, es que las partículas son más compactas, o densas que el resto de la muestra. En el espectro EDS se confirma la presencia de los elementos bismuto, manganeso y oxígeno.

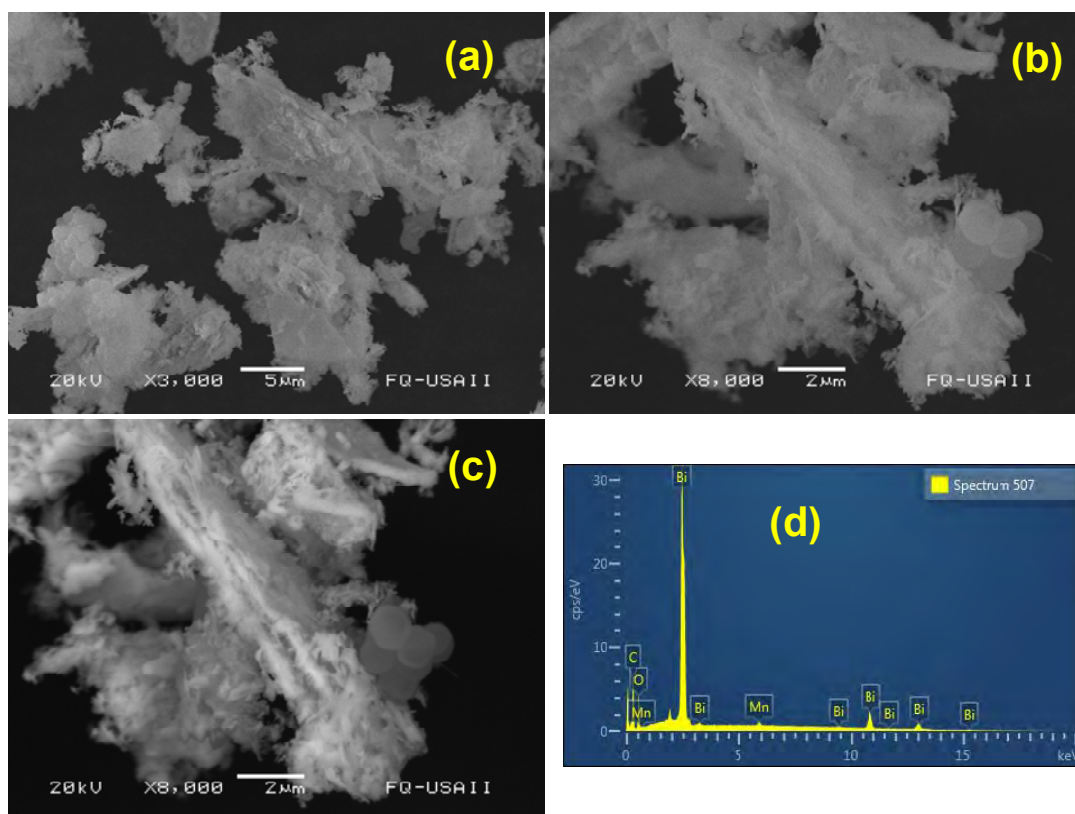


Figura 28. imágenes de SEM (a, b, c) y espectro de EDS (d) de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. Las imágenes en (a) y (b) se obtuvieron a partir de electrones secundarios mientras que en (c) a partir de electrones retrodispersados. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

Las imágenes TEM y HR-TEM para esta misma muestra permiten observar que hay un número considerable de nanopartículas cuyo tamaño es de alrededor de 10 nm (Figura 29). A partir de las distancias interplanares medidas, para algunas nanopartículas en las imágenes presentadas en las Figuras 29c, 29d y 29e, se confirma que efectivamente corresponden al semiconductor $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. Algunos estudios previos de $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ no presentaron imágenes de HR-TEM, consecuentemente no es posible conocer el tamaño de sus partículas.^[50]

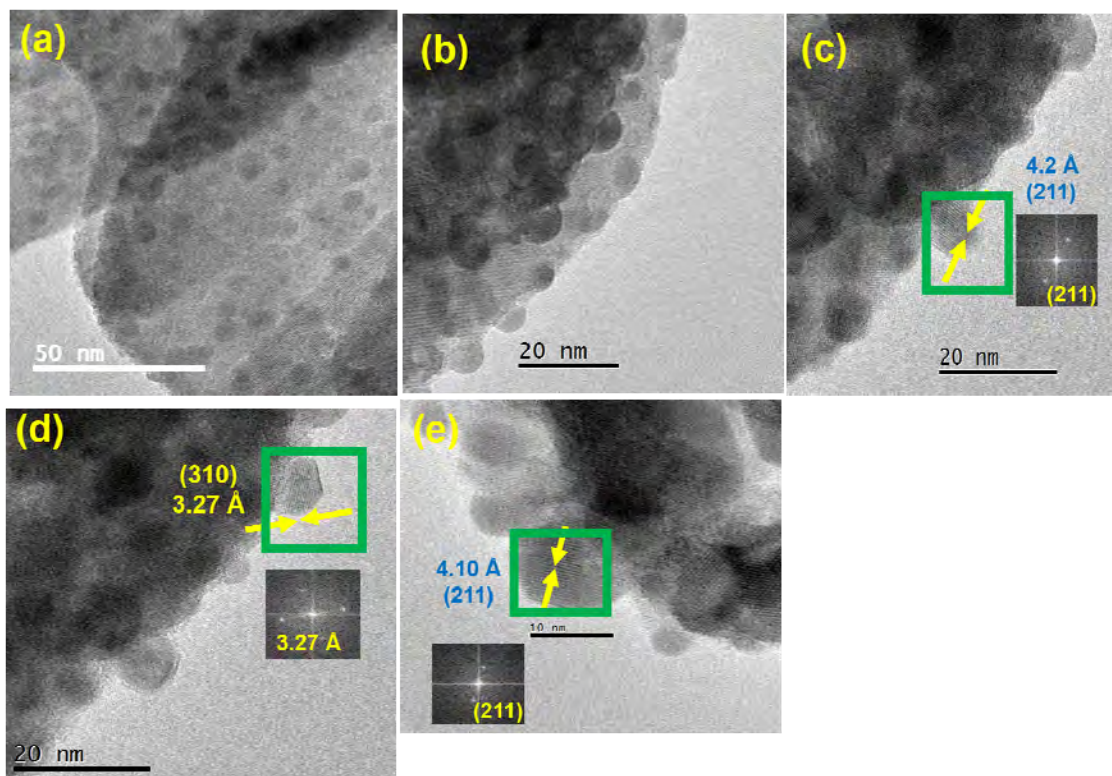


Figura 29. Imágenes TEM y HR-TEM de nanopartículas de $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

4.4.7 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

En la Figura 30 se presentan el espectro EDS y las imágenes SEM de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ que contiene como subproductos: a) Bi_2SiO_5 (determinado por XRD) y b) gel de sílice amorfa (determinada por RMN de ^{29}Si). Se tomaron espectros en 17 zonas de la muestra para hacer un análisis cuantitativo, pero los valores obtenidos están alejados de la composición real. Esta diferencia se debe a que el análisis espectroscópico de rayos X característicos, es influenciado por los efectos de número atómico (Z), efecto de absorción (A) y efecto de excitación fluorescente (F); los cuales son denominados en conjunto como corrección ZAF.^[93] El efecto atómico es más crítico cuando la diferencia entre los números atómicos de los elementos que conforman la muestra es grande.^[93] Los valores de Z para los átomos de oxígeno, silicio y bismuto son 8, 14 y 83, respectivamente. Claramente, se evidencia una diferencia muy grande en el valor de Z entre el Bi y los otros dos elementos. Con respecto al efecto de absorción, el bismuto absorbe un parte de los rayos X generados

en el espécimen para hacer la medición, y de este modo afecta el resultado de la medición. No se observó la presencia del ion aluminio procedente del crisol.

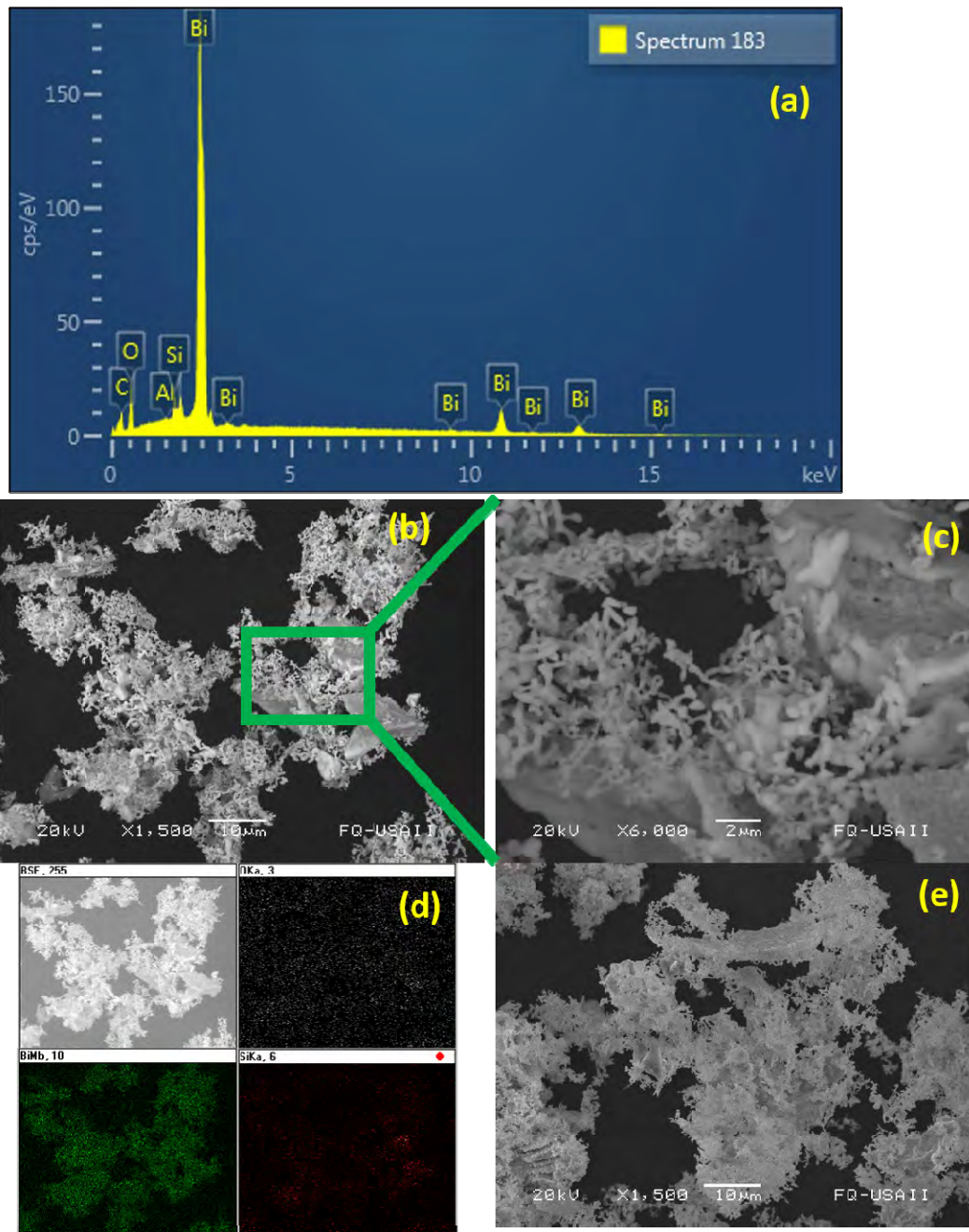


Figura 30. Espectro EDS (a) e imágenes SEM de una muestra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (b, c, e). (d) Imagen SEM de la misma zona que en (b) y sus correspondientes mapeos para los elementos O, Bi y Si. Las imágenes en (b) y (c) se obtuvieron a partir de electrones retrodispersados mientras que en (d) y (e) a partir de electrones secundarios. El estudio fue realizado después de aproximadamente dos meses de la preparación de la muestra.

En las imágenes SEM presentadas en las Figuras 30b y 30c, obtenida a partir de electrones retrodispersados, se observa una morfología dendrítica que podría corresponder al SiO_2 . Teniendo en cuenta que el gel de sílice es un material no conductor electrónico, puede ocurrir una acumulación de carga negativa proveniente del haz de electrones acelerados a 20 kV. Aunque la muestra se recubre con una cinta de carbón para evitar esta acumulación de electrones durante la medición en el microscopio, la morfología tipo gel del SiO_2 impide un buen contacto con el carbón conductor para liberar los electrones acumulados. Esta acumulación de carga origina que las zonas brillantes en la Figuras 30b y 30c puede ser debido a la alta densidad de electrones, y no a un alto contenido de cationes Bi^{3+} .

Por otro lado, el alto contenido de bismuto en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (masa atómica: 208.98 uma) hace que el contraste debe de ser más claro que el SiO_2 . Por esta razón, no se puede descartar que la estructura dendrítica de apariencia más clara en la Figura 30b contenga o corresponda al $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. En el mapeo para el bismuto mostrado en la Figura 30d se observa la presencia de este elemento distribuido en toda la muestra. La imagen SEM obtenida a partir de electrones secundarios, mostrada en la Figura 30e, confirma la morfología dendrítica para la mayor parte de la muestra. Adicionalmente, en las imágenes de las Figuras 30b y 30c se observan algunas partículas más oscuras, en comparación con las imágenes de partículas con forma dendrítica; Esta diferencia se explica por el mayor contenido de Si^{4+} (masa atómica: 28 uma) que es 7.46 veces más ligero que el Bi^{3+} .

A partir de las imágenes HR-TEM, correspondientes a las partículas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ mostradas en las Figuras 31a y 31b, se puede ver que no hay partículas pequeñas. Este resultado es consistente con el hecho de que este material fue preparado usando un calentamiento de hasta 650 °C por 9 horas. También, hay congruencia con el hecho de que el tamaño de cristalita para las partículas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ fue superior a 70 nm para cada una de los planos cristalográficos mostrados en la Tabla 13.

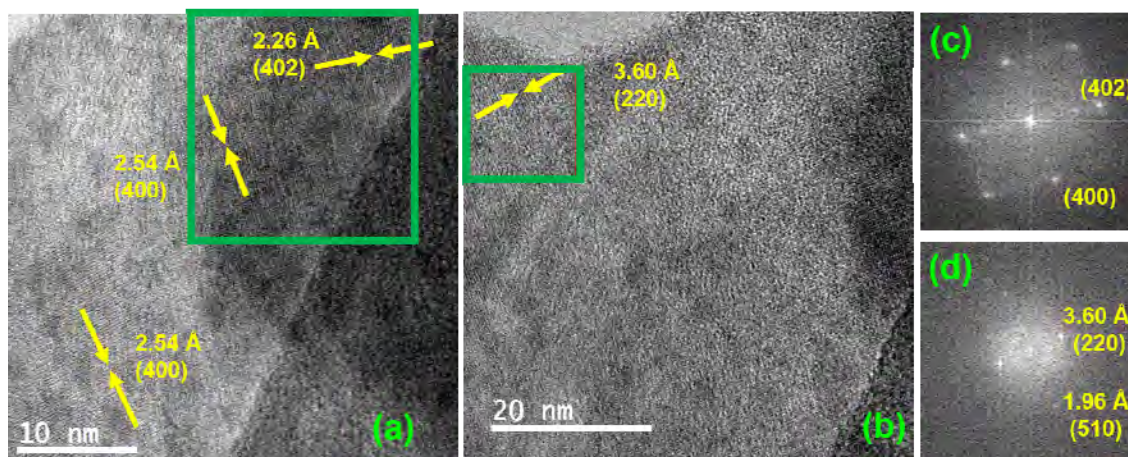


Figura 31. Imágenes HR-TEM de las partículas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ para la misma muestra en dos zonas (a, b). Las transformadas de Fourier de la imágenes a y b se muestran en las zonas c y d, respectivamente. El estudio fue realizado después de aproximadamente tres meses de la preparación de la muestra.

4.5 Espectroscopia de dispersión Raman

En la Figura 32a se muestran las bandas de dispersión Raman de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que coinciden con lo registrado en la literatura. Es importante notar que para la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ todos los picos están ubicados en energías menores de 500 cm^{-1} debido a la alta masa atómica del bismuto (209 uma). Por consiguiente, las bandas localizadas en energías mayores de 500 cm^{-1} en el espectro Raman corresponden a un dopante u otra fase. Las bandas en 1557 , 1898 , 2472 y 2715 cm^{-1} en la Figura 32b corresponden al ion Eu^{3+} , dopante de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Estas bandas son muy anchas porque corresponden a emisiones provenientes de transiciones $4f^6\text{-}4f^6$ del ion Eu^{3+} , y no a bandas de dispersión Raman.

Los niveles energéticos del ion Eu^{3+} y sus correspondientes términos espectroscópicos se muestran en la Figura 33. El láser de longitud de onda de 532 nm (energía: $18797\text{ cm}^{-1} = 2.33\text{ eV}$) promueve electrones desde el estado basal del ion Eu^{3+} (${}^7\text{F}^0$) hasta un estado virtual (véase flecha y línea verdes). Luego los electrones caen al nivel ${}^5\text{D}_0$ como se indica mediante la flecha (a) en la Figura 33. Inmediatamente, los electrones en el nivel ${}^5\text{D}_0$ caen a uno de los niveles ${}^7\text{F}_j$ (donde $j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ y 6) con la correspondiente emisión de fotones, como se indica por las flechas etiquetadas como (b), (c) y (d) en la Figura 33.

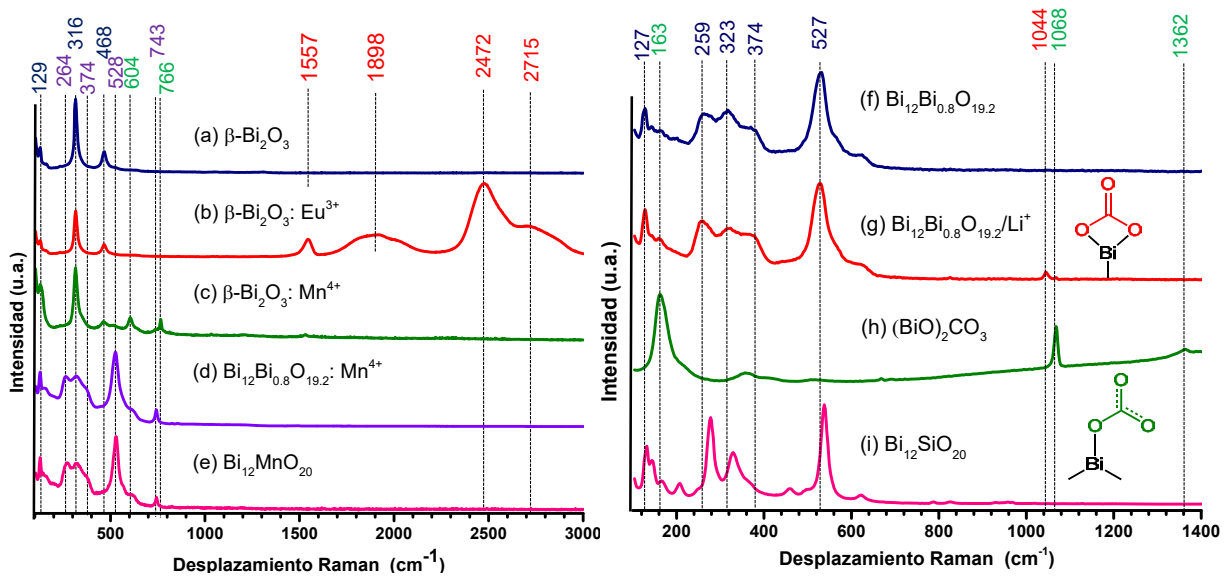


Figura 32. Espectros de dispersión Raman de los óxidos de bismuto sintetizados en esta tesis. Los espectros están normalizados con respecto al pico más intenso de cada óxido.

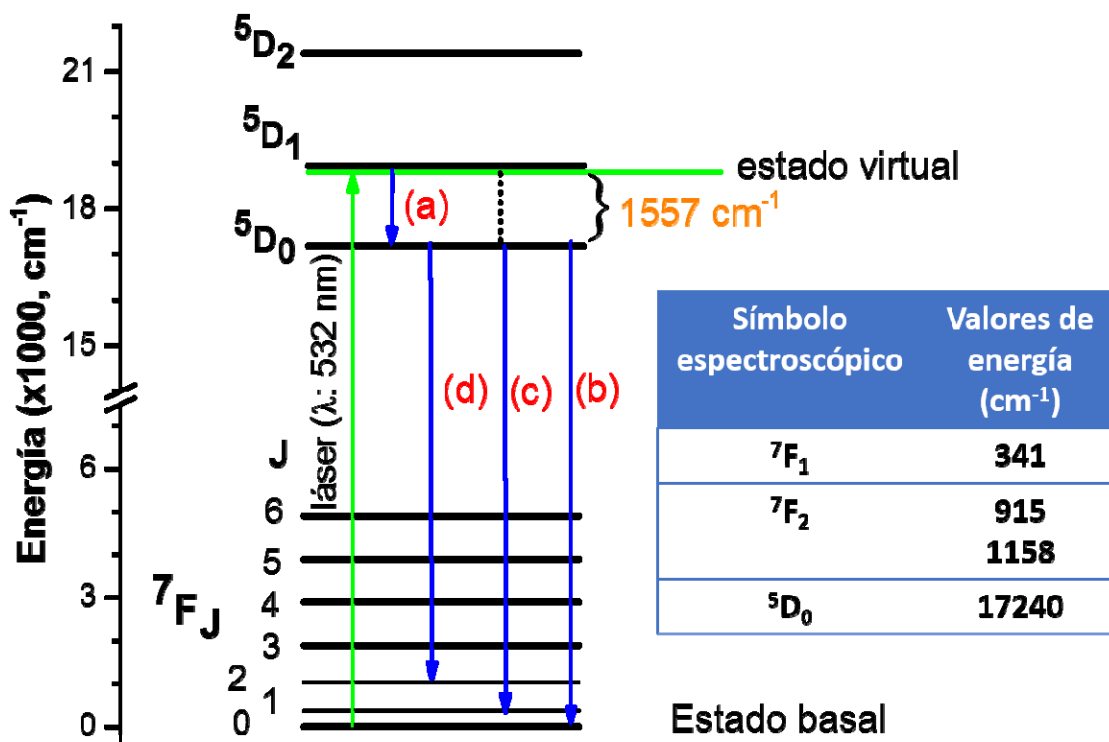


Figura 33. Transiciones electrónicas en el ion Eu^{3+} incluido en $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, especie que origina las bandas de emisión en el espectro de dispersión Raman.

La cámara CCD detecta estos fotones y los grafica en el espectro de dispersión Raman. Para el caso puntual de la transición etiquetada con la letra (a), el software del equipo hace

la resta entre la energía del láser (18797 cm^{-1}) y la energía de los fotones provenientes de la emisión indicada con el literal (b) en la Figura 33. Esa diferencia de energía es de alrededor de 1557 cm^{-1} y es una de las bandas que aparece en el espectro de dispersión Raman (Figura 32b, línea de trazos).

Esta banda alrededor de 1557 cm^{-1} es la más estrecha entre todas las 4 bandas asociadas al ion Eu^{3+} (véase Figura 32b, bandas ubicadas en valores $> 1500 \text{ cm}^{-1}$). La anchura de la banda de 1557 cm^{-1} se debe a que la emisión se origina por una transición electrónica entre dos estados (${}^5\text{D}_0$ y ${}^7\text{F}_0$) para los cuales es valor del subíndice J es cero. Cuando J es cero, los estados o niveles no se desdoblán cuando el ion Eu^{3+} es colocado en un campo cristalino de cualquier simetría.^[82] Cuando J es igual a 1 (${}^7\text{F}_1$), el campo cristalino puede desdoblar el nivel energético en dos o tres niveles dependiendo de la simetría puntual alrededor del ion Eu^{3+} . Cuando J es igual a 2 (${}^7\text{F}_2$), el campo cristalino puede desdoblar el nivel energético en dos, tres, cuatro o cinco niveles.^[82]

A continuación se muestran las ecuaciones usadas para calcular los niveles energéticos del ion Eu^{3+} en el sólido $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: Eu^{3+} .

(Energía del láser) - (energía que llega al detector, CCD) = energía que aparece en el espectro de dispersión Raman, Figura 32b.

$$E_{\lambda=532 \text{ nm}}^{\text{láser}} - E_{\text{detector}} = E_{\text{espectro Raman}}^{\text{experimental}}$$

$18797 - {}^5\text{D}_0 = 1557$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene **${}^5\text{D}_0 = 17240$**

$18797 - ({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1) = 1898$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene **${}^7\text{F}_1 = 341$**

$18797 - ({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2) = 2472$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene **${}^7\text{F}_2 = 915$**

$18797 - ({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2) = 2715$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene **${}^7\text{F}_2 = 1158$**

Los términos espectroscópicos del ion Eu^{3+} se muestran en la Tabla 16. También se muestra los valores de energía, relativos al estado basal, asociados a cada término espectroscópico reportados para el material YVO_4 : Eu^{3+} .^[94,95] Cada término espectroscópico en la Tabla 16 tiene asociado varios valores de energía debido a que las perturbaciones producidas por el campo cristalino alrededor del ion Eu^{3+} destruyen la degeneración de las configuraciones $4f^n$. En la Figura D4 del Anexo D se presenta un esquema que ilustra esta afirmación. En otras palabras, las longitudes de onda (λ) de las emisiones del ion Eu^{3+} dependen del entorno químico y electrónico alrededor de este catión. Esta dependencia se

demuestra por medio de las posiciones de las bandas de emisión en los espectros de dispersión Raman para $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ mostrados en el Anexo D. Los valores de energía obtenidos también se incluyeron en la Tabla 16 para propósitos de comparación.

Tabla 16. Términos espectroscópicos y sus valores de energía (cm^{-1}) relativos al estado basal en el ion Eu^{3+} en 4 compuestos. Los valores para Eu^{3+} en la matriz YVO_4 (monocristal) fueron tomados de las referencias [94,95], y medidos a 93K por absorción y emisión polarizada.

Término	Valores de energía de las transiciones electrónicas 4f-4f en el ion Eu^{3+} en cuatro especies.			
	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$
${}^7\text{F}_0$	0.0	0.0	0.0	0.0
${}^7\text{F}_1$	333.7, 375.6	334, 360, 426	341	207, 350, 418, 533
${}^7\text{F}_2$	936.4, 985.4, 1038.7, 1116.1	971, 1062	915, 1158	916, 1260
${}^7\text{F}_3$	1854.8, 1873, 1903, 1904, 1957			
${}^7\text{F}_4$	2700, 2830, 2867.7, 2879, 2923, 2988.4, 3063			
${}^7\text{F}_5$	3750, 3800, 3870, 3915, 3928, 3949, 4065			
${}^7\text{F}_6$	4867, 4916, 4947, 5050, 5053, 5071			
${}^5\text{D}_0$	17183.2	17263	17240	17279, 17247
${}^5\text{D}_1$	18932, 18941			
${}^5\text{D}_2$	21359, 21396, 21419, 21455			

*Valores obtenidos en esta tesis usando la espectroscopia de dispersión Raman, a temperatura y presión ambientes.

El espectro Raman solo permite determinar los valores de energía asociados a 3 términos espectroscópicos (7F_0 , 7F_2 y 5D_0) porque el espectrómetro solo muestra resultados en el intervalo entre 100 y 3000 cm^{-1} . En todos los espectros Raman de compuestos que contienen el ion Eu^{3+} , la banda de emisión que tiene la mayor área bajo la curva aparece entre 2400 y 2600 cm^{-1} .

Por otra parte, en la Figura 32c se exhibe el espectro de dispersión Raman para la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$. Además de los modos característicos de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, también se observa los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace Mn-O que corresponden a las bandas en 604 y 766 cm^{-1} , respectivamente. Los espectros de dispersión Raman para las fases $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ y $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ se muestran en las Figuras 32d y 32e, respectivamente. No se observan diferencias entre estos dos espectros. La banda en 743 cm^{-1} en $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ corresponde a la vibración totalmente asimétrica del enlace Mn-O, y es 23 cm^{-1} menos energética que el mismo modo en la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$. Este resultado indica que posiblemente la energía vibracional de enlace en Mn-O en la fase beta es mayor debido a una distancia interatómica más corta. En el Anexo E se muestra en forma resumida los valores de la vibración totalmente asimétrica del enlace Mn-O para algunos óxidos que contienen bismuto y manganeso. En ese anexo se enfatiza cómo aumenta este valor en función del estado de oxidación del ion manganeso. En la Figura E1 (Anexo E) se muestran los espectros de dispersión Raman de las sales de manganeso utilizadas en esta tesis. Cabe señalar que ninguna de las bandas asociadas a las vibraciones coinciden con las obtenidas para los óxidos que contienen el ion Mn presentados en las Figuras 32(c), (d) y (e).

Al comparar los espectros para $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ en las Figuras 32f y 32g, se puede notar un incremento en la intensidad de la banda en 259 cm^{-1} en el espectro del óxido que contiene litio. Para $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ también aparece una banda en 1044 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración asimétrica (ν_2) de un grupo CO_3^{2-} . Este modo del grupo CO_3^{2-} en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ aparece en 1068 cm^{-1} (Figura 32h). Una posible explicación para esta diferencia de 24 cm^{-1} en energía puede ser que el grupo CO_3^{2-} este coordinado en forma monodentada al catión de bismuto en el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y en forma bidentada en el óxido $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$. El modo ν_2 en una serie de complejos de carbonatos monodentados y bidentados coordinados al Co(III) aparecen alrededor de 1070 y 1030 cm^{-1} , respectivamente.^[96]

En la Figuras 34a, 34b y 34c aparecen los espectros de dispersión Raman para Li_2O , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 . Los picos más intensos aparecen en 522 , 146 y 1092 cm^{-1} , respectivamente. Ninguno de estos tres pico fueron observados en el espectro del $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$; por lo tanto, el litio no fue segregado a alguno de estos tres compuestos de litio.

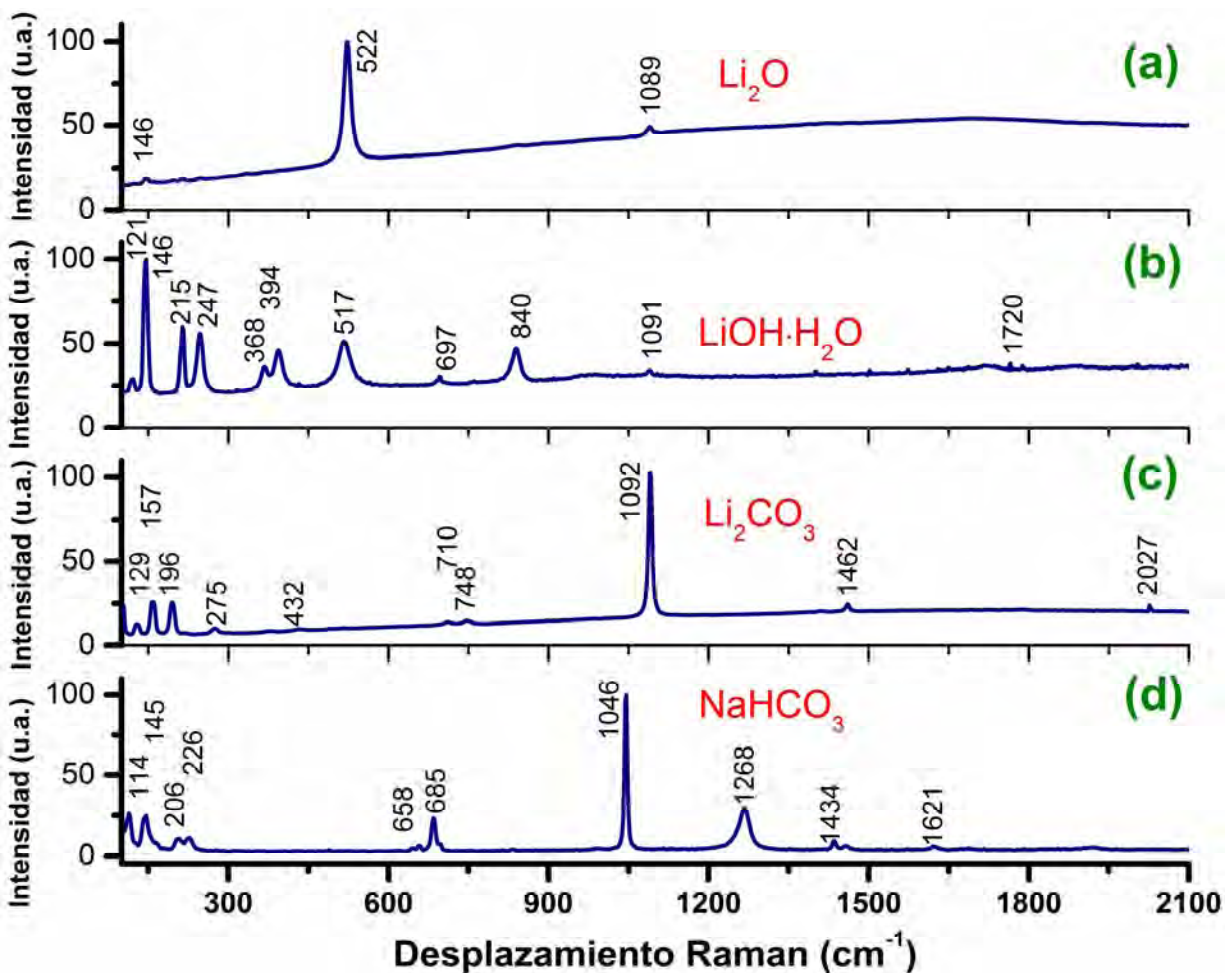


Figura 34. Espectros de dispersión Raman de Li_2O , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , y NaHCO_3 .

