



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**“OBTENCIÓN DE NANOALEACIONES HECHAS A  
BASE DE BISMUTO MEDIANTE ACTIVACIÓN  
MECANO-QUÍMICA”**

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

**PRESENTA**

**I.Q. VÍCTOR FABIÁN RUIZ RUIZ**

**TUTOR: DR. DAVID DÍAZ**

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE:</b>	Dr. Edilso Reguera Ruiz
<b>VOCAL:</b>	Dr. Lauro Bucio Galindo
<b>VOCAL:</b>	Dra. María del Pilar Carreón Castro
<b>VOCAL:</b>	Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva
<b>SECRETARIO:</b>	Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada

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

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

***XXI International Material Research Congress***, llevado a cabo del 12 al 17 de agosto de 2012 en Cancún, Quintana Roo, México. Participación bajo la modalidad de cartel.

***QuimiUNAM 2012***, llevado a cabo del 14 al 16 de noviembre de 2012, Ciudad Universitaria, México D.F. Participación oral.

***4th Mexican Workshop on nanostructured materials***, del 19 al 22 de marzo de 2013 en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en la ciudad de Puebla, México.

---

## AGRADECIMIENTOS

Expreso el más sincero agradecimiento al Dr. David Díaz por las oportunidades que me ha brindado, su apoyo y sobre todo la invaluable formación que en todo este tiempo me ha ofrecido.

Agradezco enormemente también a quienes me han ayudado, orientado y sobre todo me han brindado su valioso tiempo en la edificación de este y otros proyectos, muchísimas gracias, Inti Zumeta y Donají Velasco.

Doy un agradecimiento especial al Dr. Antonio Campero Celis y a la Dra. Patricia Castillo Ocampo de la UAM unidad Iztapalapa por todas las facilidades y apoyo en la toma de imágenes de microscopía electrónica de gran resolución, así como también a la Dra. Patricia Santiago Jacinto y a Luis Rendón del Instituto de Física de la UNAM también por su valiosa ayuda con la microscopía electrónica de gran resolución. Agradezco también al I.Q. Iván Puente Lee por la toma de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Y también agradezco la ayuda del Dr. Edilso Reguera Ruiz y el Dr. Israel Betancourt Reyes.

Deseo reconocer también el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) mediante la beca otorgada para la realización de estudios de maestría (Número de becario 255237), el apoyo proporcionado por la DGAPA-UNAM a través del proyecto PAPIIT IN 115212, así como del proyecto BisNano del *European Community Seven Framework Programme* (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO) y del CONACYT bajo los acuerdos 263878 y 125141 respectivamente. También al apoyo recibido también del Posgrado en Ciencias Químicas para la participación en algunos eventos.

También quiero expresar un profundo agradecimiento al apoyo y comprensión que me ha brindado mi familia en el desarrollo de este proyecto. De igual manera quiero agradecer el apoyo de todos y cada uno de mis grandes amigos que han aparecido a lo largo de este camino, así como el apoyo de la profesora Pilar Ortega quien siempre me ha apoyado enormemente, y por supuesto también agradezco muchísimo el apoyo del profesor Anatoli Iatsimirski.

Finalmente, pero no menos importante les agradezco también a todos los miembros del Jurado por sus observaciones y el tiempo que le dedicaron a este trabajo. Agradezco también el apoyo de todo el personal del Posgrado, así como a la Facultad de Química y por supuesto a la gran Universidad que es la UNAM, pero sobre todo a todos aquellos que la hacen posible.

---

---

---

## ÍNDICE

<b>Presentación</b>	<b>1</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>3</b>
Aleaciones y nanoaleaciones	3
Condiciones de formación	4
Bismuto y aleaciones de bismuto	7
Plata y aleaciones de plata	9
Estaño y aleaciones de estaño	11
Métodos de síntesis de nanoaleaciones. Mecanosíntesis	14
<b>2. Planteamiento</b>	<b>17</b>
<b>3. Procedimiento Experimental</b>	<b>18</b>
<b>4. Discusión de Resultados</b>	<b>24</b>
<b>4.1 Nanoaleaciones Ag-Bi</b>	<b>24</b>
Espectroscopía electrónica de absorción	24
Difracción de rayos X	28
Microscopía electrónica de barrido	41
Microscopía electrónica de transmisión	43
<b>4.2 Nanoaleaciones Sn-Bi</b>	<b>47</b>
Difracción de rayos X	47
Microscopía electrónica de transmisión	50
<b>5. Conclusiones</b>	<b>52</b>
<b>6. Referencias</b>	<b>54</b>
<b>Anexos</b>	<b>59</b>

---

---

---

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
A	Área (Intensidad) del pico de difracción
$D_{hkl}$	Tamaño promedio de cristalita
$d_{hkl}$	Distancia interplanar del plano (hkl)
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
FFT	Transformada Rápida de Fourier
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
I	Altura del pico observado en un difractograma de XRD
k	Factor de forma de la ecuación de Scherrer
$K_a$	Constante de disociación ácida
MeOH	Metanol
$n_i$	Número de moles del componente i-ésimo de la nanoaleación
NAs	Nanoaleaciones
nm	Nanómetro ( $10^{-9}$ m)
NPs	Nanopartículas
PDF	Archivo de difracción de polvos ( <i>Powder diffraction file</i> )
$r_a$	Radio atómico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-vis	Ultravioleta – visible
$w_{hkl}$	Ancho observado del pico de difracción, medido a la altura media. Expresado en radianes
$w(\theta)$	Ancho instrumental, medido en radianes
$x_i$	Fracción mol del componente i-ésimo en la nanoaleación
XRD	Difracción de rayos X
$\beta_{hkl}$	Ancho del pico de difracción medido a la altura media utilizado en la ecuación de Scherrer. Corregido por el ancho instrumental, expresado en radianes
$\Delta H_f^\circ$	Entalpía estándar de formación
$\Delta G_f^\circ$	Energía libre de Gibbs de formación
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu\text{m}$	Micrómetro ( $10^{-6}$ m)
$\chi_P$	Electronegatividad de Pauling

---

---

---

## PRESENTACIÓN

Las nanoaleaciones son materiales novedosos que han demostrado tener características interesantes, que además pueden ser moduladas por factores como la naturaleza de los elementos que forman la aleación, la composición en la que éstos se encuentran y por supuesto el tamaño. Estos materiales han surgido del encuentro entre el ya diverso mundo de las aleaciones macrocristalinas, donde hay una inmensa variedad de combinaciones y a su vez de composiciones y el mundo nano. Esto trae como resultado sistemas totalmente nuevos, pues hay sistemas que han demostrado tener comportamientos totalmente distintos a la de sus homólogos macrocristalinos.

La presente tesis está dedicada a la síntesis de nanoaleaciones binarias basadas en bismuto, un elemento relativamente abundante en México, <sup>[1]</sup> y que en los últimos años ha atraído la atención de muchos investigadores debido a sus propiedades, muchos de estos atributos son semejantes a los de otros elementos pesados; adicionalmente ha sido clasificado como un elemento "verde". <sup>[2]</sup> Posiblemente el rasgo más sobresaliente son sus potenciales aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la tecnología.

Entre los métodos disponibles para la obtención de nanocúmulos metálicos se ha propuesto el uso de la síntesis mecano-química, a veces denominada simplemente como mecano-síntesis; es un método emergente, que tiene grandes ventajas, como ofrecer altos rendimientos, ser un método con bajos costos y además, no requiere del uso extensivo de disolventes, haciéndolo más compatible con el Medio Ambiente.

Como elementos de aleado de los sistemas binarios preparados se eligieron a la plata y al estaño, dos metales con los que el bismuto tiene una solubilidad mutua, en estado sólido limitada, al menos en escala macro. En ambos sistemas estudiados se han obtenido interesantes resultados, la plata por ejemplo parece tener la capacidad de crecer dentro de una matriz de bismuto y formar así verdaderas soluciones sólidas, a diferencia del estaño que al parecer no cuenta con esta capacidad y es segregado de los cúmulos de bismuto. Sin embargo, aún queda mucho por estudiar en estos sistemas y los resultados aquí vertidos pueden dar pie a posteriores trabajos de investigación, e incluso extender también la metodología aplicada hacia otros sistemas binarios a base de bismuto o hasta en el estudio de sistemas de orden superior (sistemas ternarios, por ejemplo).

---

---

Las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando técnicas de: espectroscopía de absorción electrónica, usando el modo de reflectancia difusa en la región UV-visible, la difracción de rayos X en polvos y también microscopías electrónicas, de barrido y de transmisión (SEM, TEM y HR-TEM, respectivamente) equipadas con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para realizar análisis elemental.

Es importante resaltar que este es el primer informe relacionado con verdaderas nanoaleaciones de plata-bismuto, debidamente caracterizadas.

El presente trabajo de tesis se estructura en secciones. La primera sección consta de los antecedentes. A continuación aparece el planteamiento del problema a resolver, así como los objetivos propuestos. En la tercera sección se da a conocer la metodología experimental seguida para la síntesis de las nanoaleaciones, así como los reactivos y condiciones utilizados para la síntesis. También se ha incluido una breve descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras obtenidas, las instrumentaciones utilizadas y sus regímenes de operación.

La presentación y la discusión de los resultados experimentales obtenidos se muestran en la cuarta sección, organizados por sistema estudiado, primero el sistema Ag-Bi y posteriormente los resultados alcanzados para Sn-Bi.

Finalmente, las conclusiones derivadas de este trabajo, así como las perspectivas se presentan en la quinta sección.



## 1. ANTECEDENTES

### Aleaciones y nanoaleaciones

Una aleación es una sustancia con propiedades metálicas que puede entenderse como la solución sólida de varios elementos, donde al menos uno de ellos es un metal. <sup>[3]</sup> El metal principal, la parte más importante de la aleación se le denomina metal base o disolvente. Los otros elementos adicionados a la aleación se denominan elementos de aleado y los elementos presentes, pero no deseados se consideran impurezas.

Una solución sólida es una mezcla de uno o más solutos en un disolvente sólido. Para considerarse una disolución sólida esta mezcla debe ser homogénea, conteniendo dos o más elementos dispersados en una sola estructura cristalina. Es decir, la estructura cristalina del disolvente debe permanecer sin cambios al sustituir sus átomos con los átomos de los solutos.

El soluto puede incorporarse dentro de la estructura cristalina del disolvente bien de manera **sustitucional** (donde un átomo del soluto sustituye un átomo del disolvente de manera aleatoria en toda la red, por ejemplo en la aleación Au-Cu), o bien de forma **intersticial** (donde los átomos del elemento adicionado se colocan en los espacios que hay entre los átomos del disolvente como es el caso de los aceros). Ambos tipos de solución sólida modifican las propiedades del material ya que distorsionan, aunque sea poco, la estructura cristalina y porque perturban la homogeneidad física y eléctrica del material considerado como disolvente. <sup>[4]</sup>

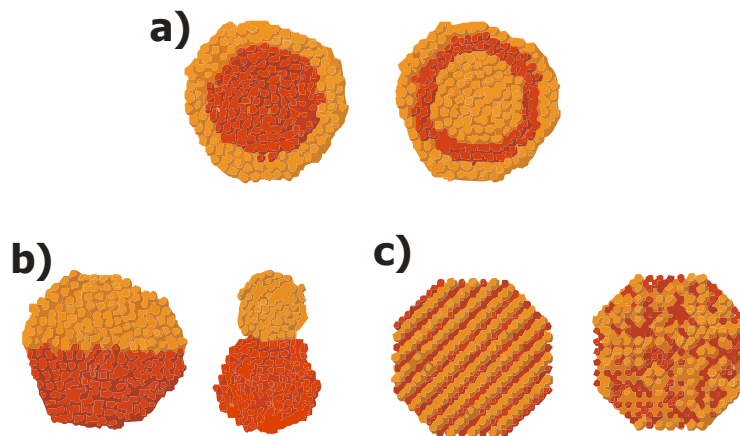
El sistema intersticial tiene la limitante de que los átomos del soluto deben ser pequeños en relación con el disolvente para que al ocupar los intersticios no se altere la estructura del cristal. La solubilidad intersticial es muy limitada debido a la estructura compacta de los metales, generalmente se forma una disolución intersticial cuando están involucrados elementos como B, C, N u O. <sup>[5]</sup>

Por su parte las **nanoaleaciones** son cúmulos metálicos (compuestos de dos o más metales) cuyas dimensiones lineales (o al menos alguna de ellas) están dentro del intervalo de tamaños en el cual alguna propiedad o fenómeno muestran variaciones con respecto al tamaño del sistema. Así las nanoaleaciones pueden tener en alguna de sus dimensiones desde menos de un nanómetro hasta cientos de nanómetros. <sup>[6]</sup>

De esta forma, nanocúmulos de elementos metálicos pueden llegar a carecer de los atributos que normalmente poseen en estado macro, pero que conforme el tamaño del cúmulo aumenta, tales propiedades comienzan a exhibirse. Cabe resaltar también que las aleaciones nanoestructuradas pueden presentar estructuras y propiedades que sus componentes puros, incluso del mismo tamaño no tienen. [7]

Así como en las aleaciones macrocristalinas, en las nanoaleaciones es posible obtener una amplia gama de combinaciones y a su vez de composiciones. Por otra parte, las propiedades físicas y químicas de las nanoaleaciones van a estar definidas no sólo por la naturaleza de los constituyentes y su composición, sino también por el tamaño, incluso hay sistemas en los que pueden presentar tamaños y composiciones donde hay especial estabilidad.

De forma general, se puede clasificar a las nanoaleaciones de acuerdo con el ordenamiento que presente (Figura 1.1). Los sistemas binarios pueden ser sintetizados con un tamaño y composición bastante controlados. La estructura y grado de desagregación de los elementos depende, entre otros factores (discutidos más adelante) del método y de las condiciones de síntesis (materia prima utilizada, temperatura y presión).



**Figura 1.1.** Representación esquemática de los diferentes arreglos posibles o patrones de mezclado en nano cúmulos metálicos formados por diferentes átomos A y B; **a)** Arreglo del tipo núcleo-coraza, **b)** Segregación de fases en subcúmulos, que puede tener una pequeña cantidad de enlaces A-B (derecha) o crear una interface (izquierda) y **c)** Arreglo entremezclado, ordenado (izquierda) y aleatorio (derecha), éste es el caso de las soluciones sólidas. Adaptado de [7].

## Condiciones de formación (Reglas de Hume-Rothery)

Algunos elementos, al mezclarse constituirán fácilmente soluciones sólidas en un determinado intervalo de concentraciones, mientras que otras mezclas no constituirán nunca soluciones sólidas. Existen diversos criterios (propiedades químicas, cristalográficas

y cuánticas de los materiales en cuestión) que favorecen el mezclado y la formación de una solución sólida en un determinado sistema, tanto macro como nanoestructurado. Estos criterios reciben el nombre de reglas de Hume-Rothery y si una o más de estas reglas no se cumplen para un sistema dado, se tendrá solubilidad limitada en éste. A continuación se presentan algunos de estas reglas: <sup>[7,8]</sup>

- Fuerza relativa de los enlaces. Si la fuerza de los enlaces heteronucleares A-B es mayor con respecto a sus homonucleares A-A y B-B, el mezclado de A y B se verá favorecido (Tabla 1).
- Electronegatividad: Si la diferencia de electronegatividades es muy grande entre los componentes, se refuerza el carácter iónico o covalente de la interacción y los metales en cuestión formarán compuestos intermetálicos en lugar de una verdadera solución sólida.
- Radio atómico. Cuanto más similares sean los radios atómicos entre soluto y disolvente, menor distorsión habrá en la red del disolvente y por tanto habrá mayor solubilidad, se debe tener menos del 15 % de diferencia, para tener solubilidad total en el sistema (Tabla 2).
- Estructura cristalina. Dos diferentes metales que cristalizan en el mismo sistema y cuyas constantes de red no difieren mucho, presentarán una extensa región de mutua solubilidad. A bajas temperaturas los diferentes átomos pueden arreglarse de acuerdo a una relación simple, mientras que a altas temperaturas se distribuyen de forma aleatoria en los nodos de la red.
- Valencia: Tanto el soluto como el disolvente deben tener la misma valencia (por ejemplo bismuto y antimonio o plata y cobre).

**Tabla 1.** Energías de disociación de enlace ( $D^{\circ}$ ) para los elementos involucrados a 298 K y expresadas en kJ/mol. También conocida como fuerza de enlace, se define como el cambio de entalpía asociado al proceso de ruptura del enlace ( $A-B \rightarrow A + B$ ). <sup>[9]</sup>

$D^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)	Bi	Ag	Sn
Bi	200	193	210
Ag		160	136
Sn			187

**Tabla 2.** Valores de radios atómicos ( $r_a$ ) y electronegatividades (en la escala de Pauling) de los materiales utilizados. <sup>[10]</sup>

	$r_a$	$\chi_P$
	(pm)	
<b>Bi</b>	155	1.90
<b>Ag</b>	144	1.93
<b>Sn</b>	151	1.96

En el caso del sistema Ag-Bi, la relación de radios es favorable para el mezclado, la diferencia con respecto al radio atómico del bismuto alcanza apenas el 7% y la diferencia en electronegatividades tampoco es demasiado grande. El sistema se ve favorecido también por la fuerza relativa de los enlaces (Tabla 1). Sin embargo, Ag y Bi no poseen estructuras cristalinas similares, pues como se muestra en las Figura 1.2 y 1.3 la plata posee una estructura cúbica y el bismuto trigonal. Lo anterior hace que disminuya la solubilidad mutua en estado sólido y es quizá el factor que hace que el sistema macrocristalino tenga una solubilidad limitada de Ag en Bi (Figura 1.6).

Para el caso de Sn-Bi, la diferencia de radios con respecto al bismuto es de alrededor del 2.5%, además en este caso la fuerza de la interacción Sn-Bi es mayor que ambas fuerzas homonucleares y la diferencia de electronegatividades tampoco es muy grande por lo que es de esperarse que estos dos elementos formen una solución sólida, sin embargo, tampoco poseen estructuras cristalinas semejantes (Figura 1.2 y Figura 1.5), lo que debe disminuir su mutua solubilidad, al menos en el sistema macrocristalino.

Generalmente, cuando los dos metales tienen estructuras diferentes tienden a formar compuestos **intermetálicos**, aunque no es el caso para ninguno de los dos sistemas en las condiciones trabajadas.

Los compuestos intermetálicos se caracterizan por: poseer estructuras cristalinas distintas a las de los componentes puros y poseer una estequiometría bien definida (expresada por relaciones simples, por ejemplo  $Ag_2Na$ ,  $Bi_3K$  y  $Mg_2Sn$ ). En un diagrama de fases estos compuestos aparecen como fases intermedias, a veces aparecen sólo en intervalos pequeños de composición pero con un punto de fusión bien marcado. Generalmente cuando la interacción entre los elementos que forman compuestos intermetálicos es fuerte, el compuesto resultante tendrá un alto punto de fusión, superior al de los constituyentes puros. <sup>[5, 22]</sup>

Tanto los compuestos intermetálicos como las nanoaleaciones, han atraído gran interés en diferentes áreas como la electrónica, la ingeniería y catálisis; en el caso de las nanoaleaciones debido a las propiedades específicas obtenidas después del aleado, por efectos de sinergia generados por los elementos involucrados, además de que se pueden obtener una gran variedad de proporciones de ambos metales en la aleación. En el caso

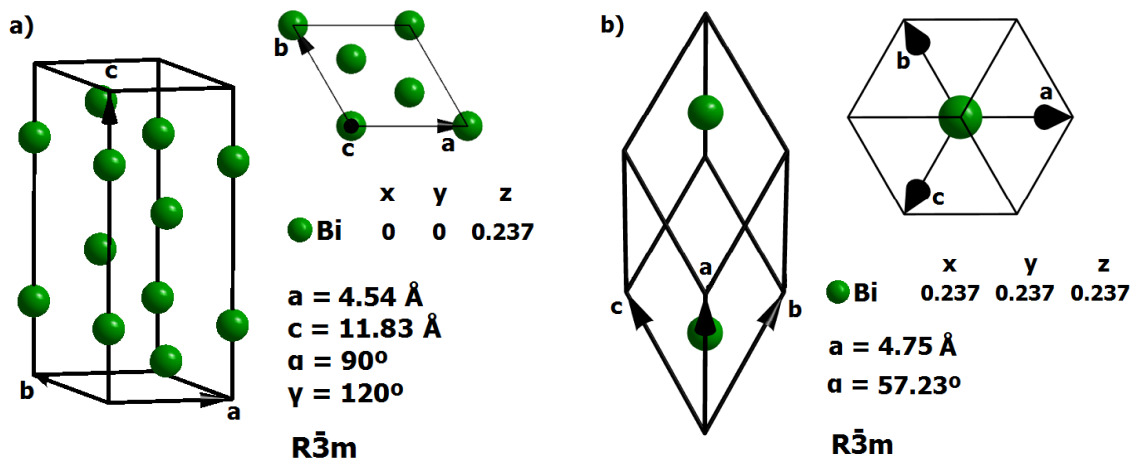
de la catálisis, la actividad catalítica de los metales puede ser manipulada por la composición de la aleación, sobre todo en el caso de aleaciones nanoestructuradas. [7]

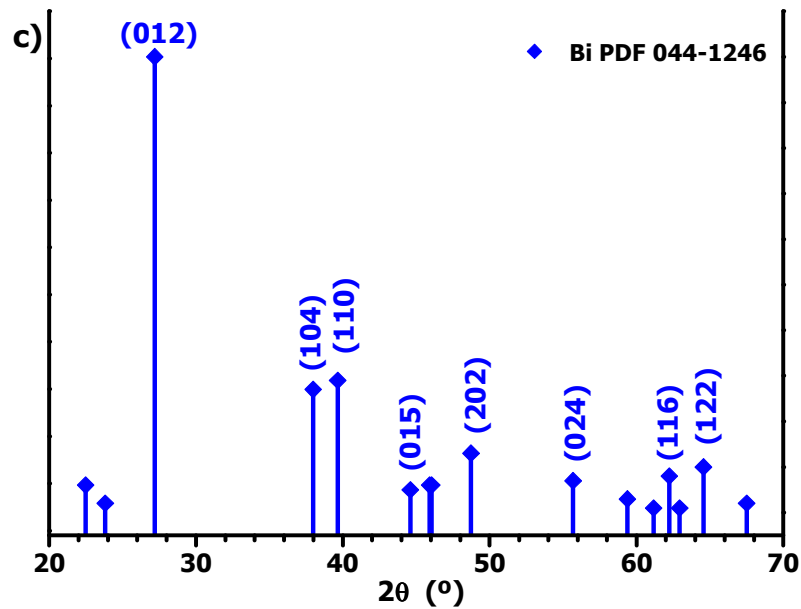
## Bismuto y aleaciones de bismuto

El bismuto es un elemento post-transicional del grupo 15 de la tabla periódica, sus características químicas se asemejan a las de los otros metales de su grupo, el arsénico y el antimonio. Se clasifica como calcófilo y generalmente se encuentra como bismita ( $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), bismutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) y bismutita [ $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ]; y algunas veces se encuentra en forma nativa, asociado con menas de Pb, Co, Ni y principalmente Ag. [11]

Existen diversas formas alotrópicas del bismuto, las fases más conocidas son: la fase  $\zeta$ -Bi que posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo y se forma a 90 kbar, y la fase más estable a temperatura y presión ambientes es la  $\alpha$ -Bi que cristaliza en el sistema trigonal como se ilustra en la Figura 1.2.

Además, este sistema cristalino posee la peculiaridad de que su celda unitaria puede ser descrita en coordenadas romboédricas o hexagonales. Por lo general la descripción hexagonal de la celda es mucho más sencilla que la romboédrica, en la Figura 1.2b se muestra la descripción y parámetros de la celda en coordenadas romboédricas.





