



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS MECANOQUÍMICA EN LA OBTENCIÓN DE**  
**NANOALEACIONES BINARIAS**  
**BASADAS EN Bi, Cu, Ag y Pd**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**M en C. VÍCTOR FABIÁN RUIZ RUIZ**

**TUTOR: DR. DAVID DÍAZ**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**



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

- Presidente:** Dr. Edilso F. Reguera Ruiz
- Vocal:** Dr. J. Israel Betancourt Reyes
- Vocal:** Dr. Hugo Morales Rojas
- Vocal:** Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
- Secretario:** Dr. Alfonso R. García Márquez

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

Así mismo, se realizó una muy breve estancia en el *Kleberg Center of Advanced Microscopy* de la *University of Texas at San Antonio*.

Artículos publicados derivado de los resultados presentados en esta tesis:

**Ruiz-Ruiz, V.-F.;** Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Arellano-Jiménez, M. J.; José-Yacamán, M. Can Silver Be Alloyed with Bismuth on Nanoscale? An Optical and Structural Approach. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (1), 940–949 DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11260.

**Ruiz-Ruiz, V.-F.;** González-Olvera, R.; Díaz-Pardo, R.; Betancourt, I.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Farfán, N.; Arellano-Jiménez, M. J. Mechanochemically obtained Pd-Ag nanoalloys. Structural considerations and catalytic activity. *Materialia* **2018**, *4*, 166–174 DOI: 10.1016/j.mtla.2018.09.031.

De igual manera, los resultados derivados del presente trabajo de tesis se han presentado parcialmente en los siguientes foros:

**IX Encuentro de Química Inorgánica, EQI 2019**, del 24 al 28 de junio de 2019; USBI Campus Ixtaczoquitlan, Universidad Veracruzana, Orizaba, Veracruz, México. Presentación oral

**2º Simposio Interdisciplinario en Ciencias de Materiales**, el 4 y 5 de abril de 2019; Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM; Toluca, Estado de México. Modalidad cartel, ganador del 1er lugar de concurso de carteles.

**XXVII International Materials Research Congress, Symposium A2: Nanoalloys: Theory, Synthesis & Characterization**, del 19 al 24 de agosto de 2018; Cancún Quintana Roo, México. Presentación oral.

**6º Simposio Anual de Estudiantes adscritos al IIM**, del 4 al 6 de abril de 2018; Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Presentación en modalidad cartel.

**8ª Jornada de Metalurgia y Materiales**, del 7 al 9 de noviembre de 2017; Edificio D de la Facultad de Química, UNAM. Ponencia.

**9th International Conference in Mechanochemistry and mechanical alloying**, del 3 al 7 de septiembre de 2017; Kosice, Eslovaquia. Presentación oral.

**XXVI International Materials Research Congress, Symposium A2: Nanoalloys: Theory, Synthesis & Characterization**, del 20 al 25 de agosto de 2017; Cancún Quintana Roo, México. Presentación oral.

**3rd Meeting of the American Initiative on Metal Clusters and Nanoalloys**, del 27 al 29 de octubre de 2016; Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Participación en modalidad cartel.

**XXV International Materials Research Congress, Symposium F2: From Metallurgy to Nanoscience: A Special Symposium Dedicated to Dr. Miguel José Yacamán in occasion of his 70<sup>th</sup> birthday**, del 14 al 19 de agosto de 2016; Cancún Quintana Roo, México. Presentación oral.

## Agradecimientos

Agradezco al **CONACyT** por la beca (número **255237**) otorgada para mis estudios de doctorado, así como algunas de las actividades derivadas de éstos.

De igual manera, deseo agradecer a la Sociedad Mexicana de Materiales, A.C. por el apoyo que me otorgó para la participación en un par de congresos.

Al Dr. David Díaz y las facilidades de su laboratorio para realizar este proyecto.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 213, Caterine Daza, Carolina Vega, Nidia García, Eduardo Almirall, Juan Rizo y Magda Vázquez, Lituania Pérez, Osiel Legorreta y Karen Rincón (miembros honorarios) con quienes compartí muchos buenos momentos, me brindaron su apoyo dentro y fuera del laboratorio así como su amistad. Por supuesto, no quiero dejar fuera a los vecinos y compañeros de celda, Carlos Lugo, Karla Trejo, Ricardo Ortiz, Mayte Martínez, Elizabeth Alpízar y Alejandra López. De igual forma a los vecinos del laboratorio 214, la Dra. Silvia Castillo y Silvia Medina quienes además siempre me ayudaron en la revisión de textos.

A la Ing. Alba Carrizosa Villegas de la Coordinación de Mantenimiento y Servicios Técnicos de la Facultad de Química quien siempre me ayudó a resucitar a los equipos que fallaron.

Agradezco de manera especial al Dr. Inti Zumeta por su orientación y enseñanzas que fueron de gran ayuda para sacar adelante a este proyecto, de manera muy puntual le agradezco el apoyo que me dio para realizar e interpretar mediciones de espectroscopía Raman; en este mismo sentido agradezco Dr. Edilso F. Reguera Ruiz del **CICATA-IPN** Unidad Legaria por el enorme apoyo otorgado para realizar las mediciones de espectroscopía Raman.

Parte de este trabajo fue posible gracias a la colaboración enorme de los colegas del Departamento de Química Orgánica de esta Facultad, el Dr. Rodrigo González Olvera, el Dr. Norberto Farfán así como la Mtra. Margarita Romero quienes me apoyaron con todo lo referente a la reacción de acoplamiento; a todos ustedes muchas gracias.

Deseo agradecer de manera muy especial al I.Q. Iván R. Puente Lee del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (**USAI**) de esta Facultad, quien presentó siempre una gran disposición para ayudarme en todo lo concerniente a microscopía electrónica.

De igual manera expreso mi gratitud hacia el Dr. Miguel José Yacamán, la Dra. Josefina Jiménez Arellano y a Paloma Perry del *Kleberg Center of Advanced Microscopy* de la Universidad de Texas en San Antonio (**UTSA**) por el enorme apoyo y todas las facilidades que me otorgaron para realizar mis dos breves estancias para realizar estudios de microscopía pero sobre todo, por su orientación y tiempo que pusieron en parte de este proyecto. En este sentido agradezco también el apoyo del Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor y el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (**CCIQS**) **UAEM-UNAM**.

Agradezco también del Dr. Israel Betancourt del Instituto de Investigaciones en Materiales (**IIM**) de la UNAM por el apoyo que me brindó en el desarrollo de parte de este trabajo, además por otorgarme las facilidades realizar estudios de caracterización mediante XPS. En este sentido, agradezco al Fís. Lázaro Huerta por su ayuda en los estudios de XPS.

Agradezco también el apoyo de la Dra. Martha E. Sosa y del Dr. Alejandro Solano del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de esta Facultad por su ayuda con los experimentos de EPR.

No quiero dejar de agradecer el apoyo y confianza que me han otorgado el Dr. Víctor M. Ugalde Saldívar y el Dr. Jesús Gracia Mora como jefes del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, así como también a la Q. Ángeles Olvera y a todo el personal de la jefatura. Agradezco también el gran apoyo que me brindó la maestra Margarita Chávez Martínez.

Deseo agradecer por el apoyo recibido y los comentarios a este trabajo de los miembros del Comité Tutor, el Dr. Edilso F. Reguera y el Dr. Lauro Bucio; así como a quienes se integraron como miembros del Comité Tutor Ampliado, el Dr. Epifanio Cruz Zaragoza y la Dra. Patricia Santiago Jacinto, a quien además le agradezco de manera particular el apoyo que me brindó.

Agradezco también a todos los miembros del Jurado asignado por el tiempo y dedicación que le dedicaron a la revisión de este trabajo los profesores que se integraron como miembros del jurado, el Dr. Hugo Morales Rojas y el Dr. Alfonso R. García Márquez.

Finalmente, pero para nada menos importante, agradezco también a todas las personas cercanas que de alguna manera u otra me apoyaron a lo largo de este largo camino, amigos y compañeros; y sobre todo a mi hermana Diana Ruiz y a Jesús Romualdo.

Así mismo, deseo agradecer a todo el personal del Posgrado así como a la Facultad de Química y por supuesto a esta gran Universidad que es la UNAM, pero sobre todo a todos aquellos que hacen que sea posible.

“Cuanto hice hasta hoy, y haré, es para eso. En silencio ha tenido que ser... porque hay cosas que para logradas han de andar ocultas, y de proclamarse en lo que son, levantarían dificultades demasiado recias para alcanzar sobre ellas el fin”

**José Martí**

---

<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b>	<b>IX</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Nanoaleaciones</b>	<b>9</b>
Materiales metálicos y Aleaciones. Breve contexto histórico	9
Encuentro entre el mundo de las aleaciones y el estudio de las nanopartículas metálicas.	11
Criterios para la formación de aleaciones en macro y nanoescala. Reglas de Humme-Rothery, Diagramas de Darken Gurry y Chelikowsky	14
Métodos de síntesis de nanoaleaciones. Método coloidal	21
<b>1.2. Mecanoquímica</b>	<b>26</b>
Activación mecanoquímica	27
Síntesis mecanoquímica asistida por líquidos	28
<b>CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO</b>	<b>33</b>
<b>Justificación</b>	<b>33</b>
<b>Objetivos</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3. EXPERIMENTAL</b>	<b>37</b>
Materiales y reactivos	37
Metodología general de síntesis	37
Técnicas de caracterización	40



---

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>4.1. Sistema Bi-Ag</b>	<b>42</b>
4.1.1 Caracterización	45
Espectroscopía de Absorción electrónica	45
Difracción de rayos X en polvos	48
Espectroscopía Raman	51
Microscopía electrónica	54
4.1.2 Aplicación. Interacción de nanoaleaciones Bi-Ag con NO en medio acuoso	63
Seguimiento de la interacción NO – NAs	64
Caracterización de los sólidos recuperados después de la interacción con NO	67
<b>4.2. Sistema Pd-Ag</b>	<b>75</b>
4.2.1 Caracterización	77
Espectroscopía de Absorción electrónica	77
Espectroscopía de emisión de electrones por rayos X	79
Difracción de rayos X en polvos	86
Microscopía electrónica	90
4.2.2 Aplicación. Reducción de 4-nitrofenol asistida por nanoaleaciones Pd-Ag	95
Estudio de la actividad catalítica de las nanoaleaciones Pd-Ag en la reacción Suzuki-Miyaura	99
<b>4.3. Sistema Cu-Pd</b>	<b>106</b>
4.3.1 Caracterización	107
Espectroscopía de Absorción electrónica	107
Difracción de rayos X en polvos	110
Espectroscopía de emisión de electrones por rayos X	116
Microscopía electrónica	119
4.3.2 Algunas consideraciones sobre el método de síntesis	125
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>138</b>

---

## **ANEXOS**

<b>A1. Otros sistemas estudiados</b>	<b>143</b>
Sistema Bi-Cu	143
Sistema Bi-Pd	150
<b>A2. Publicaciones derivadas del trabajo de tesis</b>	<b>156</b>

---

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

<b>DRX</b>	Difracción de rayos X (en polvos)
<b>E<sub>B</sub></b>	Energía de unión del electrón al núcleo, del inglés <i>bind energy</i>
<b>EDS</b>	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
<b>F(R)</b>	Función de Kubelka-Munk para reflectancia difusa
<b>FFT</b>	Transformada rápida de Fourier, siglas en inglés
<b>GOF</b>	Figura de mérito para el refinamiento, del inglés <i>goodnes of fit</i>
<b>HAADF</b>	Campo oscuro (modo) anular gran angular, siglas en inglés
<b>HR-TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<b>i-PrOH</b>	2-propanol
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>NAs</b>	Nanoaleaciones
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>R<sub>p</sub></b>	Figura de mérito para el refinamiento, parámetro residual del ajuste, del inglés <i>profile R (residual)-factor</i>
<b>R<sub>wp</sub></b>	Figura de mérito para el refinamiento, parámetro residual ponderado de ajuste, del inglés <i>weighted-profile R (residual)-factor</i>
<b>SE</b>	Error estándar
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido, acrónimo en inglés
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión, acrónimo en inglés
<b>x<sub>i</sub></b>	Fracción del elemento i-ésimo en la aleación
<b>XPS</b>	Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X
<b>4-APh</b>	4-aminofenol
<b>4-NPh</b>	4-nitrofenol
<b>Å</b>	Angstrom, 10 <sup>-10</sup> m
<b>eV</b>	Electron-volt, 1.6 x 10 <sup>-19</sup> J
<b>G</b>	Gauss, 10 <sup>-4</sup> T ó 10 <sup>-4</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
<b>μm</b>	Micrómetro, 10 <sup>-6</sup> m
<b>2θ</b>	Ángulo de Bragg, expresado en grados

---

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas bimetálicas basadas en metales como bismuto, cobre y plata; en algunos casos se utilizó también paladio, teniendo en cuenta posibles aplicaciones en catálisis. Para realizar esta síntesis se ha propuesto una ruta alternativa a la reducción química en coloide, la cual consiste en llevar a cabo este proceso de reducción química mediante un proceso de molienda, partiendo de sales sencillas de los metales involucrados, un agente reductor y con la adición de cantidades mínimas de un alcohol de bajo peso molecular, esta metodología es conocida como mecano-síntesis asistida por líquidos. Con este procedimiento se pretende prescindir de grandes cantidades de disolventes, así como minimizar los procesos posteriores de purificación de los productos obtenidos. Para cada sistema bimetálico trabajado, se sintetizaron en la medida de lo posible, diferentes proporciones o composiciones a fin de observar con buen nivel de detalle el comportamiento de las aleaciones obtenidas.

Con ayuda de la metodología de caracterización empleada, que incluye de manera general tanto a técnicas ya obligatorias en el campo como: difracción de rayos X en polvos y microscopía electrónica: de barrido (*SEM*), y de transmisión (convencional y de alta resolución, *TEM* y *HR-TEM*), así como barrido y transmisión (*STEM*) acopladas en el caso de SEM y STEM con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), así como menos convencionales como la espectroscopía de absorción electrónica, usando el modo de reflectancia difusa en la región UV-visible; se demostró que estas partículas bimetálicas, obtenidas mediante la ruta de síntesis propuesta, constan efectivamente de aleaciones nanoestructuradas binarias.

Esto quiere decir que, en el presente trabajo de tesis se encontró evidencia de que en las partículas obtenidas coexisten ambos elementos, que no hay evidencia de la presencia de fases monometálicas segregadas, con tamaños de partícula relativamente pequeños (entre 5 y 20 nm, según cada sistema), y con morfologías esféricas aunque, con cierto grado de aglomeración en algunos casos. Esta última es una característica notable del presente trabajo sobre todo tomando en cuenta el método de síntesis.

Además, la información recopilada de la caracterización también ayudó a elucidar el posible ordenamiento químico predominante en estas nanoaleaciones, el cual parece ser en todos los casos un ordenamiento entremezclado, ordenado en el caso del sistema Bi-Ag y aleatorio (o desordenado) para el resto de sistemas. Así mismo, aprovechando las particularidades de cada sistema bimetálico o de la aplicabilidad

---

de las técnicas también se utilizaron espectroscopías vibracionales: IR y Raman, espectroscopía de fotoemisión de electrones (*XPS*) y espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (*EPR*) como técnicas complementarias para la caracterización de las nanoaleaciones obtenidas.

En el caso del sistema **Bi-Ag** es importante subrayar que lograron observarse aleaciones nanostestructuradas, incluso en altas concentraciones de Ag, de este sistema el cual es prácticamente inmiscible en su variante macro. Estas aleaciones mostraron una buena actividad hacia la degradación de monóxido de nitrógeno (NO) en disolución acuosa, no obstante, ambos metales sufren un rápido proceso de oxidación.

En el sistema Pd-Ag por su parte, se encontró que también forman aleaciones nanoestructuradas con un patrón mixto ordenado como arreglo u ordenamiento químico predominante. Sin embargo, también se encontró que las muestras de este sistema están compuestas por fases con una concentración de Ag ligeramente diferente a la "estequiométrica" o "promedio", esto probablemente debido a la distribución de Ag no del todo idéntica en cada partícula del huésped. Esta característica se puede vincular al método de síntesis. Estas nanoaleaciones **Pd-Ag** exhibieron una excelente actividad catalítica en la reacción modelo de acoplamiento evaluada, el producto, el 4-nitrobifenilo se obtuvo con excelentes rendimientos y con tiempos de reacción moderados. Sin embargo, los resultados también demostraron que los tiempos de reacción, utilizando las nanoaleaciones, aumentan considerablemente a medida que aumenta el contenido de plata, aunque no con una correlación lineal; es decir, la actividad catalítica no depende sólo de la cantidad de **Pd** sino de la composición de las nanoaleaciones, que parece desempeñar un papel importante en el proceso catalítico y en conclusión, la actividad observada puede ser un **efecto del aleado**.

Además, vale la pena destacar que la reacción se pudo llevar a cabo con bajas cargas catalíticas y en condiciones suaves y con disolventes convencionales. Estos catalizadores heterogéneos no son sensibles al aire ni a la humedad, no mostraron evidencia de envenenamiento y no requieren la adición de ningún agente estabilizante. Además, pueden separarse fácilmente mediante centrifugación y se puede reutilizar hasta por seis ciclos sin ninguna pérdida significativa de actividad. Estos resultados revelan que hay una reducción en el costo del catalizador; por lo tanto, estas aleaciones nanoestructuradas Pd-Ag tienen el potencial para aplicaciones a gran escala.

Por su parte, los resultados obtenidos en la caracterización del sistema **Cu-Pd** demostraron la formación de nanopartículas bimetálicas, con tamaño de partícula relativamente pequeño (alrededor de 5.5 nm) y

---

morfología casi esférica, así como agregados moniliformes. No se observó evidencia de segregación de fases monometálicas, por el contrario, se forman aleaciones nanoestructuradas en las que el ordenamiento químico entremezclado desordenado o aleatorio es el patrón de mezclado predominante en las partículas de este sistema; puede incluso decirse que es el único patrón de mezclado.

Finalmente, otro aspecto importante de este trabajo reside en estudiar un efecto de sinergia en las nanoaleaciones obtenidas, es decir, una propiedad que se hace latente cuando ambos metales están presentes en la partícula pero que es inexistente en las partículas de sus elementos monometálicos. En este contexto, se llevaron a cabo experimentos para evaluar el comportamiento catalítico de estos materiales bimetálicos. Cabe señalar que, de forma particular para cada sistema bimetálico estudiado y de acuerdo con las propiedades de sus constituyentes, se utilizaron distintas **reacciones modelo** que sirven para explorar sus respectivas propiedades catalíticas. Si bien en algunos casos se encontraron respuestas favorables en este aspecto, hubo también sistemas donde no se encontraron actividades tan sobresalientes como se esperaba.

---

## ABSTRACT

In this work, the synthesis of bismuth-based, copper-based and silver-based bimetallic nanoparticles was achieved; in order to investigate the catalytic properties of the obtained materials, in some systems palladium was also added. For the synthesis of these materials, an alternative route was proposed in which the chemical reduction reaction is achieved by a grinding process; starting with simple metallic salts, a reducing agent and the addition of minimal quantities of low-molecular weight alcohol, this pathway is known as liquid-assisted mechanosynthesis. Using this procedure, large solvent volumes and further purification processes are minimized. Also, several metals ratios were synthesized and studied for every system.

By means of all the characterization methods used, including the nowadays mandatory techniques in this field like powder X-ray diffraction and electron microscopy (TEM, SEM and STEM, these last coupled to energy-loss X-ray spectroscopy, EDS detector), as well as less conventional techniques like diffuse-reflectance mode UV-vis electronic spectroscopy; it was demonstrated that the obtained samples are formed by binary nanostructured alloys or nanoalloys.

In this thesis, evidence of the coexistence of both metals in the studied particles was found. Also, no evidence of monometallic phase segregation was observed; furthermore, relatively small particle sizes (5 to 20 nm, depending on the system) and slightly aggregated (in some cases) spherical morphologies were observed. These last features are remarkable taking into account the synthetic method.

Furthermore, with the information obtained from the characterization the predominant chemical ordering or mixing pattern in the bimetallic particles could be elucidated; in all cases, this mixing pattern seems to be ordered for Bi-Ag system and random (disordered) for the other systems. Moreover, depending on the peculiar features of each system or the feasibility of the technique, vibrational spectroscopies: IR and Raman; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) were used as complementary characterization techniques for these nanoalloys.

In the **Bi-Ag** system, it is important to mention that, despite the low mutual solubility of this alloy system in bulk, alloyed particles were observed in the samples of nanoalloys even in those with relatively high concentration of Ag. These nanoalloys also show good activity towards nitrogen monoxide (NO) degradation in aqueous media nevertheless, both metals suffered a concomitant oxidation process.

---

On the other hand, nanostructured alloys were also found in the **Pd-Ag** system, in this case the mixing pattern was observed as the predominant too.

However, it was also found that the samples of this system are composed by phases with Ag concentration slightly deviated from the "stoichiometric" or "average", this is probably due to the non-identical distribution of Ag in each host particle. This feature can be linked to the synthesis method. These Pd-Ag nanoalloys have exhibited excellent catalytic activity in the evaluated cross-coupling model reaction; the product, 4-nitrobiphenyl was obtained with excellent yields and with moderate reaction times. However, the results also demonstrated that reaction times increase considerably as the silver content increases, although it is not a linear correlation. This means that the catalytic activity is not solely dependent on the amount of Pd but instead the composition of the nanoalloys seems to play an important role in the catalytic process and therefore, the observed activity can be an **alloying effect**.

In addition, it is worth noting that the reaction could be carried out with low catalytic loads, under mild conditions and with conventional solvents. These heterogeneous alloyed catalysts are not sensitive to air or moisture, showed no evidence of poisoning and do not require the addition of any stabilizing agent. In addition, they can be easily separated by centrifugation and can be reused for up to six cycles without any significant loss of activity. These results reveal that there is a reduction in the cost of the catalyst; therefore, these nanostructured Pd-Ag alloys have the potential for large-scale applications.

On the other hand, the results obtained with the characterization of the **Cu-Pd** system demonstrated the formation of bimetallic nanoparticles, with a relatively small particle size (around 5.5 nm) and almost spherical morphology, as well as moniliform aggregates. No evidence of segregation of monometallic phases was observed. In fact, the formation of nanostructured alloys was completely demonstrated. In these nanoalloys, the disordered (or random) mixing is the predominant chemical ordering or mixing; the information also suggests that it is the only mixing pattern present in the samples.

Finally, another important aspect of this work lies in the study of a synergy effect in the nanoalloys obtained, *i.e.*, a property that becomes noticeable when both metals are present in the particle but is nonexistent in the particles of its monometallic elements. In this context, experiments to evaluate the catalytic behavior of these bimetallic materials were also carried out. It is important to mention that, for each bimetallic system studied, depending on the properties of its constituents, some **model reactions** were used to explore their respective catalytic properties. Although in some cases favorable responses were found in this regard, there were also systems where no outstanding activities were observed.



## Introducción

Las nanoaleaciones son materiales multimetálicos es decir, materiales formados por cúmulos 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 el tamaño del sistema. Esto es, pueden tener en alguna de sus dimensiones desde menos de un nanómetro hasta cientos de nanómetros.

También denominadas como **aleaciones nanoestructuradas**, son un tipo de materiales cuyo atractivo recae en el hecho de que conjuntan la amplia gama de posibilidades que ofrece la variación de la composición -es decir, una propiedad *per se* de las aleaciones- con los fenómenos relacionados a la reducción del tamaño. Recientemente, el estudio de este tipo de materiales ha incrementado significativamente, tanto a nivel teórico como experimental, debido a que pueden exhibir propiedades que sus componentes puros o monometálicos -incluso en el mismo intervalo de tamaños- no tienen. Esta peculiaridad de las nanoaleaciones es el conocido efecto de **sinergia**, el cual consiste básicamente en la presencia de una propiedad por la acción conjunta de (en el caso de sistemas binarios) los dos elementos que forman la aleación así, la ausencia de uno de los elementos puede suprimir tal propiedad. Por supuesto, también se presenta el caso en el que las nanoaleaciones pueden llegar a presentar propiedades que no se observan en sus versiones volumétricas (es decir, "macro", no nanoestructurada o no "nanoparticulada") incluso de la misma composición pero que no obstante, aparecen conforme el tamaño de partícula disminuye.

En resumen, las propiedades físicas y químicas de estos materiales multimetálicos nanoestructurados van a estar definidas por dos grandes factores: el tamaño y la composición no obstante, un tercer factor que adquiere peso considerable en esta escala es el arreglo o disposición de los átomos de los diferentes elementos que forman la aleación, esto se conoce como **arreglo** u **ordenamiento químico**, lo que en perspectiva puede traducirse en una gran riqueza de comportamientos y aplicaciones.

Mencionado todo lo anterior, otra cuestión importante que surge alrededor de este tema es la metodología de síntesis. Como primera aproximación es prudente pensar que para este efecto, los métodos de síntesis de nanopartículas (mono-) metálicas pueden ser aplicables para obtener sistemas multimetálicos y en efecto, dentro de los diversos métodos de síntesis de nanoaleaciones, la reducción

química en coloide es de las más utilizadas. No obstante, esta reacción puede llevarse a cabo en estado sólido, prescindiendo así de grandes volúmenes de disolvente y con la posibilidad de obtener mayores cantidades de material con respecto la ruta coloidal, a esto se le conoce como reducción mecanoquímica, más puntualmente, **mecanosíntesis asistida por líquidos** y en el presente trabajo de tesis se plantea esta ruta como una alternativa de síntesis de estos sistemas bimetalicos. De igual forma, dentro del alcance de este trabajo se presentan los resultados, ventajas y desventajas de obtener nanopartículas aleadas mediante este tipo de metodología de síntesis, las técnicas de caracterización utilizadas demuestran la formación de aleaciones y arrojan también información para elucidar el ordenamiento químico obtenido.

Finalmente pero no menos importante, otra cuestión a abordar es: ¿Qué materiales utilizar y estudiar? Si bien, hay metales que por sí solos poseen características que les otorgan aplicaciones en diferentes áreas y por ende, justifican su estudio y exploración en escala nano; no obstante, una de las intenciones de este trabajo es estudiar materiales menos “convencionales” o “frecuentes” en su estudio que, en el contexto del efecto sinérgico mencionado anteriormente, pudieran presentar propiedades y potenciales aplicaciones interesantes al ser unidos a un segundo material, y esto en la escala nano. Esto a última estancia se traduce en brindarle un nuevo valor a materiales. En el **Capítulo 2** de esta tesis se discute un poco más en profundidad este aspecto que integra parte de la justificación y objetivos de este trabajo.

Por cierto, en este punto es conveniente comentar que el presente trabajo de tesis se encuentra organizado por capítulos; con el fin de contextualizar al lector el **Capítulo 1**, Antecedentes, ofrece una revisión breve del tema de las aleaciones nanoestructuradas, así como del método de síntesis empleado en esta tesis para su preparación.

En el **Capítulo 3** se detalla la metodología experimental utilizada para llevar a cabo la síntesis de los materiales presentados, así como las cuestiones relacionadas con las técnicas de caracterización utilizadas. Cabe mencionar que en cada sistema binario trabajado se presentaron algunas particularidades experimentales tanto a nivel de síntesis como de caracterización; dichos detalles se presentaron de forma puntual en el apartado de cada sistema.

Precisamente el subsiguiente **Capítulo 4** se dedica a la presentación y discusión de los resultados más relevantes obtenidos. Por lo tanto, este capítulo se integra por tanto de los tres principales sistemas de nanoaleaciones binarias que se estudiaron en este proyecto: **Bi-Ag**, precursor de este proyecto, **Pd-Ag** en el que se exploraron posibles aplicaciones catalíticas y el sistema **Cu-Pd** en el que además se estudiaron las condiciones de la síntesis. Adicionalmente, en un cuarto apartado de este capítulo se

presentan los resultados obtenidos de otros sistemas que fueron estudiados de forma menos profunda:

**Bi-Cu y Bi-Pd.**

Aquí es importante señalar que de forma particular para cada sistema se presentan parcialmente las conclusiones a las que se llegaron durante su caracterización y/o estudio no obstante, en el **Capítulo 5** se recogen de forma global todas las conclusiones obtenidas de cada sistema así como las conclusiones generales y las perspectivas que se quedan derivadas de este trabajo.

Finalmente, información adicional con respecto a la temática o a las técnicas de caracterización así como material publicado derivado del presente trabajo de tesis se encuentra recopilado en la sección de **Anexos.**

# CAPÍTULO 1.

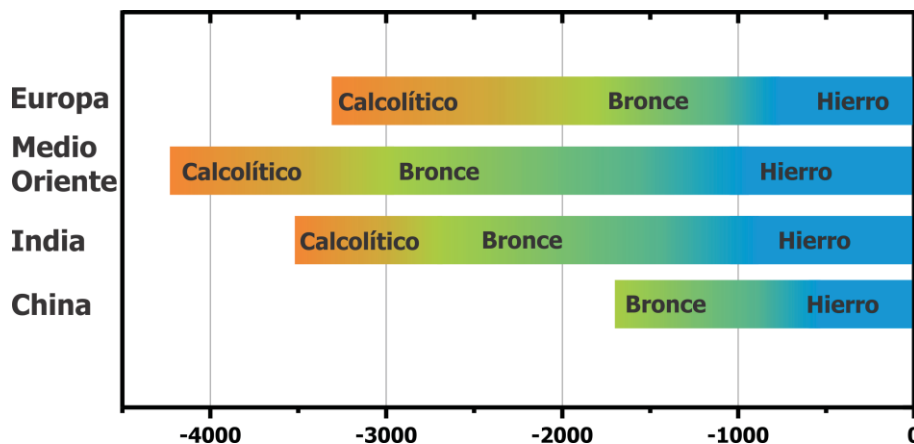
## ANTECEDENTES

### 1.1 Nanoaleaciones

#### 1.1.1 Materiales metálicos y Aleaciones. Breve contexto histórico

Los metales conocidos desde la antigüedad fueron descubiertos y utilizados en casi todo el mundo, de forma muy aproximada: **Au** (descubierto *ca.* 6,000 antes de la era común, AEC), **Ag** (ca. 4000 AEC), **Cu** (ca. 4200 AEC) y **Pb** (ca. 3500 AEC); de entre estos metales se prefería el uso del cobre para la elaboración de herramientas y armas, por lo que aproximadamente en el 4,000 AEC comienza el periodo denominado por la historiografía como **calcolítico** o **Edad de cobre**, en el cual también se trabajaban ya el oro y plata pero debido a su mayor maleabilidad se reservaban para fines ornamentales. El **Sn** (ca. 1750 AEC) y entre el 3,000 y el 1,800 con este elemento surge la primer aleación conocida por el hombre: el **bronce**, aleación de **Cu** y **Sn**; este hecho trae un cambio profundo, tanto que da origen al periodo conocido como **Edad de bronce**, pues las herramientas hechas con este material son mucho más duras y resistentes que las elaboradas con cobre; es importante señalar que cada civilización fue adaptándose a la producción y uso de este material a diferente velocidad.

Posteriormente, el **Fe** (ca. 1500 AEC) dio cabida a la edad del hierro. En algunas sociedades antiguas, las tecnologías metalúrgicas necesarias para poder trabajar el hierro aparecieron en forma simultánea con otros cambios tecnológicos y culturales, incluyendo muchas veces cambios en la agricultura, las creencias religiosas y los estilos artísticos, aunque este no ha sido siempre el caso. Aquí es importante mencionar otra aleación que ha traído un cambio importante: el **acero**, una aleación ferrosa (Fe ~99% y C ~1%) cuyo registro más antiguo puede encontrarse ya desde el siglo XVI AEC en Persia; aunque también hay vestigios de este material en India, Sri-Lanka y China. Sin embargo, era una aleación de hierro con gran número de diferentes materiales, incluyendo trazas de otros elementos y debido a la tecnología de la época es posible que las mismas se hayan obtenido por azar y no por un diseño premeditado.



**Figura 1.1.** Esquema cronológico comparativo de las edades de los metales presentes en diferentes culturas. <sup>[1]</sup>

El último metal descubierto en la antigüedad es el **Hg** (descubierto *ca.* 750 AEC); de aquí y hasta el siglo XVII, sólo 12 metales eran conocidos por la humanidad (aquí se incorporan: **Zn**, **Sb**). Se incorporan hacia finales del siglo XVIII: **Co**, **Pt**, **Ni**, **Mg**, **Mn**, **Mo**, **W**, **Sr**, **Zr**, **U**, **Ti**, **Y**, **Cr** y **Bi**. El siglo XIX fue fructífero y en él se descubrieron 41 metales. A finales del siglo XX, la cuenta de elementos metálicos alcanzaba 84.

Por otra parte, el descubrimiento del bronce y aleaciones naturales como el *electro* (**Au-Ag**) y la *tumbaga* (**Au-Cu**) abrió la puerta a las posibilidades de tener propiedades diferentes al combinar dos o más metales. Otros ejemplos de aleaciones comunes son la *alpaca*, una aleación ternaria (**Cu** 52%, **Zn** 26%, **Ni** 22%) conocida también como plata alemana, debido a su color y brillo parecidos a los de la plata. fue inventada por los franceses Maillot y Chorier en 1819, por lo que en Francia se conoció como *maillechort*. Su objetivo fue imitar a la plata aunque entre sus aplicaciones se encuentran la fabricación de llaves de los instrumentos musicales, monedas, instrumentos quirúrgicos y dentales, así como componentes eléctricos.

El *constantán* es otro ejemplo una aleación binaria común, generalmente formada por un 55% de **Cu** y 45% de **Ni**. Se caracteriza por tener una resistencia eléctrica constante en un amplio intervalo de temperaturas y es uno de los materiales más utilizados para la fabricación de monedas.

El *cromel* es una aleación compuesta de aproximadamente **Ni** 90% y **Cr** 10%; se utiliza para fabricar los conductores positivos de termopares. Se puede utilizar a temperaturas de hasta 1,100°C en atmósferas oxidantes.

<sup>1</sup> I. Asimov, *Breve historia de la química*. Alianza Editorial. México 1990

El *níquel Raney* es una aleación de níquel-aluminio, utilizada como catalizador. Fue desarrollado en 1926 por el ingeniero estadounidense **M. Raney**, como catalizador alternativo para la hidrogenación industrial de algunos aceites vegetales.

### 1.1.2 Encuentro entre el mundo de las aleaciones y el estudio de las nanopartículas metálicas

Las **nanoaleaciones** o **aleaciones nanoestructuradas** pueden definirse como cúmulos compuestos de dos o más metales cuyas dimensiones lineales (o al menos alguna de ellas) están dentro de un intervalo de tamaños en el cual alguna propiedad o fenómeno muestran variaciones apreciables con respecto a la disminución del tamaño. Así, podemos encontrar nanoaleaciones que tienen en alguna de sus dimensiones desde menos de un nanómetro hasta cientos de ellos. <sup>[2]</sup>

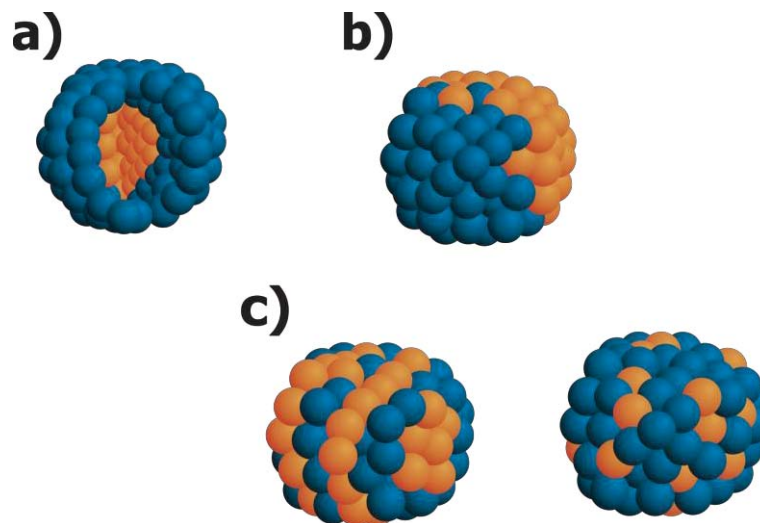
Un hecho interesante de las nanoaleaciones es que pueden llegar a presentar atributos que normalmente no poseen sus análogos macrocristalinos o volumétricos (*i.e.*, aquellos con la misma composición) o sus componentes puros (incluso del mismo tamaño). Esto es debido al efecto conocido como **sinergia** entre los constituyentes de la aleación. <sup>[3]</sup> Esto significa que las propiedades físicas y químicas de las nanoaleaciones van a estar definidas por su tamaño, su composición, así como el arreglo u ordenamiento químico que exhiban (**Figura 1.2**). <sup>[4]</sup> Los sistemas binarios en particular pueden ser sintetizados con un tamaño y composición bastante controlados, pero el ordenamiento y el grado relativo de desagregación de los elementos depende básicamente del método y de las condiciones de síntesis (materia prima utilizada, temperatura y presión, principalmente).