Teniendo en cuenta que el catión Li^+ tiene la misma carga que el Na^+ , y que su masa atómica es la más cercana a la del catión Li^+ entre los cationes del grupo I, se midió el espectro Raman del NaHCO_3 (Figura 34d). El pico más intenso aparece en 1046 cm^{-1} y corresponde al grupo CO_3^{2-} ; y está a solo 2 cm^{-1} del pico a 1044 cm^{-1} en $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$. En el NaHCO_3 el grupo HCO_3^- está coordinado en forma monodentada al ion sodio.^[97] Este análisis sugiere la posibilidad que el grupo HCO_3^- este en la superficie del $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ unido al ion litio.

Para analizar en mayor detalle las bandas presentes en los espectros de dispersión Raman de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, en la Figura 35 se muestra una ampliación en el intervalo entre 100 y 1000 cm^{-1} . Las bandas bien definidas para la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ se localizan en 132, 144, 166, 208, 251, 278, 330, 459, 538, 622, 787 y 826 cm^{-1} . También se observan algunos hombros en 249, 367 y 498 cm^{-1} . Estos modos vibracionales corresponden con los valores publicados por Lazarević *et al.* para un monocristal de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (87.1, 97.1, 104.26, 129.29, 134.9, 144.28, 170.8, 206.7, 249.7, 279.3, 330.3, 366.9, 461.9, 497.9, 541.5, 624.1 y 829.6 cm^{-1}).^[98] Valores similares fueron reportados en las referencias [99] y [100]. Para la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ no se encontró ninguna señal adicional que pueda estar asociado al gel de sílice. Es importante mencionar que para la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ todos los picos están a energías menores de 650 cm^{-1} y que es difícil ver la posible presencia de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ a nivel de impurezas. Por esta razón, los picos de baja intensidad en 787 y 826 cm^{-1} que corresponden a vibraciones Si-O son muy importante para detectar la posible contaminación con silicio.

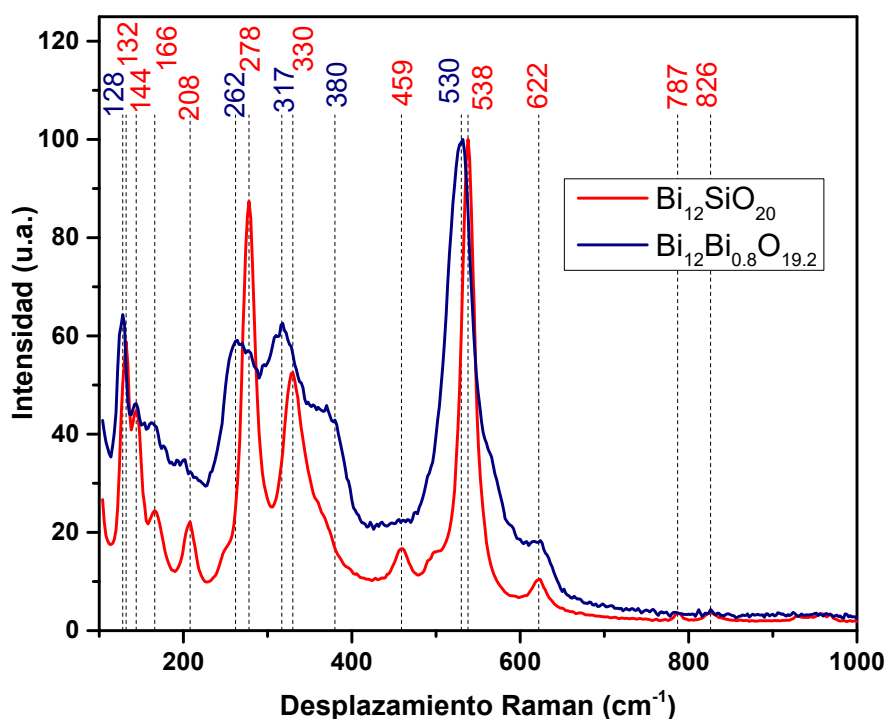


Figura 35. Ampliación de los espectros de dispersión Raman de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ entre 100 y 1000 cm^{-1} . Los espectros están normalizados al pico más intenso de cada óxido. El espectro de dispersión Raman de la sílice amorfa no se incluye debido a que el material fluoresce en estas condiciones.

4.6 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo

Los espectros FTIR para los óxidos de bismuto sintetizados en esta tesis aparecen en la Figura 36a-i. Los óxidos relacionados con la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Figuras 36a, b, c) tienen bandas localizadas en 516, 590, y 633 cm^{-1} mientras que los óxidos relacionados con las fases $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ (Figuras 36d, f, g) tienen bandas en 472, 528, y 579 cm^{-1} . Dos óxidos que contienen el catión manganeso (Figuras 36d, e) tienen una banda en 727 cm^{-1} debido al modo de elongación (estiramiento) asimétrico (ν_3) para los enlaces Mn-O. Sin embargo, este modo no fue detectado en la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Mn}^{4+}$. En la Figura E2 (Anexo E) se muestran los espectros ATR-FTIR de las sales de manganeso utilizadas en esta tesis. Cabe mencionar que ninguna de las bandas asociadas a las vibraciones coinciden con las obtenidas para los óxidos que contienen el ion Mn presentados en las Figuras 36(c), (d) y (e).

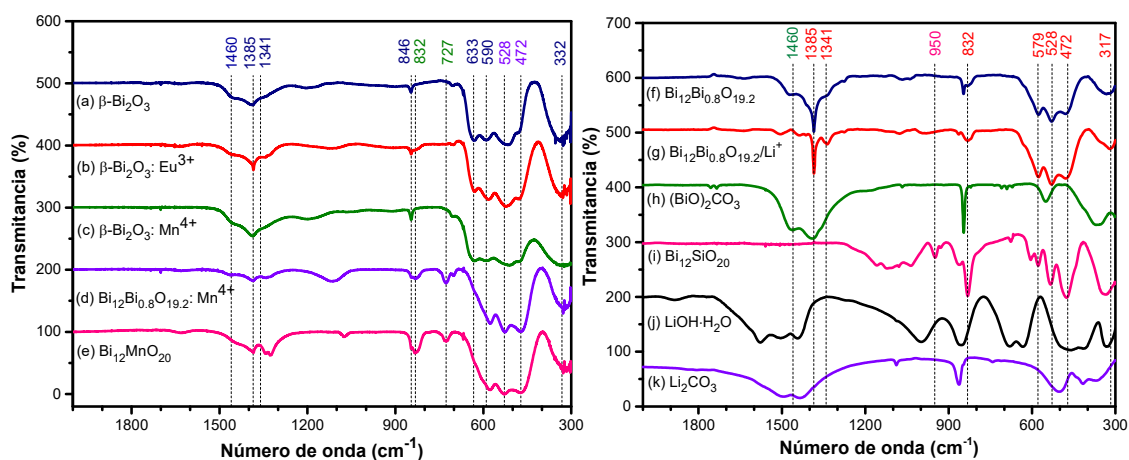


Figura 36. Espectros FTIR de los óxidos de bismuto sintetizados en esta tesis. Los espectros para las especies $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 también fueron incluidas.

En la Figura 36f y 36g aparecen los espectros FTIR para el $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$. El propósito es identificar bandas adicionales generadas por la presencia del ion litio. Para la fase que contiene ion Li^+ aparecen nuevas bandas en 832 y 1341 cm^{-1} que pueden corresponder a la formación de un carbonato bidentado promovido por el ion litio. Como se muestra en las Figuras 36h, 36j y 36k, estas dos bandas no corresponden a las fases $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, o Li_2CO_3 . El espectro FTIR del grupo CO_3^{2-} en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ tiene bandas intensas en 846 y 1385 cm^{-1} (Figura 36h); estas dos bandas también aparecen en $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ debido a la formación de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en la superficie del óxido. Sin embargo, la banda a 846 cm^{-1} no se observó en $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ (Figura 36g). El modo de elongación

asimétrico para el enlace Si-O en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ se encuentra en 831 cm^{-1} (Figura 36i).^[99] Las bandas en $856, 950$ y 1029 cm^{-1} en esta figura pertenecen a la fase Bi_2SiO_5 .^[101]

Vale la pena mencionar que el modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ es 104 cm^{-1} mayor en energía que el enlace Mn-O en $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ o $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$. Este resultado es razonable puesto que la energía del enlace químico Si-O es mayor que la energía del enlace Mn-O (véase la Figura 1). En el caso del $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ no se detectaron bandas asociadas al grupo carbonato por la técnica FTIR. Sin embargo, para todos los otros óxidos hay una pequeña cantidad de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ como se indica por las bandas localizadas en $1460, 1385$ y 846 cm^{-1} .

La banda más intensa de la gel de sílice está localizada alrededor de 1073 cm^{-1} con dos hombros alrededor de 972 y 1153 cm^{-1} (Figura 37a). La muestra que contiene $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ y los subproductos Bi_2SiO_5 y SiO_2 amorfo se lavó 6 veces con H_2O recientemente desionizada para tratar de eliminar el SiO_2 . Como se observa en el espectro en la Figura 37b, los picos en 1128 y 1153 cm^{-1} desaparecen con el lavado y el pico en 1078 cm^{-1} disminuye su intensidad.

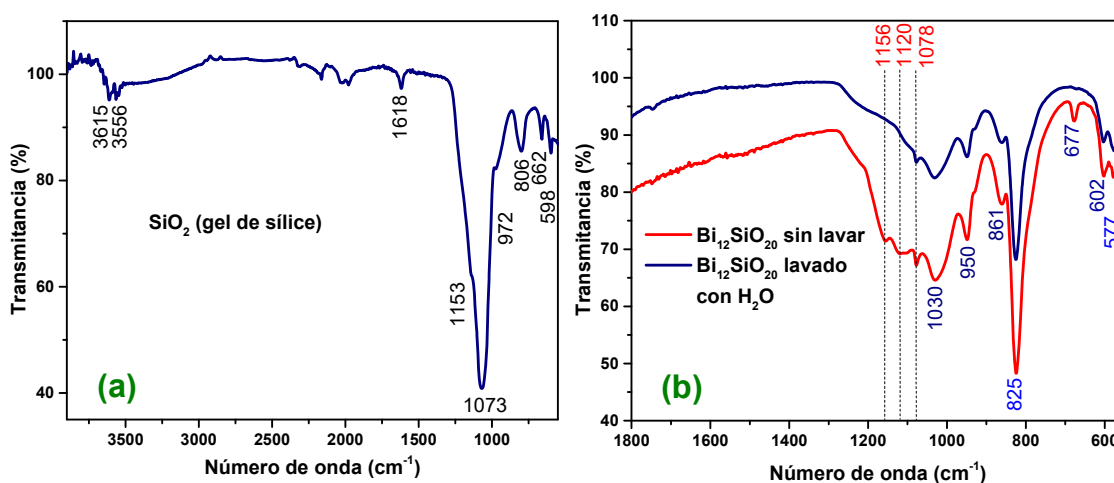


Figura 37. Espectros ATR-FTIR de (a) gel de sílice y (b) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ sin lavar y lavada con H_2O .

4.7 Espectroscopia de absorción electrónica usando el modo de reflectancia difusa (UV-visible-DRS).

En la Figura 38 se muestran los espectros de absorción en el modo de reflectancia difusa para diferentes óxidos basados en bismuto y el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. También se incluyen una

fotografía de cada uno de los óxidos. En esta figura se puede notar que las fases tetragonales $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ tienen una absorción electrónica considerable en el intervalo entre 430 y 525 nm. También se encontró que la presencia del ion litio en $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ no modifica el borde de absorción de la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.

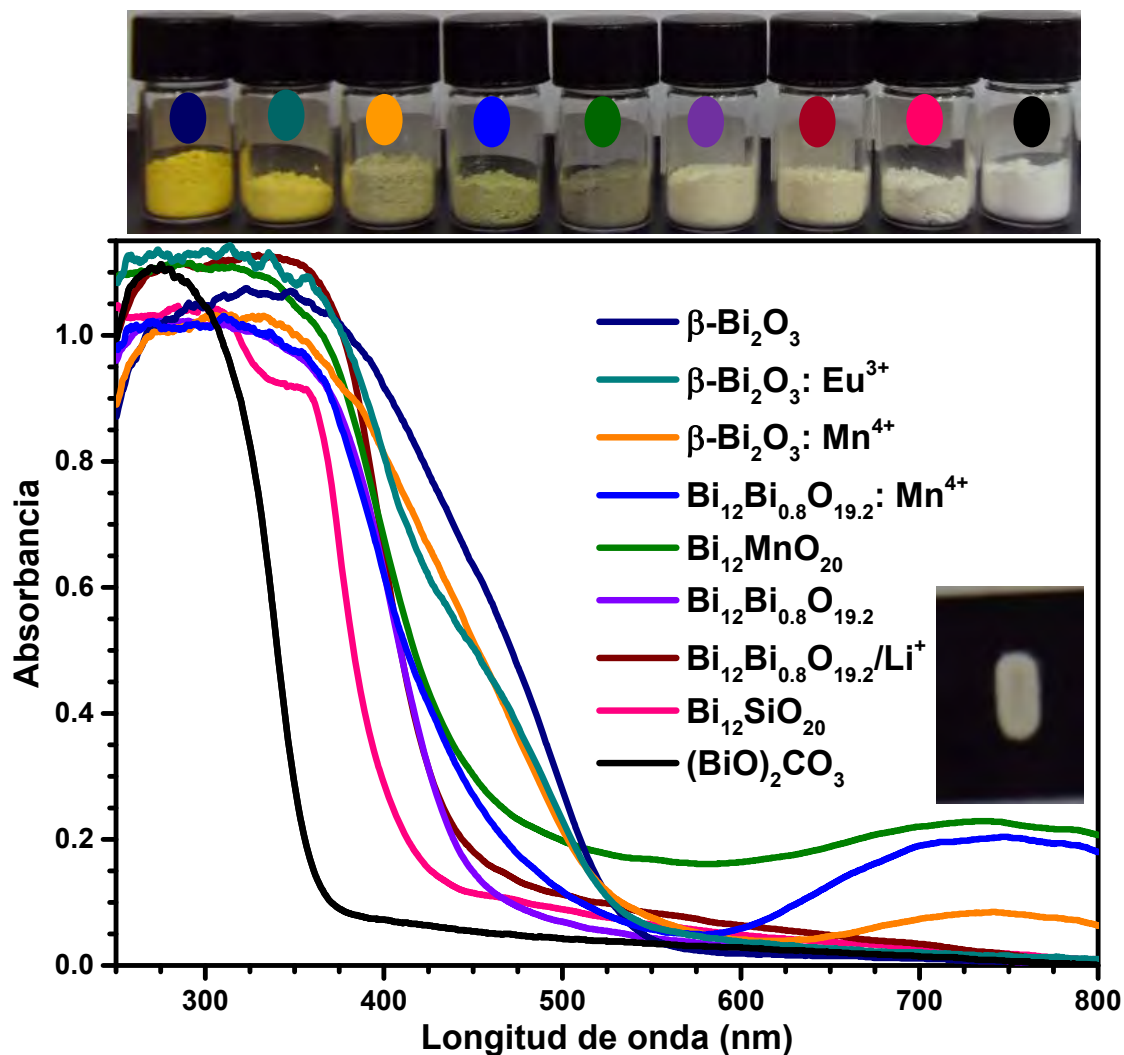


Figura 38. Espectros de absorción electrónica mediante el modo de reflectancia difusa de los nanomateriales preparados en esta tesis. En la parte superior aparece la fotografía de cada una de las 9 composiciones. La imagen insertada corresponde al polvo blanquecino de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, colocado sobre el portamuestras, después de exponerlo durante 10 min a radiación de 360 nm.

Otra observación es que la presencia del ion manganeso origina una banda ancha de absorción o emisión que se extiende desde 650 hasta más de 800 nm, que en unidades de

energía corresponde de 15385 hasta 12500 cm^{-1} . Noginov y Loutts hicieron estudios espectroscópicos de YAlO_3 dopados con Mn^{4+} y encontraron una banda de absorción centrada en 480 nm y una banda de emisión centrada en 715 nm (excitando con un láser de 532 nm).^[102] Al comparar los espectros de absorción de los óxidos $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, en la Figura 38, se observa que la presencia del ion manganeso aumenta la absorción electrónica alrededor de 480 nm; también se observa una banda ancha alrededor de 730 nm que corresponde a la emisión generada por el ion manganeso. Esta banda de emisión también se puede ver claramente en la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$. Estas bandas de absorción y emisión se originan por las transiciones electrónicas que ocurren en cationes d^3 de metales de transición. En la Figura 39 se presentan estas transiciones en el diagrama de Tanabe-Sugano. Las transiciones permitidas por espín son ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (4F) y ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ (4P).^[103] Los valores promedio de energía (expresados en longitud de onda) para las transiciones electrónicas del sólido $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ fueron calculados en la referencia [103]. Los valores obtenidos fueron 693 (${}^2E_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$), 664 (${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$), 476 (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$), 450 (${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) y 351 nm (${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$). Sin embargo, solo las transiciones de 476 y 351 nm son permitidas por espín.

En forma similar, en el espectro de excitación selectiva para el sólido $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ se encontró una banda en 578.5 nm (${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$), y una señal de emisión fluorescente en 723 nm (${}^4A_{2g} \leftarrow {}^2E_{2g}$), medida a 20.4 K.^[104] En cristales de fosfatos de Li_3PO_4 , $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ y $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ dopados con Mn^{5+} (un ion d^2) se encontró una banda ancha, que se extiende desde 500 a 1000 nm (20000 hasta 10000 cm^{-1}), centradas en 606, 667 y 625 nm, respectivamente.^[103] Este análisis permite concluir que la banda entre 700 y 800 nm en la Figura 38 se debe a la emisión ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^2E_{2g}$ generada por el ion Mn^{4+} , y que el aumento en la absorción entre 480 y 600 nm se debe a la absorción ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ de este ion.

En el Anexo F se muestra un diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^3 propuesto en la referencia [105]. El parámetro de Racah B usado fue de 810 cm^{-1} , y la relación C/B usada fue de 4. En general, el diagrama exhibido en la Figura 39 y el diagrama mostrado en el Anexo F, son diferentes en los valores de las intersecciones entre las líneas asociados a los términos espectroscópicos.

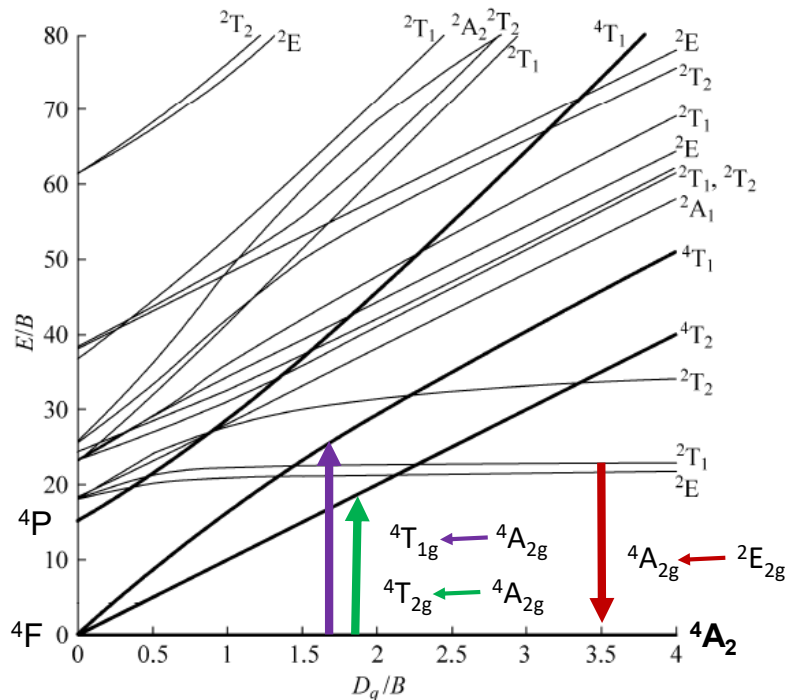


Figura 39. Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración electrónica d^3 en un campo cristalino octaédrico. Todas las representaciones irreducibles son pares (tipo g). $C/B = 4.7$.^[103] Las flechas indican las transiciones que ocurren en $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$: Mn^{4+} .

Una comparación importante es el valor de energía del borde de absorción entre las especies isoestructurales $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Se nota claramente que el óxido que contiene el ion silicio absorbe una menor cantidad de radiación electromagnética en la zona del visible. Esto se puede relacionar con el fuerte traslape entre los orbitales de los cationes de silicio y los aniones de oxígeno y que consecuentemente aumenta la separación entre las bandas de valencia y la banda de conducción. En la Figura 40 se muestra el aumento progresivo en los valores de brecha energética: el mayor valor entre los óxidos es de 3.1 eV para la especie que contiene silicio. Aunque el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ tiene un valor de brecha energética de 3.45 eV, este material se descompone alrededor de 380 °C. En el Anexo G se muestra el procedimiento usado para trazar las gráficas de J. Tauc mostradas en la Figura 40.

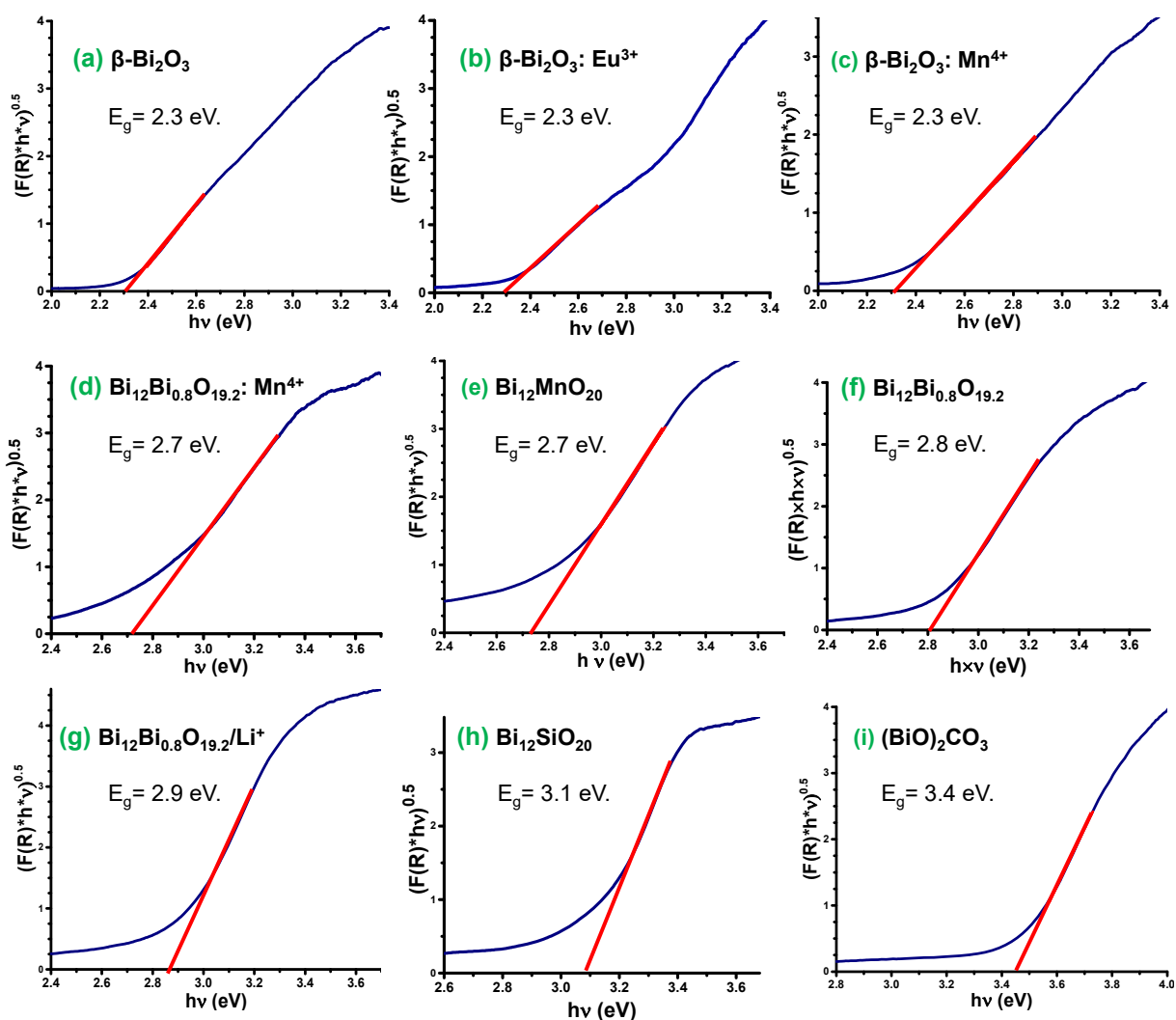


Figura 40. Valores de brecha energética (*band gap*) determinados para algunos óxidos de bismuto y el carbonato de bismutilo. Todas las gráficas corresponden a transiciones electrónicas indirectas.

Los valores de brecha energética (E_g) calculados usando DFT para la fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ reportados por Wang y colaboradores son 1.49 y 2.07 eV, respectivamente.^[106] Estos autores obtuvieron transiciones electrónicas directas. H. Cheng y colaboradores obtuvieron un valor experimental de brecha energética para la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de 2.48 eV.^[62] X. Cheng y colaboradores publicaron un valor de brecha energética para este material, de 2.37 eV (transición electrónica directa).^[107] Niu y colaboradores registraron una brecha energética de 2.62 eV para la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (los autores no mencionaron si es una transición electrónica directa o indirecta).^[108] Para la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ Gurunathan obtuvo un valor de brecha energética de 2.8 eV; mientras que

Hao y colaboradores reportaron un valor de 2.72 eV.^[63,33] El tipo de transición electrónica reportado por Hao es directa. Para la fase $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, Hou y colaboradores obtuvieron un valor de brecha energética de 2.95 eV y corresponde a una transición electrónica directa.^[109] Sin embargo, de la gráfica de Tauc presentada por Hou se puede determinar que la zona lineal de dicha gráfica se obtiene un valor de brecha energética de 3.08 eV. Finalmente, los valores de brecha energética reportados para el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ varían entre 2.94 y 3.34 eV (ver figura S3 en la referencia [¹¹⁰]).

Las discrepancias de los valores de E_g encontrados en la literatura se puede atribuir a una, o varias de las siguientes razones: (i) los valores calculados usando DFT siempre deben ser menores a los valores experimentales,^[106] (ii) errores experimentales durante la medición del espectro de absorción, (iii) impurezas presentes en los óxidos de bismuto o (iv) pequeños incrementos en los valores de E_g debido a la reducción de los tamaños de partículas.

Al polvo blanquecino de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, colocado sobre el portamuestras, después de exponerlo durante 10 min a radiación de 360 nm, le ocurre un oscurecimiento fotocromico. Este oscurecimiento corresponde a la mancha en forma de línea vertical en la imagen insertada en la Figura 38. Cabe señalar que el fotocromismo se relaciona defectos antisitio y las vacancias de oxígeno en este tipo de materiales creadas cuando los iones de Si^{4+} son sustituidos por iones Bi^{3+} .^[18,111]

4.8 Fotoluminiscencia

En la Figura 41 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de polvos constituidos de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ y $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$. La longitud de onda de excitación para todas las muestras fue de 360 nm. El espectrofluorómetro usado para medir la fotoluminiscencia tiene una ranura, o apertura (*slit*) que controla la cantidad de luz que llega a la muestra. De igual forma, el equipo tiene otra ranura que controla la cantidad de luz proveniente de la muestra que llega al detector. A mayor valor de *slit*, mayor es la cantidad de fotones que llegan al detector y consecuentemente son mayores las cuentas por segundo que aparecen en los espectros. Los valores de *slit* usados para medir los espectros en las Figuras 41a, 41b, 41c, 41d y 41e fueron 3, 4, 5, 3 y 1 nm, respectivamente.

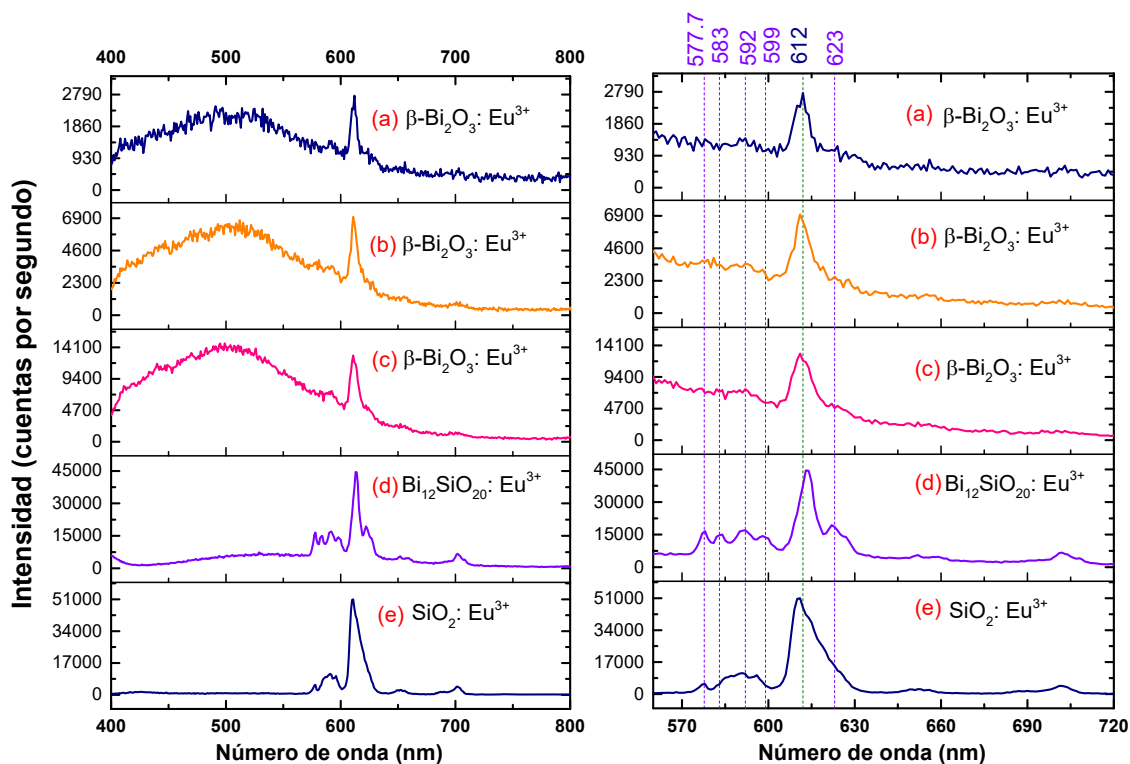


Figura 41. Espectros de fotoluminiscencia de tres tipos de muestras en polvo de óxidos de bismuto y/o silicio dopados con Eu^{3+} . En la parte derecha se muestra una ampliación entre 560 y 720 nm. La apertura de los *slits* en el equipo para medir los espectros en (a), (b) y (c) fue de 3, 4 y 5 nm, respectivamente. La relación atómica Eu/Bi en a, b, c y d es de 1/100. La relación atómica Eu/Si en (e) es de 1/100.

Para la muestra de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se observa una banda de emisión ancha centrada en 500 nm. Esta banda se debe a la emisión entre la banda de conducción y la banda de valencia del óxido de bismuto. La banda de emisión más intensa para todos los óxidos de la Figura 41 aparece alrededor de 612 nm, y corresponde a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ del ion Eu^{3+} . Vale la pena enfatizar que la intensidad de esta banda en los óxidos $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ fue de 2790 y 45000 cuentas por segundo; cuando el *slit* usado fue de 3 para las dos muestras. En otras palabras, la intensidad de la banda en 612 nm en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ es 16 veces más intensa que en $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Este resultado se explica por el hecho de que el $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ es un polvo de color blanquecino y, por lo tanto, el ion Eu^{3+} tiene mayor probabilidad de absorber la radiación de 360 nm antes de ser absorbida por la matriz, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Otra diferencia importante es que en el óxido $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ se observan 4 emisiones adicionales, mostradas en la Tabla 41, que no fueron detectadas en el óxido $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Esta banda de emisión en 612 nm equivale a 16340 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la emisión indicada con la flecha (d) en la Figura 33. El espectro de fotoluminiscencia del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ en la Figura 41a confirma los resultados discutidos en la Figura 33.

Tabla 17. Asignación de las emisiones observadas en la Figura 41. Los valores están expresados en nm. La longitud de onda de excitación fue de 360 nm.

Fase/transición	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$	—	—	612	—	—
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$	577.7 583	592 599	613.4 623	651 659	702
$\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$	577.7 585	591 596	610.5 ~ 623	~ 653	702

La muestra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ tiene pequeñas cantidades de Bi_2SiO_5 y gel de sílice amorfo. Por esta razón, en la Figura 41 también se incluyó el espectro de fotoluminiscencia de una muestra de gel de sílice amorfo dopado con Eu^{3+} . La intensidad de la banda 612 nm en los óxidos $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ y $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$ fue de 45000 y 51000 cuentas por segundo, correspondientemente; en estos casos los *slits* usados fueron de 3 y 1, respectivamente. Claramente, el $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$ es mucho mejor como material para emisión que $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$. Sin embargo, el espectro de fotoluminiscencia para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ exhibe bandas de emisión más estrechas que en el caso de sílice gel dopada con Eu^{3+} . Por ejemplo, en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ la señal en 623 nm está parcialmente resuelta de la banda en 612 nm, mientras que en $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$ estas dos bandas se traslapan. En este mismo sentido, al comparar los espectros de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ con $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$, se observa que la relación de intensidades de las bandas en 577.7 y en 583 nm es diferente.

Algunas de las aplicaciones de materiales o compuestos que tienen europio en su estructura es en el campo de la salud; por ejemplo, como protectores de la radiación ultravioleta.^[112] Como se observa en la Figura 41d y en la Tabla 17, el $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}: \text{Eu}^{3+}$ funciona como material que absorbe radiación electromagnética en de 360 nm (en la región ultravioleta) y luego la emite en la región visible. Por lo tanto, una posible aplicación para este material podría estar en este campo.

