

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 073**

21 Número de solicitud: 202130722

51 Int. Cl.:

C22B 30/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.07.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.01.2023

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)

Avda. Blasco Ibañez, 13

46010 Valencia (Valencia) ES

72 Inventor/es:

DOLLE, Christian;

OESTREICHER, Victor y

ABELLAN SAEZ, Gonzalo

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Materiales de bismuto 2D anisotrópico y su procedimiento de obtención mediante síntesis coloidal**

57 Resumen:

Materiales de bismuto 2D anisotrópico y su procedimiento de obtención mediante síntesis coloidal.

La presente invención se refiere a material 2D de bismuto, también llamado bismuteno, con una estructura laminar tipo sándwich con al menos dos capas exteriores formadas por moléculas orgánicas que contienen átomos de azufre y al menos una capa interior formada por una red cristalina de átomos de Bi(0). Estos materiales son útiles en aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas, catalíticas o en almacenamiento y transformación de energía. Además, se refiere a un procedimiento de obtención de este material a partir de una sal de bismuto que reacciona con una amina por efecto de la aplicación de la radiación y una posterior reducción. Este procedimiento presenta un enfoque coloidal de obtención de cristales de Bi(0) basado en una reducción fotocatalítica de un complejo organometálico Bi(III) soluble que conduce a la generación de dichos cristales.

ES 2 933 073 A1

DESCRIPCIÓN**Materiales de bismuto 2D anisotrópico y su procedimiento de obtención mediante síntesis coloidal****SECTOR DE LA TÉCNICA**

5

La presente invención se refiere a un material bidimensional (2D) de bismuto, también llamado bismuteno, con una estructura laminar tipo sándwich con al menos dos capas exteriores formadas por moléculas orgánicas con átomos de azufre y al menos una capa interior formada por una red cristalina de átomos de Bi(0). También se refiere a un procedimiento de obtención de este material basado en un enfoque coloidal en el que se realiza una reducción fotocatalítica de un complejo organometálico de Bi(III) soluble que conduce a la generación de la red cristalina de Bi(0). Por tanto, la presente invención pertenece al campo de los nanomateriales basados en pnictógenos y sus procedimientos de obtención.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los materiales laminares post-grafeno presentan un gran interés científico debido a sus propiedades físicas y químicas sin precedentes al acercarse al límite bidimensional (2D). Estos sistemas podrían ser prometedores no sólo para aplicaciones (opto)electrónicas, sino también para la catálisis, el almacenamiento de energía o las aplicaciones biológicas. Entre todos los materiales laminares ultrafinos, los pnictógenos 2D ocupan un lugar destacado ya que sus propiedades pueden complementar o incluso superar en algunos casos al grafeno. Tanto el P como el As, Sb y Bi presentan alótropos laminares susceptibles de ser exfoliados. Sin embargo, la generación de capas finas anisotrópicas es cada vez más complicada conforme se desciende en la tabla periódica. Esto es debido a las crecientes fuerzas inter-capas presentes al aumentar el peso atómico ($P < As < Sb < Bi$). Esto se traduce en una drástica reducción de las dimensiones laterales y morfologías poco definidas cuando se realizan exfoliaciones en fase líquida, así como en grados de exfoliación muy bajos o nulos cuando se emplea la exfoliación micromecánica. De entre todos los pnictógenos 2D, el más difícil de exfoliar es el bismuto. Por lo tanto, obtener pnictógenos 2D, especialmente de bismuto, representa un desafío muy importante.

35 La síntesis escalable de pnictógenos 2D de alta calidad en general, y de bismuto en

particular, representa un gran desafío para la comunidad científica (*Applied Physics Reviews* 6, 021308 (2019)). Hoy en día las estrategias más comunes son la exfoliación en fase líquida y el crecimiento epitaxial. La exfoliación en fase líquida es el enfoque típico, aunque, en el caso del bismuto, esta técnica provoca una enorme reducción en las dimensiones laterales debido principalmente a las fuertes interacciones entre las capas, así como una pronunciada oxidación, afectando tanto las propiedades finales como el uso en dispositivos reales. La técnica de crecimiento epitaxial es extremadamente costosa y no permite la obtención de cristales independientes, lo que impide una producción masiva de estos materiales. En ambos casos, los procedimientos conducen principalmente a la generación de pequeñas nanopartículas de diferente tamaño y gran polidispersidad.

En el documento *J. Phys. Chem. B, Vol. 110, No. 51, 2006*, se describe la síntesis de nanocubos, nanoplacas triangulares, nanocinturones y esferas de Bi que emplean NaBiO_4 , polivinilpirrolidona y Fe(III), aunque estos materiales no pueden considerarse bidimensionales. En el documento *Nanoscale, 2018, 10, 21106–21115*, se describe la exfoliación ácida del Bi grueso empleando peroxodisulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, H_2SO_4 y H_2O_2 , que da lugar a partículas sin forma inferiores a 500 nm, sin control sobre la morfología y altamente defectuosas.

En *Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 1363–1366*, se describe la síntesis de nanocristales de Bi mediante la reducción del dodecanetiolo de bismuto, que se generó por la reacción de dodecanetiolo y neodecanoato de bismuto en octadeceno, y la posterior reducción con tri-n-octilfosfina (TOP). En *J. Phys. Chem. C 2014, 118, 2, 1155-1160*, se describe un proceso para obtener nanoesferas de bismuto mediante termólisis del acetato de bismuto en oleilamina. Pero en ninguno de los casos se obtienen materiales 2D.

Existe por tanto la necesidad de disponer de procedimientos eficientes de síntesis de cristales de pnictógenos 2D, y particularmente Bi, que permitan controlar su crecimiento y morfología y que sean fácilmente escalables.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a material 2D de bismuteno, con una estructura laminar

tipo sándwich con al menos dos capas exteriores formadas por moléculas orgánicas que contienen átomos de azufre y al menos una capa interior formada por una red cristalina de átomos de Bi(0). Estos cristales anisotrópicos de Bi(0) presentan más de 200 nm de dimensión lateral y una alta relación tamaño/espesor. La formación de enlaces covalentes entre los átomos de azufre de las capas exteriores y los átomos de Bi(0) más adyacentes induce una estabilidad que se traduce en resistencia a la degradación en atmósfera abierta. Las características del material dadas por esta estructura particular hacen que sea especialmente útil en aplicaciones catalíticas, magnéticas y opto-electrónicas.

10

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material 2D de bismuteno anteriormente mencionado. Dicho procedimiento presenta un enfoque coloidal basado en una reducción fotocatalítica de un complejo organometálico Bi(III) soluble que conduce a una generación de dichos cristales. Este sencillo enfoque sintético permite la fabricación de bismuteno 2D, allanando el camino hacia los cristales monocapa, y puede ser fácilmente escalado para utilizar estos cristales 2D en la implementación de interesantes aplicaciones médicas, propiedades topológicas y catálisis, por nombrar algunas.

15

Más específicamente, en la presente invención se describe la síntesis coloidal para la obtención de cristales 2D anisotrópicos de Bi(0), también denominado bismuteno, basados en la reducción fotoquímica de un complejo de Bi(III)-dodecanotiol. El rol de las variables de reacción (concentración de dodecanotiol (DDT), temperatura, intensidad y color de luz), el efecto sobre la cinética, y el tamaño y morfología de los cristales fueron evaluados y sus resultados se presentan a continuación. Una vez optimizadas las condiciones, cristales micrométricos ($>1,5 \mu\text{m}$) de Bi(0) romboédrico, con un espesor menor a los 10 nm, exhibiendo preferencialmente el plano [001] pueden ser fácilmente obtenidos. La meticulosa caracterización estructural, espectroscópica y química, permite afirmar que los cristales son monocristales (*single crystals*), sin defectos en superficies mayores a los 1000 nm^2 , con ausencia de oxidación y presentando una fina capa de tiol (fácilmente eliminable) que lo protege frente a la oxidación.

25

30

Mientras que los pnictógenos bidimensionales, especialmente el fosforeno, tienden a oxidarse fuertemente y, por tanto, a descomponerse en condiciones ambientales, el material de la invención presenta una enorme estabilidad a la oxidación que se

35

demuestra comparando los espectros Raman de hexágonos individuales en obleas de silicio con una capa de óxido de silicio directamente después de la síntesis y tras varios días (Ejemplo 3). Esta estabilidad es el resultado directo de un recubrimiento superficial basado en el procedimiento de síntesis de la presente invención.

5

Formación del complejo $3C_{12}H_{26}SH + Bi(C_{10}H_{19}O_2)_3 \rightarrow Bi(C_{12}H_{26}S)_3 + 3C_{10}H_{20}O_2$

Reacción fotoquímica utilizada en la obtención de Bi(0)

Reducción $3e^- + Bi^{III} \rightarrow Bi^0$ (A2)

Oxidación $2C_{12}H_{25}S^- \rightarrow (C_{12}H_{25}S)_2 + 2e^-$ (A3)

Global $2Bi(C_{12}H_{25}S)_3 \xrightarrow{h\nu} 2Bi^0 + 3(C_{12}H_{25}S)_2$ (A4)

10 Se sabe que los pnictógenos 2D tienden a sufrir una grave degradación en una atmósfera abierta. Por ejemplo, el fosforeno de pocas capas y el arseneno se oxidan completamente en horas. Sin embargo, esta limitación se supera con el procedimiento de síntesis de la invención, ya que el bismuteno de pocas capas queda protegido por un recubrimiento superficial. La estabilidad a la oxidación del material resultante queda
 15 demostrada por la caracterización estructural de los hexágonos de bismuteno individuales frescos en comparación con los hexágonos individuales caracterizados unos días más tarde, sin ninguna señal de envejecimiento.

Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un material que
 20 comprende cristales bidimensionales de Bi(0) caracterizado por que está formado por:

- al menos dos capas exteriores A que comprenden moléculas orgánicas R₂-SH, siendo R₂ alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado opcionalmente sustituido o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido,

25 - y al menos una capa interior B entre las capas A que comprende átomos de Bi(0) metálico formando una estructura cristalina,

donde los átomos de S de las moléculas orgánicas R₂-SH de las capas A están unidos covalentemente a los átomos de Bi(0) adyacentes de la capa B y donde dichas capas A y B se disponen formando una estructura laminar de tipo sándwich con orden anisotrópico en el eje de apilamiento.

30

Los cristales que forman este material son macrocristales híbridos bidimensionales (diámetro en el orden de los micrones, espesor en la escala del nanómetro). Las capas exteriores A se encuentran funcionalizadas con los átomos de azufre de R₂-SH y la

interior B es bismuto romboédrico, entendiéndose funcionalización como la incorporación de grupos funcionales que pueden formar enlaces covalentes y otros tipos de enlaces con las moléculas presentes en la estructura y con lo que se favorece la incorporación de otras moléculas u otros grupos funcionales a dicha estructura, confiriéndole nuevas propiedades y/o funcionalidades.

En una realización preferida, las capas A presentan un grosor de entre 0,5 a 3 nm. En una realización más preferida, las capas A presentan un grosor de 1,5 nm.

En una realización preferida, la capa B presenta un grosor de entre 5 a 10 nm. En una realización más preferida la capa B presenta un grosor de 7 nm.

En otra realización preferida, el Bi(0) de la capa B presenta estructura cristalina romboédrica (PDF #44-1246).

En otra realización preferida, el material de la invención forma cristales de morfología hexagonal. Estos cristales preferiblemente poseen un diámetro superior a 1.000 nm, pudiendo ser más preferiblemente de hasta 10-25 micrones, y/o un grosor inferior a 20 nm, pudiendo ser más preferiblemente de hasta 3 nm, y/o una relación de aspecto superior a 500.