$2\theta$	$d$	$I_o$	{h	k	l}	{h	k	l}
( $^\circ$ )	( $\text{\AA}$ )		H			R		
<b>27.188</b>	3.28	1.00	0	1	2	1	1	0
<b>37.983</b>	2.369	0.27	1	0	4	2	1	1
<b>39.653</b>	2.273	0.29	1	1	0	1	0	-1
<b>44.593</b>	2.032	0.05	0	1	5	2	2	1
<b>48.733</b>	1.8686	0.13	2	0	2	2	0	0
<b>55.692</b>	1.6505	0.07	0	2	4	2	2	0
<b>62.233</b>	1.4918	0.08	1	1	6	3	2	1
<b>64.557</b>	1.4436	0.10	1	2	2	2	1	-1

**Figura 1.2.** Representación de la celda unitaria de la fase  $\alpha$  del bismuto, perteneciente al sistema trigonal, **a)** Descripción con coordenadas hexagonales, **b)** descripción romboédrica. En ambos casos se encuentran insertados los parámetros de red, coordenadas atómicas y grupo espacial correspondiente, los datos cristalográficos para a) fueron tomados directamente del trabajo de Davey. <sup>[12]</sup> **c)** Estándar utilizado para la identificación de bismuto en difracción de rayos X, en el gráfico se muestran indexados sólo algunos planos en la descripción hexagonal. En la tabla se encuentran los datos tanto de la descripción hexagonal (H) como la romboédrica (R).

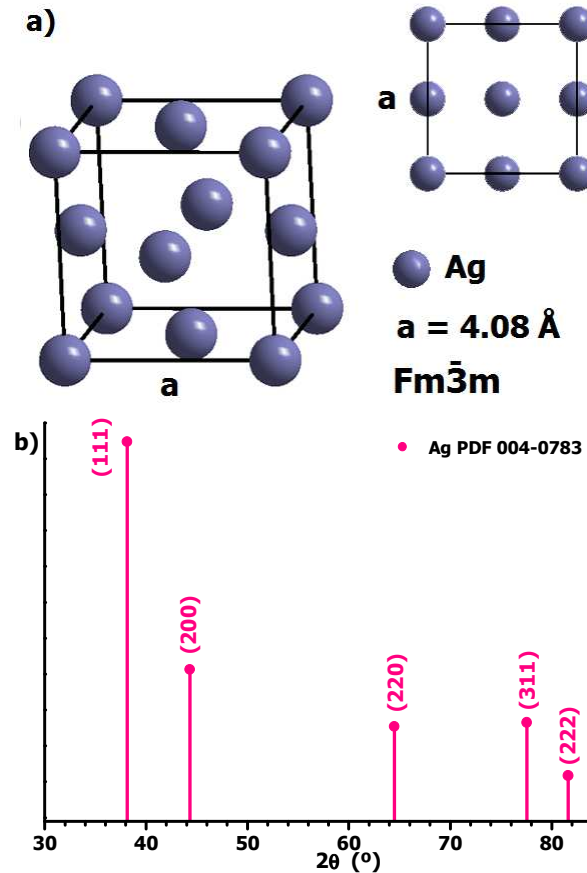
Las aleaciones macrocristalinas con bismuto presentan diferentes comportamientos, dependiendo del otro elemento que forma la aleación, así en los sistemas binarios con metales alcalinos o alcalinotérreos puede darse la formación de compuestos intermetálicos de alto punto de fusión, la formación de estos compuestos (por ejemplo con K, Ca y Mg) es útil para separar al bismuto del plomo. El bismuto es totalmente soluble tanto en fase líquida como sólida con el antimonio, con elementos como Zn, Al, Ga, Co y Si forma sistemas con limitada solubilidad en fase líquida, mientras que con el hierro es totalmente

insoluble. Algunas aleaciones binarias (por ejemplo con Cd, In, Tl, Pb, Sn y Ag) exhiben puntos eutécticos.

Las aleaciones de bismuto debido a que presentan bajos puntos de fusión así como cambios de volumen durante la solidificación (pueden contraerse, expandirse o mantenerse constantes; según la composición), poseen baja viscosidad y baja tensión superficial. <sup>[13]</sup>

## **Plata y aleaciones de plata**

La plata es un elemento de la segunda serie de transición, pertenece al grupo 11 de la tabla periódica, posee un carácter predominantemente calcófilo; por ello, sus minerales están formados por compuestos con S y sus congéneres Se y Te, así como sus vecinos en la tabla periódica: As, Sb y Bi. El mineral más común es el sulfuro,  $\text{Ag}_2\text{S}$  (argentita), aunque también suele encontrarse de forma nativa, asociada a sus propias menas producto de su reducción química. El agua salina produce la formación de otro mineral importante, el cloruro  $\text{AgCl}$ ; conocido como clorargirita, cerargirita o plata córnea (*horn silver*). <sup>[11,14]</sup>



$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_o$	$\{h$	$k$	$l\}$
<b>38.150</b>	2.359	1.00	1	1	1
<b>44.317</b>	2.044	0.40	2	0	0
<b>64.487</b>	1.445	0.25	2	2	0
<b>77.551</b>	1.231	0.26	3	1	1
<b>81.621</b>	1.179	0.12	2	2	2

**Figura 1.3. a)** Celda unitaria de la plata, que cristaliza en el sistema cúbico (celda centrada en las caras); también se encuentran insertados los parámetros de red y el grupo espacial correspondiente. **b)** Estándar utilizado para la identificación de plata en difracción de rayos X, en la tabla insertada se encuentra la descripción de las distancias interplanares, ángulos de Bragg e intensidades reportadas en la ficha. <sup>[12]</sup>

La plata metálica posee una estructura cristalina cúbica (Figura 1.3), es un metal con una relativa facilidad para formar aleaciones en condiciones normales de presión y temperatura. En la Figura 1.3 se muestra también la ficha de identificación utilizada para este material, así como una breve descripción de las distancias interplanares.



Generalmente las aleaciones con plata pueden manufacturarse a temperatura ambiente o temperaturas muy cercanas a la ambiente, las aleaciones binarias macrocristalinas de plata se dividen en grupos de acuerdo al comportamiento de su contraparte (Figura 1.4).<sup>[15]</sup>

Así, las aleaciones que forma la plata con elementos de las áreas A, B y C (omitiendo a H, Li, Be y Mg) se caracterizan por una gran miscibilidad en fase líquida, por no presentar soluciones sólidas terminales y además por dar origen a compuestos intermetálicos. Con elementos del área D (excluyendo a Ti, Zr, Mn y probablemente al Hf) existe inmiscibilidad en fase líquida, solubilidad limitada en fase sólida y no se forman compuestos intermetálicos. Las aleaciones con elementos del área E presentan un carácter variado, poseen distintos tipos de diagramas de fases; la mayoría de las aleaciones comercialmente importantes están en este grupo. Finalmente en el área F que incluye a no metales y semimetales donde no hay una tendencia generalizada, así por ejemplo con elementos como B, C y N hay muy poca o incluso nula solubilidad; con los calcógenos (O, S, Se y Te) tiene limitada solubilidad en estado sólido y forma compuestos bien definidos al igual que con los halógenos (F, Cl, Br, I); con el bismuto forma un sistema simple muy parecido al sistema plomo-plata (el sistema bismuto-plata es descrito más adelante)

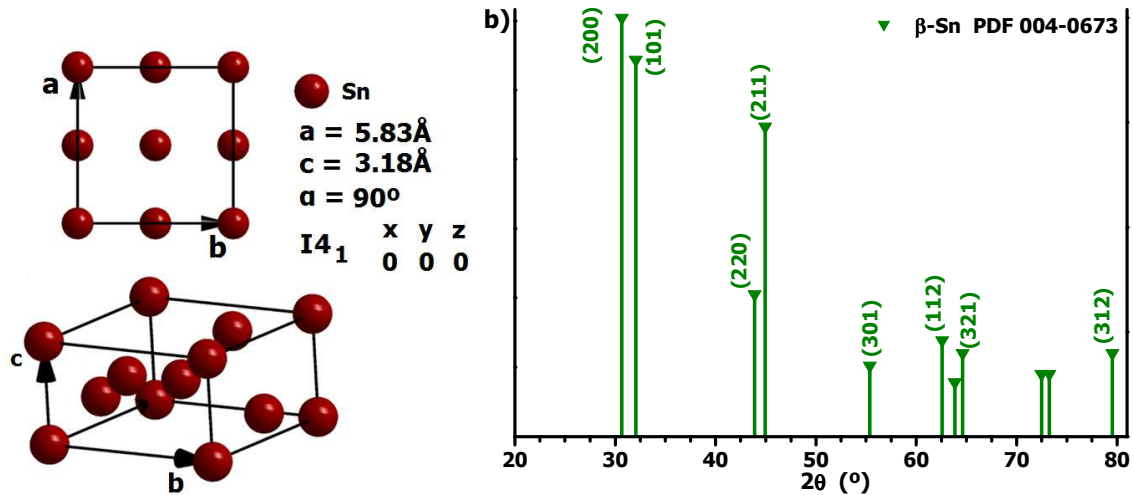
A																		B		F																	
H																		He																			
Li	Be																																				
Na	Mg																	B	C	N	O	F	Ne														
K	Ca	Sc															Al	Si	P	S	Cl	Ar															
Rb	Sr	Y	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																				
Cs	Ba	La*	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																				
Fr	Ra	AC‡	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																				

**Figura 1.4.** División de la tabla periódica utilizada para clasificar las aleaciones macrocristalinas de la plata (Incluyendo las series de \*lantánidos, y ‡actínidos).<sup>[8]</sup>

## Estaño y aleaciones de estaño

Finalmente, el estaño es un metal del grupo 14, existen 2 fases del estaño, la primera ( $\alpha$ -Sn) conocida como estaño gris tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo y es inestable por arriba de los 13°C (Figura 1.6); la segunda, ( $\beta$ -Sn) o estaño blanco es tetragonal y es la más común a temperatura ambiente (Figura 1.5). El estaño es ampliamente utilizado en la manufactura de aleaciones de bajo punto de fusión o fundibles (alrededor de 150°C) que se emplean ya sea para su uso como soldaduras (principalmente a base de Sn-Pb-Bi), para fabricar moldes y sistemas de seguridad contra incendios. En las aleaciones fundibles el Bi es parte fundamental.

El estaño raramente es utilizado por sí solo, sin embargo, debido a que es un metal no tóxico y muy resistente a la corrosión, es ampliamente utilizado para conferir estas propiedades a las aleaciones, especialmente en los aceros. [16]



2θ	d	I <sub>o</sub>	{h	k	l}
(°)	(Å)				
30.671	2.915	1.00	2	0	0
32.046	2.793	0.90	1	0	1
43.910	2.062	0.34	2	2	0
44.942	2.017	0.74	2	1	1
55.382	1.659	0.17	3	0	1
62.597	1.484	0.23	1	1	2
64.638	1.442	0.20	3	2	1
79.551	1.205	0.20	3	1	2

**Figura 1.5. a)** Celda unitaria para la fase  $\beta$ -Sn o estaño blanco, sistema tetragonal; los parámetros de red, coordenadas atómicas y el grupo espacial correspondiente se encuentran también insertados en la figura (Datos tomados de [17]). **b)** Estándar utilizado para la identificación de estaño, en la tabla insertada se encuentra la descripción de las distancias interplanares, ángulos de Bragg e intensidades reportadas en la ficha.

## Aleaciones Ag-Bi

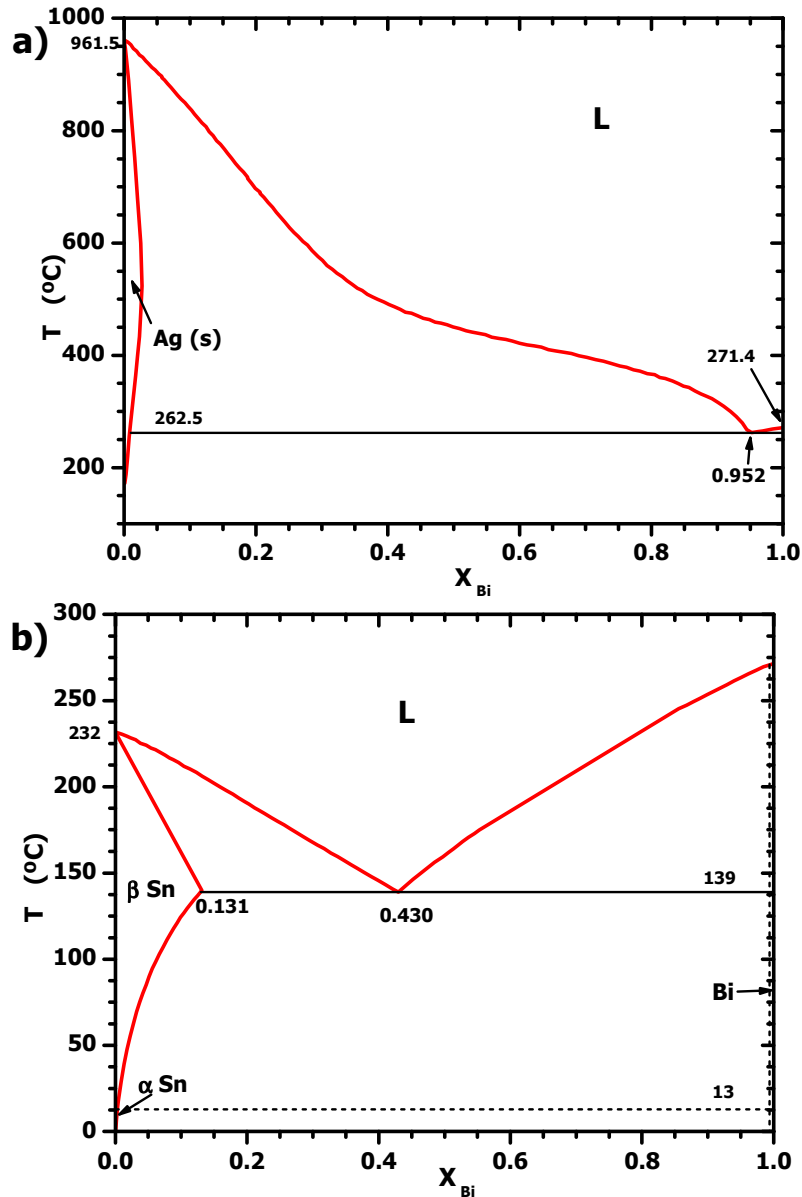
El sistema Ag-Bi macrocristalino es relativamente sencillo, presenta un punto eutéctico y un límite de solubilidad de Bi en Ag, como se ilustra en la Figura 1.6a. Debido al cambio de volumen con la temperatura, característico de las aleaciones de bismuto, se

sugirió la existencia de un compuesto intermetálico de fórmula  $Ag_4Bi$ , sin embargo, estudios posteriores pronto descartaron esta idea <sup>[18]</sup>. Aunque la solubilidad de Ag en Bi en el sistema macro es muy pequeña, algunas composiciones Ag-Bi han mostrado ser un buen material termoeléctrico, debido a que el compuesto obtenido de estos elementos combina una buena conductividad eléctrica (propiedad que le concede la plata) y una gran termopotencia (propiedad característica del bismuto y que cuantifica la diferencia de potencial eléctrico que puede generar como respuesta a una diferencia de temperatura). <sup>[19]</sup>

## **Aleaciones Sn-Bi**

La aleación macrocristalina de Sn-Bi es un también un sistema con un punto eutéctico simple, como puede observarse en el diagrama de fases presentado en la Figura 1.6b. La composición eutéctica se utiliza más comúnmente como soldadura en aplicaciones de microelectrónica, puesto que posee un punto de fusión bajo (Figura 1.6b) sin la necesidad de utilizar plomo en su composición. Además, debido a que presenta un fenómeno de contracción-expansión al solidificar se utiliza también en moldes y modelos dentales. Por otra parte, las composiciones no eutécticas solamente se contraen durante la solidificación y se utilizan para la elaboración de moldes de plásticos y moldes de fundición fundibles. El punto de fusión de la composición eutéctica macro es de alrededor 139 °C.

Otra propiedad importante de plata, estaño y bismuto, así como sus aleaciones es que pueden utilizarse como lubricantes metálicos. Así por ejemplo se pueden utilizar partículas micrométricas de plata como agente antifricción. En el caso de Bi y Sn, debido a que son metales blandos y con bajo punto de fusión son buenos como lubricantes sólidos en piezas de maquinaria, sobresaliendo el Bi como elemento verde. <sup>[20]</sup>



**Figura 1.6.** Diagrama de fases para **a)** Sistema binario macrocristalino plata-bismuto, el sistema presenta un límite de solubilidad de Bi en Ag a fracciones molares de bismuto ( $X_{Bi}$ ) por debajo de 0.05. Por otro lado, la solubilidad máxima de Bi en Ag es de 0.026 fracción mol de Bi, a 500°C. El sistema cuenta también con un punto eutéctico en aproximadamente  $X_{Bi} = 0.952$ ; **b)** Sistema estaño-bismuto, macrocristalino también, puede observarse la temperatura de transición de fase del estaño puro, así como las coordenadas del punto eutéctico. <sup>[21,22,23,24]</sup>

### Métodos de síntesis de nanoaleaciones, mecano-síntesis

Existen publicados diversos métodos para la síntesis de nanocúmulos metálicos y más recientemente de nanoaleaciones; los más utilizados son descomposición térmica de

complejos metálicos, síntesis electroquímica, sonoquímica y reacciones de reducción química.<sup>[25]</sup>

En cuanto el método de reducción química, la variante más utilizada es en medio coloidal, utilizando una sal del metal en cuestión, un agente reductor y generalmente también un agente que retarde el aumento del tamaño de partícula. Con esta variante se han logrado sintetizar exitosamente nanopartículas de Au, Cu, Fe, Co, Ni, Ag y Bi entre otros.<sup>[26, 27, 28, 29, 30]</sup> Sin embargo, existe también la posibilidad de llevar a cabo esta reacción de reducción en **estado sólido** inducida mecánicamente mediante molienda, es decir **síntesis mecano-química**.

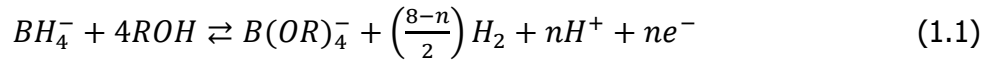
Una reacción química en estado sólido es, en un sentido clásico, la que ocurre cuando se lleva a cabo transporte de materia en fases cristalinas. Aunque esto no significa que no puedan intervenir fases fluidas. Sin embargo, el producto de la reacción aparece como una fase sólida. Un ejemplo de reacción en estado sólido es la corrosión de los metales.<sup>[31]</sup>

Estas reacciones inician como vibraciones en la red que dan como resultado un intercambio mucho más frecuente de posiciones atómicas en la red cristalina, lo que origina a su vez una mayor difusión, por lo que entonces la reacción entre dos sólidos puede hacerse más cuantitativa si los reactivos son íntimamente mezclados o calentados.<sup>[32]</sup>

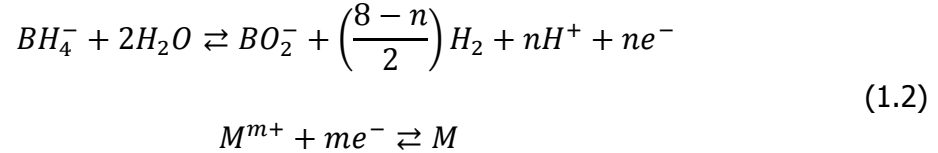
Este método (a veces también llamado **mecano-síntesis**) posee las ventajas de que puede llevarse a cabo en condiciones ambiente, no es necesario el uso extensivo de disolventes, pueden prepararse cantidades relativamente grandes de polvos nanoestructurados (en comparación con otros métodos químicos), en poco tiempo y además con altos rendimientos. Aunque ha sido ya utilizada exitosamente en la síntesis de nanocúmulos metálicos (de Fe, Co, Ni, Cu y Al, entre otros)<sup>[33]</sup>, existen pocos trabajos sobre la utilización de esta ruta de síntesis para nanoaleaciones, por lo que la intención del trabajo desarrollado en esta tesis es precisamente la síntesis mecano-química de aleaciones binarias hechas a base de bismuto.

Dentro de los agentes reductores más ampliamente utilizados en la síntesis de nanoestructuras metálicas están, la hidracina ( $N_2H_4$ ), el borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) e inclusive litio o sodio metálico.

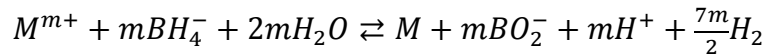
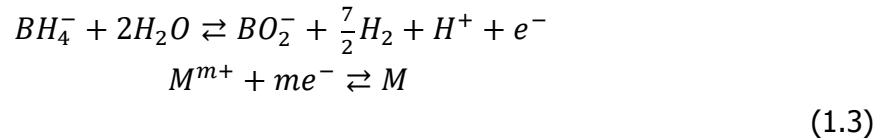
En este trabajo se utiliza como agente reductor al borohidruro de sodio, que es un agente reductor fuerte, reacciona rápidamente con alcoholes y más moderadamente con el agua<sup>[34]</sup>, generando hidrógeno molecular ( $H_2$ ) y borato de sodio ( $NaB(OH)_4$ ). La reacción general del borohidruro con agua o alcoholes es:



Donde  $R = H, CH_3, CH_3CH_2$ ; ahora bien, el anión borato ( $B(OH)_4^-$ ), normalmente por sencillez se puede reescribir como ortoborato ( $BO_2^-$ ); así, la reacción de reducción de una sal de un metal  $M^{m+}$  con  $NaBH_4$  en agua puede describirse por las siguientes ecuaciones:



Donde  $n$  puede tomar valores enteros tal que  $1 \leq n \leq 8$ . Se ha propuesto que  $n=4$  y  $n=8$  cuando estas reacciones se llevan a cabo en disolución.<sup>[27]</sup> No obstante, se ha observado también que  $n=1$  para reacciones de reducción que involucran a  $NaBH_4$  y metanol.<sup>[30]</sup> Por lo que, de forma global, las ecuaciones anteriores que describen el proceso pueden reescribirse como:



Es importante mencionar también que el anión borato ( $B(OH)_4^-$ ), u ortoborato, ( $BO_2^-$ ) generado en estas reacciones es la base conjugada del ácido ortobórico ( $H_3BO_3$ ) y actúa como una base fuerte:<sup>[35]</sup>



Por lo tanto, la presencia en exceso de esta base genera un medio básico, el cual atenta contra la estabilidad de los cúmulos metálicos obtenidos debido a que pueden reaccionar con los iones  $OH^-$  del medio, generando óxidos y/o hidróxidos del metal en cuestión.

## 2. PLANTEAMIENTO

Las nanoaleaciones, y en especial las binarias son materiales de particular interés debido a sus potenciales aplicaciones en diversos campos como son la catálisis, electrónica, electroquímica y tribología, entre otros. <sup>[36]</sup>

La mayoría de los trabajos encontrados sobre nanoaleaciones son de carácter teórico y los pocos trabajos experimentales publicados se centran en el estudio de sistemas con metales nobles, entre otros como Fe/Pt, Pt/Pd, Au/Pd; y que son sintetizados además por métodos costosos y con limitaciones para producir estos materiales a mayor escala, tales como la ablación láser y epitaxia de haces moleculares/iónicos, entre otros. <sup>[25a]</sup>

Es por lo anterior que en el presente trabajo de tesis se plantea la posibilidad de sintetizar nanoaleaciones binarias hechas a partir de materiales estratégicos para México: como la plata y el bismuto, en combinación con otros metales comunes. Mediante activación mecano-química, el cual es un método sencillo, de bajo costo, amigable con el Medio Ambiente y que puede ofrecer altos rendimientos.

### OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es sintetizar nanoaleaciones de sistemas binarios hechas a base de bismuto, mediante el método de activación mecano-químico, en condiciones de reacción moderadas y sin disolventes. En particular, se pretende preparar nanoaleaciones de plata-bismuto (Ag-Bi) y estaño-bismuto (Sn-Bi). Consecuentemente, debe tratarse de un proceso amigable con el Medio Ambiente.

#### Objetivos particulares

- Determinar las condiciones y materiales óptimos para la obtención de los nanoaleaciones binarias Ag-Bi y Sn-Bi.
- Caracterizar los nanomateriales obtenidos.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se proporcionan los detalles correspondientes a la metodología experimental, los reactivos y disolventes, así como las técnicas e instrumentación utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos.

