



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Nanopartículas de Óxido de Bismuto en Fase δ Preparadas
Mediante la Técnica Ablación Láser de Sólidos en Líquidos

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

FÍS. CÉSAR BENJAMÍN MORALES RAMOS

Directores de Tesis

DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ

DR. MIGUEL ÁNGEL CAMACHO LÓPEZ

DR. ALFREDO RAFAEL VICHIS NÉSTOR



TOLUCA, MÉXICO

Febrero 2022

Resumen

En el presente trabajo de investigación se desarrolló un método de síntesis para la obtención de nanopartículas (NPs) de óxido de bismuto fase delta (δ -Bi₂O₃). Para la síntesis se utilizó una solución de hipoclorito de sodio comercial (NaClO, 12%). Se adicionaron 5 mL de esta solución a un recipiente y se introdujo un blanco sólido de bismuto. A continuación, se aplicó la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL), irradiando el blanco de bismuto con un láser pulsado (7 ns por pulso) de Nd: YAG. Los parámetros que se aplicaron durante la ablación láser fueron: emisión fundamental ($\lambda=1064$ nm), tasa de repetición de 15 Hz, energía por pulso de 50 mJ y un tiempo de irradiación de 20 minutos. Una vez que finaliza la ablación del bismuto, se obtiene un coloide de coloración marrón oscura. Transcurridas 24 horas, se presenta un cambio en la coloración y el coloide se vuelve naranja. Con el objetivo de estudiar las propiedades estructurales y morfológicas de las nanopartículas obtenidas, se hicieron análisis por espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). El material ablacionado fue analizado en su forma coloidal (suspensión) y en polvo seco.

Abstract

In this research work, a synthesis method was developed to obtain delta phase of bismuth oxide (δ -Bi₂O₃) nanoparticles (NP's). For the synthesis, a commercial sodium hypochlorite solution (12% NaClO) was used. 5 mL of this solution was added to a container and a bismuth target was introduced. Coming up next, laser ablation of solids in liquids (LASL) technique was applied, irradiating the bismuth target with a pulsed Nd:YAG laser (7 ns per pulse). The parameters that were applied during laser ablation were: fundamental emission ($\lambda=1064$ nm), repetition rate of 15 Hz, 50 mJ per pulse energy, and the ablation time was 20 minutes. Once completed the bismuth ablation, a dark brownish colloidal suspension was obtained. After 24 hours, it turns into an orange colloidal suspension. Whit aim to study structural and morphological properties of obtained nanoparticles, analyzes was performed Raman microspectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and transmission electron microscopy (TEM). The ablated material was analyzed in its colloidal (suspension) and dry powder form.

CONTENIDO

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	1
1. Bismuto	1
1.1. Óxidos de Bismuto	1
1.1.1. Propiedades de las diferentes estructuras del óxido de bismuto.....	2
Fases Estables.....	2
Fase α (monoclínica).....	2
Fase δ (cubica centrada en las caras).....	3
Fases Metaestables	4
Fase β (tetragonal).....	5
Fase γ (cubica centrada en el cuerpo).....	6
Fases: ω (triclínica) y ε (ortorrómbica).....	7
1.2. Obtención de la fase δ del óxido de bismuto	7
1.3. Estabilización de la fase δ del óxido de bismuto	9
1.4. Aplicaciones de la fase δ del Bi_2O_3	11
Referencias	14
CAPÍTULO II. ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS	19
2. Introducción	19
2.1. Ablación láser de sólidos en líquidos	19
2.1.1. Aspectos generales	19
2.1.2. Evolución temporal de los procesos fisicoquímicos de la ALSL.....	21
2.2. Láser de Nd:YAG.....	24
2.3. Hipótesis.....	26
2.4. Objetivos	26
2.4.1. Principal	26
2.4.2. Específicos	26
Referencias.....	27
CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	29
3. Introducción	29
3.1. Espectroscopía Raman	29
3.1.1. Fundamentos de la espectroscopía Raman.....	30
3.1.2. Instrumentación.....	31
3.2. Microscopía electrónica de barrido	32

3.2.1. Instrumentación.....	34
3.3. Microscopía electrónica de transmisión	35
3.3.1. Instrumentación.....	37
Referencias.....	39
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4. Introducción	41
4.1. Preparación del blanco de ablación.....	41
4.2. Síntesis de las NPs de óxido de bismuto	42
4.3. Proceso de obtención del óxido de bismuto nanoestructurado.....	43
4.4. Clasificación de muestras.....	46
4.5. Caracterización estructural y morfológica	47
4.5.1. Microespectroscopía Raman	47
4.5.2. Microscopía electrónica de barrido	48
4.5.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	48
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5. Introducción	49
5.1. Resultados y discusión	51
5.2. Estudio estructural y morfológico del δ -Bi ₂ O ₃	52
5.2.1. Microespectroscopía Raman	52
5.2.2. Microscopía electrónica de barrido	56
5.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	58
Referencias.....	61
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES	63
TRABAJO FUTURO.....	64
APÉNDICE A: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL BISMUTO.....	65

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1. Bismuto

El bismuto (Bi) es un elemento químico que se localiza en el grupo 15 de la tabla periódica con número atómico 83 ($Z=83$). Es el metal más pesado y estable que hay, es de color gris opaco (con tendencia al gris-blanco y tinte rojizo) [1]. Presenta propiedades físicas que lo colocan como el material más diamagnético que existe, es decir, repele los campos magnéticos fuertes [2]. Al ser sometido a un campo magnético, aumenta su resistencia mecánica de una forma mayor a la que se observa en otros materiales. Muestra la conductividad térmica más baja entre todos los metales, y su conductividad eléctrica es muy débil (puede aumentar si se encuentra en estado líquido) [2]. Las formas naturales y más comunes que se encuentran, son la bismutita ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$), bismita (Bi_2O_3) y bismutinita (Bi_2S_3) [2]. Sin embargo, para la obtención del Bi en su forma comercial, se requiere de la fundición y refinamiento de otros materiales, principalmente del plomo y cobre [2, 3].

Cuando el bismuto se solidifica, expande y enfría, cristaliza en forma romboédrica con simetría puntual D_{3d} y grupo espacial $R\bar{3}m$ con $a=4.7459 \text{ \AA}$ y $\alpha=57.237^\circ$ [2-5]. Esta estructura se obtiene mediante una deformación en la red cubica, en consecuencia, se forman un número pequeño, pero igual, de electrones y huecos, por lo tanto, este material se considera como un *semi-metal* [6]; además, cuando se presenta en forma de un aglomerado atómico (nano-clúster) se comporta como semiconductor [6,7]. Un *semi-metal* se caracteriza por tener una superposición de bandas. La banda de conducción en una parte de la zona de Brillouin se superpone a la banda de valencia (ver tabla con propiedades físicas y químicas del bismuto en **apéndice A**).

1.1. Óxidos de Bismuto

El óxido de bismuto (Bi_2O_3) en su forma trivalente (químicamente más estable) presenta polimorfismo, es decir, dependiendo del ambiente en el que se encuentre (temperatura, presión, etc.), puede cristalizar en al menos seis estructuras. Dos de ellas estables, fase monoclinica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (estable

a bajas temperaturas (temperatura ambiente)) y fase cubica centrada en las caras δ - Bi_2O_3 (solo estable a altas temperaturas ($>730^\circ\text{C}$)). Además de cuatro estructuras metaestables: fase tetragonal, β - Bi_2O_3 ; fase cubica centrada en el cuerpo, γ - Bi_2O_3 ; fase ortorrómbica, ε - Bi_2O_3 ; y la fase triclinica, ω - Bi_2O_3 . Las fases metaestables (β y γ) son transformadas a la fase α fácilmente cuando se encuentran en condiciones de temperatura ambiente y se transforman a fase δ al someterlas temperaturas por encima de los 700°C [8]. Las estructuras α , β y γ son semiconductoras, mientras que las formas, ω y δ son conductoras de iones de oxígeno. La fase δ presenta la conductividad más alta, en contraste, la estructura ε es un aislante iónico [9].

1.1.1. Propiedades de las diferentes estructuras del óxido de bismuto

Fases Estables

Fase α (monoclínica)

Esta es la estructura cristalina del Bi_2O_3 más simple y estable a temperatura ambiente. Tiene planos de reflexión en $hk0$, $hk1$, $0kl$ y $1kl$. Sus parámetros de red son: $a=5.8486 \text{ \AA}$, $b=8.1661 \text{ \AA}$, $c=7.5097 \text{ \AA}$ y $\beta=113^\circ$. La celda unitaria tiene un volumen de 330.2 \AA^3 [10]. Cuando esta fase se somete a una temperatura de 730°C se transforma a la fase δ - Bi_2O_3 . De acuerdo con H. A. Harwig [11], la estructura monoclínica tiene un grupo espacial $P2_1/c$ y consta de capas de iones de bismuto paralelas al plano (100) en $x = 0$ y en $x = 0.5$. Estas capas están separadas por planos de átomos de oxígeno en $x = 0.75$. La α - Bi_2O_3 tiene una estructura bipiramidal trigonal distorsionada. En la **figura 1.1** se muestra una proyección de la estructura α en el plano (010). Los datos estructurales que reporta Harwig [11] se muestran en la **Tabla I**.

Tabla I. Coordenadas atómicas de α - Bi_2O_3 según Harwig [11].

Átomo	Posición	x	y	z
Bi1	4e	0.5242	0.1843	0.3615
Bi2	4e	0.0404	0.0425	0.7767
O1	4e	0.7783	0.3037	0.7080
O2	4e	0.2337	0.0467	0.1266
O3	4e	0.2658	0.0294	0.5115

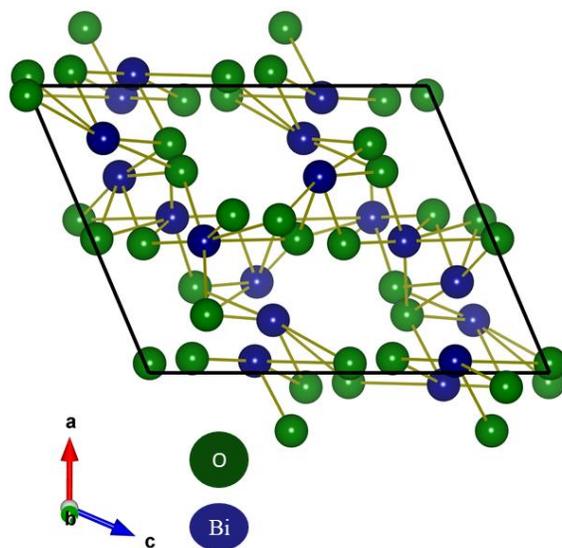


Figura 1.1. Estructura de α - Bi_2O_3 con vista al plano (010) [11]. Esquema elaborado por CBMR en VESTA¹ adaptado de la ref [11].

Fase δ (cubica centrada en las caras).

Esta es la forma cristalina del Bi_2O_3 , estable solo a altas temperaturas, desde su formación a $730\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su punto de fusión a $825\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando se forma esta fase, su estructura contiene una alta concentración de vacancias de oxígeno (hasta un 25 %), lo que genera una alta movilidad de iones de oxígeno en su red. Esta característica lo convierte en el mejor conductor de iones de oxígeno en estado sólido que se conoce [12]. Su conductividad iónica en su forma más pura, y bajo condiciones de temperatura adecuadas, es de $1\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ [13]. Cabe señalar que esta fase se puede obtener de forma estable a temperatura ambiente, dopando la red [14]. Este óxido de bismuto tiene una red cúbica centrada en las caras (fcc) que se relaciona con una estructura iónica tipo fluorita (CaF_2) [15], cuyo parámetro de red es $a \cong 5.525\ \text{Å}$. Aunque, esta última magnitud puede variar dependiendo del elemento con el que se llegue a estabilizar (ver apartado 1.2).

Un estudio realizado por P. D. Battle *et. al.* [16] sobre δ - Bi_2O_3 , muestra que la sub-red de aniones tienen una ocupación de los sitios 8c y 32f. Así mismo, sugiere la tendencia a organizar los sitios de oxígeno vacantes en una configuración (dirección) (111) alrededor los átomos de Bi. Esta configuración de vacantes (111), es una característica bien conocida de los materiales con fluoruro

¹ VESTA es un programa de visualización 3D para modelos estructurales, datos volumétricos como densidades de electrones / nucleares y morfologías de cristales. Con licencia de acceso libre (jp-minerals.org/vesta/en/).

deficientes de aniones oxígeno. Los parámetros atómicos refinados de este estudio son $a=5.648 \text{ \AA}$ y grupo espacial $Fm\bar{3}m$, estos se muestran en la **Tabla II**. La **figura 1.2** muestra un esquema de la celda unitaria de δ - Bi_2O_3 .

Tabla II. Parámetros estructurales refinados de δ - Bi_2O_3 según Battle *et. al.* [16].

Átomo	Posición	x	y	z	$B/\text{Å}^2$	Ocupación fraccional
Bi	4a	0	0	0	7.3	1
O1	8c	0.25	0.25	0.25	11.8	0.43
O2	32f	0.354	0.354	0.354	9.9	0.08

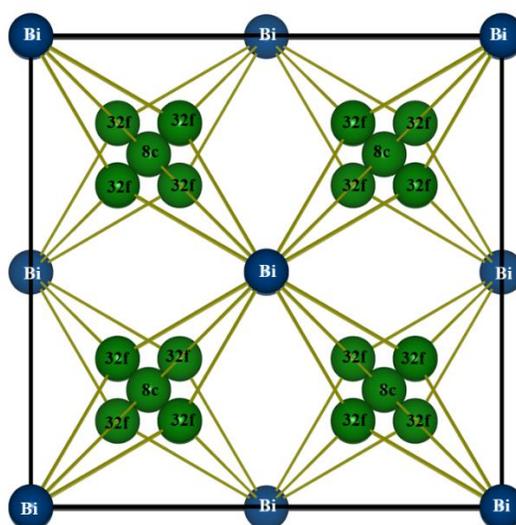


Figura 1.2. Celda unidad de δ - Bi_2O_3 con vista a lo largo del plano (100). Esquema elaborado en VESTA.

Fases Metaestables

Un estudio realizado por Harwing y Gerards [17] en la década de los 70's, referente al polimorfismo del Bi_2O_3 , puntualiza la existencia de dos fases metaestables (con una temperatura de formación intermedia entre las fases α y δ) conocidas como beta (β) y gamma (γ). La estructura β aparece cuando desciende la temperatura de la fase delta δ a 650°C y la γ se forma al descender la temperatura a 639°C . Al igual que la estructura fluorita (estable a alta temperatura), las fases metaestables, también son

conductoras de iones de oxígeno, aunque su conductividad es tres órdenes de magnitud menor que la de la fase δ [13].

Fase β (tetragonal).

Blower y Greaves [18] realizaron un estudio para refinar los parámetros de red de la fase β del óxido de bismuto (metaestable a temperatura ambiente) a través de la recolección de datos obtenidos mediante difracción de neutrones en polvo. Los parámetros estructurales que obtuvieron se muestran en la **tabla III**. De la misma forma, reportaron que la estructura beta tiene una celda unitaria tetragonal con $a = 7.741 \text{ \AA}$ y $c = 5.634 \text{ \AA}$, y grupo espacial $P\bar{4}2_1c$. Además, es una estructura con particularidades próximas a la estructura tipo fluorita de alta temperatura (δ - Bi_2O_3), ya que posee vacancias de oxígeno en la dirección (001). La estructura β - Bi_2O_3 (celda unitaria) se muestra en la **figura 1.3**.

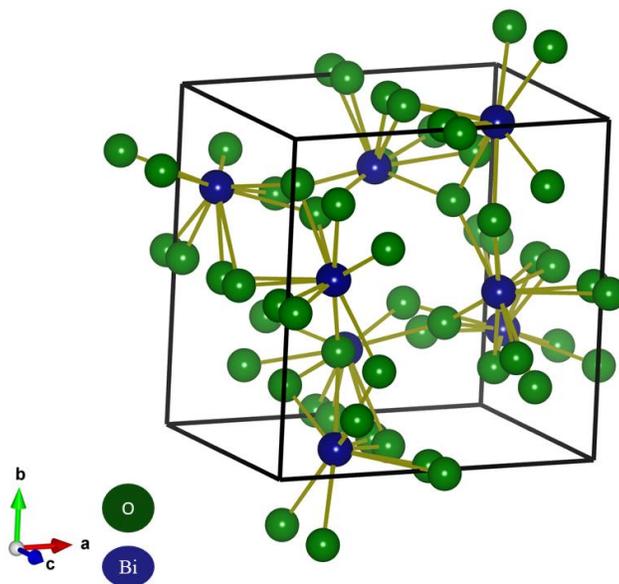


Figura 1.3. Celda unitaria de β - Bi_2O_3 . Imagen elaborada en VESTA.

Tabla III. Parámetros estructurales de β - Bi_2O_3 determinados por Blower y Greaves [18].

Átomo	Posición	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$
Bi	8e	0.0174	0.2545	0.2385	1.11
O1	8e	0.2905	0.3125	0.0286	1.71
O2	4d	0	0.5	0.3939	1.27

Fase γ (cubica centrada en el cuerpo)

Esta estructura del óxido de bismuto guarda relación con la fase β , ya que su transición ocurre cuando se disminuye la temperatura de la fase- δ a 629 °C, lo que induce su cristalización en fase γ . Esta cristalización puede persistir a temperatura ambiente (tiene metaestabilidad) [11]. Schumb *et. al.* [19] fueron los primeros en preparar la estructura γ pura (sin trazas de alguna otra fase), con una red bcc (cubica centrada en el cuerpo) con parámetro de red, $a=10.243 \text{ \AA}$. Por su parte Harwig [20] mostró que $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tenía una dimensión de celda de 10.268 \AA a temperatura ambiente. La estructura de la celda unitaria y los parámetros atómicos de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se dan en la **Tabla IV**. La **figura 1.4** ilustra un esquema de la estructura cristalina de la fase γ .

Tabla IV. Parámetros estructurales refinados de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [20].

Átomo	Simetría del sitio	x	y	z
Bi1	24f	0.858	0.687	0.972
Bi2	2a	0	0	0
O1	24f	0.921	0.738	0.514
O2	8c	0.716	0.716	0.716
O3	8c	0.148	0.148	0.148

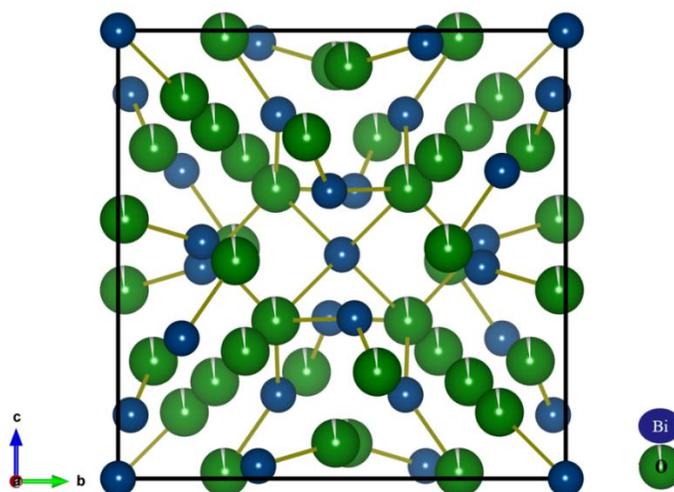


Figura 1.4. Celda unitaria de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vista desde el plano (100). Esquema elaborado en VESTA.

Fases: ω (triclínica) y ε (ortorrómbica).