En otra realización preferida, las capas exteriores A poseen menor densidad que la interior B.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material con nanocristales de Bi(0) anteriormente descrito que comprende las siguientes etapas:

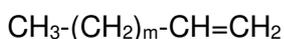
a) preparar una disolución de una sal de bismuto con la siguiente fórmula:



(I)

donde R₁ es un alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado,

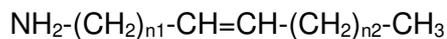
en un disolvente orgánico con la siguiente fórmula:



(II)

donde m es un valor entero seleccionado de entre 1 y 20,

y añadir una amina con la siguiente fórmula:



5

(III)

donde n1 y n2 son valores enteros seleccionados independientemente de entre 1 y 10,

b) aumentar la temperatura de la mezcla de reacción obtenida en (a) a una temperatura de entre 150-250 °C, someter a vacío y aplicar radiación con una longitud de onda de entre 430 y 530 nm,

c) romper el vacío del medio de reacción de (b) mediante la introducción de un gas inerte,

d) añadir a la mezcla de reacción un agente reductor con la siguiente fórmula:

15



(IV)

donde R₂ se selecciona de entre alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado opcionalmente sustituido o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido,

e) detener la reacción y separar el producto obtenido.

20

El término “alquilo” se refiere, en la presente invención, a radicales de cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, que tienen entre 1 y 18 átomos de carbono, uniéndose al resto de la molécula por enlace sencillo, por ejemplo, pero sin limitarse a, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, dodecilo, etc.

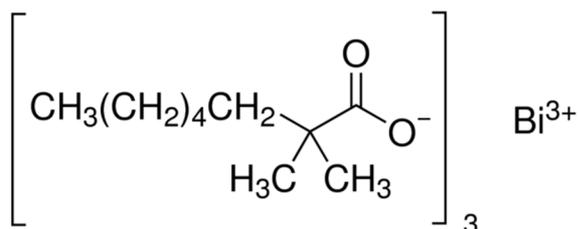
25 Estos grupos alquilo pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes como halógenos, hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, carbonilo, ciano, acilo, alcóxicarbonilo, amino, nitro, mercapto y alquiltio.

El término “arilo” se refiere, en la presente invención, a anillos aromáticos sencillos o múltiples, que tienen de entre 5 a 10 eslabones en los que se ha eliminado un protón del anillo. Preferiblemente, el grupo arilo tiene de 5 a 7 átomos de carbono. Los grupos arilo son, por ejemplo, pero sin limitarse a fenilo, naftilo, difenilo, indenilo, fenantrilo o antracilo. Los radicales arilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógenos, hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, carbonilo, ciano, acilo, alcóxicarbonilo, amino, nitro, mercapto y alquiltio.

35

En una realización preferida, en la sal de bismuto de fórmula (I), R₁ es un alquilo C₈ lineal o ramificado.

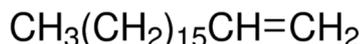
- 5 En una realización más preferida, la sal de bismuto de fórmula (I) es la siguiente:



En otra realización preferida, en el disolvente orgánico de fórmula (II) m es un valor entero seleccionado de entre 10 y 18.

10

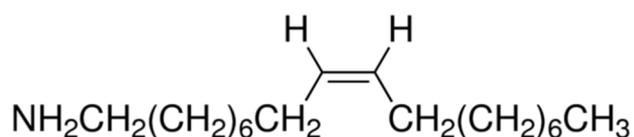
En una realización más preferida, el disolvente orgánico de fórmula (II) es el siguiente:



En otra realización preferida, en la amina de fórmula (III) n₁ y n₂ son un valor entero seleccionado independientemente de entre 5 y 8.

15

En una realización más preferida, la amina de fórmula (III) es la siguiente:



- 20 En otra realización preferida, la temperatura en la etapa (b) es de 200°C.

En otra realización preferida, la radiación de la etapa (b) se aplica durante un tiempo de entre 10 y 30 minutos, preferiblemente 15 minutos.

- 25 En otra realización preferida, el gas inerte de la etapa (c) es un gas oxidante. Más preferiblemente se selecciona de entre argón, nitrógeno o dióxido de carbono.

En otra realización preferida, en el agente reductor de fórmula (IV), R₂ se selecciona de

entre un alquilo C₈-C₁₂ lineal o un fenilo. Más preferiblemente, el agente reductor de fórmula (IV) se selecciona de entre dodecanotiol o tiofenol.

5 En una realización preferida, la reacción se detiene en la etapa (e) mediante una disminución brusca de temperatura que puede ser realizada con un baño de hielo.

En otra realización preferida, el producto se separa en la etapa (e) por centrifugación.

10 Otro aspecto de la invención se refiere al uso del material con nanocristales bidimensionales de Bi(0) anteriormente descrito para almacenamiento y generación de energía, por ejemplo en baterías de Li, Na o K; para electrocatálisis o catálisis orgánica; para la obtención de materiales (opto)electrónicos; para aplicaciones fotónicas; en agentes de contraste para pruebas diagnósticas.

15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- (a) Muestra el procedimiento sintético para la obtención de pocas capas de bismuteno bidimensional (2D). Una solución de BiNeo y OA en ODE es desgasificada a 200 °C, después se agrega DDT a la mezcla de reacción. La formación del complejo Bi-
20 DDT es evidenciado por el color amarillo de la solución. Posteriormente, el Bi(III) se reduce a Bi(0) mientras que el tiol se oxida a disulfuro. (b) BF-TEM de un cristal individual de Bi(0) con un diámetro mayor a 1,5 μm, (c) difracción de electrones (SAEP) que permite observar el ordenamiento romboédrico a lo largo del eje [001]. (d) Imagen de TEM de alta resolución. (e) AFM realizado en modo *tapping* indicando la escala en el
25 eje z. (f) Patrón de PXRD que permite corroborar en términos generales la obtención de Bi(0) con estructura romboédrica (PDF#44-1246). (g) Espectro Raman de cristal individual (el recuadro muestra micrografía óptica), registrado con láser rojo (633 nm), mostrando exclusivamente los picos Eg y A1g.

30 **Figura 2.-** a) Dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de DDT. La curva negra, 3 equivalentes de DDT respecto a Bi(III), mientras que la curva gris presenta un exceso de DDT (1000 mM). Fotografías de las soluciones al comienzo (amarillo. Bi-DDT) y final (negro. Bi(0) NPs) de la reacción. b) Imagen de TEM que permite observar la presencia de Bi(0) NPs con morfología esférica.

35

Figura 3.- Dependencia de la luz y la temperatura en la obtención de Bi(0) mediante reducción fotoquímica. Imágenes de BF-TEM representativas de los nanomateriales obtenidos para las diferentes temperaturas evaluadas utilizando luz LED blanca de distinta intensidad: 807 lm (a) y 2000 lm (b). Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura e intensidad de luz o brillo (c). Espectros de emisión característicos de las lámparas LED utilizadas: 807 lm (gris) y 2000 lm (negro) (d). El recuadro gris indica la región del espectro electromagnético responsable de la reacción fotocatalítica, 450-550 nm.

Figura 4.- Imagen de AFM de una partícula hexagonal (a) de la cual se extrae el perfil de espesor (b). Espectro Raman típicamente obtenido con las señales E_g y A_{1g} (c).

Figura 5.- Imagen BF-STEM (a) y señales integradas de EDS para Bi (b), S (c) y O (d). Espectro EDS señalizando las líneas Bi-M, Bi-L y S-K (e). Ajuste de la señal de EDS en la región de energía comprendida para las líneas Bi-M y S-K considerando la señal de azufre.

Figura 6.- Espectro de XPS del material obtenido mediante el procedimiento de síntesis donde se observa una clara señal característica de S 2p que se superpone con las señales de Bi 4f. (a). Después de la eliminación de esta capa superficial que contiene S mediante decajado por Ar^+ , no se observan señales de S y en su lugar se puede observar las señales de Bi(0) exclusivamente (b).

Figura 7.- Imagen de AC-HAADF-HRSTEM de Bi(0) donde puede observarse una superficie libre de defectos en una escala mayor a 1000 nm^2 . En el recuadro se puede encontrar un FFT de la imagen.

Figura 8.- Caracterización del precursor organometálico de Bi(III): Patrón de PXRD. *Recuadro:* aumento en el rango $2-10^\circ$. Los tres primeros picos pueden ser indexados con un grupo $00l$ con una distancia interlaminar de 31.7 \AA (A). Espectroscopia ATR-FTIR. La ausencia de señales a 2500 cm^{-1} (vibraciones S-H) asegura la ausencia de tiol libre, sugiriendo enlaces Bi-S (B). El espectro de reflectancia difusa UV-Vis presenta un máximo de absorción en 417 nm (C). Análisis termogravimétrico realizado en atmósfera inerte (He, 20 mL/min) a $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, permite observar un único paso de descomposición a $305 \text{ }^\circ\text{C}$ (D).

Figura 9.- Espectros de absorción UV-Vis para soluciones conteniendo mezclas de Bi-Neo, DDT y amina.

- 5 **Figura 10.** Inspección de la sección transversal de partículas hexagonales obtenidas por el método de la invención. Se observa una estructura sándwich basada en la capa superficial de ca. 1,5 nm y una sección del núcleo de ca. 7 nm. Experimento (izquierda), simulación (centro) y modelo (derecha).
- 10 **Figura 11.** Plasmones superficiales localizados de bismuteno de pocas capas sintetizado coloidalmente. a) Datos experimentales STEM-EELS: a1) datos HAADF-STEM con las posiciones indicadas para la extracción de los espectros EEL. a2)-a5) intensidades EELS integradas que muestran 4 modos plasmónicos distintos en los rangos de energía indicados. b) Simulación de las intensidades EELS de hexágonos
- 15 individuales.

EJEMPLOS DE LA INVENCION

Ejemplo 1: síntesis de Bi₂D

- 20 En este proceso, un precursor orgánico soluble de Bi(III) fue reducido bajo la influencia de luz y temperatura, utilizando dodecanotiol como agente reductor. El material obtenido fue separado de la mezcla de reacción mediante centrifugación y lavado con cloroformo. Como primer paso, se preparó una solución stock de 100 mM de neodecanato de bismuto (BiNeo) en 1-octadeceno (ODE), disolviendo 3,614 g de BiNeo en 25 mL de
- 25 ODE. En el caso particular de la síntesis coloidal, 125 μ mol (1,25 mL) de esta solución fueron pipeteados e introducidos en un balón de dos bocas de 50 mL. Posteriormente, se agregaron 22,22 mL de ODE y 1,235 mL de oleilamina (3,75 mmol, 30 eq.). El sistema se sometió a vacío, mientras se calentaba en baño de aceite (200 °C) bajo constante agitación magnética (400 RPM) y se iluminaba continuamente utilizando una lámpara
- 30 LED. Tras 13 minutos de desgasificado, se cambió a atmósfera de argón, mientras la mezcla de reacción permaneció a 200 °C durante 2 minutos más. A través de un septum, y utilizando una jeringa, se inyectaron 0,3 mL (1,25 mmol, 10 eq.) de dodecanotiol (DDT). La mezcla resultante se dejó reaccionar por 30–40 segundos. Al agregar DDT, la mezcla de reacción se volvió inmediatamente amarilla, indicando la formación de Bi-
- 35 DDT. El complejo de Bi(III) fue reducido fotoquímicamente a Bi(0) mientras que el DDT

se oxidó a disulfuro. La reducción de Bi(III) a Bi(0), y consecuentemente el final de la reacción, se confirmó por la aparición de un color negro (ver evolución de color en el esquema de la Fig. 1a), presentando un marcada textura nemática (una primera evidencia de la alta anisotropía de los cristales). La reacción fue detenida sumergiendo el balón en baño de hielo durante 5 minutos. Después, la solución fue centrifugada (10k RPM, 10 minutos) en caja seca de argón para evitar la oxidación de los cristales de Bi(0).

Tras la separación de los cristales 2D de Bi(0), el sólido fue redispersado en cloroformo y lavado por centrifugación 3 veces (10 k RPM, 10 minutos). De esta forma, se buscó intercambiar el ODE remanente con cloroformo, permitiendo así secar el sólido más fácilmente.

El producto final se dejó secar en la caja seca, o bien se almacenó como suspensión en cloroformo, para ser utilizado en las caracterizaciones posteriores. En el caso de las microscopias, las suspensiones se sonicaron antes de utilizar (TEM, SEM, AFM, Raman), mientras que en otros ensayos se utilizó el sólido final seco (PXRD, TGA).