4.9 Termoluminiscencia

En la Figura 42 se muestran los espectros de termoluminiscencia de diferentes óxidos de bismuto. Nótese que solo las muestras en las cuales se usó gel de sílice durante la síntesis, o gel de sílice sin mezclar con otro reactante, presentan termoluminiscencia a temperatura ambiente. Estas muestras solo manifiestan termoluminiscencia después de ser expuestas a una dosis de 500 Gray de radiación gama. Una revisión cuidadosa de los estudios previos acerca de la termoluminiscencia de monocristales de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ está contenida en el primer artículo derivado de esta tesis.^[110] Salh compiló una serie de mecanismos propuestos para la fotoemisión en SiO_2 .^[113] Para el caso puntual de gel de sílice húmeda, la exposición a la radiación gama induce una absorción alrededor de 6 eV.^[113] Para que exista absorción electrónica debe haber trampas de electrones alrededor de 6 eV, arriba de la banda de valencia, tal como se esquematiza en la Figura 43. Estos defectos son posiblemente fotogenerados cuando la radiación ionizante (gama) remueve un electrón del enlace O-H en los grupos silanol presentes en el SiO_2 .^[113]

Cuando las pastillas que contienen $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (con pequeñas cantidades de Bi_2SiO_5 y SiO_2) se calientan, el máximo en la curva de brillo termoluminiscente se observa alrededor de 170 °C (Figura 42d). El origen de esta señal termoluminiscente proviene de los electrones presentes en las trampas, los cuales son liberados a medida que se calienta las pastillas en el equipo de lectura termoluminiscente. Los electrones llegan a estas trampas durante el proceso de fotoionización que realiza la radiación gamma en los sólidos. La presencia de estos enlaces O-H fue determinada mediante el desplazamiento químico de -100.08 ppm para ^{29}Si en la Figura 19. Si al $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ se le agregan pequeñas cantidades de Eu^{3+} como dopante, se observa una señal adicional muy intensa con máximo alrededor de 300 °C (Figura 42e). Esta señal en 300 °C se debe posiblemente a emisiones entre los estados representados por los términos espectroscópicos $^5\text{D}_0$ y $^7\text{F}_0$ en el ion de Eu^{3+} . La diferencia de energía entre estos dos estados es de alrededor de 2.1 eV. Mediante el calentamiento se suministra energía térmica que promueve electrones del estado basal ($^7\text{F}_0$) al estado excitado ($^5\text{D}_0$); y cuando decae el electrón emite un fotón que genera esta señal en el tubo fotomultiplicador. En la Figura 42f aparece la curva de brillo termoluminiscente para la gel de sílice, en la cual se puede ver que la intensidad de la curva de brillo es considerablemente más intensa que en la muestra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

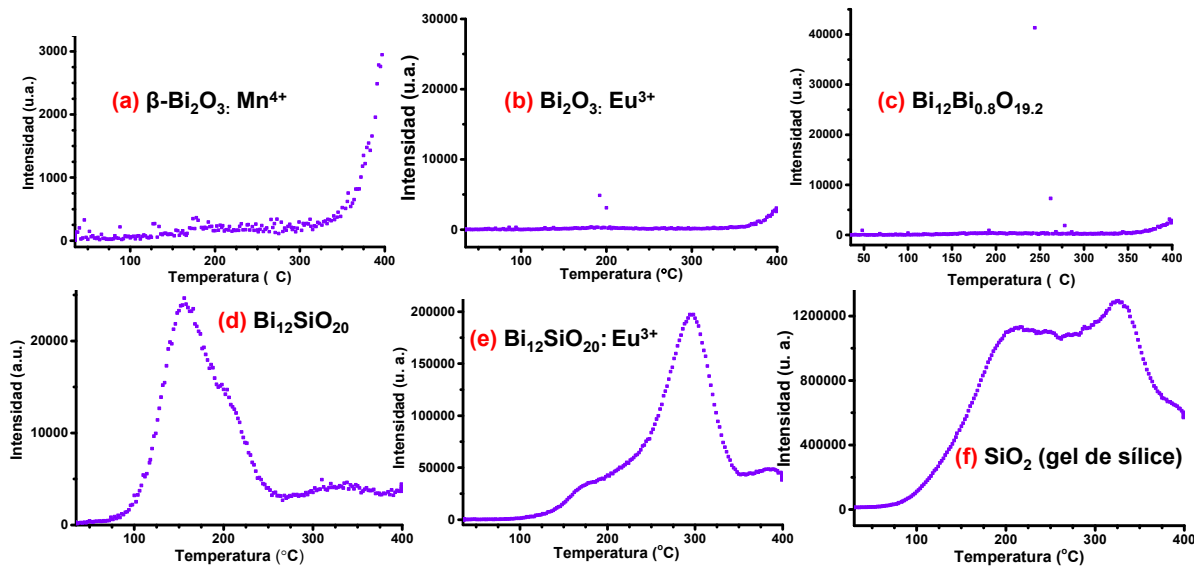


Figura 42. Espectros de termoluminiscencia de algunos óxidos de bismuto, medidos a temperatura ambiente. Las muestras en (d) y (e) tienen como subproducto Bi_2SiO_5 y SiO_2 amorfo.

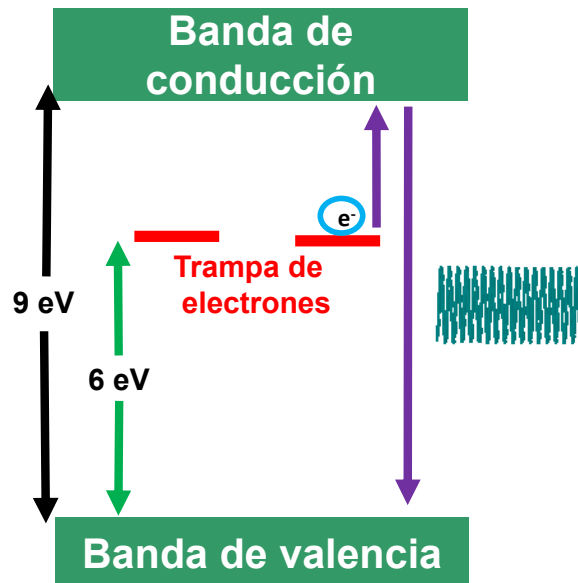


Figura 43. Esquema de la banda de valencia y de conducción de la gel de sílice y las trampas con electrones generadas por la radiación gama.

4.10 Afinidad de los óxidos de bismuto por el CO₂(g) atmosférico

Antes de iniciar la lectura de este apartado, el autor recomienda recordar la información contenida en los esquemas 1, 2 y 3, incluidos en la sección 1.6.2 de esta tesis, los cuales son muy útiles para la cabal comprensión de la siguiente discusión de resultados. Otro aspecto que es útil tener en cuenta aquí es que las fases polimórficas del Bi₂O₃ sin especies dopantes, tienen un carácter decididamente iónico y son especies básicas.

En la Figura 44 se exhiben algunos difractogramas de óxidos de bismuto que muestran su transformación parcial en (BiO)₂CO₃ debido a la captura de CO₂(g) atmosférico, después de un mes de haber sido preparados y expuestos a las condiciones atmosféricas ambientales. Los picos en $2\theta = 12.96$ y 23.9° permiten confirmar la presencia del carbonato de bismutito. Bi₁₂SiO₂₀ fue el único óxido en el cual no se detectó la formación de (BiO)₂CO₃ por medio de difracción de rayos X en polvos. Es oportuno destacar que para el Bi₁₂SiO₂₀, la presencia de este carbonato tampoco se detectó por FTIR, o mediante la espectroscopia de dispersión Raman. En los resultados obtenidos por XRD en la Figura 44 es muy evidente la formación de (BiO)₂CO₃ y no se justifica presentar los resultados de caracterización de rutina, por ATR-FTIR y espectroscopia de dispersión Raman.

En los siguientes tres párrafos se discuten las posibles razones por las cuales la adsorción reactiva de CO₂(g) sobre la superficie de Bi₁₂SiO₂₀ no ocurrió.

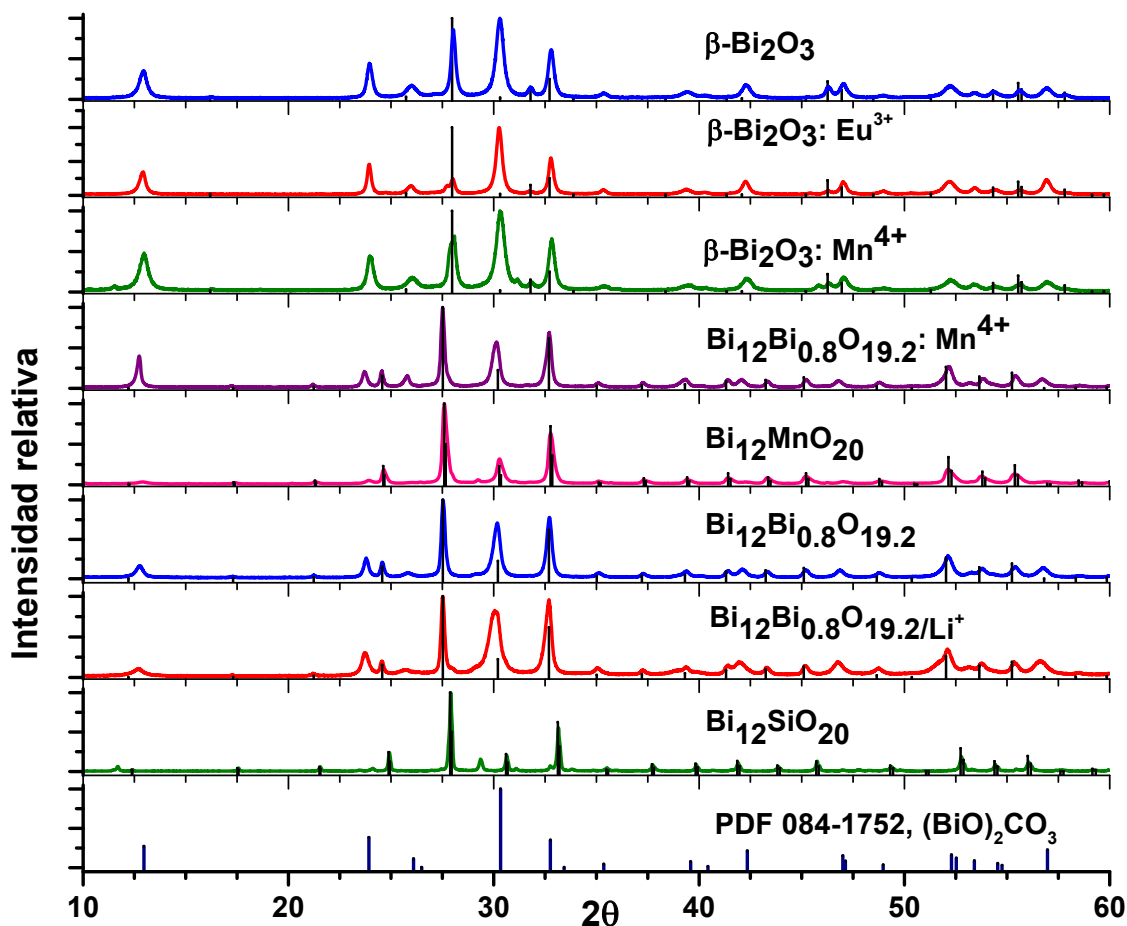


Figura 44. Difractogramas de rayos X, de muestras en polvo de diversos óxidos de bismuto que evidencian su transformación parcial en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, debido a la captura de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ atmosférico, después de un mes de haber sido sintetizados.

El poder polarizante (PP) de los cationes que aparecen en la Tabla 18, el parámetro ICP mostrado en la Figura 8, y la fuerza ácida de Lewis de cationes (como aparece en la referencia [114]) son proporcionales a la relación de carga catiónica/radio iónico (también conocida como potencial iónico (ϕ)). El Si^{4+} tiene uno de los valores más alto de PP y, por lo tanto, gran fuerza ácida de Lewis. El Si^{4+} también tiene una marcada tendencia a formar enlaces covalentes con el oxígeno.

Tabla 18. Poder polarizante (pp), electronegatividad de Li y Xue (χ) para cationes,^[89] polarizabilidad (α) y basicidad óptica (Λ) para algunos cationes y sus óxidos.

Cationes					Óxidos								
Ref.	Radio iónico, r (Å)	z+/r (PP)	χ		α (Å ³)			Λ					
	[29]		[89] (a)	[89] (b)	[45]	[115]	[116, 117]	[116, 117]	[115, 118, 119] (c)	[115, 118, 119] (d)	[66]		
C ⁴⁺	0.15	26.7	2.432	2.380				CO ₂					0.3
Si ⁴⁺	0.26	15.4	2.245	1.887	0.03964	0.033	0.0165	SiO ₂	0.48	0.48	0.52		0.48
Mn ⁴⁺	0.39	10.3	2.189	1.912	0.35676			MnO ₂					0.88
Eu ³⁺	0.947	3.2		1.433			1.12	Eu ₂ O ₃	0.97	1.327			
Bi ³⁺	1.03	2.9	1.434 (V)	1.399	2.973	1.508		α -Bi ₂ O ₃		1.299	1.19		
								β -Bi ₂ O ₃		1.22 (e)			
Li ⁺	0.76	1.3	1.043	1.009	0.027748	0.024	0.029	Li ₂ O	1.0	0.87			0.48

(a), (b): Números de coordinación (IV) y (VI), respectivamente. (c), (d): valores obtenidos usando índices de refracción (η) y valores de brecha energética (E_g), respectivamente. (e): Valor determinado en esta tesis. Los números dentro de corchetes corresponden a las referencias consultadas.

De acuerdo al principio de ácidos y bases duros y blandos de R. Pearson (*HSAB* por sus siglas en inglés), el anión O²⁻ es una base muy dura y los óxidos más estables los forma con los cationes más duros.^[120] Los cationes duros tienen una alta electronegatividad, baja polarizabilidad (α), y gran potencial iónico ($\phi = \text{carga}/\text{radio}$).^[120] En la lista de valores de α reportados para muchos cationes en las referencias [45] y [115], Bi³⁺ tiene uno de los valores más altos mientras que el valor de α para Si⁴⁺ es uno de los más bajos (véase la Tabla 18). Consecuentemente, el enlace químico Si–O es más estable (800 kJ/mol) que el enlace Bi–O (337 kJ/mol), y así el Bi₁₂SiO₂₀ debería ser más estable y menos reactivo hacia CO₂(g) que el Bi₁₂Bi_{0.8}O_{19.2} o los otros polimorfos de óxido de bismuto.

Para cuantificar la basicidad de los óxidos, se puede hacer uso de la basicidad óptica (Λ), que es proporcional a la polarizabilidad del anión de oxígeno, $\alpha(\text{O}^{2-})$, como se indica en la

ecuación (6), y está directamente correlacionada con la basicidad superficial en los óxidos.^[43]

$$\Lambda = 1.67 \left[1 - \frac{1}{\alpha(O^{2-})} \right] \quad (6)$$

En la Tabla 18 se compilaron los valores de basicidad óptica para los óxidos de interés en esta tesis. Se puede notar que no hay consenso para los valores de Λ para el Li_2O . En las ecuaciones 8 y 9 de la referencia [115] se estableció un procedimiento para calcular la basicidad óptica de óxidos. Usando los valores de *band gap* (E_g) de 2.32 eV para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\alpha = 1.508 \text{ \AA}^3$, se obtuvo un valor de basicidad óptica de 1.22. Nótese que el valor de Λ para el SiO_2 es solo 0.52 mientras que para las diferentes fases de los óxidos de bismuto este valor varía entre 1.19 y 1.29. Consecuentemente, cuando se combinan los cationes que forman los óxidos $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ y SiO_2 , el valor de Λ para el $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ resultante es menor que para el óxido $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. En esta sillenita de bismuto, el Si^{4+} inhibe la reacción de la superficie de Bi_2O_3 con $\text{CO}_2(\text{g})$, como resultado de la disminución de la basicidad del Bi_2O_3 (recordando que el CO_2 es una molécula ácida y el Bi_2O_3 un óxido básico).

Se decidió incluir el Anexo H1 sobre la síntesis de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en presencia de glicerina y gel de sílice amorfa. El propósito de usar la glicerina fue desagregar parcialmente la gel de sílice para lograr dopar con cationes de silicio la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Los tamaños de cristalita asociado a los diferentes planos cristalográficos estuvieron en el intervalo de 26 a 43 nm. Se encontró que no se forma $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ sobre la superficie de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopado con cationes de silicio en cantidades detectadas por XRD. También se incluye el Anexo H2 sobre la síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ asistida por glicerina. Como era de esperarse, las muestras de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ no se transforman parcialmente en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

La anterior discusión sirve para explicar porque el BiVO_4 no se carbonata, mientras que el BiFeO_3 si muestra decidida afinidad por el CO_2 ;^[121] véase la ubicación de los cationes Fe^{3+} y V^{5+} en la Figura 8. Cabe mencionar que la ferrita de bismuto es un material reconocido como ferroeléctrico y multiferroico, a temperatura ambiente y un excelente candidato para usarse en espintrónica.^[122] Mientras que el vanadato de bismuto es una especie fotocatalizadora usada en el área de fotosíntesis artificial.^[123] Ambos materiales han sido preparados en nanoescala por nuestro grupo de investigación.

Si un gramo de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ suspendido en agua, y calentado por una lámpara de arco de xenón que imita el espectro solar, se expone al CO_2 y se transforma en su totalidad en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, después de 20 h, la cantidad máxima de CO_2 que puede capturar un gramo de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es de 94.43 mg de $\text{CO}_2(\text{g})$. Posteriormente se debe calentar alrededor de 400°C , aproximadamente por 8 h, para liberar completamente al CO_2 y recuperar el óxido. Estas temperaturas de calentamiento son inferiores a las que se usan para liberar CO_2 del CaCO_3 y MgCO_3 , que son las especies más conocidas y de bajo costo.

4.11 Fuerza del enlace $\text{Bi}^{3+}\text{-O}^{2-}$ en sillenitas parcialmente sustituidas

El Modelo de Valencias de Enlace (*Bond Valences*) se desarrolló inicialmente como un método de análisis y validación de las estructuras de materiales inorgánicos.^[81] Los recientes desarrollos en este modelo lo han hecho de utilidad para la validación en la determinación de una estructura cristalina, predicción de la estructura y geometría de materiales complejos, la exploración de propiedades relacionadas a la estructura tales como conducción iónica y el estudio de la química de superficies e interfaces.^[81] La valencia de enlace es el número de electrones de valencia que un átomo usa para formar un enlace dado. En el modelo iónico la valencia de enlace es equivalente al flujo electrostático que une los dos iones. Las unidades de la valencia de enlace son unidades de valencia (uv).

La valencia de enlace normalmente representada con la letra *s*, es una medida de la fuerza (*strength*) de un enlace y se calcula usando la ecuación $s = \exp((R_0 - R)/B)$, donde *R* es la longitud de enlace entre los dos átomos y los valores de los parámetros R_0 y *B* se toman de una Tabla publicada y actualizada por la *International Union of Crystallography*.^[124] La valencia de enlace tiene la propiedad que su suma alrededor de cada átomo en un compuesto es igual a la valencia (estado de oxidación) del átomo. Los valores de los parámetros R_0 y *B* para algunos enlaces en óxidos se muestran en la Tabla 19. El valor más común para *B* en la ecuación anterior es 0.37. Los valores de *s* para el enlace Bi(III)-O en algunas sillenitas parcialmente sustituidas se muestran en la Tabla 20. Nótese que la suma de las valencias de enlace alrededor de catión de bismuto en las sillenitas tiene el siguiente orden ascendente: $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2} < \text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20} < \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Esto quiere decir que los enlaces Bi-O son más fuertes en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ que en $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. Por lo tanto, es razonable proponer que en el $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ los enlaces químicos son más difíciles de romper y por ende menos reactivos hacia el CO_2 .

Tabla 19. Parámetros R_0 y B para algunos enlaces en óxidos.^[124]

Bi(III)-O		Eu(III)-O		Mn(IV)-O		Li(I)-O		Si(IV)-O	
R_0	B	R_0	B	R_0	B	R_0	B	R_0	B
1.990	0.48	2.074	0.37	1.753	0.37	1.466	0.37	1.622	0.37
2.068	0.389	2.068	0.359	1.750	0.374	1.062	0.642	1.640	0.37
2.094	0.37	2.038	0.37	1.762	0.34	1.1745	0.514	1.624	0.389
						1.174	0.590		

Tabla 20. Valencia de enlace (s) del catión Bi en algunas sillenitas de bismuto parcialmente sustituidas, determinadas por poletti, *et al.*^[50]

Óxido	Radio iónico del catión (M), (Å)	Distancia experimental de enlace entre el Bi y el quinto átomo de oxígeno más cercano, (Å). Véase O3 en la Figura 45.	Promedio de la distancia de enlace entre el Bi(1) y los 7 átomos de oxígeno que forman el poliedro, (Å). Véase Figura 45.	Valencia de enlace (s) del catión Bi
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	0.26	2.657	2.573	3.125
$\text{Bi}_{12}\text{Si}_{0.87}\text{O}_{19.2}$	0.26	2.647	2.569	3.105
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	0.39	2.704	2.594	3.085
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	0.39	2.622	2.573	3.066
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	0.42	2.606	2.579	3.019
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$	0.96	2.561	2.587	2.921

Nota: esta Tabla no contiene los valores para los cationes de bismuto localizados en el centro y en los vértices de la celda cúbica, los cuales únicamente están presentes en la fase $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$.

Para los demás óxidos presentados en esta tesis no han sido publicados los parámetros indicados en la Tabla 20.

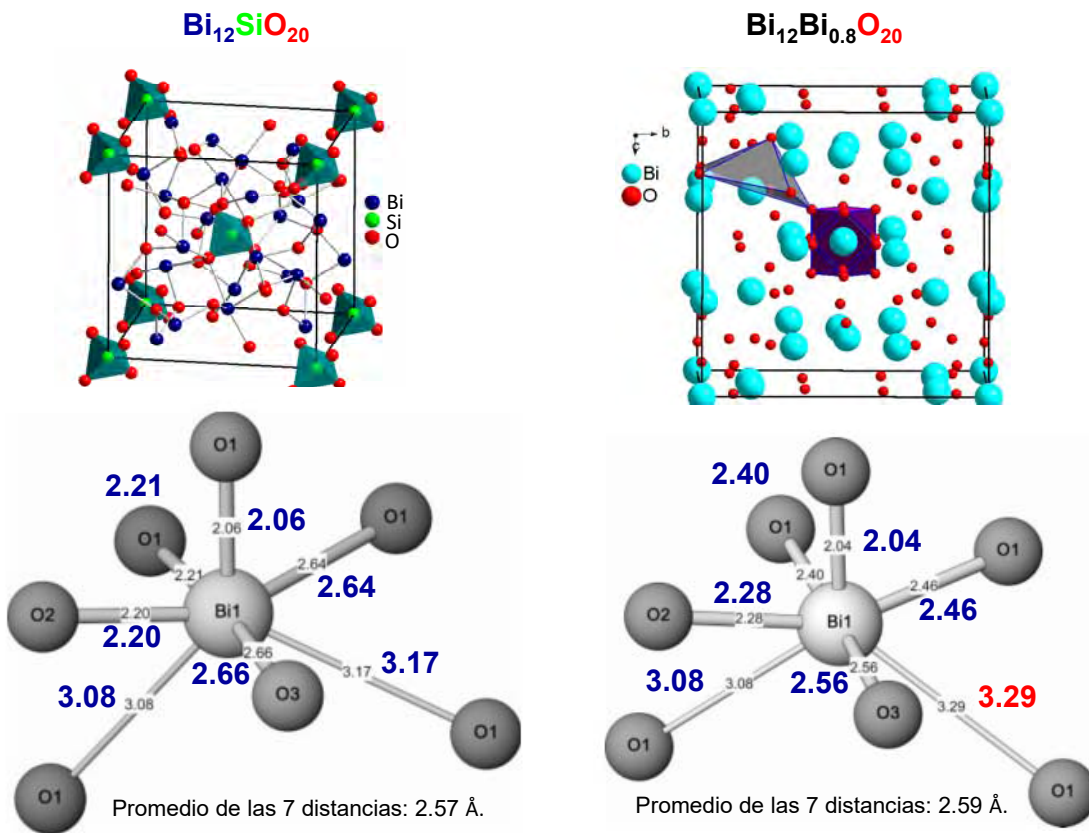


Figura 45. Poliedros de coordinación alrededor de los cationes de bismuto en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ y en $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. Distancias atómicas tomadas de la referencia [50].

5. CONCLUSIONES

Todos los objetivos propuestos fueron cabalmente logrados. A continuación se mencionan las principales conclusiones que se derivan de esta tesis.

1. Se logró la síntesis de nanopartículas (NPs) de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ a partir de NPs coloidales de bismuto. El análisis estructural derivado del patrón de difracción de rayos X confirma su formación. Las diferencias en la relación de intensidades de los picos se pueden explicar por la presencia de cantidades variables de moléculas de agua intercaladas entre las láminas del carbonato de bismutilo.

2. Se logró la síntesis de NPs de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, a partir de NPs de carbonato de bismutilo.

3. Las NPs de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ dopadas con Mn^{4+} se pueden obtener mezclando $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ con nitrato de manganeso disuelto en metanol, secando y calentando alrededor de $380\text{ }^\circ\text{C}$. El modo de vibración asimétrica (ν_3) en 766 cm^{-1} que aparece en el espectro de dispersión Raman del $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{: Mn}^{4+}$ es 23 cm^{-1} mayor en energía que el correspondiente al $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{: Mn}^{4+}$. Por lo tanto, la distancia de enlace Mn-O debería ser más corta en la fase beta del Bi_2O_3 .

4. Se logró la síntesis de NPs de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{: Eu}^{3+}$. La presencia de Eu(III) como dopante (menor que 1%) puede ser fácilmente confirmada por medio de las bandas de emisión anchas del ion Eu^{3+} en el espectro de dispersión Raman, obtenido usando una fuente láser de 532 nm . El Eu^{3+} en $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con una concentración menor a 1% atómico, estabiliza parcialmente esta fase hasta temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

5. A partir de los resultados de XRD en polvos, se encontró que las NPs de $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ y $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ se transforman parcialmente en $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, debido a la exposición constante al $\text{CO}_2(\text{g})$ atmosférico; mientras que este carbonato no fue detectado en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ por medio de XRD, FTIR, o dispersión Raman. Esta diferencia de afinidad por el $\text{CO}_2(\text{g})$ se explica con base en la gran capacidad polarizante, baja basicidad óptica y el alto valor del parámetro iónico-covalente del ion Si^{4+} .

6. Se desarrolló un método sencillo y de bajo costo para sintetizar $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, mezclando $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ con gel de sílice (parcialmente desagregada con etilenglicol o glicerina y un

tratamiento térmico hasta 650 °C). El producto obtenido contiene una pequeña fracción de los subproductos, Bi_2SiO_5 (detectada por DRX) y gel de sílice. La gel de sílice amorfa, asociada al compuesto $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$, genera una curva de brillo termoluminiscente a temperatura ambiente, cuando las pastillas de este polvo son expuestas previamente a 500 Gray de radiación gamma.

7. El óxido $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ (% atómico de $\text{Li}^+ \sim 3\%$) tiene bandas características en 832 y 1431 cm^{-1} en el espectro FTIR y 1044 cm^{-1} en el espectro de dispersión Raman. Estas bandas se asociaron a grupos carbonato coordinados en forma bidentada a los cationes Bi^{3+} y Li^+ .

6. PERSPECTIVAS

A partir de los resultados y las discusiones de los mismos, expuestos en esta tesis doctoral, se resumen a continuación las perspectivas de investigaciones futuras.

Parece muy pertinente realizar pruebas de fotosíntesis artificial sobre la superficie del material $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, teniendo en cuenta que: (i) este óxido no se inactiva con la interacción con el bióxido de carbono, puesto que no se forma $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en su superficie; (ii) la banda de conducción de este material está ubicada en -0.6 eV, con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE);^[125] (iii) el valor de la brecha energética es muy cercano a la de TiO_2 .

También es aconsejable hacer estudios de captura de CO_2 sobre nanopartículas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ suspendidas en agua. La ventaja que tiene este óxido es que el CO_2 puede ser liberado calentando la muestra, alrededor de 385 °C, a presión atmosférica (para otros óxidos de bajo costo, iónicos y muy básicos como CaO y MgO se requieren calentarlos por encima de 600 °C para descarbonatarlos completamente). El carácter iónico y su tamaño de partícula, de alrededor de 16 nm, facilitan la captura rápida de CO_2 sobre $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Se sugiere obtener el valor de acidez relativa para los óxidos preparados en la tesis usando la metodología presentada en la Figura 6.

Es interesante realizar la caracterización por RMN del ^{29}Si de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopada con el catión Si^{4+} para conocer el desplazamiento químico de este catión dentro de la estructura de este polimorfo de óxido de bismuto, y luego compararla con el valor obtenido para la fase $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Los resultados de esta medición serían una evidencia adicional de que el catión de silicio fue incorporado en la estructura de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Finalmente, se tiene el conocimiento necesario para realizar el diseño de materiales (ingeniería de materiales) funcionales basados en óxidos de bismuto dopados o parcialmente sustituidos. Se pueden escoger cationes con alto valor del parámetro ICP como el ion B^{3+} , o cationes de bajo parámetro ICP como el ion Na^+ , para modular la afinidad por determinados adsorbatos moleculares en la superficie de estos óxidos. Adicionalmente, esos cationes pueden determinar la estabilidad en agua de estos óxidos.

Anexos

Anexo A. Polarizabilidad iónica (α) para cationes publicada por Batsanov.^[28]

En la Tabla A1 aparecen los valores de refracciones iónicas (R) para cationes. Las unidades de R se expresan en cm^3/mol . La polarizabilidad iónica (α) se obtiene mediante la ecuación $\alpha (\text{\AA}^3) = 0.3964R$.

Tabla A1. Refracciones iónicas (R) para cationes publicadas en la página 499 de la referencia [45].

+1		+2		+3		+4		+5		-1			
Li	0.07	Be	0.02	Cr	1.8	B	0.01	Si	0.10	P	0.06	F	2.5
Na	0.45	Mg	0.25	Mn	1.6	Al	0.15	Ge	0.5	As	0.3	F	2.5
K	2.2	Ca	1.5	Fe	1.5	Ga	0.6	Sn	1.4	Sb	1.2	Cl	8.0
Rb	3.5	Sr	2.5	Co	1.4	In	1.8	Pb	1.8	Bi	1.5	Cl	8.5
Cs	6.2	Ba	4.6	Ni	1.3	Tl	2.0	Ti	1.0	V	0.8	Br	11
Cu	1.5	Zn	0.9	Ru	2.6	Sc	1.2	Zr	1.7	Nb	1.2	Br	11.8
Ag	3.5	Cd	2.5	Rh	2.4	Y	2.0	Hf	1.6	Ta	1.1	I	17
Au	4.5	Hg	3.0	Pd	2.9	La	3.5	Cr	0.9		+6	I	18
Tl	10.0	Cu	1.1	Os	2.6	V	1.7	Mo	1.4	S	0.04		-2
		Sn	8.0	Ir	2.5	As	4.5	W	1.4	Se	0.25	O	7.5
		Pb	9.0	Pt	2.4	Sb	6.5	Te	5.0	Te	0.8	O	8.0
						Bi	7.5	Mn	0.9	Cr	0.6	S	17
						Cr	1.6	Pt	1.4	Mo	1.2	S	18
						Mn	1.5	Th	4.5	W	1.2	Se	21
						Fe	1.4	U	4.0			Se	22.5
						Co	1.3					Te	29
						Ni	1.2					Te	31
						U	4.5						

Anexo B. Información que se espera obtener a partir de cada una de las técnicas de caracterización.

Técnica de caracterización	Información que se espera obtener
Absorción electrónica en el modo de reflectancia difusa	<p>El perfil de los espectros de absorción electrónica, para diferenciar entre los óxidos de bismuto dopados y sin dopar.</p> <p>Determinación de los valores de las brechas energéticas (<i>band gaps</i>) de los polvos que contienen a las NPs de interés.</p> <p>Transiciones electrónicas directas e indirectas en las NPs.</p>
Espectroscopia de absorción en el infrarrojo (FTIR, ATR-FTIR)	<p>Bandas de absorción correspondiente a los óxidos sin dopar y dopados, disolventes y posible presencia de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.</p> <p>Bandas de absorción correspondientes a los productos de oxidación del etilenglicol y glicerina sobre la superficie de las NPs.</p> <p>Bandas de absorción en el IR de NO_3^- y carbonatos básicos de Bi durante la preparación de las NPs.</p>
Difracción de rayos X en polvos (XRD)	<p>Identificación y/o confirmación de la presencia de las fases cristalinas de los diferentes óxidos de bismuto.</p> <p>Determinar su tamaño de cristalita, por medio de la ecuación de Scherrer, para los diferentes óxidos.</p> <p>Detectar posibles fases intermediarias que se forman durante la obtención de las NPs de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, para luego proponer un esquema de reacción.</p> <p>Confirmar la presencia de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ formado en la superficie de las NPs.</p>
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	<p>Confirmación de presencia de las NPs de interés, junto con los posibles subproductos a nivel de trazas, que no es posible encontrarlos, o identificarlos por difracción de rayos X.</p> <p>Visualizar la forma de las NPs y en lo posible determinar su tamaño.</p>

	Visualizar posibles fases amorfas que acompañan las NPs de interés, y que indican que la reacción no fue completa.
Microscopía de barrido electrónico (SEM)	Morfología de las nanopartículas obtenidas por los diferentes métodos de síntesis. Homogeneidad en la microestructura de los diferentes óxidos. Presencia de posibles impurezas mediante la técnica SEM-EDS.
Espectroscopia de dispersión Raman	Confirmar la presencia de la fase del correspondiente óxido de bismuto con bandas entre 100 y 650 cm^{-1} . Determinar la vibraciones características de los iones Mn^{4+} , Eu^{3+} , Li^+ y Si^{4+} ; especialmente por medio de las bandas cuya energía es mayor a 650 cm^{-1} . Detectar la presencia de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.
RMN en estado sólido para el isótopo ^{29}Si	Determinar los diferentes entornos electrónicos alrededor del ion Si^{4+} y realizar una cuantificación relativa de fases.
Fotoluminiscencia	Determinar cuál de los óxidos sintetizados exhibe fotoluminiscencia por transiciones banda a banda y en qué valor de energía. Confirmar la presencia del ion Eu^{3+} como dopante.
Termoluminiscencia a temperatura ambiente	Determinar la presencia de trampas de electrones en los diferentes óxidos con energía de activación mayor a 1 eV.
Espectroscopias de absorción y emisión atómica	Confirmar y cuantificar la presencia de los cationes Li^+ o Mn^{4+} en los óxidos dopados o parcialmente sustituidos. Determinar la presencia del ion Na^+ que normalmente se encuentra como impureza en el HNO_3 , reactivos, o en la superficie de material de vidrio.