Estas estructuras se han obtenido bajo condiciones experimentales específicas. En condiciones de baja temperatura (temperatura ambiente) no se transforman a la fase α , esta característica las distingue de las demás fases metaestables. En 1997 Gualtieri [21] reportó por primera vez la fase triclínica (ω) de Bi_2O_3 , obtenida a partir de la fase α , y depositada en un sustrato de óxido de berilio (BeO). La síntesis se hizo aplicando temperaturas entre 800-900 °C. El autor señaló que a 900°C se produce la fase δ . La caracterización se realizó por difracción de rayos-x en polvo. Los parámetros de red encontrados fueron los siguientes: $a = 7.2688 \text{ \AA}$, $b = 8.6390 \text{ \AA}$, $c = 11.9698 \text{ \AA}$; $\alpha = 87.713^\circ$, $\beta = 92.227^\circ$, $\gamma = 86.653^\circ$ y volumen de celda unidad ($V = 748.5 \text{ \AA}^3$).

La fase ε fue descubierta en el año 2006 por Cornei *et. al.* [9]. Esta fase se produjo por síntesis hidrotermal a 240 °C empleando como precursores nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), MnO_2 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y fosfato diamónico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) en una alta concentración de hidróxido de potasio (KOH). Los parámetros de red reportados para el sistema ortorrómbico son: $a = 4.9555 \text{ \AA}$, $b = 5.5854 \text{ \AA}$, $c = 12.7299 \text{ \AA}$ y grupo espacial Pbnm , $Z = 4$. Al mismo tiempo se encontró que una temperatura de 400°C provoca el reordenamiento a la estructura α , y a su vez, si aumenta la temperatura a 730 °C se transforma a δ .

1.2. Obtención de la fase δ del óxido de bismuto

Se han reportado distintos métodos de síntesis del óxido de bismuto en fase δ , estos incluyen la combustión en solución, reacción en estado sólido, deposición electroquímica, pulverización catódica, entre otros [22-26]. La limitante para el empleo de estos métodos es la dificultad del proceso de síntesis. En la siguiente tabla (VII) se muestra una serie de trabajos donde se especifica el método de síntesis y los precursores utilizados.

Tabla VII. Diferentes rutas de obtención del δ -Bi₂O₃.

Autor	Método	Precusores	Tipo de material	Tiempo
Sethi <i>et. al.</i> [25]	Combustión en solución	Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O (BiO) ₂ CO ₃ Eu ₂ O ₃ TbCl ₃ ·6H ₂ O	Polvo	~3 Hrs
Iwahara <i>et. al.</i> [27]	Descomposición térmica	Óxidos de tierras raras (Ln ₂ O ₃). Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Polvo	10 Hrs
Kruidhof <i>et. al.</i> [23]	Coprecipitación y Reacción de estado sólido	Bi ₂ O ₃ Er ₂ O ₃	Polvo	~30 Hrs
Frunt <i>et. al.</i> [26]	Sol-gel	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O Sb ₂ O ₃	Películas delgadas	No especificado
Loubbidi <i>et. al.</i> [28]	Reacción en estado sólido	Bi ₂ O ₃ TeO ₂ Ta ₂ O ₅	Polvo	~24 Hrs
Helfen <i>et. al.</i> [29]	Deposición electroquímica	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Películas delgadas	~0.35-2 Hrs
Ozpozan <i>et. al.</i> [30]	Reacción en estado sólido	α -Bi ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃	Polvo	24-48 Hrs
Fan <i>et. al.</i> [31]	Pulverización catódica ² reactivo por radiofrecuencia	Blanco de Bi metálico	Películas delgadas	No especificado

² También conocido como sputtering reactivo.

Tabla VII. Continuación. Diferentes rutas de obtención del δ -Bi₂O₃

Autor	Método de obtención	Precusores	Tipo de material obtenido	Tiempo de obtención
Dutta <i>et. al.</i> [22]	Autoencendido con citrato	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O Dy ₂ O ₃	Polvo	13-19 Hrs
Sudrajat [24]	Sol-gel	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O NH ₄ VO ₃	Polvo	~54 Hrs

1.3. Estabilización de la fase δ del óxido de bismuto

La fase delta del óxido de bismuto (δ -Bi₂O₃) se distingue por ser el mejor material conductor de iones de oxígeno en estado sólido que se conoce [32]. Esto lo hace un buen candidato para varias aplicaciones tales como electrolito sólido en celdas de combustible [33], sensores de gas [34], separadores de oxígeno de alta pureza [35] y sensores electroquímicos [36]. Sin embargo, su aplicación tiene algunas restricciones, una de ellas es la pérdida de conductividad aniónica. Una solución a este problema, es agregar otro tipo de óxido a la estructura del δ -Bi₂O₃, para que el producto final sea un óxido binario. Se ha reportado que con este método se puede alcanzar una estabilidad a menores temperaturas (< 730 °C) [37, 22]. En la mayoría de los casos, este tipo de sistemas binarios conservan una estructura relacionada al δ -Bi₂O₃ (tipo fluorita). No obstante, presentan un transporte menor de oxígeno en comparación con su estado más puro (δ -Bi₂O₃ a 730° C). Además, sufren una transformación de desorden (dependiente del tiempo y temperatura) en la subred de oxígeno por debajo de los 600 °C, lo que genera un envejecimiento, es decir, el material se desestabiliza conforme pasa el tiempo [38-39].

El otro enfoque que se ha propuesto para estabilizar el óxido de bismuto de alta temperatura (estructuras romboédrica o cubica centrada en las caras), es el uso de iones trivalentes de tierras raras como dopantes [8]. Un estudio sistemático sobre los efectos de diferentes lantánidos usados como dopantes en un sistema Bi₂O₃-Ln₂O₃ (Ln= Dy, Ho, Er, Tm e Yb), mostró que la tasa de degradación de la conductividad depende de los radios iónicos y del porcentaje del dopaje [22]. Por otro lado, Iwahara *et. al.* [27] encontraron que los iones de tierras raras más pequeños, son más efectivos para estabilizar la fase δ a temperatura ambiente, y los iones de tierras raras de número atómico más grande, no siempre consiguen estabilizar la estructura de alta temperatura. El trabajo de Takahashi e Iwahara [37] establecieron las condiciones de síntesis para lograr la estabilización de la fase delta a bajas temperaturas. Los investigadores usaron trióxido de gadolinio (Gd₂O₃) en concentraciones de 5 a 30% moles para estabilizar la fase delta. Se observó que a estas concentraciones la fase es inestable,

ya que se transforma a la fase tetragonal o romboédrica a medida que disminuye la temperatura. No obstante, el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ es estable a concentraciones de Gd_2O_3 entre 35-50% con un rango amplio de temperatura (temperatura ambiente hasta 900°C). En la **tabla V**, se muestran los cambios de fase (FCC) en función de la temperatura para varias composiciones de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ según lo descrito por Takahashi e Iwahara [37].

Tabla V. Cambio de fase con temperatura de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$.

$\text{Gd}_2\text{O}_3/x$	modificación a alta temperatura (900°)	Modificación a baja temperatura (Tem. Amb.)
0.05-0.075	FCC	Tetragonal
0.10-0.30	FCC	Romboédrica
0.35-0.50	FCC	FCC
1 x 100 = mol %		

Por otro lado, Fan *et. al.* [31] obtuvieron películas delgadas monocristalinas (10-20 nm) de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estables a temperatura ambiente, sin dopar el material. Esta estabilidad se la atribuyen al tamaño de cristal, la uniformidad que alcanzo y las condiciones con las que se realizaron los experimentos.

Un método alternativo para obtener $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente, es el uso de dopantes isovalentes y aliovalentes, incluidos Y, Ga, V, Nb y W. Estos dopantes estabilizan el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, formando fases romboédricas, tetragonales o FCC [40]. La **tabla VI** muestra el tipo de dopante y el grado de concentración requerido para estabilizar la fase delta del Bi_2O_3 a temperatura ambiente [32].

Tabla VI. Rango de solución sólida de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estable a bajas temperaturas.

Sistema (material)	X (mol%)
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$	0.25-0.43
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$	0.15-0.26
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_x$	0.20-0.25
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{WO}_3)_x$	0.22-0.27
Donde x es el porcentaje de material dopante.	

1.4. Aplicaciones de la fase δ del Bi_2O_3

El óxido de bismuto fase δ presenta propiedades físicas y químicas adecuadas para varias aplicaciones. Este óxido se ha utilizado como elemento básico para la fabricación de ferroeléctricos modernos [41,42], multiferroicos [43], optoelectrónicos [44,45], fotocatalizadores [25] y recientemente para la elaboración de pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC's por sus siglas del inglés) [33,46-48].

El estudio de las SOFC's ha generado un interés relevante debido a que son candidatos prometedores para elaborar dispositivos conversores de energía de próxima generación. El $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es un material con las características necesarias para el funcionamiento de estos aparatos, ya que se puede utilizar como electrolito sólido para la conducción de iones de oxígeno [49].

Las pilas de combustible de óxido sólido son dispositivos de conversión de energía que transforman la energía química (a partir de la oxidación de un combustible) en energía eléctrica. Este tipo de pilas proporciona energía limpia y brindan una alta eficiencia eléctrica (~ 60-74%) [50,51]. Las emisiones que generan las pilas de óxidos son menos dañinas en comparación con las emisiones de motores térmicos convencionales (CO_2 , NO_x/SO_x), esto representa muchos beneficios al ambiente [52]. Para el funcionamiento de las SOFC's son fundamentales los materiales de óxido sólido, puesto que actúan como electrolitos.

Las SOFC's están compuestas principalmente por un ánodo (poroso), un electrolito denso (conductor de iones de oxígeno) y un cátodo (poroso). La naturaleza porosa de los electrodos es imprescindible para el paso de combustible (H_2 , CO , etc.) y el elemento oxidante (aire, oxígeno, etc.) durante el proceso de conversión eléctrica. La conducción electrónica a través del electrolito debe ser insignificante para evitar una mayor pérdida de voltaje, fugas de oxígeno y la posibilidad de cortocircuito [50, 53].

Los componentes con los que generalmente están hechos los electrodos son:

Ánodo. Los metales se pueden utilizar como ánodos SOFC debido a las condiciones reductoras del gas combustible. Estos metales no deben oxidarse ya que la composición del combustible cambiaría durante el funcionamiento de la celda. Los ánodos de SOFC's se fabrican a partir de mezclas de polvo

compuestas de un material electrolítico (YSZ³, GDC⁴ o SDC⁵) y de níquel (Ni) [50]. A estos materiales se les conoce como cermet, ya que están compuestos de una cerámica y un metal.

Cátodo. Debido a la alta temperatura de operación de las FOSC's, solo se pueden usar metales nobles, o bien un óxido conductor electrónico. Como consecuencia del elevado costo que tienen los electrodos a base de metales nobles y su poca estabilidad a largo plazo; actualmente se está evaluando el uso de óxidos heterometálicos. Al respecto, las cerámicas basadas en perovskitas, como el manganato de calcio lantano (LaCaMnO₃) o la manganita de estroncio lantano (LaSrMnO₃) han demostrado tener un buen funcionamiento como componentes para la fabricación de los electrodos (ánodos), asimismo, pueden operar a temperaturas mayores a 800 °C [50].

El principio de funcionamiento de una SOFC con un conductor de iones de oxígeno se ilustra esquemáticamente en la **figura 1.5**. La fuente oxidante se suministra en el cátodo (electrodo de aire), donde se reduce a iones de oxígeno en la interfase cátodo-electrolito (**ecuación (1.1)**). Posteriormente, los iones de oxígeno migran hacia el ánodo a través del electrolito. Durante la migración se combinan con el combustible (electrodo de combustible) para producir agua, calor, CO₂ y otros productos (dependiendo del combustible empleado).

Los electrones se mueven a través del circuito externo (del ánodo al cátodo) para suministrar electricidad [53].

En el caso del H₂ como combustible, solo se genera vapor de agua. Sin embargo, si se utiliza otro combustible puede emitir CO₂, pero en menor cantidad que otras fuentes de energía eléctrica (centrales térmicas). Las ecuaciones para el trabajo de una SOFC con hidrógeno como combustible se pueden representar de la siguiente manera según lo descrito por Singh *et. al.* [54] :



³ Óxido de circonio dopado con itria.

⁴ Óxido de cerio dopado con gadolinio.

⁵ Óxido de samario dopado con cerio.

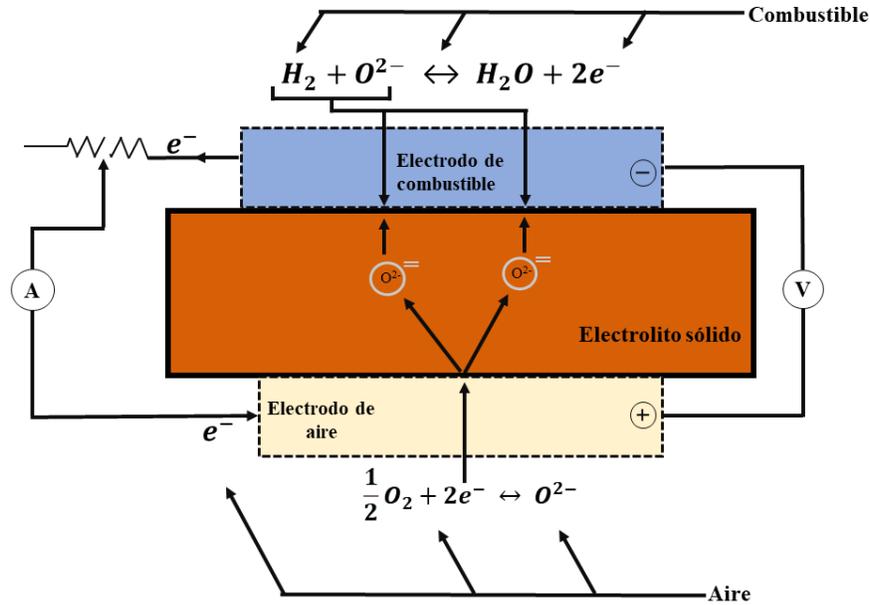


Figura 1.5. Principio de operación de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC). Esquema obtenido y adaptado de [53].

De acuerdo con Shin *et. al.* [52], estos sistemas presentan ventajas sobre otros tipos de celdas de combustible, que incluyen:

- 1) Alta eficiencia de conversión de energía, especialmente cuando se usan en modo combinado de calor y energía, debido a su calor residual de alta calidad.
- 2) Flexibilidad en la utilización de combustible, que va desde hidrogeno hasta hidrocarburos simples (metano, metanol) o incluso combustibles convencionales (diésel).
- 3) Posibilidad de utilizar catalizadores cerámicos de bajo costo en lugar de catalizadores de metales preciosos.

La mayoría de las ventajas de las SOFC's se atribuyen a su alta temperatura de funcionamiento (>800 °C). Sin embargo, esta característica puede limitar su aplicación, particularmente en sistemas estacionarios para la generación de energía distribuida, también puede acelerar la degradación térmica.

Otro tipo de celdas de combustible son las que operan en un rango más bajo de temperatura (600 °C-650 °C) conocidas como LT-SOFC's. (LT por sus siglas del inglés "Low Temperature"). El desarrollo de las LT-SOFC's puede ser más factible que las SOFC's de alta temperatura, debido a que tienen un menor costo respecta a la fabricación de los dispositivos, mayor confiabilidad y una puesta en marcha más rápida. Esto contribuye directamente en la comercialización de esta tecnología para diversas

aplicaciones, incluso ya son operables en automóviles [55,56]. En el 2020 el departamento de energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés) impulso prototipos de celdas de combustible de baja temperatura (LT-550 °C-650 °C) con una producción de bajo costo, novedosa y de alta eficiencia energética [57]. Así mismo puso a prueba un dispositivo de 20 KW para suministro de energía en centros de datos y edificios comerciales [58]. Por otro lado, una compañía de vehículos anunció en el 2016, el desarrollo de un sistema SOFC que funciona con energía eléctrica de bioetanol, dando un comienzo (global) para el uso automotriz [56].

Referencias

- [1] J. W. Anthony, R. A. Bideau, K. W. Bladh and M. C. Nichols, "Handbook of Mineralogy," Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA., [Online]. Available: <http://www.handbookofmineralogy.org/>. [Accessed 27 Mayo 2021].
- [2] K. H. Whitmire, "Bismuth: Inorganic Chemistry," in Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, 2013, pp. 1-32.
- [3] J. F. Carlin, "Earth the science behind headlines," Earth Magazine, 13 June 2018. [Online]. Available: <https://www.earthmagazine.org/article/mineral-resource-month-bismuth/>. [Accessed 31 May 2021].
- [4] C. S. Barrett, "The structure of bismuth at low temperatures," Australian Journal of Physics, vol. 13, pp. 209-222, 1960.
- [5] O. V. Misochko y M. V. Lebedev, «Investigation of the Dependence of the coherent dynamics of a bismuth lattice on the crystal excitation level,» Journal of experimental and theoretical physics, vol. 109, n° 5, p. 805–814, 2009.
- [6] G. D. Mahan, «Good Thermoelectrics,» de Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Academic Press, 1997, pp. 111-117.
- [7] E. N. Griбанov, O. I. Markov and Y. V. Khripunov, "When does bismuth become a semimetal?," Rossiiskie Nanotekhnologii, vol. 6, p. 593–596, 2011.
- [8] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe and F. Aldinger, "Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity," Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, pp. 1801-1826, 1999.
- [9] N. Cornei, N. Tancret, F. Abraham and O. Mentre, "New ϵ -Bi₂O₃ metastable polymorph," Inorg. Chem., no. 45, pp. 4886-4888, 2006.

- [10] G. Malmros, "The crystal structure of α - Bi_2O_3 ," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, pp. 384-396, 1970.
- [11] H. A. Harwig, "On the Structure of Bismuth sesquioxide: the α , β , γ , and δ - Phase," *Z. anorg. allg. Chem*, no. 444, pp. 151-166, 1978.
- [12] T. Takahashi, H. Iwahara y Y. Nagai, «High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO , CaO or La_2O_3 ,» *Journal of applied electrochemistry*, vol. 2, pp. 97-104, 1972.
- [13] H. A. Harwig and A. G. Gerards, "Electrical Properties of the α , β , γ , and δ Phases of Bismuth Sesquioxide," *Journal of solid state chemistry*, vol. 26, pp. 265-274, 1978.
- [14] M. J. verkerk, G. M. H. Van De Velde and A. J. Burggra, "Structure and ionic conductivity of Bi_2O_3 ," *Phys. Chem. Solids*, vol. 43, no. 12, pp. 1129-1136, 1982.
- [15] V. G. Gattow y H. Schröder, «Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismuth (III)-oxid (δ - Bi_2O_3),» *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, n° 318, pp. 177-189, 1962.
- [16] P. D. Battle, C. R. A. Catlow, J. Drennan and A. D. Murray, "The structural properties of the oxygen conducting δ phase of Bi_2O_3 ," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, no. 16, pp. L561-L566, 1983.
- [17] H. A. Harwig and A. G. Gerards, "The polymorphism of bismuth sesquioxide," *Thermochimica Acta*, vol. 28, pp. 121-131, 1979.
- [18] S. K. Blower and C. Greaves, "The structure of β - Bi_2O_3 from powder neutron diffraction data," *Acta. Cryst.*, no. 44, pp. 587-589, 1988.
- [19] W. C. Schumb and E. S. Rittner, "Polymorphism of bismuth trioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, no. 6, p. 1055–1060, 1943.
- [20] H. A. Harwig and J. W. Weenk, "Phase relations in bismuthsesquioxide," *Z. anorg. allg. Chem*, no. 444, pp. 167-177, 1978.
- [21] A. F. Gualtieri, «Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω - Bi_2O_3 ,» *Powder Diffraction*, n° 12, pp. 90-92, 1997.
- [22] S. Bandyopadhyay y A. Dutta, «Microstructure and charge carrier dynamics in Dy substituted phase stabilized cubic Bi_2O_3 ,» *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 65123-65132 , 2015.
- [23] H. Kruidhof, K. Seshan and B. C. Lippens Jr., "Bismuth Oxide Based Ceramics whit Improved Electrical and Mechanical Properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 22, pp. 1635-1643, 1987.
- [24] H. Sudrajat, "Chemical state and local structure of V species incorporated in δ - Bi_2O_3 photocatalysts," *Journal of Materials Science*, vol. 53, p. 1088–1096, 2018.