#### Reactivos utilizados

Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , Strem Chemicals 99.9%)

2-etil hexanoato de plata ( $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)$ , Ag-2ethex, Strem Chemicals, 99%)

Cloruro de bismuto anhidro ( $\text{BiCl}_3$ , Strem Chemicals 99.9+%)

Nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Baker 98.0%)

Cloruro de estaño (II) dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , J. T. Baker 98.0% )

Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ , Mallinckrodt, 96%)

Metanol (J.T. Baker, 99.95%).

Acetona (J.T. Baker, 99.95%).

Para la síntesis se utilizó agua destilada y desionizada ( $\sim 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) obtenida de un sistema *Barnstead E-pure*.

El metanol fue secado antes de usarse con malla molecular de  $4 \text{ \AA}$ , activada previamente, a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas, manteniéndose todo el tiempo en contacto con esta malla. El resto de los reactivos se utilizaron sin tratamiento previo alguno.

#### Metodología de síntesis

La síntesis de las nanoaleaciones se lleva a cabo mediante activación mecánica en un mortero de ágata (Figura 3.1), utilizando diferentes sales de partida para ambos elementos según. Se sintetizó una serie de composiciones o fracciones molares para cada sistema, de acuerdo con la siguiente expresión:

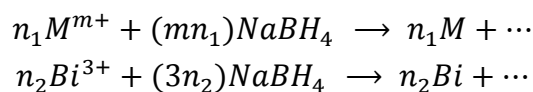
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3.1)$$

Donde  $x_i$  es la fracción mol, o composición del componente  $i$ , y  $n_i$  el número de moles del  $i$ -ésimo elemento en la aleación. Para el caso particular de un sistema binario, la expresión 3.1 se reduce a:



$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.2)$$

Donde se asigna el subíndice 1 a *Ag* ó *Sn* según sea el caso y el subíndice 2 es utilizado para *Bi*. De acuerdo con la expresión (1.3) las ecuaciones para la reducción química de los metales son:



Donde  $M^{m+} = Ag^+$  ó  $Sn^{2+}$  según el sistema que corresponda. Entonces la cantidad necesaria de  $NaBH_4$  ( $n_3$ ) para llevar a cabo la reducción de ambos metales está dada por:

$$n_3 = (mn_1 + 3n_2) \quad (3.3)$$

Aunque con esta cantidad es posible llevar a cabo la reacción, con el fin de asegurar la reducción de ambos metales, en todos los casos se utilizó un exceso, igual al doble de la cantidad estequiométrica estimada con la ecuación (3.3), es decir ( $2n_3$ ).

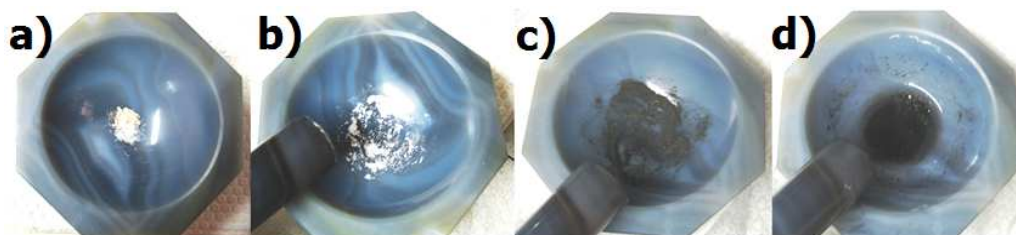
En el caso del sistema Ag-Bi como primer intento se emplearon el 2-etilhexanoato de plata (Ag 2-ethex) y el cloruro de bismuto ( $BiCl_3$ ) como precursores, posteriormente el reactivo de plata se sustituyó por nitrato de plata ( $AgNO_3$ ). Finalmente el precursor de bismuto también fue reemplazado, en este caso por el nitrato de bismuto pentahidratado ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ).

Por otra parte, para el sistema Sn-Bi se utilizaron solamente el cloruro de estaño (II) dihidratado ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) y el nitrato de bismuto pentahidratado como sales de partida.

A continuación se describe el procedimiento general de síntesis:

De acuerdo con la composición o fracción mol a sintetizar ( $x_{Bi}$ ), se pesan y se colocan las sales de partida de ambos metales dentro del mortero, se trituran suavemente con ayuda del pistilo evitando que se proyecten los cristales y se muele la mezcla con movimientos circulares, durante este procedimiento de reducción de tamaño se mezcla constantemente el polvo obtenido para asegurar que la mezcla sea lo más homogénea posible (Figura 3.1b).

Posteriormente se pesa y adiciona la cantidad necesaria del agente reductor ( $NaBH_4$ ), continuando con la molienda (en movimientos circulares), en este momento la mezcla adquiere una coloración grisácea-negra, este cambio está acompañado del desprendimiento de gas (Figura 3.1c). Finalmente, en este punto se adiciona un pequeño volumen de metanol seco.



**Figura 3.1.** Serie de imágenes del procedimiento de molienda en un mortero de ágata. **a)** Sales de Bi y Ag, **b)** Mezcla de las sales de Bi y Ag finamente trituradas y homogeneizadas, **c)** Mezcla después de la adición de  $\text{NaBH}_4$ , el cambio de color, así como el desprendimiento de gas indican que la reacción de reducción se está llevando a cabo; **d)** Adición de un pequeño volumen de metanol.

La muestra obtenida de esta forma se traspara a un frasco de vidrio limpio y seco, se centrifuga y se retira el metanol. El sólido se lava dos veces con una mezcla agua-acetona y por último se lava solamente con acetona. Por último se retira el exceso de acetona y se deja que la muestra se seque a temperatura ambiente.

En las tablas 3.1 y 3.2 se muestran las fracciones mol para los sistemas Ag-Bi y Sn-Bi respectivamente.

**Tabla 3.1.** Cantidades (expresadas en gramos) de reactivos utilizadas para las diferentes fracciones mol sintetizadas para el sistema Ag-Bi.

	$\text{AgNO}_3$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBH}_4$
$X_{\text{Bi}}$			
<b>1.00</b>	0.0	0.05102	0.02437
<b>0.95</b>	0.00134	0.04967	0.02414
<b>0.90</b>	0.00187	0.04911	0.02433
<b>0.80</b>	0.00403	0.04691	0.02428
<b>0.70</b>	0.00653	0.04436	0.02422
<b>0.60</b>	0.00947	0.04136	0.02415
<b>0.50</b>	0.01298	0.03779	0.02407
<b>0.40</b>	0.01724	0.03345	0.02397
<b>0.00</b>	0.05005	0.0	0.02320

**Tabla 3.2.** Cantidades (expresadas en gramos) de reactivos utilizadas para las diferentes fracciones mol sintetizadas para el sistema Sn-Bi.

	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBH}_4$
$X_{\text{Bi}}$			
<b>1.00</b>	0.0	0.05102	0.02437
<b>0.90</b>	0.00248	0.04851	0.02489
<b>0.60</b>	0.01195	0.03894	0.02687
<b>0.50</b>	0.01603	0.03482	0.02772
<b>0.40</b>	0.02076	0.03005	0.02871
<b>0.00</b>	0.05051	0.0	0.03493

Así por ejemplo, para sintetizar una muestra de 50 %mol de bismuto ( $X_{\text{Bi}} = 0.5$ ) se pesan y se colocan 0.01298 g  $\text{AgNO}_3$  y 0.03779 g de  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$  dentro del mortero y posteriormente se pesan y adicionan 0.02407 g de  $\text{NaBH}_4$ , adicionando finalmente un pequeño volumen de MeOH seco. Todas las muestras se sintetizaron por triplicado para garantizar la reproducibilidad del método.

### Técnicas de caracterización

Para la caracterización de los materiales sintetizados se utilizaron las siguientes técnicas:

**Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible, mediante reflectancia difusa.** Con ayuda de esta técnica se pueden explorar las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas y sus aleaciones. Esta es una herramienta muy fuerte en el estudio de nanoaleaciones constituidas por átomos metálicos, pues en muchos casos, el perfil del espectro de absorción nos da información directa de la manera en que los átomos constituyentes están distribuidos.<sup>[37,38]</sup> En particular, las variaciones en los espectros pueden utilizarse para estudiar la agregación de cúmulos de plata. Así, esta técnica se utilizó en la caracterización del sistema Ag-Bi. La medición de los espectros se llevó a cabo con un espectrofotómetro *Ocean Optics* Modelo DT 1000 CE UV/vis.

**Microscopías electrónica de barrido y de transmisión.** Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron con un microscopio JEOL JSM-5900-LV, operando a 20kV. Este microscopio a su vez está equipado con un detector Oxford-ISIS para análisis elemental de la muestra por medio de **espectroscopía de rayos X por energía dispersiva** (EDS). Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un equipo JEOL JEM-2012 operando a 200 kV y equipado también con

microanálisis EDS Oxford-ISIS. Con estas técnicas y con estos microscopios se analizaron las muestras obtenidas tanto del sistema Ag-Bi como de Sn-Bi.

Por otra parte, la técnica de microscopía electrónica de gran resolución (HR-TEM) se utilizó sólo en la caracterización de las muestras de Ag-Bi. Las imágenes se tomaron con dos microscopios: el primero, utilizado para observar las muestras con 70% y 40% mol de bismuto y estudiar su composición elemental es un equipo JEOL 2100F con 200 kV de aceleración y que además cuenta con un detector de EDS y con un prisma electromagnético de EELS (*energy electron loss spectra*) que permite tanto observar imágenes como adquirir el espectro con filtrado por pérdida de energía. EL segundo, que se utilizó en el análisis de la muestra de 50% de bismuto fue un equipo JEOL 4000EX, a 200 kV.

El procesamiento de las imágenes obtenidas por las técnicas de microscopía se realizó utilizando el software *DigitalMicrograph v.3.7.0*.

**Difracción de rayos X en polvos.** La caracterización por medio de esta técnica proporciona información sobre las fases presentes, tamaño promedio de cristalita, así como crecimiento y orientación de los cristales. La técnica se utilizó para los dos sistemas de nanoaleaciones trabajados. Las mediciones se realizaron en un equipo *Bruker D2 PHASER*, con radiación  $K\alpha_1$  de cobre  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , operando a 30 kV y 10 mA, y con una configuración  $\theta$ - $\theta$ .

Los difractogramas obtenidos experimentalmente se trataron con el software *Match! Crystal Impact version 1.9g*, con el cual se sustrajo la aportación por radiación  $K\alpha_2$ , así como el fondo para su posterior tratamiento, descrito a continuación para la deconvolución.

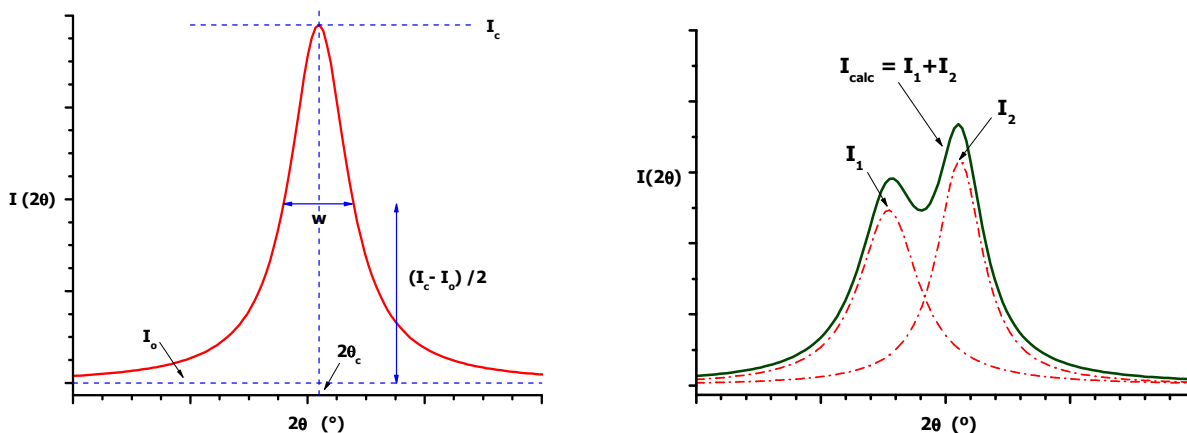
Los datos experimentales se ajustaron a una distribución de Cauchy-Lorentz (ecuación 3.4).

[39]

$$I_j = I_{oj} + \frac{2A_j}{\pi} \cdot \frac{w_j}{4(2\theta_{cj} - 2\theta)^2 + w_j^2} \quad (3.4)$$

$$I_{calc} = \sum_j \alpha_j \cdot I_j \quad (3.5)$$

Donde  $I_j$  representa la altura del pico como función del ángulo de difracción  $2\theta$  para la  $j$ -ésima curva que contribuye al pico,  $I_{oj}$  la altura de fondo,  $w_j$  es el ancho del pico medido a la altura media;  $2\theta_{cj}$  e  $I_{cj}$  son las coordenadas del máximo;  $A_j$  por su parte es el área bajo la curva  $j$  (Figura 3.2a).



**Figura 3.2. a)** Representación de la curva generada por una función  $I_j$ , donde se señalan también los parámetros involucrados. **b)** Esquema de la suma de contribuciones para el ajuste de los difractogramas y la curva obtenida con dichos parámetros.

De esta forma, las reflexiones que experimentalmente se observan traslapadas pueden expresarse como una suma ( $I_{calc}$ ) de  $j$ -ésimas distribuciones (ecuación 3.5).

Donde  $\alpha_j$  es una constante de ajuste que pondera la aportación de la  $j$ -ésima curva a la reflexión observada.

El ajuste se realizó mediante un proceso iterativo de los parámetros involucrados en las expresiones 3.4 y 3.5 con ayuda del software *OriginPro v8.0724* los valores de  $I_{0j}$  se reducen al mínimo ( $I_{0j} = 0$ ) y La constante  $\alpha_j$ , es iterada también para encontrar la contribución  $I_j$ . Una vez separadas las contribuciones, se calcula el área debajo de cada curva ( $A_j$ ) mediante integración numérica con ayuda del mismo software (Figura 3.2b).

Las imágenes y esquemas de las estructuras cristalinas se realizaron con el software *CaRIne Crystallographic v.3.1* y *Diamond Crystal Impact v. 3.2 (demo)*.

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 NANOALEACIONES Ag-Bi

Como primer intento para la síntesis de aleaciones de este sistema se utilizaron cloruro de bismuto ( $\text{BiCl}_3$ ) y Ag 2-ethex como materiales de partida, sin embargo, derivado del estudio de las muestras obtenidas con estas sales se encontró que los precursores óptimos para la síntesis son los nitratos tanto de plata como de bismuto. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

#### **Espectroscopía de absorción electrónica UV-visible**

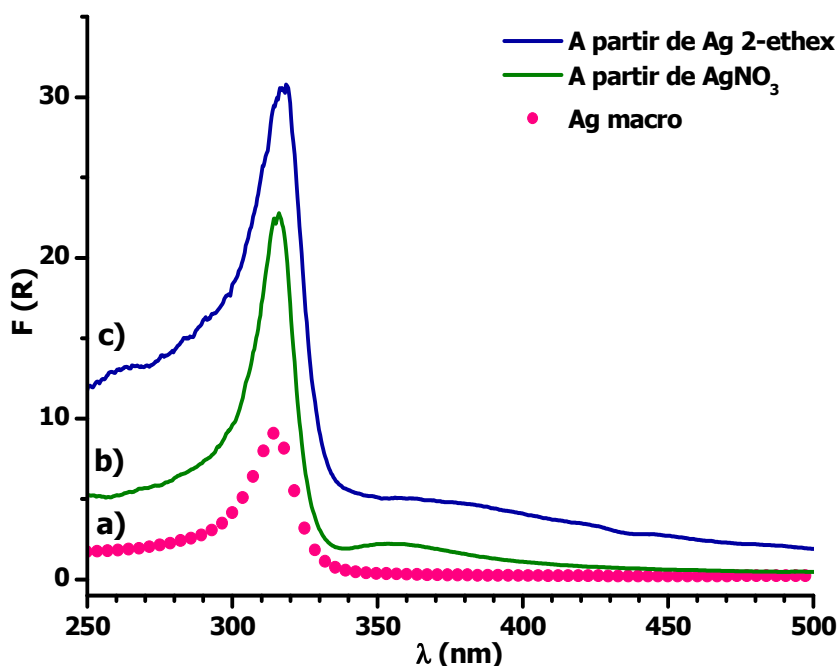
Mediante reflectancia difusa se registraron los espectros de absorción electrónica de las muestras preparadas, tanto de los elementos puros (bismuto y plata) como de las diferentes composiciones sintetizadas.

Al irradiar una partícula de alta conductividad eléctrica con una onda electromagnética se produce una oscilación colectiva de los electrones de conducción en la superficie de la partícula producto de la interacción de estos electrones con la componente eléctrica de la onda y por la acción restauradora de la fuerza eléctrica inducida por la polarización del plasma. Si la frecuencia de la radiación externa se aproxima a la frecuencia de oscilaciones propias del plasma de electrones, y el tamaño de la partícula conductora es lo suficientemente pequeño (comparable a  $\lambda$ ), tendrá lugar en el sistema una fuerte absorción de la radiación.<sup>[40]</sup> Esto produce una banda en el espectro de absorción llamada resonancia plasmónica superficial.

La plata es un metal que presenta una banda resonancia plasmónica dentro de la región visible del espectro electromagnético. La forma y posición de la banda observada en el espectro cambian dependiendo básicamente del tamaño de partícula y del medio en el que se encuentra respectivamente. Así por ejemplo es posible modificar el ancho de la banda con el tamaño o bien, desplazar la posición de la longitud de onda de la banda, modificando el entorno (dieléctrico) en el que se encuentra.

En la Figura 4.1 se presenta el espectro obtenido para las nanoestructuras de plata sintetizadas, en este caso se observan dos máximos: uno alrededor de 315 nm y el otro cercano a los 355nm. El primero puede atribuirse a transiciones electrónicas interbanda<sup>[41]</sup> y puede asociarse con una población de cúmulos de plata pequeños. En el caso de la segunda banda, ésta es debida a transiciones intrabanda y característica de la resonancia plasmónica superficial.

Como se mencionó anteriormente, el ensanchamiento de la banda de resonancia plasmónica (así como la disminución en su intensidad) se puede traducir como un aumento en el tamaño de la partícula de plata.<sup>[42]</sup> En la Figura 4.1 también se puede observar el espectro de una muestra de plata macrocristalina, donde esta banda se pierde casi totalmente, en comparación con las muestras de nanoestructuras de plata ( $X_{Bi}=0.0$ ) obtenidas tanto a partir de Ag 2-ethex y otra a partir de  $AgNO_3$  donde sí es posible apreciarlas.



**Figura 4.1.** Espectros de absorción electrónica, por la técnica de reflectancia difusa para diferentes muestras de plata, **a)** Muestra macrocristalina, y muestras de plata nanométrica sintetizadas a partir de **b)**  $AgNO_3$ , y **c)** Ag 2-ethex.

Esta banda, cercana a los 355 nm es menos intensa y además mucho más ancha en el caso de la muestra sintetizada de Ag 2-ethex (Figura 4.1c), lo que indica una distribución de tamaños ancha y probablemente de tamaños mayores en comparación con la sintetizada a partir de  $AgNO_3$  (Figura 4.1b). Por lo que al parecer se obtienen tamaños de partícula ligeramente menores partiendo de la sal inorgánica. Por lo anterior, y por la mejor reproducibilidad alcanzada en los experimentos, se decidió utilizar preferentemente  $AgNO_3$  como sal de partida, la cual además es más manejable para pesar y en el proceso de molienda, que el derivado del 2-ethex.

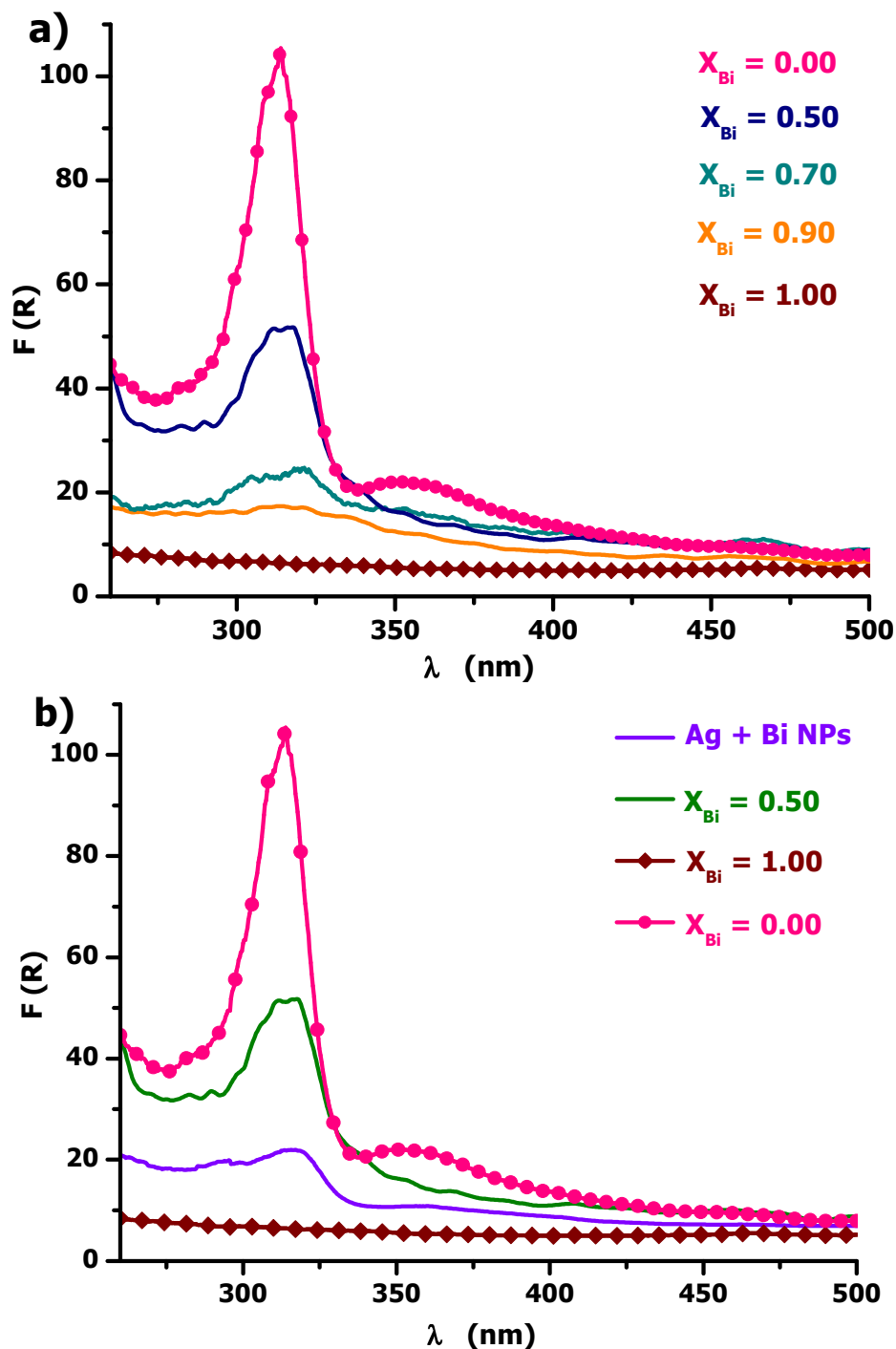
En la Figura 4.2 se presentan los espectros obtenidos para las nanoestructuras de los elementos puros, así como los correspondientes a los nanomateriales de diferentes composiciones. En el caso del espectro correspondiente a las nanopartículas de plata (sin bismuto) éste tiene la banda más intensa en aproximadamente 315 nm, correspondiente a

las transiciones electrónicas interbanda, así como la banda de resonancia plasmónica alrededor de 355 nm.

Ahora, en el caso de las muestras con diferentes composiciones Ag-Bi puede observarse, en primer lugar cómo la respuesta óptica de la plata comienza a manifestarse incluso en concentraciones bajas de plata, ya que desde la composición de 10%mol de plata ( $X_{Bi} = 0.9$ ) la banda de 315 nm se hace notable, más intensa y definida conforme aumenta la cantidad de plata de 10 hasta 50%mol, lo que puede deberse al crecimiento y también, al i del número de cúmulos de plata.