Anexo C. Constantes de formación de complejos de bismuto en agua

Se decidió incluir esta sección en la que se ostentan las constantes de unión entre el Bi^{3+} con los grupos OH^- , informados en la literatura (véase Tabla C1), y las principales especies formadas por Bi^{3+} cuando se disuelve en agua (véanse Tablas C2 y C3).

Tabla C1. Constantes de formación de OH^- con Bi^{3+} a 25 °C y fuerza iónica (FI) igual a 0.1.

Equilibrio químico	Referencia
$\text{Bi}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})^{2+}$ $\text{Log } K = 12.36$	[126]
$\text{Bi}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_3$ $\text{Log } K = 31.9$	[126]
$\text{Bi}^{3+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_4^-$ $\text{Log } K = 32.8$	[126]
$6 \text{Bi}^{3+} + 12 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ $\text{Log } K = 164.95$	[126]
$6 \text{Bi}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+} + 12 \text{H}^+$ $K = 0.85 \pm 0.1$ $\text{Log } \beta = -0.0706$ $\text{pH} = 0.097; [\text{Bi}^{3+}] = 0.8 \text{ M}; \text{FI} = 5,6$	[127] [127] [127]

Las soluciones acuosas de las sales de bismuto contienen varias especies de bismuto, mononucleares y polinucleares, resultantes de su hidrólisis parcial; las cantidades de las diferentes especies dependen de las concentraciones iniciales de la sal y del pH de la solución. Las especies catiónicas más importantes son $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ y $[\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+/6+/7+}$. Las especies mononucleares están presentes en cantidades apreciables, únicamente en soluciones muy diluidas, o en soluciones concentradas cuando los valores de pH son extremos. Por ejemplo, cuando se tienen soluciones acuosas con las concentraciones $1 \cdot 10^{-5}$ M y 0.1 M de una sal de Bi(III), existen en equilibrio las especies presentadas en la Tabla C2.^[128]

En el catión $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, los 6 átomos de bismuto forman un octaedro unidos por grupos $(\text{OH})^-$ y O^{2-} ubicados en forma alternada sobre superficie de las caras del octaedro (véase la Figura C1).^[127]

Tabla C2. Especies mononucleares y polinucleares de Bi(III), en diferentes pH y concentraciones.^[128]

Solución $1 \cdot 10^{-5}$ M de la sal de bismuto			Solución 0.1 M de la sal de bismuto		
Especie	Intervalo de pH	Tipo de especie	Especie	Intervalo de pH	Tipo de especie
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	< 3	mononuclear	Bi^{3+} hidratado	< 0	mononuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	0 - 4	mononuclear	$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$	0 - 3	polinuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1 - 5	mononuclear	$\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+}$	3 - 13	polinuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	5 - 14	mononuclear	$[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$	> 14	mononuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$	> 11	mononuclear			

Tabla C3. Porcentaje del complejo $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ en valores de pH cercanos a cero.^[127]

Muestra en agua	$[\text{Bi}^{3+}]$	$[(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{-1}]$ o $[(\text{ClO}_4)^{-1}]$	$[\text{H}^+]$	pH	Fuerza Iónica	% de Bi^{3+} presente como $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$
$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$	0.662	3.856	1.870	-0.272	5,842	No detectado
$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$	0.800	5.100	2.700	-0.431	7,500	No detectado
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	0.800	3.200	0.800	0.097	5,600	48 ± 1
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1.134	3.902	0.500	0.301	7,304	53 ± 2

Nota: las unidades de concentración en las columnas 2, 3, 4 y 6 son moles/L

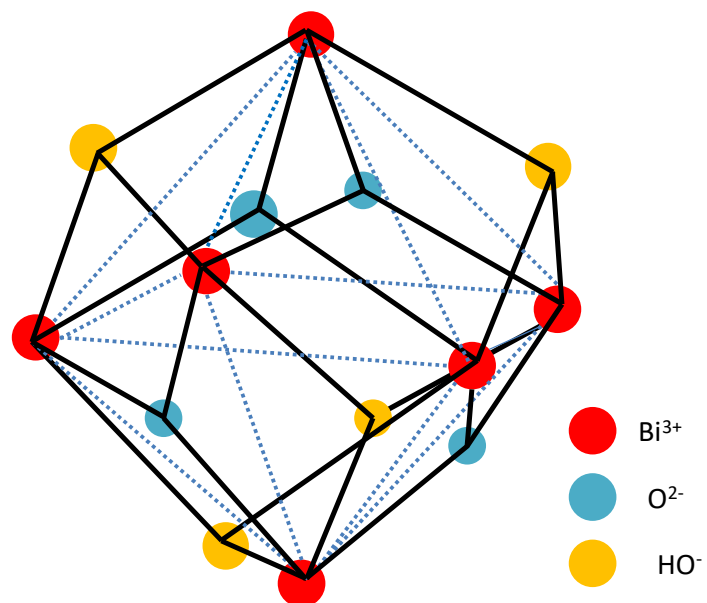


Figura C1. Estructura de la especie $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, en la cual los 6 átomos de bismuto forman un octaedro, unidos por OH^- y O^{2-} . Las líneas azules y punteadas sólo representan una ayuda para visualizar el octaedro.

Anexo D. Espectroscopia de dispersión Raman para $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y dos óxidos que contienen europio como dopante ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Eu}^{3+}$, $\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$)

Los espectros de dispersión Raman para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Eu}^{3+}$, la sal de partida del elemento europio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ se muestran en la Figura D1. Se puede observar que las posiciones de las bandas para el $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Eu}^{3+}$ son diferentes. También se puede notar que para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Eu}^{3+}$ y $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ las bandas son estrechas mientras para la fase $\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ estas bandas son anchas. Este comportamiento se debe a que la gel de sílice es un material totalmente amorfo que tiene más variedad de entornos químicos y esto hace que surjan un sinfín de campos cristalinos entorno al $\text{Eu}(\text{III})$. De forma global se pierde simetría y consecuentemente también la degeneración de los orbitales.

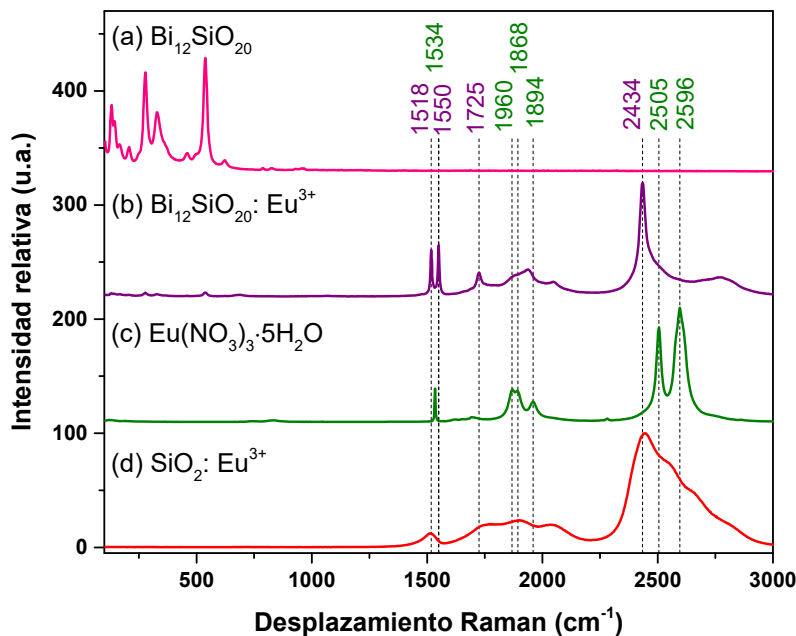


Figura D1. Espectros de dispersión Raman de (a) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, (b) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Eu}^{3+}$, (c) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y (d) $\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$. Los espectros están normalizados al pico más intenso de cada óxido. Se usó un láser de 532 nm.

Nótese que para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Eu}^{3+}$ aparecen dos bandas estrechas en 1518 y 1550 cm^{-1} , mientras que para $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solo aparece una banda en 1534 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a diferencias entre la energías del láser y la energía del nivel $^5\text{D}_0$ proveniente del ion dopante (Eu^{3+}). Posiblemente hay dos entornos electrónicos alrededor del Eu^{3+} en la muestra con bismuto y por eso se observan las dos señales. En 2434 cm^{-1} aparece la transición

electrónica ${}^5D_0 - {}^7F_2$ en la fase $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$. Las bandas con la mayor área bajo la curva, para todos los compuestos que contienen europio, se localizan entre 2300 y 2600 cm^{-1} .

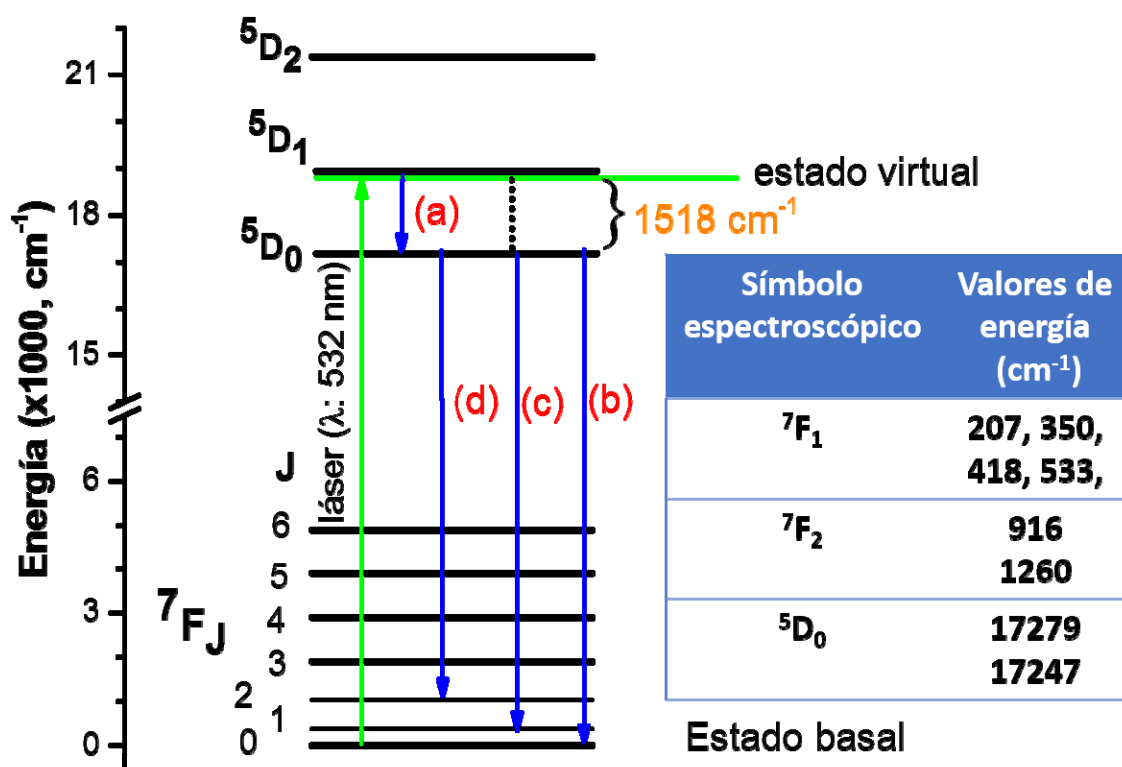


Figura D2. Transiciones electrónicas propias del ion Eu^{3+} , en $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$ que dan origen a las bandas de emisión en el espectro de dispersión Raman.

A continuación se muestra las ecuaciones usadas para calcular los niveles energéticos del ion Eu^{3+} en el sólido $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{3+}$.

(Energía del láser) - (energía que llega al detector, CCD) = energía que aparece en el espectro de dispersión Raman en la Figura D1(b).

$$18797 - {}^5D_0 = 1518; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^5D_0 = 17279$$

$$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 1725; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^7F_1 = 207$$

$$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 1868; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^7F_1 = 350$$

$$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 1936; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^7F_1 = 418$$

$$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 2051; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^7F_1 = 533$$

$$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_2) = 2434; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^7F_2 = 916$$

$$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_2) = 2778; \text{ reordenando los términos de la ecuación se obtiene } {}^7F_2 = 1260$$

En la primera de las 7 ecuaciones se usó para los cálculos la banda que aparece en 1518 cm^{-1} pero estrictamente para algunos valores se debe usar la banda que aparece en 1550 cm^{-1} .

$18797 - {}^5D_0 = 1550$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^5D_0 = 17247$

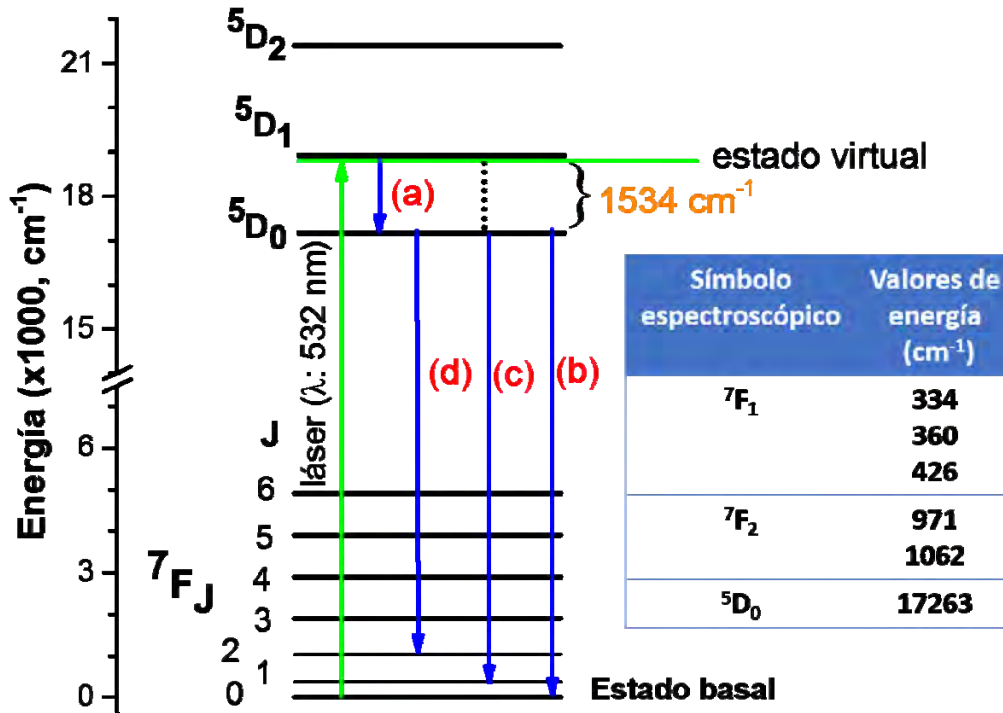


Figura D3. Transiciones electrónicas en el ion Eu^{3+} en $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que dan origen a las bandas de emisión en el espectro de dispersión Raman.

A continuación se muestra las ecuaciones usadas para calcular los niveles energéticos del ion Eu^{3+} en el sólido $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$(\text{Energía del láser}) - (\text{energía que llega al detector, CCD}) = \text{energía que aparece en el espectro de dispersión Raman en la Figura D1(c)}$.

$18797 - {}^5D_0 = 1534$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^5D_0 = 17263$

$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 1868$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^7F_1 = 334$

$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 1894$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^7F_1 = 360$

$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_1) = 1960$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^7F_1 = 426$

$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_2) = 2505$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^7F_2 = 971$

$18797 - ({}^5D_0 - {}^7F_2) = 2596$; reordenando los términos de la ecuación se obtiene ${}^7F_2 = 1062$

En la Tabla D1 se muestra un ejemplo de cómo obtener los valores de emisión que se podrían observar en un espectro de fotoluminiscencia para un compuesto que contiene el ion europeo. Los valores obtenidos en la fila E deben ser parecidas a las emisiones observadas en la Figura 41d.

Tabla D1. Cálculos de las diferencias de energía entre los diferentes niveles $4f^6$ del ion Eu^{+3} en el compuesto $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La energía del láser es de **18797** cm^{-1} .

Fila	Expresión matemática						
A	Energía en el máximo de las bandas de emisión en el espectro Raman, cm^{-1}	1534	1868	1894	1960	2505	2596
B	(Valor en la fila A) - 1534 , cm^{-1}	0	334	360	426	971	1062
C	Transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (18797 - 1534), cm^{-1}	17263	17263	17263	17263	17263	17263
D	(Valor en la fila C) - (valor en la fila B), cm^{-1}	17263	16929	16903	16837	16292	16201
E	(Valor en la fila C) - (valor en la fila B), nm	579.27	590.7	591.6	593.93	613.8	617.25

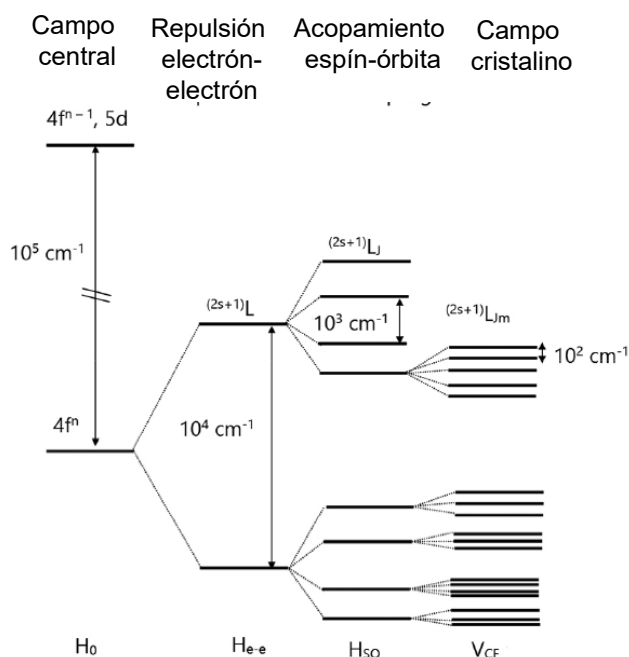


Figura D4. Esquema de las perturbaciones que rompe la degeneración de las configuraciones $4f^n$ y da origen a los correspondientes estados.^[112]

Anexo E. Valores de energía para la vibración asimétrica del enlace Mn-O (ν_3) cuando el ion Mn^{z+} es incorporado en semiconductores basados en, o relacionados con, óxidos de bismuto.

Tabla E1. Compilación de los valores de energía para el modo de estiramiento asimétrico (ν_3) del ion Mn^{z+} incorporado en semiconductores basados en, o relacionados con, óxidos de bismuto. R: dispersión Raman; IR: FTIR; F: modo triplemente degenerado.

Semiconductor	Valor de energía (cm^{-1})	Estado de oxidación (z) del ion Mn^{z+}	Comentario	Ref.
BiMnO ₃	600 (R)	+3	Sin aplicar presión.	[129]
	720 (R)	+3	Se aplicaron 53 GPa de presión.	
Bi ₁₂ MnO ₂₀	715 (IR)	+4		[130]
Bi ₁₂ Bi _{0.53} Mn _{0.47} O ₂₀	745 (R)	+5		[131]
Bi ₁₂ SiO ₂₀ :Mn ⁵⁺	733.5 (IR)	+5	Vibración de alargamiento asimétrica tipo F determinada a 9 K.	[132]
	749 (R)	+5	Vibración de alargamiento asimétrica tipo F, medida a temperatura ambiente.	
Ba ₃ (MnO ₄) ₂	750-830	+5	MnO ₄ ³⁻	[133]
BaSO ₄ :(Mn ⁵⁺ , Mn ⁶⁺)	820 (R)	+5	MnO ₄ ³⁻	[134]
	850 (R)	+6	MnO ₄ ²⁻	
Bi ₁₂ MnO ₂₀	727 (IR) 739 (R)	+4.4	Los valores de z fueron obtenidos usando la ecuación empírica (7)	Esta tesis
Bi ₁₂ Bi _{0.8} O _{19.2} : Mn ^{z+}	727 (IR) 739 (R)	+ 4.4		
β -Bi ₂ O ₃ : Mn ^{z+}	762 (R)	+4.7		

Delicat et al.^[130] propusieron la ecuación empírica (7) para determinar el estado de oxidación (z) del ion manganeso en grupos [MnO₄]ⁿ⁻.

$$\log z = 1.158 \times 10^{-3} \nu_3 (\text{cm}^{-1}) - 0.211 \quad (7)$$

En las Figuras E1 y E2 se incluyen los espectros de dispersión Raman y ATR-FTIR de los dos reactivos de manganeso usados en esta tesis. En la Tabla E2 se indican las vibraciones asociadas a los grupos carbonato y nitrato.

Tabla E2. Modos vibraciones asociados a cada uno de los valores asociados a los grupos carbonato y nitrato mostrados en las Figuras E1 y E2.^[135, 96]

MnCO ₃	Vibración de estiramiento C-O _{II}	Vibración de estiramiento C-O _I	Vibración de flexión fuera del plano	Vibración de flexión O-C-O
	1394 cm ⁻¹	1072 cm ⁻¹	862 cm ⁻¹	724 cm ⁻¹
Mn(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	Vibración asimétrica del (NO ₂)	Vibración simétrica del (NO ₂)	Vibración NO	Vibraciones asociadas a las moléculas de H ₂ O
	1400 cm ⁻¹	1315 cm ⁻¹	1046 cm ⁻¹	1630, 3217 y 3559 cm ⁻¹

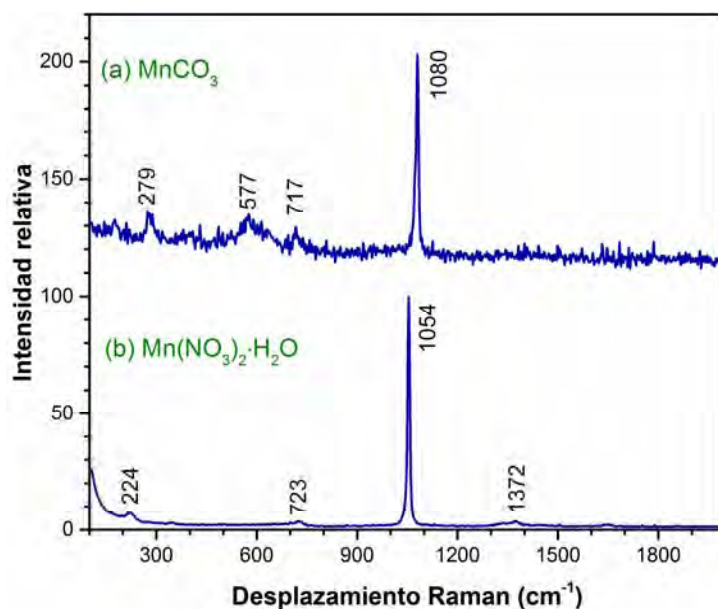


Figura E1. Espectros de dispersión Raman de los dos reactivos de manganeso usados en la tesis.

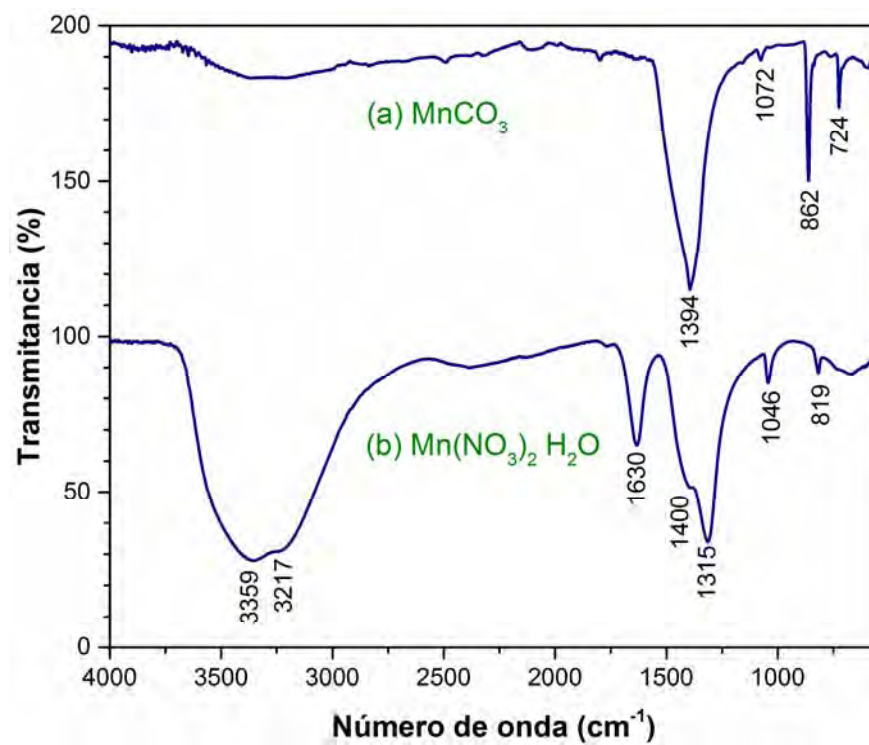


Figura E2. Espectros ATR-FTIR de las dos sales de manganeso usados en la tesis.

Anexo F. Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^3

El ion Mn^{4+} es un ion cuya configuración electrónica de capa de valencia es d^3 . Los niveles de energía en función del campo cristalino octaédrico (Δ) se muestran en la Figura F1. Por conveniencia, los niveles de energía con multiplicidades diferentes a las del estado basal se muestran como líneas punteadas. Los subíndices g (*gerade*, par) y u (*ungerade*, impar) se omitieron. El parámetro de Racah B usado fue de 810 cm^{-1} , y la relación C/B usada fue de 4. El significado de cada uno de los términos fue discutido en un diagrama similar presentado en la Figura 39. La flecha verde indica una posible absorción de fotones por parte de ion Mn^{4+} en los óxidos $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3: Mn^{4+}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}: Mn^{4+}$ y $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$.

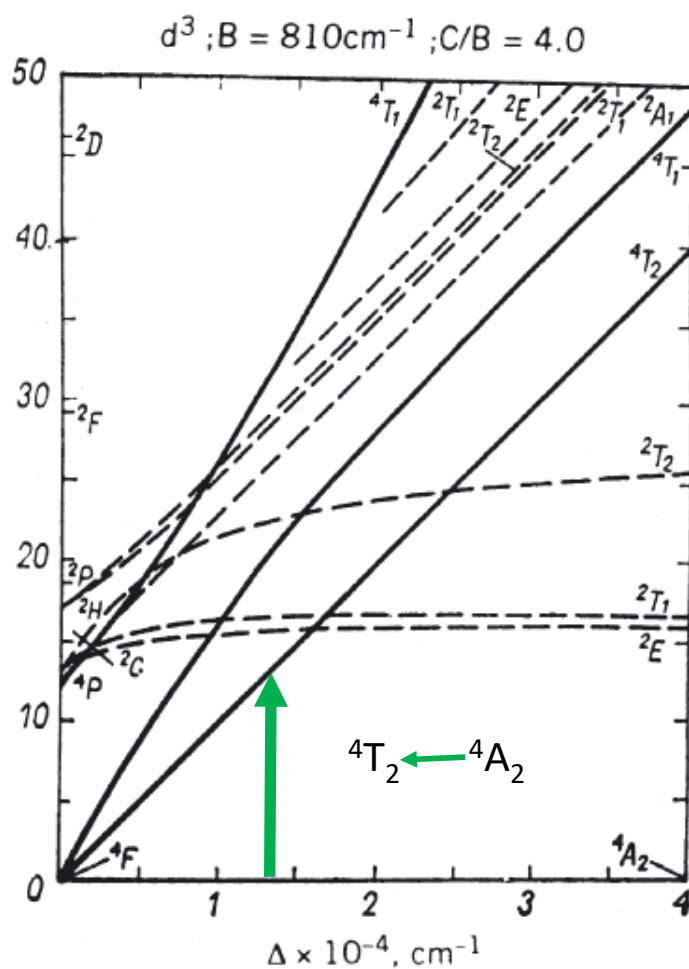


Figura F1. Niveles de energía en función del campo cristalino octaédrico (Δ). El eje vertical está dividido por $1 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$.^[105]

Anexo G. Procedimiento para trazar las gráficas de J. Tauc

En el eje de las ordenadas se coloca el coeficiente de absorción electrónico del material multiplicado por la energía del fotón incidente; en el eje de las abscisas se coloca la energía del fotón incidente.^[136, 137]

El coeficiente de absorción electrónica (α) entre las bandas de valencia y la banda de conducción en un semiconductor está dada por la siguiente expresión:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = k(h \cdot \nu - E_g)^n \text{ reordenando se tiene } (\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/n} = k(h \cdot \nu - E_g)$$

en donde:

α = coeficiente de absorción electrónico del material

h = constante de Planck

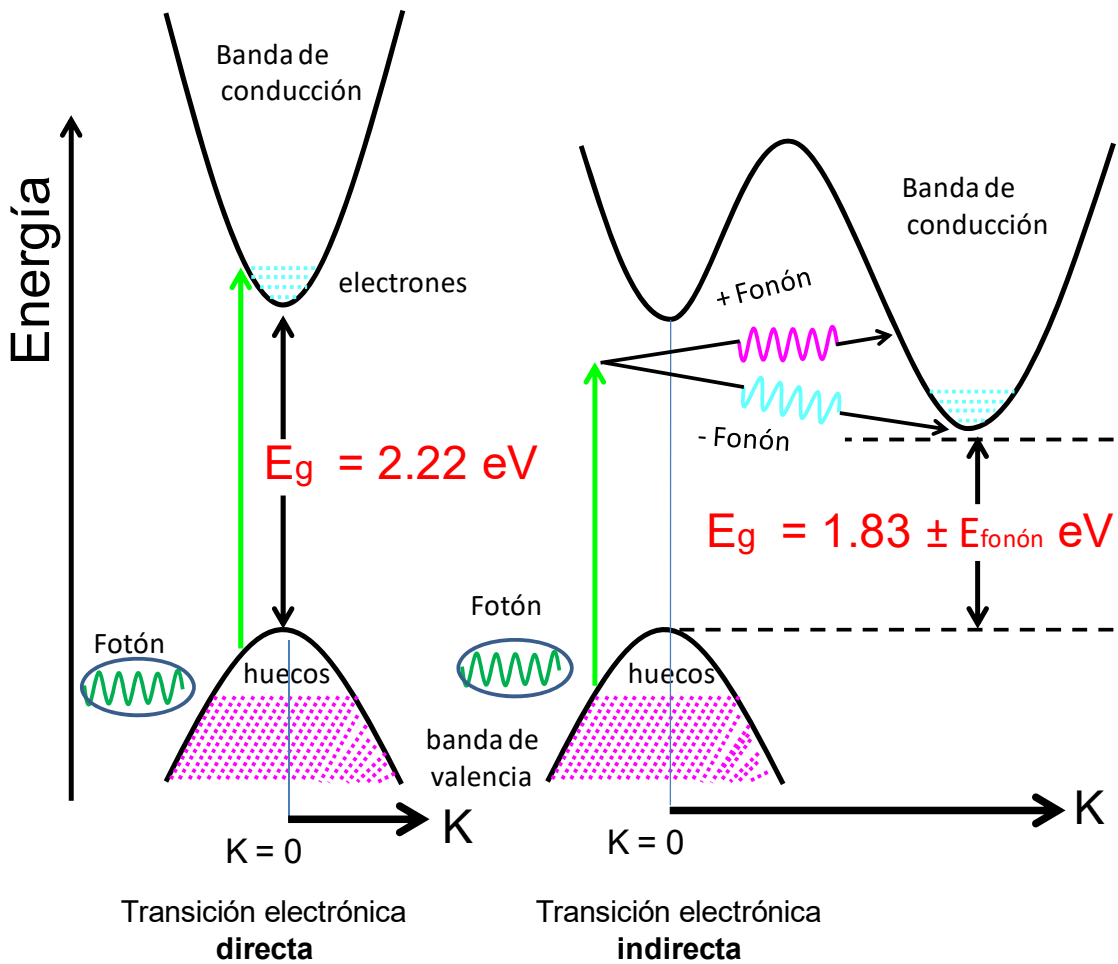
ν = frecuencia del fotón

k = una constante

E_g = Energía de la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción (eV)

n = exponente de valor igual a 2 y 0.5 para transiciones electrónicas indirectas y directas, respectivamente.^[136, 137]

En la Figura G1 se muestra un esquema de las transiciones electrónicas directas e indirectas presentes en un material semiconductor.



$K =$ vector de onda del electrón	Fonón = cuanto de vibración de la red
$E_g =$ energía de brecha energética	Fotón = cuanto de energía de radiación electromagnética

Figura G1. Esquema de las transiciones electrónicas directas e indirectas presentes en un material semiconductor.^[138]

Anexo H. Síntesis de β - Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ en presencia de glicerina y gel de sílice amorfa.

Anexo H1. Síntesis y caracterización de β - Bi_2O_3 asistido por glicerina y gel de sílice

En una preparación típica se mezclan en un vaso de precipitados de 30 mL 0.5753 g de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, 0.081 g de gel de sílice y 7 mL de glicerina. Seguidamente, se calienta a 170 °C durante 3 horas con agitación magnética. Posteriormente, se evapora todo el disolvente. En la Figura H1(a) se muestra el patrón de difracción de rayos X de esta especie. Finalmente, el polvo se calentó a 400 °C durante 2 h y se obtuvo la fase β - Bi_2O_3 (Figura H1(b)). Esta muestra no formó $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en cantidades detectables por XRD después de estar expuesta a CO_2 durante un mes. El FWHM y el tamaño de cristalita asociado a los planos de la fase β - Bi_2O_3 se muestran en la Tabla H1.