- [25] A. Sethi, J. Pandey, S. Uma and R. Nagarajan, "Luminescence properties of Eu^{3+} - and Tb^{3+} -doped $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilized by Th^{4+} substitution," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 2, pp. 1027-1036, 2019.
- [26] V. Fruth, M. Popa, D. Berger, R. Ramer, M. Gartner and A. Z. M. Ciulei, "Deposition and characterization of bismuth oxide thin films," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 12, pp. 2171-2174, 2005.
- [27] H. Iwahara, T. Esaka and T. Sato, "Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La-Yb}$)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 39, pp. 173-180, 1981.
- [28] L. Loubbidi, M. Naji, B. Orayech, A. Chagraoui, J. M. Igartua, A. Moussaoui and A. Tairi, "Chemically stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase: Raman scattering and X-ray diffraction studies," *Orient. J. Chem.*, vol. 32, no. 1, pp. 47-57, 2016.
- [29] H. Helfen, S. Merkourakis, G. Wang, M. G. Walls, E. Roy, K. Yu-Zhang and Y. Leprince-Wang, "Structure and stability studies of electrodeposited $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 629-633, 2005.
- [30] N. Ozpozan Kalaycioglu, E. Öztürk and S. Dayan, "Oxide ionic conductivity properties of binary $\delta\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ system," *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, vol. 1, no. 1, p. 74-80, 2013.
- [31] H. Fan, S. Pan, X. M. Teng, C. Ye, G. H. Li and L. D. Zhang, " $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ thin films prepared by reactive sputtering: Fabrication and characterization," *Thin Solid Films*, vol. 513, pp. 142-147, 2006.
- [32] T. Takahashi and H. Iwahara, "Oxide ion conductors based on bismuthsesquioxide," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, pp. 1447-1453, 1978.
- [33] A. M. Azad, L. S. and S. A. Akbar, "Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 4135-4151, 1994.
- [34] M. Manjula, B. Karthikeyan and D. Sastikumar, "Sensing characteristics of nanocrystalline bismuth oxide clad-modified fiber optic gas sensor," *Optics and Laser in Engineering*, vol. 95, pp. 78-82, 2017.
- [35] W. Lawless, "Solid-state generation of oxygen using ceramic honeycombs," *Solid State Ionics*, vol. 52, pp. 219-224, 1992.
- [36] V. V. Kharton and E. N. Naumovich, "Oxygen Transfer in Bi_2O_3 Based Solid Electrolytes," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 29, no. 12, pp. 1477-1485, 1993.
- [37] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, "High oxide ion conduction in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 5, pp. 197-202, 1975.
- [38] E. Wachsman, "Aging phenomenon of stabilized bismuth oxides," *Materials Research Bulletin*, vol. 29, no. 3, pp. 247-254, 1994.

- [39] N. Jiang and E. D. Wachsman, "Structural stability and conductivity of phase-stabilized cubic bismuth oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 11, pp. 3057-3064, 1999.
- [40] M. Thompson, "Synthesis and characterisation of δ -Bi₂O₃ related materials stabilised by substitutions of Ca, Ga, Nb and Re. Ph.D dissertation. College of Engineering and Physical Sciences.," University of Birmingham, United Kingdom, 2010.
- [41] K. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C. Ahn and J. Triscone, "Modern Physics of Ferroelectrics: Essential Background," in *Modern Physics of Ferroelectrics. Topics in Applied Physics*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2007, pp. 1-30.
- [42] K.-J. Lee, B. Park and K.-S. Hong, "Effect of excess Bi₂O₃ on the ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, pp. 2825-2829, 2000.
- [43] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. W. U. V. Schlom, S. N. A., K. M. Rabe, M. Wutting and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures," *Science*, vol. 299, pp. 1719-1722, 2003.
- [44] H. T. Fan, X. M. Teng, S. S. Pan, C. Ye, G. H. Li and L. D. Zhang, "Optical properties of δ -Bi₂O₃ thin films grown by reactive sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 231916, 2005.
- [45] A. A. Najim, "Synthesis and characterizations of (δ -Bi₂O₃)_{0.93}(TiO₂)_{0.07} thin films grown by PLD technique for optoelectronics," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 72, pp. 378-381, 2017.
- [46] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, " δ -Bi₂O₃ thin films deposited on dense YSZ substrates by CVD method under atmospheric pressure for intermediate temperature SOFC applications," *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, p. 4797 – 4801, 2006.
- [47] A. A. Yaremchenko, V. V. Karton, E. N. Naumovich and A. A. Tonoyan, "Stability of δ -Bi₂O₃-based solid electrolytes," *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 515-520, 2000.
- [48] N. Jaiswal, B. Gupta, D. Kumar and O. Parkash, "Effect of addition of erbium stabilized bismuth oxide on the conductivity of lanthanum doped ceria solid electrolyte for IT-SOFCs," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 633, pp. 174-182, 2015.
- [49] S. Sanna, V. Esposito, J. W. Andreasen, J. Hjelm, W. Zhang, T. Kasama, S. B. Simonsen, M. Christensen, S. Linderoth and N. Pryds, "Enhancement of the chemical stability in confined δ -Bi₂O₃," *Nature Materials*, vol. 14, p. 500–504, 2015.
- [50] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, p. 433–455, 2002.
- [51] M. C. Williams, S. D. Vora and G. Jesionowski, "Worldwide status of solid oxide fuel cell technology," *ECS Transactions*, vol. 96, no. 1, pp. 1-10, 2020.

- [52] J. W. Shin, D. Go, S. H. Kye, S. Lee and J. An, "Review on process-microstructure-performance relationship in ALD-engineered SOFCs," *Journal of Physics: Energy*, vol. 1, no. 4, p. 042002, 2019.
- [53] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 2423–2435, 2000.
- [54] B. Singh, S. Ghosh, S. Aich and B. Roy, "Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review," *Journal of Power Sources*, no. 339, p. 103e135, 2017.
- [55] Z. Salameh, "Chapter 4 - Energy Storage," in *Renewable Energy System Design*, Oxford, UK, Academic Press, 2014, pp. 201-298.
- [56] NISSAN, "Nissan motor corporation," Nissan Motor Co, 14 June 2016. [Online]. Available: <https://global.nissannews.com/en/releases/160614-01-e?source=nng>. [Accessed 29 June 2021].
- [57] U. D. O. E. "energy.gov," DOE, 24 October 2014. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/nepa/downloads/cx-021423-next-generation-durable-cost-effective-energy-efficient-tubular-sofc>. [Accessed 29 June 2021].
- [58] U. D. O. E. "energy.gov," DOE, 24 October 2014. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/nepa/downloads/cx-022638-improving-cost-and-efficiency-scalable-sofc-power-system>. [Accessed 29 June 2021].

CAPÍTULO II. ABLACIÓN LÁSER DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

2. Introducción

La técnica *ablación láser de sólidos en líquidos* (ALSL) es un método de síntesis de una gran variedad de materiales, en particular de óxidos metálicos tales como: TiO_2 , ZnO , MoO_3 , Bi_2O_3 , entre otros. Esta técnica novedosa, es simple, limpia y de rápida ejecución; asimismo, permite producir nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos de una manera muy versátil [1]. La aplicación de ALSL posibilita la síntesis de varios materiales con distintas características, lo cual puede lograrse cambiando alguno de los parámetros del láser, del blanco sólido o del líquido [2]. Las ventajas que presenta, son la reducción significativa del tiempo de producción, bajos costos de operación y la nula producción de subproductos. La ALSL puede ser empleada para obtener óxido de bismuto a temperatura ambiente. No obstante, hasta la fecha no se ha reportado su aplicación para producir este óxido en su fase δ . La síntesis de la fase δ puede hacerse en un medio líquido, empleando un potente láser con emisión pulsada y un blanco sólido (para ablacionar). Como resultado del proceso, se obtienen nanopartículas (NPs) que quedan atrapadas en el medio líquido, por lo que se produce un coloide.

2.1. Ablación láser de sólidos en líquidos

2.1.1. Aspectos generales

La ALSL fue utilizada por Fojtik y Henglein en 1993 para producir nanopartículas en suspensión coloidal [3]. Durante el desarrollo de su investigación emplearon un láser de rubí con emisión en 694 nm para ablacionar un blanco sólido sumergido en un líquido mediante lo cual obtuvieron nanopartículas en suspensión coloidal. Esta técnica ha demostrado ser eficaz para generar, fragmentar y conjugar una gran variedad de nanoestructuras de forma escalable y limpia. Los materiales que se han utilizado como blancos son metales, semiconductores y materiales orgánicos [4-6].

La síntesis de nanoestructuras por medio de LASL se lleva a cabo con un láser de alta potencia. El láser irradia un material sólido denominado blanco (objetivo), ubicado en el fondo del medio líquido

como se muestra en la **figura 2.1**. El blanco absorbe la mayor parte de energía del haz láser y con ello sufre un súbito calentamiento desencadenando el proceso de ablación.

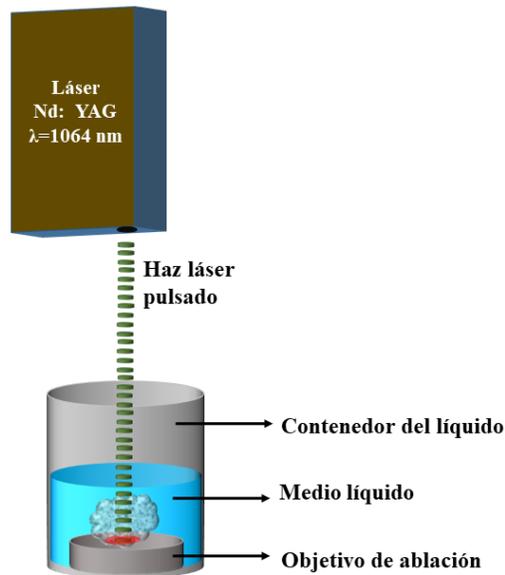


Figura 2.1. Configuración experimental de la técnica ablación láser de sólidos en líquidos.

Durante la síntesis ocurren una serie de procesos que inician con la ablación láser e inducción de plasma, después se produce el intercambio de energía del plasma al líquido y se generan burbujas de cavitación. Finalmente, las partículas dentro de las burbujas son liberadas a la solución [7]. Estos procesos se producen en la interfase líquido-sólido. Se debe utilizar un *líquido transparente a la longitud de onda* del láser, esto evitará pérdidas de la energía de los pulsos láser en su paso por el medio líquido hasta incidir en el blanco, puesto que los medios con turbidez esparcen los fotones, resultando en una disminución de la energía que se entrega al blanco durante el proceso de ablación [8]. Es importante señalar que la síntesis de nanoestructuras por medio de LASL depende de varios parámetros, entre estos, la irradiancia y duración del pulso, el medio líquido, el blanco, así como la focalización sobre el blanco [7]. Cuando se usa un láser se puede controlar la fluencia, frecuencia de repetición, duración de pulso y longitud de onda (λ). Respecto al medio líquido, algunos aspectos importantes son: el volumen, temperatura, densidad y composición.

Una cantidad importante que se debe considerar en los experimentos de ablación láser, es la “*fluencia láser por pulso*”, que es la cantidad de energía láser entregada en un solo pulso por unidad de área y se expresa en Julios/cm². Se calcula mediante la siguiente ecuación (ec. 1.4):

$$F = \frac{\text{Energía de pulso láser} \left[\frac{J}{cm^2} \right]}{\text{Área focal efectiva}} \quad (\text{ec. 1.4})$$

2.1.2. Evolución temporal de los procesos fisicoquímicos de la ALSL

Se han identificado cuatro parámetros principales que definen la fase y la estructura de las nanopartículas resultantes de ablación láser. Estos son: *temperatura, presión, concentración de la materia ablacionada y la concentración de las especies en solución*. La simetría semiesférica de los fenómenos de ablación láser, vuelve complejo el estudio de estos parámetros, dado que no son isótropos en el espacio, ni constantes en el tiempo [2].

Las etapas que describen los fenómenos que produce la ALSL son 6 (ver **figura 1.7**) y se describen enseguida:

- i) **Propagación del pulso láser en la solución líquida.** Se asume que el tiempo es menor a cero ($t < 0$). Cuando el haz del láser toca la superficie del líquido, este tendrá que atravesarlo antes de encontrarse con la superficie del objetivo de ablación. La energía del pulso tiene que depositarse completamente sobre el blanco para que la ablación se lleve a cabo correctamente. Cuando se usan pulsos de nanosegundos (ns) y se fija su energía. Esto proporciona una mayor disposición de energía sobre el blanco, y se evitan fenómenos ópticos no lineales (absorción multifotónica) [9].
- ii) **Absorción del pulso.** Se origina en un tiempo $0 < t < \tau_{\text{pulso}}$ (donde τ es la duración de cada pulso láser). En el instante que el haz toca la superficie del blanco, se da inicio a los procesos ópticos de absorción lineal y no lineal. Así mismo, la energía depositada por el pulso es absorbida por unos cuantos micrómetros en el blanco. Cuando los pulsos láser son de apenas unos *picosegundos* (10^{-12} s), y se encuentran por arriba del umbral de ablación, producen de manera simultánea absorción multifotónica y ionización fotoinducida localizada, con un tiempo de duración, igual que la del pulso (τ). A partir de este tipo de pulsos, se atribuyen mecanismos termodinámicos que ocurren de forma conjunta. Estos mecanismos son la emisión termoiónica, vaporización, ebullición y fundición, los cuales afectan un volumen y

profundidad mayor (sobre el objetivo de ablación) a la determinada por la sección transversal (spot) del láser [9].

- iii) **Desprendimiento del material ablacionado.** La absorción multifotónica y la fotoionización directa ya han ocurrido cuando ha pasado un tiempo de 10^{-12} segundos, durante el proceso de ablación; dando partida a eventos físicos, como la separación de carga local inducida y colisiones entre iones y electrones. Produciéndose desprendimiento de material del blanco (*material ablacionado* (MA)). Todo esto ocurre en un periodo de tiempo de algunos picosegundos ($\sim 1 \times 10^{-12}$ s). Por lo tanto, solo tres tipos de procesos térmicos impulsan el desprendimiento de material, durante la ablación láser, estos son: la vaporización, ebullición normal y ebullición explosiva (también conocida como “*fase de explosión*”), siendo este último, el responsable del desprendimiento de MA del cráter erosionada por ablación [9]. El área afectada en la región del blanco está limitada por el spot del láser (sección transversal irradiada) [9].

Debido a la presión de retroceso que produce el material ablacionado (simultáneamente al proceso de ablación), se crea una *onda de choque*⁶ que se desplaza a través del blanco, y otra onda de choque se contra-propaga en el medio líquido a velocidad supersónica (10^3 m s⁻¹). Ambas ondas inducen un calentamiento adicional tanto en líquido como en el blanco, lo que puede ayudar a proporcionar un mayor desprendimiento de material en el cráter [9].

La alta temperatura y la fotoionización directa inducidas por el pulso láser, provocan que el MA contenga especies altamente ionizadas, dando lugar a la formación de una pluma de plasma fuera del equilibrio; con temperatura, presión y densidad del orden 10^3 K, 10^{10} - 10^9 Pa y 10^{22-23} Átomos/cm³, respectivamente. En la pluma de plasma pueden estar presentes gotas de material fundido, y en ocasiones, fragmentos sólidos [9].

- iv) **Extinción y apagado de la pluma de plasma.** En un intervalo de tiempo (10^{-10} s < t < 10^{-7} s) la pluma de plasma está fuertemente confinada en el cráter de ablación por el medio líquido circundante. Parte de la energía de la pluma de plasma es transferida al blanco. En este momento, ya se han producido nanopartículas, que en su mayoría son policristalinas, lo que causa el fenómeno de coalescencia. Las NPs obtenidas, generalmente son de simetría esférica [9].

- v) **Expansión y colapso de burbuja de cavitación.** La pluma de plasma desaparece típicamente en el rango 10^{-8} s < t < 10^{-7} s. Sin embargo, antes de tal acontecimiento, parte de su energía es

⁶Onda de choque: Onda de presión que se propaga en un medio, e implica discontinuidad abrupta en densidad y temperatura a lo largo de su frente de onda.

liberada al medio líquido, lo que induce el crecimiento de una burbuja de cavitación (en un tiempo de $10^{-7} \text{ s} < t < 10^{-6} \text{ s}$). Dicha burbuja, puede desplazarse a una velocidad supersónica, hasta alcanzar un diámetro milimétrico. En este punto, su temperatura disminuye y su presión interna mantiene un valor menor al de la presión del líquido circundante. Estas condiciones provocan su colapso y simultáneamente una onda de choque [9].

- vi) ***Crecimiento y aglomeración de las nanopartículas.*** Cuando el proceso de ablación alcanza un tiempo de 10^{-4} s , la onda de choque provocada por el colapso de la burbuja de cavitación, ya han ocurrido, y el sistema queda en condiciones de equilibrio o estabilidad tanto físicas como químicas. [9]. En este punto, las nanopartículas pueden sufrir alteraciones, debido a la condensación de átomos y aglomerados moleculares que aún persisten en la solución producto de la ablación. A partir de este momento, si las nanopartículas no presentan estabilidad, se da inicio, a un proceso de aglomeración, lo que causa una precipitación de los aglomerados en el transcurso de minutos, esto para partículas nano-micrométricas [9]. Finalmente, las nanopartículas pueden sufrir una oxidación parcial o total, según sea su composición.

En la **figura 2.2** se muestra un esquema sobre la línea del tiempo de los mecanismos de ALSL en las diferentes etapas.

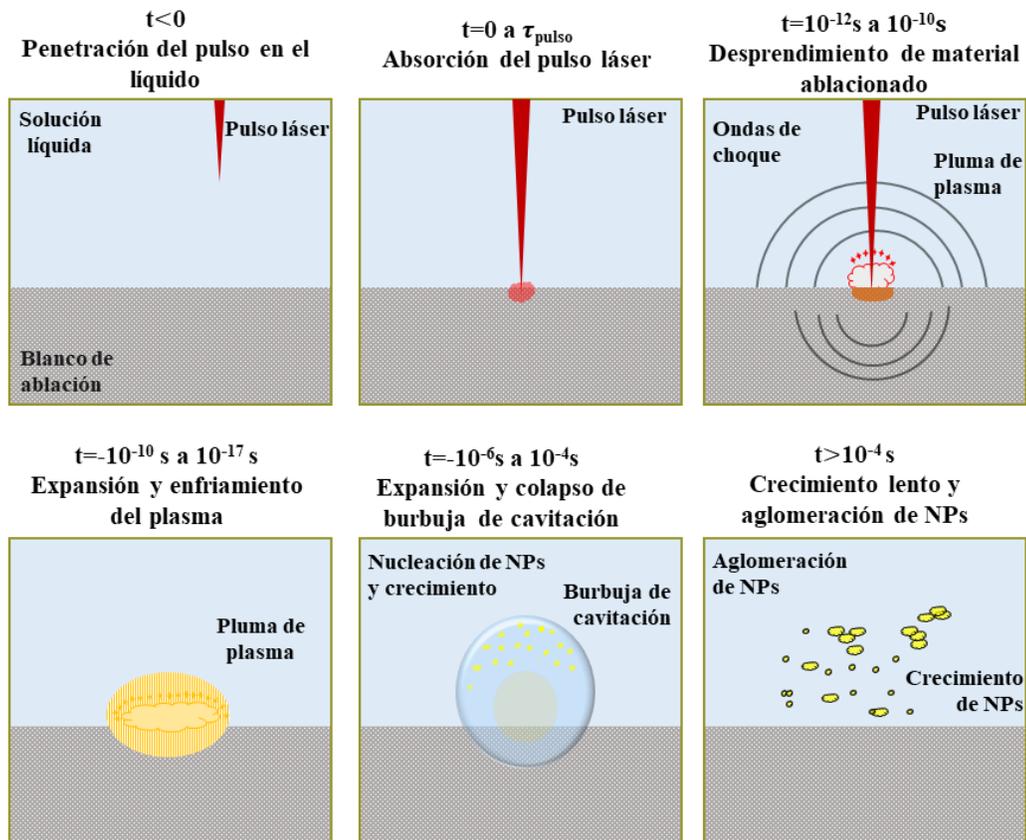


Figura 2.2. Esquema de la línea de tiempo de la ALSL. Adaptada de Amendola *et. al.* [2].