---

<sup>2</sup> Jellinek, J. *Faraday Discussions*. **2008**, 138, 11-35.

<sup>3</sup> *Frontiers of nanoscience*, Vol. 3: Metal Nanoparticles and Nanoalloys, Roy L. Johnston; J. P. Wilcoxon (eds). Elsevier. 2012. Reino Unido.

<sup>4</sup> Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chemical Reviews*. **2008**, 108, 845-910.



**Figura 1.2.** Representación esquemática de los arreglos, patrones de mezclado u ordenamientos posibles en cúmulos nanométricos bimetalicos es decir, formados por dos elementos diferentes; **a)** Arreglos del tipo núcleo-coraza, **b)** Segregación de fases o partículas tipo "Jano" y **c)** Arreglos entremezclados; ordenado (izquierda) y aleatorio (derecha), estos últimos son arreglos donde realmente coexisten ambos elementos en una misma partícula, lo que ha llevado a algunos autores a recoger el término de "verdaderas nanoaleaciones". Adaptado de las referencias [4,<sup>5</sup>].

Por lo anterior, el de las nanoaleaciones es un tema de investigación muy novedoso y actualmente en desarrollo dentro del amplio campo de los nanomateriales. No obstante, hay relativamente pocos estudios experimentales sobre el tema y la mayoría de éstos corresponden a sistemas basados en metales nobles (**Au, Pd, Pt, Ru, Rh**) [6] y en algunos casos, de los conocidos como metales de acuñación (**Cu, Ag**); esto debido principalmente a que los sistemas binarios de estos elementos han llamado la atención en catálisis, donde se espera que el control de la composición, del tamaño incluso morfología y ordenamiento podría modificar positivamente la actividad catalítica.

<sup>5</sup> E. Cottancin; M. Pellarin. 7.- *Optical probes of the chemical structure in metallic nanoalloys*, en *Nanoalloys From fundamentals to emergent applications*, Florent Calvo (editor). Elsevier. 2013.

<sup>6</sup>

- a) Toshimira, N.; Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*. **1998**, 22, 1179-1201.
- b) Roucoux, A.; Schulz, J.; and Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chemical Reviews*. **2002**, 102, 3757.
- c) Feng, J.; Ma, C.; Miedziak, P. J.; Edwards, J. K.; Brett, G. L.; Li, D.; Du, Y.; Morgan, D.J.; Hutchins, G. J. Au–Pd nanoalloys supported on Mg–Al mixed metal oxides as a multifunctional catalyst for solvent-free oxidation of benzyl alcohol. *Dalton Transactions*. **2013**, 40, 14498-14508.

La principal desventaja de los metales nobles es su alto costo por lo que generalmente **Ag** y **Cu** se utilizan sólo para disminuir el costo de producción de catalizadores (sin afectar su actividad catalítica). Sin embargo, las nanoaleaciones basadas en cobre han recibido mucha atención pues el cobre en estos sistemas ha demostrado tener una función catalítica importante en reacciones tales como: la epoxidación selectiva del propeno, la oxidación del **CO** a **CO<sub>2</sub>**, oxidación del alcohol bencílico y en la síntesis de éteres, por mencionar algunas. [7, 8, 9, 10]

Por otra parte, son aún más escasos los trabajos sobre nanoaleaciones de elementos como el bismuto pese a las interesantes propiedades que este elemento manifiesta, su baja toxicidad lo hace singular entre los metales pesados y lo convierte en un sustituto potencial de éstos en muchas aplicaciones. Además, debido a su punto de fusión relativamente bajo con respecto a metales de transición (232 oC, propiedad que comparte con **Sn** y **Cu**), las aleaciones *bulk* o volumétricas **Bi-Sn** pueden sustituir al plomo por ejemplo, en soldaduras utilizadas en microelectrónica [11]. Dentro de los pocos ejemplos que hay sobre aleaciones con **Bi** se encuentran **Sn**, **Al** y **Sb** [12,13].

Una reacción interesante en la que algunos metales parecen tener un papel importante como co-catalizadores es la reducción de **CO<sub>2</sub>** a hidrocarburos (específicamente a **CH<sub>4</sub>**) con agua como agente reductor y asistida por luz solar. [14,15] Sin embargo, durante este proceso la reducción del hidrógeno es un proceso en competencia (el cual generalmente es favorecido) por lo que mejorar la selectividad hacia la reducción del **CO<sub>2</sub>** representa un reto en este sistema. En este sentido, **Neatu** y colaboradores han

<sup>7</sup> Bracey, C. L.; Ellis, P. R.; Hutchings, G. J. *Chemical Society Reviews*. **2009**, 38, 2231–2243.

<sup>8</sup> Yin, J.; Shan, S.; Yang, L.; Mott, D.; Malis, O.; Petkov, V.; Cai, F.; Ng, M. S.; Luo, J.; Chen, B. H.; Engelhardt, M. Zhong, C.-J. *Chemistry of Materials*. **2012**, 24, 4662–4674.

<sup>9</sup> Engels, V.; Benaskar, F.; Patil, N.; Rebrov, E. V.; Hessel, V.; Hulshof, L.A.; Jefferson, D. A.; Vekemans, J.; Karwal, S.; Schouten, J.; Wheatley, A. *Organic Process Research & Development*. **2010**, 14, 644–649.

<sup>10</sup> Singh, G.; Kapoor, I.P.S.; Dubey, S. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 480, 270–274. I.P.S. Kapoor, Shalini Dubey

<sup>11</sup> Bismuth: environmental pollution and health effects. Nriagu J. O. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*, p. 414–420. Burlington, Reino Unido. Elsevier. 2011.

<sup>12</sup>

a) Wang, J.-Y.; Chen, C.-M.; Yen, Y.-W. *Journal of Electronic Materials*. **2014**, 43, 155–165.

b) Jo, Y. H.; Park, J. C.; Bang, J. U.; Song, H.; Lee, H. M. *Journal of Nanoscience and nanotechnology*. **2011**, 11, 1037–1041.

c) Silva, A. P.; Spinelli, J. E.; García, A. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 480, 485–493.

d) Zhang, H.; Jang, J.; Son, J. S.; Lee, J.-S.; Ong, W.-L.; Malen, J. A. Talapin, D. V. *ACS nano*. **2013**, 7, 10296–10306.

e) Hsieh, D.; Qian, D.; Wray, L.; Xia, Y.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. *Nature*. **2008**, 452, 970–974.

f) Landschreiber, B.; Günes, E.; Homm, G.; Will, C.; Tomes, P.; Rohner, C.; Sesselmann, A.; Klar, P. J.; Paschen, S.; Müller, E.; Schlecht, S. *Journal of Electronic Materials*. **2014**, 43, 2127–2133.

g) Rabin, O.; Lin, Y.-M.; Dresselhaus, M. S. *Applied Physics Letters*. **2001**, 79, 81–83.

h) Günes, E.; *et al.* *Journal of Electronic Materials*. **2014**, 43, 2127–2133.

<sup>13</sup> Heremans, J. P.; Jaworski, C. M. *Applied Physics Letters*. **2008**, 93, 122107-1 – 122107-3.

<sup>14</sup> Izumi, Y. *Coordination Chemistry Reviews*. **2013**, 257, 171–186.

<sup>15</sup> Neatu, S.; Maciá-Agulló, J. A.; Concepción, P.; García, H. *Journal of American Chemical Society*. **2014**, 136, 15969–15976.



reportado que una aleación rica en cobre de **Au-Cu** (Cu:Au 2:1, *i.e.*  $X_{\text{Cu}} = 0.67$ ) mejora notablemente, en comparación con sus constituyentes metálicos puros, la eficiencia y la selectividad en la reducción de **CO<sub>2</sub>** en medio acuoso <sup>[15]</sup>.

Además, de acuerdo con **Roy** y colaboradores, metales como Pt, Ni, Ti, Co, Rh e Ir parecen favorecer la reducción de hidrógeno; mientras que Hg, Cd, Pb, Sn y Bi a pesar de no ayudar a romper por completo la molécula de **CO<sub>2</sub>** parecen favorecer la formación del ion formiato (**HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>**); y los metales como Ag, Cu, Au, Zn y Pd favorecen la reacción de **CO** con **H<sub>2</sub>** que desencadena en la formación de hidrocarburos. <sup>[16]</sup> A pesar de lo anterior, son pocos los trabajos que han explorado el amplio intervalo de posibilidades que las combinaciones bimetálicas pueden ofrecer para llevar a cabo esta reacción de reducción y eventualmente mejorar la eficiencia y la selectividad. Consecuentemente, esta puede ser una aplicación de las nanoaleaciones binarias sintetizadas en el presente proyecto de **Bi-Cu** o **Bi-Ag**.

### 1.1.3 Criterios de formación y predicción de formación de aleaciones

#### 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 con detalle estas reglas: <sup>[17]</sup>

**1) Tamaño relativo (relación de radios atómicos).** 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 (**Figura 1.3**).

<sup>16</sup> Roy S. C.; Varghese, O.K.; Paulose, M.; Grimes, C.A. *ACS Nano*. **2010**, 4, 1259-1278.

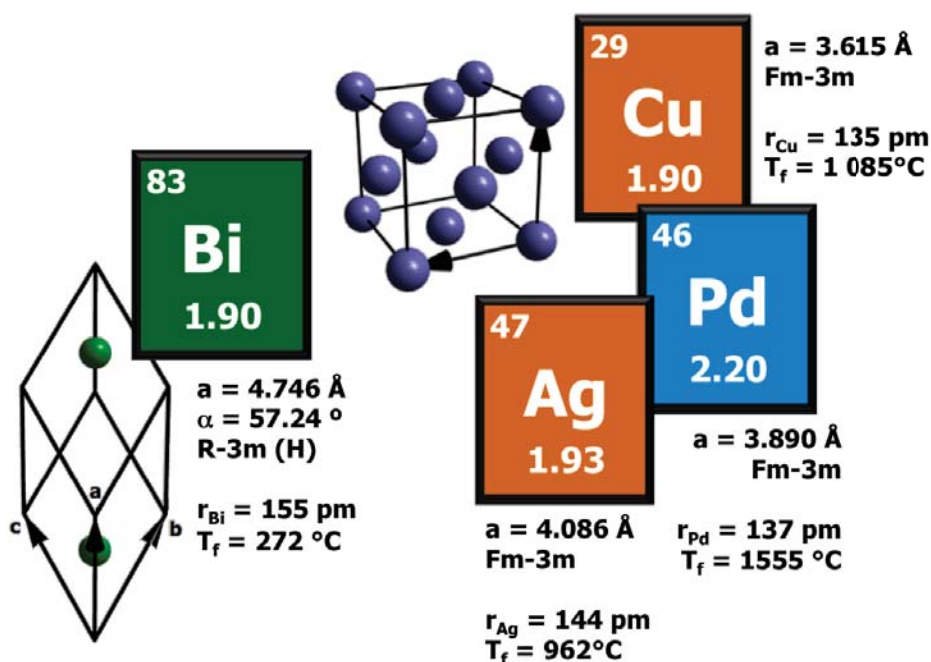
<sup>17</sup> Hume-Rothery, W. *The structure of metals and alloys*. Monograph and Report Series. Institute of Metals. 5th edition. London 1969.

**2) 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.

**3) Similitud de Valencia.** Tanto el soluto como el disolvente deben tener la misma valencia (por ejemplo bismuto y antimonio o plata y cobre)

**4) 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.

ver **Figura 1.3)**



**Figura 1.3.** Datos útiles para el criterio de formación de aleaciones entre los metales que se estudiaron en este trabajo. Dentro de las celdas se encuentran símbolo, número atómico y electronegatividad en la escala de Pauling; en el texto se muestran datos de radio atómico, parámetros de red, grupo espacial en el que cristaliza el material (indicativo de la estructura cristalina) y temperatura del punto normal de fusión.

## Predicción de formación de aleaciones y Diagramas de Darken-Gurry y Chelikowsky

La predicción de la solubilidad en las aleaciones ha llamado la atención de metalúrgicos y físicos desde hace tiempo. Como se describió anteriormente, la primer gran contribución en este aspecto fue dada por **William Hume-Rothery**, quien propuso las reglas empíricas o factores para explicar la formación de soluciones sólidas. De estas reglas, retomamos las primeras tres:

- 1) El tamaño relativo de los átomos de ambos metales; el cual no debe ser mayor del 15 %,
- 2) La naturaleza "electroquímica" de ambos elementos; la cual debe ser similar
- 3) Valencia. Un metal que tiene una valencia grande (un mayor número de electrones de valencia) será más soluble en un metal de menor valencia, pero no viceversa.

Como se puede concluir, sólo la primer regla es cuantitativa, mientras que las otras dos tienen un carácter sólo cualitativo. Las bases científicas de las dos primeras reglas fueron expuestas por **J. Friedel** y **J. D. Shelby**. Por su parte, **Darken** y **Gurry** hicieron cuantitativa la segunda regla introduciendo el concepto de **electronegatividad de Pauling** e introdujeron un método gráfico para intentar predecir la solubilidad en las aleaciones; este método se basa precisamente en las dos primeras reglas y es conocido como **Diagrama de Darken-Gurry**. Consiste en establecer como ejes coordenados a la electronegatividad de Pauling (ordenadas) y al radio atómico (abscisas), de forma tal que cada elemento químico se representa por un punto coordinado  $(r, \chi_p)$  en la gráfica (**Figura 1.4**).<sup>[18]</sup>

Aquí es donde entran las dos primeras reglas de Hume-Rothery: la primera establece que para tener una buena solubilidad, la diferencia de tamaños (radios atómicos) relativa al elemento "anfitrión" no debe de exceder del 15 %, lo cual puede expresarse como:

$$\frac{|r_A - r_B|}{r_A} < 0.15 \quad (1.1)$$

Donde,  $r_A$  representa el radio atómico del metal *anfitrión* y  $r_B$  el radio atómico del metal "huésped" que se incluye en la estructura del metal **A**. Mientras que, la segunda regla establece que para una buena

<sup>18</sup> Alonso, J. A.; Simozar, S. Prediction in solid solubility in alloys. *Physical Review B*. **1980**, 22(12), 5583 ff. *Electrons in Metals and Alloys*, Alonso, J.A.; March N. H. Academic Press

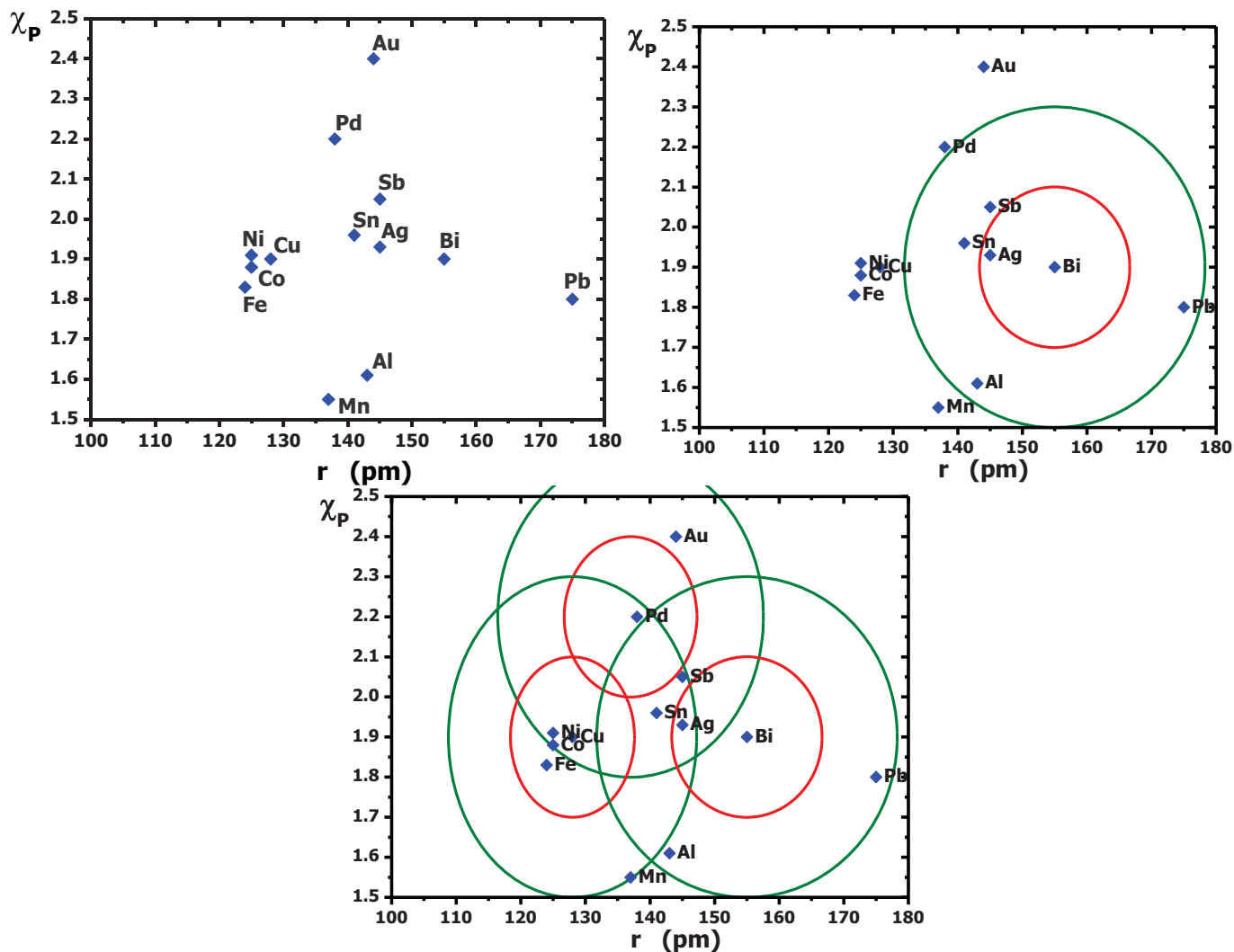
solubilidad la diferencia en valores de electronegatividad en la escala de Pauling no debe exceder el valor de 0.4; esto se representa por la siguiente expresión:

$$|\chi_A - \chi_B| < 0.40 \quad (1.2)$$

Estas dos expresiones están escritas en términos de las variables del diagrama de Darken-Gurry e incluyendo los valores límites (0.15 y 0.4) para ambas condiciones, estas expresiones pueden representarse gráficamente de manera simultánea mediante la siguiente expresión:

$$\left(\frac{|\chi_A - \chi_B|}{0.4}\right)^2 + \left(\frac{|r_A - r_B|}{0.15r_A}\right)^2 = 1 \quad (1.3)$$

El resultado es una elipse cuyo origen es el punto coordenado  $(r_A, \chi_A)$  del metal anfitrión **A** donde todos los puntos  $r, \chi$  que forman la elipse satisfacen la expresión **1.3** y por ende, son candidatos a tener una alta solubilidad pero se encuentran en el límite de ésta. Aquellos metales que por otra parte, se encuentran dentro o cercanos a la elipse son los metales con los que se predice una buena solubilidad; en la **Figura 1.4** se encuentra representado el **diagrama de Darken-Gurry** y la elipse delimitada en color verde formada con los datos del bismuto. Como puede observarse, metales como el **Sb, Pb** y **Sn** se encuentran dentro de la elipse verde y por lo tanto se espera que tengan alta solubilidad con el bismuto; de hecho, debido a que la electronegatividad,  $\chi$  y el radio atómico,  $r$  son **propiedades periódicas**, dichos metales con probable alta solubilidad son justamente los vecinos del bismuto en la tabla periódica. Algo similar se observa para los metales de la primera serie de transición (**Fe, Co, Ni** y **Cu**) donde, de acuerdo a este diagrama, se espera que tengan alta solubilidad entre ellos.



**Figura 1.4.** Representación del diagrama de Darken-Gurry en forma general (izquierda) donde se encuentran señalados algunos metales, incluidos los utilizados en este trabajo así como, el caso particular del bismuto (centro) cobre y paladio (derecha) donde se muestran también las elipses descritas en el texto.

Por otra parte, en el caso particular del bismuto, se puede observar que el paladio se encuentra muy cerca del contorno de la elipse más grande, ligeramente por fuera de ésta, por lo que se espera que la solubilidad de estos dos elementos en estado macrocristalino sea limitada; mientras que elementos como **Ni**, **Cu** y **Mn** se encuentran en una zona más allá de la elipse de solubilidad. En esta tesis se seleccionaron para su estudio a los sistemas **Bi-Pd** y **Bi-Cu**, los cuales serán discutidos con mayor detalle en la sección respectiva.

Ahora bien, de forma general la expresión **1.3** puede escribirse como:

$$\left(\frac{\chi_A - \chi_B}{a}\right)^2 + \left(\frac{r_A - r_B}{b r_A}\right)^2 = 1 \quad (1.4)$$

Donde, **a** y **b** son respectivamente las condiciones de solubilidad de electronegatividad, al sustituir con los valores derivados de las reglas de Hume-Rothery obtenemos la expresión **1.3**; no obstante, Darken y Gurry adicionalmente postularon que existe una zona de mayor solubilidad, donde hay mayor probabilidad de la formación de una aleación y esta es cuando la diferencia de electronegatividades es menor que 0.2, es decir, considerando **a = 0.2** y la diferencia de tamaños relativa no sobrepasa el 7.5 % (**b = 0.075**). Gráficamente estas condiciones generan una segunda elipse más pequeña y concéntrica a la anterior que representa a esta zona donde se encuentran elementos para lo que se puede esperar mayor solubilidad. En la **Figura 1.4**, esta segunda elipse está representada en color rojo. Es interesante notar que, a pesar de que el diagrama de fases del sistema Bi-Ag, como se discutirá en su sección respectiva, demuestra una baja solubilidad mutua entre estos elementos, en el diagrama Darken-Gurry para esta pareja la plata se encuentra dentro de esta segunda elipse, lo que significa que entonces sí podría esperarse un buen grado de solubilidad con bismuto, favorecida por los factores que toma en cuenta este diagrama.

En este contexto, **Waber** y colaboradores demostraron que esta metodología propuesta por Darken y Gurry logra predecir la formación de soluciones sólidas binarias, para solubilidad "total", con un 60% de confianza y 82% en el caso de solubilidad limitada, en términos generales esta metodología presenta hasta 80% de confianza. En conclusión, el diagrama de Darken-Gurry es una buena aproximación para la predicción de solubilidad en aleaciones macrocristalinas; cabe mencionar que esta metodología no toma en cuenta la estructura cristalina de los componentes puros, la cual es la última regla de Hume-Rothery y es un importante parámetro que también debe de tomarse en cuenta. Finalmente, cabe señalar que la solubilidad de una aleación binaria es una de las propiedades que se espera se modificada con la disminución del tamaño.

Otro método gráfico similar al de Darken-Gurry, es el presentado por **J. R. Chelikowsky** <sup>[18]</sup> que utiliza otras propiedades como ejes coordenados y estas son: la escala de "electronegatividad" de A. R. **Miedema**, aunque más que electronegatividad se trata de la función trabajo  $\phi$  (**Z**) y la densidad electrónica en la frontera entre celdas atómicas,  $n_b$  <sup>[19]</sup>. Estas dos propiedades son los parámetros fundamentales en la teoría semi-empírica propuesta por Miedema y sus colaboradores para predecir el

<sup>19</sup> J.A. Alonso, N. H. March. *Electrons in Metals and Alloys*. Academic Press, 2012

calor de formación de las aleaciones. El calor de formación es un parámetro que ha sido señalado como importante y a tomarse en cuenta en las aleaciones nanoestructuradas, más adelante se discutirá un poco más sobre este parámetro.

En este diagrama, Chelikowsky dibuja una elipse en la que se contienen metales que pueden ser solubles en un metal huésped. La posición de este metal en el diagrama está dentro de la elipse sin embargo, a diferencia del diagrama de Darken-Gurry, ésta cambia de metal a metal.

A pesar de que muchos autores han demostrado que el diagrama de Chelikowsky puede ofrecer mejores resultados que el de Darken-Gurry, ambas aproximaciones son válidas y han demostrado tener un amplio margen de aplicación. En este trabajo de tesis se utilizó principalmente la propuesta de Darken-Gurry para discutir lo concerniente a cada uno de los sistemas binarios estudiados no obstante, ha sido presentado un diagrama de Chelikowsky por considerar importante su mención en esta sección y como breve preámbulo a la discusión concerniente al calor de formación.

### Calor de formación

Parte del hecho de que el calor de formación tiene dos contribuciones: una atractiva y que se origina por el flujo de carga eléctrica de un átomo a otro debida a la diferencia de electronegatividades,  $\Delta\phi$  y otra contribución pero repulsiva, que se origina por la eliminación en la discontinuidad en la densidad de carga al pasar de una celda a la siguiente. En particular, una aleación del tipo **AB**, formada por los metales puros A y B, el calor de formación  $\Delta H$  estará dada por:

$$\Delta H_{AB} = (n_{bA} - n_{bB})^2 - (\phi_A - \phi_B)^2 \quad (5)$$

**Miedema** y colaboradores lograron predecir no sólo el signo del calor de formación, sino también su magnitud. El gran éxito que ha tenido este modelo hace pensar que los conceptos físicos sobre los cuales está basado son correctos. Sin embargo, uno de los problemas del modelo es que supone que la contribución atractiva descrita tiene un carácter esencialmente iónico. Esta suposición está en contradicción directa con cálculos mecánico-cuánticos realizados para sistemas metálicos. Estos cálculos, basados en el método de funcionales de la densidad, permiten identificar las diferentes contribuciones a la energía de enlace y concluyen que en los sistemas binarios el enlace metálico no es descrito en forma satisfactoria por el modelo iónico.

#### 1.1.4 Métodos de síntesis de nanoaleaciones <sup>[6a]</sup>

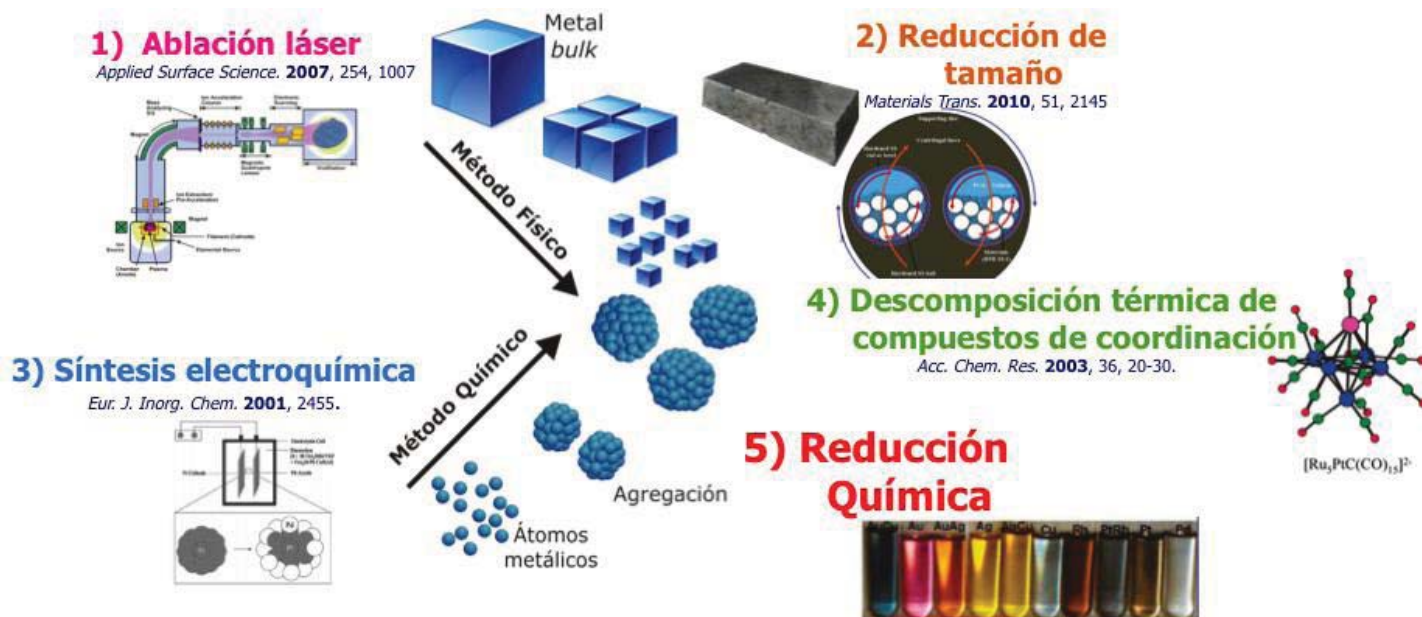
En el transcurso de la síntesis de estos materiales hay que tener en cuenta dos aspectos fundamentales: Por una parte el control del tamaño y la distribución de tamaños, con el fin de dirigir las propiedades físicas y químicas y por otra parte, en el caso específico de las nanoaleaciones, la regulación de la composición.

La mayoría de los métodos empleados para la síntesis de nanopartículas metálicas (monometálicas o monocomponentes) son válidos para la síntesis de nanoaleaciones, implementando la adición del resto de componentes al formar la aleación. Las rutas de síntesis de nanopartículas metálicas (**Figura 1.5**) se pueden agrupar de forma general en dos categorías:

**a)** Aquellos que consisten en operaciones de reducción de tamaño (métodos *top-down* o también denominados, **métodos físicos**) en los cuales es indispensable partir de los materiales metálicos en volumétricos de gran pureza.

**b)** Métodos que involucran la **nucleación** y el **crecimiento** de cúmulos metálicos (*bottom-up*); estos últimos generalmente son **métodos químicos** los cuales consisten básicamente en la reducción química de sales metálicas y constituyen una forma de controlar la distribución de tamaños de las partículas; uno de los retos de estas rutas de síntesis es desarrollar una metodología reproducible de obtención.





**Figura 1.5.** Representación esquemática de los métodos de síntesis de nanopartículas monometálicas y algunos ejemplos.

Dentro de los métodos que involucran una reacción de **reducción química** hay dos variantes importantes que a continuación se discuten:

### 1) Método coloidal

La reducción de sales metálicas en disolución es el método más extensamente utilizado para generar coloides de metales y resulta un método relativamente fácil de adaptar; en este método se parte de sales metálicas, se utiliza un agente reductor, así como un agente modificador de superficie que retarde o impida el aumento del tamaño del cúmulo formado. Con esta variante se han logrado sintetizar y estabilizar exitosamente nanopartículas metálicas de Au, Cu, Fe, Co, Ni, Ag y Bi, así como cúmulos binarios de **Ag-Au**, **Ni-Cu**, **Cu-Ag** y **Cu-Au**.<sup>[20]</sup>

20

- Liz Marzán, L.; Philipse, A. P. *Colloids and Surfaces: A*. **1994**, 90, 95-109.
- Liz-Marzán, L. M.; Philipse, A.P. *Journal of Physical Chemistry*. **1995**, 99, 15120-15128.
- Pal, A.; Shah, S.; Devi, S. *Colloids and Surfaces A*. **2007**, 302, 483-487.
- Gattorno, G.; Díaz, D.; Rendón, L.; Hernandez-Segura, G.O.; *Journal of Physical Chemistry B*. **2002**, 106, 2482-2487.
- Rita Patakfalvi, R.; Díaz, D.; Velasco-Arias, D.; Santiago-Jacinto, P.; Rodríguez-Gattorno, G. *Colloids and Polymer Science*. **2008**, 286, 67-77.
- Velasco-Arias, D.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Ruiz-Ruiz, V-F.; Castillo-Blum, S-E.; Rendón, L. *Journal of Physical Chemistry C*. **2012**, 116, 14717-14727.
- Pal, A.; Shah, S.; Devi, S. *Colloids and Surfaces A*. **2007**, 302, 483-487.

Se puede utilizar una gran cantidad de agentes reductores: desde gases como **H<sub>2</sub>** o **CO**, hidruros y otras sales reductoras como citratos; e inclusive el mismo disolvente, como es el caso del dimetilsulfóxido (DMSO), la N,N-dimetilformamida (DMF) <sup>[20d,e]</sup> y algunos alcoholes. En el caso de estos últimos, los candidatos para poder hacer esta reacción son aquellos con un hidrógeno  $\alpha$  al grupo **OH**, estos alcoholes reductores se oxidan al correspondiente compuesto carbonílico (aldehído o cetona). Por ejemplo, el uso de este método ha sido reportado para la síntesis de cúmulos metálicos de metales nobles (especialmente **Rh**) en mezclas de metanol-agua y con polivinilpirrolidona (PVP) como agente protector y en condiciones moderadas de reacción, utilizando reflujo de metanol (T < 80 °C). <sup>[21]</sup>

Para el caso de cúmulos metálicos **multicomponentes** la reducción se puede realizar bajo dos esquemas: una en la que se obtienen cúmulos del primer metal y posteriormente se provoca la reducción de un segundo metal, este método recibe el nombre de **reducción sucesiva**; por otra parte puede hacerse la mezcla de los precursores metálicos y hacer reaccionar esta mezcla con el agente reductor, este método es conocido como **reducción simultánea** o **correducción**.

El método de correducción es el procedimiento más fácil de aplicar y el que se utiliza más frecuentemente. La reducción de los precursores metálicos se hace en presencia de un agente estabilizador que evita la agregación de los cúmulos formados. Los modificadores de superficie más utilizados son PVP, alcohol polivinílico (PVA), tensoactivos iónicos, así como aminas y fosfinas ternarias. <sup>[22]</sup> Dispersiones coloidales de metales muy susceptibles a la oxidación como Cu o Ni son particularmente difíciles de preparar en comparación con otros metales de transición; sin embargo, se ha logrado la estabilización de partículas bimetálicas de **Cu-Pd**, **Cu-Pt** y **Pd-Ni** en glicerol. <sup>[23]</sup>

Por otra parte, al preparar nanoaleaciones utilizando el método de reducción sucesiva es probable que la síntesis propicie la formación de estructuras del tipo núcleo-coraza. En este caso, la reducción del segundo metal se lleva a cabo después de la formación de los cúmulos del primero y los átomos

---

h) Dilshad, N.; Ansar, S. ; Beamson, G. ; Schiffrin, D. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, 22, 10514-10524.

<sup>21</sup>

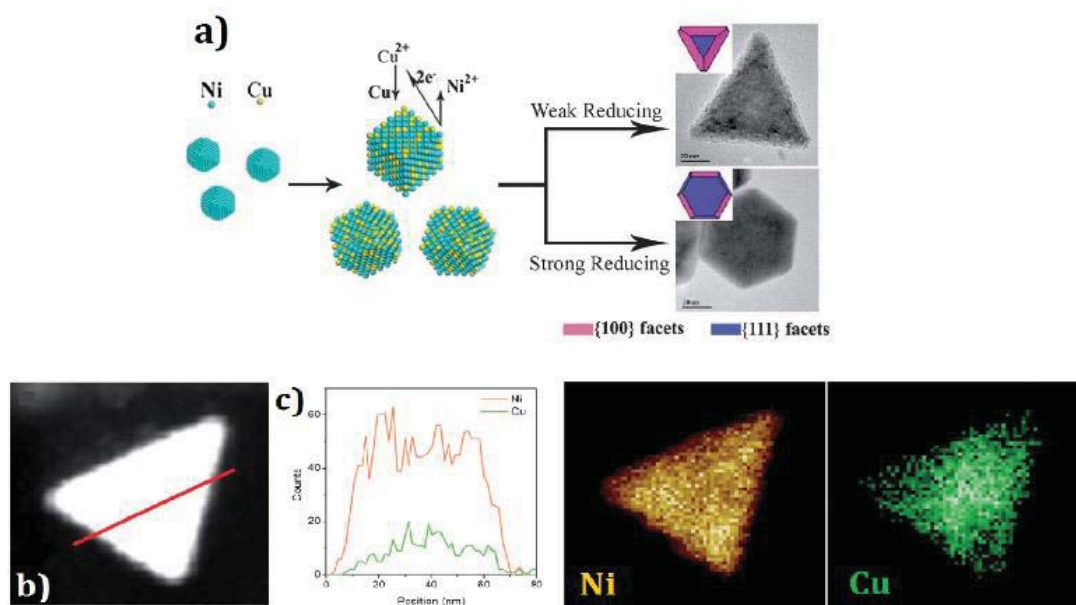
a) Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *Journal of Macromolecular Science. Part A: Chemistry*. **1978**, 12, 1117-1141.  
b) Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *Journal of Macromolecular Science. Part A: Chemistry*. **1979**, 13, 727-750.