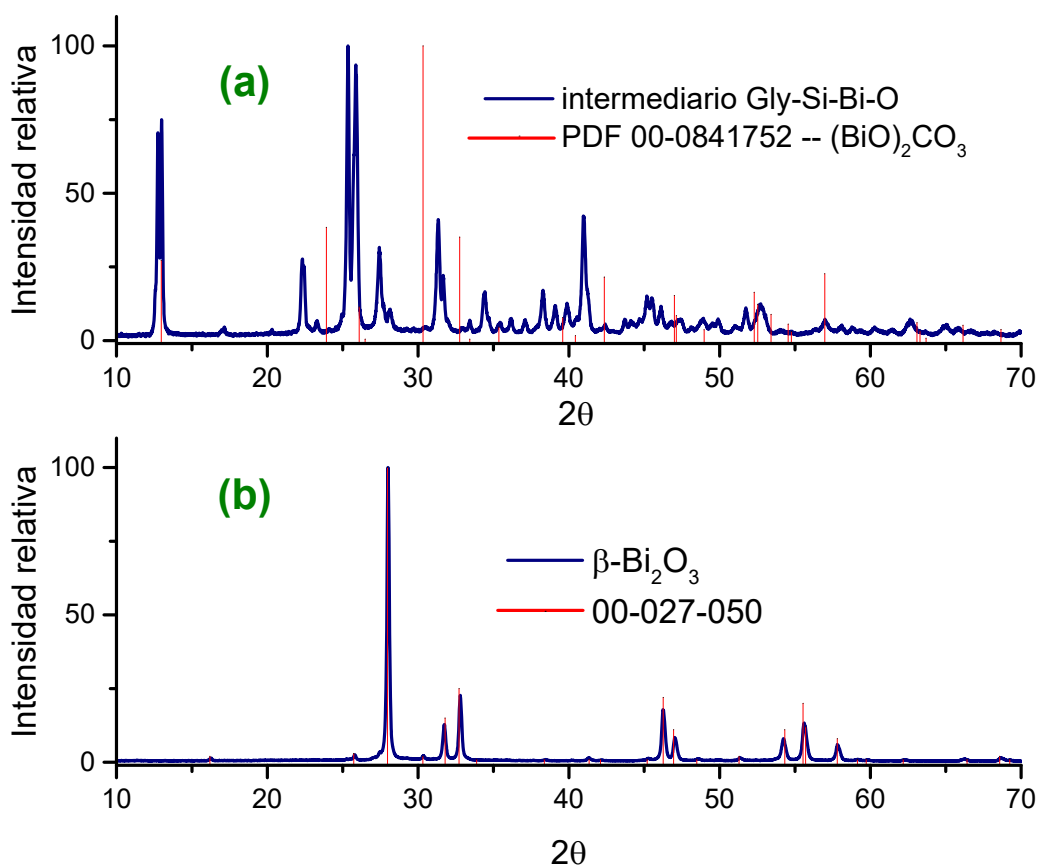


Figura H1. Patrón de difracción de rayos X en polvos de (a) un compuesto cristalino formado por la reacción química entre glicerina, SiO_2 y $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$; (b) producto obtenido después de calentar a 400 °C (2 h).

Tabla H1. FWHM y tamaño de cristalita asociado a los planos con los picos más intensos de la fase β - Bi_2O_3 preparado por el método asistido por glicerina.

Plano	(201)	(002)	(220)	(222)	(400)	(203)	(421), (213)	(402)
FWHM	0.182	0.212	0.200	0.254	0.253	0.30	0.321	0.308
Tamaño (nm)	43	38	41	34	35	31	26	29

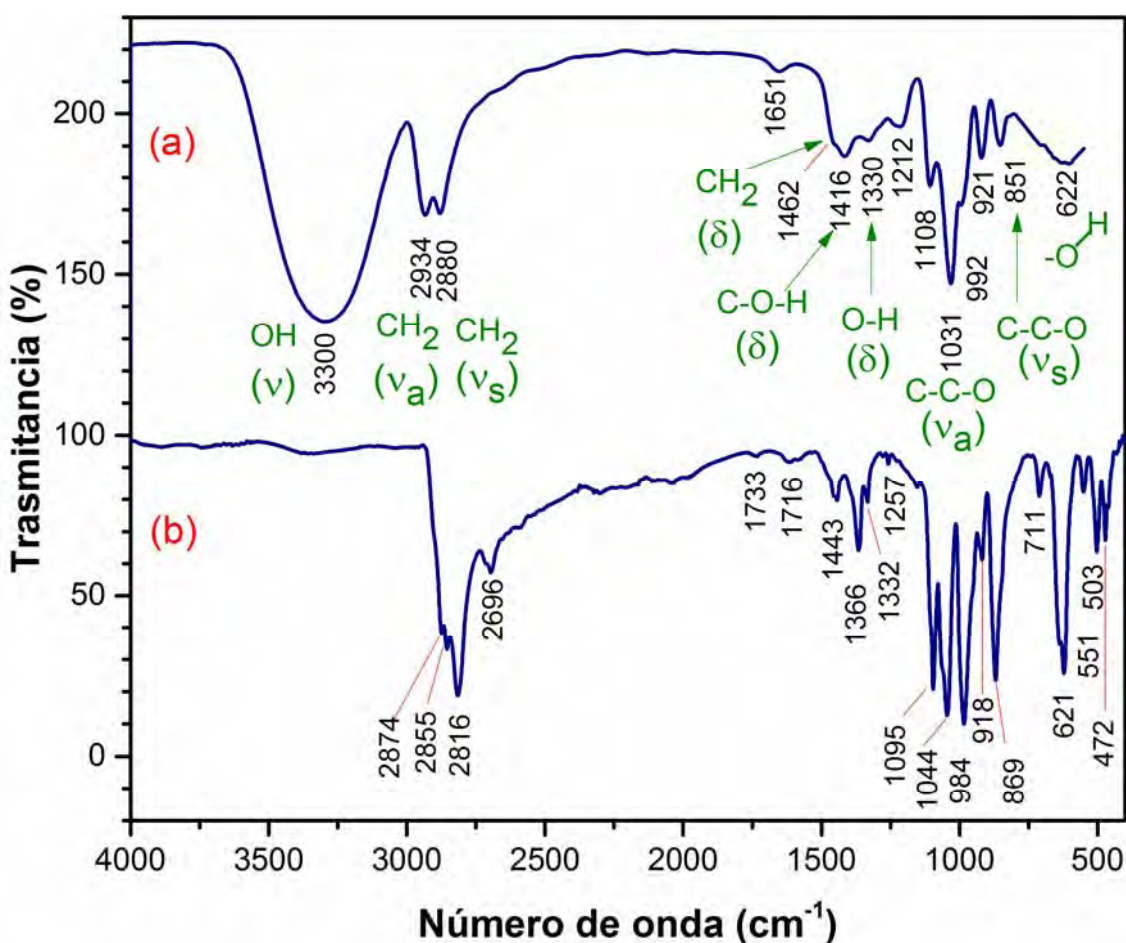


Figura H2. Espectro ATR-FTIR de (a) glicerina y (b) el intermediario Gly-Si-Bi-O. Los símbolos usados para representar los tipos de vibraciones son: ν = estiramiento, a = asimétrico, s = simétrico, δ = flexión.

En la Figura H2 se muestra el espectro ATR-FTIR de (a) glicerina y (b) el intermediario Gly-Si-Bi-O. Para la asignación de los modos vibracionales se usó los valores publicados para

varios alcoholes por P. Larkin.^[139] En la Tabla H2 se indican los valores de energía de las bandas para alcoholes primarios y secundarios propuestos por B. Smith.^[140]

Cuando la glicerina forma parte del intermediario Gly–Si–Bi–O se observan los siguientes cambios en los modos vibracionales con respecto a la glicerina como disolvente:

(i): No se observa la banda alrededor de 3300 cm^{-1} .

(ii) La vibración simétrica del grupo CH_2 cambió de 2880 a 2816 cm^{-1} y en el intermediario es más intensa que la vibración asimétrica del grupo CH_2 .

(iii) La vibración de flexión C–O–H cambio de 1416 a 1366 cm^{-1} .

(iv) La vibración de estiramiento asimétrica en 1031 cm^{-1} aumento en energía hasta 1044 cm^{-1} .

(v) La banda de flexión (*wagging*) del OH en 622 cm^{-1} cambió de una banda ancha a una banda estrecha e intensa.

Los anteriores 5 cambios sugieren que los átomos de oxígeno de la glicerina formaron enlaces químicos con los cationes de Si^{4+} y/o Bi^{3+} para formar el intermediario Gly–Si–Bi–O.

Tabla H2. Bandas de absorción en el infrarojo para alcoholes, y vibraciones C–H en hidrocarburos con carbonos enlazados a átomos de oxígeno (valores en cm^{-1}).^[140]

Alcoholes				Vibraciones C–H en hidrocarburos con carbonos enlazados a átomos de oxígeno ($\text{CH}_2\text{-O}$).	
	C–O (ν)	O–H (ν)	O–H (δ)		
Alcohol 1°	1075-1000	3350 ± 50	1350 ± 50 , 650 ± 50	C–H asimétrico	2955-2920
Alcohol 2°	1150-1075	"	"	C–H simétrico	2878-2835
Glicerina	992, 1031, 1108	3300	1330, 622		2934 2880

Tabla H3. Bandas de absorción en el infrarrojo para compuestos formados por derivados de la glicerina y el silicio (valores en cm^{-1}).^[141,142,143]

Monoglicerilsilano	Diglicerilsilano	Tetraglicerilsilano	Intermediario Gly-Si-Bi-O	Modo vibracional
3497 s, br	3365 m	3386 s, br	---	O-H (ν)
2924 s	2941 m	2941 m	2874 m, 2855 m	C-H (ν), asimétrica
2851 s	2887 m	2888 m	2816 s	C-H (ν), simétrica
2644 w			2696 m	
2179 w				
1930 m				
1739 w	1650 w		1733 w, 1716 w	
1468 m	1461 m	1458 m	1443 m	CH ₂ (δ)
1403 m	1417 m	1418 m	1366 m	C-O-H (δ)
1343 w		1334 w	1332 m	O-H (δ)
1277 m		1262 w	1257 w	
1222 m	1191 s 1110 s	1110 s	1095 s	C-C-O (ν_a), alcohol 2°
1044 s	1051 s, 994 m	1048 s, 994 m	1044 s, 984 s	C-C-O (ν_a) alcohol 1°
	926 m	926 w	918 m	
798 w	859 w	857 w	869 s	C-C-O (ν_a)
			711 m	
			621 s	O-H (δ)
			551 w, 503 m, 472 m	Bi-O (ν), posiblemente

En la Tabla H3 se comparan las posiciones de las bandas del espectro FTIR del intermediario con Gly-Si-Bi-O con monoglicerilsilano, diglicerilsilano y tetraglicerilsilano. Se puede observar que las bandas entre 2800 y 3000 cm^{-1} en el intermediario Gly-Si-Bi-O son de menor energía que para los otros tres compuestos. La causa más probable es que existen enlaces C-CH₂-O-Bi para los cuales la energía del enlace C-H es considerablemente disminuida por alta masa atómica del catión de bismuto (208.98). Un comportamiento similar ocurre con la banda localizada en 1095 cm^{-1} correspondiente a la vibración asimétrica del grupo C-C-O-. Este valor se puede explicar si el átomo de oxígeno está unido a un catión de bismuto. Las bandas en 1366 cm^{-1} tiene un valor de energía claramente menor que las otras tres especies mostradas en la Tabla H3. Este análisis nos permite concluir que los átomos de oxígeno de la glicerina formaron enlaces con el catión de bismuto.

En la Figura H3 se muestra espectro FTIR de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenido por el método por glicerina y gel de sílice. Las 5 bandas localizadas entre 348 y 631 cm^{-1} corresponden a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; las bandas observadas entre 804 y 1153 cm^{-1} se debe a la presencia de la gel de sílice amorfa; la banda alrededor de 1628 cm^{-1} se debe al agua asociada a la sílice. Es muy importante hacer notar que para esta muestra no se detectó la formación de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, cuyas bandas principales deberían aparecer en 846 y 1385 cm^{-1} . En los espectros presentados en las Figuras 36a-c la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ no contenía Si^{4+} y claramente se detectó la formación de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

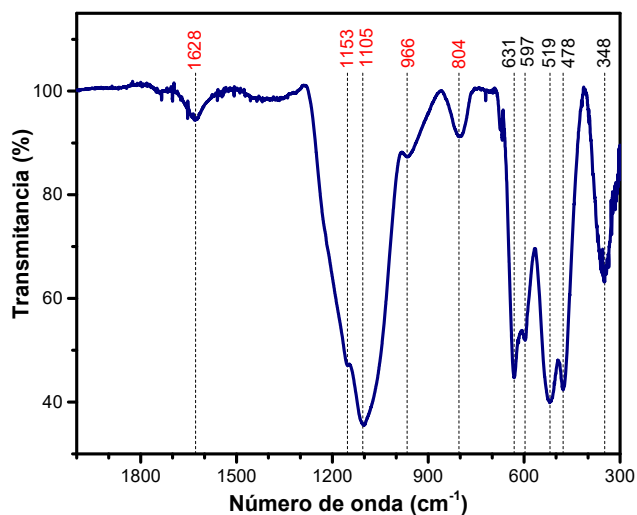


Figura H3. Espectro FTIR de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenido por el método de la glicerina y gel de sílice.

Anexo H2. Síntesis y caracterización de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ asistida por glicerina

Una preparación típica de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ se describe a continuación: 0.5753 g de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y 81 mg de gel de sílice 60 G se mezclaron con 7 mL de glicerina. Luego se calentó a $170\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, con agitación magnética, para desagregar el gel de sílice. Seguidamente se calentó en un crisol de alúmina a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Luego se lavó con agua desionizada dos veces. Finalmente, la muestra se calentó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. El patrón de difracción de rayos X en polvos del polvo obtenido confirmó la formación de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (véase Figura H4). El subproducto obtenido fue Bi_2SiO_5 . Los tamaños de cristalita para los 7 planos indicados en la Figura H4 se muestran en la Tabla H4. Estos tamaños se obtuvieron usando el método de ancho integral. Previamente se hizo una corrección de la contribución de la $\text{K}\alpha_2$ en el ancho de cada pico.

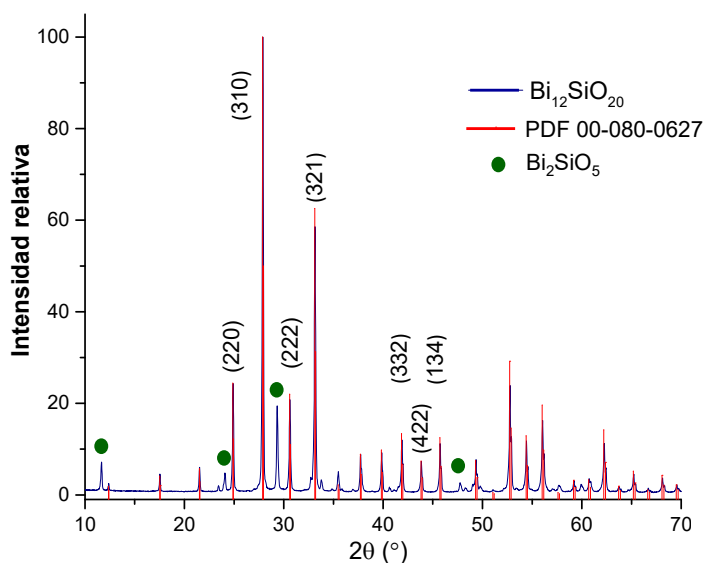


Figura H4. Patrón de difracción de rayos X en polvos de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ obtenido por un método asistido por glicerina.

Tabla H4. FWHM y tamaño de cristalita asociado a los planos con los picos más intensos de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ preparado por el método asistido por glicerina.

Plano	(220)	(310)	(222)	(321)	(332)	(422)	(134)
FWHM	0.100	0.101	0.107	0.105	0.116	0.112	0.112
Tamaño (nm)	105	94	81	84	72	71	68

7. Bibliografia

- ¹(1) Mcfarland, E. W.; Metiu, H. Catalysis by Doped Oxides. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (6), 4391–4427.
- (2) Greaves, C.; Blower, S. K. Structural Relationships between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 1001–1008.
- (3) Zheng, Y.; Duan, F.; Chen, M.; Xie, Y. Synthetic $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Nanostructures: Novel Photocatalyst with Controlled Special Surface Exposed. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *317*, 34–40.
- (4) Chen, L.; Huang, R.; Yin, S. F.; Luo, S. L.; Au, C. T. Flower-like $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: Facile Synthesis and Their Photocatalytic Application in Treatment of Dye-Containing Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2012**, *193–194*, 123–130.
- (5) Tang, J.; Zhao, H.; Li, G.; Lu, Z.; Xiao, S.; Chen, R. Citrate / Urea / Solvent Mediated Self-Assembly of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Hierarchical Nanostructures and Their Associated Photocatalytic Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 12604–12612.
- (6) Co, B. O.; Liu, Y.; Wang, Z.; Huang, B.; Yang, K.; Zhang, X. Preparation, Electronic Structure, and Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Nanosheet. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 172–175.
- (7) Cao, J.; Li, X.; Lin, H.; Xu, B.; Chen, S.; Guan, Q. Surface Acid Etching of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ to Construct $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ / BiOX ($X = \text{Cl, B, I}$) Heterostructure for Methyl Orange Removal under Visible Light. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *266*, 294–299.
- (8) Hu, R.; Xiao, X.; Tu, S.; Zuo, X.; Nan, J. Synthesis of Flower-like Heterostructured $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Microspheres Using $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Self-Sacrifice Precursor and Its Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradatio. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *163*, 510–519.
- (9) Chen, R.; Cheng, G.; Ho, M.; Wu, J.; Lu, Z.; Che, C.; Sun, H. Bismuth Subcarbonate Nanoparticles Fabricated by Water-in-Oil Microemulsion- Assisted Hydrothermal Process Exhibit Anti- Helicobacter Pylori Properties. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 654–658.
- (10) Wang, C.; Zhao, Z.; Luo, B.; Fu, M.; Dong, F. Tuning the Morphological Structure and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ by the Hydrothermal Temperature. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*.
- (11) Dong, F.; Bian, J.; Sun, Y.; Xiong, T.; Zhang, W. The Rapid Synthesis of

- Photocatalytic $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Single-Crystal Nanosheets via an Eco-Friendly Approach. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3592–3604.
- (12) Dong, F.; Liu, H.; Ho, W.; Fu, M.; Wu, Z. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Mediated Hydrothermal Synthesis of N-Doped $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Hollow Nanoplates Microspheres as High-Performance and Durable Visible Light Photocatalyst for Air Cleaning. *Chem. Eng. J.* **2013**, *214*, 198–207.
- (13) Dong, F.; Li, Q.; Sun, Y.; Ho, W. Noble Metal-Like Behavior of Plasmonic Bi Particles as a Cocatalyst Deposited on $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Microspheres for Efficient Visible Light Photocatalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4341–4350.
- (14) Shao, L.; Wang, S.; Wu, K.; Shui, M.; Ma, R.; Wang, D.; Long, N. Comparison of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ to CdCO_3 as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 4623–4630.
- (15) Recursos, reservas y producción de bismuto. Disponible en: <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/bismuth/resources&production.shtml> (página visitada en 12 de marzo de 2017).
- (16) U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2015 Mineral Commodity Summaries 2015. disponible en: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf> (visitada el 15 de marzo de 2017).
- (17) Blower, S. K.; Greaves, C. The Structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from Powder Neutron Diffraction Data. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 587–589.
- (18) Radaev, S. F.; Muradyan, L. A.; Simonov, V. I. Atomic Structure and Crystal Chemistry of Sillenites: $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_{0.50}\text{Fe}^{3+}_{0.50})\text{O}_{19.5}$ and $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_{0.67}\text{Zn}^{2+}_{0.33})\text{O}_{19.33}$. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 1–6.
- (19) Radaev, S. F.; Simonov, V. I.; Kargin, Y. F. Structural Features of γ -Phase Bi_2O_3 and Its Place in the Sillénite Family. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, *48*, 604–609.
- (20) Maeder, T. Review of Bi_2O_3 Based Glasses for Electronics and Related Applications. *Int. Met. Rev.* **2013**, *58*, 3–40.
- (21) Cornei, N.; Tancret, N.; Abraham, F.; Mentré, O. New $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Metastable Polymorph. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4886–4888.
- (22) Yashima, M.; Ishimura, D. Crystal Structure and Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi_2O_3 . *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 395–399.
- (23) Cabot, A.; Marsal, A.; Arbiol, J.; Morante, J. R. Bi_2O_3 as a Selective Sensing Material for NO Detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2004**, *99*, 74–89.

- (24) Zhou, L.; Wang, W.; Xu, H.; Sun, S.; Shang, M. Bi₂O₃ Hierarchical Nanostructures: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and Their Application in Photocatalysis. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 1776–1782.
- (25) Hernandez-Delgadillo, R.; Velasco-Arias, D.; Martinez-Sanmiguel, J. J.; Diaz, D.; Zumeta-Dube, I.; Arevalo-Niño, K.; Cabral-Romero, C. Bismuth Oxide Aqueous Colloidal Nanoparticles Inhibit Candida Albicans Growth and Biofilm Formation. *Int. J. Nanomedicine* **2013**, *8*, 1645–1652.
- (26) Zhang, J.; Dang, W.; Yan, X.; Li, M.; Gao, H.; Ao, Z. Doping Indium in β -Bi₂O₃ to Tune the Electronic Structure and Improve the Photocatalytic Activities: First-Principles Calculations and Experimental Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23476–23482.
- (27) Xie, J.; Lü, X.; Chen, M.; Zhao, G.; Song, Y.; Lu, S. The Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-Doped Bi₂O₃. *Dye. Pigment.* **2008**, *77*, 43–47.
- (28) Weber, M.; Schlesinger, M.; Mehring, M. Evaluation of Synthetic Methods for Bismuth(III) Oxide Polymorphs: Formation of Binary versus Ternary Oxides. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 5678–5688.
- (29) Shannon, R. . D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (30) Dutta, D. P.; Roy, M.; Tyagi, a. K. Dual Function of Rare Earth Doped Nano Bi₂O₃: White Light Emission and Photocatalytic Properties. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 10238–10248.
- (31) Sun, Y.; Wang, W.; Zhang, L.; Zhang, Z. Design and Controllable Synthesis of α -/ γ -Bi₂O₃ Homojunction with Synergetic Effect on Photocatalytic Activity. *Chem. Eng. J.* **2012**, *211–212*, 161–167.
- (32) Iyyapushpam, S.; Nishanthi, S. T.; Pathinettam Padiyan, D. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Gamma Bi₂O₃ and Its Kinetics. *J. Alloys Compd.* **2014**, *601*, 85–87.
- (33) Hao, W.; Gao, Y.; Jing, X.; Zou, W.; Chen, Y.; Wang, T. Visible Light Photocatalytic Properties of Metastable γ -Bi₂O₃ with Different Morphologies. *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30*, 192–196.
- (34) Wang, Y.; Li, Y. Metastable γ -Bi₂O₃ Tetrahedra: Phase-Transition Dominated by Polyethylene Glycol , Photoluminescence and Implications for Internal Structure by

- Etch. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *454*, 238–244.
- (35) Tseng, T.; Choi, J.; Jung, D.; Davidson, M.; Holloway, P. H. Three-Dimensional Self-Assembled Hierarchical Architectures of Gamma-Phase Flowerlike Bismuth Oxide. **2010**, *2*, 943–946.
- (36) Duffy, J.; Ingram, M. Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts, and Glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6448–6454.
- (37) Duffy, J. A.; Ingram, M. D. An Interpretation of Glass Chemistry in Terms of the Optical Basicity Concept. *J. Non. Cryst. Solids* **1976**, *21*, 373–410.
- (38) Duffy, J. A. Optical Basicity: A Practical Acid–Base Theory for Oxides and Oxyanions. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 1138–1142.
- (39) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physical Chemistry*, 8th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2006.
- (40) Frederikse, H. P. R. Polarizabilities of Atoms and Ions in Solids. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R., Haynes, W. M., Eds.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL., 2010; pp 12–13.
- (41) Dimitrov, V.; Komatsu, T. An Interpretation of Optical Properties of Oxides and Oxide Glasses in Terms of the Electronic Ion Polarizability and Average Single Bond Strength. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2010**, *45*, 219–250.
- (42) Dimitrov, V.; Komatsu, T. Classification of Simple Oxides: A Polarizability Approach. *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 100–112.
- (43) Busca, G. Acid and Basic Catalysts: Fundamentals. In *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 57–93.
- (44) Shannon, R. D. Dielectric Polarizabilities of Ions in Oxides and Fluorides. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 348–366.
- (45) Batsanov, S. S.; Batsanov, A. S. Structure and Optical Properties. In *Introduction to Structural Chemistry*; Springer: Heidelberg, 2012; p 489,499.
- (46) Tanabe, K. *Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Kodansha/Academic Press: Tokyo, 1970.
- (47) Ono, Y.; Hattori, H. *Solid Base Catalysis*; Castleman, A. W., Toennies, J. P., Yamanouchi, K., Zinth, W., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2011.
- (48) Jeong, N. C.; Lee, J. S.; Tae, E. L.; Lee, Y. J.; Yoon, K. B. Acidity Scale for Metal Oxides and Sanderson's Electronegativities of Lanthanide Elements. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 10128–10132.

- (49) Busca, G. Metal Oxides as Acid-Base Catalytic Materials. In *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 103–182.
- (50) Poleti, D.; Karanovic, L.; Hadzi-Tonic, A. Doped γ - Bi_2O_3 : Synthesis of Microcrystalline Samples and Crystal Chemical Analysis of Structural Data. *Z. Krist.* **2007**, *222*, 59–72.
- (51) Hornyak, G.; Dutta, J.; Tibbals, H.; Rao, A. *Introduction to Nanoscience*; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL., 2008.
- (52) Buckingham, A. D.; Disch, R. L.; Dunmur, D. A. The Quadrupole Moments of Dipolar Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3104–3107.
- (53) Kaplan, I. G. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods, and Model Potentials*; John Wiley & Sons: Mexico City, 2006.
- (54) Freund, H.; Bochum, R. Surface Chemistry of Carbon Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225–273.
- (55) Dutcher, B.; Fan, M.; Russell, A. G. Amine-Based CO_2 Capture Technology Development from the Beginning of 2013 -A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2137–2148.
- (56) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, USA, 1997.
- (57) Rayner-Canham, G. Overton, T. *Descriptive Inorganic Chemistry*, 6th ed.; W.H. Freeman and Company: New York, 2014.
- (58) Krebs, R. E. *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide, Second Edition*, 2nd ed.; Greenwood Press: Westport, CT, 2006.
- (59) (USA), D. of D. Strategic and Critical Materials 2015 Report on Stockpile Requirements. 2015, p 6–45, 6–9, 6–98.
- (60) Aviv, H.; Bartling, S.; Grinberg, I.; Margel, S. Synthesis and Characterization of Bi_2O_3 /HSA Core-Shell Nanoparticles for X-Ray Imaging Applications. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **2013**, *101 B*, 131–138.
- (61) Tabal periódica por WebElements. Disponible en: <https://www.webelements.com/> (visitada en marzo 10 de 2017).
- (62) Cheng, H.; Huang, B.; Lu, J.; Wang, Z.; Xu, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y. Synergistic Effect of Crystal and Electronic Structures on the Visible-Light-Driven Photocatalytic Performances of Bi_2O_3 Polymorphs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15468–15475.

- (63) Gurunathan, K. Photocatalytic Hydrogen Production Using Transition Metal Ions-Doped γ - Bi_2O_3 Semiconductor Particles. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 933–940.
- (64) Zhang, Y. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 1. Electronegativities of Elements in Valence States. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3886–3889.
- (65) Portier, J.; Campet, G.; Etourneau, J.; Shastry, M. C. R.; Bernard Tanguy. A Simple Approach to Materials Design: Role Played by an Ionic-Covalent Parameter Based on Polarizing Power and Electronegativity. *J. Alloys Compd.* **1994**, *209*, 59–64.
- (66) Lebouteiller, A.; Courtine, P. Improvement of a Bulk Optical Basicity Table for Oxidic Systems. *J. Solid State Chem.* **1998**, *137*, 94–103.
- (67) Luo, Y.-R. Bond Dissociation Energies. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R., Haynes, W. M., Eds.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL., 2010; pp 9–65, 9–67, 9–68.
- (68) Burghaus, U. Surface Chemistry of CO_2 - Adsorption of Carbon Dioxide on Clean Surfaces at Ultrahigh Vacuum. *Prog. Surf. Sci.* **2014**, *89*, 161–217.
- (69) Metiu, H.; Chrétien, S.; Hu, Z.; Li, B.; Sun, X. Chemistry of Lewis Acid-Base Pairs on Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10439–10450.
- (70) Pomogailo, A. D.; Dzhardimalieva, G. I. *Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways*; Springer: New York, 2014.
- (71) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- (72) Engelhardt, G.; D., M. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1987.
- (73) Pecharsky, V.; Zavalij, P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed.; Springer: New York, 2009.
- (74) Cen, W.; Xiong, T.; Tang, C.; Yuan, S.; Dong, F. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Nano/microstructures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 15002–15011.
- (75) Marinho, J. Z.; Silva, R. A. B.; Barbosa, T. G. G.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; Lima, R. C. Graphite-Composite Electrodes Bulk-Modified with $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ and Bi_2O_3 Plates-Like Nanostructures for Trace Metal Determination by Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanal.* **2013**, *25*, 765–770.
- (76) Zhang, W.; Sun, Y.; Dong, F.; Zhang, W.; Duan, S.; Zhang, Q. Facile Synthesis of Organic–inorganic Layered Nanojunctions of $\text{G-C}_3\text{N}_4/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ as Efficient Visible

- Light Photocatalyst. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 12026–12036.
- (77) Madhusudan, P.; Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Liu, G. Novel Urea Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *110*, 286–295.
- (78) Cheng, G.; Yang, H.; Rong, K.; Lu, Z.; Yu, X.; Chen, R. Shape-Controlled Solvothermal Synthesis of Bismuth Subcarbonate Nanomaterials. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1878–1883.
- (79) Taylor, P.; Sunder, S.; Lopata, V. J. Structure, Spectra, and Stability of Solid Bismuth Carbonates. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2863–2873.
- (80) Brese, N. E.; O'keeffe, M. Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1991**, *47*, 192–197.
- (81) Brown, I. D.; Poeppelmeier, K. Bond Valences. En La Serie Structure and Bonding; Mingos, D. M. P., Ed.; Springer: Berlin, 2014.
- (82) Tanner, P. A. Some Misconceptions Concerning the Electronic Spectra of Tri-Positive Europium and Cerium. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5090–5101.
- (83) Hu, Y. Structure-Composition-Property Relationships of Stoichiometric and Non-Stoichiometric “ $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ” Sillenites, The University of Sheffield, 2013.
- (84) Bakhmutov, V. *Solid-State NMR in Material Science: Principles and Applications*; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL., 2012.
- (85) Janes, N.; Oldfield, E. Prediction of Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts Using a Group Electronegativity Approach: Applications to Silicate and Aluminosilicate Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6769–6775.
- (86) Bergna, H. E.; Roberts, W. O. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. Surfactant Science Series, Vol. 131*; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL., 2006.
- (87) Taniguchi, H.; Kuwabara, A.; Kim, J.; Kim, Y.; Moriwake, H.; Kim, S.; Hoshiyama, T.; Koyama, T.; Mori, S.; Takata, M.; Hosono, H.; Inaguma, Y.; Itoh, M. Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8088–8092.
- (88) Villars, P. Material Phases Data System (MPDS), Bi_2SiO_5 Crystal Structure; disponible en http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1321731 (visitada en febrero 26 de 2017).
- (89) Li, K.; Xue, D. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States. **2006**, 11332–11337.

- (90) Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E.; Henderson, D. M. High-Resolution Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Rock-Forming Silicates. *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 1206–1215.
- (91) Basic Flux Oxides in Glazes: Tutorial IV (CeramicsWeb). Disponible en: <https://sites.google.com/site/meeneecat/educational-materials/basic-flux-oxides-in-glazes-ceramicsweb> (visitada en marzo 7 de 2017).
- (92) Ceramic Oxides (Li₂O). Disponible en: <https://digitalfire.com/4sight/oxide/li2o.html> (visitada en marzo 7 de 2017).
- (93) Método de corrección ZAF. Disponible en http://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=ZAF%20correction%20method (visitada en febrero 26 de 2017).
- (94) Brecher, C.; Samelson, H.; Lempicki, A.; Riley, R.; Peters, T. Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of Eu⁺³ in YVO₄. *Phys. Rev.* **1967**, *155*, 178–187.
- (95) Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*; Interscience Publishers: New York, 1968.
- (96) Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. VIII. Infrared Spectra of Co(III) Carbonato Complexes. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 339–345.
- (97) Fleet, M. E.; Liu, X. Sodium Hydrogencarbonate (NaHCO₃): Coincidence-Site Lattice Twinning and Structure Refinement. *Zeitschrift fur Krist.* **2009**, *224*, 144–150.
- (98) Lazarević, Z.; Kostić, S.; Radojević, V.; Romčević, M.; Gilić, M.; Petrović-Damjanović, M.; Romčević, N. Raman Spectroscopy of Bismuth Silicon Oxide Single Crystals Grown by the Czochralski Technique. *Phys. Scr.* **2013**, *T157*, 14046.
- (99) La'aszlo', K.; Capelletti, R.; Gospodinov, M. Vibrational Frequencies of the Impurity-Centred Oxygen Tetrahedra in Sillenites. *Vib. Spectrosc.* **2008**, *46*, 69–75.
- (100) Wiehl, L.; Friedrich, A.; Hauss, E.; Morgenroth, W.; Grzechnik, A.; Friese, K.; Winkler, B.; Refson, K.; Milman, V. Structural Compression and Vibrational Properties of Bi₁₂SiO₂₀ Sillenite from Experiment and Theory. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 505401.
- (101) Liu, D.; Wang, J.; Zhang, M.; Liu, Y.; Zhu, Y. A Superior Photocatalytic Performance of a Novel Bi₂SiO₅ Flower-like Microsphere via a Phase Junction. **2014**, *6*, 15222–15227.
- (102) Noginov, M. A.; Loutts, G. B. Spectroscopic Studies of Mn⁴⁺ Ions in Yttrium Orthoaluminate. *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, *16*, 3–11.