2.2. Láser de Nd:YAG

Los láseres Nd:YAG tienen un gran potencial para aplicarse en diversas áreas, tales como la perforación mecanizada de superficies sin contacto [10], el corte de materiales [11], la soldadura por puntos [12], litografía [13], entre otras [14-16]. Recientemente, se están utilizando para la preparación de nanopartículas en suspensión coloidal a través de la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos [9].

Cuando el ion de neodimio trivalente (Nd^{3+}) se introduce en un granate de itrio y aluminio (YAG por su acrónimo del inglés Yttrium Aluminum Garnet) da como resultado Nd: YAG, un medio activo para construir láseres de estado sólido con emisión láser a una longitud de onda de $1.064 \mu\text{m}$ ($\lambda=1064 \text{ nm}$). Estos dispositivos pueden ser bombeados por lámparas de destellos (flash lamps) o por otros láseres. El bombeo de diodos es una técnica que ha llevado al desarrollo de láseres Nd: YAG mucho más compactos [14]. Aunque la emisión fundamental del Nd: YAG es de 1064 nanómetros, mediante

el uso de cristales dobladores de frecuencia se puede operar en su segundo armónico ($\lambda= 532$ nm), tercer armónico ($\lambda= 355$ nm) y cuarto armónico ($\lambda= 266$ nm)⁷.

⁷ En la referencia [18] se muestra un ejemplo sobre el uso de los tres primeros armónicos de un láser Nd:YAG con operación Q-Switching.

2.3. Hipótesis

La aplicación de la técnica ALSL permitirá obtener nanopartículas de óxido de bismuto fase δ a partir de bismuto metálico y una solución de hipoclorito de sodio como medio líquido.

2.4. Objetivos

2.4.1. Principal

Preparar nanopartículas en fase delta del óxido de bismuto mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.

2.4.2. Específicos

- i. Irradiar un blanco de bismuto sumergido en la solución de hipoclorito de sodio.
- ii. Caracterizar el material obtenido por medio de microespectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Referencias

- [1] G. Yang, "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals," *Progress in Materials Science*, vol. 52, p. 648–698, 2007.
- [2] V. Amendola and M. Meneghetti, "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?," *Phys.Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 3027--3046, 2013.
- [3] A. Fojtik, M. Giersing and A. Henglein, "Formation of Nanometer-Size silicon Particles in a Laser Induced Plasma in SiH₄," *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, vol. 97, no. 11, pp. 1493-1496, 1993.
- [4] N. Mirghassemzadeh, M. Ghamkhari and D. Dorrnian, "Dependence of Laser Ablation Produced Gold Nanoparticles Characteristics on the Fluence of Laser Pulse," *Soft Nanoscience Letters*, vol. 3, pp. 101-106, 2013.
- [5] A. V. Simakin, V. V. Voronov and G. A. Shafeev, "Nanoparticle Formation During Laser Ablation of Solids in Liquids," *Physics of Wave Phenomena*, vol. 15, no. 4, p. 218–240, 2007.
- [6] S. Compagnini and G. B. Barcikowski, "Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 3022-3026, 2012.
- [7] E. Fazio, B. Gökce, A. D. Giacomo, M. Meneghetti, G. Compagnini, M. Tommasini, F. Waag, A. Lucotti, C. G. Zanchi, P. M. Ossi, M. Dell'Aglio, L. D'Urso, M. Condorelli, V. Scardaci, F. Biscaglia, L. Litti, M. Gobbo, G. Gallo, M. Santoro, S. Trusso and F. Neri, "Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, pp. 1-50, 2020.
- [8] S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev and F. Bozon-Verduraz, "Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquids environment," *Applied Surface Science*, vol. 186, pp. 546-551, 2002.
- [9] M. A. Camacho López, S. hernández López, G. Martínez Barrera, D. A. Solís Casados y E. Viguera Santiago, «Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos,» de *TEMAS SELECTOS EN CIENCIA DE MATERIALES I*, Ciudad de México, Eón, 2015, pp. 269-275.
- [10] G. D. Gautam and A. K. Pandey, "Pulsed Nd:YAG laser beam drilling: A review," *Optics and laser technology*, vol. 100, pp. 183-215, 2018.
- [11] G. D. Gautam and D. R. Mishra, "Pulsed Nd:YAG Laser Cutting: Accuracy Improvement and Parametric Influences," in *Accuracy Enhancement Technologies for Micromachining Processes*, Singapore, Springer, 2020, pp. 109-119.
- [12] T. A. Tawfiq, Z. A. Taha, F. I. Hussein and A. A. Shehab, "Spot Welding of Dissimilar Metals Using an Automated Nd:YAG Laser System," *Iraqi Journal of Laser*, vol. 11, no. A, pp. 1-5, 2012.

- [13] P. L. Baldeck, P. Prabhakaran, C.-Y. Liu, M. Bouriau, L. Gredy, O. Stephan, T. Vergote, H. Chaumeil, J.-P. Malval, Y.-H. Lee, C.-L. Lin, C.-T. Lin, Y. H. Hsueh and T.-T. Chung, "Recent advances in two-photon 3D laser lithography with self-Q-switched Nd:YAG microchip lasers," *Optical processes in Organic Materials and Nanostructured II*, vol. 8827, p. 88270E, 2013.
- [14] G. Romanos, "Clinical Applications of the Nd:YAG Laser in Oral Soft Tissue Surgery and Periodontology," *Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery*, vol. 12, no. 2, pp. 103-108, 1994.
- [15] J. Pašta, "Laser therapy in ophthalmology," in *Lasers for Medical Applications: Diagnostics, Therapy and Surgery*, Elsevier, 2013, pp. 395-458.
- [16] M. Sharp, "Laser processing of medical devices," in *Biophotonics for Medical Applications*, Elsevier, 2015, pp. 79-98.
- [17] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, United Kingdom: Cambridge, 2004.
- [18] N. Farid, C. Li, H. Wang and H. Ding, "Laser-induced breakdown spectroscopic characterization of tungsten plasma using the first, second, and third harmonics of an Nd:YAG laser," *Nuclear Materials*, vol. 433, pp. 80-85, 2013.

CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3. Introducción

En este capítulo se describen las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para el estudio del material sintetizado. Dentro de estas técnicas, se encuentra la microespectroscopía Raman, herramienta fundamental para la determinación de frecuencias vibracionales del material. La espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, utilizada para determinar la composición elemental del material. Así como la microscopía electrónica de barrido (SEM) empleada para el análisis morfológico. Otra técnica muy útil para la caracterización de un material es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), ya que permite determinar la forma y la distribución de tamaño de las nanopartículas.

3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman, es una técnica no destructiva que se basa en el estudio y cuantificación del cambio de frecuencia de la luz dispersada inelásticamente durante la interacción luz-materia. Cuando un fotón de luz incidente choca con una molécula, se produce un fotón dispersado. Este fenómeno se conoce como efecto Raman, y fue descubierto por el físico hindú C. V. Raman⁸ en 1928 [1-3]. Por esta investigación fue galardonado con el premio Nobel de física en el año 1930 [4].

Esta técnica sirve para obtener información de la estructura y propiedades de las moléculas a partir de sus transiciones vibracionales [5]. La dispersión Raman es una forma de espectroscopía molecular que se produce cuando un haz de luz monocromático incide sobre una estructura atómica o molecular. Al entrar en interacción con el medio, se genera en la molécula o átomo una vibración, rotación y otros modos de bajas frecuencias. Esto produce bandas vibracionales (Raman) que se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad) y forma de banda (forma de enlaces). Dado que la energía vibracional está cuantizada, los niveles de energía están restringidos a valores característicos para cada molécula, por lo tanto, el espectro Raman resultante es característico

⁸ Chandrasekhara Venkata Raman

de una molécula en particular. Las frecuencias de las vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de enlaces químicos [6].

3.1.1. Fundamentos de la espectroscopía Raman

La dispersión Raman se puede catalogar como un evento de dos fotones, es decir, la propiedad involucrada es el cambio en la polarizabilidad de la molécula con respecto a su movimiento vibracional. La interacción de la polarización con la radiación entrante crea un momento dipolar inducido en la molécula, y la radiación emitida por este momento dipolar inducido contiene la dispersión Raman observada [7]. La luz dispersada por el dipolo inducido de la molécula consta de dispersión de Rayleigh (efecto dominante) y dispersión Raman (en menor cantidad). Los procesos Rayleigh y Raman se muestran en la **figura 3.1**. Con el efecto de dispersión de luz tipo Rayleigh (elásticamente dispersada) no se pierde energía, mientras que los fotones dispersos Raman, pierden una parte de energía en relación con la energía de excitación de las coordenadas vibracionales específicas de la muestra. Para que se puedan observar las bandas Raman, la vibración molecular debe provocar un cambio en la polarizabilidad [6].

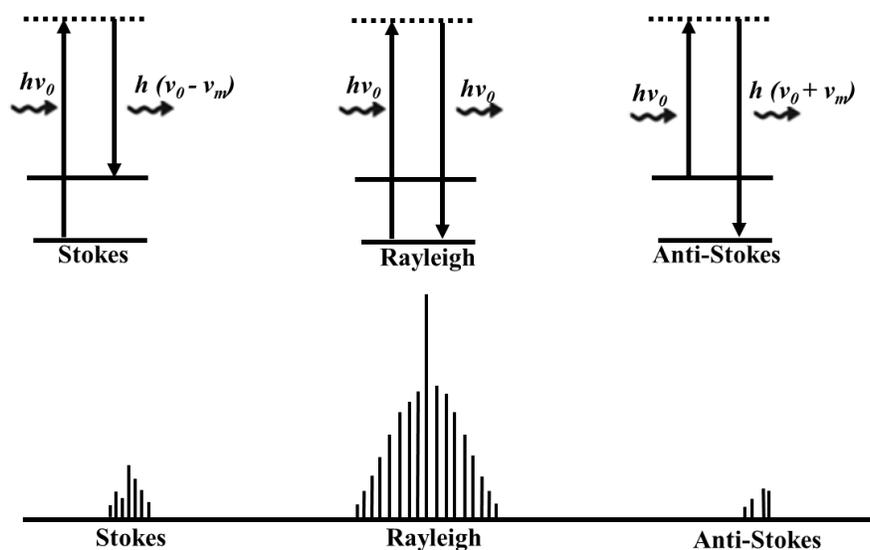


Figura 3.1. Líneas Stokes, Rayleigh y anti-Stokes, como producto de la dispersión de la luz en una molécula.

Tanto Rayleigh como Raman son dos procesos fotónicos que implican la dispersión de la luz incidente $h\nu_0$ (h = constante de Planck, ν_0 = frecuencia inicial de la fuente de radiación) desde un *estado excitado*. La dispersión de Rayleigh es el evento más probable, y corresponde a la luz que es dispersada, a la misma frecuencia, de la radiación incidente [6,7]. La radiación Raman, es mucho menos probable que la dispersión de Rayleigh; aquí, la luz dispersada se desplaza en frecuencia, y por lo tanto en energía, de la frecuencia de la radiación incidente por la energía vibratoria que se gana o pierde en la molécula, produciendo una transición de un estado virtual al primer estado excitado de la vibración molecular. Esto se describe como una colisión inelástica entre el fotón y la molécula, ya que la molécula adquiere diferente energía vibracional (ν_m), y el fotón dispersó ahora tiene diferente energía y frecuencia [6].

Como se muestra en la **figura 3.1**, existen dos tipos de dispersión Raman: Stokes y anti-Stokes. Las moléculas en el estado vibracional fundamental dan lugar a la dispersión Raman-Stokes ($h(\nu_0 - \nu_m)$), mientras que las moléculas que se encuentran en un estado vibracional excitado, originan la dispersión Raman Anti-Stokes ($h(\nu_0 + \nu_m)$). Las líneas Raman Stokes son mucho más intensas que las Raman Anti-Stokes, esto ocurre porque a temperatura ambiente la mayoría de las moléculas se encuentran en un estado energético fundamental [6].

Un espectro Raman es una representación de la intensidad de luz que se dispersa, frente al número de onda, que al mismo tiempo se relaciona con la longitud de onda (es decir $\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$), y generalmente para este tipo de espectroscopía, su unidad es cm^{-1} .

3.1.2. Instrumentación

Un sistema de microespectroscopía Raman incluye cinco componentes principales: un láser, un microscopio óptico, un espectrómetro, un detector y un sistema de procesamiento de datos. En la **figura 3.2** se muestra de forma esquemática la configuración del sistema microRaman modelo LabRam HR-800 de Jobin-Yvon-Horiba. Como se puede ver está constituido por un láser de He-Ne ($\lambda = 632 \text{ nm}$) como fuente de excitación, un filtro tipo Notch para el bloqueo de las señales Rayleigh (igual a la radiación del láser), filtro de densidad neutral (FDN) para atenuar la energía del haz láser (en 50, 30, 10, 3, 1%), el filtro interferencial nos ayuda en el bloqueo de longitudes de onda no deseadas (selección espectral de la luz), un objetivo óptico para la focalización y recolección de luz, divisores de haz para modular el haz láser en diferentes componentes del equipo, los espejos direccionan la luz láser, unas rejillas de difracción que nos proporcionan la resolución de los espectros adquiridos; el detector, es el que contienen la electrónica necesaria para obtener los espectros Raman

característicos. Además, se dispone de una fuente de luz que ilumina la muestra a analizar, y el sistema de cómputo, cuya función es interpretar los datos a través del software del espectrómetro Raman.

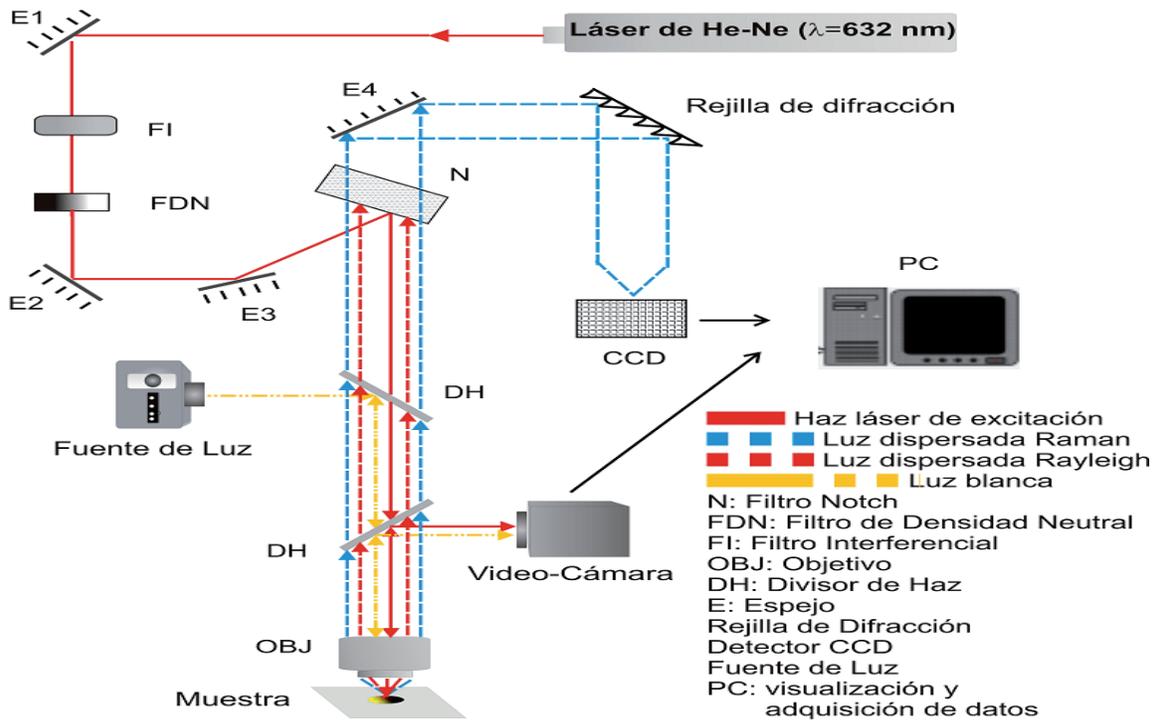


Figura 3.2. Esquema de la configuración del sistema microRaman LabRam HR-800 de Jobin-Yvon-Horiba. Imagen obtenida de “*Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*” [8].

3.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas del inglés), es una técnica no destructiva que se usa principalmente para el estudio de superficies de nano y micro-materiales. Esta técnica emplea un potente haz de electrones colimados y focalizados, que son barridos sobre la superficie de una muestra. Los electrones son acelerados con una diferencia de potencial en el rango de 0.1 KeV a 30 KeV, y un diámetro (spot) entre 0.5 nm a $1\mu\text{m}$ o más [9]. Los electrones del haz (llamado también “*haz de electrones primarios*”) interactúan con los átomos de la muestra a través de distintos procesos

físicos, uno de estos es la dispersión inelástica. Esta dispersión reduce progresivamente la energía del haz de electrones primarios, transfiriéndola a los átomos de la muestra a través de interacciones con electrones atómicos de capa interna estrechamente unidos y electrones de valencia débilmente enlazados. Los procesos de pérdida de energía incluyen la expulsión de electrones atómicos de capa externa débilmente unidos (energía de enlace de unos pocos eV) para formar *electrones secundarios* (SE por sus siglas en inglés). Estos proporcionan la información de la topología superficial de los materiales (típicas micrografías SEM), mientras que la expulsión de electrones atómicos de capa interna fuertemente unidos (energía de enlace de cientos a miles de eV) dan como resultado la emisión de *rayos-X característicos*. La **figura 3.3** muestra los eventos que ocurren durante la interacción electrón-materia en SEM.

Otro evento de dispersión que sufren los electrones primarios y que ocurre simultáneamente con el fenómeno inelástico, es la dispersión elástica. Esta se produce cuando el haz de electrones primario incide en la muestra e impacta los núcleos atómicos que conforman el material, produciéndose un cambio en la trayectoria del haz de electrones. Estos *electrones retrodispersados* (BSE por sus siglas del inglés) salen perpendicularmente de la muestra y son captados por un detector. La información que se obtiene después del análisis es la composición de la muestra (a través de micrografías de contraste) [10] (Ver **figura 3.3**).

Para lograr un análisis adecuado de las muestras deben considerarse factores como el volumen de interacción, la región en la que el haz de electrones penetra en la muestra, es decir, el volumen tridimensional resultante de la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra. Dado que la profundidad de emisión de señales utilizadas en SEM está influenciada por la energía del haz de electrones, la composición y preparación de la muestra, cuanto mayor sea el voltaje de aceleración aplicado al haz de electrones, mayor será el volumen de interacción [11].

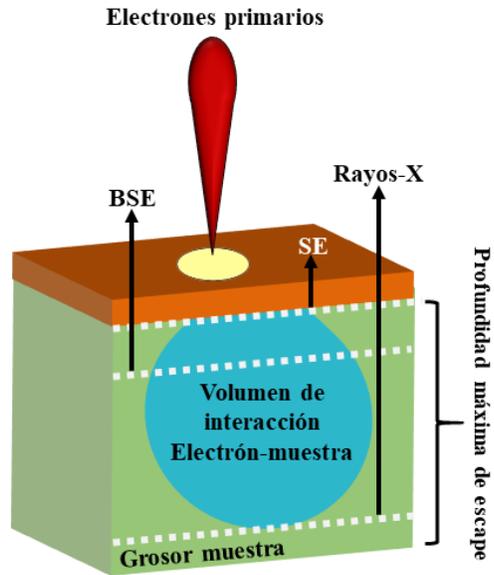


Figura 3.3. Absorción de SE, BSE y rayos-X en una muestra gruesa.