Nombre	Fórmula	Código
Neodecanoato bismuto	$Bi(C_{10}H_{19}O_2)_3$	$Bi(neo)_3$
Dodecanotiolato bismuto	$Bi(C_{12}H_{25}S)_3$	$Bi(C_{12}S)_3$
Dodecanotiol	$C_{12}H_{25}SH$	$C_{12}SH$
Dodecildisulfuro	$(C_{12}H_{25}S)_2$	$(C_{12}S)_2$
Oleilamina	$C_{18}H_{35}NH_2$	$C_{18}NH_2$
Octadeceno	$C_{18}H_{36}$	C_{18}

Tabla 1. Reactivos químicos, fórmulas moleculares y códigos.

20

Ejemplo 2: Caracterización de los cristales 2D de bismuto

La Figura 1 recoge la caracterización microscópica y estructural de los cristales 2D hexagonales de Bi(0) obtenidos. En Figura 1b) una imagen en baja magnificación de BF-TEM permite observar cristales de alrededor de 1,5 μm de diámetro exhibiendo morfología hexagonal. En Figura 1c), el patrón de difracción de electrones (SAEP) provee una clara prueba de una estructura cristalina romboédrica, donde la cristalita se encuentra orientada en el eje [001], a lo largo del eje de apilamiento del cristal laminar. HRTEM (d) y AFM (e) confirman la morfología hexagonal de los cristales laminares obtenidos. El patrón de PXRD en (f) puede ser perfectamente indexado con la estructura

cristalina reportada para Bi romboédrico (PDF#44-1246), proveyendo una prueba final de la estructura romboédrica global de los cristales obtenidos.

5 El complejo Bi-DDT fue identificado como la especie activa en la reacción de reducción de Bi(III) a Bi(0), la cual puede ser monitoreada incluso a temperatura ambiente (ver Ejemplo 3 más adelante). En la Figura 2a) se observa la dependencia de la velocidad de reacción en función de la concentración de DDT. Cuando se utiliza la cantidad de DDT estequiométrica (3 equivalentes respecto de Bi(III), curva negra) la reacción es considerablemente más lenta que cuando se utiliza un exceso de 1000 mM de DDT (curva gris). Más allá de la concentración de DDT utilizada, en todos los casos
10 evaluados, a temperatura ambiente se obtienen nanopartículas esféricas de tamaño inferior a 20 nm (ver Figura 2b). Es importante mencionar que la reacción necesita indispensablemente de luz visible para que tenga lugar la reducción de Bi-DDT a Bi(0). Si el precursor Bi-DDT, o la mezcla de reacción, es almacenado en la oscuridad la
15 reducción no acontece.

Teniendo en cuenta el comportamiento a temperatura ambiente, también se evaluó la dependencia de la velocidad de reacción y la morfología resultante ya sea con la intensidad de luz como también la temperatura de reacción. Los resultados se
20 encuentran recogidos en la Figura 3. Globalmente, se puede observar una clara tendencia entre la velocidad de reacción y la temperatura. A mayores temperaturas el tiempo necesario para reducir Bi(III) a Bi(0) disminuye considerablemente, como se puede observar en la Figura 3c) (nótese que el eje temporal se encuentra en escala logarítmica). Además del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción,
25 también se puede observar un marcado incremento en la velocidad de reacción cuando se utilizan lámparas LED más brillantes/intensas (cuadrados negros, 2000 lm vs círculos grises, 807 lm). En la Figura 3d) se presenta el espectro de emisión de las lámparas donde más allá del cambio en la intensidad se puede observar que ambas emisiones son similares, descartándose así efecto por cambios en el espectro de emisión. A su
30 vez, se realizaron experimentos empleando luz roja y azul, que permiten concluir que únicamente la emisión azul es la responsable de incrementar la velocidad de reacción (recuadro gris, Figura 3d). Curiosamente, la luz roja puede incluso reducir levemente la velocidad de reacción.

Como se observa en la Figura 3a), la temperatura juega un rol clave sobre la morfología de los cristales de Bi(0). Mientras que a bajas temperaturas prevalecen las partículas esferoidales, el aumento de esta favorece el facetado de las partículas que finalmente se desarrollan en materiales 2D altamente anisotrópicos a temperaturas de 200°C, o superiores. Interesantemente, en el caso donde se emplea la temperatura máxima y la luz más intensa, el tamaño de los cristales decrece nuevamente, observándose un crecimiento a lo largo del eje de apilamiento (espesor) más pronunciado.

Tras este análisis, los parámetros 200°C y 2000 lm fueron elegidos como las condiciones sintéticas optimizadas. La Figura 4 presenta una imagen de AFM a) indicando el sector donde se realizó la medida de espesor b). El espectro Raman de un cristal de 8 nm de espesor es presentado en el Figura 4c), donde se pueden observar los típicos modos doblemente degenerados *in-plane* y *out-of-plane* con simetrías E_g y A_g^1 con desplazamientos Raman de 74,8 y 99,8 cm^{-1} , respectivamente. Los espectros fueron medidos utilizando un láser HeNe con una longitud de onda de emisión de 632,8 nm. La caracterización realizada por microscopía Raman permite descartar la presencia de Bi_2O_3 (señales alrededor de 320 cm^{-1}), garantizando la ausencia de oxidación en los cristales de Bi(0).

Los mapeos de STEM-EDS revelan la composición elemental de los cristales hexagonales de Bi(0) con una pequeña cantidad de azufre (S) sobre la superficie. En la Figura 5b-d) se presenta el mapeo de los elementos Bi, S y O. Mientras que Bi y S se encuentran igualmente distribuidos, la ausencia de O en el cristal garantiza la pureza de los cristales obtenidos (superficie nativa sin oxidación). La Figura 5e) presenta el espectro de EDS integrado indicando la línea S-K. Dado que la señal de azufre se superpone considerablemente con las líneas de Bi-M, se realizó un ajuste de la señal de EDS en el rango de energía 2,20–2,65 keV. Los resultados se presentan en la Figura 5f-g. De esta forma resulta claro que únicamente se puede realizar un ajuste cuantitativo de la señal de EDS si se considera la intensidad de la línea S-K.

30

Las medidas de XPS confirman la presencia de azufre sobre la superficie de los cristales de Bi. Análogamente al caso de las medidas de EDS, las energías de Bi 4f y S 2p se superponen, impidiendo una inequívoca caracterización de la química superficial de los cristales (Figura 6a). Sin embargo, después de realizar un decapado utilizando iones Ar^+ para remover las primeras capas superficiales, puede observarse inequívocamente

35

la señal de Bi(0) característica (Figura 6b). Esta/s primera/s capa/s superficial/es rica/s en azufre actúa/n como una barrera frente a la oxidación preservando la identidad del material.

5 La Figura 7 presenta una imagen de HAADF-HRSTEM con corrección de aberración, donde a su vez, se observa una transformada rápida de Fourier, FFT (*Fast Fourier Transformation*). Como se observa, el material es un cristal único (*single crystal*) sin defectos considerables a larga escala (>1000 nm²).

10 Ejemplo 3: Química superficial

En particular, se realizó una investigación más detallada empleando técnicas espectroscópicas, concretamente XPS y STEM-EDS en combinación con espectroscopia Raman. En la Figura 5, la cartografía STEM-EDS muestra las señales integradas Bi-M, S-K, y O-K junto a una imagen BF-STEM. Los datos TEM de mayor
15 aumento contenidos en ED presentan un fino borde amorfo alrededor de los cristallitos de Bi que son indicativos del grosor de la capa de recubrimiento.

De la EDS se desprende que el Bi y el S están distribuidos por igual, mientras que la
20 señal de oxígeno y carbono puede correlacionarse claramente con la película de soporte subyacente del TEM. Como se muestra en el recuadro de la Figura 5e, sólo la contribución adicional de azufre permite un ajuste correcto de la señal integrada obtenida. La sensibilidad superficial de la fotoespectroscopia de rayos X ayuda a aclarar la presencia de una capa superficial rica en azufre, como se ve en la Figura 6.
25 Curiosamente, la fuerte contribución de S 2p entre 165–170 eV apunta hacia especies de azufre fuertemente oxidadas, indicativas de la protección del oxígeno.

En condiciones de vacío en la XPS se realizó un breve *sputtering* de Ar (30 s) para eliminar esta capa de recubrimiento con el resultado que se muestra en la Fig. 6 a y b.
30 Tras el grabado se puede seguir una pérdida casi completa de las intensidades XPS relacionadas con el carbono (285 eV) y el oxígeno (532 eV), así como la desaparición de la contribución S 2p entre 165–170 eV (Figura 6b). Poniendo el foco en la región Bi 4f, es evidente un desplazamiento de ambas contribuciones 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, lo que da lugar a una superficie Bi(0) pura. Por lo tanto, el *sputtering* de Ar permite una eliminación
35 sencilla y eficaz de la capa protectora y da un fácil acceso al Bi(0) puro no oxidado.

La combinación de XPS sensible a la superficie y EDS resuelta espacialmente permite, por lo tanto, concluir el recubrimiento superficial igualmente distribuido con las especies protectoras de azufre que, al mismo tiempo que separa al Bi de la degradación ambiental, puede ser fácilmente eliminado por *sputtering* de haz de iones.

5

Por último, para demostrar inequívocamente la capa protectora a base de azufre, se ha realizado una inspección en sección transversal de las micropartículas hexagonales. La Figura 10 muestra la imagen TEM registrada sobre una partícula hexagonal. Como se puede observar, el material presenta un ordenamiento de los átomos en toda la zona inspeccionada. Curiosamente, se pueden observar dos secciones diferentes, a saber, la superficie exhibe una distribución atómica diferente en comparación con la parte interior. Mientras que en el núcleo de la micropartícula la estructura corresponde al Bi romboédrico (como se demostró por PXRD en la Figura 1), la superficie consiste en una disposición altamente ordenada de los átomos de Bi-S, responsable de la falta de oxidación superficial (Figura 5d). Estos resultados confirman la aparición de una estructura tipo sándwich compuesta por un núcleo de Bi romboédrico y Bi funcionalizado protector unido covalentemente al DDT (átomos de azufre).

Ejemplo 4: Modos de plasmón de superficie

20

Tras aclarar la funcionalización/protección de la superficie mediante técnicas espectroscópicas, se utilizaron imágenes del espectro STEM-EELS monocromáticas y con corrección de aberración para investigar el comportamiento plasmónico del material en el régimen de bajas pérdidas de energía. En el EELS se suelen sondear las excitaciones electrónicas en orbitales desocupados. Aquí se investigó la región de bajas energías del material. Los modos de baja energía observados pueden dar acceso a modos fonónicos (< 1 eV), resonancias plasmónicas superficiales localizadas (1–10 eV), así como modos plasmónicos de volumen (~20–50 eV). Estos modos ópticos indicativos de una superficie metálica son especialmente interesantes para la fotónica y la catálisis.

30

La observación de plasmones superficiales localizados es una prueba de la alta calidad de la superficie, habitualmente la calidad de la emisión plasmónica en sistemas de bismuto se ve deteriorada por la acumulación de defectos y distorsiones en el ordenamiento cristalino. Como se muestra en la Figura 1, las micropartículas hexagonales de bismuto sintetizadas coloidalmente no muestran defectos cristalinos

35

mencionables, ni localmente (HR-STEM) ni globalmente (PXRD), lo que pone de manifiesto las ventajas del enfoque coloidal del procedimiento de la invención.

5 Esta excepcional calidad del material permite visualizar distintos modos plasmónicos en un rango de energía inferior a 10 eV. La Figura 11a muestra una imagen STEM de un hexágono investigado, los modos resueltos (a2-a5), así como las distribuciones de campo calculadas (b2-b5). La extraordinaria calidad de la superficie en combinación con la microscopía electrónica de última generación permite así la medición directa de estos modos superficiales sin necesidad de ningún tratamiento previo.

10

En concreto, se han podido visualizar cuatro modos plasmónicos diferentes a las energías indicadas. La comparación con los resultados simulados revela una excelente coincidencia de la localización cerca de las superficies. Para extraer los espectros EEL localizados, se realizó una deconvolución logarítmica de Fourier y una posterior sustracción de la ZLP deconvolucionada adquirida en el vacío.