<sup>22</sup> Wang, W.; Song, Y.; Liu, Q.; Yang, K. *Bulletin of Materials Science*. **2014**, 37, 797-803.

<sup>23</sup>

a) Toshima, N.; Wang, Y. *Langmuir*. **1994**, 10, 4574-4580.  
b) Toshima, N.; Lu, P. *Chemistry Letters*. **1996**, 25, 729-730.

metálicos del segundo se depositan sobre la superficie de los cúmulos formados. Una variante interesante de este método es aquella en la cual se forman cúmulos del primer metal y estos actúan como agente reductor de los iones del segundo metal; así la superficie metálica de las primeras partículas actúa como agente reductor de los iones del segundo metal; este método recibe el nombre de **desplazamiento galvánico**. Esta estrategia sintética se ha usado para preparar partículas bimetalicas de aproximadamente 60 nm de Cu y Ni, como se muestra en la **Figura 1.6**; y también para partículas bimetalicas de **Sn-Cu**.<sup>[24,12b]</sup>

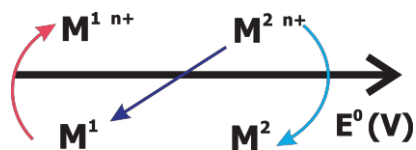


**Figura 1.6.** **a)** Esquema de la síntesis de cúmulos bimetalicos de Cu y Ni por el método de desplazamiento galvánico; **b)** Una imagen de microscopía electrónica, en modo campo oscuro que muestra una de las partículas obtenidas; en **c)** se muestra el perfil de EDS a lo largo de la línea roja trazada en el inciso b) que demuestra la distribución elemental así como los mapeos elementales respectivos de Ni y Cu donde puede verse que a pesar del método empleado no hay evidencia de segregación de los elementos ni de estructuras del tipo núcleo-coraza.<sup>[24]</sup>

**Cortie** y **McDonagh** aseguran que en este método se debe de partir de metales moderadamente activos como **Ag** o **Co**.<sup>[25]</sup> Sin embargo, el factor determinante es el poder reductor relativo de los metales involucrados **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>**, esto quiere decir que el primer metal, **M<sub>1</sub>** debe ser un reductor lo suficientemente fuerte como para poder reducir al catión del segundo metal, **M<sub>2</sub><sup>n+</sup>**:

<sup>24</sup> Guo, H.; Chen, Y.; Ping, H.; Wang, L.; Peng, D.-L. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, 22, 8336-8344.

<sup>25</sup> Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. *Chemical Reviews*. **2011**, 111, 3713-3735.



La situación contraria puede no estar favorecida. Así por ejemplo, **Harada** y colaboradores <sup>[26]</sup> han informado el uso de esta metodología de síntesis para genera nanopartículas bimetálicas **Au-Pd** en etanol y ensayando los dos posibles órdenes de adición. Al generar primero los cúmulos de **Pd<sup>0</sup>** (**Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup>**, 0.951 V) éste actúa como reductor de los iones **Au<sup>3+</sup>** (**Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup>**, 1.498 V) dando como resultado cúmulos bimetálicos del tipo **núcleo-coraza** con núcleos ricos en paladio y corazas ricas en oro. Sin embargo, al invertir el orden los autores observan que los cúmulos de Au se agregan y precipitan, dejando sin reducir al ion **Pd<sup>2+</sup>** el cual, por su lado, es reducido independientemente por el etanol y el resultado se asemeja a la mezcla física de nanopartículas de Au y Pd.

**2) Método mecanoquímico.** Se ha demostrado que es posible llevar a cabo reacciones redox en estado sólido, estimuladas mediante energía mecánica. Por tratarse de la estrategia de síntesis utilizada en este trabajo de tesis en la siguiente sección se trata con un poco más detalle los aspectos generales de esta variante.

<sup>26</sup> Harada, M.; Asakura, K.; Toshima, N. *Journal of Physical Chemistry*. **1993**, 97, 5103-5114.

## 1.2 Mecanoquímica

El concepto de **mecanoquímica** está basado en la intersección entre propiedades físicas y químicas de las sustancias sólidas bajo una **estimulación mecánica externa**.

Por estimulación mecánica pueden entenderse los esfuerzos de tensión, estiramiento o cizallamiento, los cuales a su vez dan lugar a deformaciones de varios tipos, entre los cuales se pueden considerar a aquellos con naturaleza inelástica o irreversible y que son responsables de los cambios en las propiedades fisicoquímicas de los sólidos. Esto último está asociado con el punto de vista microscópico de las sustancias como distancias interatómicas, estados electrónicos o imperfecciones o defectos. Estos son esenciales en la mecanoquímica.

El término **mecanoquímica** fue introducido por **Wilhelm Ostwald** a inicios del siglo pasado y ejemplos fenomenológicos de efectos mecanoquímicos han sido recogidos muy activamente desde los años 60. Estos han sido organizados, categorizados y generalizados estableciendo una rama de la química conocida como **triboquímica** (del verbo en griego, *tribo* que significa rozar o frotar), o más popularmente conocida como **mecanoquímica** y que ha logrado consolidarse en los últimos años como otras ramas bien establecidas de la química como la electroquímica o la fotoquímica. Muchos cambios fisicoquímicos causados o influenciados mediante esfuerzo mecánico o en general, por el ejercicio de energía mecánica pueden ser entendidos bajo el concepto de fenómenos mecanoquímicos. Éstos incluyen fenómenos como: emisión electrónica debido a la fricción, mezclado o *sonicación* con la ayuda de líquidos y alineación de moléculas mediante molienda para iniciar la reacción. Estos fenómenos son resaltados sobre todo en el campo de los polímeros, en conjunción con el concepto de **mecanóforos**.

Desde el punto de vista de la **Química del Estado Sólido**, la mecanoquímica está asociada con varios aspectos incluyendo desde la deformación de la estructura cristalina hasta a la *amorfización*, acumulación de energía, cambio en la estructura de bandas, deformación molecular (en el caso de sólidos moleculares), escisión y disociación de moléculas.

No obstante, debido a que la mecanoquímica es una rama relativamente joven y tiene un carácter interdisciplinario, su definición se mantiene aún un poco difusa y amplia, dependiendo fuertemente de la formación de quien intenta ofrecer una definición. De esta forma, **Gerd Kaupp** <sup>[27]</sup> define a la

<sup>27</sup> Kaupp, G. Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking. *Cryst Eng Comm*, **2009**, *11*, 388-403.

mecanoquímica como “**La rama de la química del estado sólido donde las interacciones intramoleculares son vencidas mecánicamente**”. Sin embargo, esta definición deja fuera los fenómenos asociados con la fractura de partículas, deformación plástica o efectos de presión hidrostática. En cambio, **Peter Balaz** (originalmente Baláž, en eslovaco); <sup>[28]</sup> nos ofrece una definición más amplia de mecanoquímica, al definirla como “**la rama de la química que se dedica al estudio de las transformaciones químicas y fisicoquímicas de las sustancias en todos los estados de agregación producidos por efecto de la energía mecánica**”. Es evidente que bajo esta definición es muy amplia y permite la entrada al estudio de diversos fenómenos.

### Activación mecanoquímica

Al hablar de energía mecánica como estímulo externo, uno de los procesos que pueden venir a nuestra mente a manera de ejemplo es el de **molienda**. Este es un proceso que puede llevarse a cabo de forma muy accesible experimentalmente hablando, sin mencionar que es un proceso que ha estado presente en la civilización humana desde hace mucho tiempo. Durante un proceso como el de la molienda parte de la energía mecánica transferida a los reactivos puede ser “almacenada” por los defectos de la red de los materiales por bastante tiempo. En este caso los materiales son entonces **activados** y muestran una mayor reactividad en procesos ulteriores. Los detalles de la reacción química inducida de esta forma son complejos y dependen de cada sistema de reacción. Esta metodología se ha utilizado en la activación de silicatos y además, como una ruta de síntesis de materiales inorgánicos, libre de disolventes. <sup>[29]</sup>

Este método posee grandes ventajas con respecto a otras rutas de síntesis: puede llevarse a cabo en condiciones estándar de **P** y **T**, no es necesario el uso de grandes cantidades de disolventes, además se pueden preparar cantidades relativamente grandes de polvos nanoestructurados (en comparación con otros métodos químicos) en tiempos de reacción cortos y además con altos rendimientos. Desde la antigüedad se ha utilizado este método para obtener metales a partir de minerales y aunque este método se ha aplicado exitosamente en la síntesis de nanocúmulos metálicos (monocomponentes) de **Fe, Co, Ni** y **Cu** <sup>[30]</sup> no ha sido utilizado para la síntesis de nanoaleaciones. Es importante mencionar que esta

<sup>28</sup> Baláž, P.; Cho, W. S.; Fabián, M.; Godočíková, E. Mechanochemistry in the preparation of advanced materials. *Acta Montan Slovaca*, **2006**, *11*, 122-129.

<sup>29</sup> Takacs, L. *Hyperfine Interactions*. **1998**, *111*, 245–250.

<sup>30</sup>

- Ding, J.; Tsuzuki, T.; McCormick, P. G.; Street, R. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **1996**, *29*, 2365–2369.
- Ding, J.; Tsuzuki, T.; McCormick, P. G.; Street, R. *Journal of Alloys and Compounds*. **1996**, *234*, L1-L3.
- Tsuzuki, T.; McCormick, P. G. *Journal of Materials Science*. **2004**, *39*, 5143-5146.

estrategia de síntesis ya ha sido utilizada en nuestro grupo de investigación para la preparación de nanoaleaciones de **Bi-Ag**.

No obstante, cabe aclarar que en los últimos años, la molienda simple ha sido extensamente empleada en la síntesis de aleaciones macro y nano, en un proceso en el que se parten de polvos de los metales con un alto grado de pureza. Este método, conocido como **aleado mecánico** no es por medio de reacción química sino que en este caso el proceso de molienda es sólo una operación de reducción de tamaño (*i.e.*, un método *top-down*).<sup>[31]</sup>

### Síntesis mecanoquímica asistida por líquidos

La activación mecanoquímica, como se mencionó anteriormente no excluye a fases fluidas sin embargo, hay una distinción importante entre los químicos que se dedican a este campo. Esta es una variante muy importante ya que ha sido utilizada en diferentes reacciones de síntesis, incluso de química orgánica, por ejemplo, **Awalt** y colaboradores han demostrado la ruptura selectiva de los enlaces **N-C** mediante molienda asistida por líquidos en la N-desmetilación de diversos alcaloides relevantes en la industria farmacéutica.<sup>[32]</sup>

**Li** y **Wang** también han reportado al método como una excelente alternativa para la síntesis orgánica de rotaxanos, han demostrado que, para su proceso en particular la ruta mecanoquímica asistida por líquidos presenta enormes ventajas como lo son: tiempos cortos de reacción requeridos, se utiliza una mínima cantidad de disolventes, se puede prescindir del uso de ligantes e incluso sin la necesidad de calentamiento y por supuesto, obtiene altos rendimientos en su reacción, esto es, hasta 65% lo cual es sobresaliente comparado con otras metodologías de síntesis.<sup>[33]</sup>

Es importante mencionar que, si bien los métodos "tradicionales" de síntesis química han demostrado ser bastante exitosos, poseen desventajas inherentes que en algunos casos los vuelven "ineficientes". Estos

---

d) Paskevicius, M.; Webb, J.; Pitt, M. P.; Blach, T.P.; Hauback, B.C.; Gray, E. MacA.; Buckley, C. E. *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 481, 595-599.

<sup>31</sup>

a) Chen, H.; Li, Z.; Wu, Z.; Zhang, Z. *Journal of Alloys and Compounds*. **2005**, 394, 282-285.  
b) Azabou, M.; Gharsallah, H. I.; Escoda, L.; Suñol, J. J.; Kolsi, A. W.; Khitouni, M. *Powder Technology*. **2012**, 224, 338-344.  
c) Ren, F.; Arshad, S. N.; Bellon, P.; Averback, R. S.; Pouryazdan, M.; Hahn, H. *Acta Materialia*. **2014**, 72, 148-158.

<sup>32</sup> Awalt, J. K.; Scammells, P. J.; Singer, R. D. Liquid Assisted Grinding for the N-Demethylation of Alkaloids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 8, 10052-10057.

<sup>33</sup> Li, H.-G.; Wang, G.-W. Liquid-Assisted One-Pot Mechanosynthesis and Properties of Neutral Donor-Acceptor [2]Rotaxanes. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 12, 6341-6348.

métodos tradicionales de síntesis están basados en procesos en **Disolución (Figura 1.7)** y por lotes y la “ineficiencia” asociada a estos métodos radica principalmente en: **1)** El hecho de que se pueden necesitar grandes cantidades de disolvente y **2)** Son también necesarios procesos de separación de los productos como cromatografía o cristalización. En este sentido, es importante desarrollar metodologías de síntesis que puedan ofrecer ventajas, por ejemplo métodos de síntesis en continuo en lugar de lotes o procesos que prescindan de llevarse a cabo en disolución es decir, en estado sólido.

**G. Bowmaker**<sup>[34]</sup> propone que existen dos tipos principales de síntesis en estado sólido: **1) Síntesis en estado sólido a altas temperaturas;** el conocido también como método cerámico y en el cual los reactivos se mezclan y muelen hasta obtener polvos y posteriormente son llevados a un horno o mufla para llevar a cabo la reacción, usualmente sin llegar al punto de fusión de los materiales involucrados. Esto último rasgo restringe un poco a este método a la obtención de compuestos inorgánicos que son estables a altas temperaturas (la síntesis de compuestos “tipo” perovskita son un clásico ejemplo de aplicación de este método); y **2) Síntesis Mecanoquímica,** la cual involucra básicamente una etapa de molienda mecánica de los reactivos en seco y no incluye un proceso de calentamiento (es decir, sin calentamiento adicional al que pueda producirse derivado de la conversión de energía mecánica en calor); esta metodología es útil incluso para materiales orgánicos como se mencionó en los primeros párrafos de esta sección.

En la **Figura 1.7** se muestran estos métodos de síntesis y las variantes que pueden utilizarse, dependiendo de las características que se tomen de cada metodología.

<sup>34</sup> Bowmaker, G. A. Solvent-assisted mechanochemistry. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 334-348.





**Figura 1.7.** Representación en un diagrama de Venn de las distintas variantes de métodos de síntesis química propuesto por Bowmaker. La intersección entre el método netamente mecanoquímico (en ausencia total de disolventes) y los métodos en disolución es lo que algunos autores definen como mecanoquímica asistida por líquidos o disolventes.

Aunque la historia de la mecanoquímica se remonta a aproximadamente dos siglos, es sólo en los últimos 30 años que ha comenzado a ser empleado como método de síntesis y es en este periodo en el que el número de publicaciones y patentes que involucran los procesos mecanoquímicos se han incrementado. [35] Este incremento en la actividad en esta área ha derivado en la exposición de las ventajas que representa el sustituir los procesos en disolución por procesos mecanoquímicos, principalmente en el tenor de contar con procesos más “amigables” con el ambiente, esto debido principalmente a su naturaleza “libre de disolventes”.

En este contexto, es necesario abordar un poco sobre el concepto “libre de disolventes”. En su forma más “pura”, el concepto de síntesis mecanoquímica implica solamente la reacción entre reactivos “secos”, *i.e.* en la completa ausencia de líquidos agregados que puedan actuar como disolvente. No obstante, algunas de las reacciones que entran dentro de esta categoría pueden desencadenar la generación de líquidos durante la reacción como puede ser la liberación de agua por parte de reactivos hidratados o cuando se generan subproductos líquidos como agua o ácido acético, por ejemplo. Es importante destacar que, se

<sup>35</sup> S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 413–447.

ha observado que este último tipo de reacciones se llevan a cabo rápidamente bajo las condiciones de mecano-síntesis lo que sugiere que los líquidos generados durante el proceso pueden ser un factor que ayudan a acelerar estos procesos.

Algunos estudios inclusive han reportado que, adicionando muy pequeñas cantidades de líquido, los procesos mecanoquímicos pueden acelerarse considerablemente e incluso, propiciarse. Frecuentemente la cantidad de líquidos agregados, en términos de equivalentes molares son similares a las cantidades de los reactivos involucrados no obstante, esta cantidad de líquido se mantiene a varios órdenes de magnitud por debajo de las cantidades utilizadas en procesos en disolución; estas reacciones han sido clasificadas o nombradas como reacciones con "mínimo uso de disolvente" (*minimal solvent reactions*, en inglés) mas que "libres de disolvente" propiamente. Estos procesos con mínima cantidad de disolventes están más cercanas a los procesos mecanoquímicos en estado sólido (particularmente aquellas donde se hace manifiesta la ventaja de la presencia de pequeñas cantidades de algún líquido).

Como se ha expuesto hasta ahora, en los últimos años ha habido un incremento en el número de reportes y estudios que involucran procesos mecanoquímicos y diferentes nombres han sido utilizados para referirse a ellos. Los dos nombres principales (es decir, aquellos más comúnmente utilizados en los reportes y trabajos y con los se encuentra información más rápidamente) son: "molienda con goteo de disolvente" (*solvent drop grinding, SDG*, en inglés)<sup>[12,13]</sup> y "molienda asistida por líquidos" (*liquid-assisted grinding, LAG*).<sup>[14,15]</sup> En algunas ocasiones el término en idioma inglés "kneadig" también es utilizado, el cual puede traducirse como la acción de "amasar", en el entendido de masa como un sólido con pequeñas cantidades de líquido, algo parecido al concepto de pasta o masilla;<sup>[16-18]</sup> este proceso involucra la molienda manual de los reactivos con mortero y pistilo en presencia de una fase líquida para formar tal pasta. En trabajos que reportan la síntesis de compuestos de coordinación mediante estas metodologías han introducido el concepto de "mecanoquímica asistida por disolventes" (*solvent-assisted mechanochemistry, SAM*)<sup>[19]</sup>. Lo importante de todo lo anterior es que, se ha demostrado que este tipo de metodología es una forma de mecanoquímica, puesto que es claro que ocurren reacciones químicas. En la discusión de los resultados para el sistema binario **Cu-Pd (Capítulo 4)**, se discutirá un poco la influencia del disolvente utilizado en la molienda así como el efecto de la ausencia y presencia de líquidos durante la molienda de los reactivos.

Otra de las ventajas notables de este método como ruta de síntesis es que requiere de equipos y materiales relativamente sencillos y que están al alcance en cualquier laboratorio de síntesis química. Los

dos métodos más utilizados son: Molienda simple y manual, utilizando un mortero y pistilo o bien, molienda mecánica utilizando algún tipo de molino mecánico.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, en esta tesis se utiliza la síntesis mecanoquímica asistida por líquidos como metodología para la obtención de nanopartículas bimetálicas o nanoaleaciones binarias mediante una reacción de óxido-reducción de sales inorgánicas comunes (nitratos y/o cloruros) de los metales involucrados.

## CAPÍTULO 2

### PLANTEAMIENTO

#### Justificación

Como ya se mencionó en la sección anterior, el auge del estudio de las aleaciones nanoestructuradas o nanoaleaciones reside en parte, en las nuevas propiedades que pueden llegar a exhibir materiales que de forma aislada o pura no lo harían; en otras palabras, el tópico de las nanoaleaciones abre la puerta a la posibilidad de darle un nuevo valor a materiales (específicamente metales) ya conocidos.

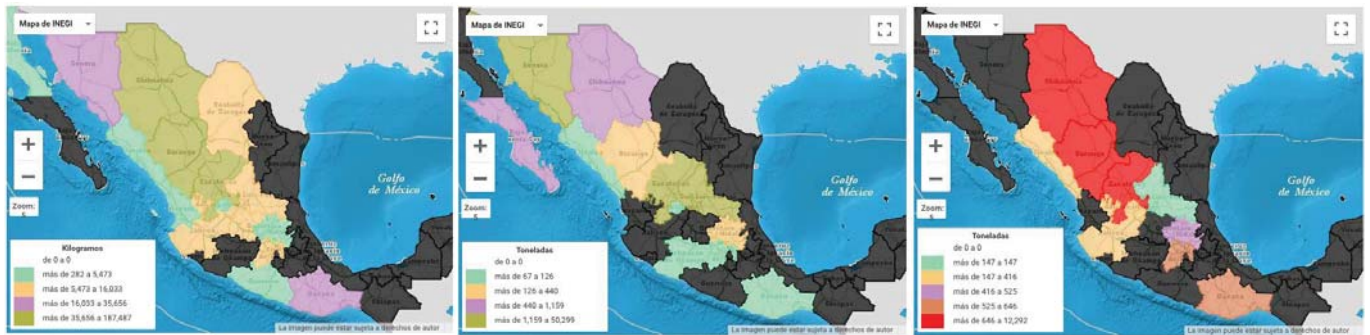
Por otra parte, si bien esta tesis no pretende ser un estudio sobre metalurgia, es importante hacer mención de algunos datos sobre los metales que se trabajaron en el desarrollo de la misma. Es importante también mencionar que México es uno de los países con una participación considerable en la producción de 3 de los 4 metales empleados para este trabajo: **plata, cobre y bismuto**. [36]

En el caso de **plata** y de acuerdo con los datos de la Cámara Minera de México, la mayor parte de la producción de plata se obtiene como subproducto de minas enfocadas a plomo-zinc, cobre y oro; sólo 30% proviene de aquellas consideradas primarias de este metal. Una gran parte de la exploración por plata y de los desarrollos con contenidos de este metal, ocurre en conjunción con la correspondiente a depósitos polimetálicos, así como de oro y cobre.

Hablando de producción, México ocupa el primer lugar en 2017 en la participación de la producción mundial de plata con el 23%, seguido por Perú (17.3 %) y China (13.2%). De esta producción, por entidad federativa, Zacatecas conserva la primera posición con una participación de 42%, seguida por Chihuahua (17%), Durango (12%), Sonora y Oaxaca. En la **Figura 2.1** se aprecia la distribución de producción de plata por entidad federativa en México.

---

<sup>36</sup> Informe Anual 2018 de la Cámara Minera de México, el cual puede consultarse en la página: <https://www.camimex.org.mx/index.php/secciones1/publicaciones/informe-anual/>



**Figura 2.1.** Distribución de la producción en México en el periodo de octubre de 2018 de plata (izquierda), cobre (centro) y plomo como, este último se toma como indicador o referencia en la explotación de bismuto (derecha).

En el caso del **cobre**, México se ubicó en 2017 como en el 7º lugar en la producción mundial de cobre con el 3.83% después de países como Chile (27.1%), Perú (12.1%), China (9.4%) y EUA (6.4%). Las principales entidades federativas en la producción de cobre son: en un gran primer lugar Sonora, que concentra alrededor del 84.1% de la producción nacional, seguida por Zacatecas (5.6%), San Luis Potosí (4.2%), Baja California Sur (2.3%) y Chihuahua (1.4%) (**Figura 2.1**).

Por otra parte, en la producción de **bismuto**, estando en tercer lugar con 3.9% de la participación en la producción minera mundial de este elemento, detrás de países como China y Vietnam que lideran la producción mundial, reportando 11 mil y 2 mil toneladas en 2017, respectivamente. La producción minero-metalúrgica de bismuto anualizada, con base en los datos del INEGI de 2017, descendió a 513 toneladas, que es 4.8% inferior a la correspondiente a 2016. La participación de este elemento con respecto al valor total de la producción minero-metalúrgica nacional fue de sólo 0.04%. En la industria minera es ya conocido el bismuto como "Metal Verde", y a pesar de ser considerado un metal pesado, no constituye una amenaza al medio ambiente o a la salud pública, por lo que regulaciones y legislaciones están brindando soporte a su uso.

La producción total de bismuto se distribuye en tres usos principales: procesos metalúrgicos; aleaciones, soldaduras y municiones y productos químicos y farmacéuticos.

Los minerales de bismuto ocurren rara vez en la naturaleza en concentraciones importantes como para constituir una mina primaria de este metal, actualmente sólo existe una ubicada en China; así como algunos proyectos en exploración en otras partes del mundo. Se estima que entre 90% y 95% de la

producción de bismuto refinado se obtiene como subproducto de la refinación de plomo. Esto significa que las reservas minerales de bismuto se cuantifican con base al contenido de este metal en los recursos de plomo.

Finalmente, con respecto al método de síntesis, se ha elegido la **mecanosíntesis asistida por líquidos** debido a que es una metodología sintética química que cumple con las siguientes características:

- No requiere equipamiento especial (al menos la variante propuesta en este trabajo), puede llevarse a cabo con material sencillo, presente en cualquier laboratorio de química
- Accesible en condiciones de reacción moderadas, esto significa trabajar a presión atmosférica y temperaturas no más allá de los 100 °C.
- Se puede partir de reactivos que son de fácil acceso y de bajo costo; de esta forma se pueden utilizar nitratos o cloruros como precursores metálicos.
- Utiliza mínimas cantidades de disolventes.
- Produce cantidades significativas de materiales nanoestructurados (una característica muy importante para su caracterización y posible aplicación) y de forma reproducible.

Es importante también mencionar que, a pesar de que esta estrategia de síntesis ha sido reportada para la obtención de nanopartículas monometálicas, su uso para la síntesis de nanoaleaciones no es muy extendido. Esto aunado a las ventajas anteriormente listadas le confieren innovación al presente trabajo

## Objetivos

### Objetivos Generales

- Sintetizar mediante mecano-síntesis asistida por líquidos por un método químico, nanoaleaciones binarias basadas en elementos abundantes en México como Bi, Cu y Ag. Específicamente nanoaleaciones de los sistemas **Bi-Ag**, **Bi-Cu**, **Pd-Ag**, **Cu-Pd** y **Bi-Pd**.
- Realizar una caracterización completa de las nanoestructuras obtenidas mediante técnicas espectroscópicas, difracción de rayos X en polvos y microscopía electrónica.
- Elucidar el arreglo u ordenamiento químico obtenido en las nanoaleaciones sintetizadas.

### Objetivos particulares

- Fortalecer la caracterización previa del sistema **Bi-Ag** y por ende, continuar con su estudio.
- Estudiar la actividad catalítica de las nanopartículas **Bi-Ag** hacia la reducción química de óxido de nitrógeno, **NO**.
- Estudiar el comportamiento catalítico de las otras nanoaleaciones binarias en reacciones modelo, para ello se incorpora el elemento **Pd** en el estudio, a saber:
  - En la reacción de acoplamiento C-C (Suzuki-Miyaura) y
  - Reducción de nitrofenol en medio acuoso sin la asistencia de  $\text{NaBH}_4$ .

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las generalidades de la síntesis de las aleaciones o partículas metálicas binarias sin embargo, detalles particulares de cada sistema se enuncian en su apartado correspondiente.

#### 3.1 Materiales y Reactivos

##### Metodología general de Síntesis

La síntesis de las nanoaleaciones, como se comentó en los antecedentes, se realiza mediante una reacción química de reducción en estado sólido asistida por una pequeña cantidad de disolvente; para ello se parte de sales inorgánicas comunes de los metales involucrados de la forma:  $\mathbf{M}_1\mathbf{Y}$  y  $\mathbf{M}_2\mathbf{Y}$ , donde  $\mathbf{M}_1$  y  $\mathbf{M}_2$  pueden ser:  $\mathbf{Bi}^{3+}$ ,  $\mathbf{Cu}^{2+}$ ,  $\mathbf{Ag}^+$  o  $\mathbf{Pd}^{2+}$  e  $\mathbf{Y}$  :  $\mathbf{Cl}^-$  o  $\mathbf{NO}_3^-$  (Esquema 3.1).

Se estudiaron los sistemas binarios: **Bi-Ag**, **Pd-Ag** y **Pd-Cu** principalmente, adicionalmente los sistemas **Bi-Cu** y **Bi-Pd**. De forma que, como sales precursoras se utilizaron: nitrato de bismuto pentahidratado ( $\mathbf{Bi}(\mathbf{NO}_3)_3 \cdot 5\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ , *Mallinkrodt*, 99%), nitrato de plata ( $\mathbf{AgNO}_3$ , *Strem Chemicals*, 99.9%), cloruro de paladio ( $\mathbf{PdCl}_2$ , *Sigma Aldrich*, 99%), cloruro de cobre dihidratado ( $\mathbf{CuCl}_2 \cdot 2\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ , *J.T. Baker*, 99%) y nitrato de cobre hemipentahidratado ( $\mathbf{Cu}(\mathbf{NO}_3)_2 \cdot 2.5\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ , *J.T. Baker*)

Adicionalmente, borohidruro de sodio ( $\mathbf{NaBH}_4$ , *Mallinkrodt* 98%) como agente reductor y metanol ( $\mathbf{MeOH}$ , *J.T. Baker*). El metanol utilizado se mantiene en contacto con una zeolita para mantener un bajo contenido de agua, todos los demás reactivos se utilizaron sin ningún tratamiento o purificación adicional. En cada uno de los sistemas trabajados se sintetizaron diferentes composiciones o relaciones atómicas ( $x_i$ ) entre ambos metales 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:

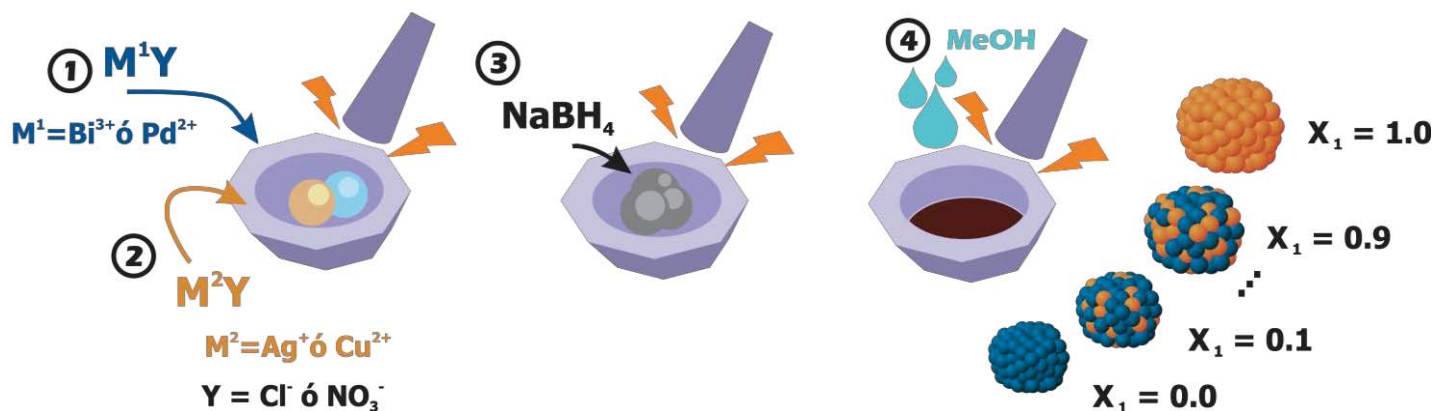
$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (3.2)$$

De forma tal que, las muestras bimetálicas obtenidas en cada sistema se identifican mediante esta composición o relación molar a manera de subíndice de la forma:

$$M_1(x)M_2(1-x) \quad (3.3)$$

Así, por ejemplo: **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>**, **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>**, y **Cu<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>** indican la proporción de metales que se utilizó en el proceso de síntesis.

Para llevar a cabo la síntesis el procedimiento general se puede describir de la siguiente forma: Se mezclan las sales de los metales **M<sub>1</sub>** y **M<sub>2</sub>** de acuerdo a la composición  $x_i$  deseada, ambos sólidos se pulverizan en un mortero de ágata (**Esquema 3.1**). Los reactivos 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.



**Esquema 3.1.** Representación gráfica del procedimiento de síntesis mostrando las etapas distintivas de síntesis.

Posteriormente se pesa y adiciona la cantidad necesaria del agente reductor (**NaBH<sub>4</sub>**), 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. Finalmente, en este punto se adiciona un pequeño volumen del disolvente (metanol) seco.

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:metanol 1:1 en volumen y por último se lava solamente con metanol. Por último se retira el exceso de metanol y se deja que la muestra se seque a temperatura ambiente.

### 3.2 Técnicas de caracterización

Para todos los sistemas trabajos se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización:

**Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible.** La cual se llevó a cabo mediante la técnica de reflectancia difusa en un equipo *DT-1000 CE UV/vis* de *Ocean Optics*. Esta es una técnica simple pero poderosa, que ofrece información sobre el ordenamiento químico de las nanoaleaciones; <sup>[37]</sup> en particular de aquellas formadas por un metal que presenta resonancia plasmónica de superficie como Ag y Cu.

**Difracción de rayos X en polvos.** Con un equipo *D2 Phaser* de *Bruker* operando con una configuración  $\theta$ - $\theta$  y a 30 kV y 10 mA, utilizando radiación  $K\alpha$  de **Cu** ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ ) y equipado con un filtro de **Ni** para evitar la contribución de la radiación  $K\beta$  del cobre.

**Microscopía electrónica de barrido** (SEM, por sus siglas en inglés) con ayuda de un equipo *JSM-5900-LV* de *JEOL*, operando a 20 kV y acoplado a un detector de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) *ISIS* de *Oxford*.

**Microscopía electrónica de Transmisión** (TEM) en un equipo modelo *JEM-2010* de *JEOL*, operando a 120 kV ó 200 kV según se indique.

**Microscopía electrónica de barrido y transmisión** (STEM). En el modo de campo claro (BF) y campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés), utilizando un Microscopio *JEM-ARM 200F* de *JEOL* con corrección de aberración esférica  $C_s$ , operando a 200 kV y acoplado también a un detector de EDS de la marca *EDAX*.

En el caso del sistema Cu-Pd, la caracterización mediante esta técnica fue llevada a cabo con un microscopio modelo *JEM-2100* de *JEOL*, operando a 120 kV y acoplado a un detector de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) *XFlash 6T/60* de *Bruker*.

Adicionalmente, dependiendo de la particularidad o aprovechando alguna propiedad del sistema también se utilizó:

---

<sup>37</sup> Nanoalloys : from fundamentals to emergent applications. Florent Calvo (ed.), Elsevier. Ámsterdam. 2013.

**Espectroscopía de dispersión Raman.** Utilizada para la caracterización de muestras de los sistemas con **Bi**, aprovechando los modos vibracionales de este elemento activos en Raman. Las mediciones se llevaron a cabo con un equipo *Micro-Raman* de *Thermo Scientific*, utilizando un láser de 532 nm y el objetivo de 50X en el microscopio integrado del equipo.

**Espectroscopía vibracional en el IR.** Utilizada en el presente trabajo para identificar productos de reacciones y en menor medida, caracterizar muestras de los sistemas con **Cu**; las mediciones se llevaron a cabo con ayuda de un equipo *Nicolet iS5*, el cual cuenta con el accesorio *iD5* para ATR ambos de la marca *Thermo Scientific*.

**Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica.** Utilizada exclusivamente para el sistema Cu-Pd, utilizando un equipo *Elexsys E500* de *Bruker*, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a 77 K.

**Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X o Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X** (XPS, por sus siglas en inglés) mediante un espectrómetro *VersaProbe II* de la marca *Physical Electronics*, utilizando radiación monocromática **K $\alpha$**  de **Al**.