En segundo lugar, la observación exclusiva de transiciones interbanda (315 nm) y la no aparición de la típica banda de resonancia en las diferentes composiciones, sugiere que los cúmulos formados de plata en estas muestras son extremadamente pequeños (al menos en una dimensión). En publicaciones como las de Baida, Cottancin y colaboradores se ha observado que la intensidad de la banda de resonancia plasmónica de la plata se ve atenuada (aunque aún se define) en tamaños de partícula de 1.5 nm. <sup>[43]</sup> Al mismo tiempo, la no observación de la banda resonancia de Ag sugiere que estos átomos se encuentran mezclados y estabilizados en la estructura del disolvente, sin formar grandes cúmulos. Casos análogos se han reportado en los sistemas Ag-Pd, Ag-Pt, Au-Pd. <sup>[37,38,44]</sup> Estudios teóricos, validados experimentalmente, demuestran que la presencia de transiciones interbandas (o niveles semi-discretos) en ausencia de banda de resonancia plasmónica se presenta en cúmulos de 20 átomos de Ag o menores. <sup>[45]</sup>





**Figura 4.2.** Espectros de absorción electrónica obtenidos por reflectancia difusa de **a)** muestras de diferentes composiciones Ag-Bi, y **b)** una muestra de 50 %mol ( $X_{Bi} = 0.5$ ) en comparación con muestras de Bi ( $X_{Bi} = 1.0$ ) y Ag ( $X_{Bi} = 0.0$ ) nanoestructurados, así como una mezcla física (50%mol) de estas dos últimas. Todas las muestras se obtuvieron a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{AgNO}_3$ .

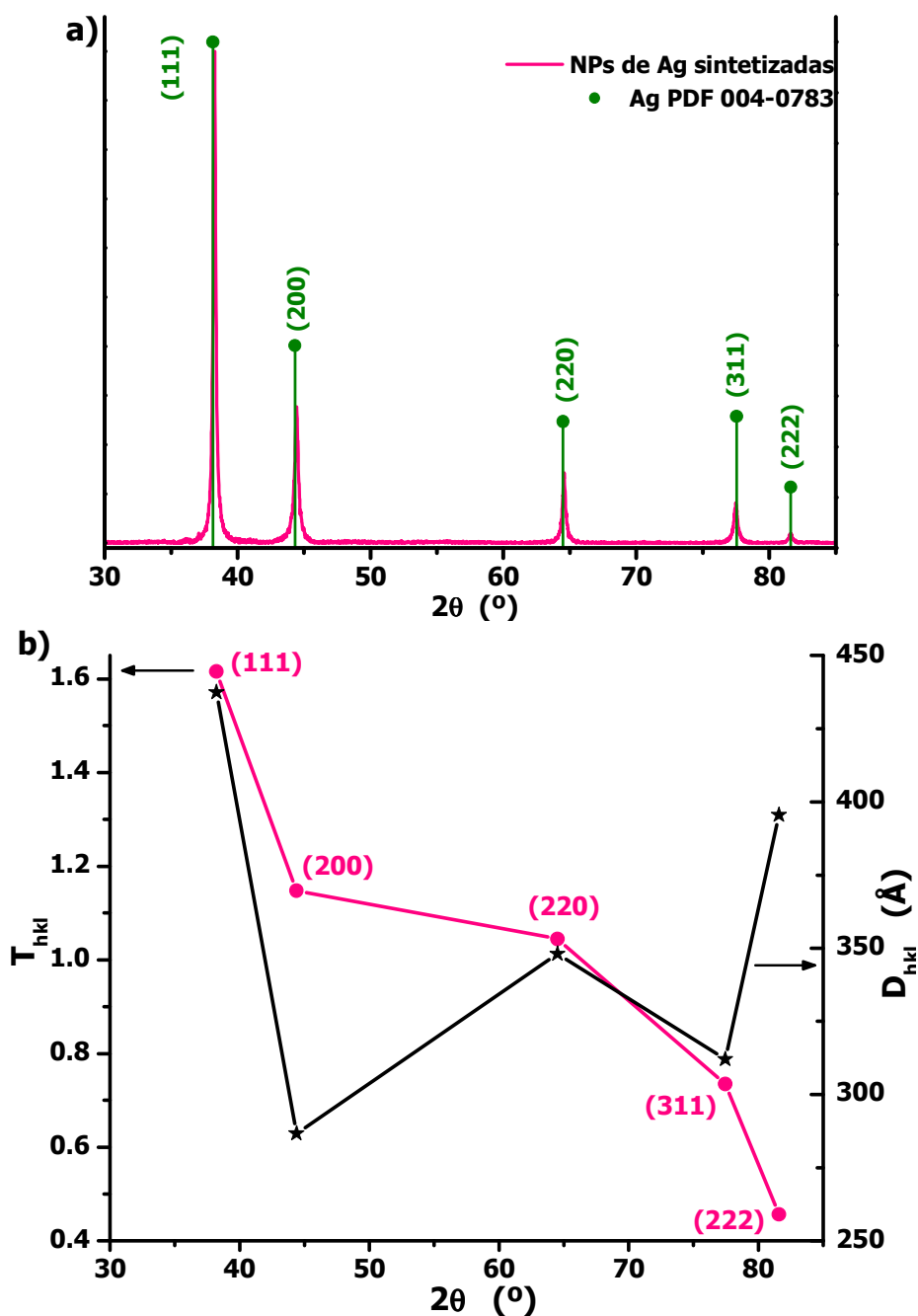
Es importante notar también que estas muestras de diferentes composiciones exhiben un comportamiento óptico bastante diferente a la simple mezcla (en las mismas proporciones) de polvos de plata y bismuto nanoestructurados (sintetizados individualmente

y por el mismo método, Figura 4.2b). En este último caso las señales de plata aparecen muy atenuadas, además de que el espectro resultante también es bastante similar al espectro de bismuto, como si se tratara de la suma de los espectros de sus componentes individuales. Además Cottancin y colaboradores <sup>[37,46]</sup> han demostrado que este comportamiento espectral se presenta también en nanoaleaciones del tipo núcleo-coraza y en subcúmulos segregados. Entonces, tomando en consideración los resultados expuestos en la Figura 4.2, es poco probable que las nanoaleaciones Ag-Bi que se prepararon en esta tesis tengan una estructura núcleo-coraza.

Mientras que en el caso de la muestra  $X_{Bi}=0.5$ , el perfil obtenido parece ser de pequeñas partículas de plata en el ambiente de bismuto, lo cual indica que en efecto puede tratarse de una nanoaleación del tipo aleatorio (Figura 1.1).

### **Difracción de rayos X en polvos**

En la Figura 4.3a se muestra el difractograma obtenido para una muestra de plata nanoestructurada sintetizada a partir de  $AgNO_3$  y puede verse como la primera reflexión, la del plano (111) parece ser mucho más intensa que el resto comparado con el estándar de plata (PDF 04-0783), lo cual puede tratarse de un crecimiento preferencial o textura en este plano, inducido por la naturaleza del método de síntesis. Lo anterior se confirma mediante el coeficiente de textura que como puede observarse en la Figura 4.3b tiene precisamente el valor máximo en este plano.

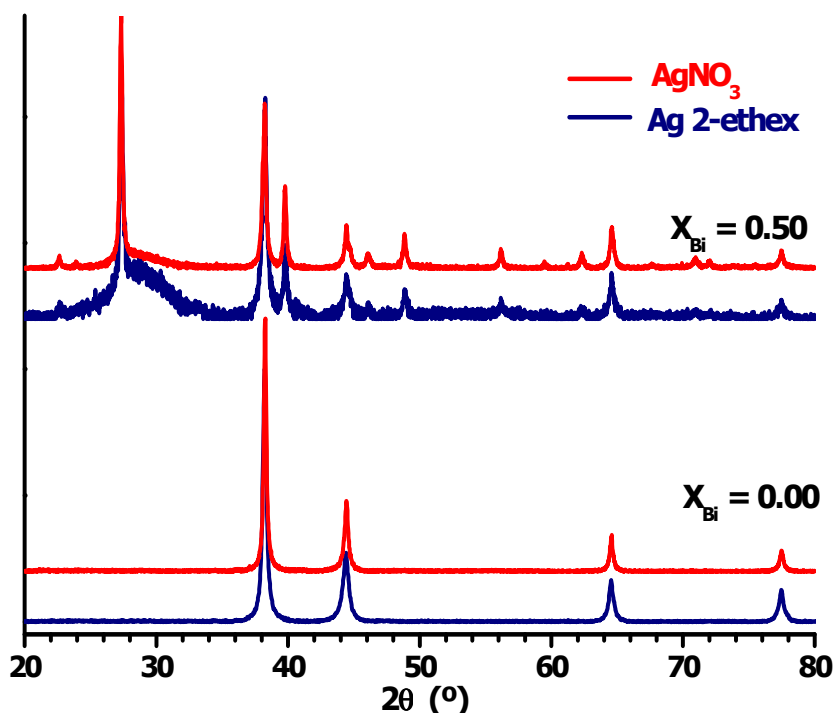


**Figura 4.3. a)** Difractograma de una muestra de plata nanoestructurada, sintetizada a partir de  $\text{AgNO}_3$ ; **b)** Tamaños promedio de cristalita ( $D_{hkl}$ ) (estrellas negras) y los coeficientes de textura ( $T_{hkl}$ ) calculados para la misma muestra (puntos rosas); entre paréntesis aparecen los planos asociados\*.

Por otro lado, mediante una evaluación con la ecuación de Scherrer\* se encontró que el tamaño promedio de cristalita para estas partículas de plata es de entre 28 nm y 44 nm. En el difractograma que se muestra en la Figura 4.4 se hace una comparación entre nanoaleaciones sintetizadas a partir de 2-ethex y nitrato de plata, se puede observar que las

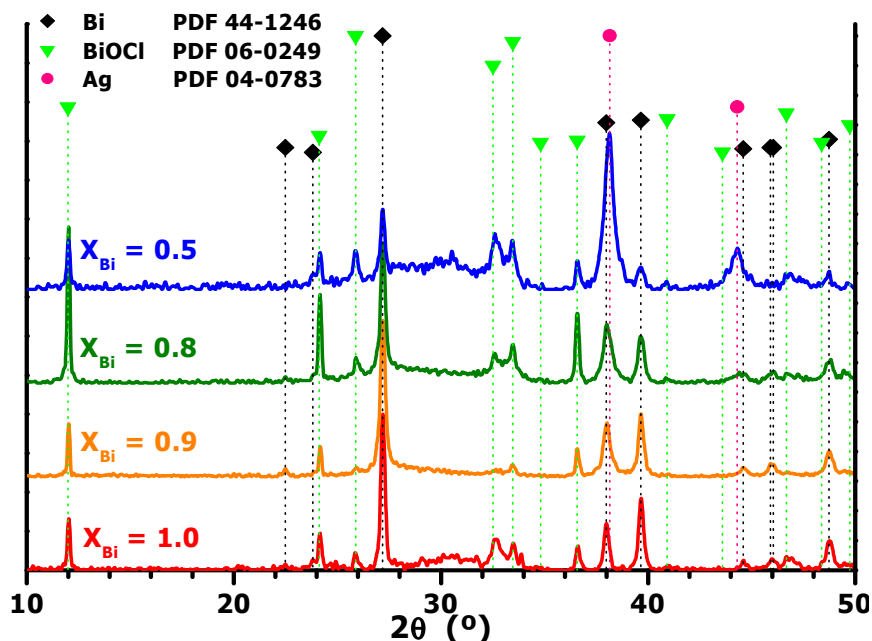
\* cf. Anexos

muestras obtenidas a partir de nitratos exhiben mayor cristalinidad (Figura 4.4) y no hay indicio de subproductos. En esta misma figura se muestra también una comparación entre dos muestras de nanopartículas de plata donde a juzgar por el ancho de los picos parecen tener un tamaño similar.



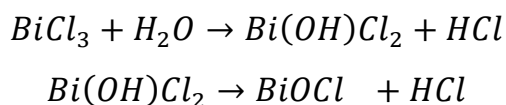
**Figura 4.4.** Comparación de los difractogramas de dos muestras de Ag-Bi, sintetizadas a partir de diferentes sales de plata,  $Ag_2\text{-ethex}$  y  $AgNO_3$ . En la parte superior, los resultados obtenidos para una muestra de 50%mol de Ag, puede observarse como al cambiar de  $Ag_2\text{-ethex}$  por  $AgNO_3$  el producto resultante tiene una mejor resolución de los picos, y disminuye la contribución amorfa. En la parte inferior aparecen dos muestras de NPs de plata.

Por otra parte, en el caso del bismuto, al utilizar  $BiCl_3$  como precursor en la síntesis se encontró que se da lugar a la formación de **cloruro de bismutilo** u **oxicloruro de bismutilo** ( $BiOCl$ ) como subproducto de la reacción. Como puede verse en la Figura 4.5, en los difractogramas obtenidos para esta serie de muestras efectivamente logran observarse las reflexiones debidas a bismuto y plata, sin embargo, es evidente también la presencia de reflexiones que pueden atribuirse a la fase tetragonal del  $BiOCl$  (en la figura se muestran también los estándares reportados para estas fases).



**Figura 4.5.** Difractogramas de nanoaleaciones plata-bismuto en diferentes composiciones, sintetizadas a partir de  $\text{BiCl}_3$ . En este caso pueden observarse claramente reflexiones que pueden atribuirse a la fase tetragonal  $\text{BiOCl}$ .

Es importante señalar que el  $\text{BiOCl}$  es muy estable ( $\Delta G_f^\circ = -322.1 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ = -366.9 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[9]</sup> y se forma fácilmente debido a la hidrólisis de la materia prima ( $\text{BiCl}_3$ ) con la humedad remanente del metanol, o incluso con la humedad del ambiente:<sup>[13]</sup>

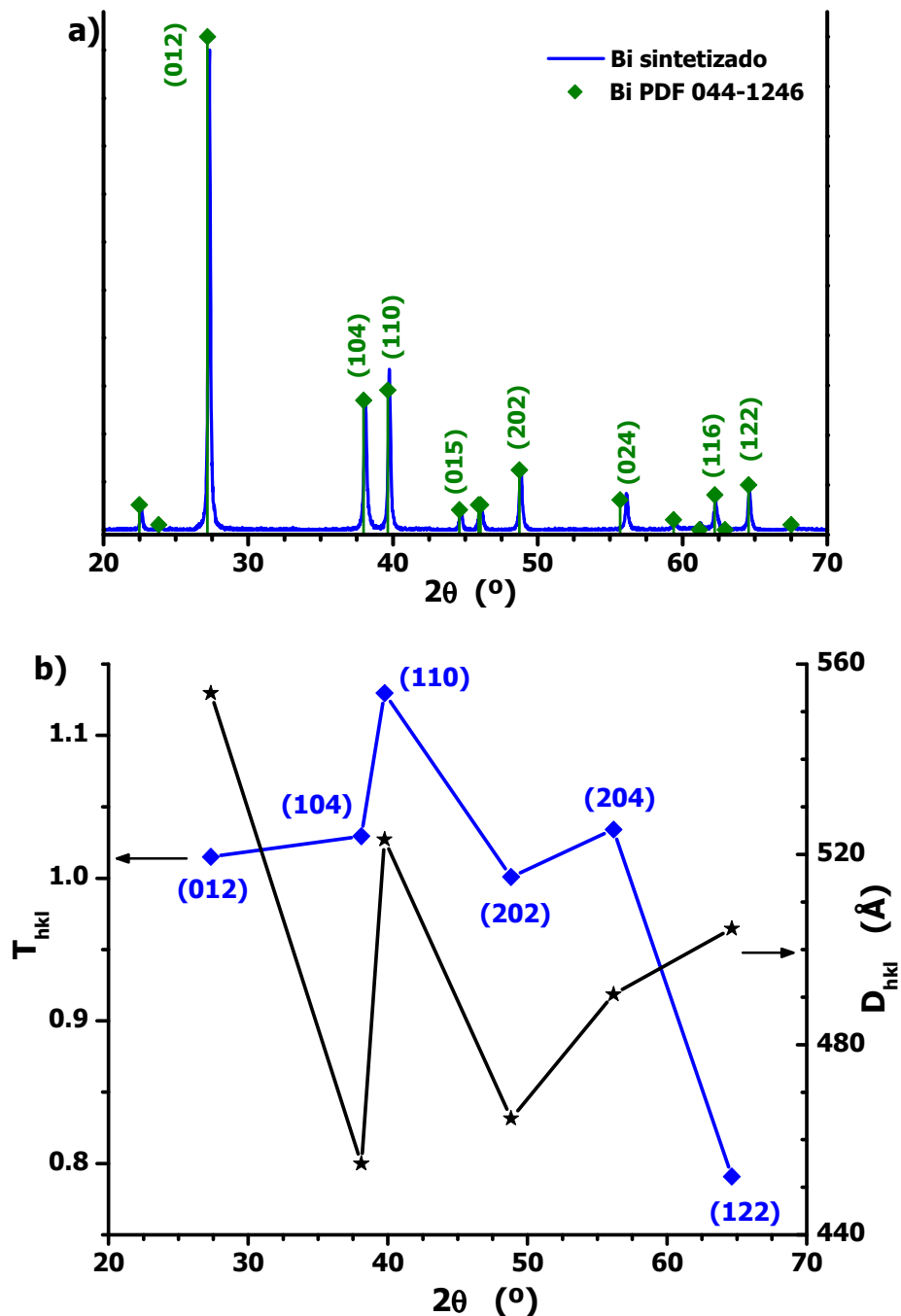


El  $\text{BiOCl}$  es una especie química insoluble en agua, en alcoholes, en ácidos y bases minerales, lo que hace difícil su eliminación sin dañar a la muestra. Igualmente, en la Figura 4.5 puede observarse como este subproducto se forma en todas las composiciones sintetizadas, incluso en aquellas de menor contenido de bismuto. La formación de este compuesto altera la relación Ag/Bi final en el producto obtenido.

Esto quiere decir que el cloruro de bismuto requiere condiciones de baja humedad para su preservación y manejo; y dado que la síntesis se lleva a cabo en condiciones normales de reacción, se decidió utilizar como sal de partida al nitrato de bismuto pentahidratado, el cual no requiere de cuidados especiales.

Por lo tanto, se decidió utilizar tanto nitrato de plata como nitrato de bismuto como precursores en la síntesis. En la Figura 4.6a se muestra el difractograma obtenido para bismuto sintetizados a partir de esta sal, puede verse que los picos obtenidos son algo estrechos lo que podría traducirse en un tamaño promedio de cristalita ( $D_{hkl}$ ) bastante

grande. Sin embargo, mediante una estimación con la ecuación de Scherrer sobre estos difractogramas se encontró que el tamaño promedio de cristalita se encuentra entre 45 nm y 55 nm. Estos tamaños son considerablemente pequeños, sobre todo tomando en cuenta el método de síntesis.

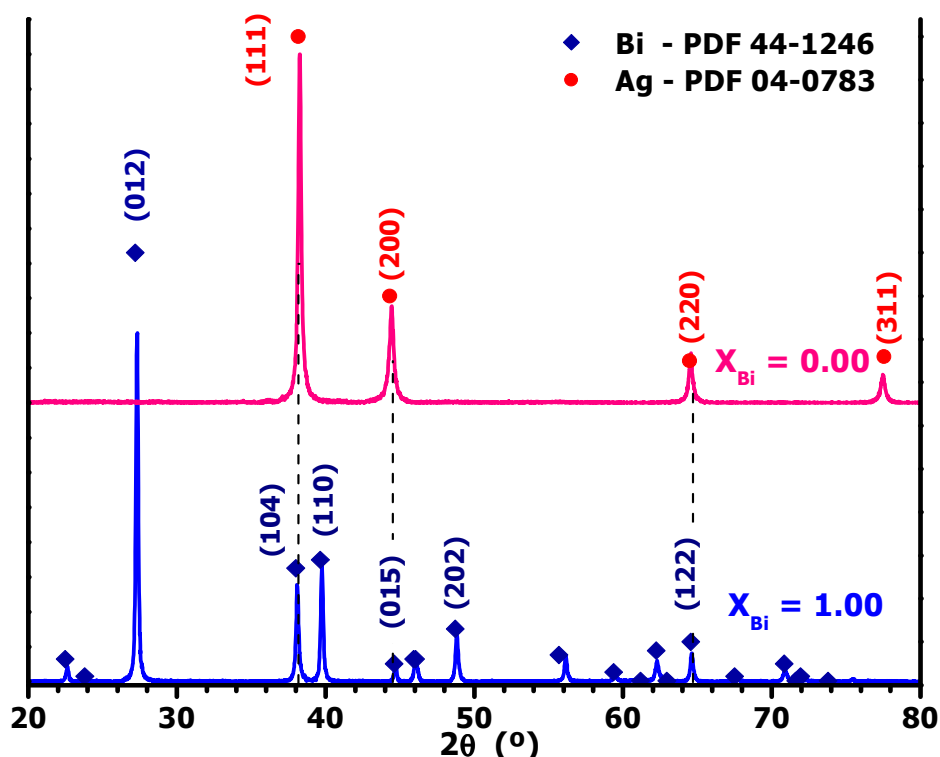


**Figura 4.6. a)** Difractograma de una muestra de bismuto sintetizada a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; **b)** Tamaños promedio de cristalita ( $D_{hkl}$ , en estrellas) y coeficientes de textura ( $T_{hkl}$ , en rombos) calculados para la misma muestra.

En la misma Figura 4.6a se puede observar que al igual que en el caso de plata, las reflexiones observadas no guardan la misma proporción que las reportadas, sobre todo en el caso de la reflexión debida al plano (110), lo cual se confirma en el coeficiente de textura mostrado en la Figura 4.5b. Lo anterior debido a la naturaleza del método de síntesis pues durante el proceso de molienda puede favorecerse el crecimiento preferencial de los materiales.

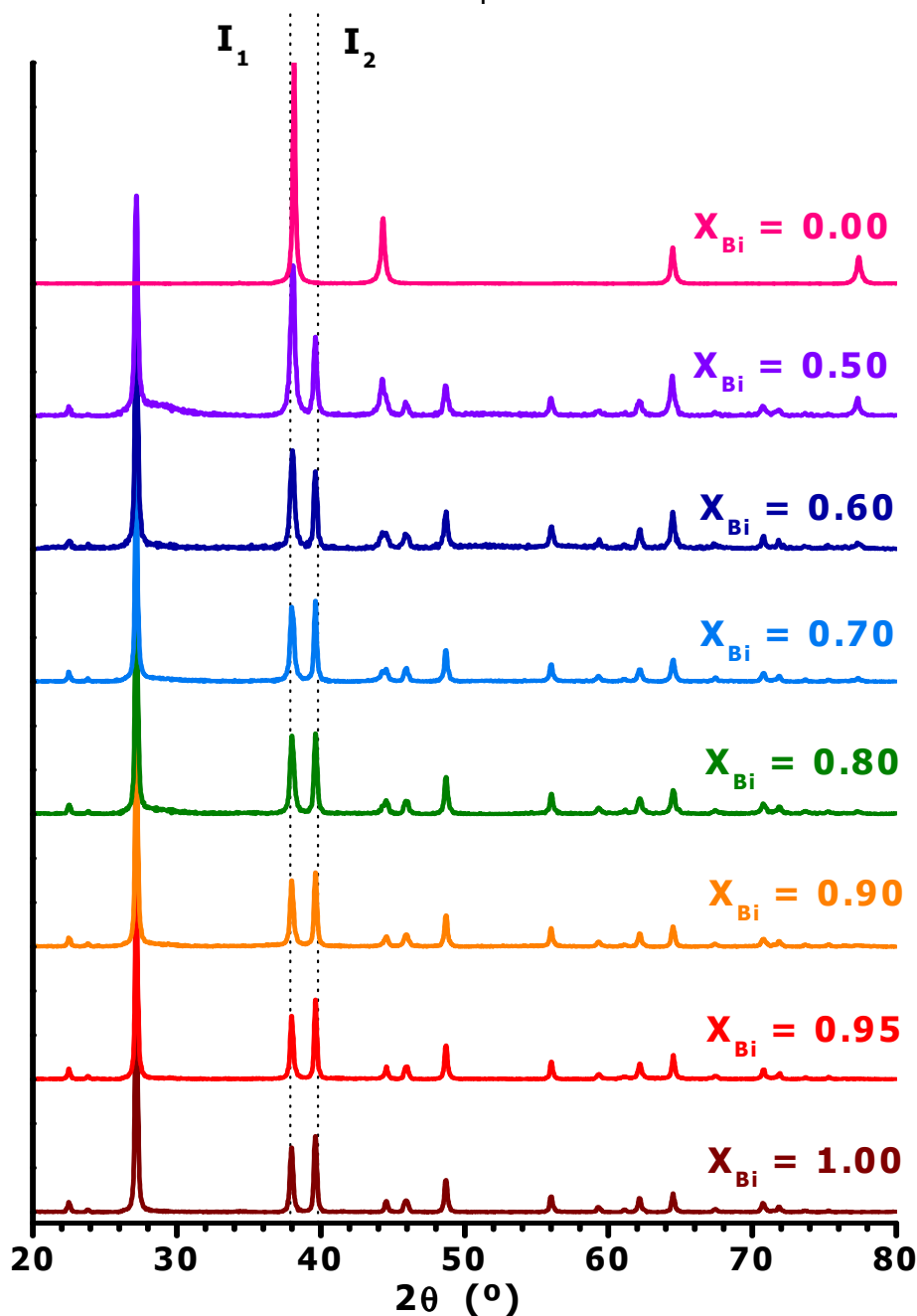
Por otra parte, es importante señalar que, comparando los difractogramas de plata y bismuto (Figura 4.7) claramente se puede ver que ambos elementos poseen reflexiones en valores muy cercanos entre sí, cuyas distancias interplanares son también parecidas, esto ocurre en aproximadamente en 65, 44 y 38° en  $2\theta$  (Figuras 1.2 y 1.3). La reflexión en 78° en el caso de plata es la única que no comparte su posición con alguna señal del bismuto. No obstante, como se verá más adelante este pico se vuelve muy tenue en el caso de las nanoaleaciones lo que hace difícil su tratamiento.