3.2.1. Instrumentación

La arquitectura del microscopio electrónico de barrido se integra de una estructura electrónica con los siguientes componentes (ver **figura 3.4**):

- Filamento emisor de electrones (típicamente de tungsteno (W)).
- Ánodo para acelerar los electrones.
- Cavity cilíndrica, en su interior contiene bobinas electromagnéticas para colimar el haz de electrones y controlar su trayectoria.
- Bobinas de barrido para escanear el haz de electrones colimado sobre la muestra.
- Sistema de bombeo de alto vacío, aloja la platina del portamuestras y una selección de detectores para recolectar las señales emitidas por la muestra.

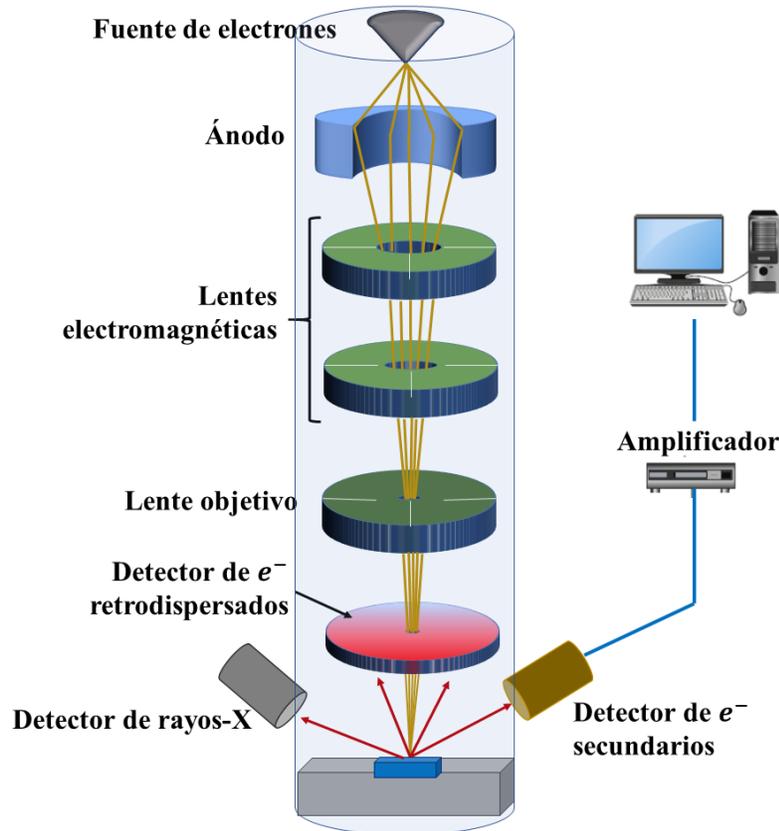


Figura 3.4. Diagrama de los componentes centrales de un microscopio electrónico de barrido. Esquema adaptado de “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization” [12].

3.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas del inglés) es una técnica para el análisis de la microestructura interna de la muestra, la evaluación de nanoestructuras (fibras, partículas y películas). La técnica consiste en irradiar una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. El voltaje de aceleración con el que operan los instrumentos es de 80 a 300 KeV, con un diámetro de haz de electrones que va de 0.2 nm a 10 nm [12,13]. Para la obtención de micrografías habituales se utiliza una diferencia de potencial de 200 a 300 KeV. Durante el análisis de elementos muy ligeros como el carbono se utilizan electrones de menor energía (aceleración menor a 100 KeV).

Tras el bombardeo de electrones sobre la muestra, los electrones incidentes de alta energía interactúan fuertemente con los átomos, lo que produce varias señales secundarias (véase la **figura 3.5a**). Los eventos que típicamente se observan son:

- i. **Electrones transmitidos**, incluidos electrones no dispersos, dispersos elásticamente (sin pérdida de energía) e inelásticamente dispersos (con pérdida de energía). Estos electrones contienen la información principal en TEM para (1) difracción de electrones, incluida la difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés) y la difracción de electrones de haz convergente (CBED, por sus siglas en inglés); e (2) imágenes, incluidas imágenes de contraste de espesor de masa, de contraste de difracción, de contraste Z en microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM por sus siglas en inglés) y contraste de fase o TEM de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) [14].
- ii. **Electrones retrodispersados** y **electrones secundarios** los *electrones secundarios* y *retrodispersados* se describieron en la **sección 3.2** (ver **figura 3.5 b-c**). [14].
- iii. Los **rayos-X**, incluidos los **rayos-X característicos** y los **rayos-X de Bremsstrahlung** (continuo), están formados por electrones incidentes con electrones centrales de átomos de la muestra. Los **rayos-X** se utilizan para el análisis químico mediante espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS) [14].
- iv. **Calor generado por el haz de electrones**, el calor provoca el aumento de temperatura, y a veces, provoca un daño sobre la muestra. Si la muestra es un metal conductor a granel, el efecto del calentamiento es despreciable. Para muestras menos conductoras, la temperatura puede subir considerablemente. Los puntos de fusión de las nanopartículas suelen ser menores que en su estado a granel, por lo que es posible observar su fundición en TEM, a consecuencia del calentamiento [14].

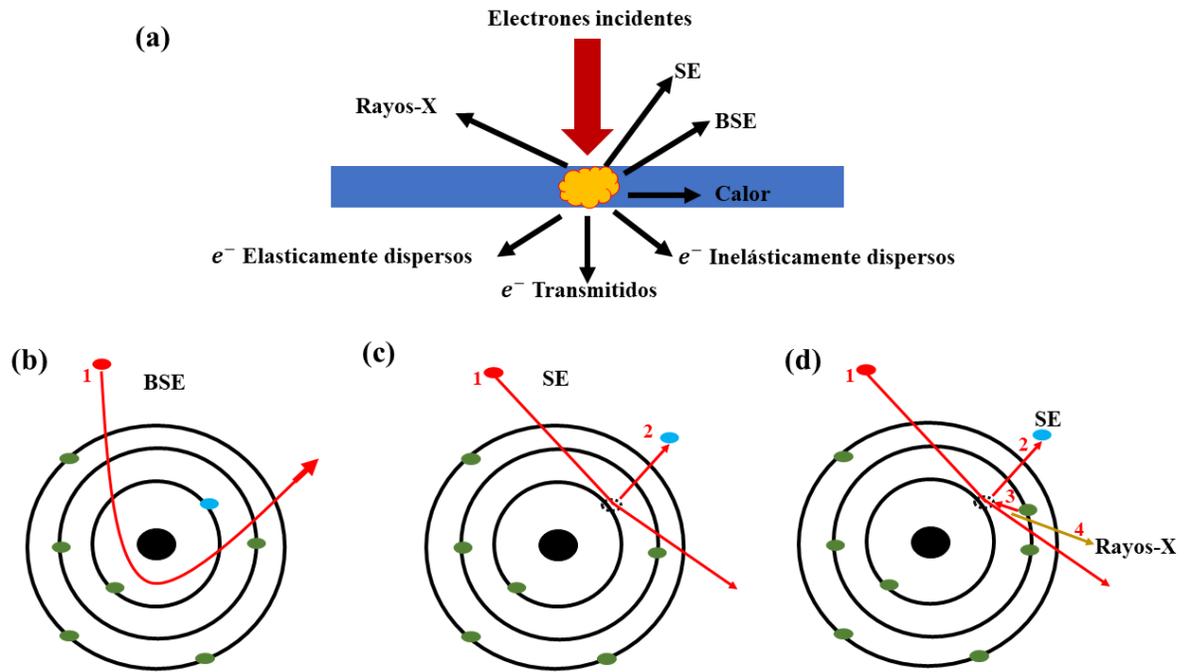


Figura 5.5. (a) Interacción de electrones con la muestra para generar varias señales, formación de electrones (b) retrodispersados, (c) secundarios y (d) rayos-X. Esquema adaptado de [14].

3.3.1. Instrumentación

El TEM, está compuesto por una cavidad cilíndrica, en su interior tiene un cañón de electrones (fuente de iluminación) con un filamento, generalmente de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB6). Cuando se generan los electrones, estos pasan a través de un ánodo para acelerarlos mediante el suministro de una diferencia de potencial. A partir de este punto, el haz de electrones recorre una trayectoria pasando por un arreglo de lentes electromagnéticas y algunas aperturas condensadoras (con diferentes funciones). Las lentes condensadoras enfocan los electrones en un haz de diámetro y convergencia controlada. La lente objetiva se utiliza para enfocar y ampliar el objeto, y es la lente más importante, ya que forma la primera imagen y el patrón de difracción de la muestra; la imagen y el patrón de difracción se amplían después con las lentes intermedias y de proyección. La muestra se encuentra en una platina con movimiento en (x, y, z) y, en un espacio de alto vacío. La **figura 3.6** muestra un esquema con los componentes centrales de un microscopio TEM.

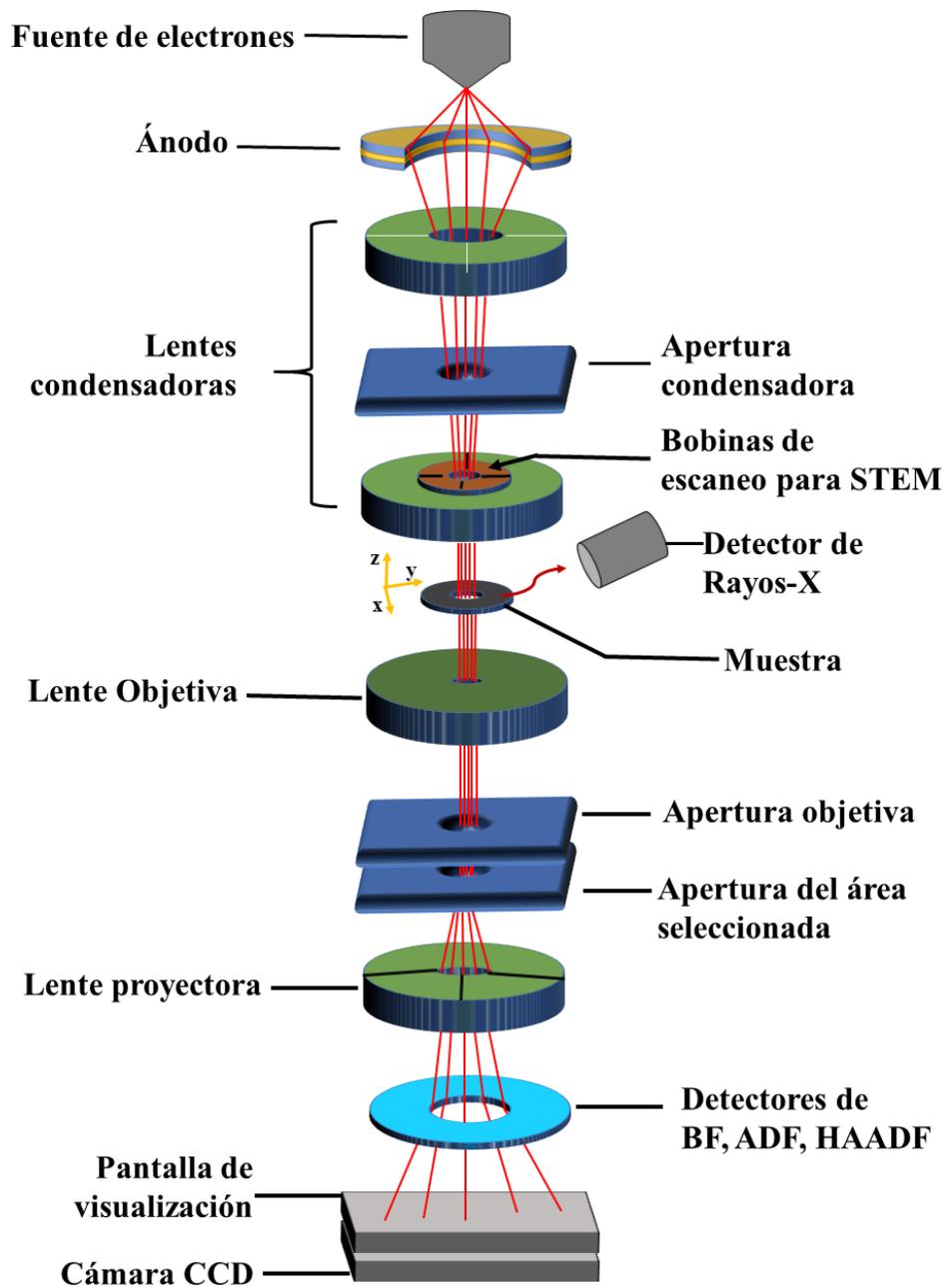


Figura 3.6. Esquema de los componentes centrales de un microscopio TEM obtenido de “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization” [12].

Referencias

- [1] C. V. Raman and K. Krishnan, "Polarization of Scattered Light-quanta.," *Nature*, no. 122, p. 169, 1928.
- [2] American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks, 15 Desember 1998. [Online]. Available: <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>. [Accessed 29 April 2021].
- [3] R. Singh, "C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect," *Physics in Perspective*, no. 4, pp. 399-420, 2002.
- [4] "MLA style: The Nobel Prize in Physics 1930.," Nobel Media AB 2021, [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/summary/>. [Accessed 29 April 2021].
- [5] L. A. Nafe, "Theory of Raman Scattering," in *Handbook of Raman Spectroscopy*, New York, Marcel Dekker, inc., 2001.
- [6] P. Larkin, "Basic Principles," in *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, San Diego, USA, Elsevier, 2011, pp. 7-26.
- [7] I. R. Lewis and H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, New York: Marcel Dekker, 2001.
- [8] M. A. Camacho López, L. Escobar Alarcón y S. Jiménez Sandoval, *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman de Caracterización de Materiales*, México: Lagares de México S. A. de C. V. , 2011.
- [9] J. Goldstein, D. Newbury, J. Michael, N. W. M. Ritchie, J. Sott and D. Joy, "Electron Beam—Specimen Interactions: Interaction Volume," in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, NY., Springer, 2018, pp. 1-14.
- [10] J. Goldstein, D. Newbury, J. Michael, N. W. M. Ritchie, J. Sott y D. Joy, «Backscattered Electrons,» de *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* , New York, NY, Springer, 2018, pp. 15-28.
- [11] A. Girao, C. Caputo y M. C. Ferro, «Application of Scanning Electron MicroscopyeEnergy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),» de *Characterization and Analysis of Microplastics*, Elsevier, 2017, pp. 153-168.
- [12] B. Inkson, «Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization,» de *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17-43.

- [13] L. Reimer and H. Kohl, Transmission Electron Microscopy, New York, NY.: Springer, 2008, pp. 1-14.
- [14] Z. Luo, A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals, New York, NY.: Momentum Press, 2016.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO

EXPERIMENTAL

4. Introducción

En este capítulo se describe detalladamente el sistema experimental y la metodología práctica que se utilizó para la obtención del óxido de bismuto nanoestructurado en suspensión coloidal y en forma de polvo seco. Además, se presenta el proceso de preparación de muestras, que fueron estudiadas mediante espectroscopía Raman, espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica transmisión.

4.1. Preparación del blanco de ablación

Para la síntesis de las NPs de óxido de bismuto en su fase estructural delta ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) mediante la técnica de ALSL, se utilizó un blanco sólido de bismuto (Bi) de geometría cilíndrica con dimensiones; 2.4 cm de diámetro por 0.2 cm de grosor. Se sometió a un proceso de limpieza, antes de realizar los experimentos de ablación, con la finalidad de eliminar cualquier tipo de impureza en su superficie. El proceso consistió en aplicar un ligero pulido sobre una de sus superficies (donde se focaliza el haz del láser) con una fibra abrasiva (FANDELI B-99/1200). A continuación, el blanco de ablación se enjuaga con agua desionizada (INFO) para retirar cualquier residuo que resulte del procedimiento anteriormente descrito. En un vaso de precipitado se vertieron 20 mililitros de acetona (Fermont). El blanco de Bi se colocó dentro del vaso de precipitado quedando en el fondo sumergido en el acetona. Se hizo limpieza ultrasónica a través de un sonicador ultrasónico marca VEVOR (modelo PS-A10) con una frecuencia de operación de 40 KHz y un tiempo de baño ultrasónico de 20 minutos. Finalmente, se retiró la acetona y, tanto el contenedor como el bismuto fueron lavados con agua desionizada. De esta forma, el disco de bismuto quedó listo para el proceso de ablación láser. La **figura 4.1** muestra una fotografía del blanco del bismuto antes y después del proceso de limpieza.

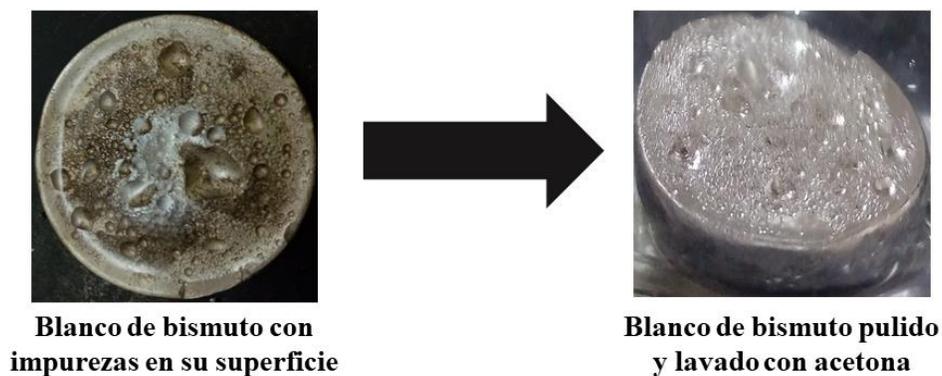


Figura 4.1. Blanco de bismuto A) antes y B) después del proceso de limpieza.

4.2. Síntesis de las NPs de óxido de bismuto

Los experimentos de ablación láser se llevaron a cabo en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la Facultad de Química, UAEMex, unidad Rosedal. Se prepararon nanopartículas de óxido de bismuto mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL), montando el sistema experimental como se muestra en la **figura 4.2**. Para producir la ablación láser de bismuto se utilizó un láser de Nd: YAG (modelo Minilite II, marca Continuum). El láser se operó con su emisión fundamental (en 1064 nm), con pulsos de 7 ns, a una tasa de repetición de 15 Hz y una energía por pulso de 50 mJ. El blanco de bismuto se sumergió en 5 ml de hipoclorito de sodio acuoso (NaClO , 12%), dentro de un vaso de precipitado con capacidad volumétrica de 25 ml. El bismuto se irradió, focalizando el haz láser con una lente de distancia focal de 30 cm. La distancia entre la superficie del disco de bismuto y la lente fue de 17.9 cm, formando sobre su superficie, un punto (spot) de 1 mm de diámetro. Bajo estas condiciones la fluencia laser por pulso fue de 6.4 J cm^{-2} . Para mantener una ablación uniforme, el contenedor con el disco y el medio líquido, se desplazó manualmente de forma circular (en un plano x, y) durante el experimento de ablación. La trayectoria óptica del haz láser en el líquido fue de 0.3 cm.