## **CAPÍTULO 4**

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## 4.1 Sistema Bi-Ag

En este punto es importante señalar que los resultados presentados en esta tesis en lo referente a este sistema constituyen una continuación y complementación al trabajo previo realizado en este sistema, en el que se concluyó que:

“Toda la evidencia experimental presentada apunta a que la formación de una aleación Bi-Ag tiene lugar en la nanoescala, esto es importante porque estos elementos, como se ha mencionado anteriormente, poseen una baja solubilidad mutua en la macroescala. Esto a su vez representa una evidencia de una propiedad que está presente en la nanoaleación.”<sup>[38]</sup>

No obstante, fue necesaria la caracterización a un nivel más profundo, tratando de elucidar más de lo planteado en dicho trabajo previo, así como caracterización acorde con lo que se reporta actualmente en cuanto a sistemas bimetálicos, tales como STEM y EDS.

Experimentalmente se sabe que en estado macrocristalino, el bismuto es totalmente soluble tanto en fase líquida como sólida con el **Sb**, con elementos como **Zn, Al, Ga, Co** y **Si** forma sistemas con limitada solubilidad en fase líquida, mientras que con el **Fe** es totalmente insoluble. Algunas aleaciones binarias como 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>[39]</sup>

Por otra parte, a pesar del atractivo de las nanoaleaciones basadas en bismuto,<sup>[40]</sup> y del uso de **Ag** como agente potenciador de diferentes propiedades<sup>[41]</sup> y las muchas aplicaciones en común que tienen **Bi** y **Ag** nanoestructurados, las nanoaleaciones **Ag-Bi** no se han estudiado a detalle. Este hecho

<sup>38</sup> Víctor Fabián Ruiz Ruiz. Obtención de nanoaleaciones hechas a base de bismuto mediante activación mecano-química. Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM.

<sup>39</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>40</sup> Wang, J.-Y.; Chen, C.-M.; Yen, Y.-W. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 155-165.

Silva, A. P.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. *J. Alloy Compd.* **2009**, *480*, 485-493.

Zhang, H.; Son, J.; Jang, J.; Lee, J.-S.; Ong, W.-L.; Malen, J. A.; Talapin, D. V. *ACS Nano*. **2013**, *7*, 10296-10306.

Hsieh, D.; Qian, D.; Wray, L.; Xia, Y.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. *Nature*. **2008**, *452*, 970-974.

Rabin, O.; Lin, Y.-M.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 81-83.

Landschreiber, B.; Günes, E.; Himm, G.; Will, C.; Tomes, P.; Rohner, C.; Sesselmann, A.; Klar, P. J.; Paschen, S.; Müller, E.; Schlecht, S. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 2127-2133.

<sup>41</sup> Valodkar, M.; Modi, S.; Pal, A.; Thakore, S. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 384-389.

Moskaleva, L. V.; Röhe, S.; Wittstock, A.; Zielasek, V.; Klüner, T.; Neyman, K. M.; Bäumer, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4529-4539.

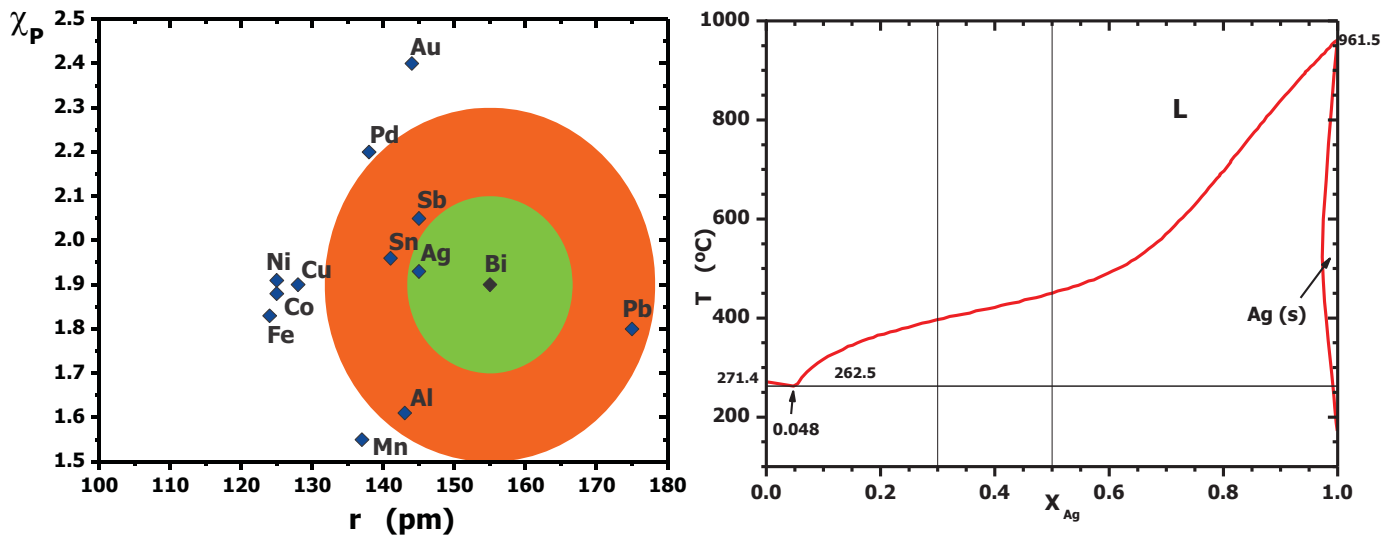
Prieto, P.; Nistor, V.; Nouneh, K.; Oyama, M.; Abd-Lefdil, M.; Díaz, R. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8807-8813.

probablemente se deba a que, en forma masiva, el sistema es de tipo eutéctico con muy poca solubilidad de Bi en Ag y sin solubilidad detectable de Ag en Bi. [42]

De acuerdo con lo discutí anteriormente sobre las reglas de **Hume-Rothery**, la formación de aleaciones de **Bi-Ag** se vería favorecida por:

- 1) Una diferencia relativamente pequeña en los radios atómicos,
- 2) Los valores de electronegatividad relativamente cercanos de Ag y Bi (1.93 y 1.90 en la escala de Pauling, respectivamente) y
- 3) La fuerza relativa de los enlaces involucrados, es decir: la energía de enlace Bi-Bi es de aproximadamente 200 kJ/mol, la cual es similar al de Bi-Ag = 193 kJ/mol que es mayor que el de Ag-Ag = 160 kJ/mol).

Es posible por estos puntos anteriores que el diagrama de **Darken-Gurry** para el sistema (**Figura 4.1.1**) muestra a **Ag** cercana a **Bi**, tanto así que pertenece a la zona con mayor solubilidad y probabilidad de formación de aleación puesto que las condiciones de electronegatividad y de tamaño son satisfechas totalmente.



**Figura 4.1.1.** Diagrama de Darken-Gurry con los datos del bismuto (izquierda) y Diagrama de fases del sistema Bi-Ag macrocristalino (derecha).

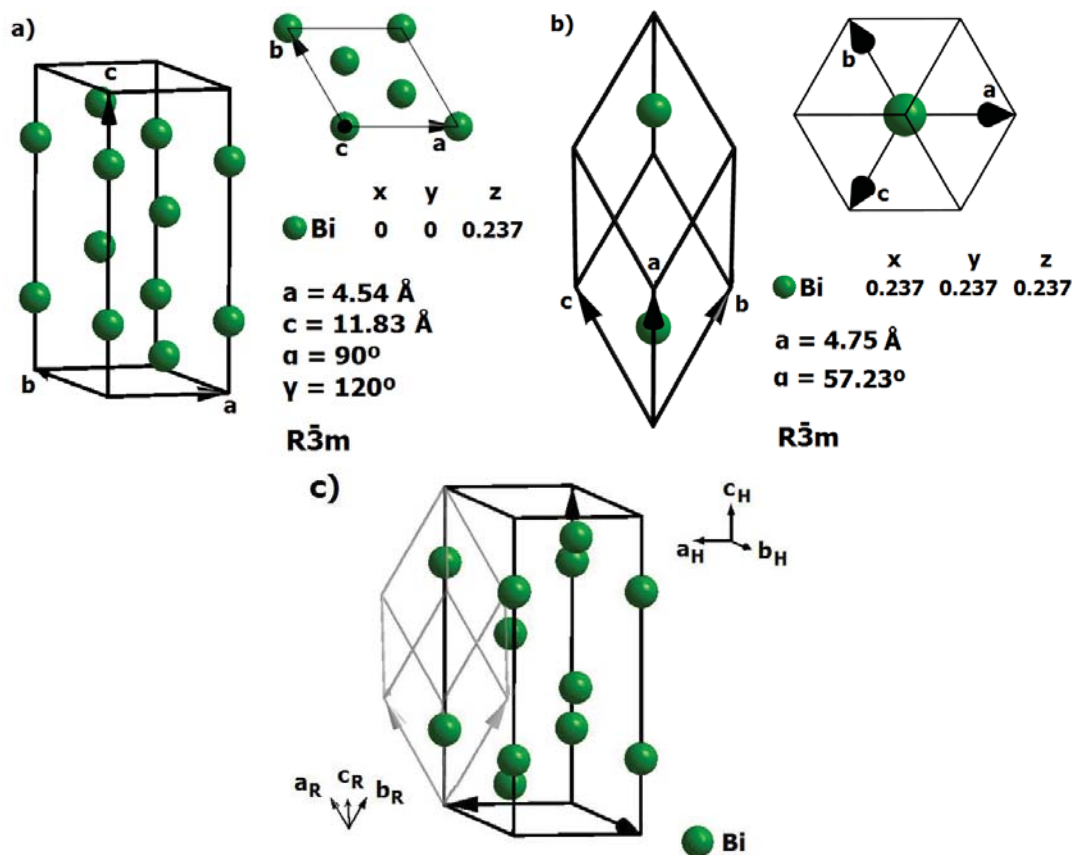
<sup>42</sup> Karakaya, I.; Thompson, W.T. *J. Phase Equilib.* **1993**, *14*, 525-529.

*Binary alloy phase diagrams. Vol. 1;* Massalski, T. B. Okamoto, H. Subramanian, P.R. Kacprzak L., Eds.; ASM International: Metals Park, OH, 1990.

*ASM Handbook Vol. 3: Alloy phase diagrams;* Baker, H., Ed.; ASM International: Metals Park, OH, 1992.

Sin embargo, para este sistema también hay un factor (dentro de las reglas de Hume-Rothery) que actúa en contra de la formación de la aleación y que, como se discutió anteriormente, no es tomado cuenta en la construcción del diagrama de Darken-Gurry: la **estructura cristalina**. Para el caso de Ag, la estructura cristalina que adquiere es cúbica centrada en las caras o *fcc* (por sus siglas en inglés) ( $a = 4.08 \text{ \AA}$ , grupo espacial **Fm-3m**) y para el caso del **Bi**, éste presenta una estructura que pertenece al sistema trigonal cuya celda puede representarse en coordenadas hexagonales (que es lo más habitual) o como una celda romboédrica como se ejemplifica en la **Figura 4.1.2**.

De hecho, una de las cuestiones importantes de este sistema es que es un sistema con baja solubilidad mutua entre ambos elementos no obstante, se espera que un efecto de la reducción de tamaño propicie la formación de la aleación.



**Figura 4.1.2.** Representación de la celda unitaria de la fase  $\alpha$  del bismuto, perteneciente al sistema trigonal; Descripción **a)** con coordenadas hexagonales y **b)** celda romboédrica. En ambos casos se encuentran insertados los parámetros de red, coordenadas atómicas y grupo espacial correspondiente, los datos cristalográficos para la representación hexagonal fueron tomados de la ficha de datos de difracción PDF 441246, que hace referencia a los



datos del trabajo de Davey.<sup>[43]</sup> **c)** Superposición de ambas representaciones con el fin de mostrar la relación que guardan entre ellas.

Esta es probablemente la razón principal de la baja solubilidad del **Ag** en **Bi** (y viceversa) en forma macrocristalina. Debe destacarse que el tamaño de un material podría ser un parámetro importante que determina la miscibilidad de los átomos en las aleaciones metálicas;<sup>[44]</sup> por lo tanto, en otros casos donde la solubilidad es limitada, la evidencia sugiere la formación de nanoaleaciones. Ejemplos de estos últimos son **Cu-Pd** y **Pd-Ni**.<sup>[45]</sup> También hay ejemplos de pares de elementos que son inmiscibles en la fase global pero que se mezclan fácilmente en grupos finitos.<sup>[46]</sup> Sin embargo, esta pregunta importante permanece abierta para el caso de **Ag-Bi**.

De hecho, hasta ahora no se ha informado evidencia experimental concluyente hasta la fecha sobre si la mezcla atómica de **Ag** y **Bi** es posible o no a nanoescala. Este punto en particular está probablemente relacionado con la dificultad intrínseca de un análisis tan desafiante.

#### 4.1.1 Caracterización

En este punto es importante puntualizar que parte de la síntesis y caracterización alrededor de este sistema fueron trabajados y presentados en el trabajo de tesis precedente y precursor a los estudios presentados en el presente proyecto. No obstante, parte de estos resultados obtenidos anteriormente serán discutidos brevemente a fin de hacer más clara la discusión del resto de la caracterización hecha como parte de este proyecto. Dicho esto, y como una primera etapa de caracterización de este sistema, ésta se llevó a cabo mediante espectroscopía electrónica de absorción en la región UV-vis mediante reflectancia difusa cuyos resultados se muestran a continuación en la **Figura 4.1.3**.

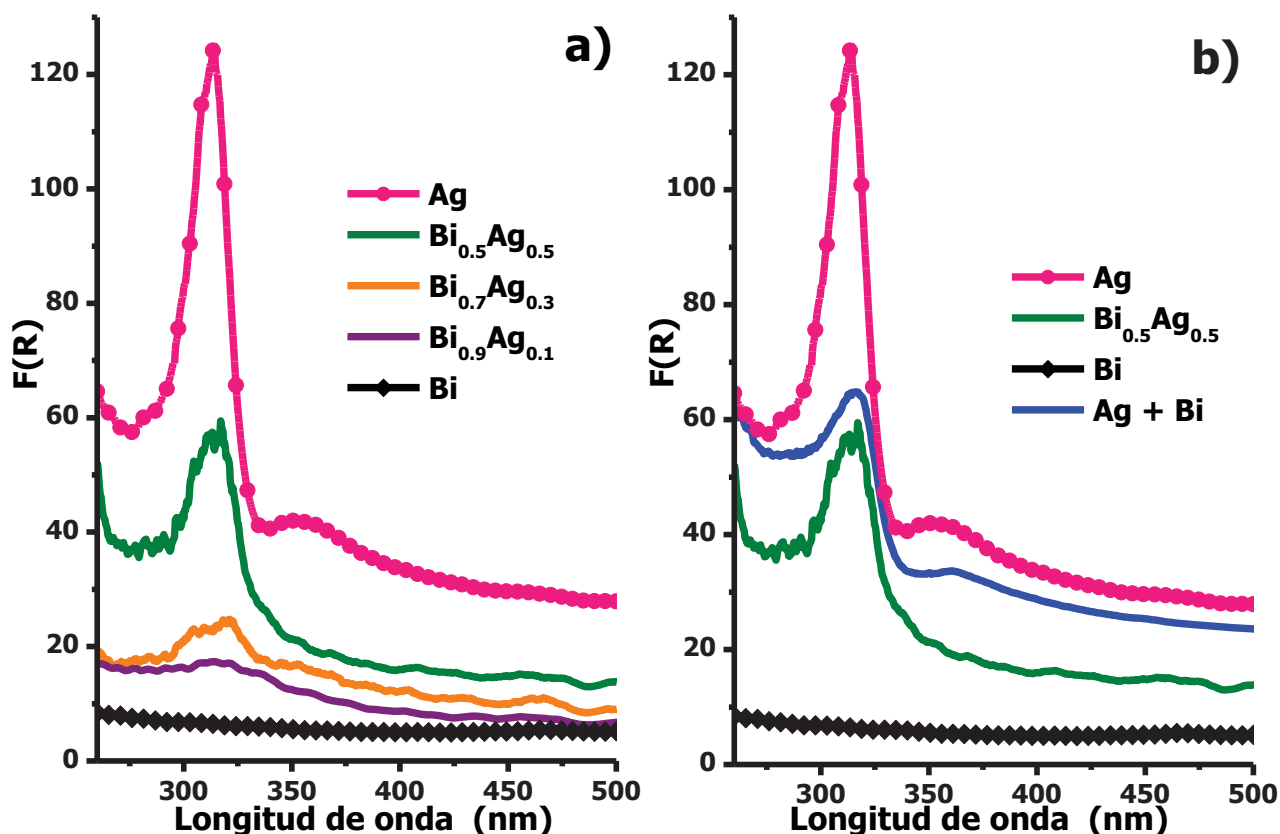
<sup>43</sup> Davey, W.P. 'Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals'. *Physics Reviews*. **1929**, 25, 753-761.

<sup>44</sup> Aguado, A. En *Nanoparticles: from fundamentals to emergent applications*; Calvo, F. Ed.; Elsevier:Amsterdam, 2013; Chapter 3.

<sup>45</sup> Toshima, N.; Wang, Y. *Langmuir*. **1994**, 10, 4574-4580.

<sup>46</sup> Andrews, M.P.; O'Brien, S.C. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8233-8241.

Christensen, A.; Stoltze, P.; Nørskov, J.K. *J. Phys.: Condens. Matter*. **1995**, 7, 1047-1057.



**Figura 4.1.3.** Espectros de absorción electrónica obtenidos por reflectancia difusa de **a)** elementos puros, Ag y Bi así como de las composiciones bimetálicas sintetizadas; para efectos comparativos, se muestra también **b)** los espectros de una mezcla física de los metales puros en una proporción de 50% atómico.

Como se puede observar, el espectro obtenido de la muestra de **Ag** pura exhibe una banda relativamente ancha, entre **335 y 450 nm**, centrada a alrededor de los **360 nm**. Esta respuesta óptica se debe al efecto de Resonancia plasmónica superficial localizada (**LSPR**, por sus siglas en inglés), y puede considerarse como una firma característica de la presencia de Ag metálica nanoestructurada. Adicionalmente, el perfil ensanchado de esta banda es indicativo de una distribución de tamaño relativamente amplia en la muestra, que es una característica inherente de los polvos obtenidos por síntesis mecanoquímica. Otra característica notable en el espectro de la muestra de **Ag** es la banda prominente alrededor de **315 nm**, ubicada entre **285 y 335 nm**. Esta banda se superpone ligeramente con la banda **LSPR** mencionada anteriormente; <sup>[47]</sup> y resulta de las contribuciones combinadas de los electrones de conducción y las transiciones interbanda (IBT), de la banda *4d* a la banda *5sp*.

<sup>47</sup> Kreibig, U. En *Optical properties of metal clusters*, Vollmer, M., Ed.; Springer Series in Materials Science 25; Springer: Berlin, Germany, 1995. Scholl, J. A.; Koh, A. L.; Dionne, J. A. *Nature*. **2012**, *483*, 421-248.

En contraste, los espectros de las muestras bimetálicas **Ag<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.9</sub>**, **Ag<sub>0.3</sub>Bi<sub>0.7</sub>** y **Ag<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>** no presentan una banda bien definida entre **335 y 450 nm**, como la que corresponde a la **LSPR** en la muestra de **Ag** (**Figura 4.1.3a**). Es importante mencionar que de acuerdo con lo expuesto por **E. Cottancin** <sup>[48]</sup>, la presencia de nanoestructuras de Ag segregadas en las muestras bimetálicas implicaría el desarrollo de una banda **LSPR** en el espectro correspondiente. Por lo tanto, los perfiles de absorción de tales muestras bimetálicas sugiere que no hay presente una cantidad significativa de NPs de Ag segregada en el material y, por lo tanto, debe esperarse una estructura de **Ag-Bi** preferiblemente entremezclada, en lugar de una disposición segregada por fases monometálicas; *i.e.*, una **nanoaleación** (**Figura 1.2**). Además, en esta estructura también podrían coexistir grupos de **Ag** suficientemente pequeños (que no pueden mantener una banda **LSPR** intensa), incrustados y estabilizados en la matriz **Bi** para dar origen a la aleación. Otra característica destacable es que los espectros de las nanoaleaciones sintetizadas muestran una banda entre **290 y 350 nm**, incluso para las concentraciones bajas de **Ag**. Esta banda está ubicada en un intervalo espectral muy similar al correspondiente para las transiciones interbandas de la muestra de **Ag**, es posible observar que esta banda está mejor definida e intensificada a medida que aumenta la fracción atómica de **Ag**.

Lo anterior sugiere que, a pesar de la estructura mixta de **Ag-Bi** esperada de las nanoaleaciones: **1)** los átomos de **Ag** o sus pequeños grupos parecen estar dispuestos en un orden de **Ag** preferente dentro de la matriz de **Bi** y **2)** estas unidades de **Ag** crecen conforme aumenta de la fracción atómica de Ag en la muestra.

Finalmente, hay que mencionar que en el caso de **Bi** puro, el espectro es totalmente plano pues no presenta absorción en el intervalo del espectro estudiado. Por otra parte, el espectro de absorción de una mezcla física de **NPs** de **Ag** y **Bi** en una fracción atómica del 50% (**Ag + Bi**) mostrado en la **Figura 4.1.3b** presenta claramente dos bandas, centradas a alrededor de **360 y 315 nm**, cuyas posiciones coinciden muy bien con las de la muestra monometálica de **Ag**. Esto sugiere que el espectro de la muestra de **Ag + Bi** se asemeja aproximadamente a un promedio de los espectros individuales de **Ag** y **Bi**, lo que puede considerarse entonces como una aproximación a una muestra bimetálica segregada. También puede observarse que el espectro de la muestra segregada **Ag + Bi** y el de la aleación **Ag<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>** son claramente diferentes, este hecho refuerza la sugerencia de una estructura mixta predominantemente ordenada en las aleaciones **Ag<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>**.

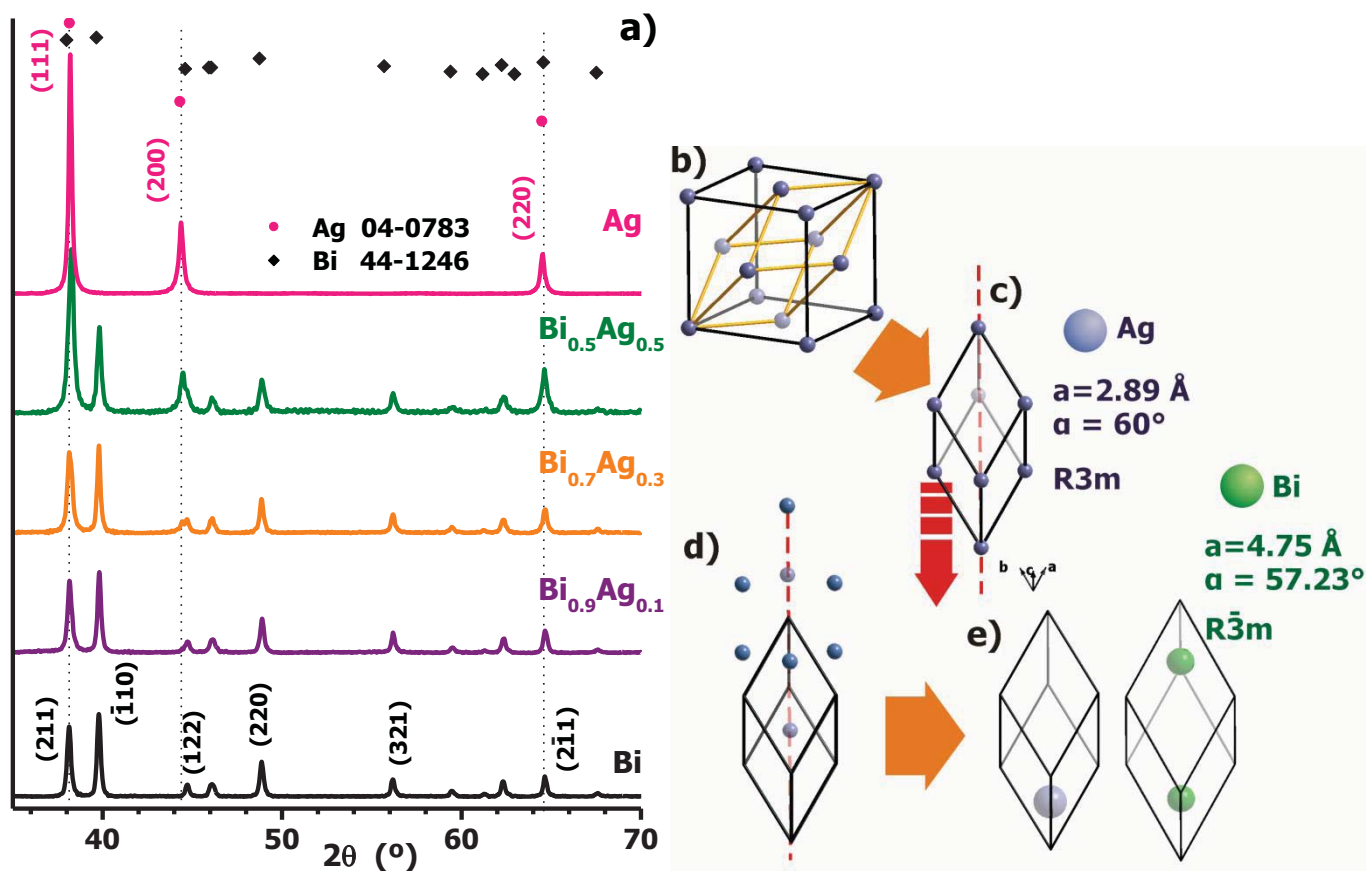
<sup>48</sup> Cottancin, E.; Pellarin M. En *Nanoparticles: from Fundamentals to Emergent Applications*, Calvo, F., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013; Chapter 7.

Es importante resaltar en este punto que esta técnica relativamente simple ha ofrecido información valiosa para sugerir un posible arreglo atómico de las nanoaleaciones obtenidas; e incluso se puede puntualizar que, debido a que en la mayoría de los sistemas bimetálicos estudiados en esta tesis está presente un metal de los denominados "plasmónicos" (**Cu**, **Ag** y **Au**, metales que presentan su banda **LSPR** en la región visible del espectro), esta técnica y la discusión alrededor de los resultados obtenidos en ella fueron fundamentales para comenzar el estudio y exploración de cada sistema.

### Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos de las diferentes nanoaleaciones, así como las muestras de **Bi** y **Ag**, se muestran en la **Figura 4.1.4a**. Las posiciones de picos de difracción correspondientes a las muestras de **Bi** y **Ag** coinciden bien con las fichas PDF **44-1246** y PDF **04-0783** para **Bi** romboédrico y **Ag** *fcc*, respectivamente. Como puede observarse, los difractogramas de las muestras bimetálicas son muy similares a los de **Bi**, lo cual está de acuerdo con la prevalencia de una estructura cristalina de bismuto en forma de masa en las nanoaleaciones observadas mediante microscopía electrónica. Es importante tener en cuenta que la intensidad relativa del pico de difracción en torno a **38 °** aumenta al mismo tiempo que aumenta el contenido de plata en las nanoaleaciones.

No obstante, visualizando la celda *fcc* de **Ag** en su celda compacta primitiva compacta hexagonal (**Figura 4.1.3b**) podemos entender que la red romboédrica de bismuto ( $a = 4.75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 57.23^\circ$ ) es muy similar a la del hexagonal compacto de plata ( $a = 4.08 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60^\circ$ ). Entonces, el arreglo de átomos de plata dentro de planos cristalinos de **Bi** supondría una disposición atómica Ag en la matriz Bi con una distribución espacial muy similar a la del cristal **Ag** puro, ver **Figura 4.1. 4b**.



**Figura 4.1.4. a)** Difractogramas obtenidos para las nanoaleaciones Bi-Ag de diferentes composiciones. Las líneas de trazo punteado denotan esos picos de difracción de Ag y Bi con distancias interplanares muy similares en ambas redes; otros 14 planos (no observables por DRX) están en condiciones análogas y se enumeran en la **Tabla 4.1.1**. Representación esquemática de: **b)** la celda *fcc* de Ag y la celda primitiva hexagonal compacta correspondiente, **c)** la celda primitiva hexagonal compacta de Ag extraída de b); **d)** un desplazamiento a través de la línea diagonal (operación de traslación) ayuda a visualizar: **e)** la similitud entre la celda primitiva hexagonal compacta de plata y la celda romboédrica de bismuto.

Como se puede ver, en todos los casos, las posiciones de los picos encontradas por el proceso de deconvolución se desplazan a ángulos de difracción más bajos con respecto a los valores de Ag y Bi puros. Así, los átomos de Bi y Ag en las nanoaleaciones se organizan formando un espaciado de red más largo a lo largo de los planos **(211)** y **(111)**, respectivamente, con respecto a las NP de Bi y Ag puros.

Esto significa que si bien, las estructuras de ambos elementos son diferentes, ambos poseen planos cristalográficos con distancias muy similares entre sí que pueden permitir el crecimiento de plata en una red de bismuto es decir, favorecer el crecimiento de plata en la estructura de bismuto, dando lugar a la **formación de la aleación**.

**Tabla 4.1.1.** Lista de distancias interplanares para plata y bismuto (descripción romboédrica). En la última columna, se muestra la diferencia relativa entre las distancias interplanares de ellos.

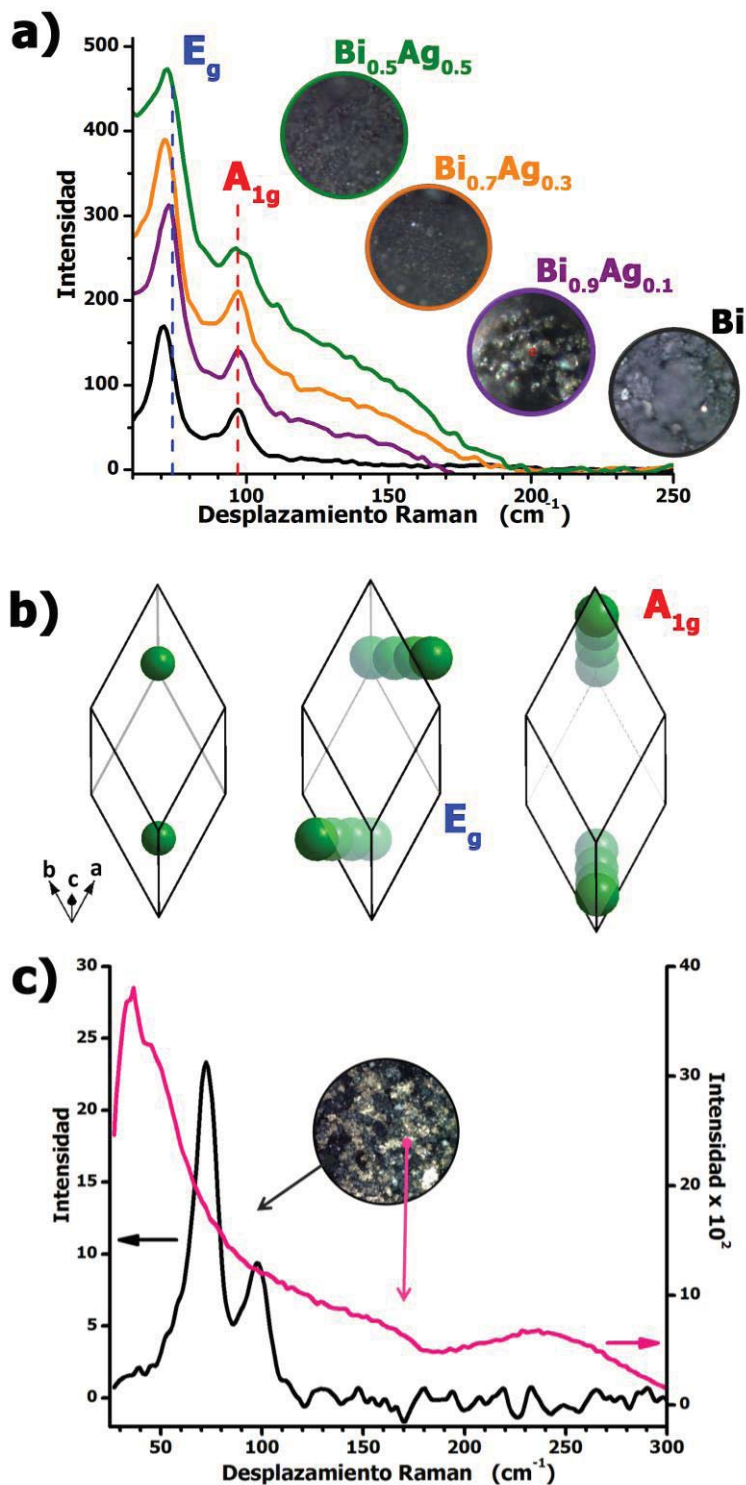
Ag				Bi				$\frac{ d_{Bi} - d_{Ag}  \times 100\%}{d_{Bi}}$
d	{h	k	l}	d	(h	k	l)	
(Å)				(Å)				(%)
2.359	1	1	1	2.365	2	1	1	0.254
2.043	2	0	0	2.028	1	2	2	2.247
1.827	1	0	2	1.869	2	0	0	0.069
1.668	2	1	1	1.640	2	2	0	0.701
1.445	2	2	0	1.444	2	1	-1	0.091
1.362	3	0	0	1.384	3	3	2	0.254
1.292	3	1	0	1.283	3	3	1	2.247
1.180	2	2	2	1.183	4	2	2	0.069
					3	3	0	
1.092	3	2	1	1.093	4	1	1	0.701
					3	-1	1	
0.991	3	2	2	0.992	4	1	0	0.101
0.937	3	3	1	0.935	4	0	0	0.214
0.892	4	2	1	0.894	3	-2	1	0.224
0.786	3	3	3	0.786	-3	2	2	0.000
	5	1	1					
0.759	5	2	0	0.758	-3	3	0	0.132
	4	3	2					
0.746	5	2	1	0.745	4	-2	1	0.134
0.722	4	4	0	0.722	4	-2	2	0.000
0.701	5	3	0	0.703	-3	3	2	0.284

## Espectroscopía Raman

En la práctica, el análisis estructural de los nanomateriales bimetálicos es bastante complejo. En la mayoría de los casos, la información obtenida de diferentes técnicas se requiere y combina para determinar el tipo de disposición atómica en las nanoaleaciones. Típicamente, las técnicas utilizadas en la caracterización estructural de nanoaleaciones son: Microscopía electrónica (TEM, HR-TEM, HAADF-STEM, contraste Z), Difracción electrónica, Difracción de rayos X y técnicas espectroscópicas de rayos X (XAS, EXAFS, NEXAFS, XANES, XPS, AES), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía de efecto túnel (STM). Sin embargo, algunas de estas técnicas no son del todo disponibles o requieren condiciones de medición muy particulares, por lo que contar con otros medios de caracterización que aprovechen las propiedades de los sistemas es indispensable. En este contexto, técnicas como la espectroscopia de absorción electrónica (UV-Vis) puede ofrecer información valiosa y precisa sobre la disposición atómica de nanoaleaciones bimetálicas; además de que es una técnica simple, rápida y no invasiva.

En lo referente a este sistema se realizaron mediciones de espectroscopía Raman, esto con el fin de complementar la caracterización de este sistema y aprovechando las propiedades de uno de los componentes: el bismuto. Particularmente, la técnica de espectroscopia Raman no se ha explorado previamente para obtener información valiosa sobre el orden probable de aleaciones con metales nobles y semimetales. Es importante señalar que la combinación de diferentes técnicas es obligatoria para la caracterización completa de las nanoaleaciones.

Para realizar el estudio por esta técnica se prepararon, por activación mecano-química muestras de bismuto, plata y diferentes composiciones de nanoaleaciones: **Bi<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>**, **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>** y **Bi<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>**. Los resultados se muestran en la **Figura 4.1.5a**.