Lo anterior quiere decir que en los difractogramas de las muestras de nanoaleaciones Ag-Bi, los picos observados en las posiciones antes mencionadas, tendrán contribuciones debidas a ambos elementos.



**Figura 4.7.** Difractogramas obtenidos para muestras sintetizadas de: bismuto ( $X_{Bi} = 1.0$ ) y plata ( $X_{Bi} = 0.0$ ) utilizando como precursores  $AgNO_3$  y  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  respectivamente. En línea con trazos se resaltan las reflexiones en valores muy próximos que poseen ambos materiales. Se han incluido también sus respectivos datos de difracción reportados (PDF) y la indexación de los planos correspondientes (sólo algunos en el caso de bismuto).

En la Figura 4.8 se muestran los difractogramas obtenidos para las diferentes nanoaleaciones sintetizadas con varias composiciones Ag-Bi, incluyendo los casos extremos bismuto y plata. Puede observarse que no aparecen señales ajenas a los dos elementos involucrados por lo que puede descartarse la presencia de compuestos intermetálicos, de subproductos de la reacción e inclusive materia prima remanente.



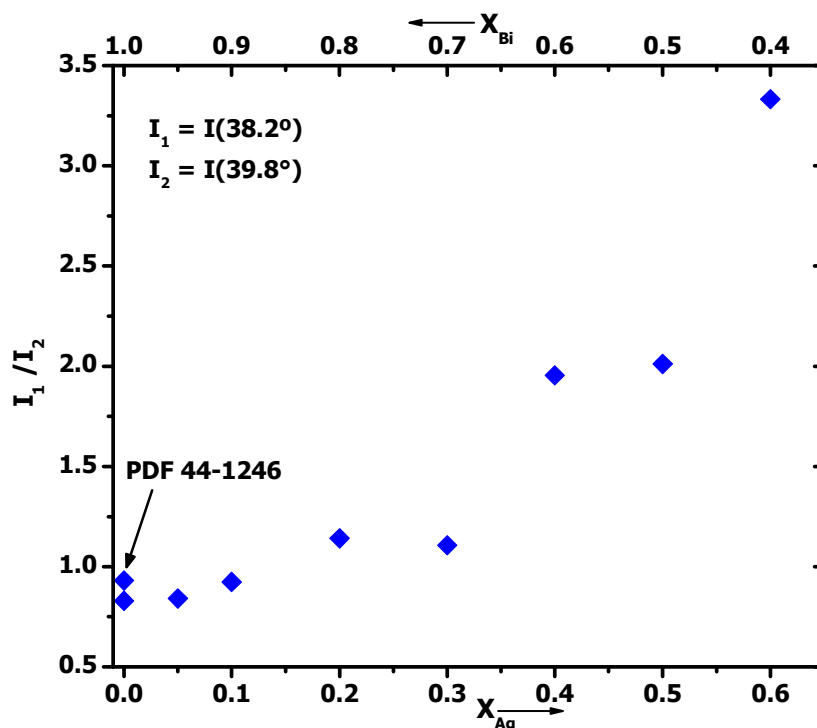
**Figura 4.8.** Difractogramas obtenidos para las diferentes composiciones Ag-Bi sintetizadas a partir de los nitratos metálicos correspondientes, puede observarse el cambio gradual de las intensidades relativas de las reflexiones cercanas a  $38^\circ$  y  $40^\circ$ . Las



líneas de trazos resaltan las reflexiones de bismuto cuyas intensidades relativas cambian apreciablemente con respecto a la composición.

Por otra parte puede observarse también en la Figura 4.6a que hay variaciones apreciables en las intensidades relativas de las reflexiones observadas alrededor de  $38^\circ$  y  $39^\circ$ . Como se mencionó anteriormente, en el caso de la muestra de bismuto (y también en los valores del PDF#44-1246), la altura del pico ubicado cerca de  $38^\circ$  (denotada como  $I_1$ ) es menor en aproximadamente un 10% con respecto la altura del pico ubicado en aproximadamente  $39^\circ$  ( $I_2$ ). Sin embargo, a medida de que cambia la proporción de plata en las nanoaleaciones esta relación se modifica de forma tal que la altura  $I_1$  llega a ser igual e incluso mayor que  $I_2$ . Este aumento parece ser proporcional a la cantidad de plata presente en la muestra.

Así por ejemplo, en la muestra de 80 %mol de bismuto ( $X_{Bi} = 0.8$ ) ambas reflexiones parecen tener la misma altura, mientras que en las muestras con mayor contenido de plata la altura del pico  $I_1$  se vuelve mucho mayor con respecto  $I_2$ . La evolución de esta relación se puede ver con mayor claridad en la Figura 4.9.



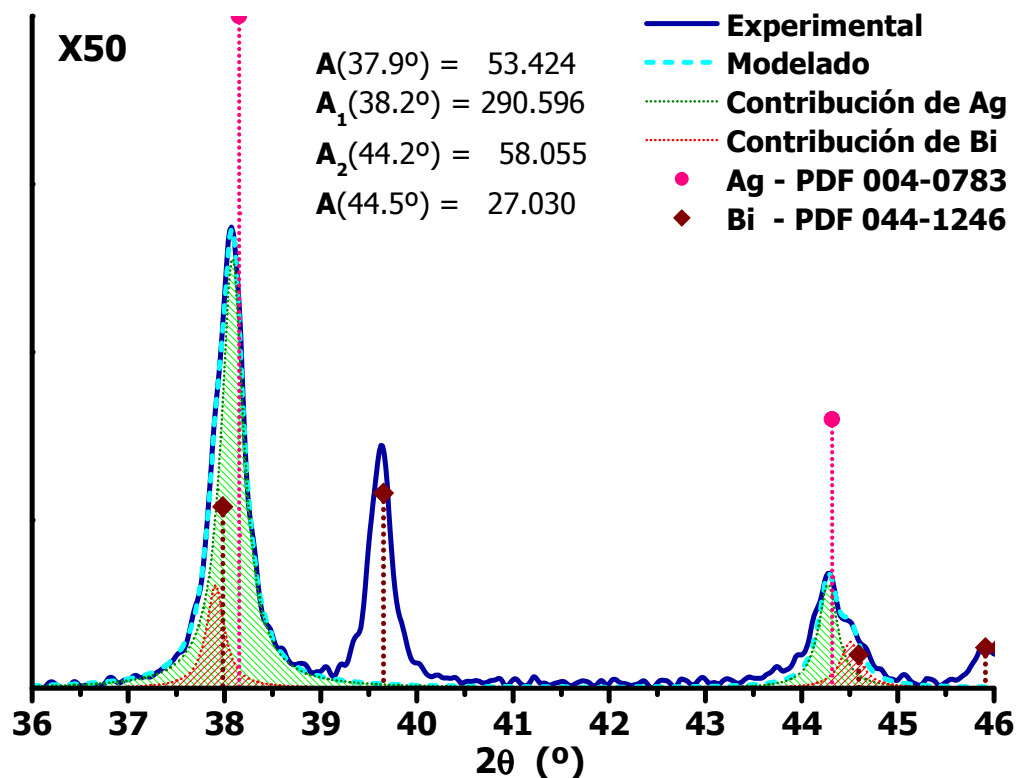
**Figura 4.9.** Gráfica donde se muestra el cambio de la relación de alturas  $I_1/I_2$  con respecto la composición de plata de la nanoaleación ( $X_{Ag}$ ).

Como se mencionó anteriormente la señal en la posición  $38^\circ$  se debe a las contribuciones tanto del bismuto –asociada al plano (104)– como de la plata –relacionada al plano (111)– (Figura 4.7), la tendencia que se ve en la Figura 4.9 señala que la altura de este pico crece rápidamente al aumentar la cantidad de plata en la aleación.

Además, analizando las reflexiones debidas a plata, éstas naturalmente aumentan al incrementarse la cantidad de plata; sin embargo, no lo hacen al mismo ritmo, unas parecen aumentar paulatinamente. Tal es el caso de la reflexión del plano (311) (Figura 4.8) la cual se hace apenas perceptible en la muestra de 60% mol de bismuto ( $X_{Bi} = 0.6$ ), y de la reflexión del plano (200) cuya altura parece mantenerse constante al cambiar la composición (esta reflexión de plata también comparte su posición con una reflexión de bismuto). Pero por otra parte la reflexión debida al plano (111) crece rápidamente al aumentar la cantidad de plata. Todo lo anterior sugiere que es en el plano (104) del bismuto donde comienzan a introducirse pequeñas porciones de plata, es decir los cúmulos de plata comienzan a crecer en este plano que tiene una distancia interplanar semejante a la del propio plano (111) de plata. Además, parece que este crecimiento continúa hasta la saturación del plano (104) del bismuto, es entonces cuando comienzan a crecer los cúmulos de plata en otros planos disponibles, provocando así que las reflexiones de estos últimos incrementen su altura posteriormente.

Sin embargo, como también se señaló anteriormente, las intensidades de los picos que aparecen alrededor de los  $38^\circ$  y  $44^\circ$  en realidad reciben aportaciones tanto de plata como de bismuto y por ello es preciso discriminar estas contribuciones para poder visualizar así las tendencias planteadas en los párrafos anteriores.

Para llevar a cabo lo anterior, se realizó la deconvolución (siguiendo la metodología descrita en la sección experimental) de las contribuciones de Ag y Bi en todos los difractogramas mostrados en la Figura 4.8. De esta forma se pudo determinar la relación entre las intensidades (debidas a contribuciones de plata) de las reflexiones en tales posiciones. En la Figura 4.10 se ejemplifica el resultado de este tratamiento para la muestra  $X_{Bi} = 0.5$ .



**Figura 4.10.** Sección de un difractograma obtenido experimentalmente (en línea continua) para una muestra  $X_{Bi} = 0.50$ . Sobre los datos experimentales se insertó también el difractograma modelado en trazo, resultado de la suma de las contribuciones debidas a Bi (sombreada con líneas verdes) y Ag (sombreada rojo). Las áreas correspondientes a las curvas modeladas se encuentran también insertadas en el gráfico.

Esta es una muestra de alto contenido de plata y como puede verse, el pico cercano a  $38^\circ$  es más intenso que el que se encuentra en aproximadamente  $39.5^\circ$ , esto como se comentó anteriormente, es debido a la contribución de la plata. Al hacer la separación de las curvas de las reflexiones de plata, puede verse que son bastante intensas. Sin embargo, no parecen guardar la misma relación como en la muestra nanoestructurada de plata cuando está aislada (ver Figura 4.3).

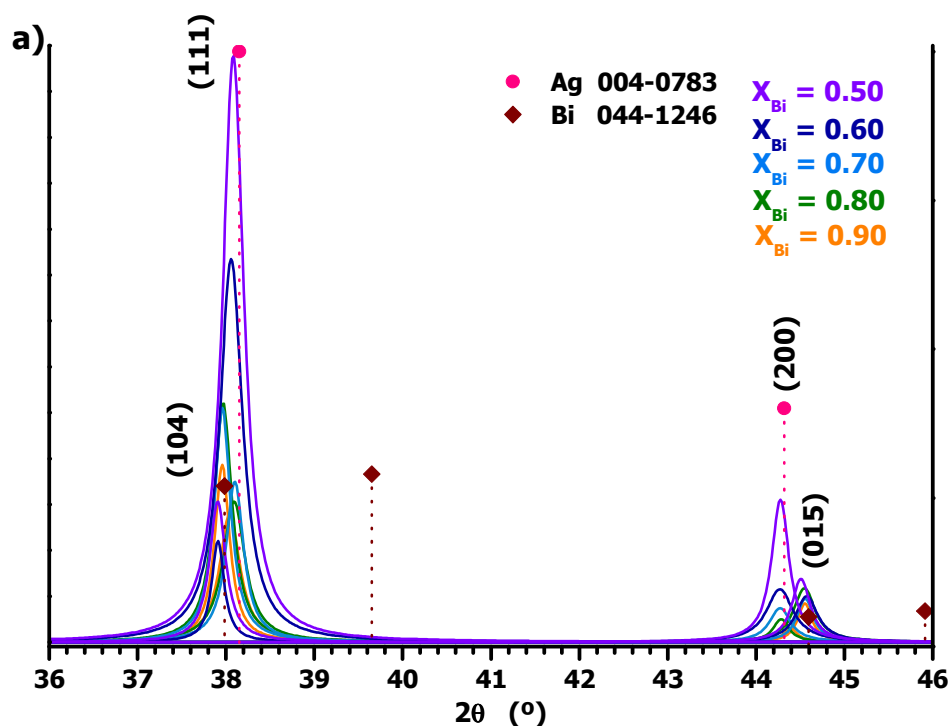
Para determinar la proporción entre estos dos picos de plata se tomó ahora como criterio el área debajo del pico, o intensidad integral. Para ello el área bajo la curva de la reflexión en  $38.2^\circ$  se denota como  $A_1$ , mientras que  $A_2$  representa el área del pico ubicado en aproximadamente  $44.2^\circ$ . En la Figura 4.10 se muestran los valores calculados de estas dos áreas.

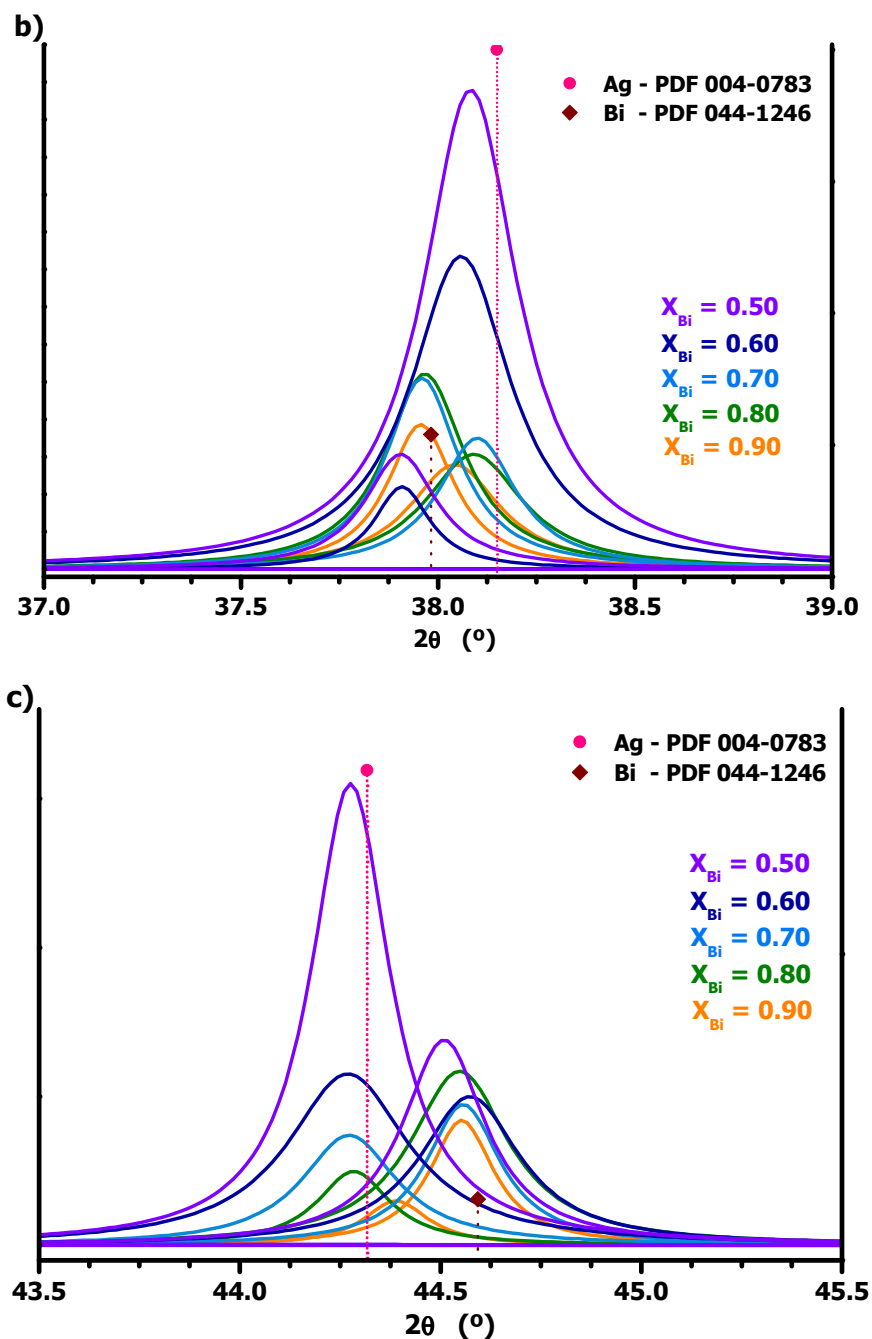
La relación de estas dos áreas ( $A_2 / A_1$ ) en principio debe tener un valor cercano a 0.4, si sus cristalitas estuvieran aleatoriamente orientadas, como se encuentra reportada para plata cúbica (PDF-004-0783, ver Figura 1.3). Sin embargo, haciendo el cálculo de esta relación en el caso de la muestra  $X_{Bi} = 0.5$  que se ejemplifica en la Figura 4.10, se encontró que la relación entre estas intensidades es de alrededor de 0.2. Es decir, la reflexión en  $38.2^\circ$

que recibe aportación del plano (111) de plata, es relativamente más intensa en la nanoaleación, que cuando únicamente está la plata sola. En el caso de la plata sintetizada, según lo observado con el coeficiente de textura, hay ya una orientación preferencial en este plano, por lo que este resultado sugiere el crecimiento preferencial de plata en este plano también en el caso de las nanoaleaciones.

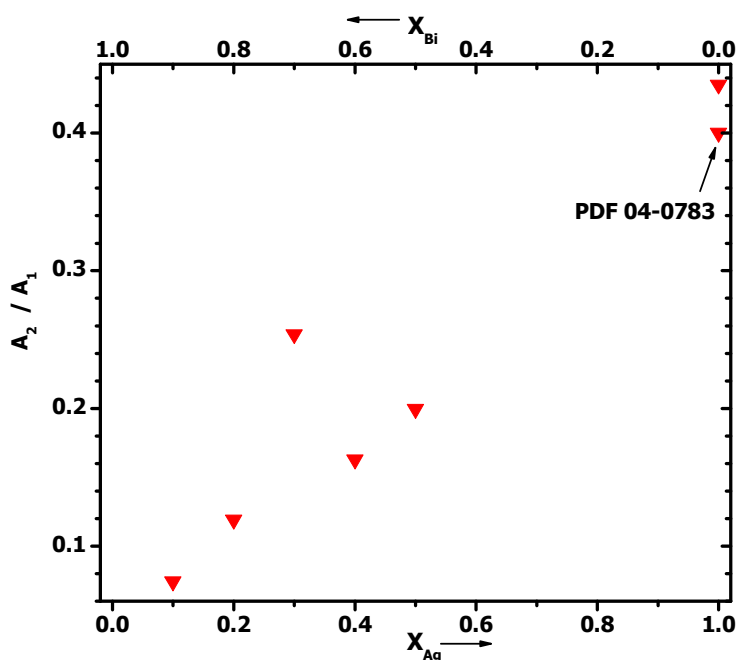
En la Figura 4.11 se muestra el resultado del proceso de deconvolución descrito anteriormente y aplicado a todas las composiciones sintetizadas Ag-Bi, puede verse como cambia la contribución de plata y bismuto en ambos picos. En el caso de  $38^\circ$  es claro ver como se abate la contribución de bismuto mientras aumenta la concentración de plata, mientras que en el caso de los picos cercanos a  $44.2^\circ$  se aprecia claramente cómo crece la contribución de plata a medida que la concentración de este elemento aumenta en la nanoaleación, Figuras 4.11 b y c.

Esta relación de estas áreas se calculó también para el resto de las composiciones se muestran finalmente en la Figura 4.12.





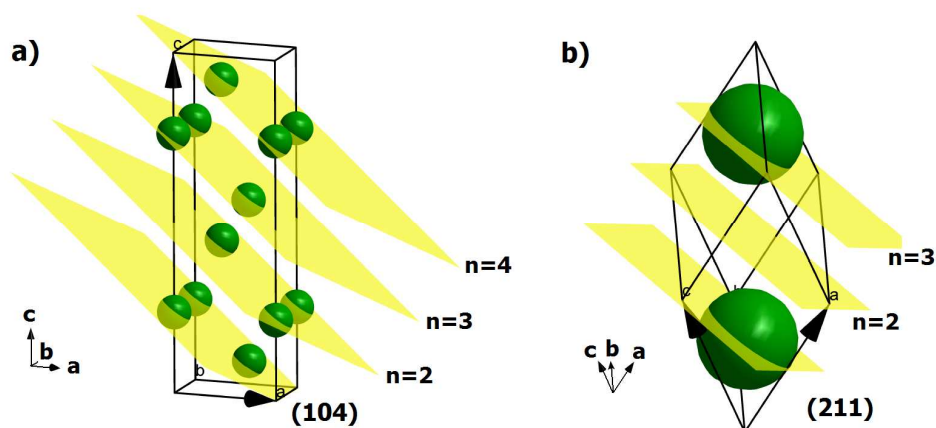
**Figura 4.11. a)** Resultados de la deconvolución de los picos de plata y bismuto para todas las composiciones sintetizadas, se muestran también dos acercamientos para percibir con mayor claridad las variaciones comentadas en el texto: **b)** las vecindades de 38° y **c)** de 44° (derecha abajo).



**Figura 4.12.** Gráfica de la tendencia que mostró la relación de áreas con respecto al cambio en la composición de plata en la muestra. Se encuentra también graficado la relación (de intensidades relativas) que corresponde a la tarjeta PDF 04-0783.

Como puede observarse, en todas las composiciones esta relación está por debajo del valor de 0.4, valor esperado para plata. Esto quiere decir que en todas las muestras la intensidad de la reflexión debida al plano (111) es relativamente más intensa.

Como se mencionó anteriormente y como puede verse en la Figuras 1.2 y 1.3 las distancias interplanares correspondientes a los planos (111) de plata y (104) de bismuto son muy cercanas entre sí (2.359 Å y 2.369 Å respectivamente). Este hecho, unido a lo observado en los espectros de absorción y en la deconvolución de los difractogramas de rayos X, sugiere que la plata está creciendo en pequeños cúmulos sobre el plano (104) dentro de la estructura del bismuto. Además como se muestra en la Figura 4.13a el (104) es un plano donde hay oportunidad de albergar átomos ligeramente más pequeños como es el caso de la plata. Esto puede verse de forma más clara en la descripción romboédrica de la celda de bismuto mostrada en la Figura 4.13b, donde el plano en cuestión es el (211).