15

Descripción de la metodología en las medidas:

Microscopía electrónica:

20 La microscopía electrónica de transmisión (de barrido) y la difracción se han llevado a cabo en cristales de Bi(0) colados en soportes de muestra TEM cubiertos con una película de carbono de encaje de una solución de CHCl_3 . Para el AC-HRSTEM se utilizó un JEOL-ARM200F, operado a 200kV. Las mediciones de TEM y ED se llevaron a cabo utilizando un Tecnai F20 (200kV) o un JEOL JEM1010 (100kV). Los mapeos EDXS se registraron en un FEI Titan Themis300 (300kV). Los datos de microscopía electrónica de barrido se adquirieron en un FEG Hitachi S4800, operado a 10kV. Las muestras para las mediciones de AFM, SEM y Raman se prepararon mediante el vertido de una solución de Bi(0) en obleas de silicio con una capa de óxido de silicio estándar y dejando que se evaporara el CHCl_3 .

30

Microscopía de fuerza atómica:

La microscopía de fuerza atómica se llevó a cabo utilizando un Veeco Nanoscope IVa, operado en modo de golpeo con voladizos de Si.

Espectroscopia Raman:

35

Las mediciones espectroscópicas Raman se realizaron con un Horiba LabRam HR Evolution, utilizando un láser HeNe (632,8 nm) con una potencia final de 7,6 μ W y un objetivo 100x (NA 0,9).

5 **Difracción de rayos X en polvo:**

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (PXRD) se obtuvieron empleando una plataforma de rayos X PANalytical Empyrean con una plataforma capilar (diámetro: 0,7 mm) y radiación de cobre (Cu K α = 1,541 78 Å). Las mediciones se realizaron por triplicado en el rango 2-theta 2–70° empleando un tamaño de paso de 0,02°/paso con un tiempo de integración de 1 s.

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS):

Las medidas de XPS se registraron en un Thermo Scientific™ K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer. Se empleó la radiación de rayos X Al K α como fuente de rayos X. Para todos los elementos se registraron más de 100 espectros empleando un paso de 0,1 eV con un punto enfocado superior a 400 μ m. Los datos XPS se analizaron con el software Thermo Advantage v5.9912.

Sección transversal FIB:

La FIB se llevó a cabo con un FIB-SEM de doble haz FEI Helios G4. Para la sección transversal se eligió un cristalito representativo y se depositó una capa protectora de Pt sobre el cristalito. Después se cortaron dos trincheras en el sustrato de silicio con iones de Ga de 30 kV. La lámina se fijó a la aguja de un micromanipulador y se levantó de la oblea de silicio y se soldó a una rejilla de cobre Omniprobe utilizando Pt. A continuación, la lámina se adelgazó hasta alcanzar la transparencia electrónica (grosor de unos 80 nm) con iones de Ga. A continuación, la muestra de la lámina se investigó en un TEM Philips CM200 FEG, operado a 200 kV.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende cristales bidimensionales de Bi(0) caracterizado por que está formado por:
 - 5 - al menos dos capas exteriores A que comprenden moléculas orgánicas R₂-SH, siendo R₂ alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado opcionalmente sustituido o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido,
 - y al menos una capa interior B entre las capas A que comprende átomos de Bi(0) metálico formando una estructura cristalina,
- 10 donde los átomos de S de las moléculas orgánicas R₂-SH de las capas A están unidos covalentemente a los átomos de Bi(0) adyacentes de la capa B y donde dichas capas A y B se disponen formando una estructura laminar de tipo sándwich con orden anisotrópico en el eje de apilamiento.
- 15 2. Material según la reivindicación 1, donde las capas A presentan un grosor de entre 0,5 a 3 nm.
3. Material según la reivindicación 2, donde las capas A presentan un grosor de 1,5 nm.
- 20 4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa B presenta un grosor de entre 5 a 10 nm.
5. Material según la reivindicación 4, donde la capa B presenta un grosor de 7 nm.
- 25 6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el Bi(0) de la capa B presenta estructura cristalina romboédrica (PDF #44-1246).
7. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho material
- 30 forma cristales de morfología hexagonal.
8. Material según la reivindicación 7, donde los cristales poseen un diámetro superior a 1.000 nm.
- 35 9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde los cristales

poseen un grosor inferior a 20 nm.

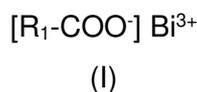
10. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde los cristales poseen una relación de aspecto superior a 500.

5

11. Material según la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde las capas exteriores A se encuentran funcionalizadas con átomos de azufre y la interior B es bismuto romboédrico.

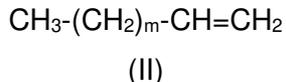
10 12. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una disolución de una sal de bismuto con la siguiente fórmula:



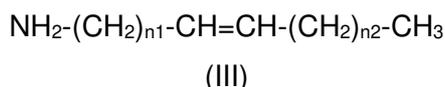
15 donde R_1 es un alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado,

en un disolvente orgánico con la siguiente fórmula:



20 donde m es un valor entero seleccionado de entre 1 y 20,

y añadir una amina con la siguiente fórmula:



25 donde n_1 y n_2 son valores enteros seleccionados independientemente de entre 1 y 10,

b) aumentar la temperatura de la mezcla de reacción obtenida en (a) a una temperatura de entre 150–250°C, someter a vacío y aplicar radiación con una longitud de onda de entre 430 y 530 nm,

30 c) romper el vacío del medio de reacción de (b) mediante la introducción de un gas inerte,

d) añadir a la mezcla de reacción un agente reductor con la siguiente fórmula:



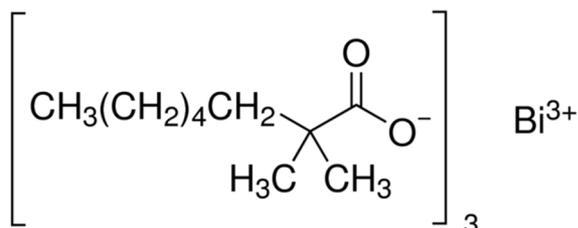
35 donde R_2 se selecciona de entre alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado opcionalmente

sustituido o arilo C₅-C₁₀ opcionalmente sustituido.

e) detener la reacción y separar el producto obtenido.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde R₁ en la sal de bismuto de fórmula (I) es un alquilo C₈ lineal o ramificado.

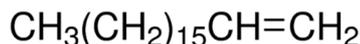
14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde la sal de bismuto de fórmula (I) es la siguiente:



10

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde m en el disolvente orgánico de fórmula (II) es un valor entero seleccionado de entre 10 y 18.

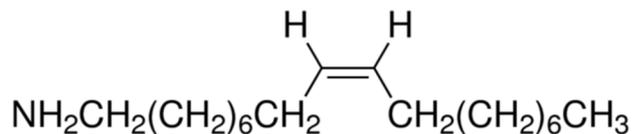
16. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el disolvente orgánico de fórmula (II) es el siguiente:



17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde n₁ y n₂ en la amina de fórmula (III) son un valor entero seleccionado independientemente de entre 5 y 8.

20

18. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la amina de fórmula (III) es la siguiente:



25

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, donde la temperatura en la etapa (b) es de 200°C.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, donde la radiación de la etapa (b) se aplica durante un tiempo de entre 10 y 30 minutos, preferiblemente 15 minutos.
- 5 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, donde el gas inerte de la etapa (c) es un gas no oxidante, que preferiblemente se selecciona de entre argón, nitrógeno o dióxido de carbono.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21, donde R_2 en el agente reductor de fórmula (IV) se selecciona de entre un alquilo C_8-C_{12} lineal o un fenilo.
- 10 23. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el agente reductor de fórmula (IV) se selecciona de entre dodecanotiol o tiofenol.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 23, donde la reacción se detiene en la etapa (e) mediante un baño de hielo.
- 15 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 24, donde el producto se separa en la etapa (e) por centrifugación.
- 20 26. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para almacenaje o generación de energía.
27. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para catálisis.
- 25 28. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para aplicaciones en fotónica.

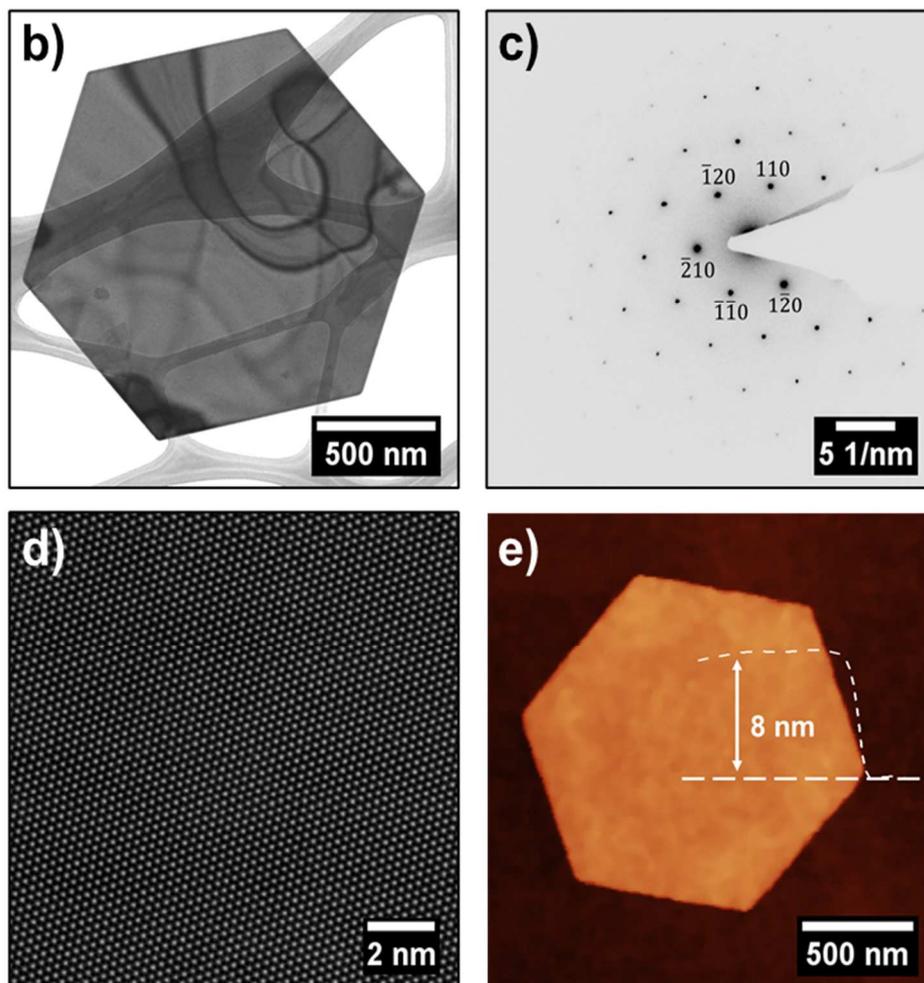
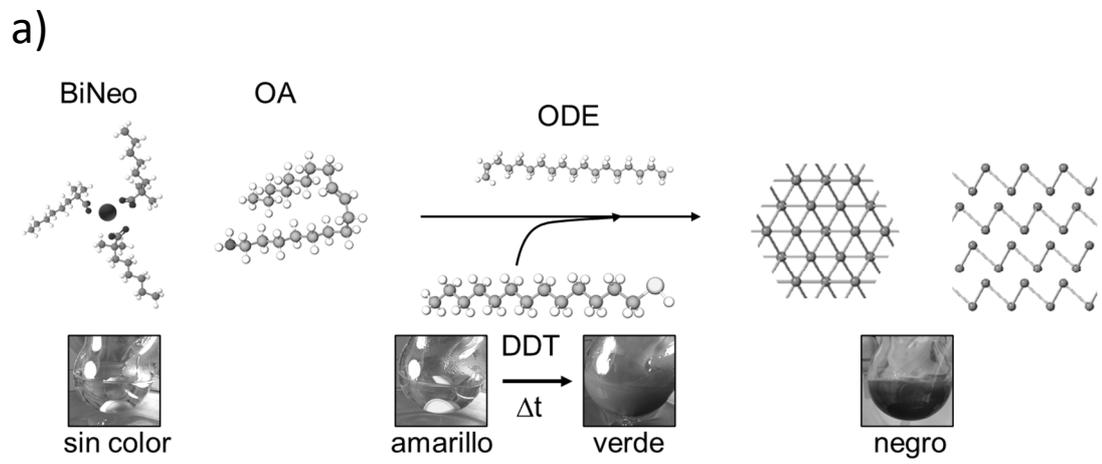