**Figura 4.1.5.** Espectros Raman de **a)** Bismuto y las distintas composiciones sintetizadas Bi-Ag, las imágenes son capturas de la cámara del microscopio del equipo; **b)** Representación de la celda unitaria del bismuto (descripción romboédrica) y representación esquemática de los modos vibracionales activos en Raman; **c)** Espectros de una mezcla física de bismuto y plata, tomados en zonas con diferentes contraste.



En este intervalo, existen dos modos vibracionales activos en Raman para el bismuto, las bandas correspondientes a estos aparecen alrededor de  $75 \text{ cm}^{-1}$  y  $100 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. <sup>[49,50]</sup> La aparición de estas bandas en el espectro de la **Figura 4.1.5a** demuestra que efectivamente se trata de bismuto con una estructura romboédrica como ya se ha observado mediante otras técnicas. La banda alrededor de  $75 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo transversal óptico (TO),  $E_g$ ; este modo se atribuye al movimiento asimétrico de los dos átomos de bismuto contenidos en la celda unitaria en direcciones opuestas y de forma perpendicular al plano formado por los ejes **a** y **b** (**Figura 4.1.5b**).<sup>[51]</sup> Por otra parte, la banda que aparece aproximadamente en  $97 \text{ cm}^{-1}$  corresponde con el modo longitudinal óptico (LO),  $A_{1g}$  que corresponde con el movimiento totalmente simétrico de los átomos a lo largo de la línea que une ambos vértices de la celda unitaria (**Figura 4.1.5b**).

En el caso de la aleación con 30% atómico de **Ag**, la banda correspondiente al modo  $E_g$  se aprecia ligeramente desplazada hacia el rojo y se vuelve considerablemente más ancha con respecto al espectro de **Bi** por otra parte, la banda del modo  $A_{1g}$  parece mantenerse sin cambio. Este hecho es aún más marcado en el caso de la aleación con 50% atómico **Ag**, la banda del  $E_g$  se ve desplazada hacia el rojo, mientras que la banda del  $A_{1g}$  parece no alterarse. Sin embargo, esta banda se atenúa y se ve menos definida que en los espectros anteriores, esto se debe a que el ensanchamiento de la banda  $E_g$  provoca un traslape de ambas bandas. Lo anterior sugiere que la presencia de plata en la red del **Bi** está influyendo en la distancia **Bi-Bi** y por consiguiente influye severamente en los modos de vibración del **Bi**, especialmente el modo  $E_g$ , lo que tiene un fuerte impacto en la forma del espectro Raman de las nanoaleaciones.

Por otro lado, en la **Figura 4.1.5c** se muestran los espectros obtenidos para la mezcla física de **Bi** y **Ag** en una proporción de 50% mol, en primer lugar cabe mencionar que en la imagen tomada por la cámara del microscopio se observan regiones de diferente contraste, las zonas oscuras pueden tratarse de zonas con predominancia de **Bi** mientras que las zonas brillantes, que incluso se ven ligeramente amarillentas, pueden tratarse de zonas ricas en **Ag**. Al medirse los espectros Raman en estas dos diferentes zonas se encontró que efectivamente las zonas oscuras corresponden con el espectro observado para **Bi** (espectro en negro, **Figura 4.1.5c**), mientras que en el espectro de las zonas brillantes la señal observada en aproximadamente  $240 \text{ cm}^{-1}$  se asigna generalmente a  $O_2$  <sup>[52]</sup> y  $CO_2$  <sup>[53]</sup> adsorbidos sobre la superficie de

<sup>49</sup> Zitter, R. N. Proc. Conf. Phys. Semimetals and Narrow-gap Semiconductors, Dallas 1970 (Carter, D. L. and Bate R. T. eds., Pergamon Press, Oxford 1971) p. 289.

<sup>50</sup> Alexander Q. Wu, Xianfan Xu, *Applied Surface Science*. **2007**, 253, 6301–6304.

<sup>51</sup> A.A. Melnikova, O.V. Misochkoc, S.V. Chekalina. *Physics Letters A*. **2011**, 375, 2017–2022.

<sup>52</sup> Geoffrey I.N. Waterhouse, Graham A. Bowmaker, James B. Metson. *Applied Surface Science*. **2003**, 214, 36–51.

**Ag**, mientras que la banda que se encuentra cercana a los **700 cm<sup>-1</sup>** se atribuye a **CO<sub>2</sub>** adsorbido en la superficie de **Ag**. El efecto de hace posible la detección de estas señales, lo que confirma la presencia de plata en la zona, mientras que las señales típicas de **Ag<sub>2</sub>O** de **430 cm<sup>-1</sup>** y **490 cm<sup>-1</sup>** no fueron detectadas. <sup>[54]</sup>

Cabe mencionar además que la imagen tomada para esta muestra es bastante diferente a la nanoaleación con la misma composición. Esto es, mientras que en la imagen de la mezcla física es posible distinguir una segregación de fases y cuyos espectros respectivos son diferentes, la imagen de la nanoaleación en cambio se muestra homogénea (en la resolución del microscopio del equipo) y el espectro resultante (discutido anteriormente) no corresponde con ninguno de los elementos puros.

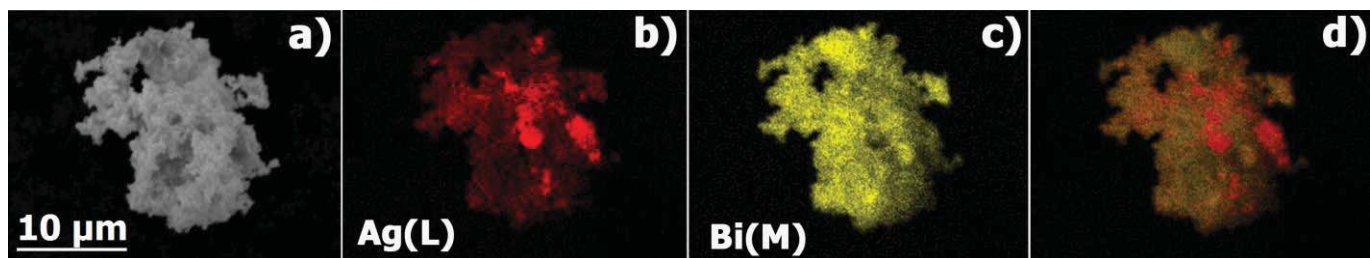
### Microscopía Electrónica

En la **Figura 4.1.6a** se presenta una imagen obtenida mediante SEM de un cúmulo de la nanoaleación **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>**, se puede observar que presenta una morfología, la imagen fue obtenida con la señal de electrones retrodispersados y no muestra evidencia de diferencia de contraste significativa y sabiendo que **Bi** y **Ag** tienen una diferencia de 36 unidades en número atómico, **Z (Figura 1.3)**; este resultado sugiere que la composición química de la muestra es bastante homogénea. En este contexto, también se muestran los resultados de los mapeos (**Figura 4.1.6b, 6c**) realizados mediante EDS para estudiar la distribución de los elementos en la muestra. Puede verse que la muestra está compuesta por regiones ricas en bismuto y regiones ricas en plata representadas por las zonas más brillantes sin embargo, no hay presencia de fases monometálicas totalmente segregadas, a lo menos al nivel de observación de SEM. Por otra parte, al realizar un traslape de los mapeos obtenidos (**Figura 4.1.6d**) se hace evidente la presencia de regiones que están compuestas por ambos elementos.

---

<sup>53</sup> Wayde N. Martens, Llew Rintoul, J. Theo Kloprogge, Ray L. Frost. *American Mineralogist*. **2004**, 89, 352-358.

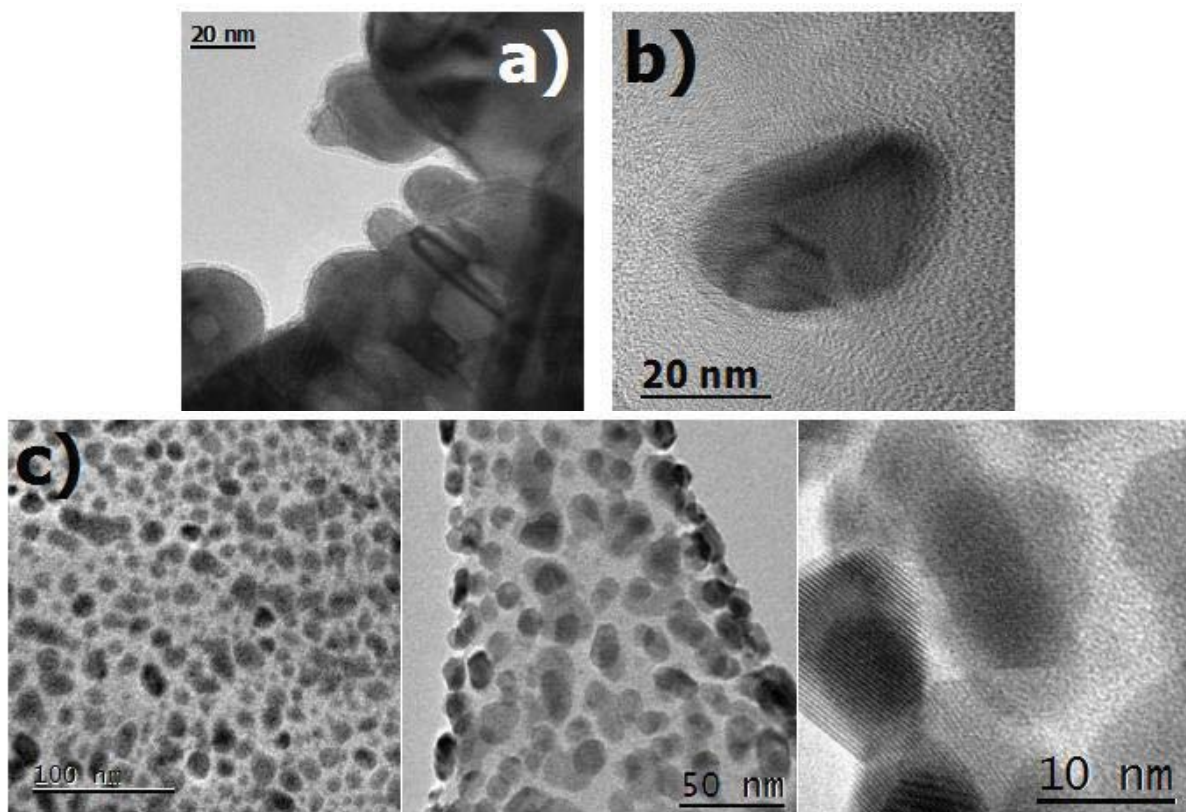
<sup>54</sup> Waterhouse, G.; Bowmaker, G. A.; Metson, J. B. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2001**, 3, 3838-3845.



**Figura 4.1.6. a)** Imagen obtenida mediante SEM de la muestra  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ag}_{30}$ ; así como los mapeos donde se presenta la distribución de **b)** Ag (L) y **c)** Bi (M) en la muestra de la imagen tomada; **d)** resultado del traslape de ambos mapeos.

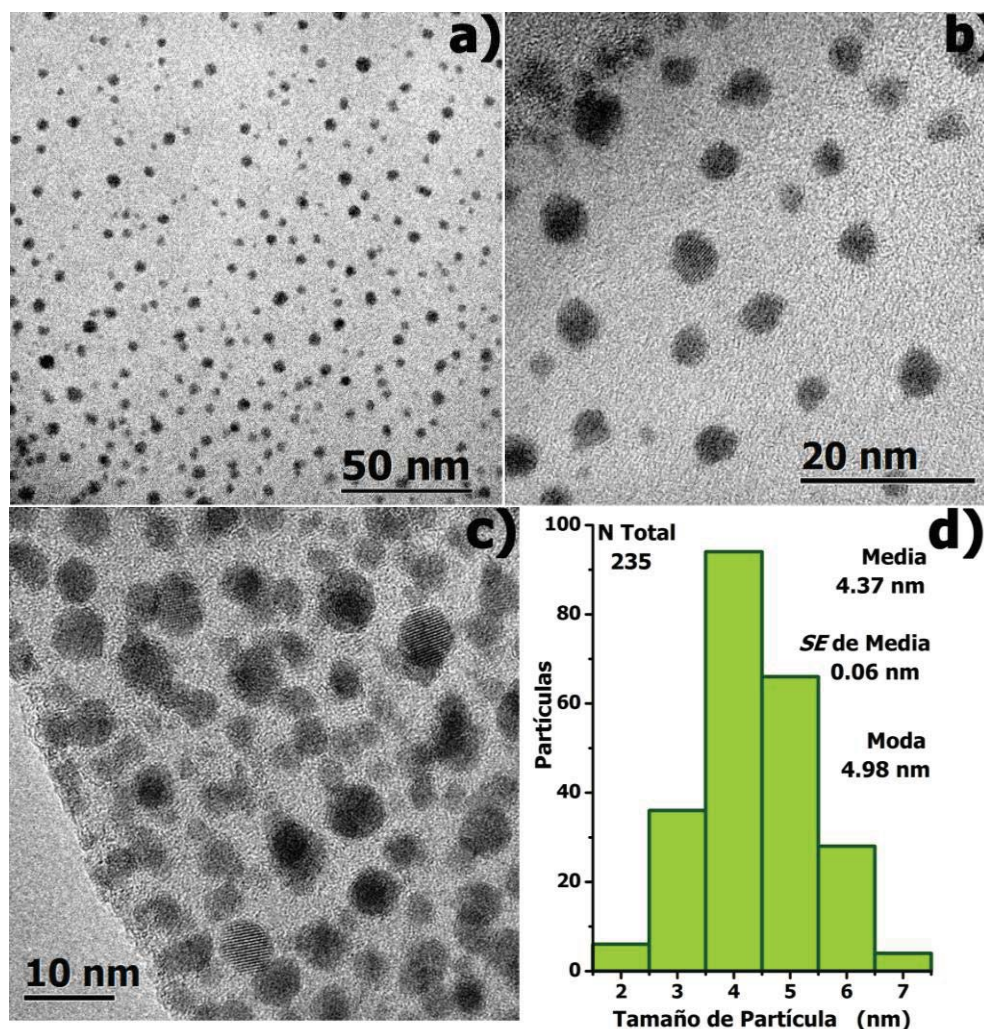
Posteriormente, se realizó el estudio de estas muestras por TEM; para este estudio se realizó la dispersión de la muestra en **etilenglicol (EG)** y se sometió a un baño de ultrasonido moderado. Cabe mencionar que normalmente la preparación de muestras para experimentos de TEM se hace en alcoholes de bajo peso molecular (**metanol, etanol o 2-propanol**). Sin embargo, la dispersión en **EG** ha arrojado mejores resultados puesto que permite una mejor distribución de las partículas en la rejilla que se utiliza para observar la muestra en el microscopio en comparación con otros disolventes y aparentemente ayuda a la preservación de materiales propensos a la oxidación, como es el caso de las aleaciones **Ag-Bi**.

En la **Figura 4.1.7** se muestra una comparación entre las imágenes obtenidas mediante TEM, de la nanoaleación  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$ , en dos diferentes disolventes. En este caso puede observarse que la muestra dispersa en **2-propanol, (i-PrOH)** (**Figura 4.1.7a**) a pesar de que se logran observar partículas con red cristalina, predomina la tendencia de las partículas a formar conglomerados, lo que parece evitarse al dispersar la muestra en **EG** (**Figura 4.1.7b**). Es importante señalar que es deseable evitar la aglomeración de las partículas para poder realizar estudios de composición química mediante esta técnica.



**Figura 4.1.7.** Comparación entre las imágenes obtenidas en TEM de una muestra de aleación  $\text{Bi}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$ , dispersas en **a)** 2-propanol y **b)** etilenglicol; **c)** secuencia de imágenes obtenidas de la muestra  $\text{Bi}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}$  dispersada en etilenglicol.

Por lo anterior, se decidió realizar la preparación de las muestras utilizando etilenglicol como medio de dispersión y un ligero baño de ultrasonido. Una vez establecido esto, en la **Figura 4.1.8** se muestran los resultados obtenidos mediante *TEM* de la muestra  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$  dispersa en etilenglicol y operando a **120 kV**. En este caso se puede ver que la muestra está compuesta por una población de partículas bastante pequeñas, con una distribución de tamaños estrecha y un tamaño promedio de alrededor de 4 nm fue determinado. Lo que confirma que éstas son las mejores condiciones para caracterizar este tipo de muestras mediante microscopía electrónica.



**Figura 4.1.8.** a) - c) Imágenes obtenidas mediante TEM de una muestra de aleación  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$  dispersas en etilenglicol; d) distribución de tamaños obtenida a partir de estas imágenes.

Para complementar la caracterización de este sistema, se estudiaron las muestras bimetalicas mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión, en la modalidad de campo oscuro con detector anular de gran ángulo (*HAADF-STEM*, por sus siglas en inglés), adicionalmente, se llevaron a cabo análisis elementales con la ayuda de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (*EDS* o *EDX*, por sus siglas en inglés).

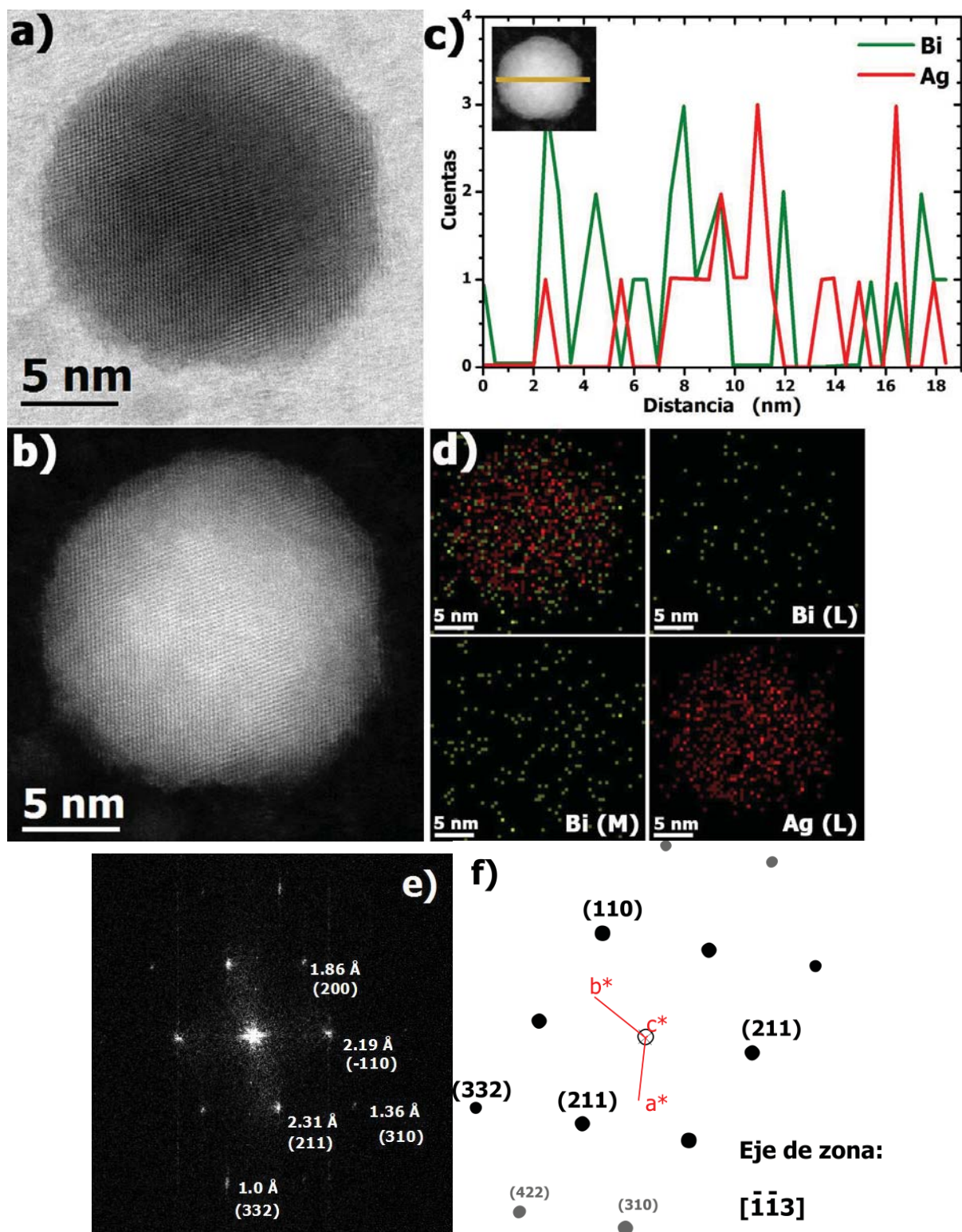
El principal objetivo de este estudio fue elucidar el ordenamiento o patrón de mezclado de los elementos involucrados en las partículas. En la **Figura 4.1.9a** se muestra una imagen de HR-TEM de una de las partículas aisladas que lograron encontrarse al estudiar la nanoaleación  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$ . Esta partícula tiene aproximadamente 15 nm de diámetro, se logra observar red cristalina y se encuentra libre de material

amorfo o de cualquier recubrimiento como se ha observado en otros experimentos, esto confirma que el EG es un buen agente dispersante y que no interfiere con la observación de la muestra.

Por otra parte, en la **Figura 4.1.9b** se muestra una imagen obtenida en el modo de campo oscuro, en esta imagen se pueden observar regiones bien definidas con diferente contraste (regiones más claras dentro de la partícula). Cabe mencionar que con respecto la modalidad de campo claro, esta modalidad es considerablemente más sensible a la diferencia en el número atómico (**Z**) de los elementos presentes en la muestra, por lo que este resultado sugiere que la partícula observada puede estar formada tanto por Bi como por **Ag**.

Para complementar el estudio, se realizó un análisis elemental mediante *EDS* en la modalidad de barrido lineal, a lo largo de la partícula mostrada en la **Figura 4.1.9b**, el resultado se presenta en la **Figura 4.1.9c**; es posible observar en el perfil obtenido que efectivamente la partícula analizada está compuesta por **Bi** y **Ag**, distribuidos de forma tal que dentro de la misma partícula se presentan regiones ricas en Ag y otras donde hay mayor contenido de **Bi**. Adicionalmente, también se obtuvieron mapeos elementales mediante *EDS*, los cuales se presentan en los paneles de la **Figura 4.1.9d**; en este caso, se utilizaron las líneas características *L* y *M* del Bi (2.419 y 10.837 keV, respectivamente). De ambos casos puede observarse que la distribución de los elementos parece ser aleatoria sin embargo, esto confirma la hipótesis de que predomina un arreglo entremezclado de elementos en las partículas que forman la muestra. Esta suposición se ha planteado con base en otras técnicas de caracterización por lo que el registro de estos resultados representa un avance significativo en la caracterización de las nanoaleaciones de este sistema.

Finalmente, en la **Figura 4.1.9e** se muestra la Transformada Rápida de Fourier (*FFT*) de la imagen de campo claro de la partícula mostrada en la misma figura; en esta *FFT* se pueden identificar las distancias interplanares ligeramente "ensanchadas" que coinciden con los planos (200), (-110), (211) y (322) del bismuto en el eje de zona **[-1-13]**. Adicionalmente, se confirmó esa orientación mediante la red recíproca mostrada en la **Figura 4.1.9f**.



**Figura 4.1.9.** **a)** Imagen obtenida mediante HR-TEM de la nanoaleación  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}$  en modo de campo claro, **b)** se muestra también la imagen obtenida en campo oscuro mediante HADDF-STEM y **c)** su respectivo análisis elemental a lo largo de la línea indicada en b; **d)** Resultados de los mapeos elementales utilizando las señales de Ag (L) y Bi (L y M); **e)** FFT de la partícula mostrada y **f)** red recíproca simulada.

El análisis de la muestra de composición  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$  resultó un poco más difícil con respecto la anterior pues no se lograron localizar y analizar partículas aisladas. La mayor parte del material en la muestra se encontró aparentemente bien disperso. En la **Figura 4.1.10a** se muestra una de las imágenes obtenidas para la muestra  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$  en el modo de campo claro, donde aparecen partículas sin aglomeración y relativamente aisladas, con tamaños de partícula entre **8 y 15 nm** y en las que se aprecia la red cristalina, así como la ausencia de material amorfo.

No obstante, en la imagen de la misma zona, pero obtenida en el modo de campo oscuro mostrada en la **Figura 4.1.10b** es más evidente la presencia de diferentes contrastes en las partículas; esto podría sugerir, al igual que en el caso anterior, que es posible que también existan zonas ricas en uno u otro elemento. Sin embargo, en este caso es posible también distinguir zonas brillantes, aunque ligeramente difusas alrededor de las partículas, lo que indica la posible segregación de material.

Para esta muestra también se realizó el estudio de composición mediante *EDS* en el modo de barrido lineal, tratando de cubrir las partículas claramente definidas así como la región de material difuso, el resultado se muestra en la **Figura 4.1.10c**. Se puede observar que la partícula situada a la izquierda así como la mayor parte del material difuso está formado por bismuto, mientras que la partícula mostrada en el extremo derecho parece ser rica en plata pero con zonas donde es significativo el contenido de bismuto. Este resultado sugiere que, en esta muestra con mayor contenido de plata, las partículas aleadas son más susceptibles a la segregación de sus elementos, lo que da origen a todo el material disperso que se observa en la imagen de campo oscuro. Esta segregación observada puede deberse probablemente a la combinación de los siguientes factores:

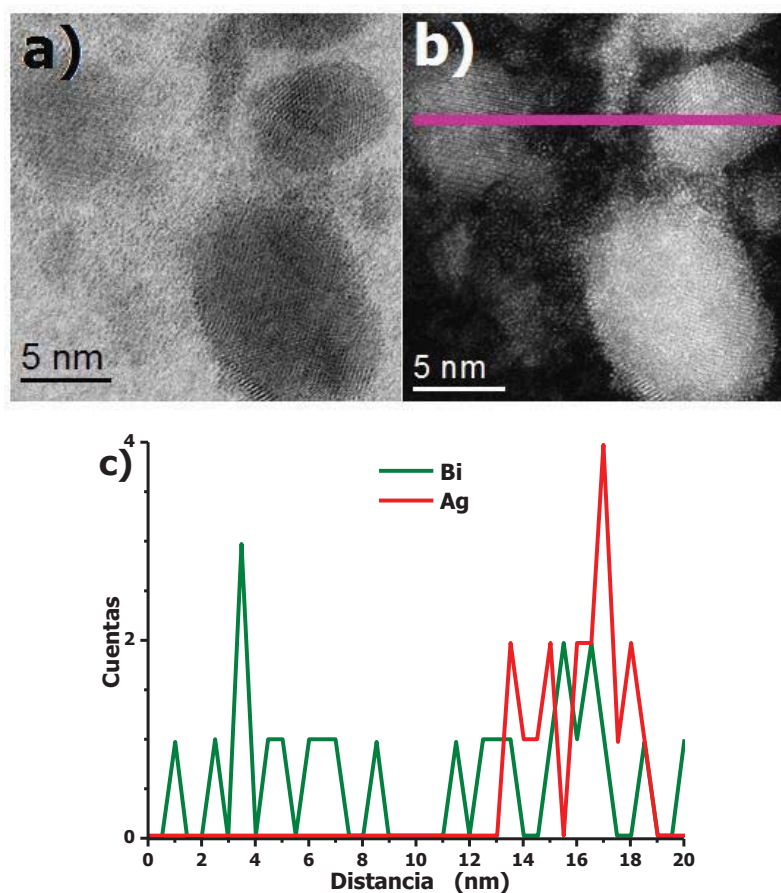
- 1)** La preparación de la muestra; se observó que el tratamiento con ultrasonido, utilizado frecuentemente para dispersar la muestra y preparar la rejilla en la que se va a observar al microscopio, puede proporcionar la energía suficiente para propiciar cambios en la muestra.
- 2)** La propia interacción del haz del microscopio con la muestra. Se ha observado que la energía del haz de electrones (en este caso acelerados con una diferencia de potencial de 200 kV) es suficiente para inducir fenómenos como el llamado *cuasi fundido* (*quasi-melt* en inglés) <sup>[55,56]</sup>; sobre todo de

<sup>55</sup> Wagner, J. B.; Willinger, M.-G.; Müller, J.-O.; Su, D. S.; Schlögl, R. Surface-Charge-Induced Reversible Phase Transitions of Bi Nanoparticles. *Small*. **2006**, *2*, 230-234.



partículas pequeñas que son más susceptibles (como consecuencia a su vez de la reducción de tamaño) y

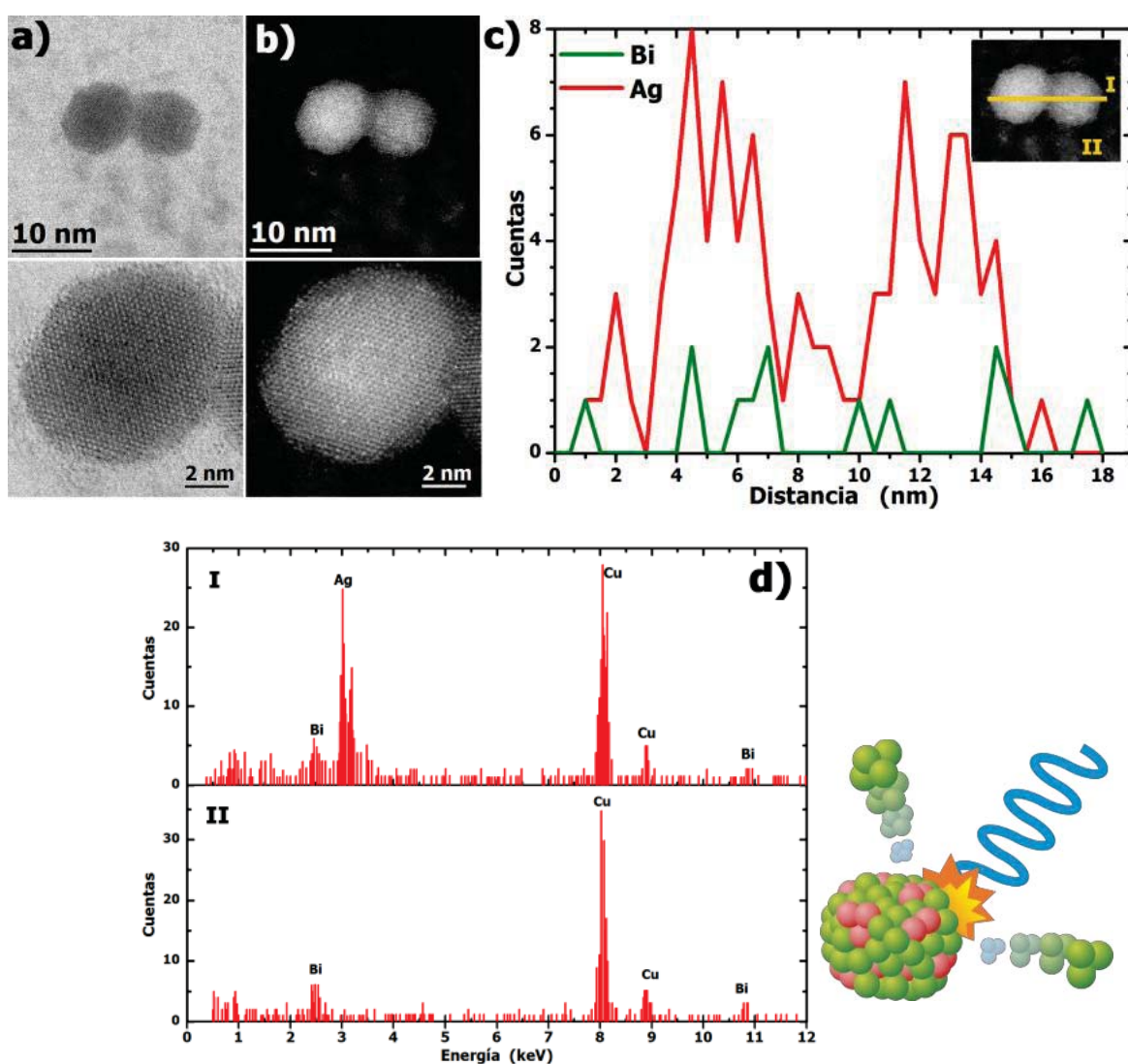
**3)** En esta composición se está más cerca de alcanzarse un “límite de solubilidad” del sistema en su variante nanoestructurada. Esto probablemente debido, pese la limitada solubilidad mutua que presenta este sistema en estado macro, pudieron obtenerse nanoaleaciones con un relativo bajo contenido de Ag en la variante nanoestructurada de este sistema sin embargo, en esta composición los factores que determinan la estabilidad de la unión de esta aleación comienzan a ceder ante los quela desfavorecen



**Figura 4.1.10.** **a)** Imagen obtenida mediante HR-TEM de la nanoaleación  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  en **a)** modo de campo claro, así como **b)** campo oscuro (HAADF-TEM) y **c)** su respectivo análisis elemental mediante EDS, a lo largo de la línea indicada en el inciso b.

<sup>56</sup> Li, Y.; Ling Zang, L.; Jacobs, D. L.; Zhao, J.; Yue, X.; Wang, C. *In situ* study on atomic mechanism of melting and freezing of single bismuth nanoparticles. *Nature Communications*. **2017**, 8, 14462.

Finalmente, en la **Figura 4.1.11** se muestran los resultados de un estudio similar pero realizado en otra región donde se presenta el mismo efecto del haz del microscopio sobre la muestra. Se observan dos partículas que se muestran brillantes y con estructura cristalina (**Figura 4.1.11 a y b**), la imagen en campo oscuro revela la presencia de mucho material disperso. En este caso nuevamente se sugiere que, parte de este material fue liberado de las partículas debido a su interacción con el haz de electrones. El análisis lineal mediante *EDS* muestra que las partículas son ricas en Ag, mientras que el borde y la zona que rodea a las partículas son ricos en Bi, lo cual se confirmó mediante los espectros de EDS tomados en la región difusa (II), mientras que en la región brillante de la partícula (I) es rica en plata y presentados en la **Figura 4.1.11d**.

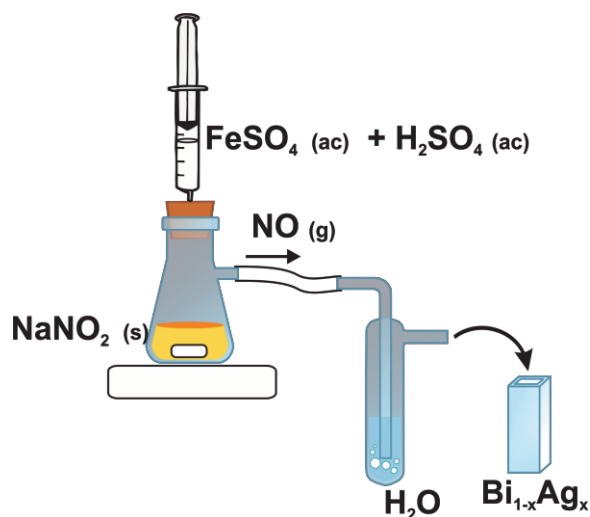


**Figura 4.1.11.** a) Imágenes obtenidas mediante HR-TEM de la nanoaleación  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$  en modo de campo claro, b) en campo oscuro mediante HADDF-STEM, se muestra también la imagen obtenida en campo oscuro mediante HADDF-STEM y c) su respectivo análisis elemental, a lo largo de la línea indicada en el inciso b.

### 4.1.2 Interacción de nanoaleaciones Bi-Ag con NO en medio acuoso

Con la intención de evaluar la posible actividad catalítica de las nanoaleaciones Ag-Bi se llevó a cabo la interacción de las nanopartículas bimetálicas con óxido nítrico (**NO**) en agua, buscando la reducción de este óxido de nitrógeno. El óxido nítrico se obtuvo mediante la reacción entre el nitrito de sodio sólido ( $\text{NaNO}_2$ , J. T. Baker) y una disolución ácida de sulfato ferroso (0.32 M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker, 99.6% y 3 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J. T. Baker, 98% w/w). La reacción se llevó a cabo en un matraz Kitasato y el gas fue burbujeado en un recipiente cerrado con 15 mL de agua destilada y desionizada como se muestra en el **Esquema 4.1.1**.