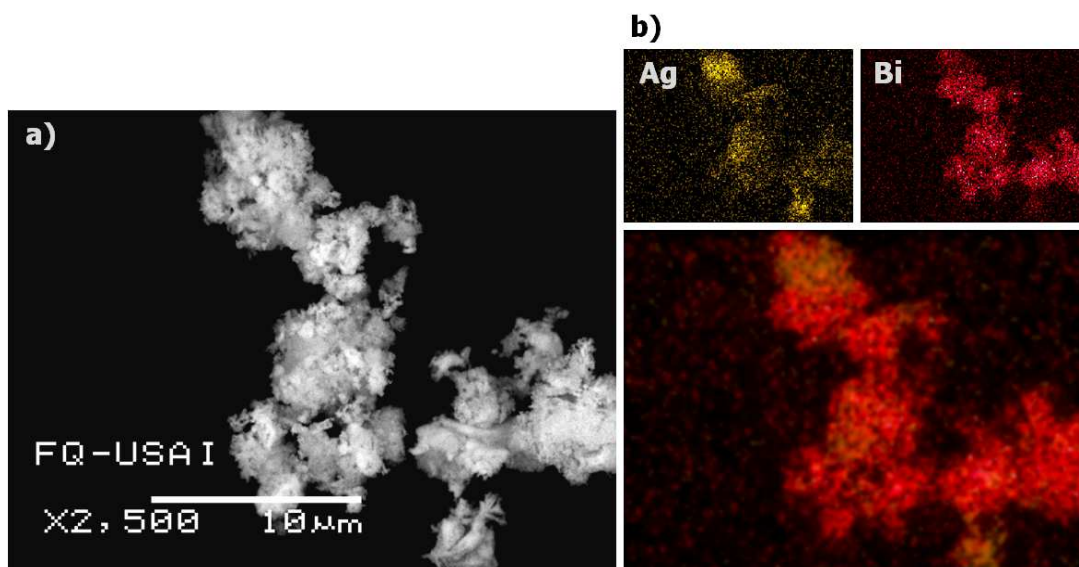
**Figura 4.13. a)** Representación hexagonal de la celda de bismuto donde se muestra el plano (104) y sus múltiplos, la escala del radio atómico se ha disminuido por simplicidad, **b)** descripción romboédrica, se muestra el plano equivalente (211) y sus múltiplos donde es más evidente el espacio disponible que eventualmente pudiera ocupar un átomo externo.

Cabe mencionar que esta fortuita coincidencia en la que ambos elementos poseen distancias interplanares muy similares es común en al menos 30 planos de plata y bismuto, lo que favorece el depósito de cristalitas de plata dentro de una matriz de bismuto, al menos hasta que ésta se sature y la plata comience a formar otra fase.

### Microscopía electrónica de barrido

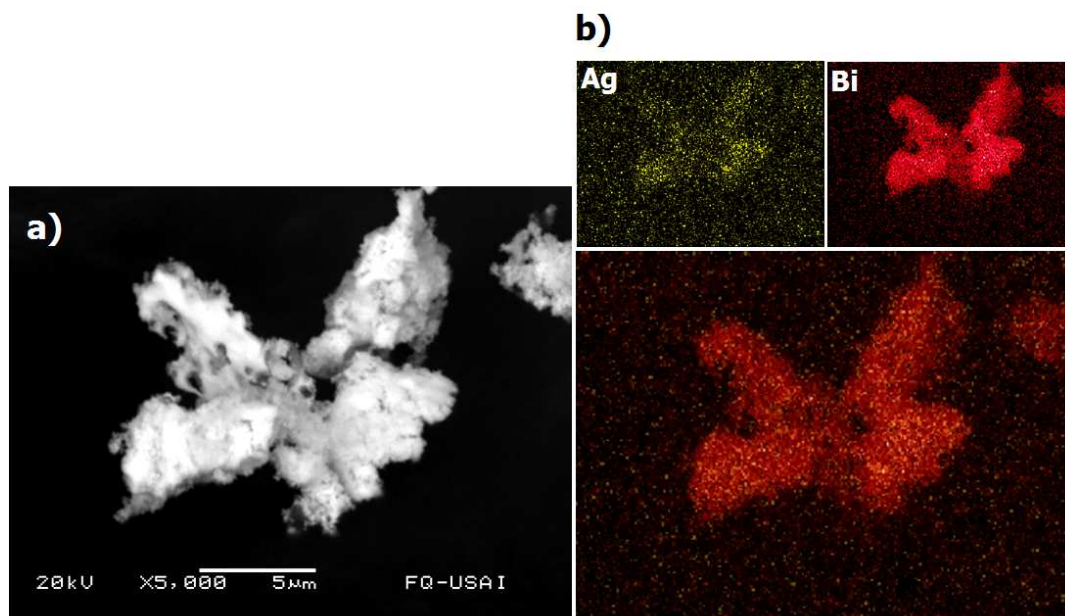
Mediante SEM y con la ayuda de un análisis cuantitativo, así como de mapeos realizados por EDS para plata y bismuto, se logró observar la distribución de dichos elementos en las muestras sintetizadas. En las Figuras 4.14 y 4.15 se presenta el resultado de estos mapeos en dos diferentes muestras (50% y 90%mol de bismuto respectivamente). Las imágenes obtenidas de los mapeos se tiñeron y se superpusieron con el fin de diferenciar claramente la contribución de ambos elementos. En la Figura 4.14b puede verse notoriamente que hay mayor acumulación de plata en las regiones superior media e inferior del cúmulo observado, sin embargo, se aprecian también contribuciones de plata en toda la región mostrada.

Los colores seleccionados para plata (amarillo) y bismuto (rojo oscuro) ayudan a generar un color distinguible para la aleación (naranja), lo que permite identificar que, esencialmente, la plata se encuentra intercalada en la matriz de bismuto (Figura 4.14b).



**Figura 4.14. a)** Imagen obtenida en SEM de una muestra de composición 50 % mol de Ag-Bi ( $X_{Bi} = 0.5$ ); **b)** Imágenes teñidas de los mapeos individuales de los elementos involucrados en la aleación (arriba), la combinación de estas imágenes muestra la distribución de ambos elementos en la sección analizada (abajo).

En el caso de la muestra con 90%mol de bismuto (Figura 4.15), analizada mediante el mismo procedimiento se puede ver que, como se esperaba, predomina el bismuto sin embargo, hay también pequeñas contribuciones de plata en el cúmulo, sobre todo en la parte inferior derecha de éste.



**Figura 4.15. a)** Imagen obtenida con SEM para una muestra de composición 90 % mol de Bi ( $X_{Bi} = 0.9$ ); **b)** Imágenes teñidas de los mapeos individuales de los elementos involucrados en la aleación (arriba), la combinación de estas imágenes muestra la distribución de ambos elementos en la sección analizada (abajo).

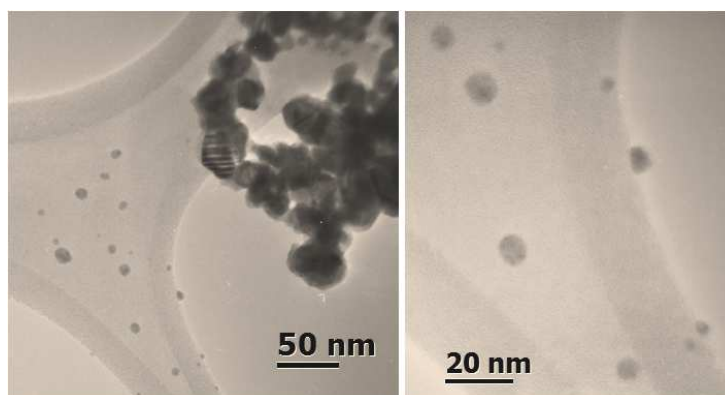


Por otra parte, los resultados de los análisis cuantitativos sobre estas muestras señalaron que, para la muestra  $X_{\text{Bi}} = 0.5$  hay un 28% y 72% mol de plata y bismuto respectivamente (Figura 4.14). Mientras que para la muestra  $X_{\text{Bi}} = 0.9$  (Figura 4.15) las concentraciones encontradas fueron del 9% y 91%mol para plata y bismuto respectivamente. Aunque parece, en el primer caso que las cantidades encontradas de los elementos no guardan la relación de partida cabe mencionar que el análisis se realiza sólo sobre una pequeña porción de la muestra y que por ende el polvo obtenido no es del todo homogéneo.

Por lo tanto, con esta técnica se encontró que aunque no hay una distribución homogénea de ambos elementos, al menos en las regiones analizadas; tampoco hay evidencia de que haya segregación de ninguno estos elementos, incluso en muestras con alto contenido o de plata o de bismuto como las aquí analizadas.

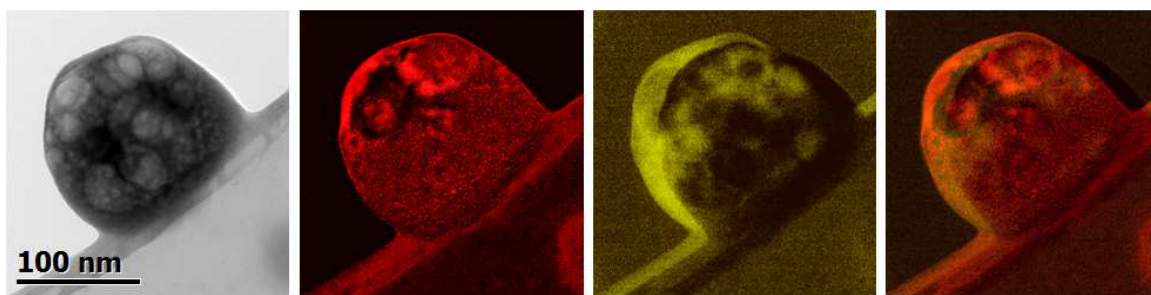
### Microscopía Electrónica de Transmisión

Con esta técnica se observaron con mucho más detalle diferentes muestras de nanaoaleaciones Ag-Bi. Así por ejemplo la imagen mostrada en la Figura 4.16, donde puede verse un conglomerado de partículas que rondan en los 50 nm, sin embargo, (en el detalle de la misma Figura) pueden también verse partículas con tamaños de entre 4 nm y 8 nm, lo que reafirma lo visto mediante espectroscopía de absorción electrónica, hay poblaciones de cúmulos pequeños de plata.



**Figura 4.16.** Imagen obtenida por TEM de una muestra sintetizada de plata. A la derecha se muestra un detalle sobre una región donde se observan partículas más pequeñas.

Algunas muestras se analizaron también mediante la técnica de HR-TEM, por ejemplo en la Figura 4.17 se tiene una imagen obtenida para una muestra de 70%mol de bismuto ( $X_{\text{Bi}} = 0.7$ ) y donde se logró captar una partícula casi esférica de aproximadamente 149 nm. Con esta técnica se realizó también un mapeo de los elementos involucrados en la muestra.

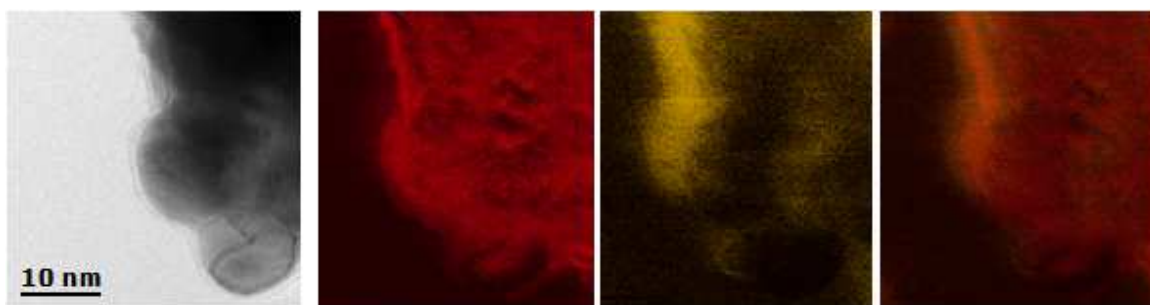


**Figura 4.17.** Micrografía de HR-TEM de una muestra con 70%mol de bismuto (izquierda), a la derecha, las imágenes obtenidas del mapeo de bismuto (rojo) y plata (amarillo) y finalmente la superposición de ambas imágenes.

El resultado de dichos mapeos fueron dos imágenes que se tiñeron y se traslaparon para poder elucidar la distribución de los elementos. Al igual que con SEM, se puede apreciar que la distribución no es del todo homogénea en la región observada pero cabe resaltar que en este caso el análisis es más puntual y que hay regiones donde efectivamente predomina el bismuto, sin embargo, hay bastantes regiones donde la coloración se debe a la contribución de ambos elementos, como por ejemplo en la esquina inferior derecha.

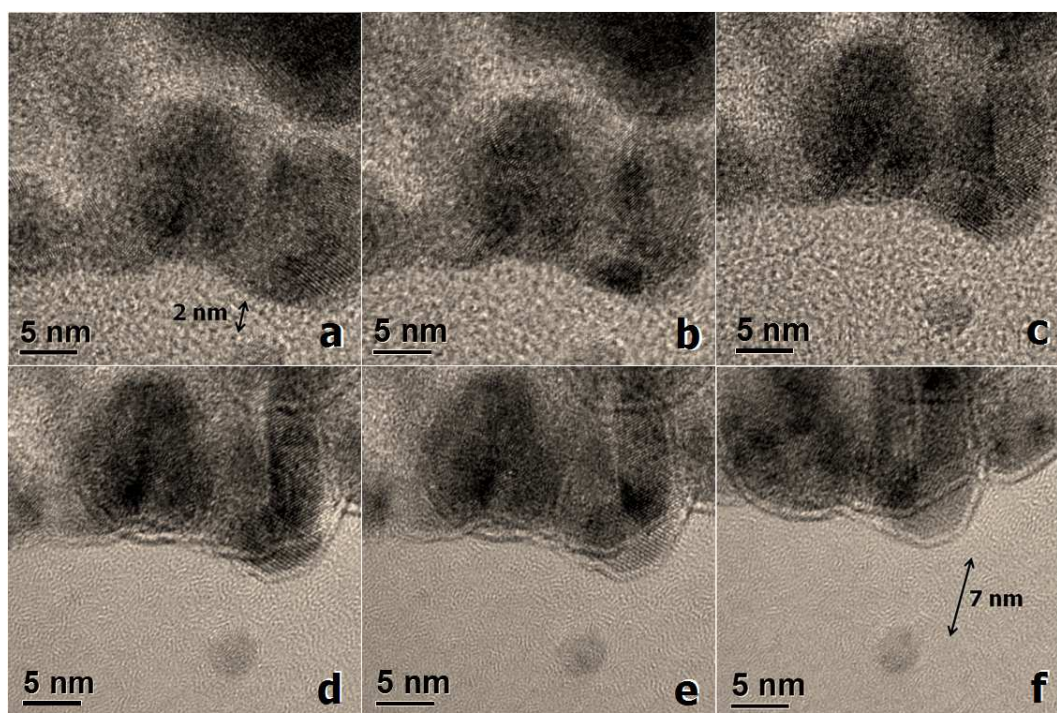
También, es importante señalar que la imagen muestra irregularidades, producto tal vez de la interacción con el haz de electrones del microscopio que parece generar una erosión. Esto también afecta la homogeneidad en la composición puntual de la nanoestructura, obtenida del mapeo, pues claramente además de estar en la muestra hay material disperso en la región que corresponde al soporte.

Esta interacción con el haz del microscopio logra apreciarse en las Figuras 4.18 y 4.19. En la primera se presenta el análisis hecho sobre otra región de la misma muestra de 70% mol de bismuto. En este caso también se puede ver la distribución de ambos elementos mediante un mapeo, pero además en el borde izquierdo del cúmulo se logra apreciar como hay una acumulación de ambos elementos (con respecto al interior del conglomerado) siguiendo casi la misma distribución. Esto al parecer debido a que el haz induce un desplazamiento de plata desde el seno de la muestra y hacia el borde del conglomerado. No obstante, la acumulación de bismuto en la misma región hace pensar que la plata desplazada arrastra consigo parte del bismuto. Hay que recordar que la interacción Ag-Bi es bastante fuerte, incluso mayor que la interacción Ag-Ag.



**Figura 4.18.** De izquierda a derecha, micrografía de HR-TEM, de la muestra  $X_{Bi} = 0.7$ , mapeo de las distribuciones tanto de bismuto (en rojo) como de plata (amarillo) así como la combinación de estas dos últimas imágenes.

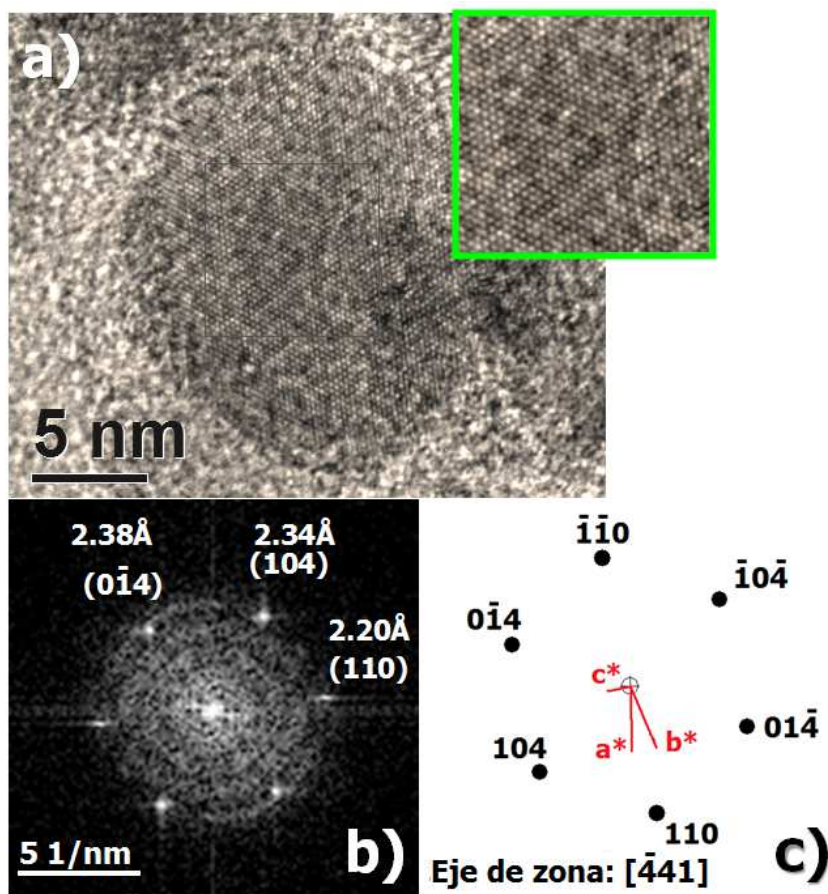
Ahora bien, en otra muestra, esta vez con un contenido de 50% mol de plata se observó que el haz induce la separación de una pequeña partícula de aproximadamente 4nm del conglomerado de partículas observado, en la Figura 4.19 se presenta una secuencia de micrografías que ilustran este hecho.



**Figura 4.19.** Secuencia de imágenes obtenidas por HR-TEM para una muestra de 50% de plata, de izquierda a derecha y de arriba abajo se observa cómo una pequeña parte de la muestra se aleja del resto.

Puede verse como en la primera imagen (arriba a la izquierda) la pequeña partícula que se desprende se encuentra a unos 2nm del conglomerado y conforme pasa el tiempo hasta el final de la medición (inferior derecha) la partícula se ha desplazado aproximadamente 5 nm.

Finalmente, la micrografía de HR-TEM mostrada en la Figura 4.20a corresponde a una muestra 50%mol de bismuto donde al analizar la imagen, se encontró que los planos que se distinguen pertenecen a la estructura de bismuto (Figuras 4.19b y c). Sin embargo en la imagen pueden observarse también pequeñas regiones más oscuras que se aprecian mejor en la porción magnificada insertada en la misma imagen.



**Figura 4.20.** a) Micrografía obtenida por HR-TEM de una muestra 50%mol de plata, se muestra también, b) Transformada rápida de Fourier de la región enmarcada en la imagen, y c) red recíproca de la fase a del bismuto.

Estas regiones de diferente contraste pueden ser fallas de apilamiento, probablemente debido a la inserción de átomos de plata dentro de la estructura, puesto como se ha visto anteriormente (Figuras 4.17 y 4.18) es posible encontrar a ambos elementos distribuidos casi homogéneamente.

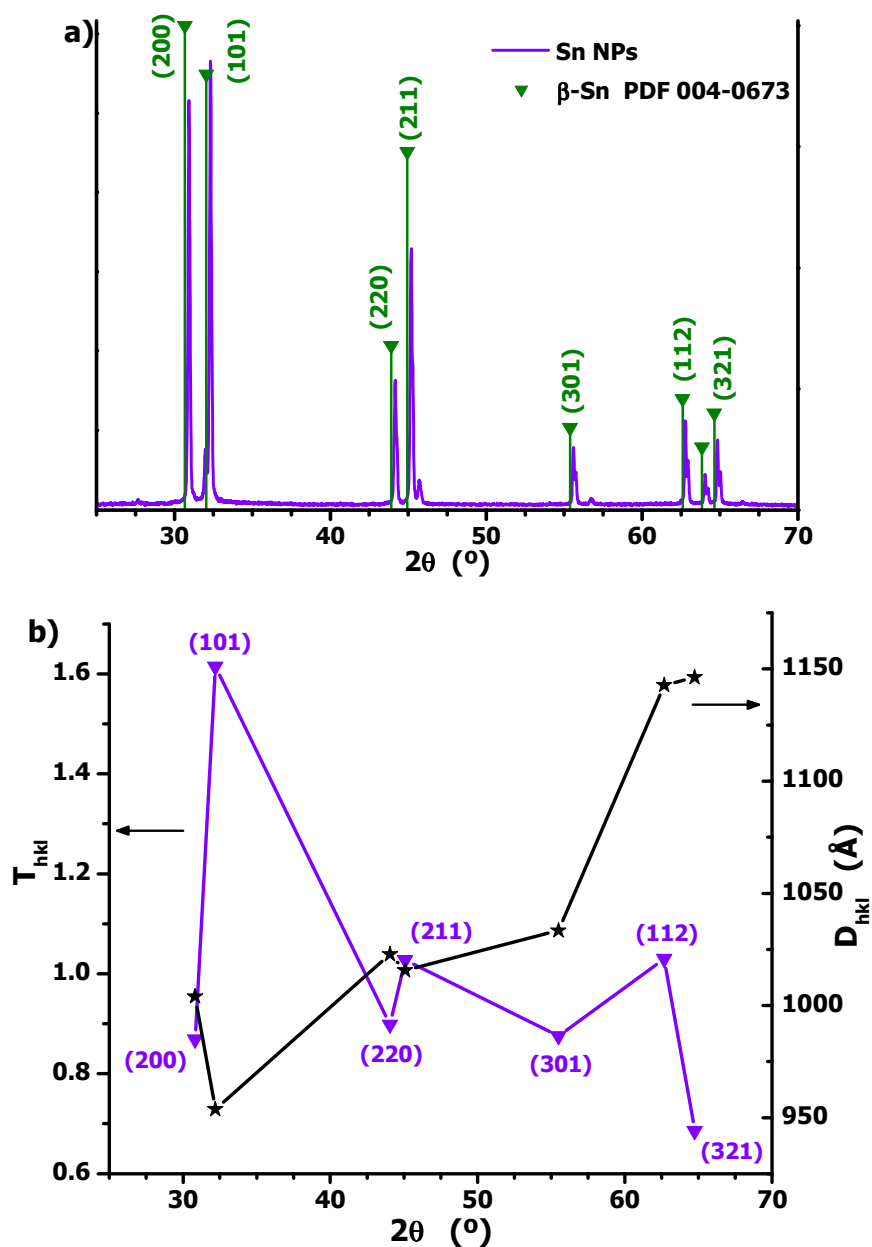
De esta forma se refuerza entonces la idea de que la plata puede crecer en la estructura de bismuto, y aunque el sistema tiene como limitante el hecho de que no poseen estructuras cristalinas semejantes entre sí, existen factores energéticos y geométricos (el hecho de que tienen radios atómicos similares) que permiten la coexistencia de ambos elementos, tanto así que la plata es capaz de encontrar espacio donde le es favorable crecer pese la limitante del sistema, dando origen así a una nanoaleación.