FIG. 1

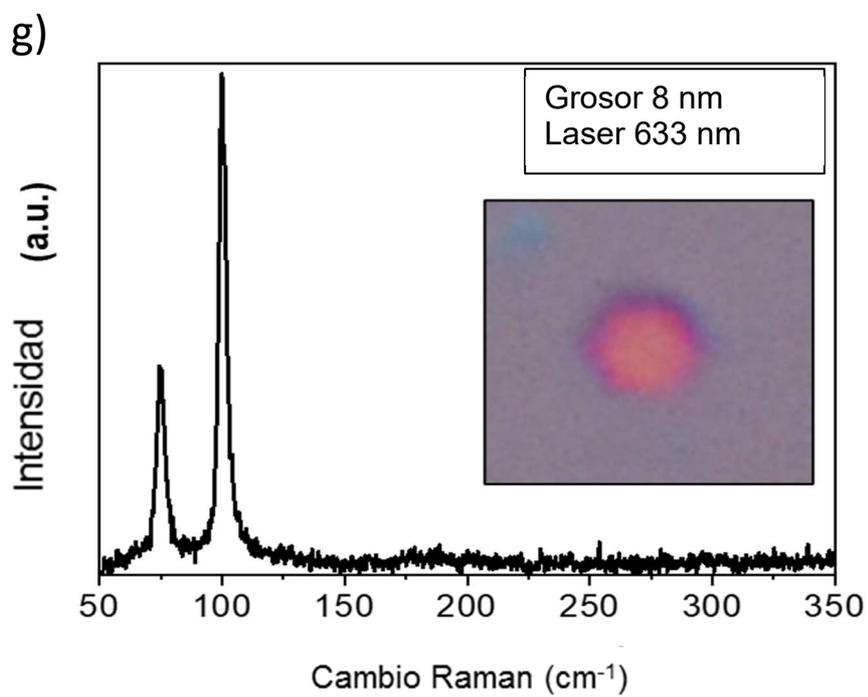
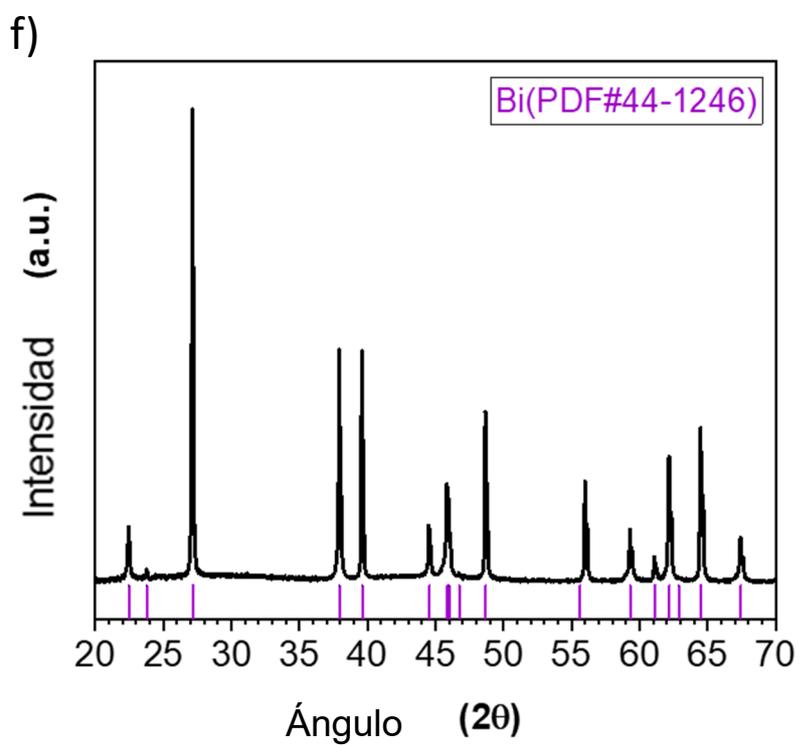


FIG.1 cont.

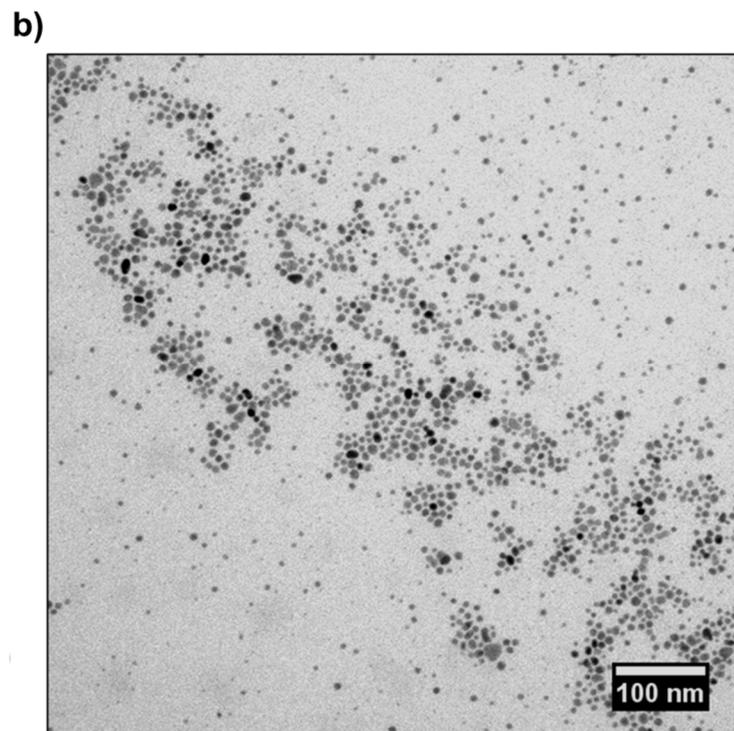
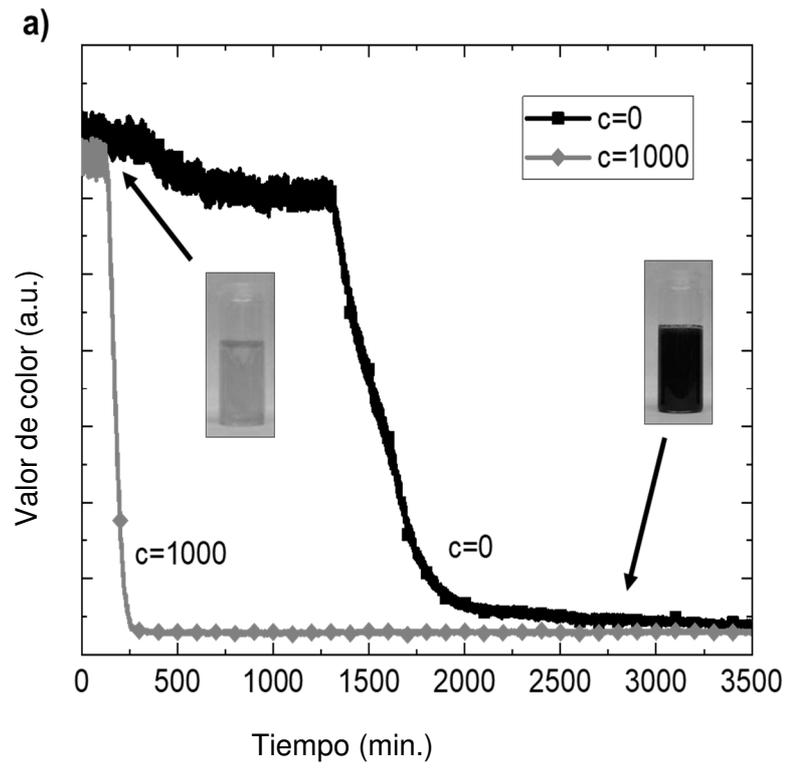


FIG. 2

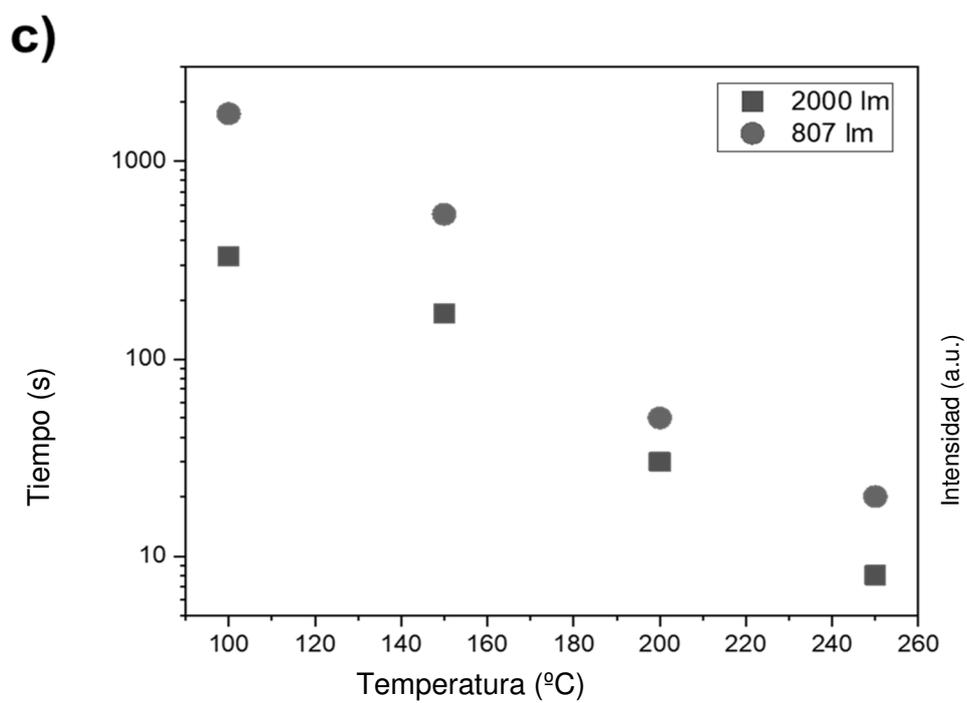
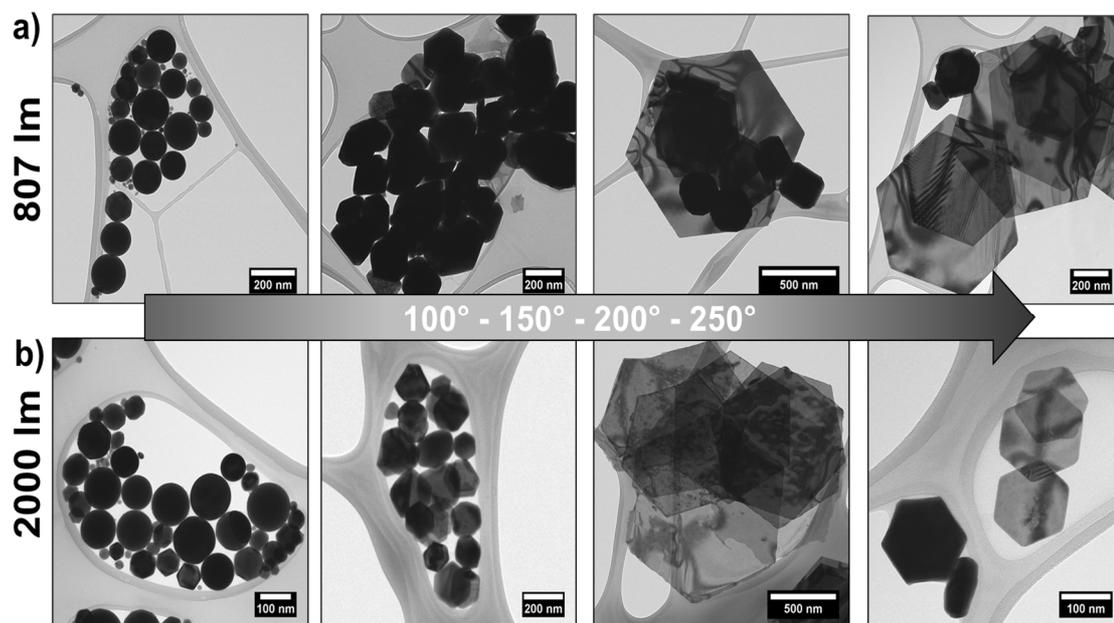