Posteriormente se transfirieron 3 mL de esta agua enriquecida con **NO** a una celda de cuarzo de 1 cm donde se puso en contacto con tres de los diferentes materiales nanoestructurados sintetizados: **Ag**, la aleación **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>** y **Bi**. Adicionalmente se llenó una cuarta celda sin material como experimento de control.



**Esquema 4.1.1.** Representación del montaje experimental para la obtención de NO y su disolución en agua para la interacción con los materiales nanoestructurados.

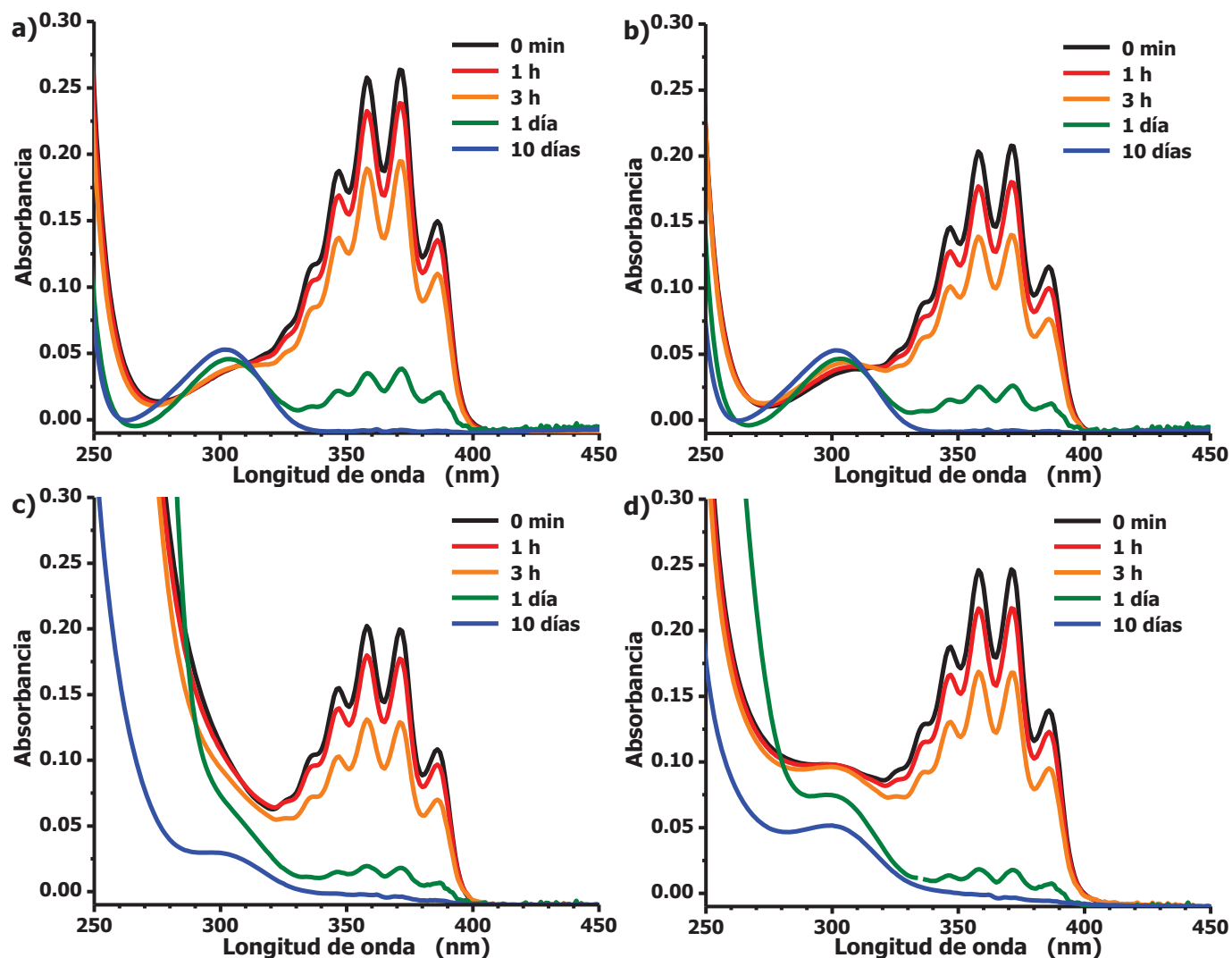
El experimento de interacción entre las partículas y el **NO** fue seguido mediante espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-vis durante 10 días. Después de la interacción, los polvos fueron recuperados, se lavaron con agua destilada y desionizada y se secaron con unas gotas de metanol. Posteriormente fueron analizados mediante espectroscopía de absorción electrónica UV-vis en el modo de reflectancia difusa, espectroscopía de absorción en el IR y difracción de rayos X en polvos.

## 1. Seguimiento de la interacción NO - NAs

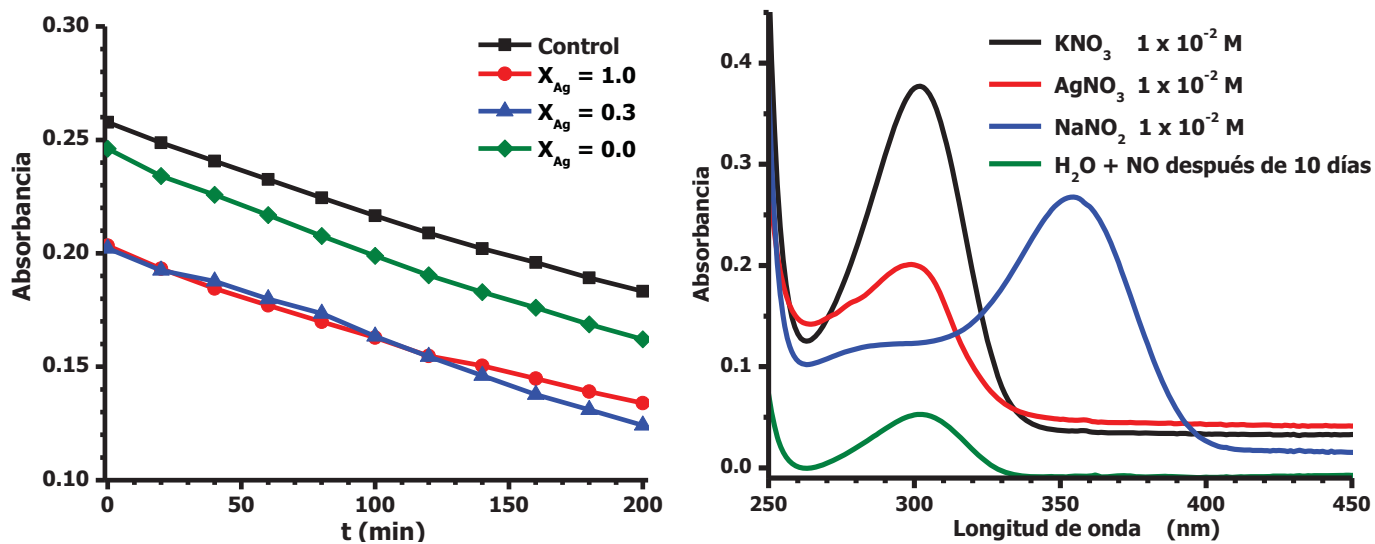
En la **Figura 4.1.12** se muestran los espectros de absorción medidos para todos los casos se puede observar los máximos de absorción característicos de la molécula de **NO** en agua, estos son a: 326, 336, **346, 358, 372 y 386 nm**. Al seguirlos en el tiempo, se puede observar que la absorbancia de estos máximos disminuye, probablemente debido a la disminución en la concentración de **NO** en el agua.

Por otra parte, en la **Figura 4.1.13a** se muestra el cambio en el tiempo de los valores de absorción registrados a 358 nm, uno de los máximos del espectro de **NO** (ac). La pendiente observada en el perfil de absorbancia contra el tiempo es semejante en todos los casos lo que significa que la rapidez de "desaparición" del **NO** es la misma independientemente del material utilizado y que al parecer no hay actividad catalítica considerable. No obstante, cabe mencionar que en la **Figura 4.1.13** también se registra una disminución abrupta de la absorbancia en el caso de la muestra de Ag y la aleación cuando éstas entran en contacto los polvos con la disolución acuosa de **NO**, la cual se relaciona con una disminución en la concentración de **NO**.

Por otra parte, como puede observarse también en la **Figura 4.1.12**, al transcurrir el tiempo aparece y se intensifica una banda centrada en aproximadamente **300 nm**, la cual puede atribuirse a la absorción por parte del ion nitrato (**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**), pues como se muestra en la **Figura 4.1.13b** ésta es una banda característica de este ion, por ello también se ha descartado la presencia del ion nitrito (**NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**) y de otros óxidos de nitrógeno. Lo anterior sugiere entonces la conversión de **NO** en **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**.



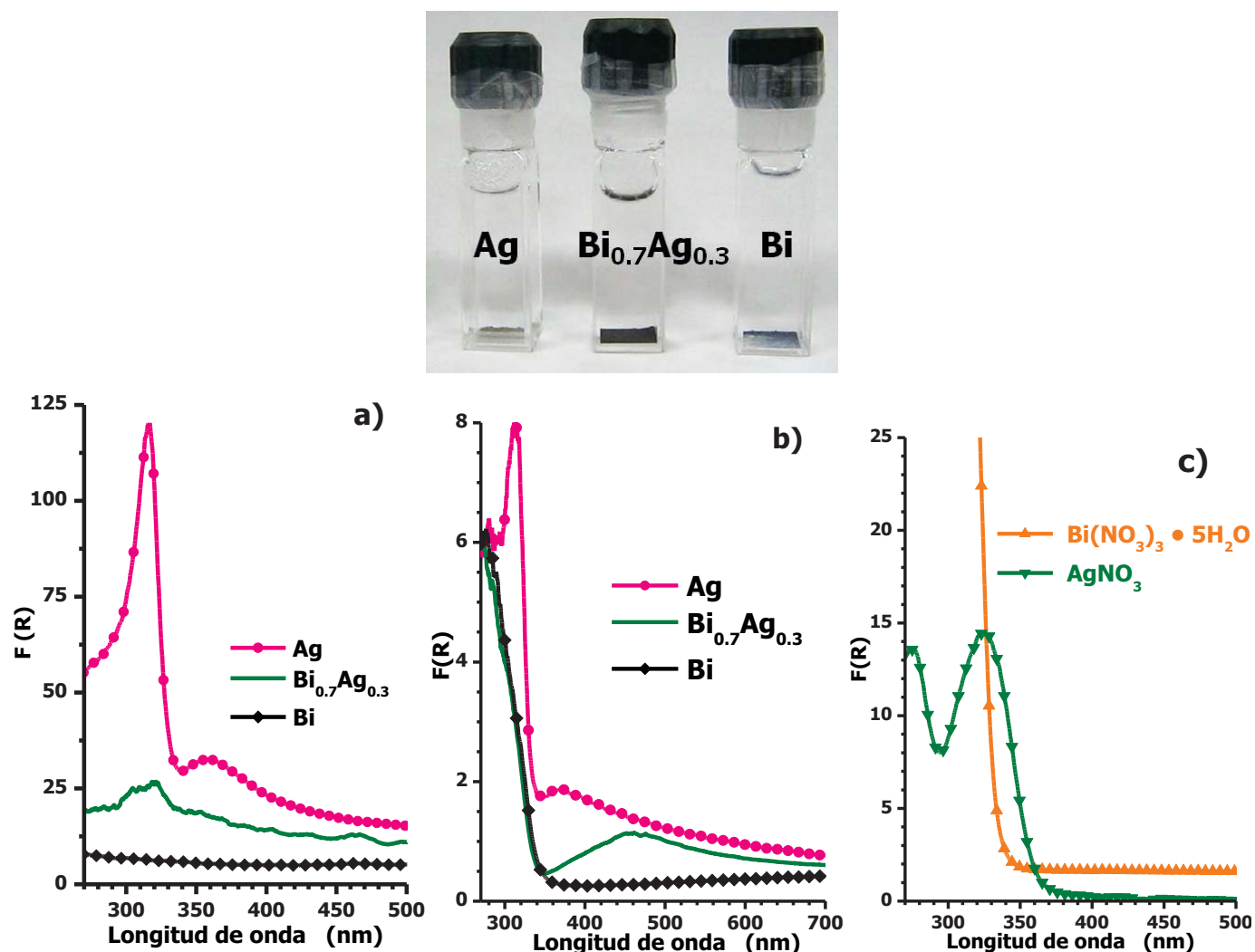
**Figura 4.1.12.** Variación en el tiempo de los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible de **a)** experimento control, sin material y de la interacción con **b)** Ag ( $X_{Ag} = 1.0$ ); **c)** la aleación con  $X_{Ag} = 0.3$ ; **d)** Bismuto ( $X_{Ag} = 0.0$ ). Todos los espectros fueron medidos en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.



**Figura 4.1.13. a)** Perfiles de absorbancia en el tiempo, medidos a 358 nm donde se observa uno de los máximos característicos del espectro de absorción del NO en agua; **b)** Espectros de absorción electrónica de disoluciones  $10^{-2}$  M de nitratos y nitrito de sodio en comparación con la muestra control después de 10 días.

## 2. Caracterización de los sólidos recuperados después de la interacción con NO

Después de la interacción con el **NO** durante 10 días, las muestras de **Bi** y la nanoaleación **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>** sufrieron cambios visuales apreciables como se puede apreciar en la **Figura 4.1.13**; originalmente ambas muestras eran polvos negros, la muestra de la aleación se aprecia todavía con un color oscuro mientras que la muestra de puro bismuto cambió a un color grisáceo. No obstante, la muestra compuesta por solamente **Ag** parece no haberse alterado después de tal interacción. Al observar esto los sólidos fueron recuperados y caracterizados mediante espectroscopía de absorción en la región UV-vis que se muestran también en la **Figura 4.1.14**.



**Figura 4.1.14.** Fotografía de las celdas que contienen las muestras que interaccionaron con **NO** (superior), originalmente los sólidos de la aleación y de bismuto puro eran de color negro. En la parte inferior, espectros de absorción electrónica obtenidos por reflectancia difusa de los polvos de **Ag**, **Bi** y la nanoaleación **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>**, **a)** antes y **b)** después de la interacción con **NO** en agua.

En el caso de la muestra de NPs de **Ag** no hay muchos cambios en el perfil del espectro de absorción con respecto al observado antes de la interacción. El espectro tomado después de la interacción presenta las dos bandas características de este material; no obstante, la banda centrada alrededor de los **360 nm** (atribuida a la resonancia plasmónica superficial) se encuentra ensanchada con respecto al espectro tomado antes de la interacción. Esto sugiere un cambio en la distribución del tamaño pero sin un cambio significativo en la composición química de la muestra.

Por otra parte, los espectros de la muestra de bismuto ( $X_{Ag} = 0.0$ ) y de nanoaleación ( $X_{Ag} = 0.3$ ) desarrollan un borde de absorción alrededor de los **350 nm**, después de la interacción con el **NO** y que en este caso sí indica un cambio significativo en la composición química de la muestra. Además, el hecho de estar presente en estas dos muestras significaría que se trata de un compuesto de bismuto. Es importante observar que el perfil es bastante similar al obtenido para el nitrato de bismuto (**Figura 4.1.13c**), lo cual conformaría la transformación de **NO** en  $\text{NO}_3^-$ .

Por otra parte, el espectro de la aleación **Bi<sub>0.7</sub>Ag<sub>0.3</sub>** después de la interacción presenta de forma adicional una banda ancha y centrada en alrededor de **460 nm** (**Figura 4.1.13b**); esta banda puede ser atribuida a la resonancia plasmónica superficial de plata, la cual proviene de la plata que contenía la aleación originalmente y que es "liberada" o segregada de la aleación, esto sugiere que al momento de la interacción con **NO**, éste reacciona preferencialmente con el bismuto, convirtiéndolo a la especie responsable del borde de absorción y que en consecuencia deja libre a la plata y con la capacidad de agregarse, en otras palabras, en el caso de la aleación sólo el bismuto a interaccionado significativamente con el **NO**.

Para tratar de elucidar la identidad del compuesto formado producto de la interacción con **NO** se realizó un análisis mediante espectroscopía en el IR y los resultados son mostrados en la **Figura 4.1.12a**. Se puede ver que la mayoría de las bandas están presentes en los espectros de las tres muestras, en especial la de Bi y la nanoaleación, lo que sugiere la presencia de los mismos grupos funcionales y por tanto, confirma que tengan una composición química similar. La formación de los nitritos respectivos de Ag y Bi es descartada puesto que no se observa la señal característica del ion  $\text{NO}_2^-$  a **7.87 - 8.13  $\mu\text{m}$** ; los nitritos poseen adicionalmente dos bandas características en **7.25 - 7.58  $\mu\text{m}$**  y **11.76 - 12.35  $\mu\text{m}$**



como puede observarse en el espectro de **NaNO<sub>2</sub>** mostrado en la **Figura 4.1.14b**; no obstante, estas últimas están muy cercanas a las propias del ion **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**.<sup>[57]</sup>

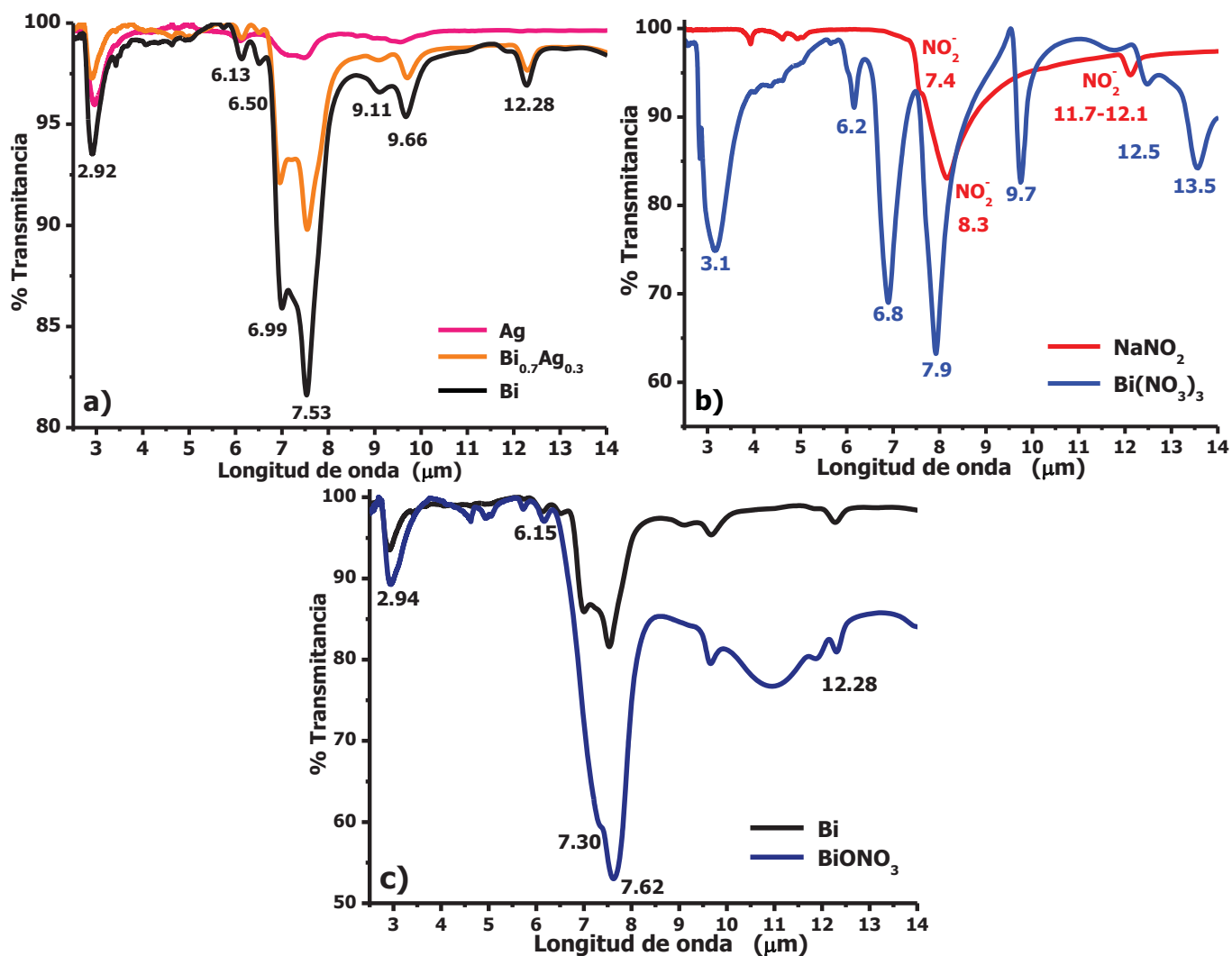
Por lo tanto es posible pensar en la formación de compuestos formados por **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** y **Bi<sup>3+</sup>**. En la **Figura 4.1.15b** se muestra el espectro de IR del nitrato de bismuto utilizado como sal de partida (**BiNO<sub>3</sub> • 5H<sub>2</sub>O**) y en éste se observan las bandas características de los nitratos iónicos a **7.57 μm** y **6.94 - 7.04 μm**,  $\nu_{\text{asym}}\text{NO}_3$  (separadas por la pérdida parcial de degeneración); y a **9.66 – 9.80 μm**,  $\nu_{\text{sym}}\text{NO}_3$ ;<sup>[58]</sup> adicionalmente Nakamoto y Nyquist informan de dos bandas más a **12.50-11.76** y **13.69-13.98 μm**; y finalmente, las bandas a **6.25-6.06 μm** y **2.77-2.95 μm** debidas a las moléculas de agua de hidratación.

<sup>57</sup> Nakamoto, Kazuo. *Infrared and Raman of inorganic and coordination compounds. Part A. Theory and applications in inorganic chemistry*. 6<sup>th</sup> edition. Wiley.

Nyquist, Richard; Kagel, Ronald. *IR spectra of inorganic compounds*. Academic Press.

<sup>58</sup> J. Szanyi, J. H. Kwak, D. H. Kim, S. D. Burton, C. H. F. Peden. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, 109, 27-29.

I. Nova, L Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti. *Journal of Catal.* **2004**, 222, 377-388.



**Figura 4.1.15.** Espectros de IR de **a)** los polvos recuperados después de su interacción con **NO**; **b)** NaNO<sub>2</sub> y BiNO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O con las asignaciones correspondientes para los grupos **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** y **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**; **c)** muestra de Bi después de la interacción con NO y comparación con un *subnitrate* de bismuto (BiONO<sub>3</sub>).

Como puede observarse en las **Figuras 4.1.15a** y **b**, los espectros de las muestras recuperadas no coinciden totalmente con el espectro del **BiNO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O**; las bandas más intensas entre **6** y **7 μm** no están tan bien resueltas como sucede con la sal de partida, de hecho las bandas de **7.9**, **9.7** y **12.5 μm** aparecen desplazadas hacia menores longitudes de onda con respecto las del **BiNO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O** y finalmente, la banda característica de este compuesto a **13.5 μm** definitivamente no aparece. Esto significa que, aunque hay presencia del grupo **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** en el medio después de la interacción con las nanopartículas metálicas, éste no está en el mismo entorno que en el **BiNO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O**, lo cual sugiere que este anión puede estar enlazado a un catión distinto de **Bi<sup>3+</sup>**.

En el caso de la muestra de plata pura las bandas apenas son perceptibles, y junto con el ligero desplazamiento mencionado anteriormente sugiere la presencia de **AgNO<sub>3</sub>** en la muestra. Mientras que en el caso de la aleación y de la muestra de bismuto puro, la alternativa para explicar las bandas observadas entre 6 y 8 mm puede ser la presencia del nitrato de bismutito, **(BiO)NO<sub>3</sub>** o también conocido como subnitrato de bismuto u oxinitrato de bismuto. Este compuesto ha sido estudiado por esta técnica y tiene bandas características ya conocidas reportadas (en orden decreciente de intensidad) en **7.25, 7.55, 2.95, 6.10, 12.70 μm**.<sup>[59]</sup>

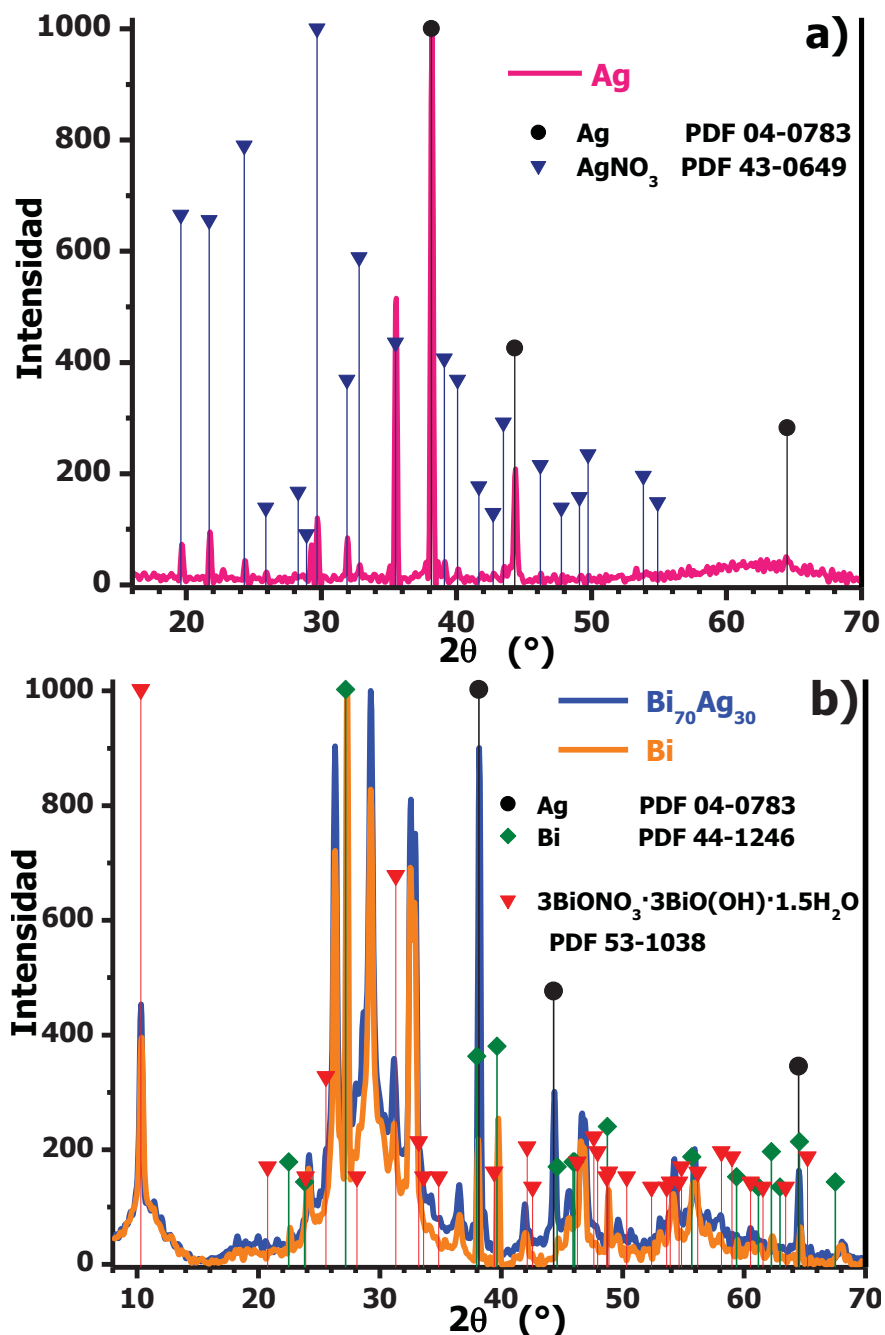
Las asignaciones y el espectro del **(BiO)NO<sub>3</sub>** se muestra en la **Figura 4.1.15c**, donde también se hace una comparativa con el espectro de la muestra recuperada, se puede observar que las señales observadas del BiONO<sub>3</sub> ajustan muy bien con el espectro de la muestra recuperada, lo que complementa lo observado en los estudios de espectroscopía electrónica y confirma la presencia de este compuesto en la muestra.

Por otra parte, el análisis mediante DRX mostró que, para el caso de la muestra de plata pura (**Figura 4.1.16a**), aparecen algunos picos claramente atribuibles al nitrato de plata **AgNO<sub>3</sub>**, que, a juzgar por la baja intensidad de estos, debe estar presente sólo en pequeñas cantidades; esto confirma lo que se ha observado por las técnicas espectroscópicas anteriores. Sin embargo, también se observan claramente las reflexiones atribuidas a plata.

En el caso de la muestra de bismuto ( $X_{Ag} = 0.0$ ) sucede algo similar, los picos de Bi se muestran claramente sin embargo, en este caso aparecen, adicionalmente picos que se esperaría correspondieran con el **BiNO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O**, por analogía con el caso de plata. Sin embargo, la fase identificada no es la sal de partida de bismuto sino, un peculiar tipo de *subnitrato* de bismuto, un *subnitrato básico* formulado como **[Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•1.5H<sub>2</sub>O**, este compuesto pertenece a una familia de compuestos complejos de nitrato y el ion bismutito, **BiO<sup>+</sup>**, también puede formularse como un nitrato básico del ion bismutito: **3BiONO<sub>3</sub> • 3BiO(OH) • 1.5H<sub>2</sub>O** el cual, anteriormente se le conocía de esta forma y ha sido recientemente caracterizado por **Christiensen** y colaboradores.<sup>[60]</sup> Esto confirma las observaciones hechas mediante espectroscopía en el IR.

<sup>59</sup> F. A. Miller, C. H. Wilkins. *Anal. Chem.* **1952**, 24, 1253-1294.

<sup>60</sup> A. N. Christensen, M-A. Chevallier, J. S. and B. B. Iversen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 265–270.

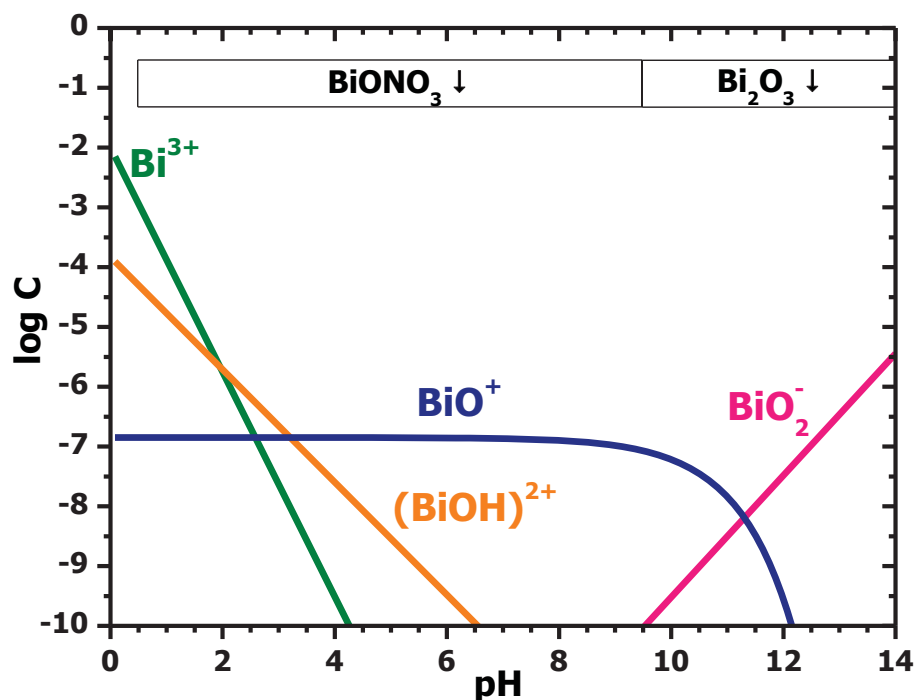


**Figura 4.1.16.** Difractograma de rayos X de las muestras recuperadas después del experimento de contacto con **NO** en agua. En **a)** se presenta el caso de Ag y en **b)** la muestra de Bi y la nanoaleación. Se han incluido también los números de las tarjetas utilizadas para la identificación de las fases (por claridad sólo se han incluido las señales más intensas del AgNO<sub>3</sub>).

Para el caso de la nanoaleación (**Figura 4.1.16b**) no hay evidencia de la formación de AgNO<sub>3</sub>, se logran observar las reflexiones tanto de Ag, como las de Bi aunque estas últimas sólo muy débilmente, y además

es claro observar que se presentan las reflexiones atribuidas al  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Esto puede sugerir que al interaccionar la nanoaleación con el **NO** en agua, el bismuto es el primero en reaccionar, para dar lugar a la formación del subnitrato básico y dejando expuesta a la plata (como se observó también en los resultados de espectroscopía UV-vis) la cual probablemente pudo haber dado pie a la formación de **AgNO<sub>3</sub>** aunque fuera de los límites de detección del equipo.

Por otra parte, en disoluciones acuosas ácidas (a valores de  $\text{pH} < 5$ ), el ion  $\text{Bi}^{3+}$  coexiste con otras especies catiónicas de bismuto como  $\text{BiOH}^{2+}$  o  $\text{BiO}^+$  formadas por hidrólisis, sin embargo, en presencia de aniones como  $\text{Cl}^-$  o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{OH}^-$  ocurre la precipitación de compuestos como  $\text{BiONO}_3$  o  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  en un amplio intervalo de valores de  $\text{pH}$  (son incluso estables a valores de  $\text{pH} \sim 10$ , como puede observarse en la **Figura 4.1.17**). Estos compuestos son los que se conocen como *oxinitratos* o *subnitratos*, los cuales en realidad pueden llegar a tener composiciones mucho más complejas.



**Figura 4.1.17.** Diagrama de zonas de predominio de especies para  $\text{Bi}^{3+}$  0.01 M, en presencia de  $\text{NO}_3^-$  0.1 M; puede observarse la formación del oxinitrato de bismuto en un amplio intervalo de pH. <sup>[61]</sup>

<sup>61</sup> Burriel, F.; *et al.* *Química Analítica Cualitativa*. 16ª edición. Paraninfo. España. 1998.

En este contexto, **Lazarini** y colaboradores <sup>[62]</sup> estudiaron la hidrólisis de **BiNO<sub>3</sub>** en disolución acuosa en presencia de **NaOH** y encontraron tres compuestos distintos, con estructuras cristalinas bien definidas:

- 1)** En el intervalo **1.8 < pH < 2.1** precipita el compuesto identificado como **[Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] · 3H<sub>2</sub>O**.
- 2)** En condiciones tales que **2.6 < pH < 3.5** el compuesto **[Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O**; y finalmente
- 3)** A valores de **pH** alrededor de **3.5** se puede obtener el compuesto identificado en el sistema de reacción (**Figura 4.1.5b**): **[Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O**. Aunque estos compuestos fueron sintetizados hace tiempo, su caracterización estructural (especialmente del último compuesto mencionado) es relativamente reciente.

Cabe mencionar que las condiciones experimentales que se tienen en el experimento de contacto entre el **NO** y las partículas metálicas son justamente las que favorecen la formación del **3BiONO<sub>3</sub> · 3BiO(OH) · 1.5H<sub>2</sub>O**, por lo que puede asegurarse la conversión de **NO** a **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**.

Todo lo anterior sugiere que si bien, la concentración de **NO** disminuye drásticamente al entrar en contacto tanto con las nanopartículas de **Ag** como con la nanoaleación, esto no se puede considerar como una actividad catalítica significativa, puesto que los materiales evaluados se consumen en la reacción.