- (103) Brik, M.G.; Avram, N. M.; Avram, C. N. *Exchange Charge Model of Crystal Field for 3d Ions. In Optical Properties of 3d-Ions in Crystals: Spectroscopy and Crystal Field Analysis*; Avram, N. M. Brik, M. G., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2013.
- (104) Stokowski, S. E.; Schawlow, A. L. Spectroscopic Studies of SrTiO₃ Using Impurity-Ion Probes. *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 457–464.
- (105) Bersuker, I. *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2010.
- (106) Wang, F.; Cao, K.; Zhang, Q.; Gong, X.; Zhou, Y. A Computational Study on the Photoelectric Properties of Various Bi₂O₃ Polymorphs as Visible-Light Driven Photocatalysts. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 2506.
- (107) Chen, X.; Dai, J.; Shi, G.; Li, L.; Wang, G.; Yang, H. Visible Light Photocatalytic Degradation of Dyes by β-Bi₂O₃/graphene Nanocomposites. *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 872–877.
- (108) Niu, J.; Yin, L.; Dai, Y.; Bao, Y.; Crittenden, J. C. Design of Visible Light Responsive Photocatalysts for Selective Reduction of Chlorinated Organic Compounds in Water. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *521*, 90–95.
- (109) Hou, D.; Hu, X.; Wen, Y.; Shan, B.; Hu, P.; Xiong, X.; Qiao, Y.; Huang, Y. Electrospun Sillenite Bi₁₂MO₂₀ (M = Ti, Ge, Si) Nanofibers: General Synthesis, Band Structure, and Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20698–20705.
- (110) Ortiz-Quiñonez, J. L.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Nava-Etzana, N.; Cruz-Zaragoza, E.; Santiago-Jacinto, P. Bismuth Oxide Nanoparticles Partially Substituted with Eu^{III}, Mn^{IV} and Si^{IV}: Structural, Spectroscopic, and Optical Findings. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3394–3403.
- (111) Panchenko, T. V.; Dyachenko, A. A.; Khmelenko, O. V. Photoluminescence of Bi₁₂SiO₂₀ Crystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* **2016**, *17*, 39–45.
- (112) De Sousa Filho, P. C.; Lima, J. F.; Serra, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 2471–2495.
- (113) Salh, R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. *InTech Rijeka, Croat.* **2011**, 135–172.
- (114) Fierro, J. L. G. *Metals Oxides: Chemistry and Applications*; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL., 2006.
- (115) Dimitrov, V.; Sakka, S. Electronic Oxide Polarizability and Optical Basicity of Simple Oxides. I. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1736–1740.

- (116) Duffy, J. A. A Review of Optical Basicity and Its Applications to Oxidic Systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 3961–3970.
- (117) Duffy, J. A. Polarisability and Polarising Power of Rare Earth Ions in Glass: An Optical Basicity Assessment. **2005**, *46*, 1–6.
- (118) Zhao, X.; Wang, X.; Lin, H.; Wang, Z. Electronic Polarizability and Optical Basicity of Lanthanide Oxides. **2007**, *392*, 132–136.
- (119) Reddy, R. R.; Ahammed, Y. N.; Azeem, P. A.; Gopal, K. R.; Rao, T. V. R. Electronic Polarizability and Optical Basicity Properties of Oxides Glasses through Average Electronegativity. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *286*, 169–180.
- (120) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587.
- (121) Ortiz-Quiñonez, J. L.; Díaz, D.; Zumeta-Dubé, I.; Arriola-Santamaría, H.; Betancourt, I.; Santiago-Jacinto, P.; Nava-Etzana, N. Easy Synthesis of High-Purity BiFeO₃ Nanoparticles: New Insights Derived from the Structural, Optical, and Magnetic Characterization. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10306–10317.
- (122) Catalan, G.; Scott, J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2463–2485.
- (123) Trześniewski, B. J.; Smith, W. A. Photocharged BiVO₄ Photoanodes for Improved Solar Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2919–2926.
- (124) Datos de parámetros de valencia de enlace. Disponible en http://www.iucr.org/__data/assets/file/0007/126574/bvparam2016.cif (visitada en febrero 26 de 2017).
- (125) Kochev, K.; Tzvetkova, K.; Gospodinov, M. Photoelectrochemical Properties and Optical Quenching of Photocurrent in Bi₁₂SiO₂₀ Single Crystals. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *8*, 915–919.
- (126) Smith, R. M.; Martell, A. *Critical Stability Constants*; Vol. 3 (pp. 128, 161-163); Vol. 5 (pp. 393-395), 1977.
- (127) Näslund, J.; Persson, I.; Sandström, M. Solvation of the bismuth(III) Ion by Water, Dimethyl Sulfoxide, N,N'-dimethylpropyleneurea, and N,N-Dimethylthioformamide. An EXAFS, Large-Angle X-Ray Scattering, and Crystallographic Structural Study. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4012–4021.
- (128) Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Inorganic Chemistry*, Academic Press: San Diego, 2001.
- (129) Guennou, M.; Bouvier, P.; Toulemonde, P.; Darie, C.; Goujon, C.; Bordet, P.; Hanfland, M.; Kreisel, J. Jahn-Teller, Polarity, and Insulator-to-Metal Transition in

- BiMnO₃ at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 75501.
- (130) Delicat, U.; Radaev, S. F.; Trömel, M. Tetrahedral Coordination of Mn(IV) in Manganese Sillenite Bi₁₂MnO₂₀. *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 66–69.
- (131) Mihailova, B.; Gospodinov, M.; Konstantinov, L. Raman Spectroscopy Study of Sillenites. I. Comparison between Bi₁₂(Si, Mn)O₂₀ Single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1821–1827.
- (132) Beneventi, P.; Briat, B.; Capelletti, R.; Gospodinov, M.; Kovács, L.; Mazzocchi, R.; Ruffini, A. Electronic and Vibrational Levels of the Photochromic Mn in Sillenites. *Radiat. Eff. Defects Solids* **1999**, *150*, 243–247.
- (133) Preudhomme, J.; Tarte, P. Infrared Studies of Spinel-I. A Critical Discussion of the Actual Interpretations. *Spectrochimica Acta, parte A* **1971**, *276*, 961–968.
- (134) Cao, R.; Qiu, J.; Yu, X.; Sun, X. Spectroscopic Investigation on BaSO₄: (Mn⁶⁺, Mn⁵⁺) Crystal. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, No. 11, R237–R240.
- (135) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.*, 6th ed.; Hoboken, New Jersey, 2009.
- (136) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 627–637.
- (137) Tauc, J. *The Optical Properties of Solids*; Academic Press: New York, 1966.
- (138) Excitación de Fotoluminiscencia. Disponible en <http://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html> (visitada en febrero 26 de 2017).
- (139) Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Waltham, MA, USA, 2011.
- (140) Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.*; CRC Press: Boca Raton, FL., 1999.
- (141) Brook, M. A.; Chen, Y.; Guo, K.; Zhang, Z.; Brennan, J. D. Sugar-Modified Silanes: Precursors for Silica Monoliths. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1469–1479.
- (142) Khonina, T. G.; Chupakhin, O. N.; Larionov, L. P.; Boyakovskaya, T. G.; Suvorov, A. L.; Shadrina, E. V. Synthesis, Toxicity, and Percutaneous Activity of Silicon Glycerolates and Related Hydrogels. *Pharm. Chem. J.* **2008**, *42*, 609–613.
- (143) Larchenko, E. Y.; Khonina, T. G.; Shadrina, E. V.; Pestov, A. V.; Chupakhin, O. N.; Menshutina, N. V.; Lebedev, A. E.; Lovskaya, D. D.; Larionov, L. P.; Chigvintsev, S. A. Pharmacologically Active Hydrogels Derived from Silicon Glycerolates and Chitosan. *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63*, 1225–1231.

Bismuth Oxide Nanoparticles Partially Substituted with Eu^{III} , Mn^{IV} , and Si^{IV} : Structural, Spectroscopic, and Optical Findings

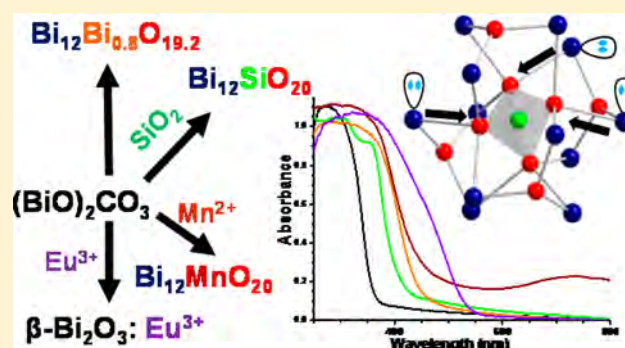
José-Luis Ortiz-Quiñonez,[†] Inti Zumeta-Dubé,^{†,‡} David Díaz,^{*,†} Noel Nava-Etzana,[§] Epifanio Cruz-Zaragoza,[‡] and Patricia Santiago-Jacinto^{||}

[†]Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, ^{||}Instituto de Física, and [‡]Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CP 04510, Coyoacán, Mexico City, Mexico

[§]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, CP 07730 San Bartolo-Atepehuacan, G. A. Madero, Mexico City, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: Interest in nanostructured partially substituted bismuth oxides has been increasing over the last years. Research on new synthesis methods, properties, and possible uses for these oxides is needed. The objective of this paper is to synthesize $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$, $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ nanoparticles and to investigate their structural, spectroscopic, and optical changes. Some of the causes that generated their properties are also discussed. These materials are important because the doping or partial substitution of bismuth oxide with these cations (Eu^{3+} , Mn^{4+} , and Si^{4+}) modifies some properties such as optical absorption, reactivity toward CO_2 , among others. X-ray diffraction (in powders), high-resolution transmission electron microscopy, Fourier transform infrared (FTIR), resonance Raman scattering, diffuse reflectance, and solid-state magic-angle-spinning ^{29}Si NMR were used for the characterization of the synthesized materials. We found that partial substitution of yellow $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ with Mn^{4+} and Si^{4+} changed the color to green and whitish, respectively. New bands in the Raman scattering and FTIR spectra of these oxides are deeply discussed. Raman scattering spectroscopy was a valuable and reliable technique to detect the Eu^{3+} and Mn^{4+} cations as dopants in the bismuth oxides. The ^{29}Si chemical shift (δ) in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ was -78.16 ppm, whereas in SiO_2 , it was around -110 ppm. This considerable shift in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ occurred because of an increased shielding of the Si nucleus in the $\text{Si}(\text{O})_4$ tetrahedron. This shielding was provided by the low-electronegativity and highly polarizable Bi cations. The isovalent doping of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles with Eu^{3+} enhanced their thermal stability over 400 °C. Variation in the optical absorption and reactivity toward the acidic CO_2 molecule of the partially substituted bismuth oxides was explained on the basis of the optical basicity and ionic-covalent parameter concepts. Some possible uses for the synthesized oxides are suggested.



1. INTRODUCTION

Bi_2O_3 is a yellow semiconductor with the polymorphic phases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinic), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cubic), and $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cubic). $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ is also referred to as $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. These polymorphs have been used as catalysts in the following processes: (i) selective sensing material for NO detection ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$),¹ (ii) dye degradation,^{2,3} and (iii) inhibition of *Candida albicans* growth and biofilm formation ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$).⁴ One problem with several oxides that have certain ionic character is that part of the oxide transforms into carbonate, and in this way, the surface reactivity is decreased.^{5,6} Bi_2O_3 is a solid base that has great affinity for molecular CO_2 (an acidic species) to form $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ on its surface. However, in a specialized book on solid basic catalysts,⁷ bismuth oxide is absent (possibly because of the decreased surface reactivity).

Considering the few and not unique uses given for the bismuth oxide particles and the partial transformation into $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ by reaction with CO_2 , it makes sense to slightly or

partially modify its composition to find new properties (optical absorption, ionic character, thermal stability, etc.). A good criterion for choosing the cations for performing partial substitution or doping of the Bi_2O_3 particles is critical. The criterion can be the ionic-covalent parameter (ICP) of the cation. The ICP value for a cation can be determined by using the following equation: $\text{ICP} = \log(z^+/r^2) - 1.2\chi_z + 1.87$, where z = charge, r = ionic radius, and χ_z = Zhang's electronegativity (EN).⁸ The ICP is an approach to material design developed by Portier et al.⁸ for some monoxides (e.g., ZnO, CaO, etc.). The ICP value is interrelated to the bond energy, fusion temperature, and electronic properties in several monoxides.⁸

The cations selected for this work were chosen by taking into account both the ICP parameter and bond strengths of the selected cations with the O atom. Given that the Bi^{3+} cation has

Received: December 2, 2016

Published: March 2, 2017

low ICP value, cations with intermediate (Li^+ , Eu^{3+} , and Mn^{4+}) and high (Si^{4+}) ICP values were chosen. The ions involved in this paper (Li^+ , Eu^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} , and Si^{4+}) are highlighted in the sketch in Figure 1. Oxidation (superscript) and

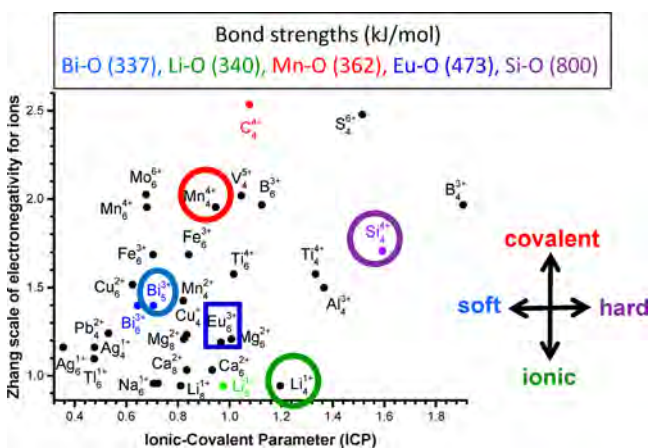


Figure 1. Top: Strengths of the chemical bonds between the O atom and each of the highlighted cations.¹⁰ Bottom: Sketch of the ICP values versus Zhang's EN (χ_z) for selected cations. Graphs adapted from ref 11.

coordination (subscript) numbers are given for each cation. Data for χ_z were taken from ref 9. Notice that Si^{4+} has one of the highest ICP values and Si-O has the highest bond strength.

There have been only a few papers that have focused on the preparation methods of undoped or small-size $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ particles because this polymorph is thermally metastable. Besides, reports about doping of the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase with Li^+ or Mn^{4+} are not available. There is just one report of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ doped with Eu^{3+} .¹² However, the reported band-gap value of 3.79 eV is at least 1 eV higher than the expected value, and it has not been independently confirmed. In addition, there is only one report on Eu^{3+} implanted on $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanowires synthesized for optoelectronic applications.¹³ Also, if Bi_2O_3 is partially substituted with Si^{4+} , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ can be obtained. $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ has been synthesized and studied mainly as a single crystal, owing to its photochromic and photoconductive properties.^{14,15} However, publications concerned with the synthesis and thorough characterization of this bismuth silicate as a powder are scarce.

Taking into account the above arguments, the main objective of this paper is to carry out a partial substitution or doping of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ or $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ with selected cations (Eu^{3+} , Mn^{4+} , Li^+ , and Si^{4+}) and to investigate their structural, spectroscopic, and optical changes. Raman scattering and IR spectroscopies and X-ray diffraction (XRD) were used to check whether the cations were located inside the bismuth oxide. These oxides were analyzed by XRD to determine whether they partially transform in $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ when they react with atmospheric CO_2 . Raman scattering spectra gave valuable information in terms of identifying the presence of the four cations of interest. Another interesting finding was that the ^{29}Si chemical shift (δ) in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ was -78.16 ppm, whereas in SiO_2 , it was around -110 ppm. This considerable shift occurs because of an increased shielding of the Si nucleus in the $\text{Si}(\text{O})_4$ tetrahedron in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$; this means that the Si^{4+} withdrew electron density from the surrounding Bi cations, which has lower EN and higher polarizability than those of Si^{4+} . As a consequence of that

electron density transfer, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ does not react with the acid CO_2 molecule, whereas the isostructural $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ and $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ particles do react. By comparison, a remarkable change in the optical absorption between $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ was found through their absorption spectra.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials and Equipment. The reagents used were $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99.99%), sodium borohydride (NaBH_4 ; Mallinckrodt, 96%), lithium hydroxide monohydrate ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Sigma, 99.95%), europium nitrate pentahydrate [$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Sigma, 99.99%], manganese(II) nitrate hydrate [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Sigma, 99.99%], manganese(II) carbonate (MnCO_3 ; J. T. Baker), silica gel 60 G (87% of amorphous SiO_2 and 13% of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; Merck), methanol (J. T. Baker, 99.95%), ethylene glycol (EG; Analytika, 99.1%), and deionized H_2O (resistivity of $13 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). The heating or annealing of powders was carried out in Al_2O_3 crucibles inside a furnace, Thermolyne (Thermoscientific), located in a fume hood to speed up the removal of $\text{CO}_2(\text{g})$ released from the carbonate species.

The powder XRD patterns were measured in a D2 Phaser diffractometer (Bruker) providing X-rays with a wavelength of 1.5418 Å. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images were taken using a JEOL-2010 electron microscope with an accelerating voltage of 200 kV; some HR-TEM images were taken using a JEM ARM 200 CF spectrometer; solid-state magic-angle-spinning (MAS) ^{29}Si NMR spectra were recorded on a Bruker 400 MHz spectrometer (at a spinning speed of 5 kHz). The Li and Mn presence was confirmed in a microwave plasma atomic emission spectrometer (MPS-AES 4200, Agilent). Raman spectra were recorded on an EZRaman-N spectrometer (Enwave Optronics) equipped with a laser source of 532 nm; Fourier transform infrared (FTIR) spectra were taken on a PerkinElmer Spectrum One spectrometer. Data to make the optical absorption graphs were recorded on an Ocean Optics spectrometer. Irradiation at 360 nm of the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powder was carried out on a Fluoromax-4 spectrofluorometer (Horiba Scientific), equipped with a bandpass filter of 360 nm. Pellets for thermoluminescence (TL) measurements were prepared using 0.25 g of the sample powders compacted inside a die (Specac) of 5 mm diameter, applying a load of 1.6 tons. The SiO_2 pellets were made using 0.075 g of powder. The pellets were sintered in an air atmosphere at 400°C for 24 h and then irradiated at 500 Grays (in Gammacell-3000 equipment provided with a source of ^{137}Cs). The TL glow curves were recorded on a Harshaw 3500 TLD reader at 5°C/s .

2.2. Synthesis of Nanostructures. **2.2.1. $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Nanoparticles (NPs).** A typical preparation process used to obtain $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ was the following: 0.0001 mol (48.5 mg) of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 200 mL of deionized H_2O were mixed in an Erlenmeyer flask and heated at 70°C for 40 min to dissolve all of the nitrate salts. The pH of the solution decreased from 6.0 to 3.2. Then, 0.0006 mol (22.7 mg) of NaBH_4 was added to the solution at room temperature. A black solution with suspended Bi NPs was immediately obtained, and the pH rose to 9. After that, the Bi NPs in the Erlenmeyer flask transformed into $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ in 48 h by capturing atmospheric CO_2 and O_2 . Finally, the product was washed seven times with deionized H_2O and dried.

2.2.2. Bismuth Oxides ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$) NPs Undoped and Partially Substituted with Mn or Eu. The $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ were prepared by heating 0.45413 g of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ in Al_2O_3 crucibles using the amounts of salt and conditions indicated in Table 1. To dope the bismuth oxide, indicated amounts of manganese or europium nitrates were dissolved in methanol, and 5 mL of this solution was mixed with 0.45413 g of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ and stirred for 3 h. Then, the solvent was evaporated at room temperature, and the powders were heated at the indicated temperatures (Table 1).

2.2.3. $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$. A total of 0.45413 g of Bi_2O_3 (0.00097 mol) was mixed with 6.8 mg of $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.00016 mol) in methanol under magnetic stirring for 12 h. Then, the solvent was evaporated, and the powder was heated at 385°C (5 h). The Bi/Li atomic ratio

Table 1. Undoped and Doped Oxides Synthesized Starting from $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ and Precursor Salts

oxide	precursor salt	Bi/dopant atomic ratio	temperature, °C (heating time)	color of the powder
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$			375 (4 h)	yellow
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi/Eu = 100/1	380 (4 h)	yellow
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Bi/Mn = 100/1	380 (4 h)	green
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$			400 (4 h) + 420 (4 h)	yellow
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Bi/Mn = 100/1	400 (4 h) + 420 (4 h)	green
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	MnCO_3		400 (9 h) + 430 (6 h)	green

was 12. The experiment in methanol must be done in an argon atmosphere because of the high susceptibility of the Li cation to form Li_2CO_3 if there is CO_2 present. The product of this process was tagged as $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$.

2.2.4. $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. In a typical preparation, 0.0011281 mol (0.5753 g) of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ and 0.000981 mol of SiO_2 (0.06864 g of dried silica gel) were mixed and ground in a mortar for 10 min; then the powder was added to a 50 mL beaker with 13 mL of EG, and the resulting suspension was stirred for 12 h. The suspension was then heated at 130 °C for 3 h. Finally, the solvent was evaporated, and the obtained white powder was heated in an alumina crucible as follows: 200 °C (1 h) + 400 °C (2 h) + 500 °C (4 h) + 650 °C (9 h). Note that the Bi/Si ratio used was 2.3. If higher Bi/Si atomic ratios were used, a yellow powder was obtained because of the formation of traces of a byproduct, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. XRD. The XRD patterns of the oxides discussed in the present work are shown in Figure 2. The positions and intensities correspond with those reported in the following PDFs: 00-027-0050 ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), 00-077-0868 ($\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$), 00-045-0276 ($\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$), and 00-080-0627 ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$). The byproduct $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ is formed in $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ because of the presence of nitrate ions coming from the $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

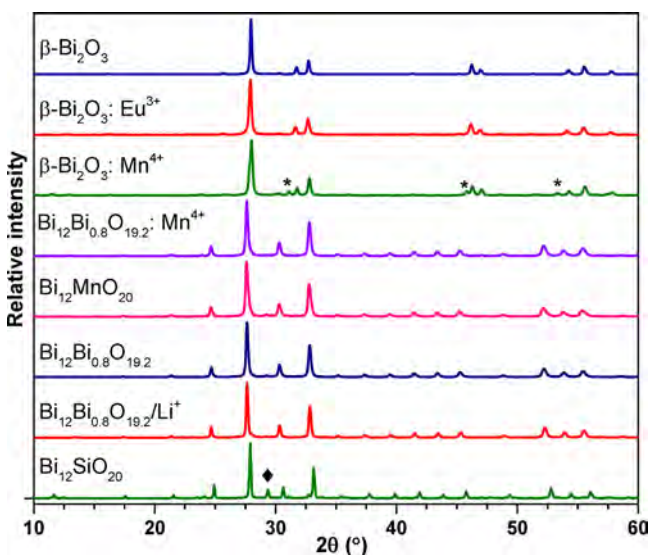
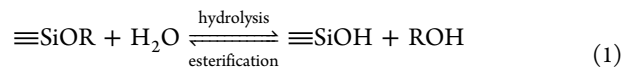


Figure 2. XRD patterns of some doped and partially substituted bismuth oxides. Asterisk symbols correspond to traces of the byproduct $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$; the diamond symbol indicates the most intense peak of the byproduct Bi_2SiO_5 .

starting salt. Also, in the synthesis of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, the byproduct Bi_2SiO_5 was obtained. According to ref 16, in the equilibrium shown in eq 1, tetraethyl orthosilicate, or related silicates, reacts with H_2O to produce a silanol group and an alcohol. The strategy in the present work was to accomplish an esterification between a diol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) and the silanol groups of the low-cost amorphous silica gel. Then, that ester was decomposed under the presence of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ to produce $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ without using only the conventional method of melting SiO_2 and Bi_2O_3 at higher temperatures.



The transformation of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ powder into $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ was accomplished by heating the powder at 400 °C (4 h) and then at 420 °C (4 h). The evidence of product formation can be seen in the XRD pattern in Figure 3a. On the other hand, the

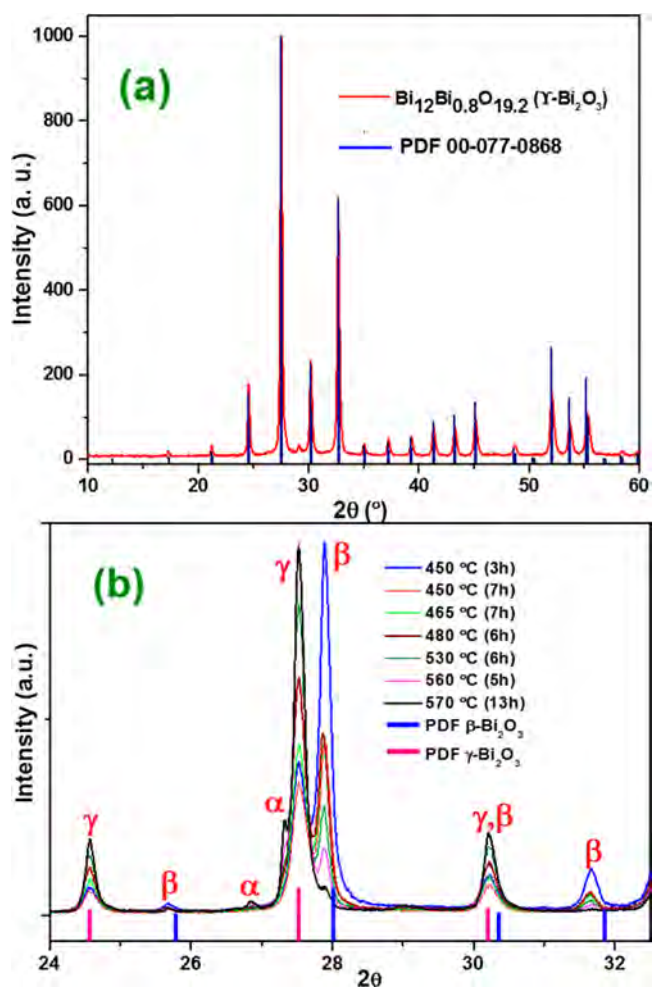


Figure 3. XRD patterns of (a) $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) and (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ progressively heated from 450 to 570 °C.

complete transformation of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ into $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ (and traces of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) required heating of the powder up to 570 °C (Figure 3b). This means that the presence of Eu^{3+} in the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ lattice induces a stabilization effect in the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase. As is shown in Figure 1, the Eu–O chemical bond is more stable (473 kJ/mol) than the Bi–O chemical bond (337 kJ/mol). There is another difference that helps the stabilization effect provided for Eu^{3+} : surrounding the Bi cation, there is a

space to harbor the $6s^2$ lone pair, while in the case of Eu^{3+} in that region, there must be a chemical bond with an O atom. The bond-valence parameter (R_{ij}) for a given bond is useful in crystallography for predicting the bond lengths. The R_{ij} values for $\text{Bi}^{\text{III}}\text{-O}$ and $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-O}$ in oxides are 2.09 and 2.076, respectively.¹⁷ Those R_{ij} values are remarkably similar. If additionally those two cations have the same coordination number, the bond lengths of the cation–oxide anion should be very similar. For this reason, it should be possible to insert the Eu ion as a substitutional impurity in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

3.2. HR-TEM. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ NPs without sintering are depicted in Figure 4a. Its size is around 16 nm,

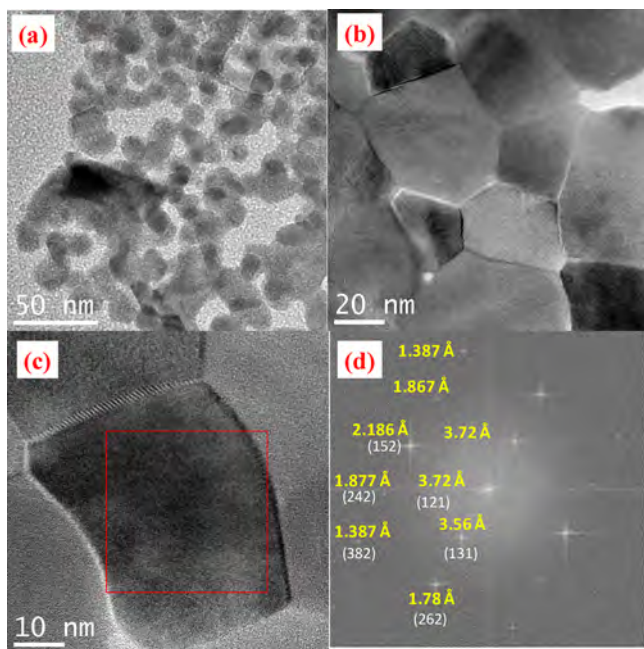


Figure 4. TEM images of a $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ sample without sintering (a) and after sintering (b). (c) HR-TEM image of the lower-right section of part b to show the close junction between those NPs. (d) Reduced Fourier transform of the red square in part c.

with its edges available for surface reaction. These NPs are smaller than those obtained by other synthesis methods.¹ Figure 4b shows the effect of sintering of these NPs, which look like nanocobblestones and should have lower surface defects. A nanocobblestone at the edge of the sample and its reduced Fourier transform are shown in Figure 4c,d. The spots located at interplanar distances (d) of 1.8777, 1.7813, 1.4077, 2.1840, and 3.4620 Å could be associated with the (410), (411), (004), (212), and (210) planes of the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase (PDF 00-027-0050), respectively. However, there is a spot at 3.72 Å that does not belong to this oxide. The closest d value in this oxide is at 3.871 Å for the plane (020). Meanwhile, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (PDF 00-084-1752) has planes with d values of 3.72 Å, and all other spots are presented in Figure 4d. A comparison of all interplanar distances for $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (see Table S1) revealed that, for many d values of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, there is a similar d value in $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Therefore, the indexing of HR-TEM images of small $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ NPs must be done very carefully.

Additional characterization by HR-TEM for $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ is available in Figure S1. The main finding from the HR-TEM images is carbonation of the surfaces of the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanocobblestones. Perhaps, the intrinsic basicity of the bismuth

oxides promotes the formation of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ on the surfaces of the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ particles. The following paragraph explains one implication of this finding. The HR-TEM images of the NPs of the other synthesized oxides are presented in Figures S2. It can be noted that, for $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$, $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ NPs, sizes are in the range of 10 and 15 nm (similar to the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ NPs shown in Figure 4a). However, for the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powders, there were no small NPs detected by HR-TEM [possibly because of the high temperature (650 °C) or the long heating time used in the synthesis methods].

Given the heterojunction formation between bismuth oxide and its carbonate layer, it is worth comparing the relative positions of the valence (VB) and conduction (CB) bands for Bi_2O_3 and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, as sketched in Figure S3. When visible light is absorbed by the photocatalytic $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ semiconductor, a photoelectron is promoted to its CB. However, any photoexcited electron in the CB of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ has to overcome an uphill energy barrier to pass to the CB of the outer layer of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Then, this electron needs to travel up to the outermost surface to accomplish any reduction process. Therefore, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ is a physical obstacle and energy barrier that may explain the inhibition of possible photoinduced surface reactions with adsorbate species. Additionally, the VB of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ is over 0.2 eV deeper than the VB of Bi_2O_3 . Consequently, the hole of a Wannier–Mott exciton must be trapped within the oxide, unavailable to perform oxidation processes on the outermost surface of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.

3.3. Solid-State MAS ^{29}Si NMR. The Q^n symbol is used in NMR terminology, where n equals the number of bridging O atoms (SiO-) bonded to the central Si. A band at -109 ppm corresponds to Q^4 , i.e., a $\text{Si}(\text{Si-O})_4$ group, while a band at -99 ppm corresponds to Q^3 , i.e., $\text{Si-OH}(\text{Si-O})_3$.^{18,19} According to Engelhardt and Michel,²⁰ the estimated ^{29}Si chemical shifts (δ) for the Q^0 , Q^1 , and Q^2 structural units of silicate are in the ranges of 66–73, 76–83, and 86–91 ppm, respectively. Janes and Oldfield²¹ proposed a method to predict the ^{29}Si NMR chemical shifts of a series of silicates using a group EN approach. Equations 2 and 3 were empirically established and simply add the EN in the summation of the four groups bonded to Si.²¹

$$\delta(\text{Si}) = -24.336 \sum \text{EN} + 279.27 \quad (2)$$

$$\text{EN}(\text{OSi}) = \frac{\text{SiOSi angle}}{136.79} + 2.9235 \quad (3)$$

The solid-state MAS ^{29}Si NMR spectrum of the powder composed of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and the byproducts Bi_2SiO_5 and amorphous silica gel is shown in Figure 5. The resonance band centered at -78.16 ppm correspond to the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ phase.²² The bands at -100.08 and -111.28 ppm correspond to the $\text{Si-OH}(\text{Si-O})_3$ and $\text{Si}(\text{Si-O})_4$ groups within the silica, respectively. For comparison, the chemical shifts of solid-state MAS ^{29}Si NMR of selected Q^0 silicates, together with its EN for the cations, are compiled in Table S2. Note that the chemical shifts for ^{29}Si in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is less negative than those for ^{29}Si in Q^0 aluminosilicates (-79.9 , -82.9 , and -87.1 ppm).