FIG. 3

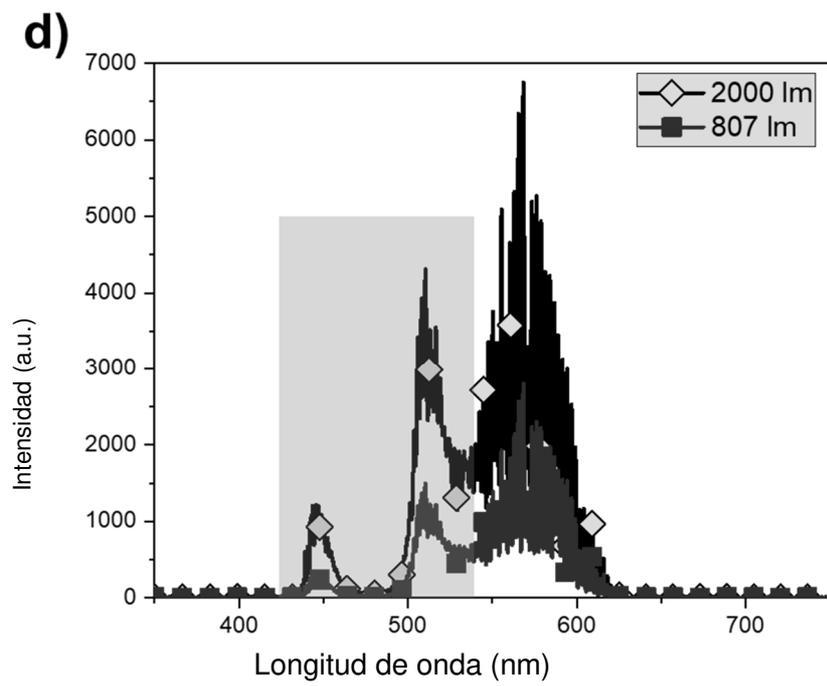


FIG. 3 cont.

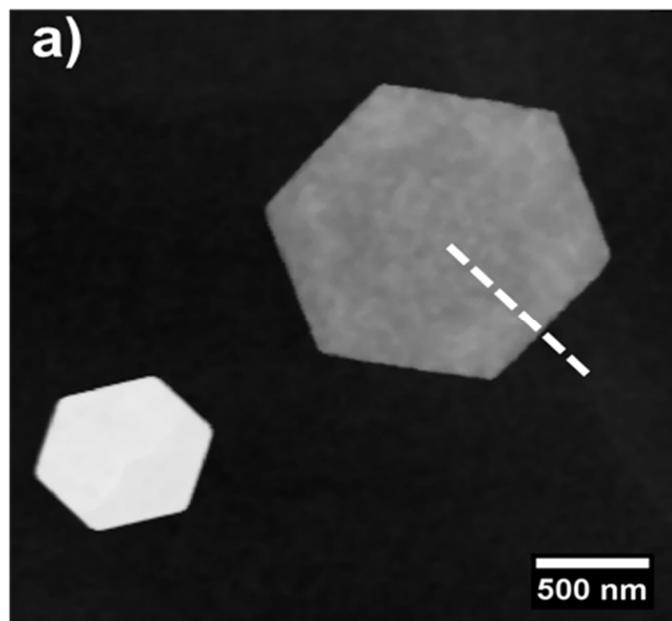


FIG. 4

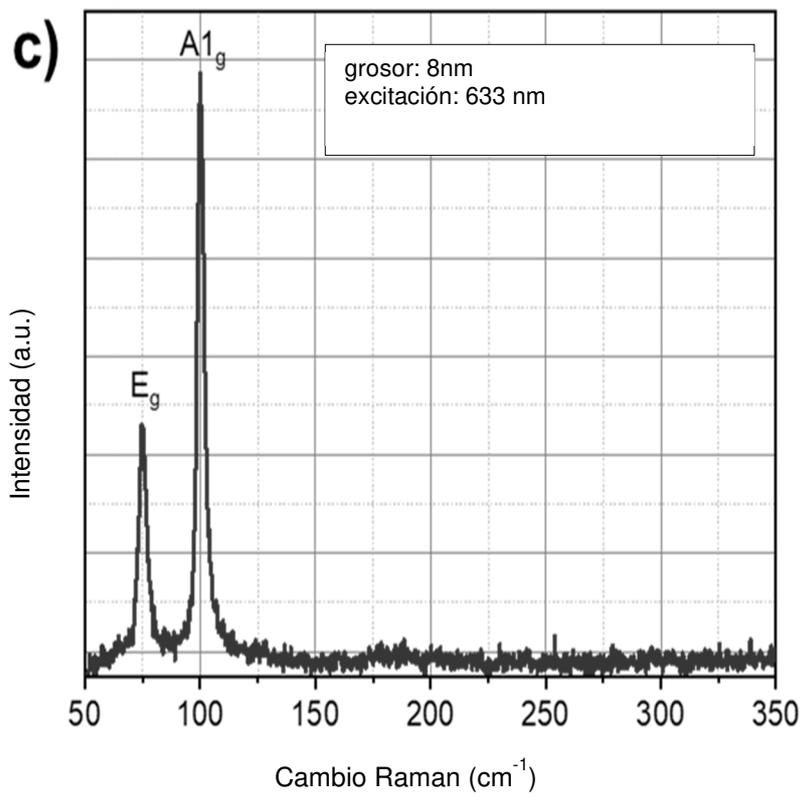
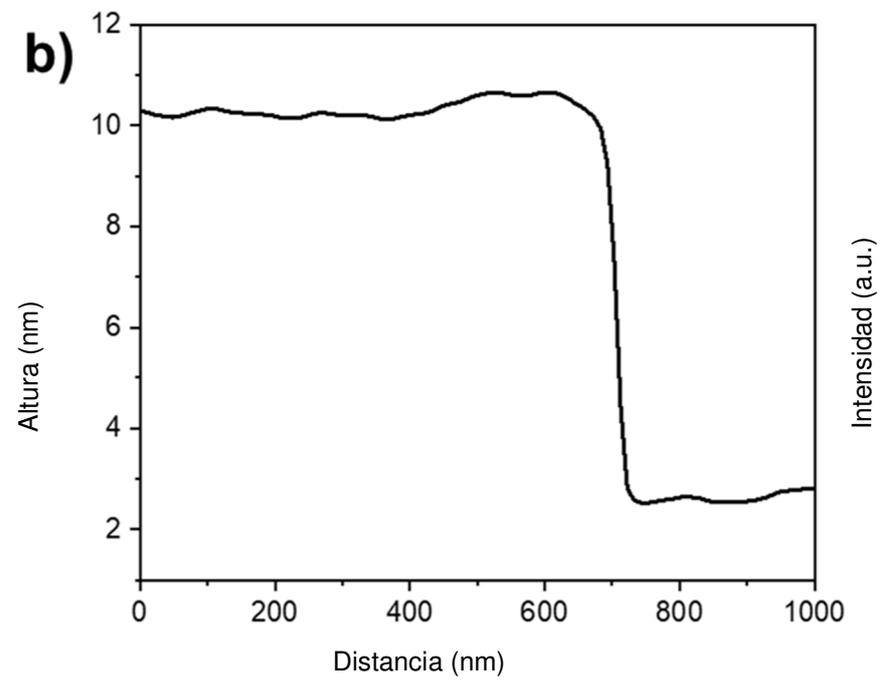


FIG. 4 cont.

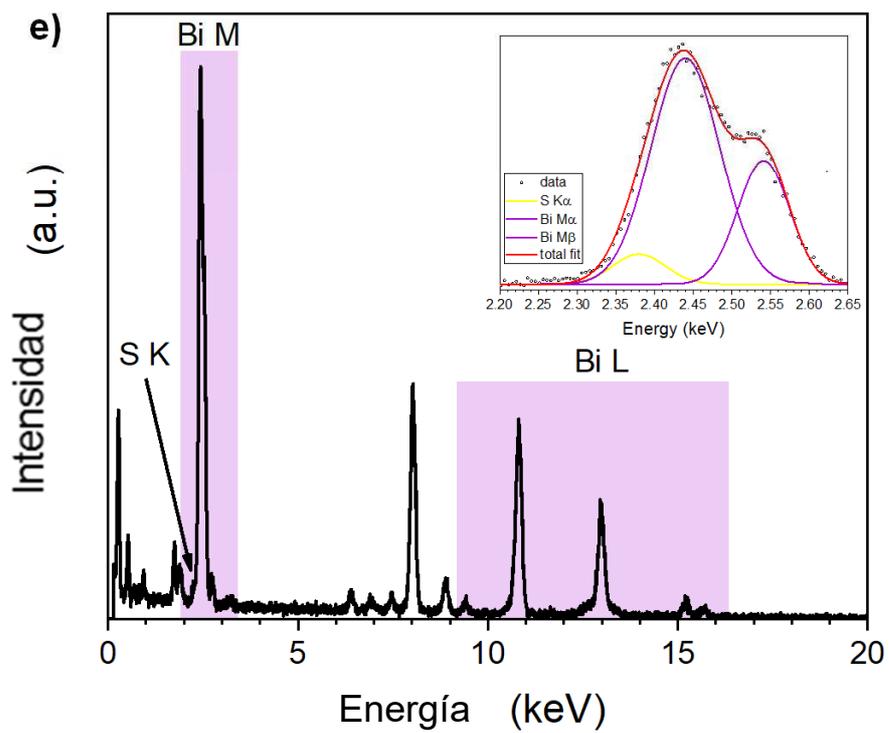
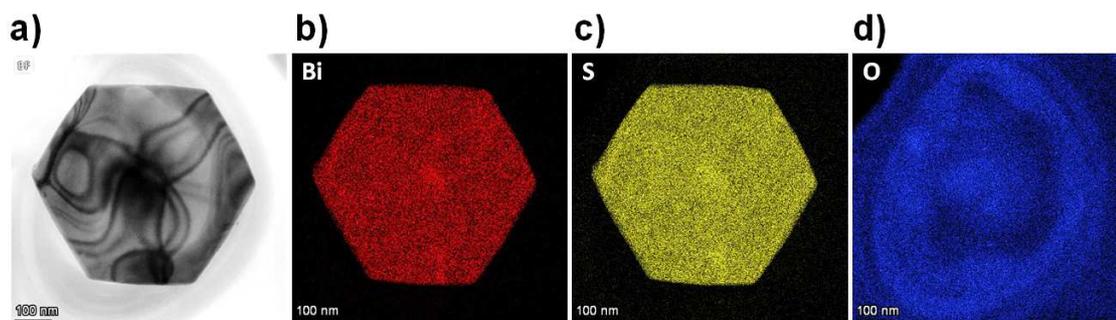
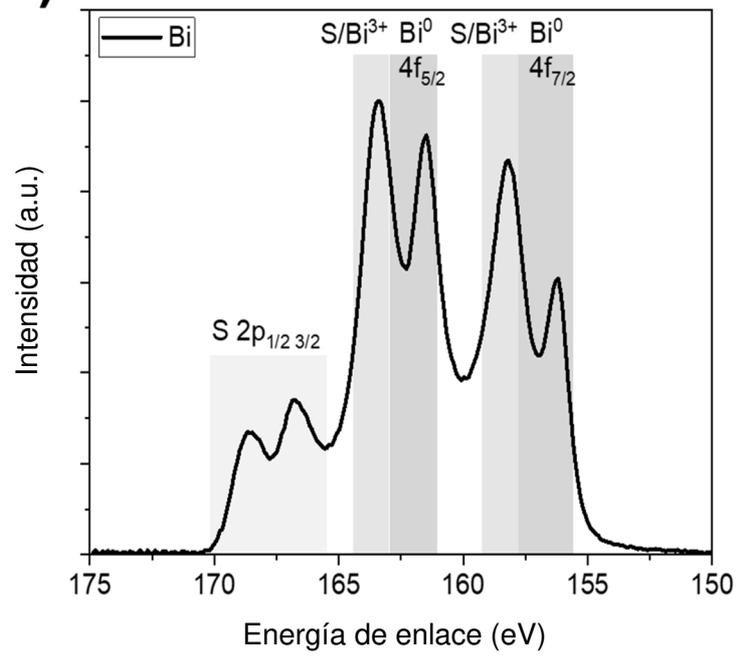


FIG. 5

a)



b)