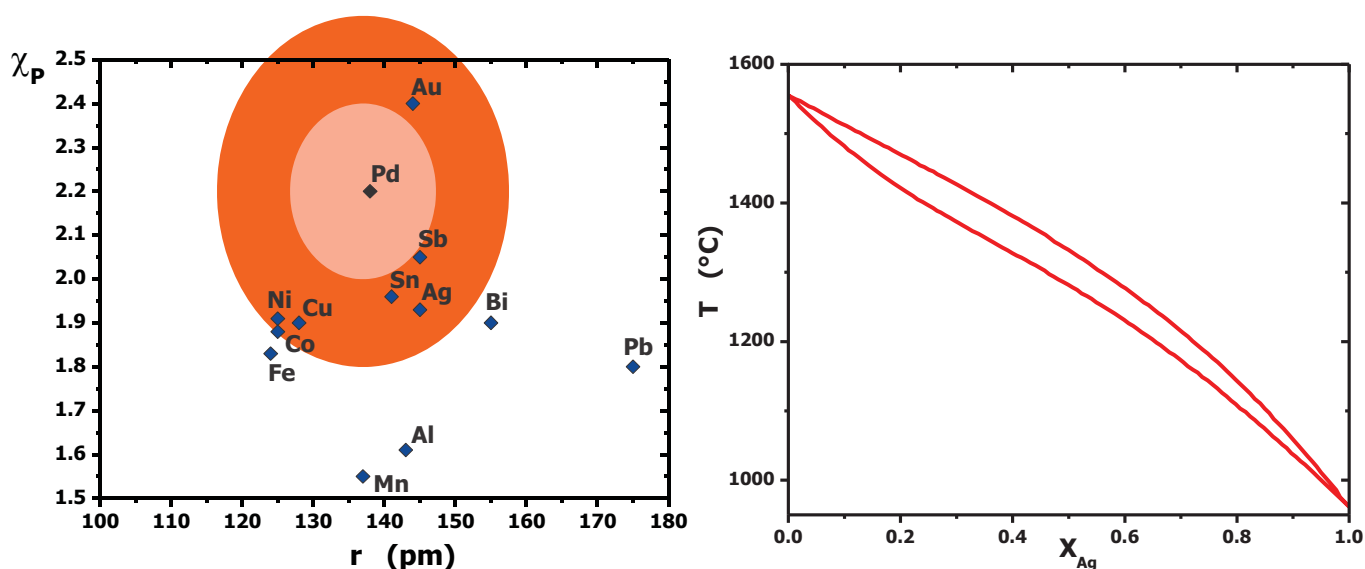
<sup>62</sup> Brcic, B. S.; Kolar, D.; Lazarini, F.; Malesic, M. Die Oxydation von Wismut in verdünnter Salpetersäure mit atmosphärischem Sauerstoff. *Monatsh. Chem.*, **1973**, 104, 365-375.

Lazarini, F. The crystal structure of a bismuth basic nitrate, [Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> · 3H<sub>2</sub>O. *Acta Crystallogr., B*, **1978**, 34, 3169-3173.

## 4.2 Sistema Pd-Ag

El sistema binario **Pd-Ag** muestra miscibilidad completa en todas las composiciones en aleaciones macrocristalinas, esto puede deberse a que es un sistema termodinámicamente muy favorecido, lo que significa que **todas** las reglas de Hume-Rothery juegan a favor de la formación de la aleación, de tal suerte que:

- 1)** Ambos metales adoptan una estructura cristalina *fcc*, y además poseen parámetro de red semejantes (3.890 y 4.086 Å para Ag y Pd, respectivamente; ver **Figura 1.3**)
- 2)** No tienen una disparidad importante en electronegatividad ( $\Delta\chi = 0.27$  en la escala de Pauling) y
- 3)** Con respecto al paladio sus radios atómicos y calores de vaporización tienen solo un 5% y un 28% de diferencia, respectivamente. Además, este sistema bimetalico sigue la **ley de Vegard** en su versión macrocristalina, con solo una ligera desviación<sup>[63,64]</sup> (**Figura 4.2.1**).



**Figura 4.2.1.** Diagrama de Darken-Gurry trazado con los datos del Pd (izquierda) y Diagrama de fases (derecha) del sistema Pd-Ag macrocristalino.

<sup>63</sup> Karakaya, I.; Thompson, W. T. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. **1988**, 9, 237-243.

<sup>64</sup> Lahiri, D.; Bunker, B.; Mishra, B.; Zhang, Z.; Doudna, C. M.; Bertino, M. F.; Blum, F. D.; Tokushiro, A. T.; Chattopadhyay, S.; Shibata, T.; Terri, J. Bimetallic Pt-Ag and Pd-Ag nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 0943041-0943048.

En el diagrama de Darken-Gurry de este sistema, centrado en el **Pd**, puede observarse que si bien, no hay elementos metálicos dentro de la elipse menor (la de mayor solubilidad) la **Ag** se encuentra dentro de la primer elipse (al igual que cobre) y muy cercana al paladio. Esto que corrobora una buena solubilidad mutua entre ambos metales.

Por otra parte, este es un sistema cuya variante en la nanoescala ya ha empezado a estudiarse y se han explorado varias rutas sintéticas para la obtención de nanopartículas (NPs) bimetalicas de **Pd-Ag**, incluyendo el método de radiación gamma, solvotérmico, depósito electroquímico y desplazamiento galvánico, así como por productos químicos reducción en dispersiones coloidales. Sin embargo, es posible obtener estas nanoaleaciones por síntesis mecanoquímica; es una ruta innovadora que implica una reducción química lograda en estado sólido, llevada a cabo en condiciones ambientales con pequeñas cantidades de solventes y con la posibilidad de obtener altos rendimientos (en comparación con otros métodos químicos). Tal método ya se ha utilizado en la síntesis de NPs metálicas, sin embargo, ha comenzado a utilizarse con éxito para la síntesis de nanoaleaciones, incluso en sistemas menos favorecidos<sup>[65]</sup>. En esta contribución, las nanoaleaciones **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** han sido sintetizadas por esta novedosa y relativamente menos costosa ruta sintética; las aleaciones nanoestructuradas se caracterizaron adecuadamente para dilucidar la disposición predominante de los elementos en la aleación, y se estudió su actividad catalítica hacia la reacción de Suzuki-Miyaura.

<sup>65</sup> Ruiz-Ruiz, V.-F.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Arellano-Jiménez, M. J.; José-Yacamán, M. J. *Phys. Chem. C* **2016**, *121*, 940-949.



### 4.2.1 Caracterización

#### Espectroscopía de Absorción Electrónica

Para este sistema nuevamente se aprovecharon las propiedades ópticas de la plata para estudiar el comportamiento de los materiales sintetizados. Para ello se llevaron a cabo mediciones de espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-vis mediante la técnica de reflectancia difusa; recordando que los resultados de esta técnica aportan información importante sobre los materiales bimetalicos y arrojan luz sobre el posible arreglo predominante presente en los cúmulos estudiados.

Los espectros obtenidos se presentan en la **Figura 4.2.2**, se puede observar que en el caso de la muestra de **Ag** pura se presentan las dos bandas características de este metal discutidas anteriormente: **a)** La banda atribuida a la resonancia plasmónica de superficie (*SPR*), centrada en las vecindades de **360 nm** pero, también es evidente que tal banda es tan ancha se extiende entre 335 y 450 nm. Esta característica es indicativo de una distribución de tamaños relativamente ancha en la muestra, lo cual a su vez es una característica inherente de los polvos obtenidos por síntesis mecanoquímica, además de que es la huella característica de la presencia de nanoestructuras de Ag; y

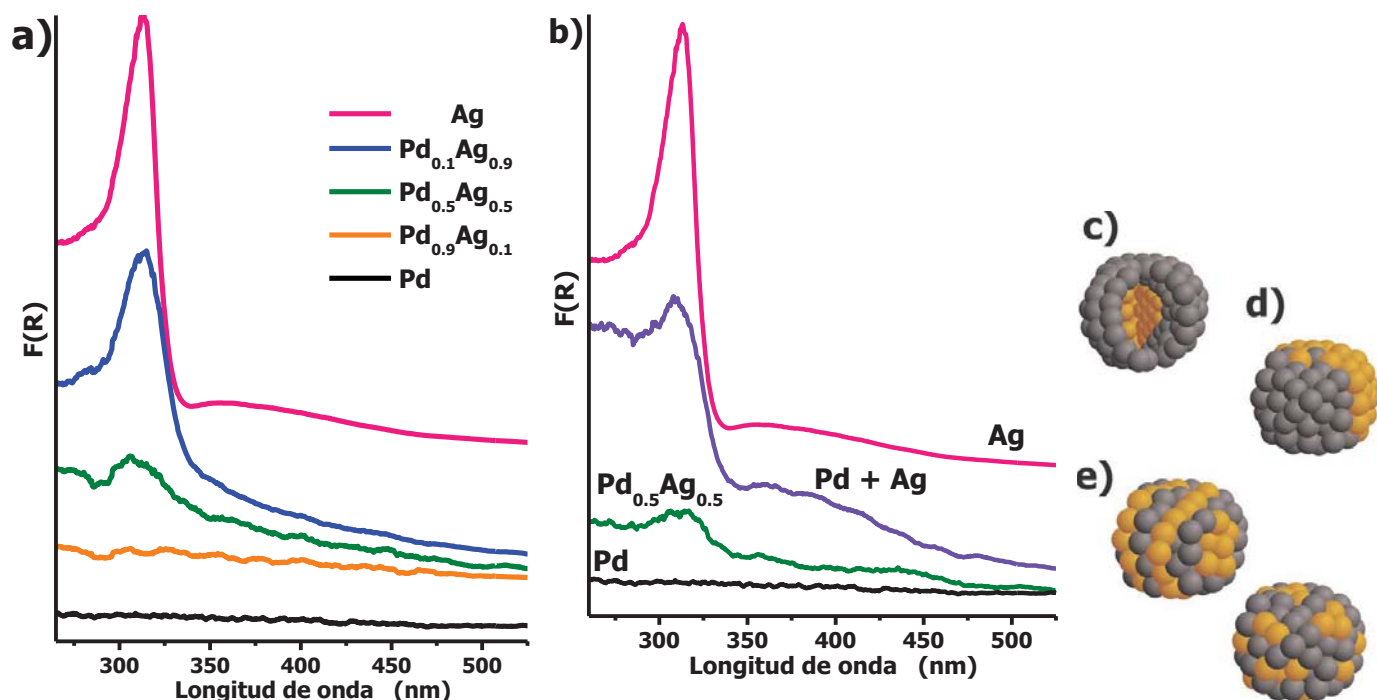
**b)** La banda prominente y un poco más estrecha ubicada entre **280 y 335 nm** centrada en aproximadamente en **315 nm**, la cual resulta de las contribuciones combinadas de los electrones de conducción y las transiciones entre bandas (*IBT*, por sus siglas en inglés) de la *4d* a la banda *5sp*; esta banda se traslapa ligeramente con la banda atribuida a la *SPR*.

En cambio, el espectro de la muestra de **Pd** puro es totalmente plano, no presenta bandas de absorción ni muestra un plasmón en la región UV-vis estudiada, este comportamiento de Pd concuerda con lo ya reportado para este material. <sup>[66,67]</sup>

---

<sup>66</sup> I.E.Pech-Pech, Dominic F. Gervasio, A.Godínez-García, O.Solorza-Feria, J.F. Pérez-Robles. *Journal of Power Sources*. **2015**, 276, 365-373.

<sup>67</sup> Guowu Zhan, Jiale Huang, Mingming Du, Ibrahim Abdul-Rauf, Yao Ma, Qingbiao Li. *Materials Letters*. **2011**, 65, 2989-2991.



**Figura 4.2.2.** Espectros de absorción obtenidos por modo de reflectancia difusa para: **a)** Las muestras  $Pd_{1-x}Ag_x$  y **b)** comparación con una mezcla física de Pd + Ag. Los espectros han sido desplazados verticalmente para una mayor claridad. A la derecha, representación esquemática de los posibles patrones de mezcla u ordenamientos químicos en cúmulos nanométricos metálicos binarios: **c)** arreglo del tipo núcleo-caparazón, **d)** fases segregadas o partícula tipo "Jano" y **e)** nanoaleaciones como tales o aleación a la escala atómica: entremezclado ordenado (superior) y mezclado aleatorio (inferior).

Por otro lado, en el caso de las muestras bimetalicas, los espectros de todas las composiciones no presentan una banda suficientemente definida que pueda atribuirse a la *SPR* entre **335** y **450 nm** (incluso aquellas con mayor contenido de plata), esto sugiere la ausencia de nanoestructuras de Ag segregadas en las muestras, es decir, la ausencia de agrupaciones o cúmulos de Ag lo suficientemente grandes como para poder desarrollar una banda de resonancia intensa.

No obstante, los espectros de las muestras con mayor contenido de plata ( $x = 0.5$  y  $0.9$ ) muestran una banda entre **290** y **350 nm**, esta banda se ubica en un intervalo espectral muy similar al de la muestra de Ag pura. Por lo que con fines de comparación, se realizó la caracterización de una mezcla física de ambos metales previamente sintetizados en una composición de 50% Pd + 50% Ag. El resultado se muestra en la **Figura 4.2.2b**, en la cual es posible observar la presencia de una banda atribuible *SPR* en la muestra de la mezcla física.

Estas dos características sugieren: **1)** la ausencia de plata segregada (por tanto, ausencia de fases monometálicas segregadas) y en consecuencia, la formación de nanoaleaciones Pd-Ag y **2)** la presencia del ordenamiento aleatorio o **entremezclado** como patrón de mezclado predominante de los elementos involucrados (**Figura 4.2.2c-e**), lo que implica zonas ricas de uno u otro elemento.

### **Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X**

Es importante mencionar en este punto que, se priorizó esta técnica en el estudio y caracterización de las aleaciones de este sistema debido a que este sistema en particular presenta pequeños "inconvenientes" para su estudio mediante las técnicas más "convencionales"; inconvenientes derivados a su vez de la naturaleza de los elementos involucrados en la aleación.

Así pues, los metales puros poseen parámetros de red con valores muy cercanos y dada su vecindad en la tabla periódica, la diferencia en número atómico, **Z** es tan sólo de una unidad, lo que hace difícil la elucidación del ordenamiento que puedan poseer las partículas mediante el contraste observado en las imágenes de campo oscuro de microscopía electrónica. De igual forma, mediante la técnica de *EDS*, las líneas características importantes de **Pd** ( $L_{\alpha}$ ) y **Ag** ( $L_{\alpha}$ ) se encuentran muy cercanas en sus valores (**2.838** y **2.984 keV**, respectivamente). No obstante, es importante también mencionar que la cercanía de estos valores no representa en sí una limitante para su estudio mediante *EDS* (como se discutirá más adelante en los resultados de microscopía electrónica)

Adicionalmente, **Sengar** y colaboradores han informado que los desplazamientos observados de los valores de energía de unión ( $E_B$ , del término en inglés, *Binding Energy*) de los electrones de los orbitales internos, así como en la banda de valencia en el caso de las nanopartículas bimetálicas pueden ser provocados principalmente por los siguientes efectos:

**1) efectos de reducción de tamaño;** y

**2) efectos de aleación,** tales como la deformación de la red cristalina, inducida por la incorporación de un segundo metal en la estructura del "metal huésped", la transferencia de carga debida a la diferencia de electronegatividad y los procesos de hibridación. Adicionalmente, también se ha informado que los

efectos de hibridación son más fuertes en nanopartículas de aleaciones en comparación con las nanopartículas monometálicas incluso de tamaños inferiores. <sup>[68]</sup>

En este contexto, *XPS* es una técnica que puede entonces arrojar luz sobre la cuestión de la formación de aleaciones y por ello se llevo a cabo la caracterización de todas las muestras bimetálicas sintetizadas **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** mediante el estudio tanto de las regiones de orbitales internos como de banda de valencia; esto con el fin de estudiar la estructura electrónica de las muestras y verificar el efecto de la incorporación de plata y por lo tanto, la formación de nanoaleaciones. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.2.3**.

En primer lugar, se analiza la región del orbital *3d* de **Ag** que se muestra en la **Figura 4.2.3a**. En el espectro se puede observar que en el caso de la muestra de **Ag** pura ( $x = 1.0$ ), aunque la diferencia entre ambas señales (*3d<sub>5/2</sub>* y *3d<sub>3/2</sub>*) permanece en  $\sim 6.0$  eV, valor característico de estas señales para este material en estado de oxidación cero, los valores de  $E_B$  para las señales individuales *3d<sub>5/2</sub>* y *3d<sub>3/2</sub>* de Ag se desplazan hacia valores más altos con respecto a la posición informada para este metal (líneas punteadas). Estos aumentos en la energía de unión observados en esta muestra se pueden atribuir por completo al efecto de la disminución del tamaño de cristalita; disminución de tamaño que se corrobora mediante los experimentos de difracción de rayos X en polvos mostrados más adelante. Este tipo de desplazamientos de  $E_B$  en función de la disminución del tamaño de cristalita se han informado para nanopartículas de **Ag** <sup>[68,69]</sup>.

Por otro lado, en el caso de las muestras bimetálicas se puede observar un desplazamiento hacia valores más bajos de  $E_B$  de la señal *3d* de **Ag** con respecto a la muestra de Ag pura; es importante señalar que este desplazamiento es más notable a medida que aumenta la concentración de Pd, efecto que puede atribuirse a la presencia en la estructura de átomos diferentes, *i.e.*, Pd.

Adicionalmente, en el espectro de Ag así como en las composiciones ricas en este metal también se pueden observar un par de señales a valores de energía más altos con respecto los valores de las señales del orbital *3d*, *i.e.*, en **372** y **378 eV**. Estas señales se atribuyen a una característica conocida como electrones fotoemitidos con pérdida de energía (*loss-energy photoelectrons*); éstos electrones fotoemitidos tienen una alta probabilidad de sufrir la pérdida de una cantidad específica de energía

<sup>68</sup> Sengar, S. K.; Mehta, B. R.; Govind. Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd-Ag and Pd-Cu nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 124301.

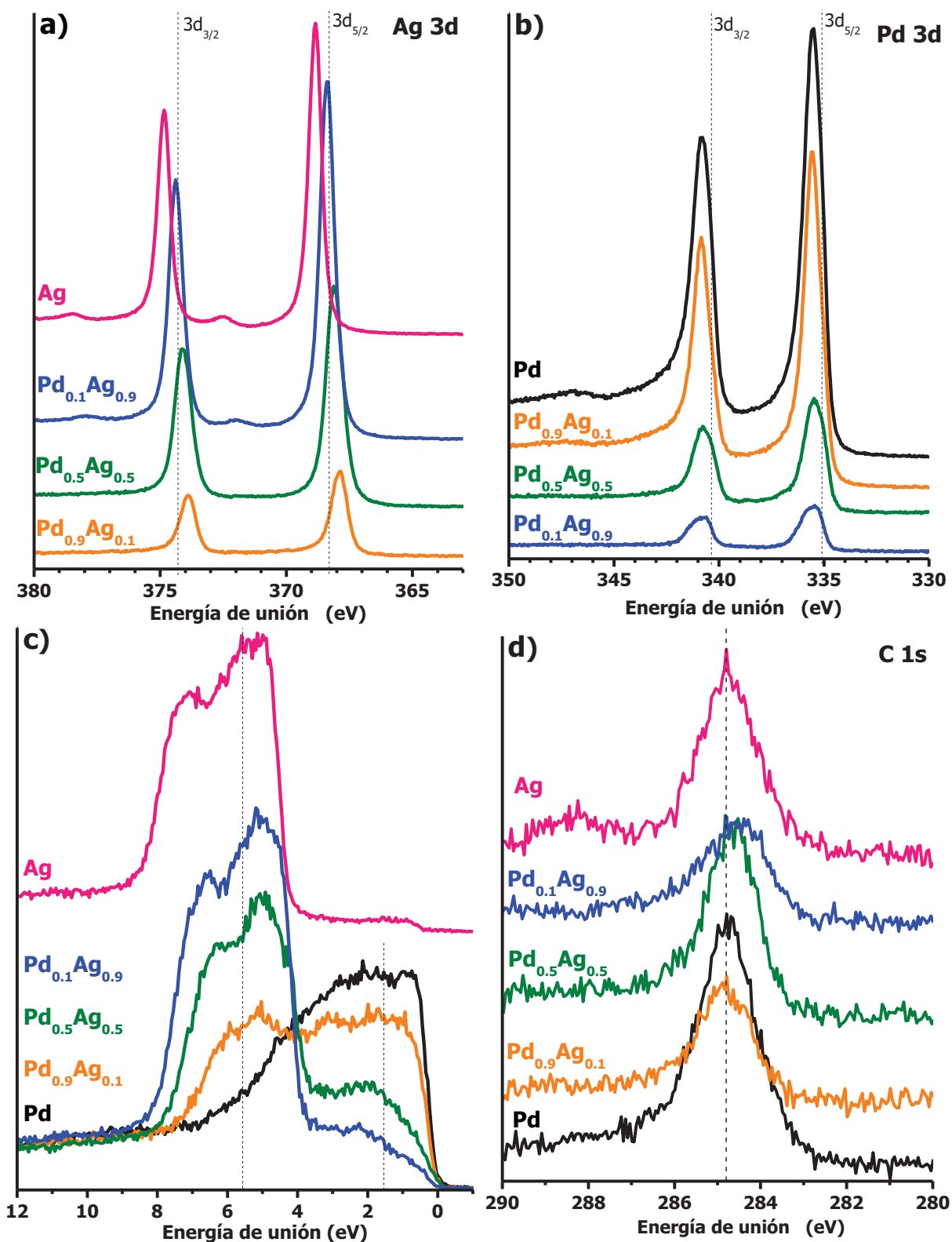
<sup>69</sup> Wertheim, G.K.; DiCenzo, S. B.; Buchanan, D. N. E. Noble- and transition-metal clusters: The d bands of silver and palladium. *Physical Review B* **1986**, *33*, 5384-5390.

debido a su interacción con otros electrones. Para metales conductores como Ag, esta pérdida de energía de los electrones de conducción ocurre en cuantos bien definidos que surgen de las oscilaciones grupales de los electrones de conducción, a estas señales también se les conoce como **plasmón**.<sup>[70, 71]</sup>

Por otro lado, en la región del orbital  $3d$  del **Pd** mostrada en la **Figura 4.2.3b**, es posible observar que los valores  $E_B$  de  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  de la muestra de Pd puro mantienen una diferencia de  $\sim 5.26$  eV y muestran además una asimetría considerable; ambas propiedades son características de este metal en estado de oxidación cero. No obstante, también se puede observar un desplazamiento hacia valores de energía más altos con respecto al metal no nanoestructurado (líneas punteadas); esto al igual que en el caso de Ag, puede deberse al efecto de disminución de tamaño de cristalita, el cual fue verificado por difracción de rayos X. Es importante señalar que estos desplazamientos atribuidos a la disminución del tamaño es menos significativo para Pd que para Ag, ya que se ha reportado que el efecto de tamaño es menos considerable para **Pd**.<sup>[68]</sup> Por otra parte, en el caso de las muestras bimetálicas **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** es importante notar que los valores de  $E_B$  del orbital  $3d$  de Pd no presentan desplazamientos tan pronunciados con respecto a la composición, como sí lo exhibieron las señales de Ag. Esto da la impresión de que permanecen casi constantes a lo largo de las diferentes concentraciones de Ag.

<sup>70</sup> Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN, 1992.

<sup>71</sup> <https://xpsimplified.com/elements/silver.php>, consultada en julio de 2019.



**Figura 4.2.3.** Espectro fotoelectrónico del nivel  $3d$  de **a)** Ag, **b)** Pd y **c)** banda de valencia (derecha) de las nanoaleaciones sintetizadas  $Pd_{1-x}Ag_x$ ; el espectro de banda de valencia de Ag se desplazó verticalmente para mayor claridad; **d)** Espectro fotoelectrónico del nivel  $1s$  de C determinado para las muestras bimetalicas a fin de utilizar como referencia para todos los espectros al pico en 284.6 eV del carbono advenedizo superficial.

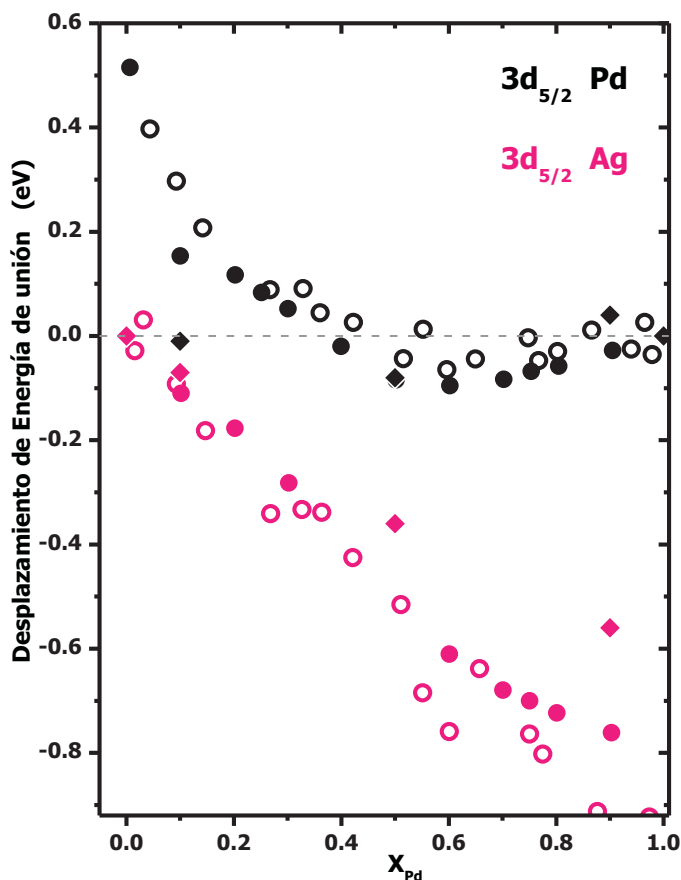
Ambos, el desplazamiento de los valores de energía de unión de los orbitales  $3d$  de **Ag** tan marcadamente dependiente de la concentración así como el hecho de que los valores de los orbitales  $3d$  de **Pd** desplazados no tan drásticamente a lo largo de las composiciones han sido observados experimentalmente en las aleaciones a macroescala de este sistema<sup>[72]</sup>. En efecto, se observa que para el caso de nanoaleaciones de este sistema, el valor de  $E_B$  para los orbitales  $3d$  de Pd permanece aproximadamente constante hasta casi el 70% atómico de Pd y luego, comienza a cambiar hacia valores de  $E_B$  más altos a medida que aumenta el contenido de plata. Lo anterior se encuentra representado en la **Figura 4.2.4**, en la que se muestra graficada la diferencia de  $E_B$  del orbital  $3d_{5/2}$  de cada uno de los metales, con respecto el valor de la energía del orbital en la muestra del metal puro. Esto de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\Delta E_{B Pd} = E_{B Pd-Ag} - E_{B Pd}$$

$$\Delta E_{B Ag} = E_{B Pd-Ag} - E_{B Ag}$$

En esta gráfica se encuentran resumidos valores de datos experimentales para este sistema, resultados de estudios teóricos y también se han incorporado los resultados obtenidos en este trabajo de tesis; se observa que efectivamente, la dependencia con la concentración del desplazamiento en los valores de energía es mucho más pronunciado en Ag que en Pd, como se describió anteriormente.

<sup>72</sup> Steiner, P.; Hufner, S. Thermochemical data of alloys from photoelectron spectroscopy. *Acta Metallurgica*. **1981**, *29*, 1885–1898.



**Figura 4.2.4.** Desplazamientos de los valores de energía de unión de los orbitales  $3d_{5/2}$  con respecto los valores de los elementos puros; Pd (negro) y Ag (rosa). El símbolo abierto (O) indica datos observados experimentalmente, mientras que los datos calculados se representan con símbolos rellenos (●); estos datos fueron tomados y adaptados de la referencia **73**. Los datos obtenidos en este trabajo se representan por rombos (◆).

Estos desplazamientos se pueden explicar el contexto de una representación simple de electronegatividad, en la cual se esperaría una transferencia de carga de **Ag** menos electronegativa hacia el **Pd** más electronegativo en la aleación. Este modelo ha sido aplicado en compuestos inorgánicos binarios de elementos representativos (no transicionales) con relativo éxito no obstante, dado que la electronegatividad no considera la naturaleza de la carga ( $s$ ,  $p$  o  $d$ ), surgen complicaciones cuando se trata de metales con capa  $d$  llena o próxima a llenarse. En este sentido, **Abrikosov** y sus colaboradores han explicado este comportamiento en términos de transferencia de carga intraatómica y de una redistribución de la carga debida a la interacción entre los elementos de la aleación así como efectos de hibridación. <sup>[73]</sup>

<sup>73</sup> Abrikosov, I. A.; Olovsson, W.; Johansson, B. Valence-band hybridization and core level shifts in random Ag-Pd alloys. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 176403 (1-4).



Por lo tanto, el **efecto de disminución de tamaño** desplaza los valores de  $E_B$  hacia valores más altos con respecto a los reportados para el material no nanoestructurado; mientras que el **efecto de aleación** (la interacción entre los elementos que forman la aleación) mueve los valores de energía de unión de los orbitales  $3d$  hacia valores más bajos en el caso de Ag. De esta forma, el perfil observado en los espectros de XPS es entonces el resultado de la combinación de ambos, el efecto de la reducción de tamaño y la aleación; es decir, los cambios confirman la formación de la aleación nanoestructurada entre Pd y Ag.

Finalmente, en el caso de la región de banda de valencia (BV, **Figura 4.2.3c**), el espectro de Pd muestra un perfil con un borde bien marcado, característico de la banda  $4d$  en el nivel de Fermi ( $E_F$ ); <sup>[74,75]</sup> mientras que en el espectro Ag se pueden observar los máximos característicos que corresponden con la banda  $4d$  llena y la banda  $sp$ . <sup>[76]</sup> En el caso de las nanoaleaciones, estas bandas también sufren los cambios debidos al efecto de tamaño y al efecto de aleado; de esta forma el centroide de la banda  $4d$  de Ag en las muestras bimetálicas parece desplazarse hacia valores de  $E_B$  más bajos con respecto a la posición del centroide de Ag pura y este cambio se vuelve más marcado en la medida en la que el contenido de paladio aumenta; mientras que, el centroide de la banda  $4d$  de Pd se desplaza ligeramente hacia valores  $E_B$  más altos con respecto el Pd puro a medida que aumenta el contenido de plata.

El perfil resultante en los espectros se puede atribuir a la tendencia de Ag a llenar la banda  $4d$  del Pd, producto de la incorporación de plata en la estructura Pd, es decir, producto de la formación de la aleación; un efecto similar se ha observado para el sistema **Pd-Al** <sup>[74]</sup>. **Coulthard** y **Sham** afirman que estas variaciones espectrales observadas en la banda de valencia y su dependencia de la composición sugieren que, tanto Pd como Ag ganan carga electrónica con carácter  $d$  cuando están formando las aleaciones; no obstante, debe haber una pérdida de electrones de conducción no  $d$  (es decir, de carácter  $sp$ ) en uno o ambos sitios para conservar la carga. Debido a que Ag es un elemento menos electronegativo es capaz de perder carga, carga de carácter no  $d$  (es decir,  $s$  y  $p$ ) que se compensa parcialmente con la ganancia de carga  $d$ . En el caso de Pd, sus ligeros desplazamientos observados en los valores de  $E_B$  de sus bandas  $d$  (tanto  $4d$  como  $3d$ ) sugieren una disminución de carga no  $d$  en los sitios de Pd. Esto quiere decir que, en la aleación tanto Ag como Pd ganan carga de carácter  $d$  y pierden carga

<sup>74</sup> Fuggle, J. C.; Hillebrecht, F. U.; Zeller, R.; Zolnierok, Z.; Bennett, P. A.; Freiburg, C. Electronic structure of Ni and Pd alloys. I. X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands. *Phys. Rev. B* **1982**, *27*, 2145–2178.

<sup>75</sup> McLachlan, A. D.; Jenkin, G.; Leckey, R. C. G.; Liesegang, J. A valence band study of Ag-Pd alloys using ultraviolet photoelectron spectroscopy. *J. Phys. F Met. Phys* **1975**, *5*, 2415–2424.

<sup>76</sup> Hüfner, S.; Wertheim, G. K.; Wernick, J. H. X-Ray photoelectron spectra of the valence bands of some transition metals and alloys. *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 4511–4524.

de no carácter  $d'$ ; sólo en el caso de Ag esta pérdida es compensada parcialmente con carga  $d$ . Esta redistribución general de la carga concuerda con los argumentos de electronegatividad <sup>[77]</sup>. Por lo tanto, estos resultados revelan una interacción entre Ag y Pd en las muestras, lo que confirma la formación de una aleación nanoestructurada en las muestras bimetálicas analizadas y que no se trata de una simple mezcla de los metales puros.

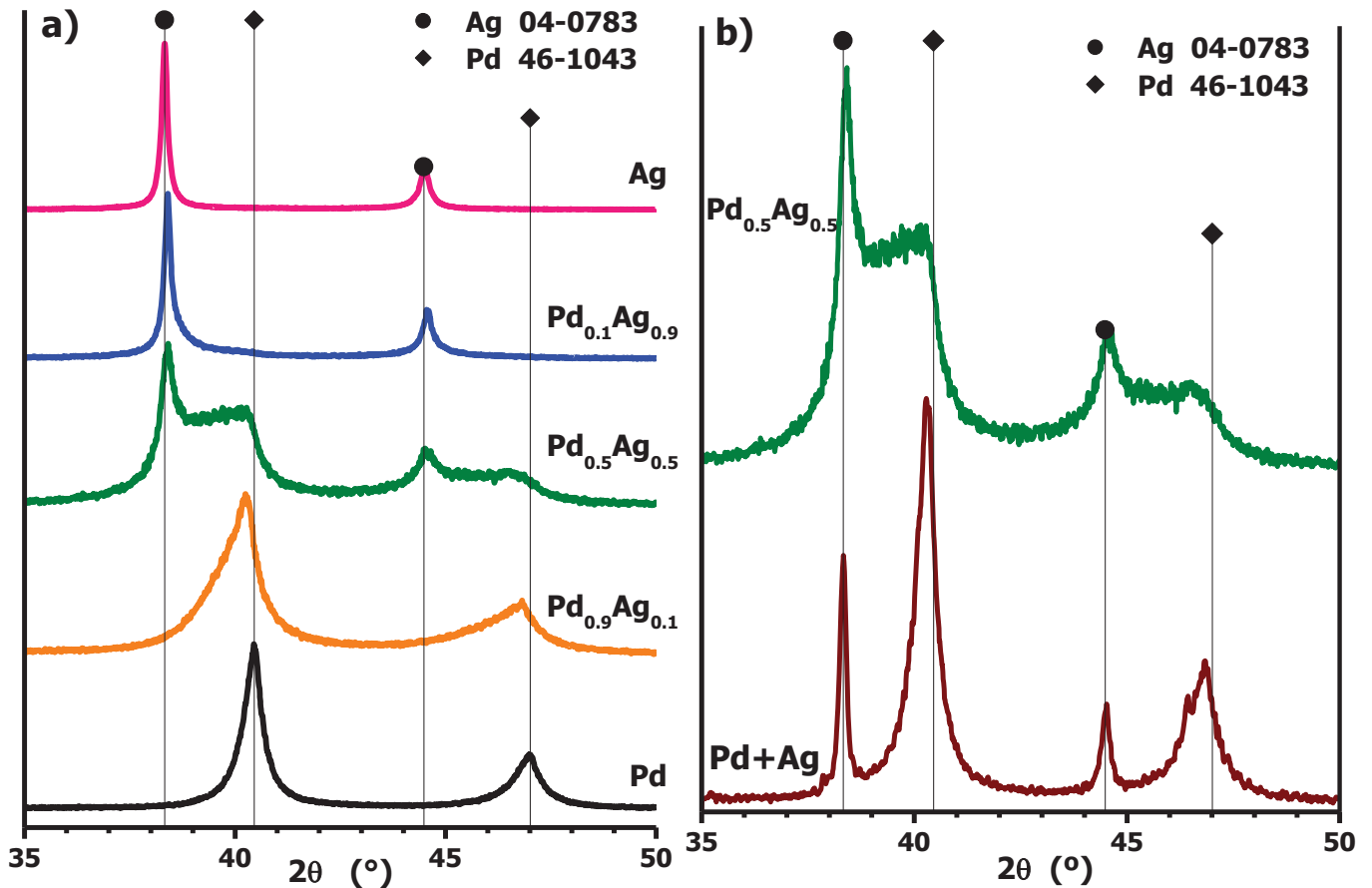
### Difracción de Rayos X en polvos

Los difractogramas para todas las muestras de  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  sintetizadas se muestran en la **Figura 4.2.5**. En el caso de los metales puros, las posiciones de picos de difracción observadas para las muestras de NP de Pd y Ag coinciden perfectamente con las informadas en el PDF **46-1043** y **04-0783**, respectivamente. Además, se puede observar que los picos de Pd son más anchos que los observados en la muestra de Ag, lo que indica que el primero tiene un tamaño de cristalito promedio más pequeño (12 y 29 nm, respectivamente, estimados con la ecuación de Scherrer).