The structure of Bi_2SiO_5 comprises a single layer of one-dimensional silicate chains sandwiched between Bi_2O_2 sheets.²³ Therefore, the Si^{4+} ion in that chain is a Q^2 structural unit. In the lower part of Table S2 appears the δ values for selected Q^2 and Q^4 silicates. Note how δ becomes more negative as the Si–

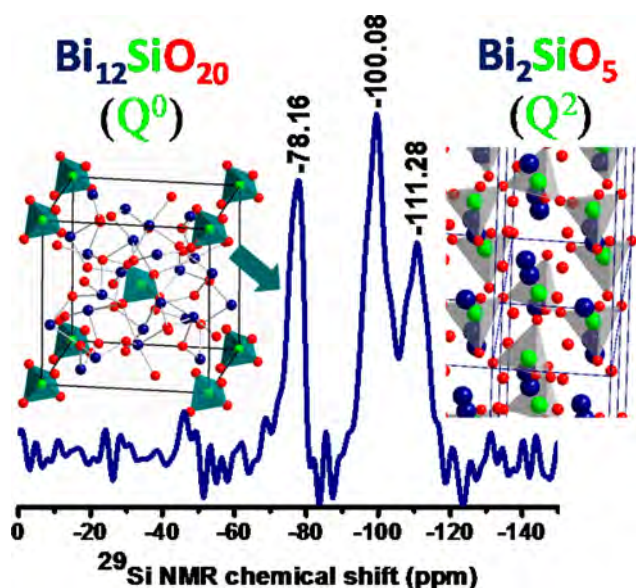


Figure 5. MAS ^{29}Si NMR spectrum of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ with the byproducts Bi_2SiO_5 and silica gel.

O–Si angle increases. With the atomic positions reported in ref 23, the Si–O–Si angle in Bi_2SiO_5 is 170.8° . The same angle is 147.8° if the atomic positions reported in ref 24 are used. Using 170.8° for the Si–O–Si angle for Bi_2SiO_5 in eq 3, the EN is 4.1721 for each of the two OSi groups. The EN for the each of the two remaining BiO groups should be similar to the value reported for the GaO group (3.6651) reported in ref 21 for the zeolite $\text{Na}_2[(\text{GaO}_2)]_{1.96}(\text{AlO}_2)_{0.04}(\text{SiO}_2)_{4.33} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. That value makes sense because the ^{29}Si chemical shift (δ) for this zeolite is -78.3 ppm (very close to the value of -78.16 ppm for $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$). In this zeolite, the four O atoms in the tetrahedron around the Si^{4+} ion are bonded to the Ga^{3+} cation. When $\sum \text{EN} = 2 \times 4.1721 + 2 \times 3.6651 = 15.6744$ is substituted in eq 2, the predicted chemical shift for Bi_2SiO_5 is -102.2 ppm. However, if 147.8° is used as the Si–O–Si angle value in eq 3, the δ value obtained is -94.0 ppm.

The above analysis allows us to suggest that the NMR band for ^{29}Si in Bi_2SiO_5 is overlapped with the band from the Si–OH(Si–O) $_3$ structural unit (Q^3) from the amorphous silica. The area under the profile spectrum for ^{29}Si corresponding to

Bi_2SiO_5 plus the silica gel is 3.18 times higher than that for $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ at -78.16 ppm. This small area for $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is due to the fact that Si atomic percentage in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is only 3.03, while for Bi_2SiO_5 and SiO_2 , it is 12.5 and 33.33, respectively. This analysis allowed us to state that the atomic composition of the sample is mainly $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

3.4. Raman Scattering and FTIR Spectroscopies. The undoped $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase has three peaks at 129, 316, and 468 cm^{-1} (Figure 6a). The Eu as a dopant in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ can be detected through the four broad emission bands at 1557, 1898, 2472, and 2715 cm^{-1} (Figure 6b). These emission bands in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ are a consequence of the similitude in the energy between the laser source and one electronic transition in Eu^{3+} . The energy of the laser source is 18797 cm^{-1} (532 nm); the energy of the electronic transition in Eu^{3+} from the ground-state $^7\text{F}_0$ energy level to the excited-state $^5\text{D}_1$ energy level in $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ is 18932 cm^{-1} .²⁵ The energy difference is only 132 cm^{-1} . Table S3 presents the electronic transitions that generate these four bands. It is also possible to realize why the band at 1557 cm^{-1} is narrow, while the remaining three bands are broad. For $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{2+}$, there are three additional peaks at 518, 604, and 766 cm^{-1} that correspond to the Mn–O modes (see Figure 6c). The asymmetric stretching mode (ν_3) at 766 cm^{-1} is 23 cm^{-1} higher in energy than the same modes for $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ and $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ (Figure 6d,e). This increase in energy could be due to slightly shorter distances (on average) in the Bi–O–Mn bonds in the β phase. The Mn^{4+} cation in $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ is located in the tetrahedral sites formed by O atoms. The asymmetric stretching mode (ν_3) for the Mn–O bonds in the synthesized $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ appears at 743 cm^{-1} (Figure 6d,e). The dopant Mn^{4+} species should, therefore, be in the center of the tetrahedral sites in $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. With regard to the oxidation state of the Mn ion in oxides composed of Bi and Mn, there is not complete agreement on whether the oxidation state of the Mn cation is 4+ or 5+ (see the review in Table S4).

When the Raman scattering spectra of $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19}$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ are compared, it can be seen that the band at 1044 cm^{-1} is only present in the oxide containing lithium (Figure 6f,g). This band could be an overtone of the signal at 527 cm^{-1} . This band is 24 cm^{-1} lower in energy than the band for the C–O mode in the $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ phase at 1068 cm^{-1} (Figure 6h). Therefore, the band at 1044 cm^{-1} could be a

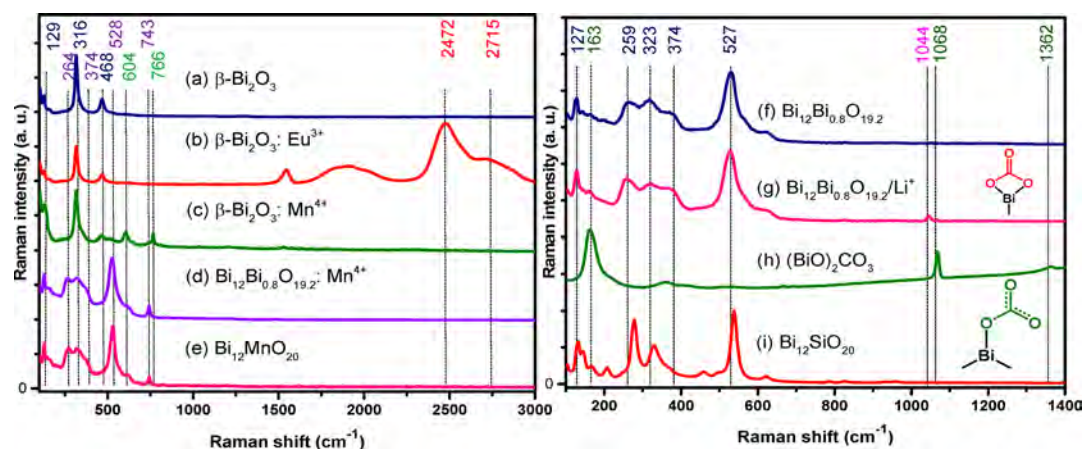


Figure 6. Raman scattering spectra of the bismuth oxides synthesized in this work. The insets in parts g and i correspond to unidentate (green) and bidentate (red) carbonate anions bonded to the Bi^{III} cation.

band at 1385 cm^{-1} . These findings complement the review on unidentate and bidentate carbonate on metal oxide surfaces. It is important to point out that Bi_2O_3 was missing in that review.⁵ It is worth mentioning that in the case of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ there were no carbonate groups detected by FTIR. The limitation of the approach used in this paper is that the crystallographic atomic position of the Li cation inside the bismuth oxide cannot be established through the techniques used.

3.5. Optical Absorption. In Figure 8, it can be seen that the presence of Mn (a d^3 transition metal) provides an

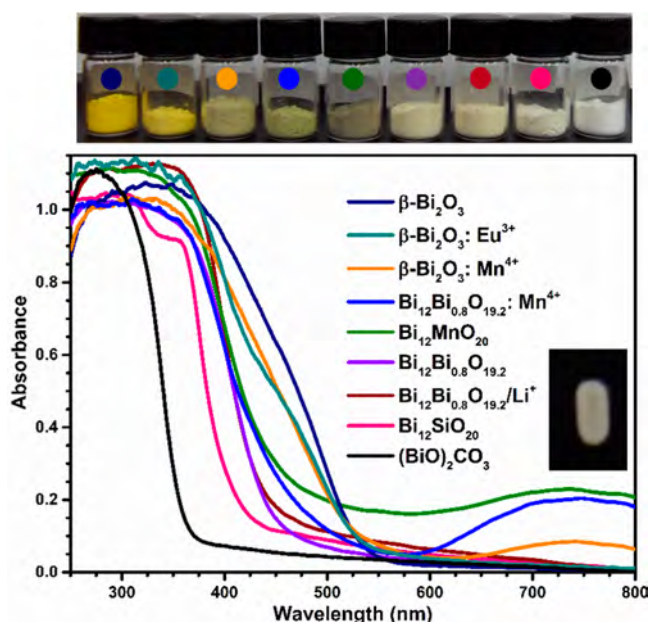


Figure 8. UV–visible electronic absorption spectra for several bismuth-based oxides. Inset: Sample holder containing the whitish $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ after exposure to radiation of 360 nm. There is an observable vertical darkening line in the center of the powder.

electronic absorption around 720 nm. This absorption allows the harvest of a higher amount of sunlight to trigger reactions on the surface of this semiconductor. Also, the absorption edge of the oxides shifts from the visible to the UV region in the following order: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, and then $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Tauc's plots of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, and the other synthesized oxides are displayed in Figure S4. The band-gap value of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ of 2.3 eV does not coincide with the 3.79

eV value reported in ref 12. This reported band-gap value is too high for yellow powders. The electronic transitions in the sillenites $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ are both indirect, and their band gaps are 2.8 and 3.1 eV, respectively. Hence, the optical band gap increased 0.3 eV compared with the isostructural $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ phase as a result of the higher ICP in the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ phase provided by the Si^{4+} ions. Portier et al. found a correlation between the ICP value and the band gap for two sequences of solid monoxides: the higher the ICP value, the higher the band gap (i.e., $\text{BaO} < \text{SrO} < \text{CaO} < \text{MgO}$ or $\text{HgO} < \text{CdO} < \text{CuO} < \text{ZnO}$).⁸ The same trend ($\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2} < \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) was obtained with these two bismuth oxides. Note that in Figure 1 Si^{4+} (purple ring) has one of the highest ICP values (1.6), while for Bi^{3+} , it is only 0.7.

When the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powder was irradiated with 360 nm UV light for 10 min, it showed a photochromic darkening effect. This means that radiation of 360 nm carried out the photoexcitation of electrons from the VB to the CB (see the pink line in Figure 8); then some photoelectrons dropped to the defects. One implication of this finding is the following: the low-cost whitish $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powder could help to protect the skin from the sun's UV radiation. The radiation of 360 nm also provokes photoexcitation of the remaining metal oxides shown in Figure 8. However, the photochromic darkening effect was not observed. The fact that these oxides do not exhibit that darkening effect may be attributed to their lack of antisite defects, which retain electrons. In addition, these materials display yellow or green color, and a lower band gap than $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{12}$, which makes it more difficult to observe any darkening effect.

Antisite defects in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ are created when some of the small Si^{4+} ions in the tetrahedron are substituted by larger Bi^{3+} ions and one O vacancy for each defect.²⁹ A spectroscopic model to explain this photochromic effect in single crystals of $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti}$) was proposed in refs 14 and 15.

3.6. TL of the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Powder after Exposure to γ Radiation. TL analysis done for the oxides that contain Eu^{3+} , Mn^{4+} , or Li^{+} cations did not exhibit TL glow curves (see the three examples in Figure S5). For silica gel powder, an intense and broad TL glow curve was obtained with maxima around 215 and 325 °C (Figure 9a). Previous reports on TL originating from electrons trapped in γ -ray-induced defects are contradictory. According to refs 30 and 31, TL is only observed below room temperature, while in refs 32 and 33, the TL glow curves exhibit maxima at 170 and 220 °C, respectively.

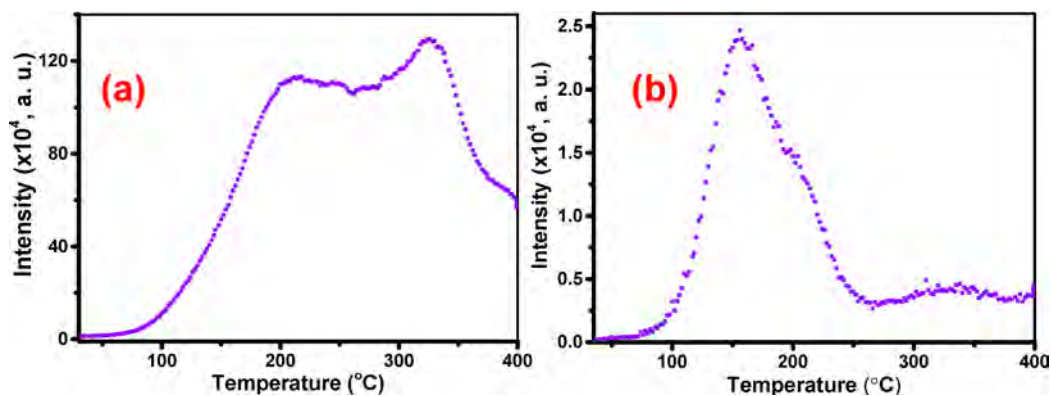


Figure 9. TL glow curves of pellets of (a) amorphous silica gel (pellet weight: 74 mg) and (b) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ with small amounts of Bi_2SiO_5 and amorphous silica gel (pellet weight: 250 mg).

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals contain several trapping centers with small activation energies (see Table S5), and all peaks in the glow curves therefore appear below room temperature. Pellets of the irradiated $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powder showed a TL glow curve (with a maximum at around 170 °C) because of the small amount of silica gel contained as a byproduct (Figure 9b). This temperature coincided with the value reported for silica gel in ref 32. The glow curve in Figure 9b is less intense (approximately 48 times) and narrower than the one in Figure 9a for silica gel. The silica gel byproduct that generated the glow curve in Figure 9b consists predominantly of Si–OH(Si–O)₃ (i.e., Q³) and Si(Si–O)₄ groups. Importantly, the area under the TL glow curves for irradiated pellets mentioned above should be proportional to the amount of silica gel; therefore, this technique helps to determine which reaction conditions yield the minimum amount of amorphous silica as a byproduct. Several types of defects in irradiated silica that generate luminescence were discussed by Salh.³⁴

3.7. Reactivity toward Atmospheric CO₂. CO₂ is one of the molecular probes applied for surface basicity characterization (see Table S.10 in ref 6). Figure S6 displays some bismuth oxides and their partial transformations into (BiO)₂CO₃ by sequestering atmospheric CO₂(g) in the first month. The peaks at $2\theta = 12.96$ and 23.9° allow for confirmation of its presence. (BiO)₂CO₃ was not detected by XRD only in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. For $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, we also did not detect carbonate by FTIR or Raman spectroscopy. The possible reasons why reactive adsorption of CO₂ on the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ surface did not occur are explained in the following two paragraphs.

The optical basicity (Λ) is proportional to the oxide ion polarizability, $\alpha(\text{O}^{2-})$ (see eq 4), and Λ can be used to quantify the basicity of oxides.^{35,36} Also, there is a clear correlation between $\alpha(\text{O}^{2-})$ and the surface basicity in oxides.⁶

$$\Lambda = 1.67 \left[1 - \frac{1}{\alpha(\text{O}^{2-})} \right] \quad (4)$$

A review of the optical basicities for the oxides of interest for this work is included in Table 2. There is no consensus in the Λ value for Li₂O. Using a band gap (E_g) of 2.32 eV for $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\alpha = 1.508 \text{ \AA}^3$ and the procedure stated in eqs 8 and 9 in ref 35, the optical basicity value of 1.22 for this phase was obtained. Note that the Λ value for SiO₂ is very low (0.52), while for the bismuth oxides, it is very high (1.19–1.29; Table 2). Therefore, when $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ and SiO₂ are combined, the Λ value for the resulting $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is lower than that for $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. Thus, in bismuth sillenite ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$), the Si⁴⁺ ion inhibits the surface reaction between Bi₂O₃ and the acidic CO₂ molecule, as a result of the reduced basicity of $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. We want to point out that the limitation of this analysis is that all of the particles do not have the same size.

According to the hard and soft acids and bases (HSAB) principle, O²⁻ is a very hard base and forms the most stable oxides with the hardest cations.⁴³ The hard cations have a high EN and low polarizability (α).⁴³ In the list of α values reported for many cations in refs 35 and 39, Bi³⁺ has one of the highest values, while for Si⁴⁺, α is one of the lowest values (see Table 2). Consequently, the Si–O chemical bond is more stable (800 kJ/mol) than the Bi–O chemical bond (337 kJ/mol), and, hence, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ should be more stable and less reactive toward CO₂(g) than $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ or the other polymorphs of bismuth oxide. Comparing $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, Si⁴⁺ is harder than

it was for Mn⁴⁺ because of the higher EN and lower polarizability of the Si cation (Table 2). Therefore, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ should be more stable and less reactive toward CO₂(g) than $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. Indeed, the XRD results confirmed that $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ partially reacted with CO₂ and generated (BiO)₂CO₃.

In summary, the ICP shown in Figure 1, the parameters and concepts described in Table 2, and the absorption edges depicted in Figure 8 are interrelated. The ICP parameter, the PP of cations shown in Table 2, and the Lewis acid strength of the cations (as indicated in ref 44) are proportional to the ratio of the cationic charge/ionic radius. Si⁴⁺ has some of the highest PP, Lewis acid strength, and ICP values, and, therefore, a high trend to make covalent bonds with O. As a consequence, whereas $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$ is yellow and reacts with the acid CO₂ molecule, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is whitish and does not react with CO₂.

4. CONCLUDING REMARKS

Here we highlight the most relevant outcomes of this work. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ NPs doped with Mn⁴⁺ and Eu³⁺ are obtained by mixing (BiO)₂CO₃ with manganese(2+) or europium(3+) nitrates in methanol and then heating the powder. Low-cost $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is synthesized by mixing silica gel (SiO₂), partially disaggregated in EG, with (BiO)₂CO₃, and then heating it. Raman scattering spectroscopy revealed that (i) the asymmetric stretching Mn–O mode (ν_3) at 766 cm⁻¹ in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ is 23 cm⁻¹ higher in energy than that in $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$; therefore, the Mn–O bond distance should be slightly shorter in the β phase. (ii) The presence of Eu^{III} in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ generates intense and broad emission bands in the Raman spectrum; both facts were attributed to the emission mechanism among f energy levels. Raman scattering spectroscopy is therefore a valuable and reliable technique to detect Eu³⁺ in low amounts (<1%). (iii) The bands at 832, 1044, and 1431 cm⁻¹ in the Raman or FTIR spectra of the $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$ oxide can be associated with carbonate groups bonded simultaneously with the Bi³⁺ and Li⁺ cations.

From the structural characterization by XRD and ²⁹Si NMR, it can be underlined that (iv) the Eu³⁺ cations partially stabilize the metastable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase over 400 °C. (v) The ²⁹Si chemical shift (δ) in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is –78.16 ppm; this relatively low value occurs because of an increased Si nucleus shielding in the Si(O)₄ tetrahedron in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, which means that Si⁴⁺ possibly withdraws the electron density from the surrounding O anions and Bi cations. Consequently, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ decreases its affinity for acidic species such as CO₂. The lack of reactivity between $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and CO₂(g) can also be explained on the basis of the high PP and high ICP values of the Si⁴⁺ ion in the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ structure. (vi) According to XRD results, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$, and $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ are partially transformed into (BiO)₂CO₃ after 1 month of exposure to atmospheric CO₂. However, for $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, carbonate was not detected. (vii) A comparison of all interplanar distances (d) for $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and (BiO)₂CO₃ revealed that, for many d values of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, there is a similar d value in (BiO)₂CO₃. (viii) The whitish $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ powder has a band gap of around 3.1 eV, while for yellow $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, it is 2.8 eV. These features can be a consequence of the high difference in the ICP values for the Si⁴⁺ (1.6) and Bi³⁺ (0.7) cations. (ix) The γ -ray-induced defects in amorphous silica gel (SiO₂), a byproduct obtained during the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ synthesis, exhibit a TL glow curve at room temperature. This glow curve is a reliable method that permits the detection of amorphous SiO₂ in low quantities.

As a future work, nanostructured $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ could have applications such as an atmospheric CO_2 photoreducer and as a UV protection additive because of its band-gap value and its stability toward CO_2 . Nanomaterials such as $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}\text{:Mn}^{4+}$ are good candidates as green inorganic pigments.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02923.

HR-TEM images and Tauc's plots to determine the band gaps of several partially substituted bismuth oxide particles, XRD patterns of these bismuth oxides partially transformed into $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ by capturing atmospheric $\text{CO}_2(\text{g})$, tables with interplanar distances of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, ^{29}Si chemical shifts of selected silicates, and energy values for the asymmetric stretching mode (ν_3) of the Mn^{2+} ion incorporated in selected oxides (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: david@unam.mx

ORCID

David Díaz: 0000-0001-6927-5887

Present Address

[†]I.Z.-D.: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Calzada Legaria 694, Irrigación, Miguel Hidalgo, CP 11500 México City, México.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results received funding from the European Community Seven Framework Programme (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO) and CONACYT (BisNano) under Grants 263878 and 125141, respectively. D.D. expresses his gratitude to DGAPA-UNAM (PAPIIT Projects IN115212, IN101009, and IN116214), FQ-UNAM (PAIP 5000-9039), and CONACYT (Projects SEP-CB-132094 and Redes193850) for financial support. J.-L.O.-Q. deeply thanks CONACYT for his Ph.D. scholarship (240049). I.Z.-D. acknowledges a postdoctoral fellowship from CONACYT Project CB2014-235840 (Desarrollo de Materiales para Tecnologías de Hidrógeno). Thanks go to Dr. Sandra Rodil-Posada and Dr. Enrique Lima from IIM-UNAM for access to the ^{29}Si NMR facilities. Thanks also go to Dr. Silvia-Elena Castillo-Blum and M.Sc. Juan Rizo, from Facultad de Química UNAM, for their manuscript language review.

■ REFERENCES

- (1) Cabot, A.; Marsal, A.; Arbiol, J.; Morante, J. R. Bi_2O_3 as a Selective Sensing Material for NO Detection. *Sens. Actuators, B* **2004**, *99*, 74–89.
- (2) Zhou, L.; Wang, W.; Xu, H.; Sun, S.; Shang, M. Bi_2O_3 Hierarchical Nanostructures: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and their Application in Photocatalysis. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 1776–1782.

- (3) Xie, J.; Lü, X.; Chen, M.; Zhao, G.; Song, Y.; Lu, S. The Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-doped Bi_2O_3 . *Dyes Pigm.* **2008**, *77*, 43–47.

- (4) Cabral-Romero, C.; Hernandez-Delgado, R.; Velasco-Arias, D.; Martinez-Sanmiguel, J. J.; Diaz, D.; Zumeta-Dube, I.; Niño-Arevalo, K. Bismuth Oxide Aqueous Colloidal Nanoparticles Inhibit Candida Albicans Growth and Biofilm Formation. *Int. J. Nanomed.* **2013**, *8*, 1645–1652.

- (5) Busca, G.; Lorenzelli, V. Infrared Spectroscopic Identification of Species Arising from Reactive Adsorption of Carbon Oxides on Metal Oxide Surfaces. *Mater. Chem.* **1982**, *7*, 89–126.

- (6) Busca, G. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp 82 and 86.

- (7) Ono, Y.; Hattori, H. *Solid Base Catalysis*; Springer Series in Chemical Physics; Springer-Verlag: Berlin, 2011; pp 1–156.

- (8) Portier, J.; Campet, G.; Etourneau, J.; Shastry, M. C. R.; Tanguy, B. A Simple Approach to Materials Design: Role Played by an Ionic-Covalent Parameter based on Polarizing Power and Electronegativity. *J. Alloys Compd.* **1994**, *209*, 59–64.

- (9) Zhang, Y. Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 1. Electronegativities of Elements in Valence States. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (11), 3886–3889.

- (10) Lide, D. R.; Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2010; pp 9-65, 9-67, and 9-68.

- (11) Leboutellier, A.; Courtine, A. Improvement of a Bulk Optical Basicity Table for Oxidic Systems. *J. Solid State Chem.* **1998**, *137*, 94–103.

- (12) Dutta, D. P.; Roy, M.; Tyagi, A. K. Dual Function of Rare Earth Doped Nano Bi_2O_3 : White Light Emission and Photocatalytic Properties. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10238.

- (13) Vila, M.; Diaz-Guerra, C.; Lorenz, K.; Piqueras, J.; Alves, E.; Nappini, S.; Magnano, E. Structural and Luminescence Properties of Eu and Er Implanted Bi_2O_3 Nanowires for Optoelectronic Applications. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 7920.

- (14) Briat, B.; Grachev, V. G.; Malovichko, G. I.; Schirmer, O. F.; Wöhlecke, M. Defects in Inorganic Photorefractive Materials and Their Investigations. In *Photorefractive Materials and their Applications 2*; Springer Series in Optical Sciences; Gunter, P., Huignard, J. P., Eds.; Springer: New York, 2007; Vol. 114, pp 32–37.

- (15) Frejlich, J. *Photorefractive Materials: Fundamentals Concepts, Holographic Recording and Materials Characterization*, 1st ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2007; p 24.

- (16) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1st ed.; Academic Press: San Diego, CA, 1990; p 108.

- (17) Brese, N. E.; O'keeffe, M. Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 192–197.

- (18) Bergna, H. E.; Roberts, W. O. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications; Surfactant Science Series*; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2006; Vol. 131, pp 22–29 and 425–456.

- (19) Bakhtmutov, V. *Solid-State NMR in Material Science: Principles and Applications*; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2012; pp 176 and 243–244.

- (20) Engelhardt, G.; Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 1987; pp 97 and 122–134.

- (21) Janes, N.; Oldfield, E. Prediction of Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts Using a Group Electronegativity Approach: Applications to Silicate and Aluminosilicate Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6769–6775.

- (22) Hu, Y. Structure-Composition-Property Relationships of Stoichiometric and Non-Stoichiometric $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ Sillenites. Ph.D. Thesis, The University of Sheffield, Sheffield, U.K., 2013; p 89.

- (23) Taniguchi, H.; Kuwabara, A.; Kim, J.; Kim, Y.; Moriwake, H.; Kim, S.; Hoshiyama, T.; Koyama, T.; Mori, S.; Takata, M.; Hosono, H.; Inaguma, Y.; Itoh, M. Ferroelectricity Driven by Twisting of

Silicate Tetrahedral Chains. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8088–8092.

(24) Villars, P. Material Phases Data System (MPDS), Bi₂SiO₅ Crystal Structure, available at http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1321731 (accessed Sept 10, 2016).

(25) Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*; Interscience Publishers: New York, 1968; p 248.

(26) Lazarević, Z.; Kostić, S.; Radojević, V.; Romčević, M.; Gilić, M.; Petrović-Damjanović, M.; Romčević, N. Raman spectroscopy of bismuth silicon oxide single crystals grown by the Czochralski technique. *Phys. Scr.* **2013**, *T157*, 014046.

(27) Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. VIII. Infrared Spectra of Co(III) Carbonate Complexes. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 339–345.

(28) Jolivet, J. P.; Thomas, Y.; Tavel, B.; Lorenzelli, V.; Busca, G. Infrared Spectra of Cerium and Thorium Pentacarbonate Complexes. *J. Mol. Struct.* **1982**, *79*, 403–408.

(29) Radaev, F.; Muradyan, L. A.; Simonov, V. I. Atomic Structure and Crystal Chemistry of Sillenites: Bi₁₂(Bi_{0.5}³⁺Fe_{0.5}³⁺)O_{19.5} and Bi₁₂(Bi_{0.67}³⁺Zn_{0.33}²⁺)O_{19.33}. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 1–6.

(30) Kirmaier, P.; Rabe, J. G. Gamma-Ray Induced Luminescence of Silica Gel. I. Thermoluminescence and the Effect of Adsorbed Molecules. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1975**, *30*, 161–169.

(31) Breitzkreutz, K.; Kirmaier, P.; Rabe, J. G. Gamma-ray induced Luminescence of Silica Gel. II. Luminescence Occurring on Adsorption of Gases. Radiosorption Luminescence. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1975**, *30*, 170–174.

(32) Mendoza-Anaya, D.; Angeles, C.; Salas, P.; Rodríguez, R.; Castaño, V. M. Nanoparticle-Enhanced Thermoluminescence in Silica Gels. *Nanotechnology* **2003**, *14*, L19–L22.

(33) Siti Shafiqah, A. S.; Amin, Y. M.; Nor, R. Md.; Bradley, D. A. Effect of Particle Size on the Thermoluminescence (TL) Response of Silica Nanoparticles. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, *117*, 102–107.

(34) Salh, R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. In *Crystalline Silicon—Properties and Uses*; Basu, S., Eds.; InTech: Rijeka, Croatia, 2011; pp 135–172.

(35) Dimitrov, V.; Sakka, S. Electronic Oxide Polarizability and Optical Basicity of Simple Oxides. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1736–1740.

(36) Duffy, J. A Review of Optical Basicity and its Application to Oxidic Systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 3961–3970.

(37) Li, K.; Xue, D. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11332–11337.

(38) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.

(39) Batsanov, S. S.; Batsanov, A. S. *Introduction to Structural Chemistry*; Springer: Heidelberg, Germany, 2012; pp 489 and 499.

(40) Duffy, J. A. Polarizability and Polarising Power of Rare Earth Ions in Glass: an Optical Basicity Assessment. *Phys. Chem. Glasses* **2005**, *46*, 1–6.

(41) Zhao, X.; Wang, X.; Lin, H.; Wang, Z. Electronic Polarizability and Optical Basicity of Lanthanide Oxides. *Phys. B* **2007**, *392*, 132–136.

(42) Reddy, R. R.; Nazeer Ahammed, Y.; Abdul Azeem, P.; Rama Gopal, K.; Rao, T. V. R. Electronic Polarizability and Optical Basicity Properties of Oxide Glasses through Average Electronegativity. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *286*, 169–180.

(43) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases: Part 1. Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587.

(44) Fierro, J. L. G. *Metals Oxides: Chemistry and Applications*, 1st ed.; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2006; pp 267 and 273.

Supporting Information

Bismuth Oxide Nanoparticles Partially Substituted with Eu(III), Mn(IV) and Si(IV): Structural, Spectroscopic and Optical Findings.

José-Luis Ortiz-Quñonez^a, Inti Zumeta-Dubé^{a,d}, David Díaz^{a,}, Noel Nava-Etzana^e, Epifanio Cruz-Zaragoza^c and Patricia Santiago-Jacinto^b*

^a Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, ^b Instituto de Física, and ^c Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán CP 04510, Mexico City, Mexico.

^d Present address: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Calzada Legaria 694, Irrigación, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11500, México.

^e Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo-Atepehuacan, G. A. Madero, CP 077730, Mexico City, Mexico

Table S1. Comparison of interplanar distances, d (Å), for β - Bi_2O_3 and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Cell parameters and atomic positions obtained by powder neutron diffraction were taken from refs 45 and 46.

$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$		β - BiO_3		$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$		β - BiO_3		$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$		β - BiO_3	
d	plane (hkl)	d	plane (hkl)	d	plane (hkl)	d	plane (hkl)	d	plane (hkl)	d	plane (hkl)
27.32	010			2.445	052			1.75	2-120		
13.66	020			2.444	1100			1.743	-2-11-1		
9.107	030			2.436	112			1.761	-340		
		7.741	010	2.407	221			1.742	-1-14-1		
6.83	040			2.388	191			1.732	272	1.736	331
		5.634	001	2.362	132			1.729	301	1.731	240
5.468	001	5.474	110	2.344	062	2.346	031		103		
5.464	050			2.302	241				350		
5.362	050			2.277	0-120	2.278	022	1.728	1-150		
5.362	011			2.261	0-111			1.726	311		
5.076	120			2.239	072	2.245	311	1.715	321		
4.688	130			2.232	251			1.707	0-160	1.708	322
4.553	060	4.555	101	2.231	1101			1.699	-331		
4.269	140			2.154	162	2.185	212	1.692	063	1.69	203
3.903	070	3.926	111	2.154	162	2.147	230	1.682	282		
3.866	101	3.871	020	2.134	280			1.676	341		
3.865	051			2.102	1-120			1.666	-1-12-2		
3.828	111			2.09	1-11-1				0-13-2		
3.72	121			2.072	271			1.651	370	1.655	241
3.559	131			2.032	09-2	2.006	321			1.651	213
3.499	061	3.462	120	1.988	281			1.648	-1-15-1		

3.415	080			1.962	1-12-1	1.963	222	1.631	292		-213
3.365	141			1.951	0-140			1.63	1-160		2-13
3.177	170	3.19	021	1.933	202	1.935	400	1.616	163		-123
3.156	151			1.928	212			1.608	08-3		1-23
3.036	090			1.914	222			1.682	-28-2		123
2.947	161	2.95	121	1.904	192	1.903	032	1.594	2-13-1	1.595	402
2.897	180			1.891	-232		
		2.817	002	1.86	242	1.878	003	1.386	283	1.386	104
2.747	171					1.877	140				
2.734	200	2.737	220	1.846	1-131	1.848	3-12				
2.732	0100			1.838	2-110	1.83	041				
2.72	012			1.823	300	1.825	013				
2.681	022				252		330				
2.654	190	2.647	012	1.822	1102						
2.619	230			1.821	0-150						
2.56	181	2.58	300	1.819	310						
2.538	240	2.505	030	1.807	023						
		2.505	112	1.787	330	1.781	141				
2.484	0-110	2.462	221	1.779	262	1.776	113				
2.445	102	2.448	310	1.761	043						

Table S1 includes interplanar distances (d) for which the structure factor is zero and different from zero. The reason is that according to refs 47 and 48 due to the strong interactions between electrons and atoms, there is a small but significant probability that an electron will be diffracted twice, from two planes, one after another. As a result, sometimes a spot appears where there should be a systematic absence.