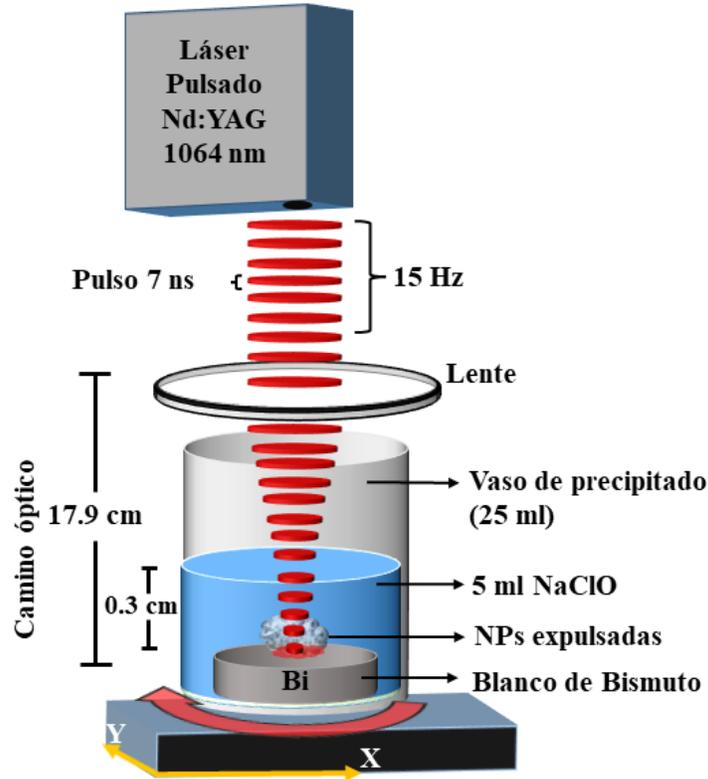


Figura 4.2. A) Montaje experimental utilizado para obtener las suspensiones coloidales.

4.3. Proceso de obtención del óxido de bismuto nanoestructurado

Como producto del experimento de ALSL, utilizando NaClO (ac.) como medio líquido, se obtuvo un coloide, de tonalidad marrón-oscuro, compuesto de partículas sólidas contenidas en la suspensión. En la **figura 4.3** se muestran dos fotografías que corresponden al antes y después de los experimentos de ablación. En **(4.3 (A))** se observa el blanco de bismuto sumergido en el medio líquido que se empleó como agente oxidante, dispuesto al fondo de un contenedor de vidrio. Al ser irradiado, se da inicio con el proceso de ablación, lo que provoca un desprendimiento de material en la superficie del objetivo semimetálico, produciéndose una dispersión de material ablacionado a través del líquido; quedando como producto final, un coloide **(4.3 (B))**.

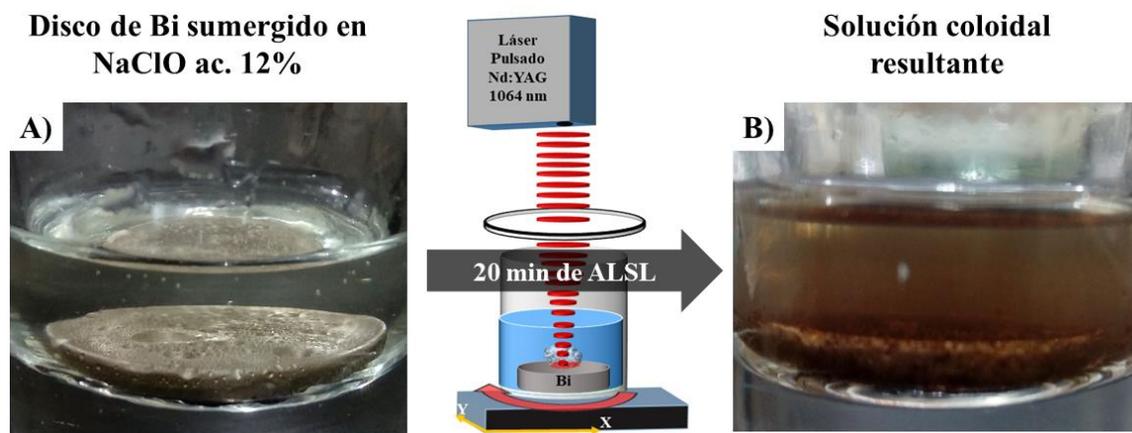


Figura 4.3. Proceso del experimento de ALSL. (A) Blanco de bismuto inmerso en NaClO ac. antes de ser irradiado. (B) Difusión de la materia ablacionada en el medio líquido.

Inmediatamente después de finalizar el experimento, el material que se encuentra suspendido en el líquido comienza a formar aglomerados para posteriormente precipitar por acción de la gravedad. Tal evento, sucede por completo en el transcurso de una hora, lo que indica que se obtuvo un coloide inestable. Además, se observó que en las primeras 24 horas después de la síntesis, el coloide sufre un proceso de envejecimiento (continúa el proceso de oxidación), cambiando su color de *marrón-oscuro* a **anaranjado**. En la **figura 44** se muestran dos fotografías. En **4.4 (A)** corresponde a una fotografía capturada inmediatamente después de finalizar el experimento de ablación y **4.4 (B)** 24 horas después de concluir la síntesis. De aquí en adelante, el material permanece sin ningún cambio observable.

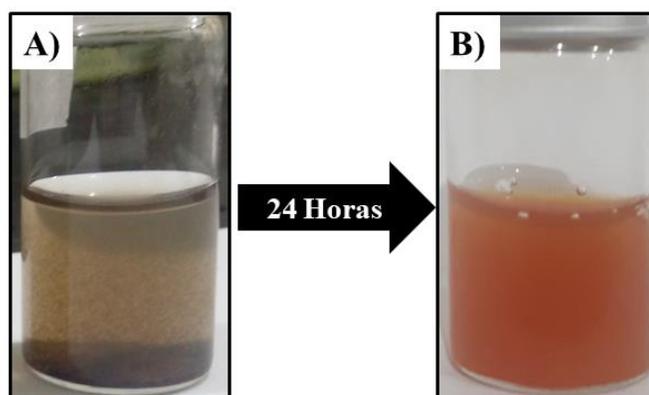


Figura 4.4. Envejecimiento del coloide resultante del experimento de ALSL un tiempo de 24 horas.

Es importante mencionar que el coloide que resulta del experimento de ablación (**figura 4.4**) está conformado de óxido de bismuto y del medio líquido que se utilizó como agente oxidante (NaClO , 12%). Para fines prácticos, las partículas sólidas se sometieron a una serie lavados con el objetivo de retirar las sales del hipoclorito de sodio (ver **sección 4.3**), lo que permitió obtener solo el Bi_2O_3 en forma de polvo deshidratado, libre de subproductos.

La metodología del lavado del material consiste en verter los coloides con un envejecimiento de 24 horas (ver **figura 4.4 (B)**) en viales Eppendorf con capacidad de 15 mililitros. Los viales se colocaron en un equipo de centrifugación operando a 4000 revoluciones por minuto (RPM) durante 30 minutos. Al finalizar, se extrae el exceso de NaClO (ac.) y se vierten 9 mililitros de agua desionizada. Y se vuelve a centrifugar cinco veces. En cada paso de lavado, el material se somete a agitación ultrasónica a 40 KHz durante 10 minutos en un equipo VENOR PS-10. Una vez que se extrajo el agua en el último lavado, el material se colocó en un desecador para ser deshidratado a temperatura ambiente durante siete días. En la **figura 4.5** se muestra un esquema con los diferentes pasos que se llevaron a cabo en el proceso de lavado. En el último paso, se muestra una fotografía del material en polvo (deshidratado) de color anaranjado.

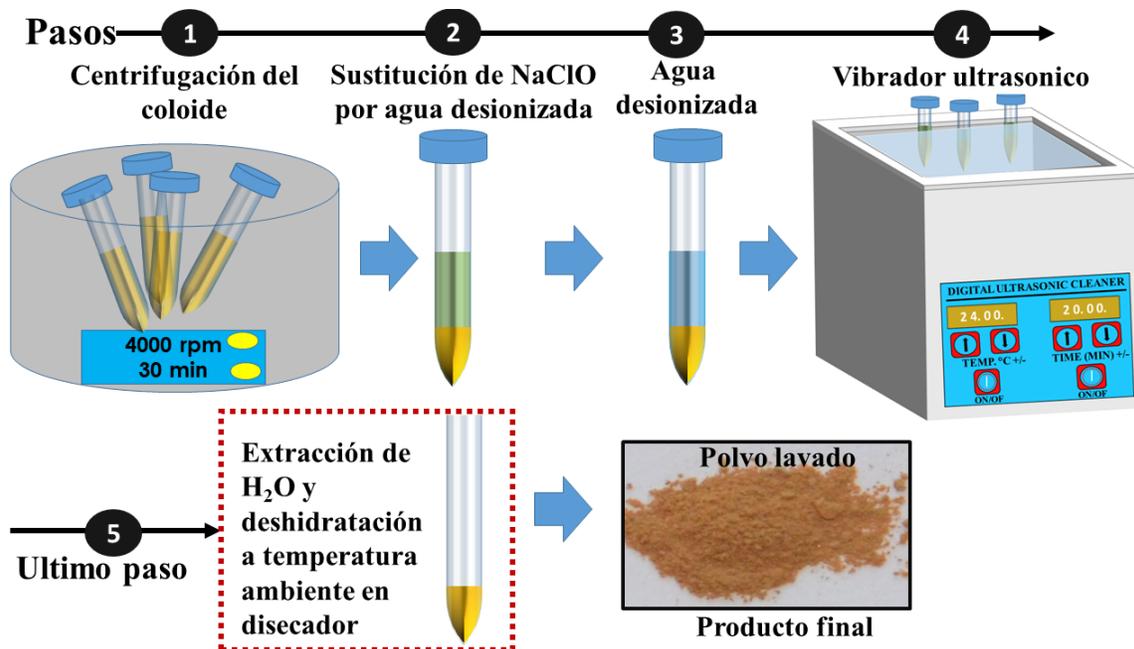


Figura 4.5. Metodología de lavado de material para la obtención del producto final.

4.4. Clasificación de muestras

Debido a que el material obtenido a partir de los experimentos de ALSL es en forma coloidal y después del proceso de lavado, el producto resultante, es en forma polvo; la preparación de muestras para su caracterización estructural y morfológica se clasifican en 2: muestra C y muestra P.

1. **Muestras del tipo C.** Se preparan a partir del coloide resultante de los experimentos de ALSL. Una vez que el material precipita por gravedad, se extrae una pequeña cantidad de espécimen desde el fondo del contenedor, mediante una pipeta Pasteur o un capilar de vidrio. Por lo general, como el material ablacionado se encuentra en un ambiente líquido, este se deposita sobre un portaobjetos de vidrio, y se deja deshidratar durante 5 minutos a una temperatura de 70 °C mediante el uso de una parrilla eléctrica. De esta manera, solo quedan partículas sólidas sobre el soporte. En la **figura 4.6** se muestra un esquema sobre el proceso de preparación de las muestras tipo C.
2. **Muestra del tipo P.** Se preparan a partir del material en polvo que se obtiene como producto final del proceso descrito en el apartado 3.3.

En resumen, las muestras del tipo C, se elaboraron a partir del coloide obtenido al finalizar los experimentos de ALSL irradiando el blanco de bismuto. Las muestras P, se prepararon con el polvo que se obtiene como producto final del proceso de lavado (descrito anteriormente) (ver **figura 4.5**).

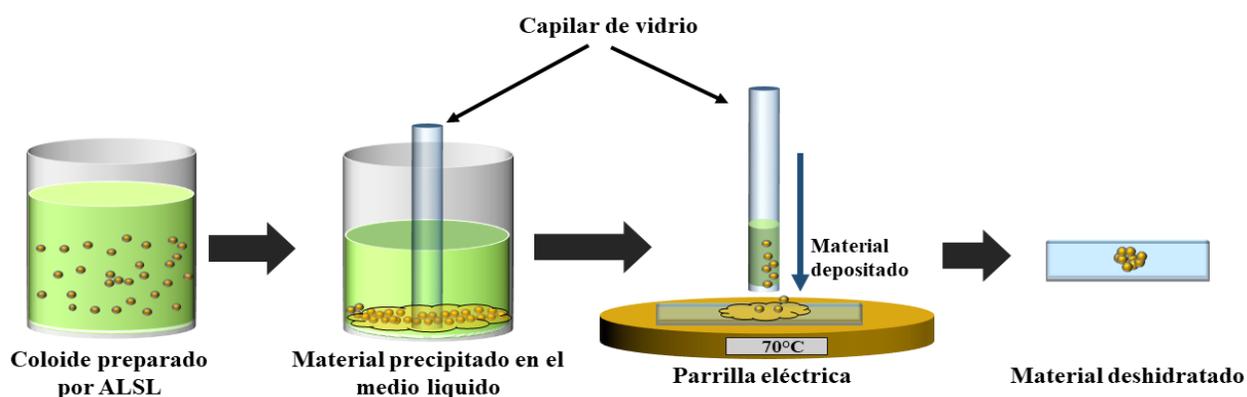


Figura 4.6. Proceso de preparación de muestras tipo C.

4.5. Caracterización estructural y morfológica

4.5.1. Microespectroscopía Raman

Para el análisis por microespectroscopía Raman se utilizó un espectrómetro Raman modelo LabRaman HR-800 de la marca JobinYvon-Horiba, ubicado en el laboratorio de espectroscopía Raman y procesamiento de materiales por láser de la facultad de Química, UAEMex. El espectrómetro Raman está equipado con un láser Helio-Neón (632.8 nm) como fuente de excitación y un microscopio óptico modelo BX-41 de la marca Olympus como sistema de focalización y recolección de luz. Cada uno de los espectros Raman obtenidos es producto de 10 adquisiciones de 60 segundos cada una. Se empleó un objetivo óptico con aumento de 50X para todas las mediciones realizadas. La potencia del láser sobre la muestra fue de 0.1 mW. En la **figura 4.7** se muestra una fotografía del espectrómetro Raman.



Figura 4.7. Espectrómetro Raman ubicado en el LIDMA-UAEMex.

La preparación de los especímenes para su estudio, consistió en depositar material de las muestras del tipo C o P en sustratos de vidrio (portaobjetos). En la **figura 4.8** se muestra una fotografía del material depositado sobre el sustrato de vidrio.



Figura 4.8. Muestras para ser analizadas por microespectroscopía Raman.

4.5.2. Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico del material y análisis químico elemental por espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido modelo JMS-6510 de la marca JEOL, ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán. Para el análisis del material se elaboraron dos muestras; (A) es para el estudio del coloide que se obtuvo de los experimentos de ALSL, y (B) se preparó a partir del polvo, que es el producto final del proceso de lavado (muestra C) (ver **apartado 4.4**). A continuación, se describe el proceso de elaboración de (A) y (B).

Muestra (A). El coloide con maduración de 24 horas que se obtiene con los experimentos de ALSL es dispersado mediante vibración ultrasónica con una frecuencia de 40 KHz durante 10 minutos (ver especificación técnica en **apartado 4.3**). Con una pipeta Pasteur (capacidad volumétrica de 3 mililitros) se extrae material del contenedor donde se encuentra el coloide, y se depositan 5 gotas sobre un sustrato de cobre. El sustrato se colocó sobre una parrilla eléctrica a una temperatura de 70 °C para la deshidratación del medio líquido.

Muestra (B). En un vial de capacidad volumétrica de 10 mililitros (ml) se coloca una pequeña cantidad de muestra P (ver **apartado 4.4**). Se vertieron 5 ml de acetona (marca Fermot) para ser sometido a vibración ultrasónica durante 15 minutos a una frecuencia de 40 KHz. Una vez disperso el material, se depositan 10 gotas en un sustrato de cobre; mediante una pipeta Pasteur (capacidad volumétrica de 3 ml). La muestra se dejó deshidratar a temperatura ambiente. Las dimensiones del sustrato de cobre son de 1 cm de ancho, 2 cm de largo y 0.05 cm de grosor. Finalmente se realizó la adquisición de imágenes y análisis elemental en el microscopio electrónico de barrido con voltajes de aceleración de 8 y 10 KeV, respectivamente .

4.5.3. Microscopía electrónica de transmisión

Se determinó la morfología y distribución de tamaño promedio de las nanopartículas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) de la marca Hitachi (modelo H-7500), equipado con un filamento de hexaboruro de lantano (LaB6), operado a 80 keV. El equipo se localiza en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). La adquisición de imágenes TEM se realizó en muestras preparadas por evaporación a temperatura ambiente tomando una gota de solución coloidal (partiendo de la muestra tipo C con más 24 horas de maduración) (ver **figura 4.4**) y depositándola sobre una rejilla para TEM.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

5. Introducción

La técnica de ablación láser de sólidos en líquidos ha tomado un interés relevante por parte de la comunidad científica que se ha dedicado al estudio de nanomateriales, debido a su versatilidad experimental que la caracteriza. Las propiedades de los materiales obtenidos dependen de los parámetros experimentales utilizados en cada experimento. En general, se puede elegir el tipo de láser, blanco de ablación y el medio líquido. Como se mostrará en los resultados a discutir en el presente capítulo, el medio líquido es clave para la obtención del óxido de bismuto en fase delta. En la mayoría de los casos, los experimentos se llevan a cabo en condiciones ambientales y típicamente el proceso de síntesis para la obtención de material requiere solo algunos minutos. En la última década, varios grupos de investigación han obtenido diferentes NPs de bismuto, α -Bi₂O₃ y β -Bi₂O₃ a partir de blancos de bismuto o de Bi₂O₃ y diferentes medios líquidos como agua destilada, agua bidestilada, etanol, peróxido de hidrogeno, acetona y aceites lubricantes [1-9]. En la **tabla VIII** se enlistan trabajos sobre la obtención de NPs de Bi y Bi₂O₃, que hasta ahora se han reportado en la literatura.

En un estudio previo que conllevó a la escritura de la tesis titulada “estudio de la oxidación de NPs de bismuto preparadas mediante la técnica ALSL” se prepararon NPs de bismuto a través de ALSL usando agua desionizada como medio líquido y un blanco de bismuto [1]. El blanco se irradió con el láser descrito en la sección experimental (ver **capítulo IV**), y se estudió la oxidación gradual que sufren las NPs estando suspendidas en el medio líquido (agua desionizada), encontrando que estas se empiezan a oxidar después de 24 horas debido al contacto con el medio líquido, obteniendo como producto final la fase α -Bi₂O₃.

También, previamente se realizaron experimentos preliminares de ALSL, en al menos tres, diferentes medios líquidos, como agua destilada, acetona y peróxido de hidrógeno al 12.2%, empleando el láser descrito en la sección experimental. Los resultados coinciden con lo reportado por Torrisi *et.al.* [2] Dadashi *et. al.* [3] Gondal *et. al.* [4] y Bulmahn *et. al.* [5], respectivamente. En la **tabla IX** se muestran las fases del Bi₂O₃ obtenidas en los experimentos preliminares usando diferentes medios líquidos.

Tabla VIII. NPs basadas en Bi preparadas mediante ALSL, reportadas en la literatura y en el trabajo de tesis previo.

Grupo de investigación	Tipo de nanoestructura	Tipo de láser	Objetivo	Medio líquido
Lin <i>et. al.</i> [6]	α -Bi ₂ O ₃	Ti-Zafiro (800 nm, 120 fs)	Disco de Bi	Etanol
Gondal <i>et. al.</i> [7]	Bi ₂ O ₃	Nd:YAG (355nm, 9 ns)	Bi	Agua desionizada y H ₂ O ₂ (3%)
Gondal <i>et. al.</i> [4]	Bi ₂ O ₃	Nd:YAG (355nm, 9 ns)	Disco de Bi prensado	H ₂ O ₂ (3%)
Dadashi <i>et.al.</i> [8]	Bi	Nd:YAG (1064 nm, 8 ns, 12 Hz)	Bi	Acetona
Dadashi <i>et.al.</i> [3]	Bi/ Bi ₂ O ₃	Nd:YAG (1064 nm, 8 ns, 12 Hz)	Bi	Agua desionizada
M. Flores Castañeda <i>et. al.</i> [9]	Bi	Nd:YAG (1064 nm, 28 ns, 10 Hz)	Bi	Aceites lubricantes
Torrisi <i>et. al.</i> [2]	Bi	Nd:YAG (1064 nm, 3 ns, 10 Hz)	Bi	Agua destilada + surfactante
Bulmahn <i>et. al.</i> [5]	Bi	Yb:KGW (1030 nm, 270 fs, 1000 Hz)	Bi	Agua bidestilada o acetona
Morales Ramos <i>et. al.</i> [1]	Bi/ α -Bi ₂ O ₃	Nd:YAGA (1064 nm, 7 ns, 15 Hz)	Bi	Agua desionizada

Tabla IX. Experimentos preliminares con diferentes medios líquidos, usando como fuente de irradiación un láser Nd: YAG (1064 nm, 7 ns, 15 Hz) y un objetivo de Bi.