## 4.2 NANOALEACIONES Sn-Bi

En esta última parte se presentan los resultados de la síntesis de nanoaleaciones de estaño y bismuto (Sn-Bi), de las cuales se prepararon también una variedad de composiciones. En este caso para la síntesis se utilizó el nitrato de bismuto pentahidratado y cloruro de estaño (II) como sales de partida. En un principio se creyó que el uso de esta sal de estaño podría llevar a la formación de oxiclورو de bismuto ( $BiOCl$ ) como subproducto, tal como sucedió en el caso de cloruro de bismuto ( $BiCl_3$ ). Sin embargo, no hay evidencia, al menos con las técnicas de caracterización empleadas de que este compuesto esté presente en estas muestras.

### Difracción de rayos X en polvos

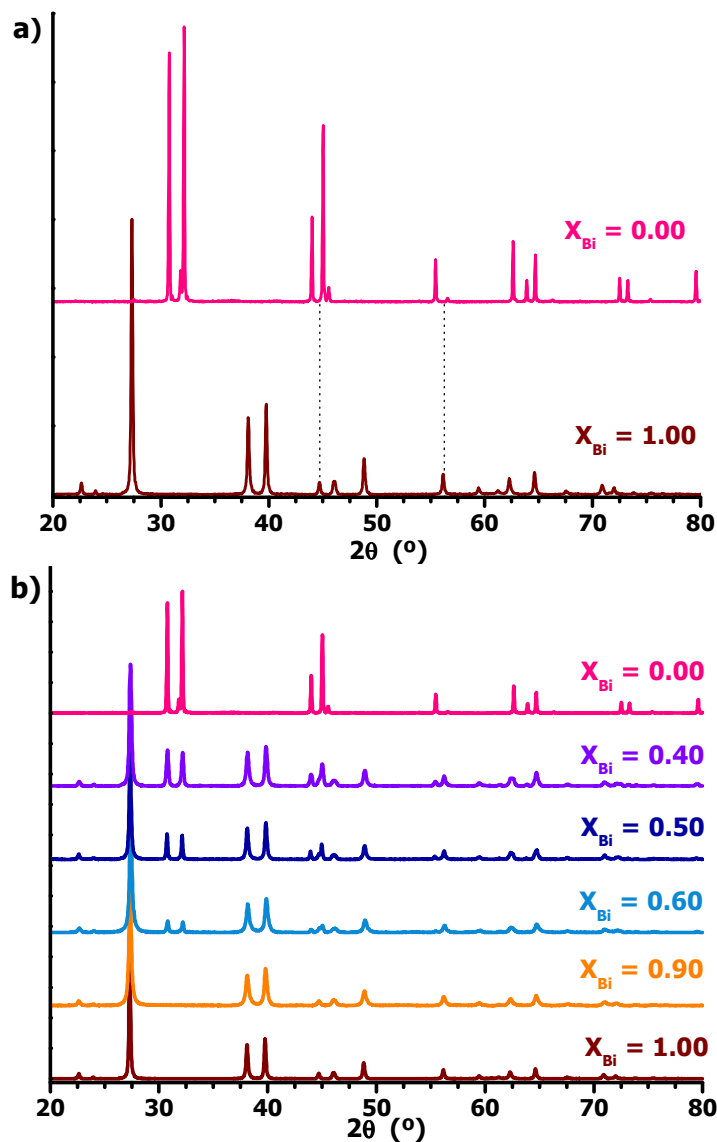
En la Figura 4.21, se puede observar el difractograma obtenido para una muestra sintetizada de estaño, a partir de cloruro. La fase observada corresponde efectivamente a la fase  $\beta$  del estaño ( $\beta$ -Sn, PDF 004-0673), los picos son bastante estrechos, lo que habla de un tamaño de promedio de cristalita bastante grande, cercano a los 100 nm, de acuerdo con una estimación mediante la relación de Scherrer.



**Figura 4.21. a)** Difractograma de una muestra de estaño sintetizada por activación mecánica, empleando  $\text{SnCl}_2$  como precursor, se encuentra también los datos reportados en el PDF 004-0673 como referencia y la indexación de las reflexiones más intensas. **b)** Tamaños promedio de cristalita ( $D_{hkl}$ , en estrellas) y coeficientes de textura ( $T_{hkl}$ , en triángulos) calculados para la misma muestra.

También puede notarse en la Figura 4.21, y como sucede en el caso de plata, las intensidades observadas no guardan la misma relación que las intensidades reportadas, nuevamente debido a que con el método de síntesis se favorece la texturización del material. En este caso del plano (101).

En la Figura 4.22 se muestran los difractogramas obtenidos para la serie de composiciones Sn-Bi sintetizadas, en primer lugar es claro ver que en ninguno hay evidencia de la presencia de subproductos, ni la formación de nuevas fases. Por otra parte, el estaño posee también reflexiones en valores cercanos a algunas del bismuto (Figura 4.22a). No obstante y a diferencia del caso de Ag-Bi, esas reflexiones no se encuentran tan próximas entre sí.



**Figura 4.22.** Difractogramas obtenidos para **a)** bismuto ( $X_{\text{Bi}} = 1.0$ ) y estaño ( $X_{\text{Bi}} = 0.0$ ), en trazos se señalan también las reflexiones cercanas en valores de  $2\theta$  que tienen ambos materiales. **b)** todas las composiciones sintetizadas a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{SnCl}_2$ .

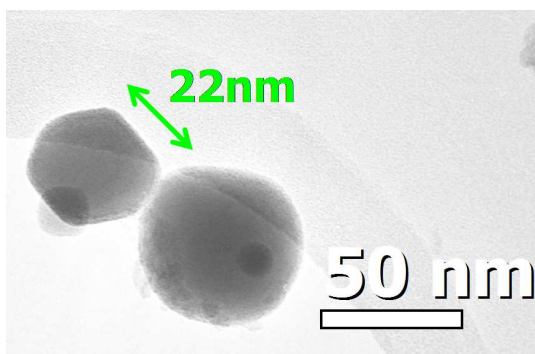
En el caso de la muestra con 10% mol de estaño ( $X_{\text{Bi}} = 0.9$ ) se aprecian sólo las señales atribuidas al bismuto y no logra observarse ninguna de las reflexiones esperadas para el estaño; mientras que en todas las composiciones intermedias ya se aprecian las señales de estaño, principalmente aquellas más intensas (en  $30^\circ$  y  $32^\circ$  en  $2\theta$ ), los cuales se

hacen notables a partir de 40%mol de estaño ( $X_{\text{Bi}} = 0.6$ ) y crecen uniformemente conforme aumenta la composición de estaño. No obstante, como puede verse estas señales de estaño parecen más estrechas que el resto, lo que al parecer se debe a que se tratan de dos fases distintas dentro de la muestra. Al mismo tiempo, la fase de Sn obtenida en el nanocomposito no tiene la textura que se observa cuando es sintetizado en ausencia de Bi.

Aunque no se alcanza a detectar por difracción de rayos X, debido a las características cristalográficas, geométricas y energéticas antes mencionadas, el Sn pudiera ser capaz de crecer dentro de la estructura de bismuto, aunque sería en pequeñas cantidades, al juzgar por lo que se observa en la Figura 4.22b. Al parecer, el sistema se satura y el estaño comienza a segregarse desde concentraciones relativamente bajas. En la actualidad, se realizan experimentos complementarios para discernir este aspecto.

### Microscopía electrónica de transmisión

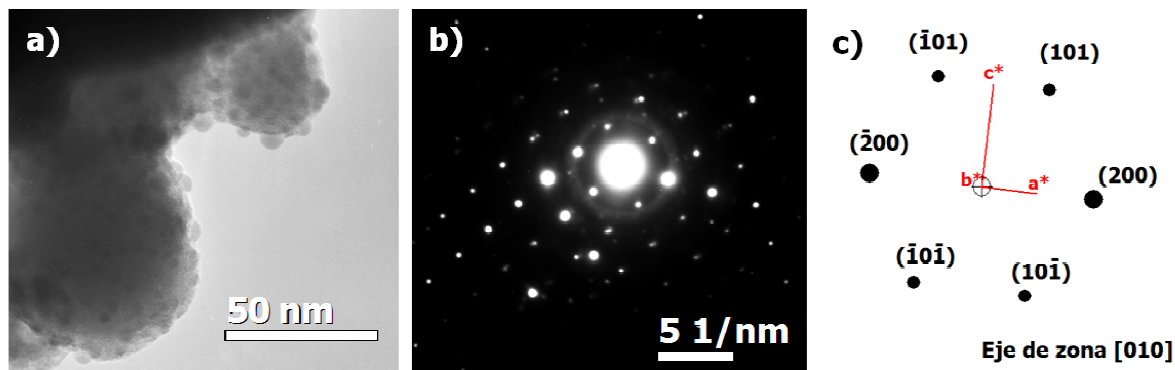
Esta fue la última técnica con la que se analizaron las muestras sintetizadas del sistema Sn-Bi, en la Figura 4.23 se muestra una de las imágenes obtenidas, en este caso para una muestra de sólo estaño, en la micrografía lograron captarse partículas relativamente pequeñas, con tamaños de entre 20 nm y 60 nm. Esto quiere decir que al igual que en el caso de plata existe una distribución bastante ancha de tamaños. También es importante señalar que una de las partículas mostradas en la imagen parece estar facetada, mostrando una geometría casi hexagonal, reforzando lo dicho anteriormente sobre del efecto que tiene el método de síntesis en el crecimiento del material.



**Figura 4.23.** Micrografía de una muestra de estaño tomada mediante TEM y detalle de una de las partículas observadas.

Finalmente, también mediante esta técnica se confirmó la segregación de estaño y bismuto en las muestras sintetizadas con alta concentración de este elemento, pues como se muestra en la Figura 4.24a, en una muestra analizada de 50%mol de estaño, se aprecian una partículas de gran tamaño o incluso cúmulos rodeados por pequeñas partículas de entre 4 nm y 7 nm. En el patrón de difracción de electrones que se muestra en la Figura 4.24b los puntos de mayor intensidad en el patrón de difracción de electrones corresponden con la fase Sn (Figura 4.24c), mientras que aquellos de menor intensidad son de bismuto.





**Figura 4.24. a)** Imagen obtenida por TEM de una muestra 50%mol de estaño, los pequeños cúmulos tienen un tamaño de entre 4 nm y 7 nm, **b)** Patrón de difracción de electrones de la región mostrada en a); **c)** la simulación de tal patrón, orientado en el eje de zona [010].

No obstante, debido a la resolución de la micrografía no es posible hacer un análisis más detallado sobre la imagen, el patrón de difracción de electrones y la modelación de éste (Figuras 4.24b y c) corresponden con la estructura del estaño, como se comentó anteriormente.

## 5. CONCLUSIONES

Finalmente a continuación se presentan las conclusiones derivadas del trabajo anteriormente discutido.

- Se logró aplicar exitosamente un método de síntesis sencillo, de bajo costo, compatible con el Medio Ambiente para la obtención de nanoaleaciones binarias de plata y bismuto en condiciones ambiente.
- Este método de síntesis genera nanoestructuras con un tamaño relativamente pequeño, alrededor de los 100nm. Sin embargo, a juzgar por los resultados, los productos obtenidos parecen tener una distribución ancha de tamaños.
- En el caso del sistema Ag-Bi, al parecer a bajas concentraciones de plata en el sistema, los átomos de este elemento se acomodan preferencialmente en el plano (104) de la red hexagonal del bismuto, al menos hasta la saturación de éste después de lo cual el crecimiento continúa en otros planos. Dando lugar así a la formación de nanoaleaciones, al parecer de tipo entremezclado (Figura 1.1), de acuerdo con la clasificación propuesta por Ferrando y colaboradores.<sup>[7]</sup>
- Este es el primer informe relacionado con este tipo de nanoaleaciones hechas de plata-bismuto debidamente caracterizadas.
- En el caso del sistema estaño-bismuto no se lograron sintetizar nanoaleaciones con un ordenamiento como en el caso del sistema Ag-Bi, al menos en las concentraciones trabajadas.
- De lo anterior, el estaño parece no encontrar un acomodo similar en la estructura del bismuto por lo que es expulsado de ésta, agregándose y formando otra fase. Esto quiere decir que este elemento no parece ser un buen candidato para formar aleaciones con bismuto, al menos en altas concentraciones de estaño.

Como resultado también de todo el trabajo realizado en la presente tesis y los planteamientos vertidos en ésta, es importante señalar las siguientes perspectivas:

- Profundizar en el trabajo experimental de los sistemas que se trabajaron, en el método de síntesis por ejemplo, se puede buscar la forma de controlar la distribución de tamaños, mediante la automatización del procedimiento de molienda. También se puede profundizar en el estudio de nanoaleaciones Sn-Bi con composiciones bajas de estaño.
- Podría también aplicarse la metodología aquí planteada para explorarse nuevos sistemas de nanoaleaciones, sería interesante incluso estudiar sistemas de orden superior a los binarios.
- Complementar la caracterización de los materiales mediante otras técnicas como calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, con las cuales se puede también hacer un análisis sobre las diferentes poblaciones de partículas con distintos tamaños; así como la comparar el comportamiento de los sistemas nanoaleados contra sus equivalentes macrocristalinos reportados en los diagramas de fases.

Adicionalmente, cabe mencionar que se realizó el estudio de las muestras de nanoaleaciones Ag-Bi mediante magnetometría de muestra vibrante y resonancia paramagnética electrónica, mediante estas técnicas se esperaba observar que las partículas de plata alojadas en la estructura de bismuto presentaran algún ligero comportamiento paramagnético, producto de la reducción del tamaño, sin embargo el fuerte carácter diamagnético del material disolvente domina el comportamiento de las muestras.

## 6. REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Cámara Minera de México. Informes de los grupos. Metales no ferrosos. <http://www.camimex.org.mx/>. (visitada en marzo de 2013).
  - <sup>2</sup> Rohr O. 'Bismuth-the new ecologically green metal for modern lubricating engineering'. *Industrial Lubrication and Tribology*. **2002**, 54, 153-164.
  - <sup>3</sup> Metals Handbook Desk Edition. J.R. Davis (Editor). Vol. 3, 2nd Edition. ASM International. 1998.
  - <sup>4</sup> Callister, William D. Jr. Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th edition, New York: John Wiley & Sons. 2007.
  - <sup>5</sup> R.M. Brick, R.B. Gordon, A. Phillips. Structure and properties of alloys. Materials science and engineering series. McGraw-Hill. 1974.
  - <sup>6</sup> Jellinek, J. 'Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition'. *Faraday Discussions*. **2008**, 138, 11-35.
  - <sup>7</sup> Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. 'Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles'. *Chemical Reviews*. **2008**, 108, 845-910.
  - <sup>8</sup> Hume-Rothery, W., *et al.* The structure of metals and alloys. Monograph and Report Series. Institute of Metals. 5<sup>th</sup> edition. London 1969.
  - <sup>9</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics. David L. Ride (ed). 87th edition.
  - <sup>10</sup> Lange's Handbook of chemistry. 16th edition. McGraw Hill. EUA. 2005.
  - <sup>11</sup> Greenwood, N. N.; A. Earnshaw. Chemistry of the elements. 2<sup>nd</sup> edition. Butterworth-Heinemann. 1997.
  - <sup>12</sup> Davey, W.P. 'Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals'. *Physics Reviews*. **1929**, 25, 753-761.
  - <sup>13</sup> Bismuth, bismuth alloys, and bismuth compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed; VCH: Weinheim, Germany, 1985; Vol. A4, pp 171-189.
  - <sup>14</sup> Silver, Silver Alloys, and Silver Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed; VCH: Weinheim, Germany, 1985; Vol. A24, pp 107-163. (A27 pp49-81 Sn, Sn comp and Sn alloys)

- 
- <sup>15</sup> A. Butts and C.D. Coxe (Eds). *Silver-Economics, metallurgy, and use*. D. Van Nostrand Company. 1967.
- <sup>16</sup> Tin, tin alloys, and tin compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed; VCH: Weinheim, Germany, 1985; Vol. A27, pp 49-81.
- <sup>17</sup> Bhattacharya, V.; Yamasue, E.; Ishihara, K. N.; Chattopadhyay, K. 'On the origin and stability of the metastable phase in rapidly solidified Sn-Bi alloy particles embedded in Al matrix'. *Acta Materialia*. **2005**, 53, 459-4603.
- <sup>18</sup>
- a) Broderick, S. J.; y Ehret, W. F. 'An X-ray Study of the Alloys of Silver with Bismuth, Antimony and Arsenic. I'. *Journal of Physical Chemistry*. **1931**, 35, 2627-2636.
  - b) Broderick, S. J.; y Ehret, W. F. 'An X-ray Study of the Alloys of Silver with Bismuth, Antimony and Arsenic. II'. *Journal of Physical Chemistry*. **1931**, 35, 3322-3329.
- <sup>19</sup> Heremans, J. P.; Jaworski, C. M. 'Experimental study of the thermoelectric power factor enhancement in composites'. *Applied Physics Letters*. **2008**, 93, 122107-1 – 122107-3.
- <sup>20</sup> Liu, W. y Wang, X. *Nanolubricants made of metals*. En **Nanolubricants**; Martin, Jean Michel y Nobuo, Ohmae; Eds. Wiley, England, 2008, pp 175-202.
- <sup>21</sup> Batchelder, G. W.; Hurd, L. C. Silver-bismuth alloys in quantitative analysis. *Journal of chemical education*. **1934**, 9, 929-931.
- <sup>22</sup> *ASM Handbook Vol. 3: Alloy phase diagrams*. Baker, H., Ed.; ASM International, U.S.A., 1992.
- <sup>23</sup> Karakaya, I.; Thompson, W.T. *Journal of Phase Equilibria*. **1993**, 14, 525-529.
- <sup>24</sup> Okamoto, H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. **2010**, 31, 205.
- <sup>25</sup>
- a) Muñoz-Flores, B. M.; Kharisov, B. I.; Jiménez-Pérez, V. M.; Elizondo, P.; López, S. T. 'Recent advances in the synthesis and main Applications of metallic nanoalloys'. *Industrial and Engineering Chemical Research*. **2011**, 50, 7705–7721.
  - b) Thomas, J. M.; Johnson, F. G.; Raja, R.; Sankar, G.; Midgley, P. A. 'High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations'. *Accounts of Chemical Research*. **2003**, 36, 20-30.
  - c) Bönnemann, H.; and Ryan M. Richards, R. M. Nanoscopic metal particles-synthetic methods and potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2001**, 10, 2455-2480.

- <sup>26</sup> Liz Marzán, L.; Philipse, A. P. Synthesis of platinum nanoparticles in aqueous host dispersions of inorganic (imogolite) rods. *Colloids and Surfaces: A*. **1994**, 90, 95-109.
- <sup>27</sup> Liz-Marzán, L. M.; Philipse, A.P. Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers. *Journal of Physical Chemistry*. **1995**, 99, 15120-15128.
- <sup>28</sup> Pal, A.; Shah, S.; Devi, S. Preparation of silver, gold and silver-gold bimetallic nanoparticles in w/o microemulsion containing TritonX-100. *Colloids and Surfaces A*. **2007**, 302, 483-487.
- <sup>29</sup> Gattorno, G.; Díaz, D.; Rendón, L.; Hernandez-Segura, G.O.; *Journal of Physical Chemistry B*. **2002**, 106, 2482-2487.
- <sup>30</sup> Velasco-Arias, D.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Ruiz-Ruiz, V-F.; Castillo-Blum, S-E.; Rendón, L.; 'Stabilization of strong quantum confined colloidal bismuth nanoparticles, one-pot synthesized at room conditions'. *Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, 116, 14717-14727.
- <sup>31</sup> A. M. Alper, J. L. Margrave and A.S. Nowick (Eds).H. Schmalzried. Solid state reactions. Verlag Chemie. 1974. (Materials science and technology series)
- <sup>32</sup> Baláž, P. Mechanochemistry in nanoscience and mineral engineering. Springer. 2008.
- <sup>33</sup>
- a) Ding, J.; Tsuzuki, T.; McCormick, P. G.; Street, R. 'Ultrafine Co and Ni particles prepared by mechanochemical process'. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **1996**, 29, 2365-2369.
- b) Ding, J.; Tsuzuki, T.; McCormick, P. G.; Street, R. 'Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process'. *Journal of Alloys and Compounds*. **1996**, 234, L1-L3.
- c) Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. 'Mechanochemical synthesis of nanoparticles'. *Journal of materials science*. **2004**, 39, 5143-5146.
- d) Paskevicius, M.; Webb, J.; Pitt, M. P.; Blach, T.P.; Hauback, B.C.; Gray, E. MacA.; Buckley, C. E. 'Mechanochemical synthesis of aluminum nanoparticles and their deuterium sorption properties to 2 kbar'. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 481, 595-599.
- <sup>34</sup> Lo, C. F.; Karan, K.; Davis, B.R. Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water and their mixtures. *Industrial & Engineering Chemical Research*. **2007**, 46, 5478-5484.
- <sup>35</sup> Burriel, F.; *et al.* Química Analítica Cualitativa. 16ª edición. Paraninfo. España. 1998.
- <sup>36</sup> Nanoalloys. Synthesis, structure and properties. D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau (Eds) Springer. 2012.

- <sup>37</sup> Emmanuel Cottancin, Natalia Del Fatti y Valérie Halté. Optical, structural and magneto-optical properties of metals clusters and nanoparticles en Alloyeau, D.; et al. *Nanoalloys*. Springer-Verlag, Londres 2012. (Engineering materials)
- <sup>38</sup> Devarajan, S.; Bera, P.; Sampath, S. 'Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, estabilization, and characterization of Au-Ag, Au-Pd, and Au-Pt in sol-gel derived silicates'. *Journal of Colloids and Interface Science*. **2005**, 290, 117-129.
- <sup>39</sup> Wada, M.; Okano, T.; Sugiyama, J. 'Synchrotron-radiated X-ray and neutron diffraction study of native cellulose'. *Cellulose*. **1997**, 4, 221-232.
- <sup>40</sup> Evanoff, D. D.; Chumanov, G. 'Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays'. *Chem Phys Chem*. **2005**, 6, 1221-1231.
- <sup>41</sup> Pestryakov, A. N.; Davydov, A. A. 'Study of supported silver states by the method of electron spectroscopy of diffuse reflectance'. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. **1995**, 74, 195-199.
- <sup>42</sup> Rodriguez Gattorno, Geonel. Tesis de Doctorado. *Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales*. Posgrado en Ciencias Químicas. Facultad de Química, UNAM. 2004.
- <sup>43</sup>
- a) Baida, H.; Billaud, P.; Christofilos, S.; Cottancin, D.; Crut, E.; Lermé, J.; Maioli, P.; Pellarin, M.; Del Fatti, N.; Vallé, F.; Sánchez-Iglesias, A. ; Pastoriza-Santos, I. ; Liz-Marzán, L. M. 'Quantitative determination of size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles'. *Nano Letters*. **2009**, 9, 3463-3469.
  - b) Cottancin, E.; Celep, G.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Huntzinger, J. R.; Vialle, J. L.; Broyer, M. 'Optical properties of noble metal clusters as a function of the size: comparison between experiments and a semi-quantal theory'. *Theoretical Chemical Accounts*. **2006**. 116. 514-523.
- <sup>44</sup> Temgire, M. K.; Bellare, J.; Joshi, S. S. 'Gamma radiolytic formation of alloyed Ag-Pt nanocolloids'. *Advances in Physical Chemistry*. **2011**, article ID 249097.
- <sup>45</sup>
- a) Khan, S. A.; Senapati, D.; Senapati, T.; Bonifassi, P.; Fan, Z.; Singh, A. K.; Neeley, A.; Hill, G.; Ray, P. C. 'Size dependent nonlinear optical properties of silver quantum clusters'. *Chemical Physics Letters*. **2011**, 512, 92-95.
  - b) Lecoultre, S.; Rydio, A.; Buttret, J.; Félix, C.; Giib, S.; Harbich, W. 'Ultraviolet-visible absorption of small clusters in neon: Ag<sub>n</sub> (n = 1-9). *Journal of Chemical Physics*. **2011**, 134, 184504.