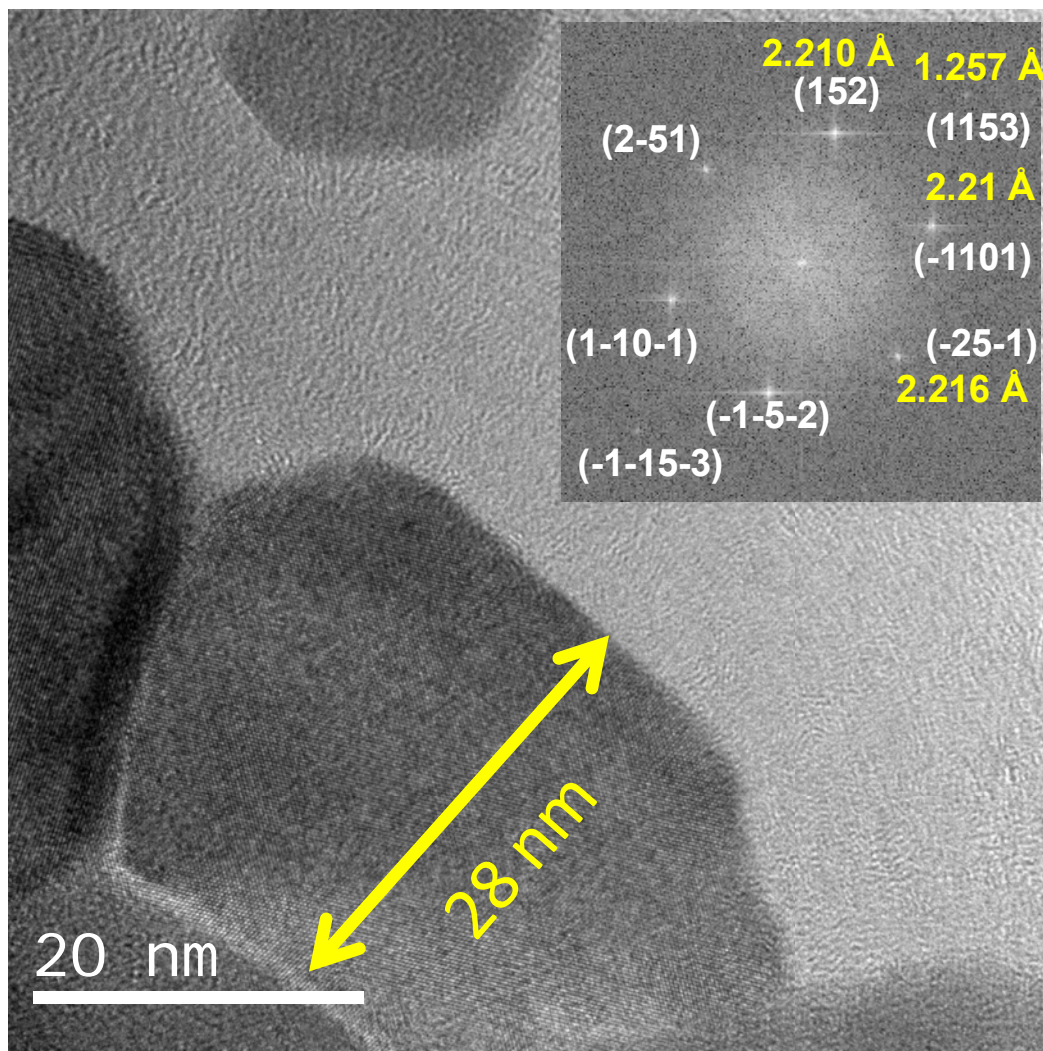


Figure S1. HRTEM image of sintered $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ transformed into $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ by trapping atmospheric CO_2 , after one month. Inset: reduced Fourier transform of the image. Interplanar distances (\AA) and their associated planes in the inset correspond to the $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ phase.

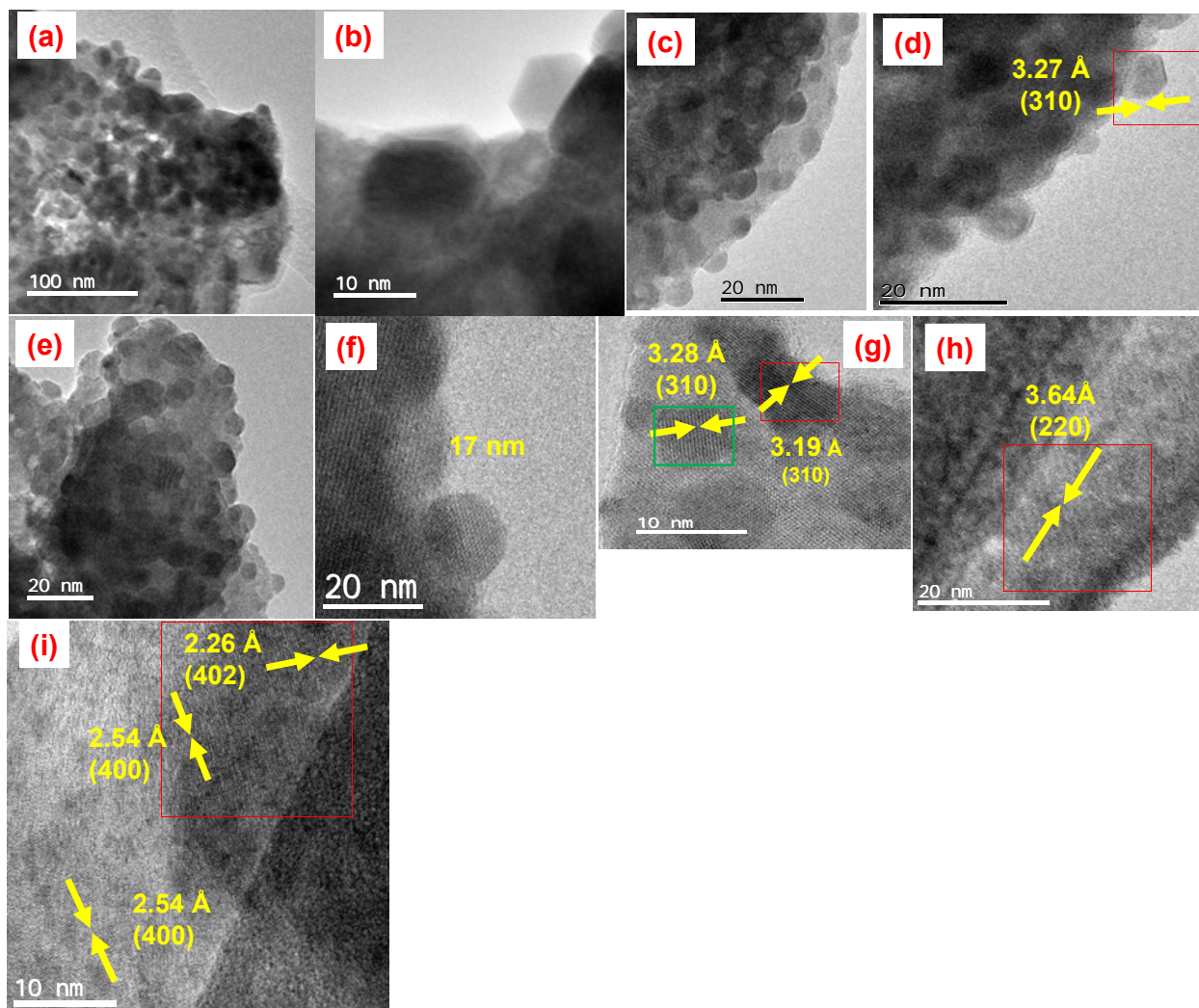
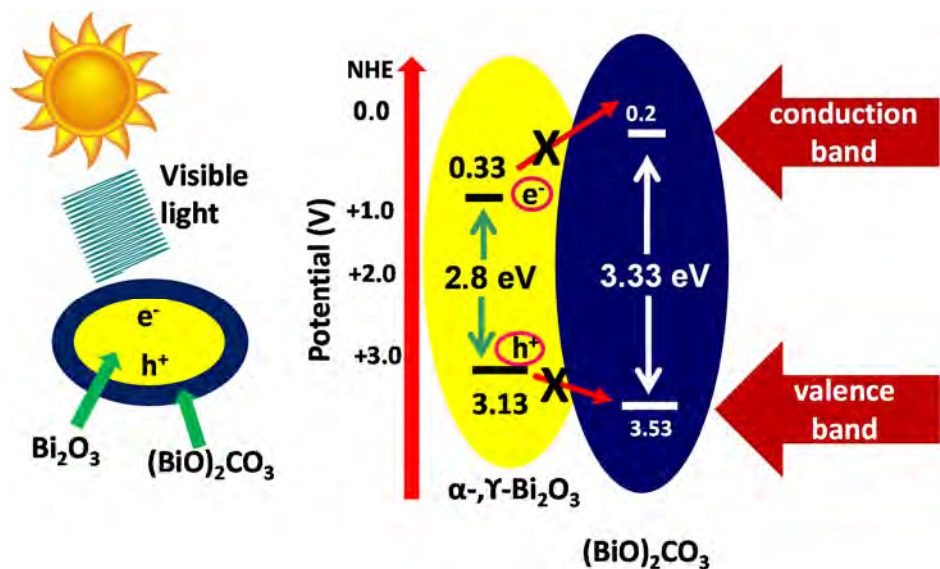


Figure S2. TEM or HRTEM images of (a, b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$, (c, d) $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$, (e, f) $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$, (g, h) $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}/\text{Li}^+$, and (i) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.



Semiconductor	α -, γ - Bi_2O_3	n- $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$					
Reference	49	50	51	52	53	54	#
χ (eV)	6.23	6.36	6.54	6.39	6.33	---	

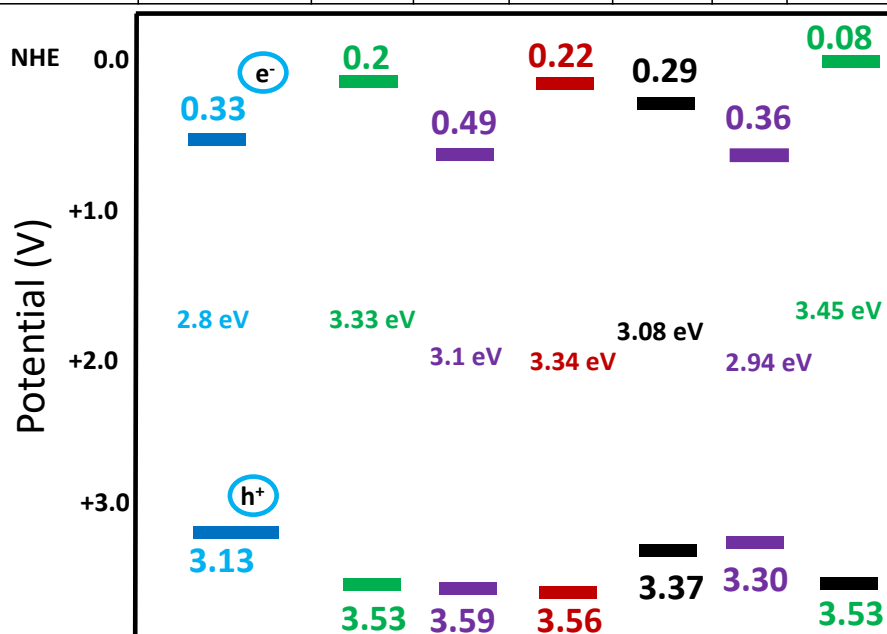


Figure S3. Top: Relative positions of the valence and conduction bands of the Bi_2O_3 (α or γ phases) and $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ with respect to NHE (Normal Hydrogen Electrode).⁴⁹⁻⁵⁰ Bottom: comprehensive review of reported positions for that bands in $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$.⁵⁰⁻⁵⁴ #: value obtained in the present work. (χ) Absolute electronegativity.

Table S2. Chemical shifts of selected silicates obtained by solid-state ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.^{20–22}

Compound	Group	Electronegativity χ for cations by K. Li. ³⁷	Q^n	Mean SiOSi angle (deg)	Chemical Shift (δ) ppm
NaH_3SiO_4	OH				-66.4
Mg_2SiO_4	OMg	1.234 (VI)	Q^0		-61.9
Ba_2SiO_4	OBa	1.115 (VIII)	Q^0		-70.3
$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	OCa	1.132 (VIII)	Q^0		-71.4
Be_2SiO_4	OBe	1.453 (IV)	Q^0		-74.2
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	OBi	1.434 (V)	Q^0		-78.3
Al_2SiO_5 andalusite	OAl	1.691 (IV)	Q^0		-79.9
Al_2SiO_5 kyanite			Q^0		-82.9
Al_2SiO_5 sillimanite			Q^0		-87.1
Li_2SiO_3	OLi	1.043 (IV)	Q^2	124	-74.5
Na_2SiO_3	ONa	1.028 (IV)	Q^2	133.7	-78.0
Bi_2SiO_5	OBi	1.434 (V)	Q^2	147.8 (a)	
Bi_2SiO_5	OBi	1.434 (V)	Q^2	170 (b)	
SiO_2 low cristobalite	OSi	2.245 (IV)	Q^4	146.8	-109.9
SiO_2 coesite T1	OSi	2.245 (IV)	Q^4	180.0	-113.9

(a) Angles taken from ref 24. (b) Angle taken from ref 23.

Table S3. Energy values of Eu^{3+} electronic transitions in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. The same energy transition values for Eu^{3+} in the matrix YVO_4 taken from ref 25 are included here for comparison.

Level	Energy values (cm^{-1}) of Eu^{3+} in YVO_4 , measured at 93 K. ²⁵	Energy difference between levels in Eu^{3+}	Approximate energy (cm^{-1}) expected in the emission bands in their Raman spectra.	
			$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Figure 6b)
${}^7\text{F}_0$	0.0			
${}^7\text{F}_1$	333.7, 375.6		a	a
${}^7\text{F}_2$	936.4, 985.4, 1038.7, 1116.1		a	a
${}^7\text{F}_3$	1854.8, 1873, 1903, 1904, 1957	${}^7\text{F}_3 - {}^7\text{F}_0$	≈ 1900	1898 (broad)
${}^7\text{F}_4$	2700, 2830, 2867.7, 2879, 2923, 2988.4, 3063	${}^7\text{F}_4 - {}^7\text{F}_0$	≈ 2850	2715 (broad)
${}^7\text{F}_5$	3750, 3800, 3870, 3915, 3928, 3949, 4065	${}^7\text{F}_5 - {}^7\text{F}_0$	b	b
${}^7\text{F}_6$	4867, 4916, 4947, 5050, 5053, 5071	${}^7\text{F}_6 - {}^7\text{F}_0$	b	b
${}^5\text{D}_0$	17183.2	18797- ${}^5\text{D}_0$ (17183.2)	1614	1557 (narrow)
${}^5\text{D}_1$	18932, 18941	${}^5\text{D}_1 - {}^5\text{D}_0$ (18932-17183)	≈ 1749	1898 (broad)
${}^5\text{D}_2$	21359, 21396, 21419, 21455	${}^5\text{D}_2 - {}^5\text{D}_1$ (21396-18932)	≈ 2464	2472 (broad)

Laser source: 532 nm (energy = 18797 cm^{-1}); detection range: $100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. (a) Very small width of the energy level; (b) Out of the detection range of the equipment.

Table S4. Review of the energy values for the asymmetric stretching mode (ν_3) of the ion Mn^{z+} incorporated in semiconductors based on, or related to, bismuth oxides. R: Raman Scattering; IR: FTIR.

Semiconductor	Energy value (cm^{-1})	Oxidation state (z) of the ion Mn^{z+}	Comment	Ref
BiMnO_3	600 (R)	+3	Without applying pressure	55
	720 (R)	+3	53 GPa of pressure was applied.	
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	715 (IR)	+4		56
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.53}\text{Mn}_{0.47}\text{O}_{20}$	745 (R)	+5		57
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Mn}^{5+}$	733.5 (IR)	+5	Asymmetric stretching (type F), determined at 9 K.	58
	749 (R)	+5	Asymmetric stretching (type A), measured at room temperature.	
$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$	750-830	+5	MnO_4^{3-}	59
$\text{BaSO}_4:(\text{Mn}^{5+}, \text{Mn}^{6+})$	820 (R)	+5	MnO_4^{3-}	60
	850 (R)	+6	MnO_4^{2-}	
$\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$	727 (IR)	+4.4	The z values were obtained using the empirical equation (5)	This work
	743 (R)			
$\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$	727 (IR)	+ 4.4		
	743 (R)			
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{z+}$	766 (R)	+4.7		

Delicat et al.,⁵⁶ proposed an empirical rule (5) for determining the oxidation state (z) of Mn for $[\text{MnO}_4]^{n-}$ groups.

$$\log z = 1.158 \times 10^{-3} \nu_3 (\text{cm}^{-1}) - 0.211 \quad (5)$$

Applying (5) to the peak at 743 cm^{-1} in $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}:\text{Mn}^{4+}$, the z value obtained is 4.5. If the equation (5) is valid for $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{z+}$, then, the Mn oxidation state is 4.7. For the related

compounds $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.53}\text{Mn}_{0.47}\text{O}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: Mn^{5+} , Beneventi et al.,⁵⁸ and Mihailova et al.,⁵⁷ assigned a value for z of +5. This means that the oxidation states of Mn in $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$: Mn^{z+} must be +4 or +5. In this work we chose +4 because it is the most common oxidation state used.

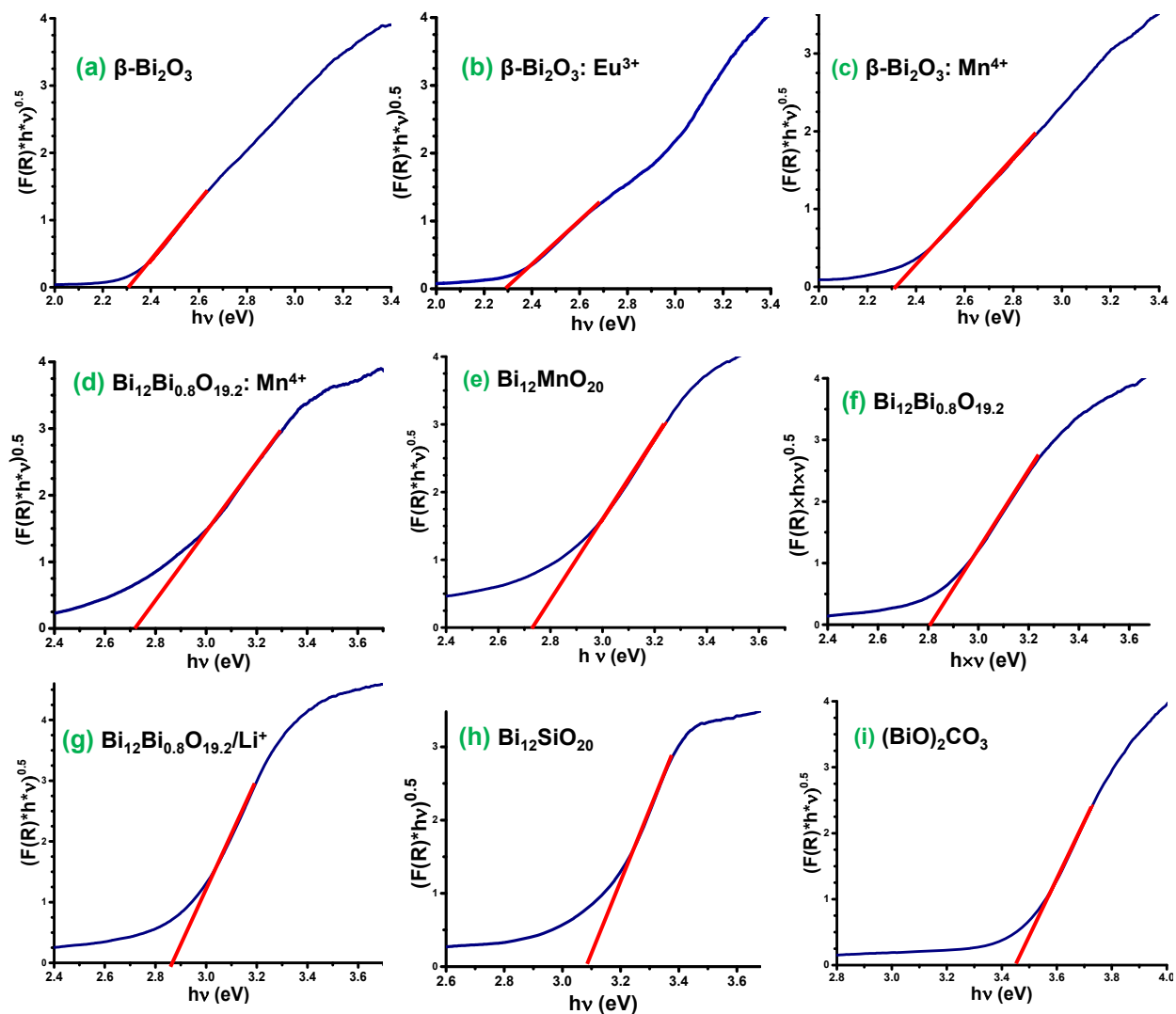


Figure S4. Tauc's plots used to determine the band gaps of several bismuth oxides and bismuth subcarbonate.

Table S5. Activation energy (E_t) of trapping centers for $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals measured by thermally stimulated current (TSC) and thermoluminescence (TL).

Reference	61	62	63, 64	65	66	67	68
E_t (eV), { T_{peak} , K}	0.16 {108}	0.17	0.34 {160}	0.15	0.26	0.25	0.26
	0.342 {158.5}	0.215	0.54 {235}	0.33	0.286	0.35	0.38
	0.472 {220}	(a)	0.65 {290}	0.64	0.385	0.47	0.45
	0.683 {276}		1.3(b)	0.83	0.435	0.55	0.50
			1.95	0.93	0.465	0.58	0.60
				1.41	0.7	0.66	0.74
					0.75	0.72	
					0.8		
					0.85		
					0.9		
				1.1			
Technique used	TSC	TSC	TSC, TL	TSC	TSC, OCS	TSC	TSC

(a) This is a transition-metal related trap. (b) There is a discrete level lying 2.25 eV below of the conduction band when occupied by one electron and there is other lying level at 1.3 eV below of the conduction band when occupied by one hole. (OCS): optical charging spectroscopy.

TL analyses were also accomplished for the other oxides included in the manuscript but they did not give any TL glow curve (see the three examples graphs shown below).

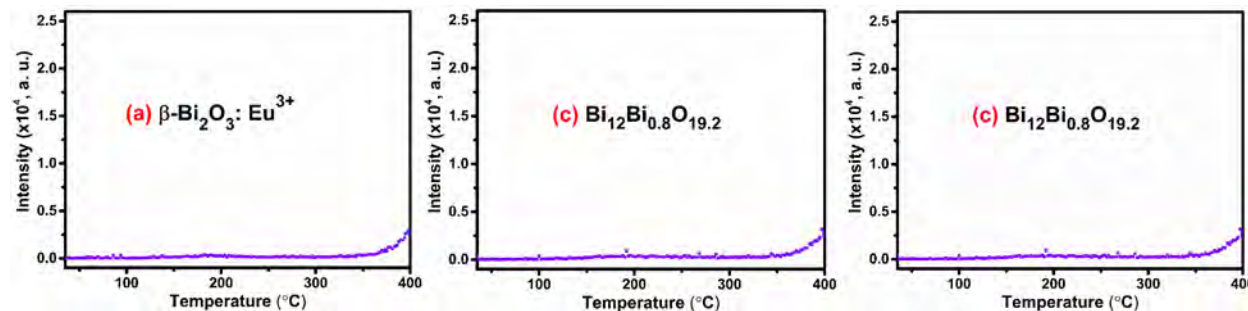


Figure S5. Thermoluminescence analyses of pellets (pellet weight: 250 mg) of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{19.2}$. TL glow curves was not obtained.

The Eu^{3+} is interesting in thermoluminescence materials but in the particular case of yellow $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, TL glow curve was not obtained. The most efficient materials that exhibit TL are

white insulating solids which have band gap values higher than 4 eV (e.g. LiF: Mg,Ti; CaSO₄: Dy; doped aluminates or lithium borates). Among the oxides included in this paper, Bi₁₂SiO₂₀ is the most suitable for TL because it has the highest band gap (3.1 eV). In contrast, the band gap of β -Bi₂O₃: Eu³⁺ is just 2.3 eV. The lower band gap of the metal oxides favors the non-radiative relaxation of the trapped electron, and therefore TL glow curves at room temperature are not observed in that case. In addition, those efficient oxides that exhibit TL have at least one of the cations with high ICP value (i.e. S⁶⁺, Al³⁺, B³⁺ and Si⁴⁺). On the other hand, Bi³⁺ has a low ICP value (see Figure 1).

Among the solids doped with manganese cations that exhibit thermoluminescence (TL) glow curve, the oxidation state of the cations must be 2+ because its electronic configuration of the valence shell is d⁵. In the design of materials that show acceptable luminescence, a requirement for the transition metal cations is that they have completely filled, half-filled or empty d orbitals (i.e. d⁰, d⁵ or d¹⁰).⁶⁹ In our manuscript, the oxidation state of Mn, in the oxides that contain manganese, is 4+. This is a possible reason why the materials such as β -Bi₂O₃: Mn⁴⁺ did not show TL glow curve.

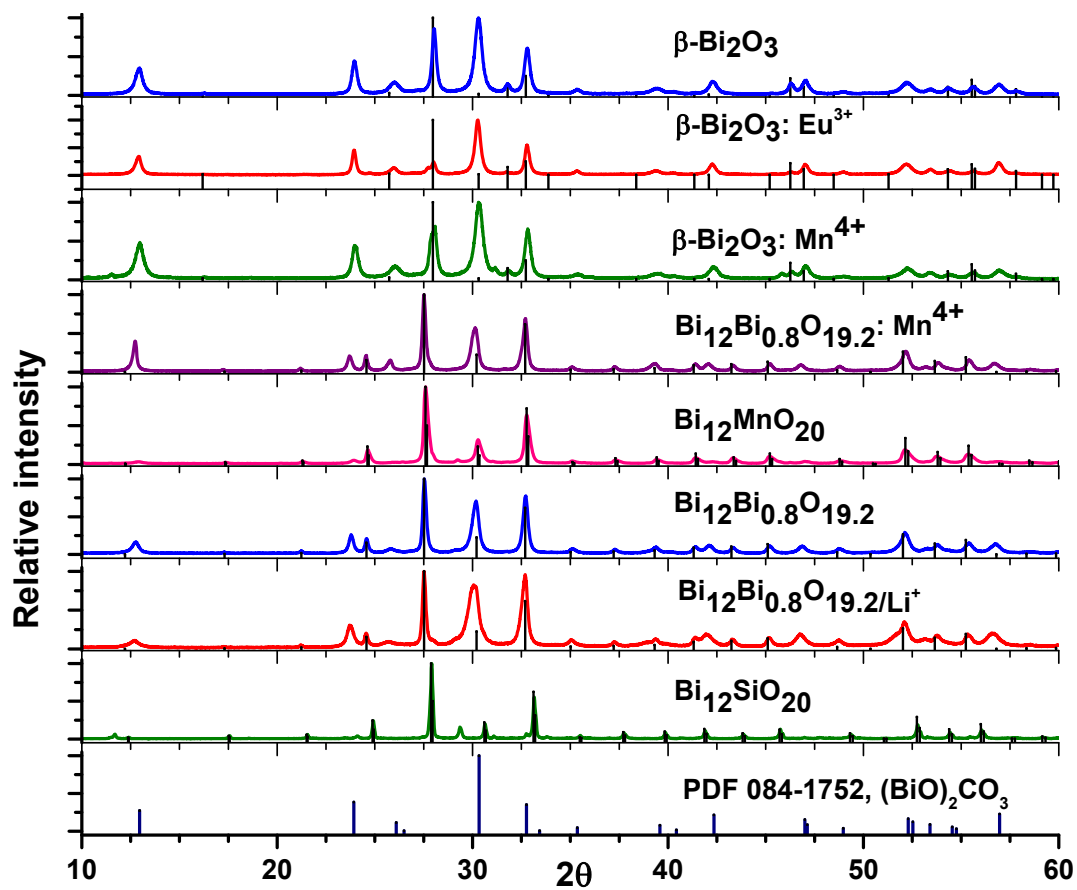


Figure S6. Bismuth oxides and its partial transformation into $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ by sequestering atmospheric $\text{CO}_2(\text{g})$ within the first month.

REFERENCES

- (45) Blower, S. K., Greaves, C. The Structure of β - Bi_2O_3 from Powder Neutron Diffraction Data. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1988**, 44, 587–589.
- (46) Greaves, C.; Blower, S. K. Structural Relationships between $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and β - Bi_2O_3 . *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 1001–1008.
- (47) Sharp, J.; Ball, A.; Longworth, S.; Hoon, H. Indexing Electron Diffraction Patterns, available at <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffraction-patterns/printall.php> (accessed on September 10th, 2016)
- (48). Hammond, C. The Basic of Crystallography and Diffraction. 4th ed.; Oxford University Press: United Kingdom, 2015; pp 463-468.
- (49) Li, C.; Zhang, J.; Liu, K. A New Method of Enhancing Photoelectrochemical Characteristics of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Electrode for Hydrogen Generation via Water Splitting. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7, 5028–5034.
- (50) Dong, F.; Feng, X.; Zhang, Y.; Gao, C.; Wu, Z. An Anion-Exchange Strategy for 3D Hierarchical $(\text{BiO})_2\text{CO}_3/\text{Amorphous Bi}_2\text{S}_3$ Heterostructures with Increased Solar Absorption and Enhanced Visible Light Photocatalysis. *RSC Adv.* **2015**, 5, 11714–11723.
- (51) Tian, H.; Teng, F., Xu, J.; Lou, S., Li, N., Zhao, Y. Chen, M. An Innovative Anion Regulation Strategy for Energy Bands of Semiconductors. A Case from Bi_2O_3 to $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 7770.

- (52) Xiong, T.; Dong, F.; Wu, Z. Enhanced Extrinsic Absorption Promotes the Visible Light Photocatalytic Activity of Wide Band-Gap $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Hierarchical Structure. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 56307–56312.
- (53) Zhang, W.; Sun, Y.; Dong, F.; Zhang, W.; Duand, S.; Zhanga, Q. Facile Synthesis of Organic–Inorganic Layered Nanojunctions of $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ as Efficient Visible Light Photocatalyst. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12026–12036.
- (54) Cao, J.; Li, X.; Lin, H.; Chen, S.; Fu, X. In Situ Preparation of Novel p–n Junction Photocatalyst $\text{BiOI}/(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *239–240*, 316–324.
- (55) Guennou, M.; Bouvier, P.; Toulemonde, P.; Darie, C.; Goujon, C.; Bordet, P.; Hanfland, M.; Kreisel, J. Jahn-Teller, Polarity, and Insulator-to-Metal Transition in BiMnO_3 at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 075501.
- (56) Delicat, U.; Radaev, S. F.; Trömel, M. Tetrahedral Coordination of Mn(IV) in Manganese Sillenite $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 66–69.
- (57) Mihailova, B.; Gospodinov, M.; Konstantinova, L. Raman Spectroscopy Study of Sillenites. I. Comparison between $\text{Bi}_{12}(\text{Si},\text{Mn})\text{O}_{20}$ Single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1821–1827.
- (58) Beneventi, P.; Briat, B.; Capelletti, R.; Gospodinov, M.; Kovács, L.; Mazzocchi, R.; Ruffini, A. Electronic and Vibrational Levels of the Photochromic Mn in Sillenites. *Radiat. Eff. Defects Solids* **1999**, *150*, 243–247.

- (59) Preudhomme, J.; Tarte, P. Infrared Studies of Spinel I. A Critical Discussion of the Actual Interpretations. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, 27, 961–968.
- (60) Cao, R.; Qiu, J.; Yu, X.; Sunb, X. Spectroscopic Investigation on BaSO₄:(Mn⁶⁺, Mn⁵⁺) Crystal. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (11), R237–R240.
- (61) Skorikov, V. M.; Zakharov, I. S.; Volkov, V. V.; Vasil'ev, A. Y.; Spirin, E. A. Thermally Stimulated Currents in Sillenite Crystals. *Inorg. Mater.* **2002**, 38, 236–244.
- (62) Leigh, W. B.; Larkin, J. J.; Harris, M. T.; Brown, R. N. Characterization of Czochralski- and Hydrothermal-Grown Bi₁₂SiO₂₀. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 660.
- (63) R.B. Lauer, Thermally Stimulated Currents and Luminescence in Bi₁₂SiO₂₀ and Bi₁₂GeO₂₀. *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 2147.
- (64) Hou, S. L.; Lauer, R. B.; Aldrich, R. E. Transport Processes of Photoinduced Carriers in Bi₁₂SiO₂₀. *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 2652–2658.
- (65) Takamori, T.; Just, D. Thermally Stimulated Studies of Bismuth Silicon Oxide Crystal. *J. Appl. Phys.* **1990**, 67, 848.
- (66) Petre, D.; Pintilie, I.; Botila, T.; Ciurea, M. L. Trapping Levels in Bi₁₂SiO₂₀ Crystals. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 2216.
- (67) Grabmaier, B. C.; Oberschmid, R. Properties of Pure and Doped Bi₁₂GeO₂₀ and Bi₁₂SiO₂₀ Crystals. *Phys. Status Solidi A* **1986**, 96,199–210.
- (68) Efendiev, Sh. M.; Bagiev, V. E.; Zeinally, A. Kh.; Grandolfon, M.; Vecchia, P. Deep Localized Centers in Sillenite-Type Non Linear Crystals. *Ferroelectrics* **1982**, 43, 217–221.

(69) Ropp, R. Luminescence and the Solid State. In *Studies in Inorganic Chemistry* 21. 2 ed., Elsevier science: Amsterdam, 2004, pp 453.