Medio líquido	Tipo de material obtenido
Agua destilada	Bi / α -Bi ₂ O ₃
Acetona	Bi
H ₂ O ₂ (12.2%)	β -Bi ₂ O ₃

En la **figura 5.1** se muestran las fotografías correspondientes a las suspensiones coloidales obtenidas en los experimentos preliminares. **5.1 A)** corresponde al día de síntesis y **5.1 B)** 24 horas después de la síntesis. Obsérvese que, en el caso de las suspensiones coloidales, tanto de agua desionizada como la de peróxido de hidrogeno, ocurrió un cambio observable a simple vista y, una aglomeración y precipitación del material. Lo cual nos indica que hubo un envejecimiento. En el caso del experimento realizado en acetona, solo hubo aglomeración del material y una posterior sedimentación.

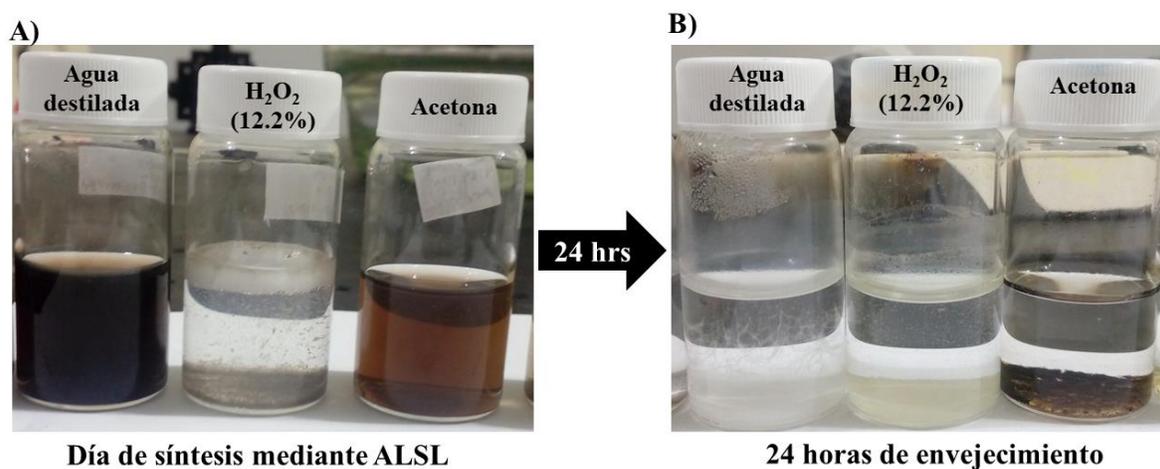


Figura 5.1. Suspensiones coloidales obtenidas mediante ALSL en diferentes medios líquidos. (A) Día de síntesis y (B) con 24 horas de envejecimiento.

Obsérvese, que tanto en los trabajos reportados en la **tabla VIII** y los resultados de los experimentos preliminares **tabla IX**, es evidente que los medios líquidos determinan el tipo de NPs resultantes. Sin embargo, hasta donde sabemos, a la fecha, no existen informes sobre la síntesis de la fase δ -Bi₂O₃ utilizando ALSL.

5.1. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los diferentes análisis que ayudaron a determinar la estructura y la morfología del óxido de bismuto. En los que se estudiaron, tanto las soluciones coloidales como el polvo seco (deshidratado). Recuérdese, que el material con el que se prepararon las muestras son del tipo C o P (ver **sección 4.4**), donde C, corresponden a las que se obtuvieron a partir del coloide (producto de la ALSL), ya sea el inmediato (inmediatamente después de la síntesis) o el que se dejó

envejecer durante 24 horas o más, y las tipo P, que fueron preparadas a partir del polvo deshidratado, obtenido como producto final del proceso del lavado (**sección 4.3**).

5.2. Estudio estructural y morfológico del δ -Bi₂O₃

5.2.1. Microespectroscopía Raman

La **figura 5.2** muestra una serie de espectros Raman analizados con material de las muestras sin lavar (ver **sección 4.3**). Es decir, del material en polvo que se obtuvo de los coloides, en los experimentos de ablación. La **figura 5.2 (A)** corresponde al material que precipito después de la ablación de bismuto en hipoclorito de sodio (ver **figura 4.4 (A)**) y el espectro que aparece en la **figura 5.2 (B)** pertenece a las partículas sedimentadas del coloide que se dejó envejecer durante 24 horas (**figura 4.4 (B)**). Estos dos espectros tienen una banda en 598 cm⁻¹, que se atribuye a la δ -Bi₂O₃ [10-13]. Adicionalmente, se observan picos localizados en 487, 624, 936, 966, 988, 1028 y 1066 cm⁻¹, pertenecientes a clorato de sodio (NaClO₃). La banda Raman que aparece en 936 cm⁻¹ es característica del NaClO₃. Este compuesto resulta de una descomposición química que sufre el hipoclorito de sodio de forma natural [14] y, en este caso, se atribuye a una degradación por contacto con luz natural, diferencia de temperatura y la concentración del NaClO. Con el fin de comparar el espectro del NaClO₃, respecto a lo que se obtuvo en lo representado en los gráficos de **5.2 ((A) y 5.2 (B))**, se midió un espectro Raman del clorato de sodio (**Figura 5.2 (C)**). Este espectro Raman concuerda con el publicado por C. S. Kumari para NaClO₃ [15].

El espectro Raman que se muestra en la **figura 5.3** corresponde al polvo lavado (ver **figura 4.5**) cuya obtención se describió en la sección experimental (**capítulo IV**). A este mismo se le realizó una deconvolución aplicando varias curvas Gaussianas, y se localizaron bandas en 457, 540, 604 cm⁻¹, las cuales son características de la δ -Bi₂O₃. Es importante notar que los picos que corresponden al clorato de sodio están ausentes. Lo que indica la importancia y eficiencia del lavado que se le dio al polvo, para la remoción de los residuos del medio líquido empleado en la ablación láser; lo que permite la obtención del óxido de bismuto libre de clorato de sodio. La estructura tipo-fluorita está caracterizada por tener un único modo activo Raman, el cual para la fase δ -Bi₂O₃ aparece alrededor de 618 cm⁻¹ [11]. Sin embargo, Sethi *et. al.* [16] obtuvieron la fase δ -Bi₂O₃ estabilizada con torio (Th), co-dopada con europio (Eu) y terbio (Tb), a diferentes concentraciones molares (para Tb: 0.05-0.10 mmol y para Eu: 0.05-0.15 mmol); observado una banda Raman en 585 cm⁻¹, la cual atribuyen a la formación de vacancias de oxígeno (como defectos), y una segunda banda en 480 cm⁻¹ que la relacionan con la estructura tipo fluorita. Los autores aseguran que el único modo activo Raman, no sufre ni un cambio

tras el dopaje con Tb y Eu, no obstante, la banda localizada en 585 cm^{-1} se hizo más ancha al aumentar la concentración de dopantes. Es bien conocido que esta estructura cristalina contiene un alto número de vacancias de oxígeno en su red cristalina, siendo esto, una de las principales características de esta fase del óxido de bismuto [10].

Por otro lado, Dutta *et. al.* [10] consiguieron la fase δ del óxido de bismuto, mediante una ruta química (autoencendido de citrato), dopando la estructura con diferentes concentraciones de disprosio (Dy) (10 - 40 %). La fase δ - Bi_2O_3 se formó con una concentración del 30% de Dy. Los autores localizaron la banda Raman característica de la δ - Bi_2O_3 (tipo fluorita) en 620 cm^{-1} . Adicionalmente, encontraron otra banda Raman en 540 cm^{-1} , atribuida a un posible decrecimiento en la densidad de vacancias de oxígeno en la red del δ - Bi_2O_3 . Es decir, hay una disminución de vacancias de oxígeno conforme aumenta el contenido de iones de Dy en la estructura.

Por lo tanto, obsérvese que en la **figura 5.3** se puede ver una banda Raman centrada en 604 cm^{-1} , esta es atribuida al modo vibracional (característico) de la δ - Bi_2O_3 , además de dos bandas más, localizadas en 457 cm^{-1} y 540 cm^{-1} , que los podemos relacionar con el grado de estabilización del material, junto con el desorden intrínseco (de oxígeno) que se forma en la fase δ - Bi_2O_3 , según lo reportado por Dutta *et.al* y Sethi *et. al.* [10,16].

En la **tabla X** se muestra un lista de trabajos donde se indican el grupo de investigación, ruta de síntesis con la que se obtuvo la fase delta del Bi_2O_3 , tipo de material obtenido y las bandas Raman obtenidas.

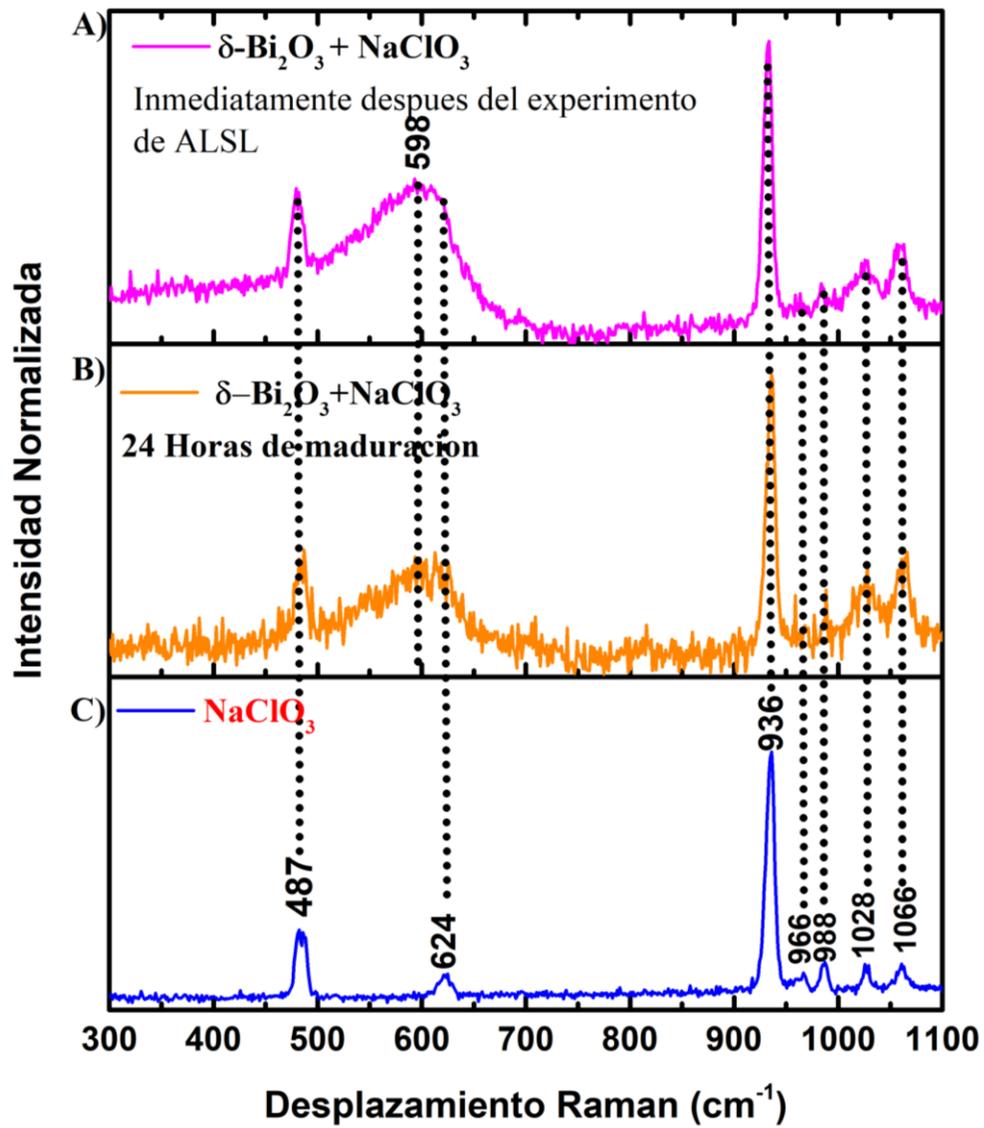


Figura 5.2. Espectros Raman de (A) Polvo del coloide que se obtuvo inmediatamente de la ablación de bismuto en NaClO (ac), (B) polvo del coloide con 24 horas de envejecimiento y (C) Clorato de sodio.

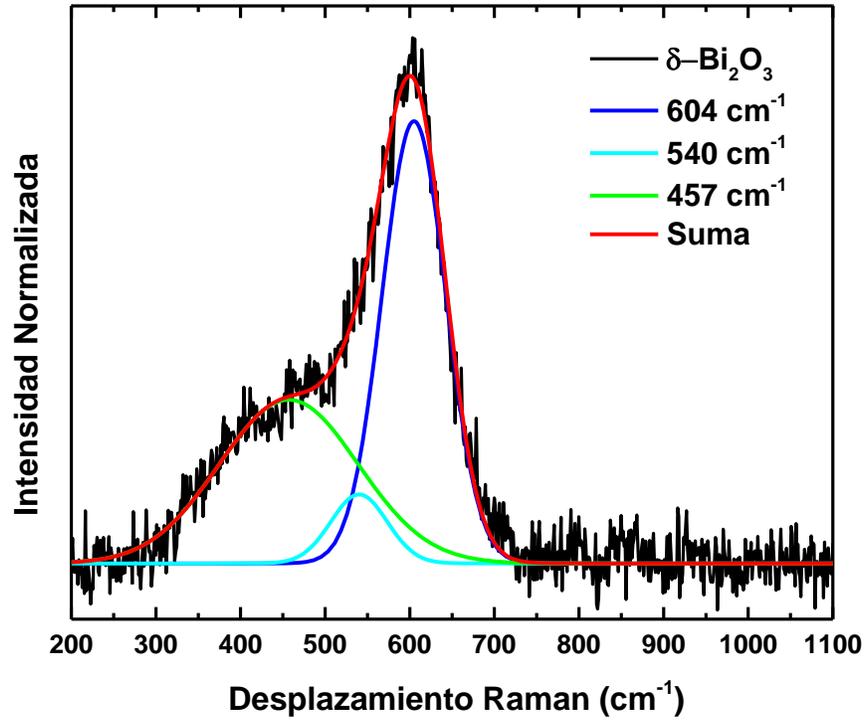


Figura 5.3. Espectro Raman de la muestra tipo P (nanopolvo lavado) preparada mediante ALSL.

Tabla X. Trabajos de la literatura donde se describe la banda característica Raman de la δ - Bi_2O_3 .

Grupo de investigación	Ruta de síntesis	Tipo de material obtenido	Frecuencia Raman característica de la δ - Bi_2O_3 (cm^{-1})
A. Dutta et. al. [10]	Autoencendido de citrato	Polvo	620
H. T. Fan [11]	Deposición reactiva	Película delgada	618
Depablos Rivera [12]	Deposición por pulverización	Películas delgadas	~600
C. Piqueras [13]	Inducción por radiación láser	Nanocables	619 625
A. Sethi et. al. [16]	Solución de combustión	Polvo	586
Este trabajo (CBMR)	ALSL	Nanopolvo	604

Como se puede observar, en los datos proporcionados en la **tabla X**, las posiciones de los modos vibracionales que caracterizan a la fase delta del Bi_2O_3 , dependen de los materiales con que se esté estabilizando la estructura del óxido de bismuto tipo fluorita. Indicando, de esta manera, la importancia que tiene, el agente estabilizante, ya que, provoca un reordenamiento en la subred de oxígeno.

Por lo tanto, queda demostrado que la técnica de ALSL tienen una alta eficiencia para la preparación exitosa de la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Además, es importante hacer mención que esta ruta de síntesis permite la obtención del material en estudio, en un solo paso, i.e. la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en polvo nanoestructurado.

5.2.2. Microscopía electrónica de barrido

En la **figura 5.4 (A)-(B)** se muestran micrografías SEM del polvo de la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que se obtuvo del coloide con 24 horas de envejecimiento, antes y después de realizarle la serie de lavados, respectivamente. En la **figura 5.4 (A)** se puede observar un micro-aglomerado de cristales que pertenecen al clorato de sodio (NaClO_3), que fueron identificados previamente por espectroscopía Raman (ver **figura 5.2**). En la **figura 5.4 (B)**, se puede notar la presencia de micro-cúmulos del material ablacionado y lavado, libre de cristales de NaClO_3 . En la **figura 5.5** se muestra una micrografía típica SEM del cúmulo superior mostrado en la **figura 5.4 (B)**, con una escala de $2\ \mu\text{m}$ y un aumento de 5500X. En esta, se puede apreciar mejor la morfología del aglomerado de material. La **figura 5.4 (C)** muestra el espectro EDS. El recuadro muestra el área donde se realizó la recolección de datos de EDS, que corresponde a una parte del grupo de partículas de polvo. El análisis químico elemental demuestra la presencia de Bi, O y Na, los cuales están presentes en los siguientes porcentajes atómicos (At. %): 47.3 % para Bi, 40.7 para O y 12% para el Na. Considérese que el porcentaje atómico teórico del óxido de bismuto (Bi_2O_3) es 40:60. Sin embargo, la baja cantidad de oxígeno que exhibió el EDS en la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (<60%) puede explicarse, y atribuirse a la presencia de vacancias de oxígeno, que es característica de esta estructura [10]. El Na revelado en el espectro EDS nos podría indicar que el polvo sintetizado podría estar dopado con sodio, puesto que el radio iónico del Na^+ ($1.02\ \text{Å}$) es muy similar al del Bi^{3+} ($1.03\ \text{Å}$), lo que es muy favorable para la sustitución de ion Bi^{3+} . Huang *et. al.* [17], reportaron un sistema dopado de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con iones de sodio (Na^+), usando la síntesis hidrotérmica. Demostraron mediante EDS que su material tiene un contenido en porcentaje atómico (At. %) de 58.02% para el Bi, 34.61% para el O y 7.37% para el Na. Aquí se observan dos casos; en el primero, los autores obtienen una baja concentración de oxígeno, y lo atribuyen a la formación de vacancias de este mismo, como consecuencia del proceso de dopado; y

el segundo, es que el porcentaje atómico de sodio, que ellos obtienen, es menor que el que se está consiguiendo a través de la síntesis de la $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ por ALSL. Lo que nos puede estar indicando la versatilidad que tiene la técnica de ALSL para estabilizar el material con Na. Aunque, aún faltan estudios por realizarse para conocer cómo es que se encuentra el sodio en la estructura del óxido de bismuto, por lo que se esperaría que en un futuro se puedan hacer pruebas de XPS. Nótese, que en el espectro aparece una señal de cobre, esto se debe al sustrato donde fue depositado el nanopolvo de la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para el análisis SEM.