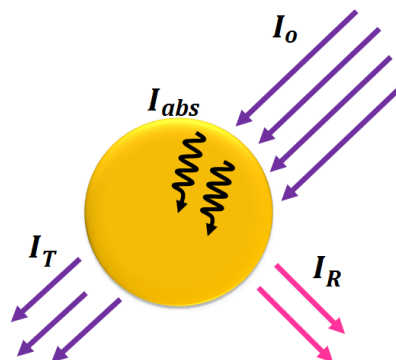
- 
- <sup>46</sup> Cottancin, E.; Gaudry, M.; Pellarin, M.; Lermé, J.; Arnaud, L. ; Huntzinger, J. R.; Vialle, J.L.; Treilleux, M.; Mélinon, P.; Rousset, J.-L.; Broyer, M. 'Optical properties of mixed clusters: comparative study of Ni/Ag and Pt/Ag clusters'. *European Physical Journal D*. **2004**, 24, 111-114.
- <sup>47</sup> Fuller, M. P.; Griffiths, P. R. 'Diffuse Reflectance measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry'. *Analytical Chemistry*. **1978**, 50, 1906-1910.
- <sup>48</sup> Cullity, B. D. Elements of X-Ray diffraction. Adison Wesley. EUA. 1956.
- <sup>49</sup>
- a) G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci. 'Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction'. *Nuclear Instruments*. **1958**, 3, 223-228.
  - b) Scardi, P., Leoni, M. Fourier modelling of the anisotropic line broadening of X-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects. *Journal of Applied Crystallography*. **1999**, 32, 671-682.
- <sup>50</sup> Navaladian, S.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K.; Viswanath, R. P. 'Microwave-assisted rapid synthesis of anisotropic Ag nanoparticles by solid state transformation'. *Nanotechnology*. **2008**, 19, 045603.
- <sup>51</sup>
- a) Goldstein, J.; *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer Verlag, 1992.
  - b) Poole, P. Charles and Frank Owens. Introduction to nanotechnology. Wiley. EUA. 2003.



## ANEXOS

### 1. Espectroscopía de absorción electrónica, en la región UV-visible, en el modo de reflectancia difusa

En la mayoría de los metales, cuando interaccionan con la luz se llevan a cabo diferentes fenómenos, algunos de los cuales se encuentran representados en la Figura A1.



**Figura A1.** Representación esquemática de la interacción de la luz con una partícula metálica. Donde  $I_o$  representa la intensidad incidente,  $I_T$  la intensidad transmitida,  $I_{abs}$  la absorbida e  $I_R$  la reflejada.

Cuando la radiación incide en la muestra puede ser reflejada, transmitida o absorbida. De la intensidad de luz que incide sobre el metal ( $I_o$ ), solo una parte es transmitida ( $I_T$ ), el resto se consume en procesos de absorción dentro del metal ( $I_{abs}$ ) durante transiciones electrónicas intra e inter-bandas o ser re-emitida ( $I_R$ ). Por balance de energía se tiene que:

$$I_o = I_{abs} + I_R + I_T \quad 1)$$

Por otro lado, la absorbancia es una magnitud que engloba las pérdidas de intensidad en diferentes procesos y se define como:

$$A = -\log\left(\frac{I_T}{I_o}\right) = -\log(T) \quad 2)$$

Dónde  $A$  representa la absorbancia, mientras que  $I_o$  e  $I_T$  son las variables que se pueden medir en un experimento de absorción electrónica, la relación  $I_T / I_o$  indica entonces

la cantidad de luz transmitida respecto a la intensidad de luz incidente y se conoce como transmitancia  $T$ .<sup>[42]</sup>

Por lo anterior, en el caso del equipo utilizado (DT-1000CE *Dual Fiber Optic UV/VisSource*) el sistema de detección está diseñado precisamente para registrar esta relación de intensidades, es decir la transmitancia  $T$ , a partir de esta última el software del equipo determina la absorbancia  $A$ , la magnitud que muestra en la interfaz con el usuario.

Sin embargo el equipo se puede adaptar para realizar mediciones de reflectancia con ayuda de una fibra óptica de doble vía que hacer incidir luz en la muestra y capturar la componente reflejada en esta; la forma en que se detecta la radiación no cambia en este experimento.

A partir de la reflectancia, se puede escribir la relación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad 3)$$

Esta última magnitud  $F(R)$  es la que se presenta como ordenada en los espectros presentados y que es proporcional a la absorción de la muestra.

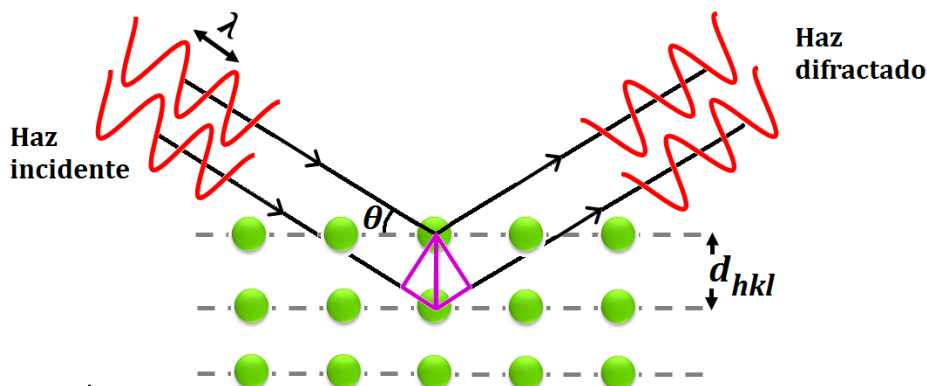
El fenómeno de reflexión puede ser de cuatro tipos: especular, difusa, interna y total atenuada. La reflexión especular se observa cuando el medio reflectante es una superficie uniformemente pulida.

En las muestras en polvo, la reflexión no viene solamente de la reflexión en la superficie sino que la radiación que penetra en la muestra puede reaparecer después de haber sido dispersada o reflejada en una segunda superficie. Cuando esta radiación sale la absorción que haya sufrido, dependerá de la trayectoria seguida. La forma exacta de la reflexión depende de factores como la forma, tamaño y concentración del material.

La reflectancia difusa es utilizada en espectroscopías en las regiones UV-vis, IR cercano y medio. Este tipo de técnica permite la obtención de un espectro de muestras sólidas con un mínimo de preparación.<sup>[47]</sup>

## 2. Difracción de rayos X en polvos

Al igual que otros tipos de radiación, la interacción entre el componente eléctrico de los rayos X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados en el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados. La difracción de la radiación incidente se produce debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, como se representa en la Figura A2.



**Figura A2.** Representación esquemática de la difracción de rayos X por un arreglo de átomos.

El análisis se hace posicionándose en diferentes ángulos y midiendo la intensidad del haz difractado, el resultado es una gráfica de la intensidad contra el ángulo de difracción. A éste gráfico se le conoce como difractograma y en él aparecen picos característicos del material analizado. Dado que en principio, cada material cristalino tiene un difractograma único, esta técnica ofrece una poderosa herramienta para el análisis cualitativo, la identificación de fases, así como en la obtención información sobre la composición (en el caso de muestras con múltiples fases presentes), tamaño promedio de cristalita, orientación y parámetros de red. Evidentemente los requerimientos más importantes para la utilizar la técnica son, que la muestra debe ser cristalina y que exista un estándar contra el cual hacer la comparación. <sup>[4, 48]</sup>

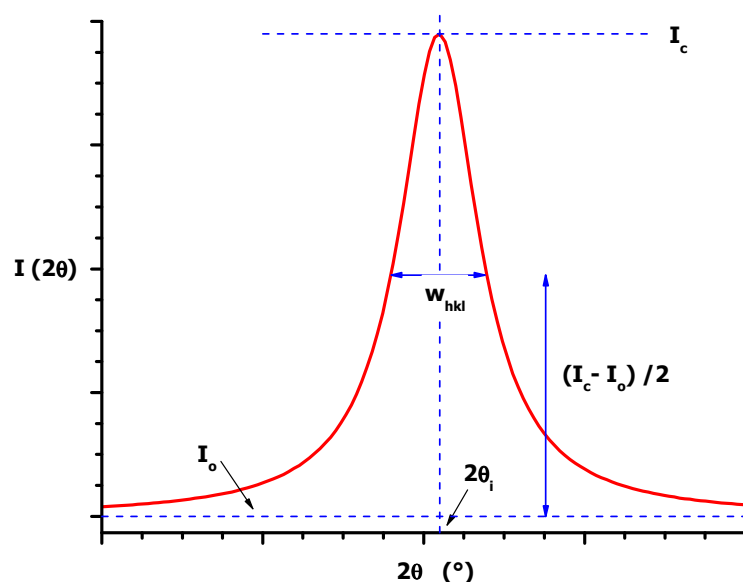
### 2.1 Cálculo del tamaño promedio de cristalita mediante difracción de rayos X en polvos.

La determinación del tamaño de cristalina, se hace utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

4)

Donde  $D_{hkl}$  es el tamaño promedio de cristalita, expresado en Angstrom,  $\theta$  es al ángulo de difracción de Bragg y  $\beta_{hkl}$  (expresada en radianes) que es el ancho del pico a la altura media, corregida por el ancho instrumental. Por otra parte  $k$  y  $\lambda$  son, respectivamente la constante de forma, adimensional cuyo valor es de  $k = 0.89$ , y la longitud de onda característica de la radiación  $K\alpha_1$  de cobre  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .



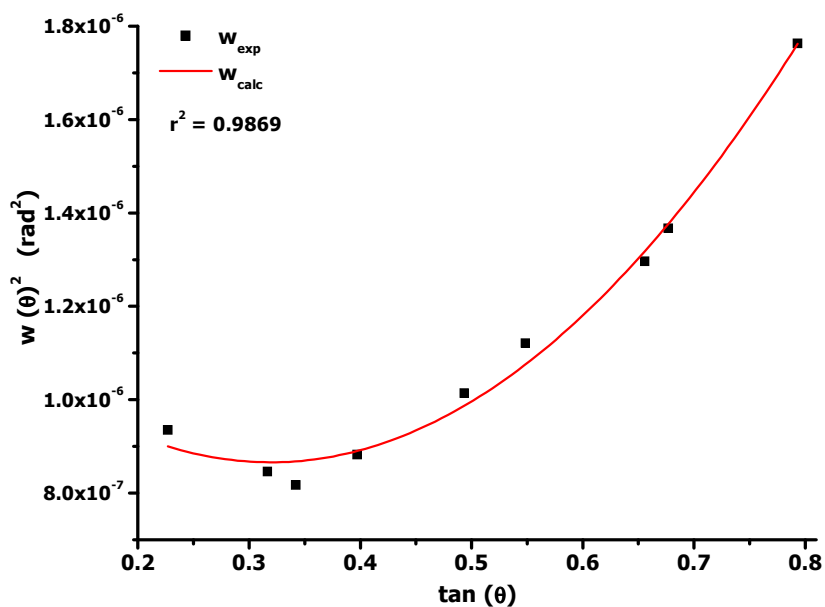
**Figura A3.** Representación de un pico de difracción posicionado en  $2\theta_i$  y de ancho  $w_{hkl}$ , medido a la altura media.

Por su parte, el valor de  $\beta_{hkl}$  está dado por la expresión:

$$\beta_{hkl}^2 = w_{hkl}^2 - w(\theta)^2 \quad 5)$$

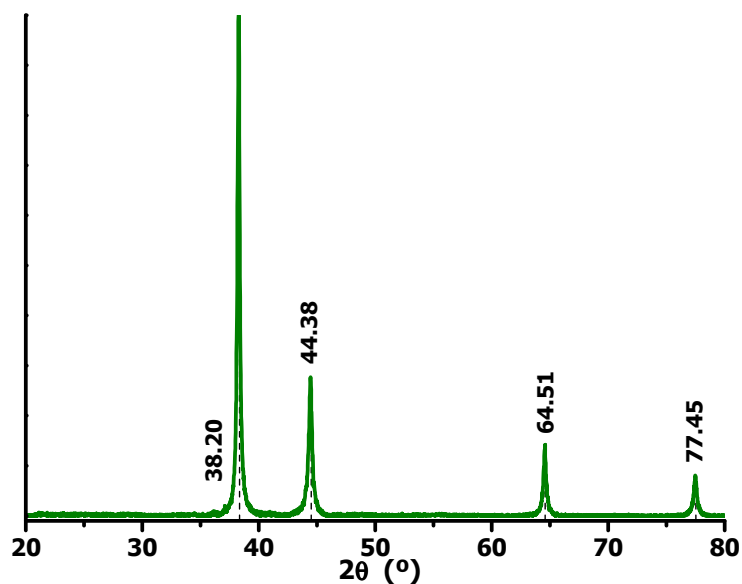
Donde  $w_{hkl}$  es el ancho a la altura media observado en la muestra (Figura A3) y  $w(\theta)$  es el ancho instrumental obtenido por la medición de un estándar de corindón ( $Al_2O_3$ ) en las mismas condiciones de medición de la muestra (Figura A4) y ajustado mediante la ecuación de Caglioti: <sup>[49]</sup>

$$w(\theta)^2 = a \tan(\theta)^2 + b \tan(\theta) + c \quad 6)$$



**Figura A4.** Determinación del ancho instrumental a partir de un estándar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la línea continua representa el ajuste obtenido de los datos experimentales con la ecuación de Caglioti.

La determinación de  $D_{hkl}$  se hace entonces con los picos más intensos y que no se traslapen entre sí, ubicados en la posiciones  $2\theta$  del difractograma obtenido. El resultado es entonces una serie de tamaños  $D_{hkl}$ . Así por ejemplo en el caso de la plata, se consideran las 4 primeras reflexiones mostradas en el difractograma de la Figura A5 y se obtienen los resultados mostrados en la tabla A1.



**Figura A5.** Difractograma de una muestra de plata, en el gráfico se señalan las posiciones observadas en  $2\theta$  y utilizadas para el cálculo del tamaño promedio.

**Tabla A1.** Resultados obtenidos de la aplicación de la ecuación de Scherrer para el ejemplo de la plata.

<b>2θ</b>	<b>1/ cos θ</b>	<b>w<sub>hkl</sub></b>	<b>β<sub>hkl</sub></b>	<b>D<sub>hkl</sub></b>
(°)		(rad)	(rad)	(nm)
<b>38.20</b>	1.05826	0.00345	0.00332	44
<b>44.38</b>	1.07998	0.00525	0.00517	29
<b>64.51</b>	1.18251	0.00479	0.00466	35
<b>77.45</b>	1.28177	0.00579	0.00563	31

## 2.2. Cálculo del coeficiente de textura.

Debido al método de síntesis de la muestra puede haber una dirección preferencial de crecimiento. El coeficiente de textura  $T_{hkl}$  ofrece una idea sobre este crecimiento preferencial que pudiera haber en la muestra y se puede determinar mediante la expresión: <sup>[50]</sup>

$$T_{hkl} = N \frac{I_{hkl}}{I_{o\ hkl}} \left[ \sum \frac{I_{hkl}}{I_{o\ hkl}} \right]^{-1}$$

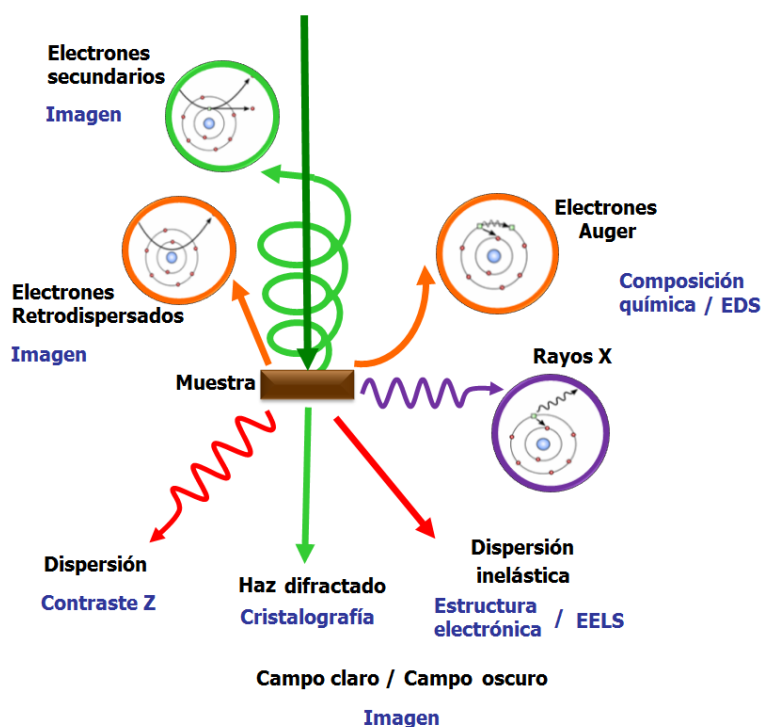
7)

Donde  $I_{hkl}$  es la intensidad del pico observada en el difractograma para el plano  $hkl$ ,  $I_{o\ hkl}$  es la intensidad para el mismo plano reportada en un estándar de referencia (PDF) y  $N$  es el número de picos considerados para el cálculo. Si para todos y cada uno de los planos  $hkl$  considerados se cumple que  $T_{hkl} = 1$ , se tiene un caso extremo donde la muestra está aleatoriamente orientada, mientras que en el otro extremo, cuando  $T_{hkl}$  tiende a  $N$  es el caso de un crecimiento preferencial del plano  $hkl$ .

### 3. Microscopía electrónica <sup>[51]</sup>

A comparación de los rayos X o los neutrones, los electrones interaccionan mucho más fuerte con la materia. De esta interacción se producen diversos fenómenos físicos. En la microscopía electrónica se bombardea una muestra con un haz de electrones y se registran tales fenómenos para obtener diferente información de la muestra a analizar. La microscopía electrónica es una herramienta muy poderosa al momento de visualizar muestras muy pequeñas ya que es capaz de mostrar imágenes con gran resolución.

Los electrones del haz utilizado por el microscopio son llamados **electrones primarios**. A continuación se describen algunos de los fenómenos que tienen lugar cuando estos electrones inciden en la muestra, la Figura A6 esquematiza algunos de ellos, así como la información que proporcionan.



**Figura A6.** Representación esquemática de las interacciones que tienen lugar entre el haz incidente y la muestra en un microscopio electrónico así como la información que se puede obtener.

**Electrones secundarios.** En el choque entre un electrón primario y un átomo de la muestra, el electrón primario cede una parte de su energía a un electrón de este átomo provocando que este segundo electrón sea eyectado. Este electrón emitido recibe el nombre de **secundario**. Cada electrón primario puede producir más de un electrón secundario y éste sale con energías relativamente bajas (~50 eV) por lo que es fácil desviarlos con una pequeña diferencia de potencial. Así, se puede recolectar un gran número de electrones secundarios y por lo tanto obtener una imagen de buena calidad con una buena relación

señal/ruido. Dado que los electrones secundarios provienen de las capas más superficiales, son muy sensibles a las variaciones de la superficie de la muestra, por lo que permiten obtener información topográfica de la muestra.

**Electrones retrodispersados.** Estos electrones resultan de la interacción cuasielástica de los electrones primarios con los núcleos de los átomos de la muestra, así los electrones entonces son re-emitidos en una dirección muy parecida a su dirección original con una ligera pérdida de energía. Este fenómeno es sensible al número atómico por lo que los átomos más pesados retrodispersarán más electrones que los átomos ligeros, así las zonas conformadas por átomos con un número atómico elevado aparecerán más brillantes que las otras regiones, esto se denomina contraste de fases. Esta propiedad permite el análisis cualitativo de la composición química de la muestra.

Estos electrones tienen entonces una energía relativamente alta, mucho mayor que la de los electrones secundarios (hasta 30 keV), por lo que la resolución alcanzada con los electrones retrodispersados será entonces relativamente baja, del orden de micrómetros o de una decena de micrómetro.

**Emisión de Rayos X y electrones Auger.** Un electrón en un átomo de la muestra es excitado por el electrón primario a un nivel más alto. El proceso de relajación puede llevarse a cabo de dos maneras distintas: la primera es cuando el electrón excitado regresa a su estado inicial emitiendo rayos X.

La segunda es mediante la emisión de un electrón Auger (efecto Auger) y ocurre cuando un electrón de un nivel más alto baja a ocupar el hueco dejado por el electrón promovido, para ello el electrón que baja debe ceder energía a otro, provocando que este último sea eyectado.

Los electrones Auger son característicos del átomo que lo ha emitido. Permitiendo así también obtener información sobre la composición química de la muestra, particularmente de la superficie de ésta.

La **dispersión elástica** es la interacción coulombica entre los electrones del haz incidente y los núcleos de los átomos de la muestra, la cantidad de momento y la energía cinética se conservan; pero se produce una desviación importante del haz (del orden de  $10^{-2}$  rad) es la que proporciona la mayoría de la información de contraste en las imágenes.

**Dispersión inelástica.** En esta interacción la trayectoria de los electrones sufren desviaciones pequeñas y aleatorias ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  rad), además se produce un cambio en su longitud de onda. Aunque esta dispersión no contribuye a la formación de la imagen de alta resolución, el análisis de la energía perdida por los electrones del haz se utiliza para analizar la muestra (*cf.* EELS).



**Microscopía de barrido.** En el caso de microscopía de barrido (SEM), la imagen es generada por los electrones secundarios (Figura A6). Estas imágenes, generadas por *SEM* tienen menor resolución que las obtenidas por *TEM*, sin embargo aporta una mejor idea sobre la tridimensional de la muestra.

**Microscopía de transmisión.** En el caso de microscopía electrónica de transmisión (TEM), los electrones provenientes de la fuente entran en la muestra, son dispersados en la medida en la que pasan a través de ella, y éstos se enfocan, amplifican y finalmente producen la imagen deseada de la superficie de la muestra la cual generalmente se encuentra dispersa en un sustrato transparente a los electrones. La técnica de TEM posee la ventaja de hacer un fuerte contraste entre los átomos de metales y moléculas orgánicas o polímeros.

**Microscopía de transmisión de alta resolución.** HR-TEM, este modo consiste en observar la materia a escala atómica. Algunos electrones son desviados (difractados) y otros son transmitidos en línea recta. Si se hace interferir un haz transmitido con un haz difractado, se obtiene una figura de interferencia. Una simulación de la imagen de interferencia es necesaria para interpretar la imagen obtenida y decir si las columnas atómicas están situadas sobre los puntos blancos, sobre los negros o entre los dos. Estas imágenes, después de tratamiento sin embargo permiten arrojar información sobre la organización cristalina así como de los defectos que se encuentran en la muestra.

El procesamiento de imágenes de TEM y HR-TEM puede aumentar la información y mejorar algunas propiedades de la imagen. Si la imagen es procesada por la transformada de Fourier mediante una técnica llamada **transformada rápida de Fourier**, ésta provee información similar a la que se obtiene directamente del patrón de difracción.

**Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva.** Abreviada como EDS, EDX o XEDS por sus siglas en inglés, es una técnica utilizada para el análisis elemental de una muestra. Es una variante de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Esta técnica estudia los rayos X emitidos por la muestra al interactuar con los electrones del haz en el microscopio. La caracterización de los elementos es posible debido a que en principio cada elemento tiene una estructura atómica única, por lo que los rayos X emitidos son característicos de cada estructura atómica, diferenciando así un elemento de otro.

**Espectroscopía electrónica por pérdida de energía (EELS).** Es una técnica en la cual los se mide la energía que pierden los electrones que interaccionaron con los átomos de la muestra de forma inelástica. En el modo imagen, los diferentes elementos en la muestra dan diferentes valores de energía perdida, esto normalmente produce una aberración cromática, lo que se utiliza para generar una imagen que ofrece información sobre la composición química de la muestra. En el modo espectro se puede además hacer diferentes estados de oxidación de un mismo elemento.

EELS y EDS son técnicas complementarias. EDS es una técnica más fácil de usar, pero es especialmente sensible a los elementos pesados, EELS por su parte es más difícil de utilizar pero puede ofrecer información sobre composición a nivel atómico, enlace químico, además trabaja bien con elementos ligeros.