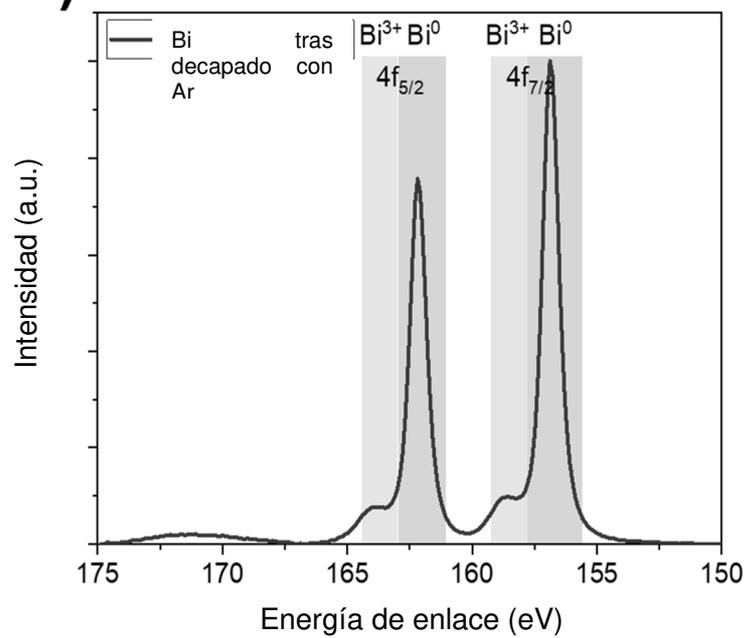


FIG. 6

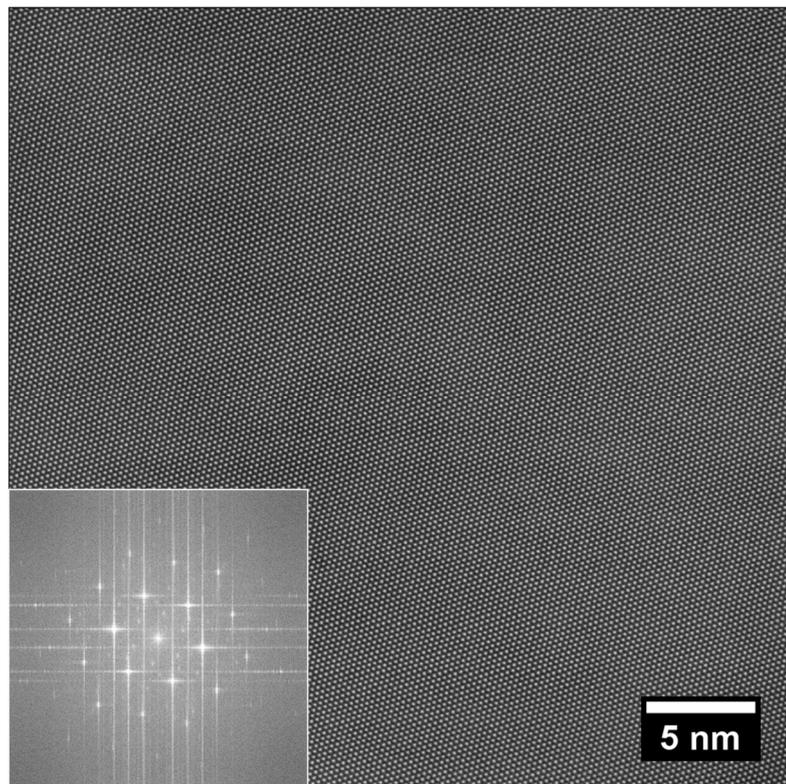


FIG. 7

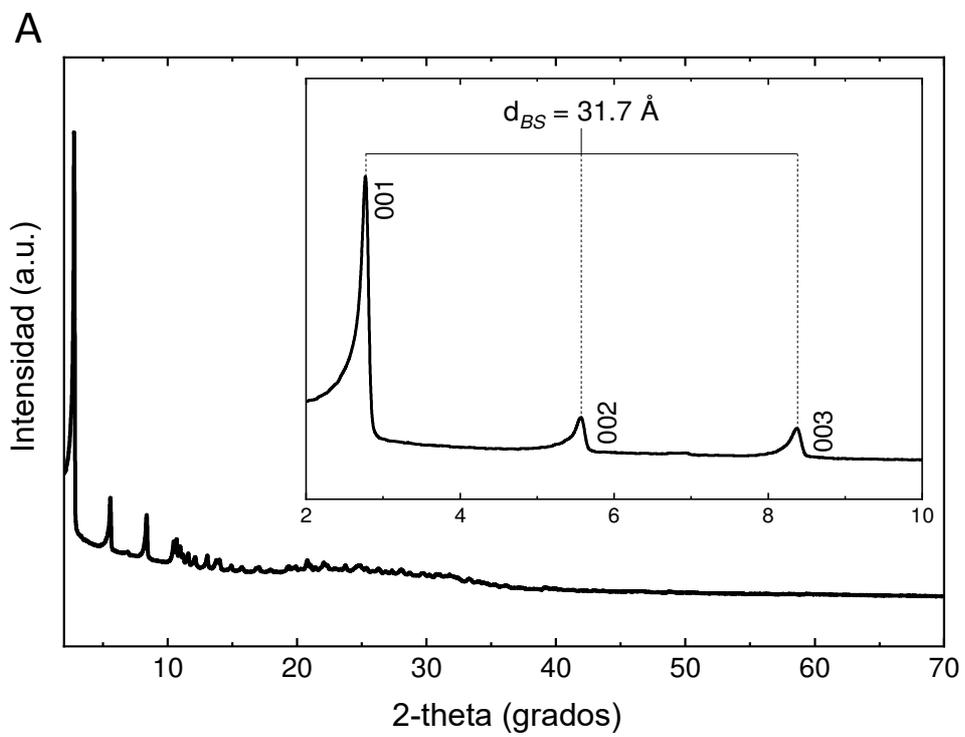


FIG. 8

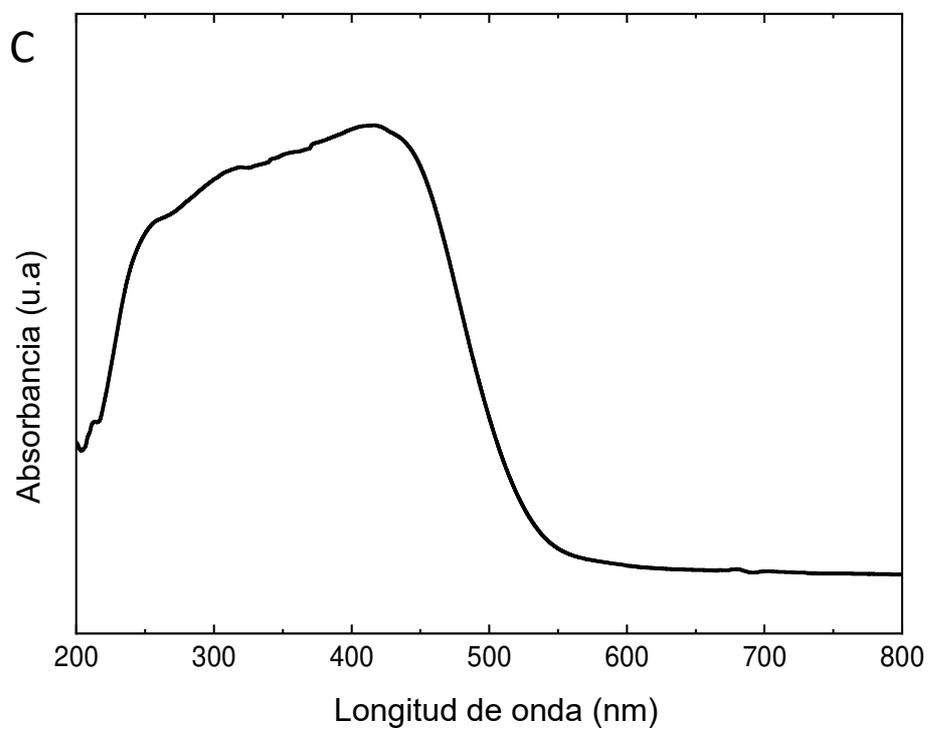
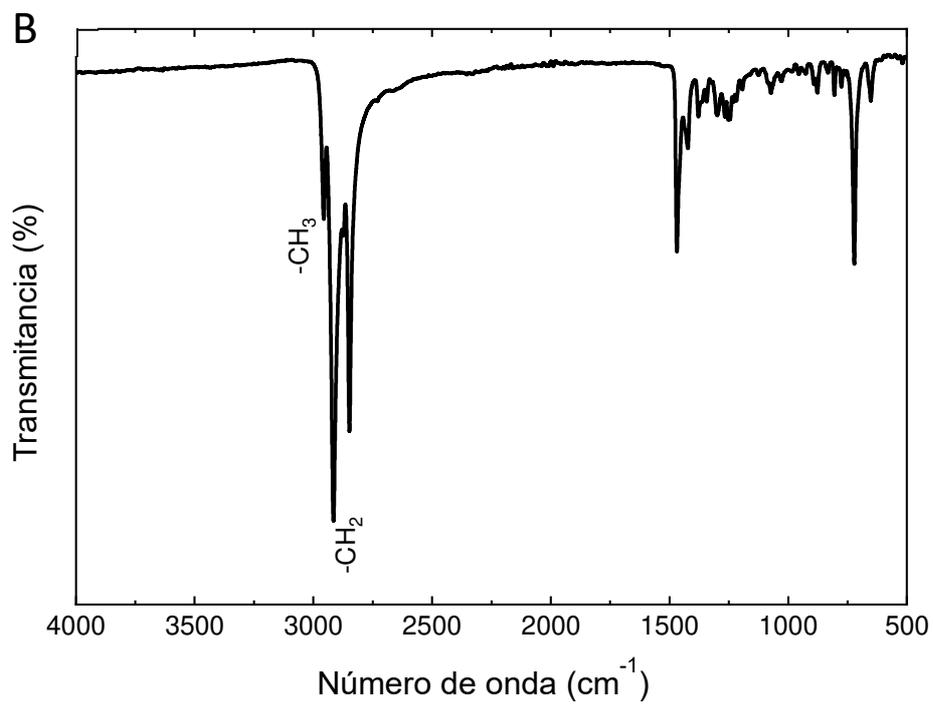


FIG. 8 cont.

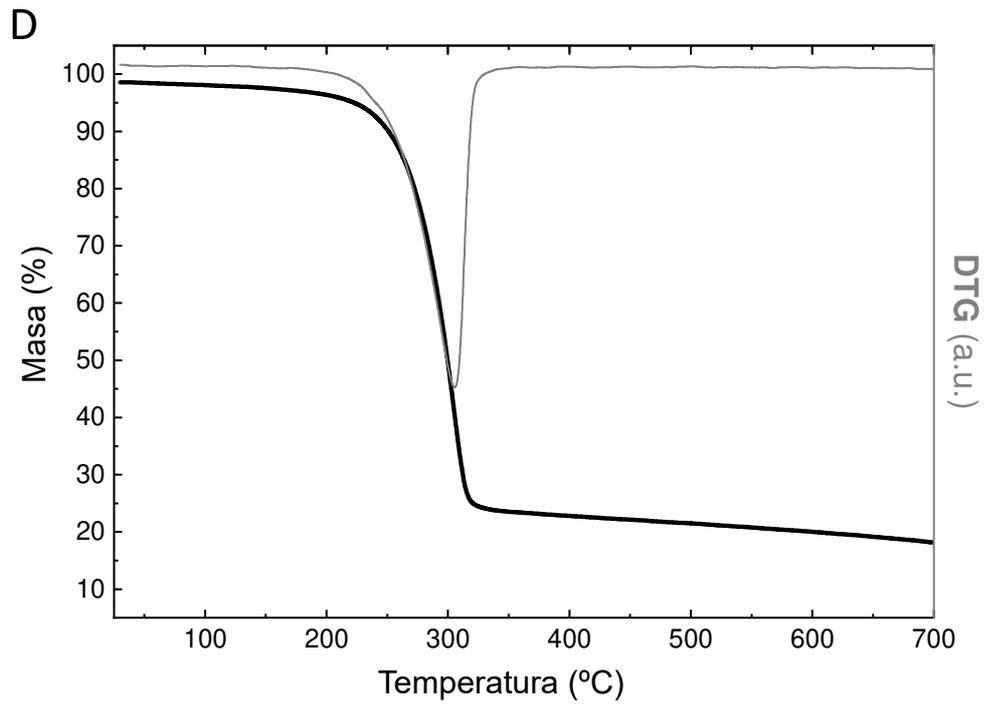


FIG. 8 cont.