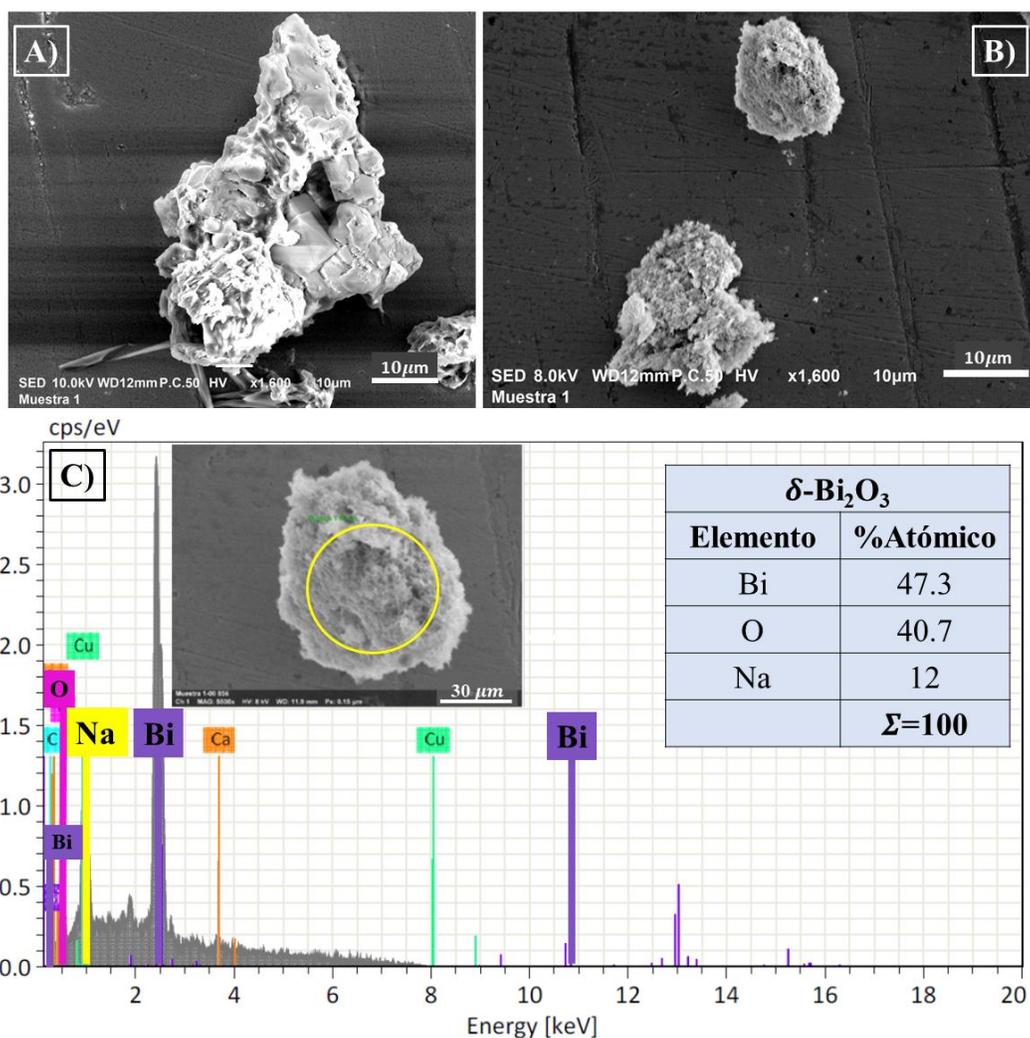


Figura 5.4. (A) Micrografía SEM del polvo obtenido del coloide que se dejó envejecer durante 24 horas, (B) SEM del polvo lavado y (C) Espectro EDS de la muestra de polvo de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenida por ALSL.

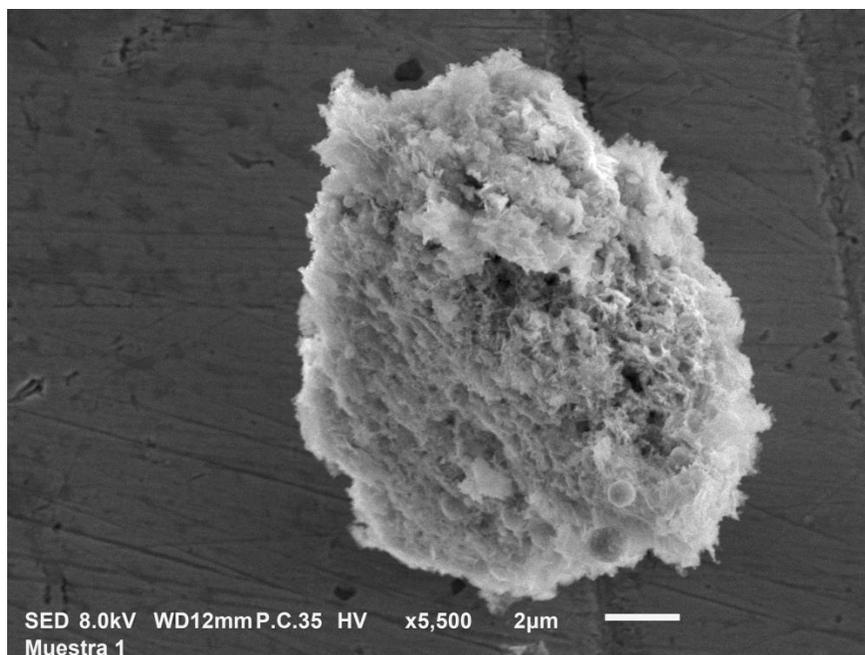


Figura 5.5. Micrografía SEM de un micro-aglomerado de nanopartículas de δ - Bi_2O_3 del polvo lavado obtenido por ALSL.

5.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

La morfología de las nanopartículas (NPs) obtenidas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). En la **figura 5.6 (A)** se observa una imagen TEM a baja magnificación tomada del polvo del coloide que se dejó envejecer por al menos 24 horas (material no lavado), y se puede ver que las NPs son esféricas con tendencia a la aglomeración. La distribución de tamaños (inserto **figura 5.6 (B)**) muestra que la mayoría de las NPs tienen un diámetro promedio de 18 nm. Una de las características que tienen algunas de las NPs que se prepararon mediante la técnica de ALSL, es la apariencia de ser *huecas*, esto se puede observar en la variación de contraste que tienen en su centro (Véase en la **figura 5.6 (C)**, en lo señalado por los recuadros). Este tipo de NPs (huecas) han sido reportadas por Desarkar *et. al.* [18], quienes prepararon nanopartículas huecas de Zn/ZnO con ablación láser de sólidos en líquidos. Usando un láser pulsado de nanosegundos (10 ns) tipo Nd:YAG (1064 nm), irradió un blanco de Zn sumergido en agua desionizada, obteniendo NPs esféricas solidas de Zn que posteriormente se oxidaron para formar óxido de zinc (ZnO), y finalmente nanopartículas huecas. Los autores sugieren que el lugar ideal para que se formen este tipo de NPs, es en el límite de las burbujas que se generan a partir de la irradiación

láser sobre el blanco de Zn (burbujas de cavitación), debido a que albergan las condiciones necesarias para la nucleación. No obstante, la producción de NPs huecas en el límite de las burbujas, depende en gran medida de la dinámica que tienen estas: antes del colapso de una burbuja, si no se adhiere una cantidad suficiente de nanopartículas, es posible que no se formen nanopartículas huecas [18]. Otra propuesta, para la formación de NPs huecas durante el proceso de ALSL la reportaron Niu *et. al* [19], quienes proponen que, durante el proceso de ablación, es más probable que primero se formen NPs sólidas, y después, a partir de la interacción con el medio líquido circundante, y a causa de un fenómeno llamando efecto Kirkendall, se formen finalmente las NPs huecas, favoreciendo a metales cuyos coeficientes de difusión en sus capas de oxido, sea muy alto, por ejemplo, Co, Ni, Zn, Fe, Cu y Bi [19, 20]. El efecto Kirkendall es el proceso que ocurre durante la oxidación de una partícula metálica, cuando su núcleo de metal se difunde rápidamente hacia afuera mientras que el oxidante se desplaza lentamente hacia adentro [19]. Niu *et. al.* [20] informaron sobre la preparación de NPs huecas de óxido de bismuto (60-80 nm) a través del efecto Kirkendall. Sin embargo, la síntesis no la realizó mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, si no por una ruta química. Es conveniente mencionar que aún se requiere de más estudios para determinar cómo es que se producen las nanopartículas huecas.

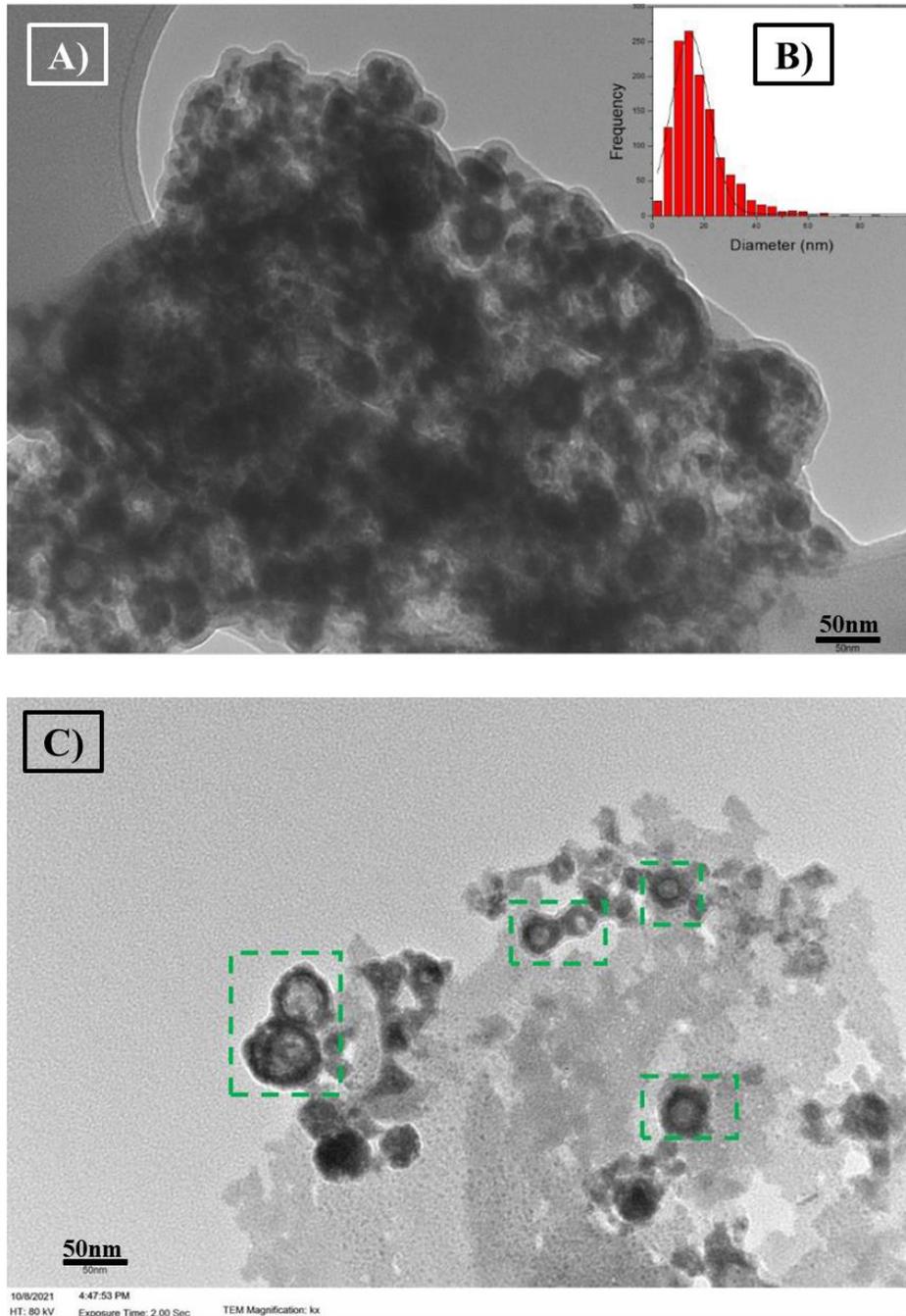


Figura 5.6. (A) Imagen TEM representativa de la suspensión coloidal con envejecimiento de 24 horas (muestra tipo c) preparada por ALSL, (B) histograma de la distribución de tamaño de la NPs y (C) Imagen TEM de NPs huecas.

Referencias

- [1] C. B. Morales Ramos, M. Camacho López, Estudio de la oxidación de nanopartículas de bismuto preparadas mediante la técnica ablación láser de sólidos en líquidos, Tesis, Mexico, 2019.
- [2] L. Torrisi, L. Silipigni, N. Restuccia, S. Cuzzocrea, M. Cutroneo, F. Barreca, B. Fazio, G. Di Marco and S. Guglielmino, "Laser-generated bismuth nanoparticles for applications in imaging and radiotherapy," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 119, pp. 62-70, 2018.
- [3] S. Dadashi, R. Poursalehi and H. Delavari, "Optical and structural properties of Bi-based nanoparticles prepared via pulsed Nd:YAG laser ablation in organic liquids," *Appl. Phys. A*, vol. 124, p. 406, 2018.
- [4] M. A. Gondal, T. A. Saleh and Q. Drmosh, "Optical Properties of Bismuth Oxide Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation in Liquids," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 4, pp. 1-4, 2012.
- [5] J. Bulmahn, G. Tikhonowski, A. Popov, A. Kuzmin, S. Klimentov, A. v. Kabashin and P. Prasad, "Laser-Ablative Synthesis of Stable Aqueous Solutions of Elemental Bismuth Nanoparticles for Multimodal Theranostic Applications," *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, vol. 10, p. 1463, 2020.
- [6] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu and Z. Xu, "Fabrication and photocatalytic property of α -Bi₂O₃ nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, pp. L43-L46, 2010.
- [7] M. A. Gondal, Q. A. Drmosh, T. A. Saleh y Y. Z. H., «Growth of metal oxide nanoparticles using pulsed laser ablation technique,» *Oxide-Based Materials and devices II*, vol. 7940, pp. 213-219, 2011.
- [8] S. Dadashi, H. Delavari and R. Poursalehi, "Optical Properties and Colloidal Stability Mechanism of Bismuth Nanoparticles Prepared by Q-switched Nd:Yag Laser Ablation in Liquid," *Procedia Materials Science*, vol. 11, pp. 679-683, 2015.
- [9] M. Flores-Castañeda, E. Camps, M. Camacho-Lopez, S. Muhl, E. García and M. Figueroa, "Bismuth nanoparticles synthesized by laser ablation in lubricant oils for tribological tests," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 643, pp. S67-S70, 2015.
- [10] S. Bandyopadhyay and A. Dutta, "Microstructural interpretation of vibrational properties and ionic transport mechanism in Dy stabilized δ -Bi₂O₃," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 682, pp. 80-88, 2016.
- [11] H. T. Fan, X. M. Teng, S. S. Pan, C. Ye, G. H. Li and L. D. Zhang, "Optical properties of δ -Bi₂O₃ thin films grown by reactive sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 231916, 2005.
- [12] O. Depablos-Rivera, A. Martínez and S. Rodil, "Interpretation of the Raman spectra of bismuth," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 157245, 2021.

- [13] M. Vila, C. Díaz-Guerra and J. Piqueras, "Laser irradiation-induced α to δ phase transformation," *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 71905, 2012.
- [14] M. W. Lister, "Decomposition of sodium hypochlorite: the uncatalyzed reaction," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 4, pp. 465-478, 1956.
- [15] C. Shanta Kumari, "Raman spectrum of sodium chlorate," *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)*, vol. 28, p. 500, 1948.
- [16] A. Sethi, J. Pandey, S. Uma and R. Nagarajan, "Luminescence properties of Eu^{3+} - and Tb^{3+} -doped δ - Bi_2O_3 stabilized by Th^{4+} substitution," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 2, pp. 1027-1036, 2019.
- [17] Y. Huang, Q. Jie, D. Wei, X. Liu and H. Jin Seo, "Hydrothermal synthesis of flower-like Na-doped α - Bi_2O_3 and improved photocatalytic activity via the induced oxygen vacancies," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 96, pp. 353-360, 2019.
- [18] H. S. Desarkar, P. Kumbhakar and K. Mitra, "One-step synthesis of Zn/ZnO hollow nanoparticles by the laser ablation in liquid technique," *Laser physics letters*, vol. 10, p. 055903, 2013.
- [19] K. Y. Niu, J. Yang, S. A. Kulinich, J. Sun and X. W. Du, "Hollow Nanoparticles of Metal Oxides and Sulfides: Fast Preparation via Laser Ablation in Liquid," *Langmuir*, vol. 22, p. 16652–16657, 2010.
- [20] K.-Y. Niu, J. Park, H. Zheng and A. P. Alivisatos, "Revealing Bismuth Oxide Hollow Nanoparticle Formation by the Kirkendall Effect," *Nano letters*, vol. 13, pp. 5715-5719, 2013.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

La fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ha sido sintetizada exitosamente mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. Hasta donde tenemos conocimiento, esta es la primera vez que se ha preparado la $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ usando esta técnica. El uso de hipoclorito de sodio como medio líquido y agente oxidante es un factor fundamental para la obtención de este polimorfo del óxido de bismuto. La espectroscopía Raman permitió determinar la presencia del $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en la suspensión coloidal. El cambio de color en el coloide, de marrón-oscuro a anaranjado, se debe a que el material ablacionado experimenta un envejecimiento (reacción con el medio líquido), completándose el proceso de oxidación. El lavado al que se sometió la suspensión coloidal que se dejó envejecer, demostró ser un método eficiente para remover las sales de NaClO_3 (subproducto del NaClO), y de esta manera conseguir la $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ libre de subproductos. La microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró micro-cúmulos compuestos por nanopartículas de polvo de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, donde se pudo ver claramente que el material tiende a aglomerarse. El análisis EDS del polvo confirma la presencia de bismuto, oxígeno y sodio. Un porcentaje considerable de Na fue encontrado, lo que puede indicar que el Bi_2O_3 sintetizado esté dopado con sodio. El tamaño promedio de las nanopartículas que conforman el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es de 18 nm. Los estudios de TEM indican que las nanopartículas que se obtuvieron son esféricas en su mayoría y algunas probablemente sean nanopartículas huecas, por lo que se requiere de más estudios para confirmar o descartar la presencia de este tipo de partículas.

Trabajo futuro

Se desea realizar algunas técnicas de caracterización adicionales para profundizar el estudio de la δ - Bi_2O_3 nanoestructurado, puesto que el trabajo de investigación que conlleva a la escritura de la presente solo es la apertura a un nuevo tema de estudio; que es la obtención de la δ - Bi_2O_3 a través de la técnica de ALSL. Por lo que es de interés, llevar a cabo análisis de:

- i. Difracción de rayos-X para el estudio de planos cristalográficos que constituyen las NPs.
- ii. Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS), para la determinación del ambiente químico del material, y poder visualizar con mayor certeza, como es que se encuentra el sodio como elemento dopante en la estructura.
- iii. UV-Vis se requiere para estudiar la absorbancia que tienen las nanopartículas y, asimismo calcular el ancho de banda del material.
- iv. Llevar a cabo análisis complementarios a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM); tales como difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés) y HRTEM.
- v. Estudio mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS por sus siglas en inglés). Esta técnica de caracterización nos permitirá determinar con precisión las especies contenidas en el material, a través de la ionización de estas, e interpretándolas mediante espectroscopia de emisión óptica (OES por sus siglas en inglés). Siendo un método complementario a XPS.
- vi. También, es de interés determinar la conductividad aniónica que presenta la δ - Bi_2O_3 sintetizada por mediante la técnica ALSL.

APÉNDICE A: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL BISMUTO

Propiedades Físicas	
Punto de fusión	271 °C
Punto de ebullición	1560 °C
Entalpia de fusión (ΔH°)	10.48 KJ · mol ⁻¹
Entalpia de vaporización (ΔH°)	179.1 KJ · mol ⁻¹
Densidad	9.747 gm·cm ⁻³
Entropía (S°) a 298.15 K	56.74 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹
Capacidad calorífica (C _p)	25.22 J·K ⁻¹ · mol ⁻¹
Resistividad eléctrica	106.8×10 ⁻⁸ Ω · m (273 K)
Conductividad térmica	7.87 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Susceptibilidad magnética másica	-1.684 × 10 ⁻⁸ Kg ⁻¹ · m ³
Electronegatividad	2.02 (Pauling) 1.67 (Allred)
Radios:	
Iónico Bi ³⁺	0.74 Å
Iónico Bi ⁵⁺	0.96 Å
Atómico	1.55 Å
Van der Walls	2.40 Å
Sistema cristalino	Romboédrico
Propiedades Químicas	
Símbolo	Bi
Numero atómico	83
Peso atómico	208,9804 UMA
Valencias	3 y 5
Números de oxidación	-3, +3 y +5