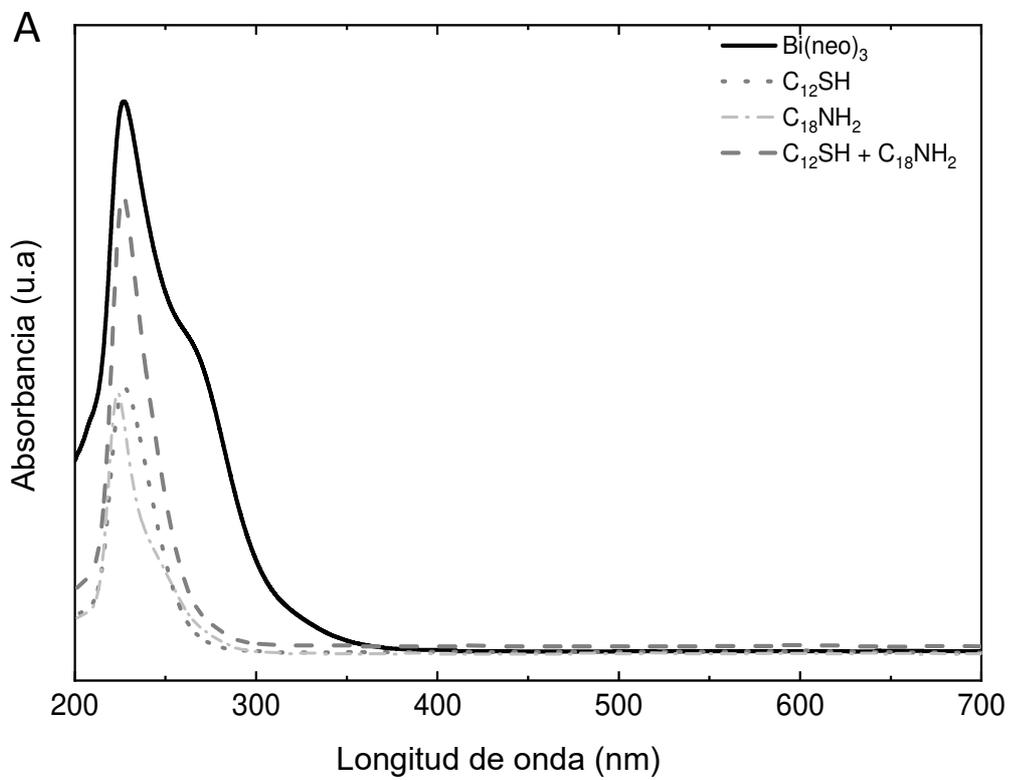


FIG. 9

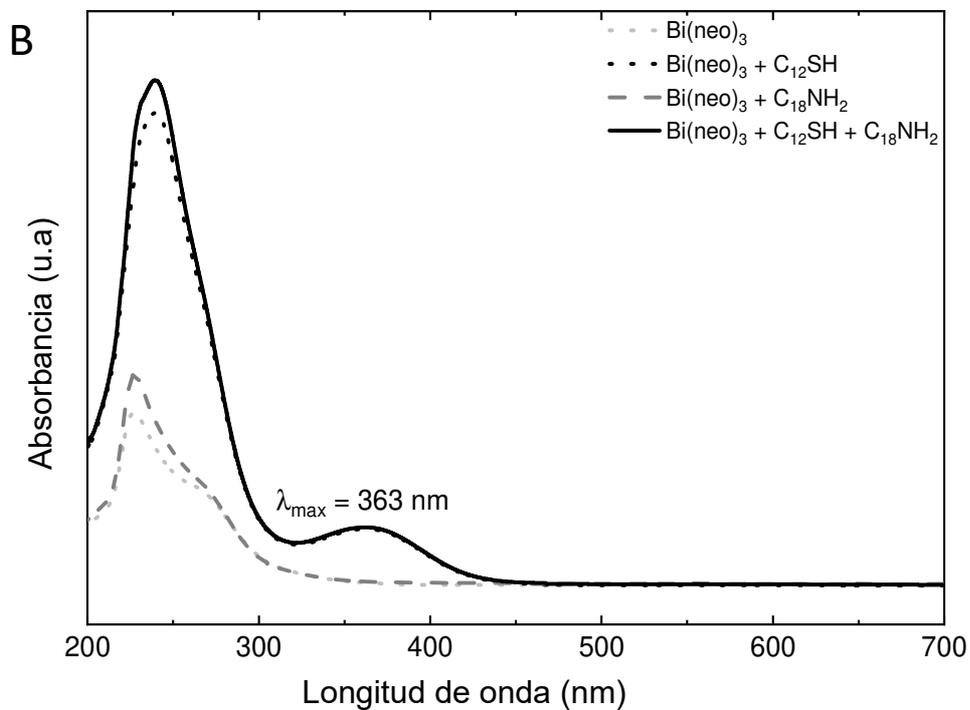


FIG. 9 cont.

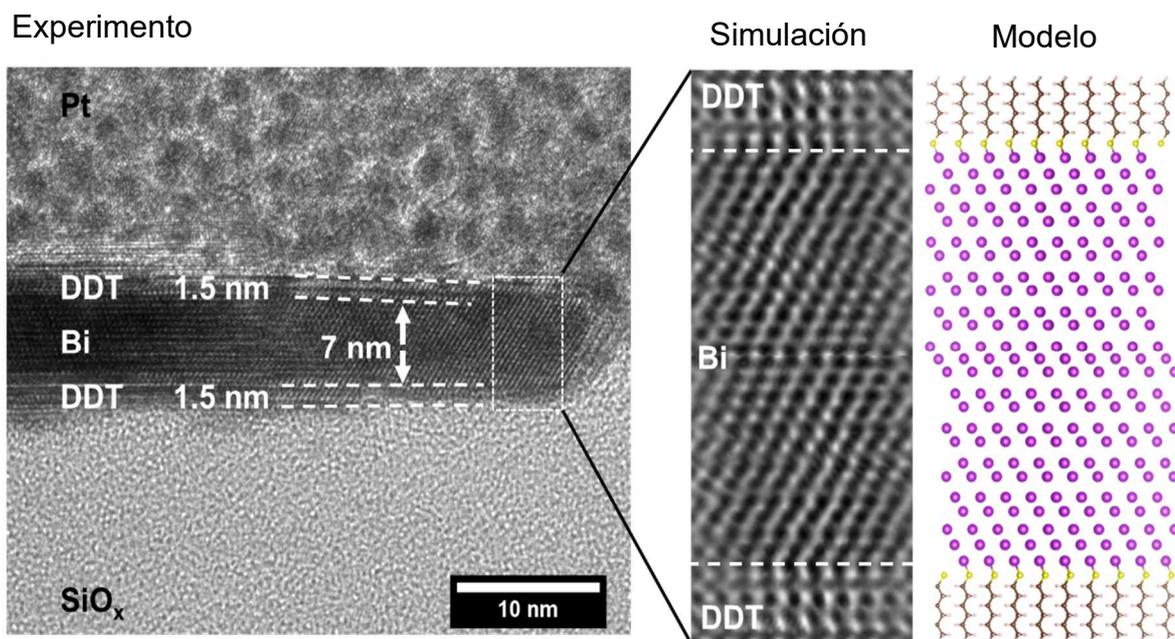


FIG. 10

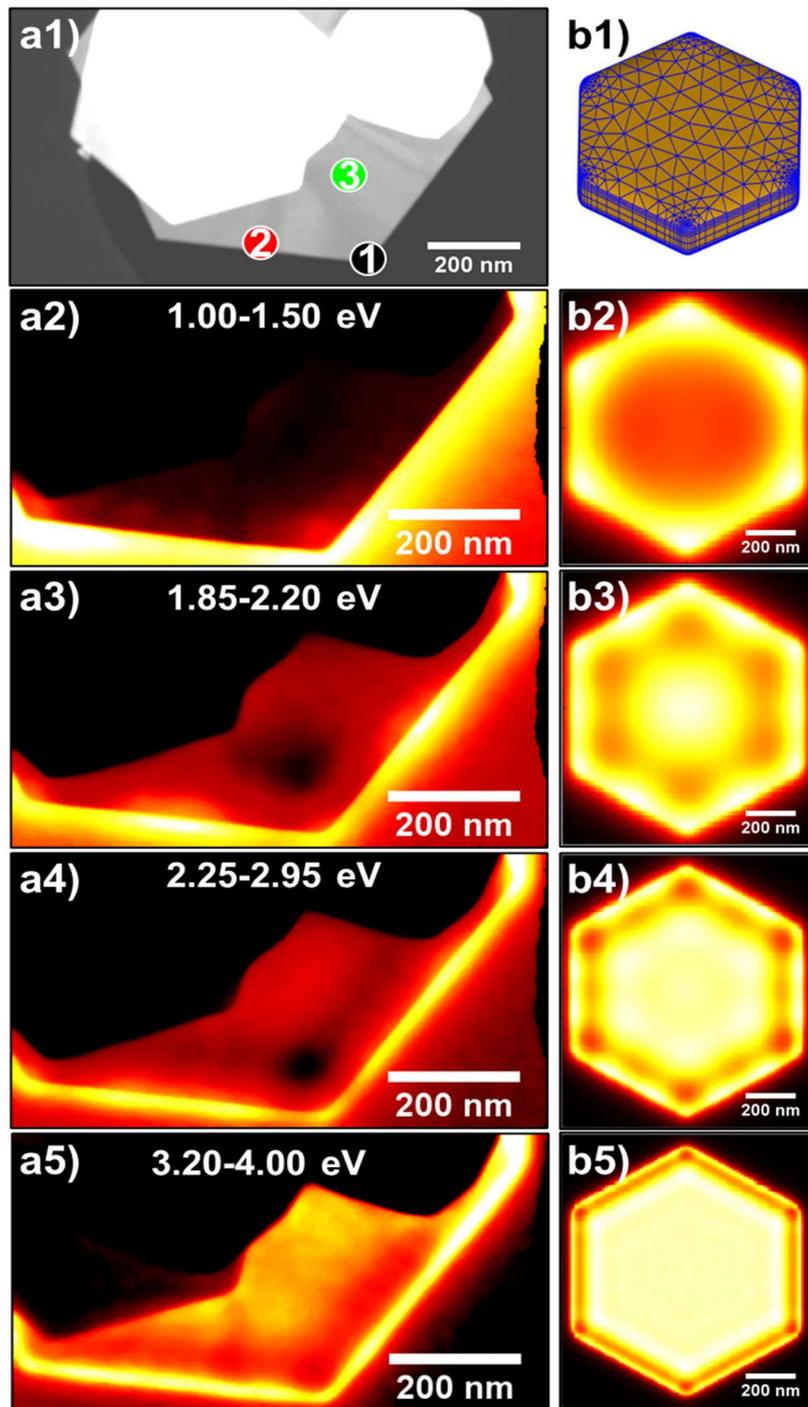


FIG. 11



- ②① N.º solicitud: 202130722
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.07.2021
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. ci.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JING ZHANG, et al., Soft-template assisted synthesis of hexagonal antimonene and bismuthene in colloidal solutions. <i>Nanoscale</i> , 30/11/2019, Vol. 12, páginas 20945 - 20951, ISSN 2040-3364 (print), <DOI: doi: 10.1039/d0nr05578f>. Apartado: "Supporting Information: Synthesis of antimonene and bismuthene nanosheets".	1-28
A	US 2019284663 A1 (XU WEILIN et al.) 19/09/2019, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-28
A	CN 108480657 A (UNIV XUCHANG) 04/09/2018, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-28
A	CN 104400004 A (FUPAIT ENVIRONMENT TECHNOLOGY SUZHOU CO LTD) 11/03/2015, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-28

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.06.2022

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C22B30/06 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INSPEC