Por otra parte, revisando el caso de las muestras bimetálicas; particularmente en la muestra  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$ , no se detectaron reflejos debidos a plata o paladio, lo que implica la ausencia de una fase monometálica segregada. Los picos observados están en posiciones cercanas a las informadas para Pd, pero ligeramente desplazadas hacia valores más bajos de  $2\theta$  (**Figura 4.2.5a**); esto se puede atribuir a una deformación en la red debido a la incorporación de átomos de plata para formar la nanoaleación Pd-Ag del tipo sustitucional. Tomando en cuenta que Ag tiene un radio atómico más grande que el Pd (**144 pm** y **137 pm**, respectivamente), se espera que la incorporación de este átomo ligeramente más grande "ensanche" la red, es decir, se observe un parámetro de red mayor en la fase aleada con respecto al parámetro de red del Pd puro y, por consiguiente, un desplazamiento hacia ángulos menores de sus picos de difracción. Este desplazamiento de los picos de difracción debido al desarrollo de una fase aleada se ha informado en sistemas bimetálicos similares, como Pd-Ni. <sup>[78]</sup>

<sup>77</sup> Coulthard, I.; Sham, T. K. Charge redistribution in Pd-Ag alloys from a local perspective. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4824–4827.

<sup>78</sup> Wu, Y.; Wang, D.; Zhao, P.; Niu, Z.; Peng, Q.; Li, Y. Monodispersed Pd-Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2046-2048.



**Figura 4.2.5.** Difractogramas de **a)** las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  y **b)** la comparación entre la muestra  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$  y una mezcla física de nanopartículas de Pd + Ag.

Otra característica notable en el difractograma es el ensanchamiento prominente de los picos, lo cual puede ser atribuible, en primer estancia, a un tamaño promedio de cristalita más pequeño con respecto a la muestra de Pd puro. Sin embargo, es importante notar que este ensanchamiento es bastante asimétrico, sobre todo cuando se incrementa el contenido de Ag, haciendo que los picos se extiendan ligeramente más hacia los valores de  $2\theta$  menores. Esto puede deberse a la contribución a la señal de difracción de partículas que presentan diferentes grados de distorsión en su red cristalina; es decir, valores de parámetro de red ligeramente diferente de partícula a partícula. Esto a su vez se puede vincular a una distribución no homogénea de Ag en cada partícula de Pd, lo que a su vez da lugar a la posibilidad de la coexistencia de poblaciones de partículas con una concentración de Ag ligeramente diferente a la “estequiométrica” o “promedio”.

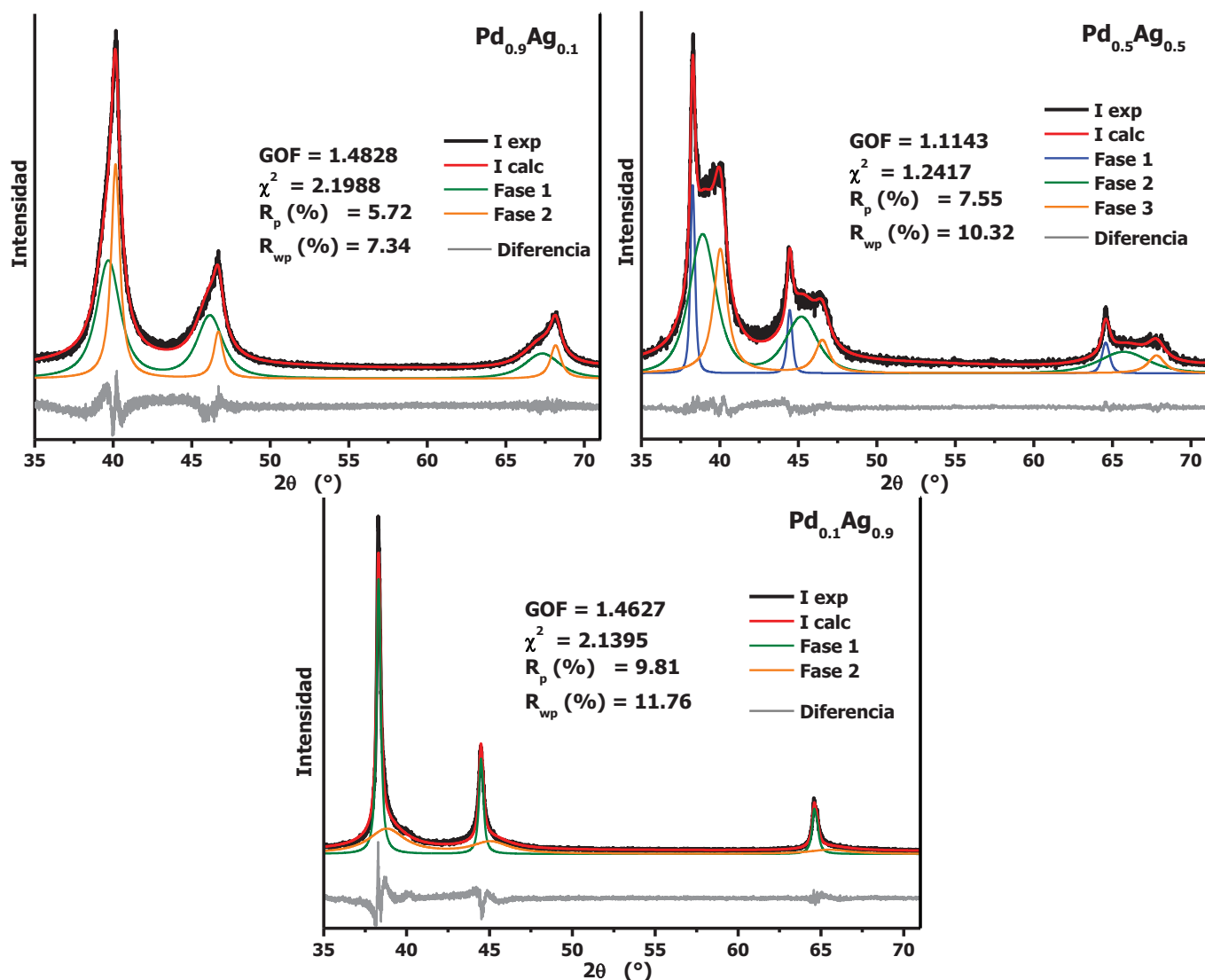
Para distinguir estas contribuciones, se realizó un proceso de refinamiento aplicado sobre los datos de difracción experimentales. Así por ejemplo, para la muestra **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>** (**Figura 4.2.6**), se encontró que dos conjuntos de picos podrían estar presentes en el difractograma:

**1)** Un primer conjunto de picos cuyas posiciones están en valores cercanos pero, se mantienen por debajo de las posiciones reportadas para Pd, lo que sugiere la presencia de una fase aleada rica en Pd, es decir, una aleación con una composición próxima a la estequiométrica **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>**; y

**2)** Otro conjunto de picos cuyas posiciones están en valores de ángulo  $2\theta$  ligeramente menores, probablemente debido a la presencia de otra fase aleada; esta fase presenta entonces un ensanchamiento de la red, inducido por un contenido de plata más alto. Asumiendo la **ley de Vegard** para este sistema, <sup>[79]</sup> la fase secundaria tendría una concentración de plata de alrededor del 17% atómico. Parece entonces que, este ensanchamiento así como el desplazamiento de los picos de difracción sugieren la formación de la aleación de Pd-Ag lo cual además, parece ser característico de este sistema. <sup>[80]</sup>

<sup>79</sup> Karakaya, I.; Thompson, W. T. T. The Ag-Pd (silver-palladium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. **1988**, 9, 237-243.

<sup>80</sup> Coulthard, I.; Sham, T. K. Charge redistribution in Pd-Ag alloys from a local perspective. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 4824-4827.



**Figura 4.2.6.** Resultados obtenidos del proceso de refinamiento aplicado a los difractogramas de las muestras Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>, Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub> y Pd<sub>0.1</sub>Ag<sub>0.9</sub>.

Un escenario similar ocurre en el caso de la muestra **Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>** sin embargo, como se puede observar en el difractograma, el ensanchamiento y desplazamiento de los picos es aún más severo, cubriendo un amplio intervalo de valores de  $2\theta$ . Los resultados del proceso de refinamiento indican la coexistencia de tres fases cristalinas (**Figura 4.2.6**), estas fases se pueden describir como aleaciones con diferente distribución de los elementos, es decir, con diferente contenido de plata y por ende, con diferente grado de ensanchamiento de la red. Además, un conjunto de picos bien resueltos aparecen cerca y ligeramente por arriba de las posiciones de Ag que podrían confundirse con los picos atribuidos a plata. Sin embargo, vale la pena mencionar que, de acuerdo con los espectros de absorción electrónica, la falta de banda *LSPR* sugiere la ausencia de plata segregada. Además, para propósitos de comparación, también se registró el patrón de difracción de una mezcla física de polvos de nanopartículas Pd y Ag sintetizados

previamente (**Figura 4.2.5b**); en contraste con la nanoaleación **Pd-Ag**, en la mezcla ambas fases, **Pd** y **Ag**, se identifican claramente por separado.

Por otro lado, la muestra **Pd<sub>0.1</sub>Ag<sub>0.9</sub>** parece tener la distribución de plata más homogénea ya que tiene el ensanchamiento menor; sus picos aparecen en  $2\theta$  valores ligeramente por encima de la plata, como se esperaría para esta aleación rica en Ag. Sin embargo, en una detallada vista (**Figura 4.2.6**) una pequeña contribución de una fase secundaria parece aparecer en valores de  $2\theta$  más altas, de acuerdo con el refinamiento que pertenecen a una pequeña cantidad de una fase aleado con un contenido de plata del 81% atómico.

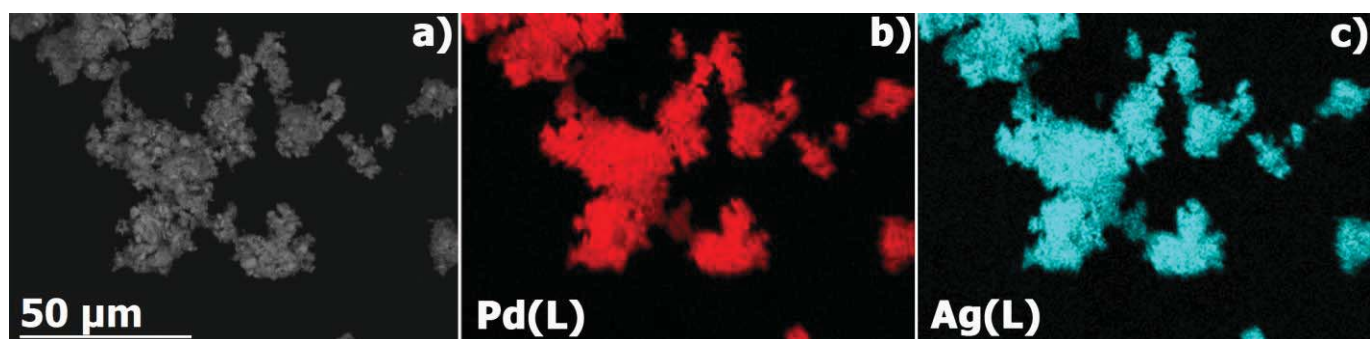
El proceso de refinamiento se logró con el software *Profex v3.11.1*.<sup>[81]</sup> En la **Figura 4.2.6**, se muestran los resultados obtenidos de este proceso de refinamiento sobre los difractogramas de las muestras **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>**, **Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>** y **Pd<sub>0.1</sub>Ag<sub>0.9</sub>**. Debido al ensanchamiento asimétrico observado en los picos, se supuso una fase aleatoria secundaria con un contenido de plata diferente del estequiométrico y la diferencia entre los datos calculados y experimentales se minimizó bajo este supuesto, como se puede observar en la muestra **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>**. Además, en el caso de **Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>**, la incorporación de una tercera fase conduce a una notable disminución en esta diferencia; vale la pena mencionar que en esta muestra, las fases 2 y 3 tienen anchos similares y, luego, parecen tener un tamaño de cristalita promedio similar, mientras que la fase 1 podría tener un tamaño de cristalita más grande.

Esta coexistencia de estas poblaciones con concentraciones de plata diferentes a la estequiométrica o promedio puede ser una consecuencia del método de síntesis y de la diferente distribución de plata en cada partícula.

### Microscopía Electrónica

Los resultados de la caracterización por medio de *SEM*, así como *EDS* de la muestra **Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>** se muestran en la **Figura 4.2.7**. Como se puede ver en los resultados del mapeo elemental, a pesar de que parecen ser zonas ricas en Ag en la muestra (zonas más brillantes en la **Figura 4.2.7c**), la distribución de ambos elementos es bastante homogénea, al menos en esta escala. Además, no se presenta evidencia de la segregación de los elementos, lo que corrobora los comentarios obtenidos por la respuesta óptica y el patrón de XRD de esta muestra.

<sup>81</sup> Döbelin, N., Kleeberg, R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1573-1580.



**Figura 4.2.7** a) Imagen obtenida mediante SEM de la muestra de nanoaleaciones  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$  y los mapas elementales de EDS correspondientes: b) Pd ( $L\alpha_1$ ) y c) Ag ( $L\alpha_1$ ).

Por otro lado, en la **Figura 4.2.8** se muestran los resultados de caracterización de HAADF-STEM de la muestra  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ . Como puede verse en las imágenes de la **Figura 4.2.8a, c y e**, se obtuvieron varios tamaños de partícula; la **Figura 4.2.8b** muestra el histograma de la distribución del tamaño de partícula, que parece tener una tendencia bimodal pero con un tamaño medio de partícula de aproximadamente  $6.52 \pm 0.15$  nm.

La **Figura 4.2.8c** muestra con más detalle una partícula de esta muestra, en la que puede observarse que, a pesar del orden cristalino exhibido, no es monocristalina y en su lugar, presenta defectos lineales y varios dominios cristalinos. Estos diferentes dominios cristalinos corroboran el desplazamiento observado y el ensanchamiento de los picos de difracción, debido a la deformación en diferente grado del parámetro de red. Además, el perfil de *EDS* conseguido a lo largo de esta partícula (**Figura 4.2.8d**) indica que, aunque la partícula está formada por Pd y Ag, la partícula parece tener una composición rica en Ag; probablemente pertenece a la población con contenido de plata superior a la estequiométrica, tal como fue señalado en las observaciones de DRX.

La **Figura 4.2.8e** muestra un detalle de otra partícula donde se pueden apreciar mejor estos defectos lineales, en este caso de tipo **macla**, incluso en este caso parece mostrar los cinco pequeños dominios monocristalinos asociados con las facetas de los planos  $\{111\}$ , formando el eje de simetría de orden 5, típico de estructuras icosaédricas, usualmente observado en nanopartículas mono y multimetálicas de metales nobles.<sup>[82,83]</sup> Esto es más claro en la imagen reconstruida por medio de la Transformada Rápida de Fourier inversa (*FFT* inversa) mostrada en la **Figura 4.2.8f**.

<sup>82</sup> Lee, Y.; Loew, A.; Sun, S. Surface- and Structure-Dependent Catalytic Activity of Au Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 755–761.

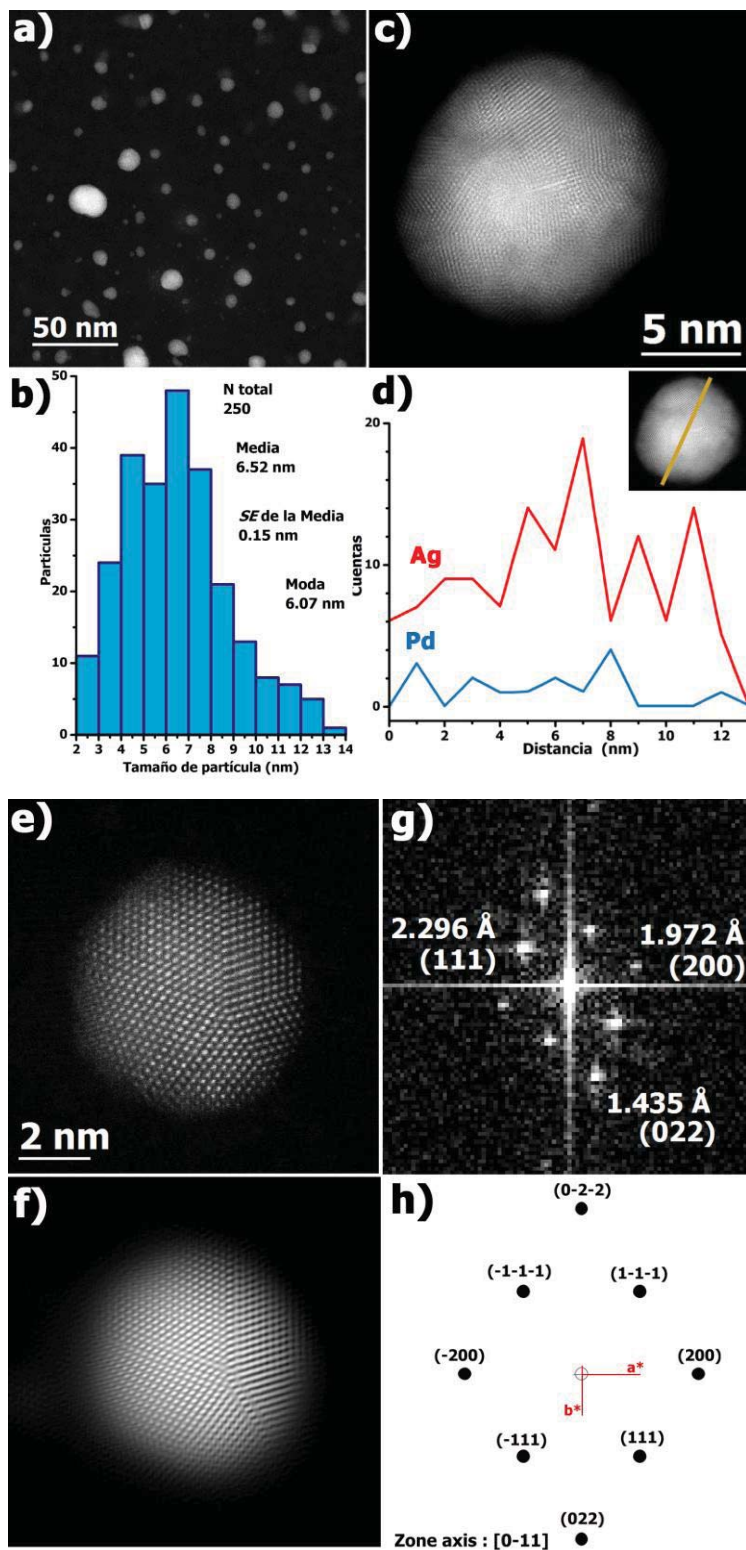
Adicionalmente, los valores de distancias interplanares medidos en la *FFT* mostrada en la **Figura 4.2.8g** parecen ser intermedios con respecto a los valores esperados para Pd y Ag. Por ejemplo, 2.29 Å es mayor que 2.24 Å, la distancia interplanar asociada al plano **(111)** de Pd, pero menor que 2.38 Å, la distancia del mismo plano en Ag. Esta tendencia también se puede observar en las otras distancias medidas; estos parecen coincidir con una estructura *fcc* con un valor de parámetro de red entre el de Pd y Ag, es decir, 3.99 Å aproximadamente. Además, las posiciones  $2\theta$  calculadas (con radiación  $K\alpha$  de Cu) para las reflexiones de estas distancias son 39.2, 45.98 y 64.93 °; lo cual concuerda con las observaciones de difracción de rayos X que se mostró en la **Figura 4.2.5** y **Figura 4.2.6**. Observaciones similares han sido señaladas por Yin y colaboradores para nanopartículas bimetálicas de este sistema. <sup>[84]</sup>

Por lo tanto, esta muestra parece estar compuesta por una aleación nanoestructurada de Pd-Ag *fcc* con una composición rica en Ag, sin embargo, no se detectaron zonas con Ag o Pd segregado ni patrones de mezcla segregados (**Figuras 1.2c** y **d**); todo en concordancia con la caracterización anterior.

<sup>83</sup> Khanal, S.; Bhattarai, N.; Velázquez-Salazar, J. J.; Bahena, D.; Soldano, G.; Ponce, A.; Mariscal, M. M.; Mejía-Rosales, S.; José-Yacamán, M. Trimetallic Nanostructures: The Case of AgPd-Pt Multiply Twinned Nanoparticles. *Nanoscale* **2013**, *5*, 12456–12463.

<sup>84</sup> Yin, Z.; Zhang, Y.; Chen, K.; Li, J.; Li, W.; Tang, P.; Zhao, H.; Zhu, Q.; Bao, X.; Ma, D. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4288 ff.





**Figura 4.2.8.** **a)** Imagen HAADF-STEM de baja ampliación de la muestra  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ ; **b)** histograma de distribución de tamaño de partícula; **c)** Detalle de alta magnificación de una partícula seleccionada así como su **d)** Perfil elemental, Pd (L) y Ag (L) a lo largo de la línea amarilla a través de la partícula en el recuadro; **e)** Otra partícula seleccionada y **f)** imagen reconstruida a partir de la FFT inversa; **g)** una FFT representativa de uno de los dominios monocristalinos en la partícula, y **h)** red cristalina recíproca simulada.

### 4.2.2 Evaluación de la Actividad catalítica en dos reacciones modelo

Las nanoaleaciones y en particular, aquellas basadas en **Pd** han atraído mucho interés y se han convertido en un tema recurrente debido principalmente a que en muchos casos la aleación con otros elementos metálicos no solo combina las propiedades de los constituyentes individuales sino que también muestra una mejora en las propiedades específicas debido a efectos sinérgicos, mostrando en consecuencia propiedades sobresalientes, diferentes de su contraparte macrocristalina, por ejemplo: características magnéticas distintivas, <sup>[85]</sup> buen desempeño en electrocatálisis, <sup>[86,87,88]</sup> así como una sobresaliente actividad catalítica. <sup>[89,90,91]</sup>

Precisamente, en cuestión de aplicaciones de catálisis, la disminución en el contenido de paladio es uno de los desafíos más recientes debido al costo y las reservas limitadas de metales nobles como lo es el Pd. En consecuencia, el uso de nanoaleaciones de Pd con metales no nobles como por ejemplo: **Fe, Co, Ni** o **Ag** <sup>[92,93,94,95]</sup> se ha convertido en una buena opción para abordar esta problemática.

De esta forma, la aleación de **Pd** y **Ag** podría no solo modificar las propiedades de Pd, mejorar su rendimiento y resistencia, sino también reducir en gran medida su costo <sup>[96,97]</sup> como catalizador en alguna reacción típicamente catalizada por especies de Pd; por ejemplo, la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. <sup>[98,99,100,101]</sup>

<sup>85</sup> Nazir, R.; Mazhar, M.; Akhtar, M. J.; Shah, M. R.; Nawazish, N.A.; Nadeem, M.; Siddique, M.; Mehmood, M.; Butt, N. M. *Nanotechnology*. **2008**, *19*, 185608 ff.

<sup>86</sup> Peng, C.; Yang, W.; Wu, E.; Ma, Y.; Zheng, Y.; Nie, Y.; Zhang, H.; Xu, J. *J. Alloys Compd.* **2017**, *698*, 250–258.

<sup>87</sup> Safavi, A.; Momeni, S.; Tohidi, M. *Electroanal.* **2012**, *24*, 1981-1988.

<sup>88</sup> Shen, S.Y.; Zhao, T.S.; Xu, J.B.; Li, Y.S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1001-1006.

<sup>89</sup> Kaiser, J.; Leppert, L.; Welz, H.; Polzer, F.; Wunder, S.; Wanderka, N.; Albrecht, M.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Kümmel, S.; Lu, Y.; Ballauff, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6487-6495.

<sup>90</sup> Wu, Y.; Wang, D.; Zhao, P.; Niu, Z.; Peng, Q.; Li, Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2046-2048.

<sup>91</sup> Javaid, R.; Kawasaki, S. I.; Suzuki, A.; Suzuki, T. M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1156-1163.

<sup>92</sup> Wu, Y.; Wang, D.; Zhao, P.; Peng, Q.; Li, Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2046-2048.

<sup>93</sup> Chen, M.; Zhang, Z.; Li, L.; Liu, Y.; Wang, W.; Gao, J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30914-30922.

<sup>94</sup> Kim, M.-R.; Choi, S.-H. *J. Nanomater.* **2009**, 302919:1 ff.

<sup>95</sup> Kim, S.-J.; Oh, S.-D.; Lee, S.; Choi, S.-H. *J. Indust. Eng. Chem.* **2008**, *14*, 449-456.

<sup>96</sup> Narayanan, R. *Molecules*. **2010**, *15*, 2124-2138.

<sup>97</sup> Maluenda, I.; Navarro, O. *Molecules*. **2015**, *20*, 7528-7557.

<sup>98</sup> Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.

<sup>99</sup> Deshmukh, K. M.; Qureshi, Z. S.; Bhatte, K. D.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R.; Bhanage, B. M. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2747-2751.

<sup>100</sup> Collins, G.; Schmidt, M.; O'Dwyer, C.; McGlacken, G.; Holmes, J. D. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3105-3111.

<sup>101</sup> Dewan, A.; Bharali, P.; Bora, U.; Thakur, A. J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 11758-11762.

### a. Reducción de 4-nitrofenol asistida por nanoaleaciones PdAg

La catálisis es una aplicación potencial de los sistemas bimetálicos nanoaleados, sobre todo porque como es sabido, materiales considerados inertes en macroescala (por ejemplo, Au) presentan actividad catalítica al reducir su tamaño. <sup>[102]</sup>

**Pal, Esumi** y colaboradores han utilizado la reacción de reducción del 4-nitrofenol (**4-NPh**) hacia 4-aminofenol (**4-APh**) en disolución acuosa y la han identificado como una prueba para examinar la actividad catalítica de nanopartículas metálicas. <sup>[103, 104]</sup> Este sistema de reacción se ha convertido en lo que se conoce como **reacción modelo** debido a que cumple con criterios como: debe ser una reacción sencilla, bien controlada, sin reacciones paralelas ni la formación de subproductos, además de llevarse a cabo en condiciones moderadas de reacción (presión atmosféricas y temperaturas lo más cercanas a temperatura ambiente) y con disolventes convencionales (por ejemplo, agua). <sup>[105]</sup>

Esta reacción puede ser seguida mediante espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible. Ya han sido probadas nanopartículas de Au, Pt, Pd, Ru y Ag como catalizadores para esta reacción modelo <sup>[106]</sup>. Sin embargo, hay pocos estudios sobre aleaciones nanoestructuradas para este modelo de reacción <sup>[107]</sup>. El modelo de reacción consiste en la reducción de 4-NPh en medio acuoso con la adición de NaBH<sub>4</sub>, los estudios hechos con este sistema sostienen que aunque el NaBH<sub>4</sub> es un agente reductor fuerte, la reacción de reducción no procede en ausencia de nanopartículas metálicas. Por otra parte, **Javaid** y colaboradores <sup>[108]</sup> han propuesto una modificación a este sistema de reacción, proponen llevar a cabo la reducción utilizando capas bimetálicas de Pd y Ag en un reactor tipo pistón, a 40 °C pero sin el uso de NaBH<sub>4</sub> como fuente de hidrógeno, sino ácido fórmico (**HFor**). En este caso el ácido fórmico transfiere hidrógeno, asistido por una capa Pd-Ag hacia el **4-NPh**, reduciéndolo a **4-APh** y oxidándose hacia **CO<sub>2</sub>**.

Esta última alternativa fue la que se utilizó para estudiar la actividad catalítica de las nanoaleaciones Ag-Pd sintetizadas en este trabajo. Para ello se utilizó una disolución acuosa  $2 \times 10^{-4}$  M de 4-nitrofenol (Fluka,  $\geq 99\%$ ) y  $1.8 \times 10^{-3}$  M de ácido fórmico (Mallinckrodt, 88%) la cual se puso en contacto con  $2 \times$

<sup>102</sup> Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2467-2505.

<sup>103</sup> N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Colloids Surf., A.* **2002**, 196, 247-257.

<sup>104</sup> K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura. *Langmuir.* **2004**, 20, 237-243.

<sup>105</sup> Hervés, P.; Pérez-Lorenzo, M.; Liz-Marzan, L. M.; Dzubiella, J.; Lu, Y.; Ballauff, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5577-5587.

<sup>106</sup> Antonels, N. C.; Meijboom, R. *Langmuir.* **2013**, 29, 13433-13442.

<sup>107</sup> Kaiser, J.; Leppert, L.; Welz, H.; Polzer, F.; Wunder, S.; Wanderka, N.; Albrecht, M.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Kümme, S.; Lu, Y.; Ballauff, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6487-6495.

<sup>108</sup> Javaid, R.; Kawasaki, S.-I.; Suzuki, A.; Suzuki, T. M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 1156-1163.

$10^{-3}$  M moles de "metal", se probaron 4 composiciones  $X_{Pd} = 1.0$  (paladio puro),  $X_{Pd} = 0.9$ ,  $X_{Pd} = 0.1$  y  $X_{Pd} = 0.0$  (plata pura) manteniendo una temperatura de 50 °C y con agitación magnética moderada. La reacción fue seguida en el tiempo por espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible; sin embargo, las que mostraron una actividad apreciable fueron solamente  $X_{Pd} = 1.0$  y  $X_{Pd} = 0.9$ .

En la **Figura 4.2.6a** y **b** se muestran los espectros de absorción medidos para la interacción entre **4-NPh** y las nanoaleaciones Ag-Pd. En los dos casos allí mostrados se puede observar la banda de absorción característica del **4-NPh** en **317 nm** (**Figura 4.2.9c**) al inicio del experimento. En ambos casos, paladio puro y nanoaleación esta banda característica del fenol disminuye en intensidad con respecto el tiempo, lo que se traduce como una disminución en la concentración de **4-NPh**.

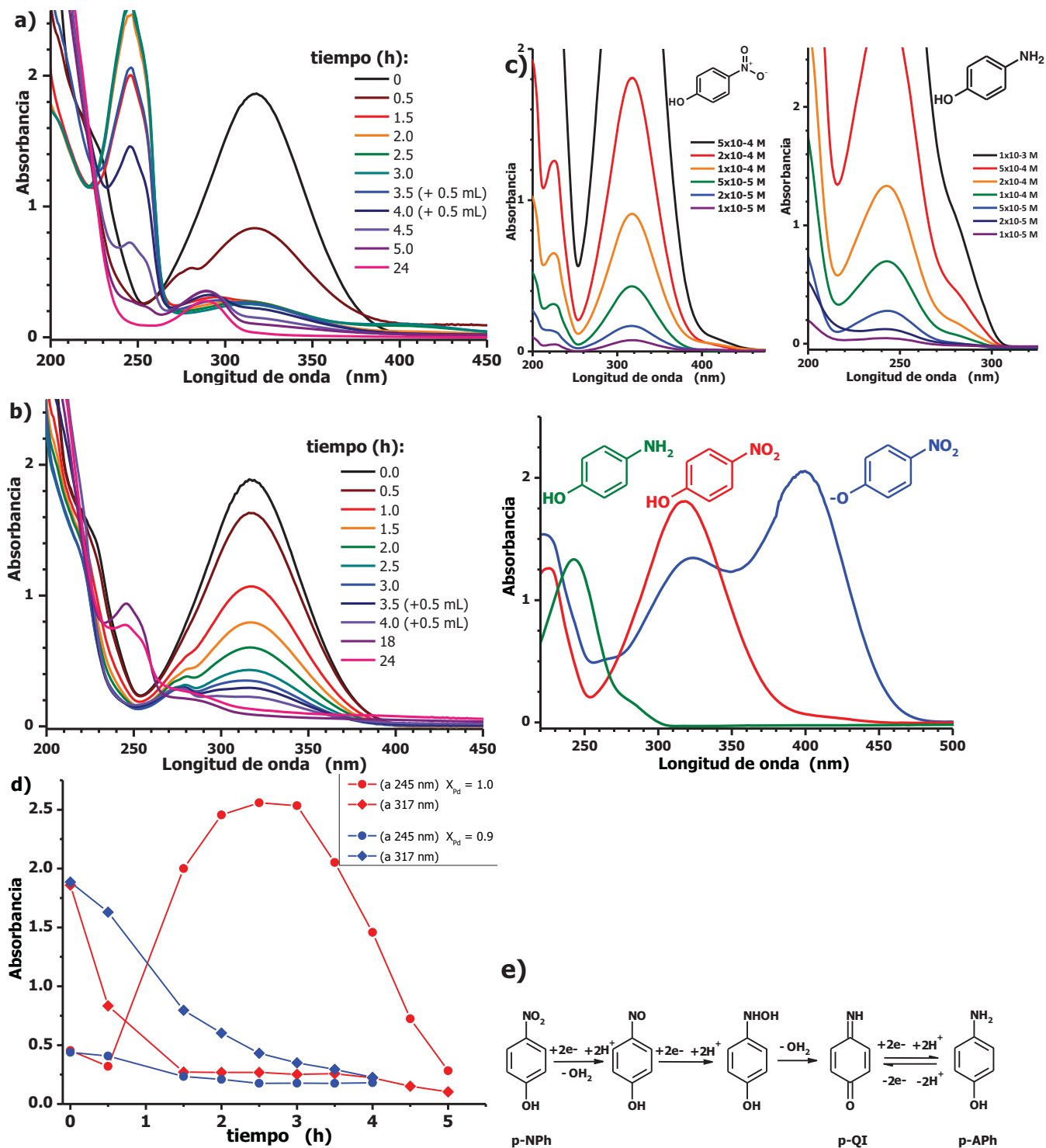
Puede verse que en el caso de paladio puro, hay una abrupta disminución de la concentración de **4-NPh** lo cual está acompañado de la evolución de una banda adicional en las vecindades de los 250 nm, la cual es claramente visible desde 1.5 horas y es característica del **4-APh** (**Figura 4.2.9c**) lo que representa un resultado positivo para la actividad catalítica de las partículas de paladio. En el caso de la nanoaleación (**Figura 4.2.9b**) se observa también una disminución de la concentración **4-NPh** y la aparición de una banda alrededor de 250 nm, característica del **4-APh** no obstante, es evidente que en este caso tanto la disminución de **4-NPh** como el aumento de **4-APh** ocurren de forma más paulatina.

Por otra parte, es importante puntualizar que, además de la banda de **250 nm** aparece otra centrada cerca de los **290 nm**, la cual se alcanza a apreciar desde los primeros tiempos de seguimiento, dicha banda no se puede atribuir a ninguno de los reactivos utilizados ni al producto esperado, lo que sugiere la presencia de otra especie en la disolución. Es importante señalar también que la banda atribuida al **4-APh** en la **Figura 4.2.9a** aumenta en los primeros tiempos de seguimiento de la reacción pero después de las 3 horas comienza a disminuir hasta su total extinción, con el concomitante incremento de la banda de **290 nm**. Algo similar ocurre en la **Figura 4.2.9b**.

Lo anterior esto se encuentra ilustrado en la **Figura 4.2.9d** e indica que la concentración de **4-APh** aumenta debido a la reducción de **4-NPh** pero que a su vez el **4-APh** es consumido por otra reacción que da origen al producto responsable de la banda de **290 nm**. **Boateng** y **Brajter-Toth** estudiaron la reducción electroquímica del **4-NPh** en disolución acuosa y han reportado que el proceso de reducción puede llevar al fenol hasta **4-iminoquinina (4-IQ)** <sup>[109]</sup>. Esto sugiere que, debido al exceso de **HFor** y a

<sup>109</sup> Boateng, A.; Brajter-Toth, A. Nanomolar detection of p-nitrophenol via *in situ* generation of p-aminophenol at nanostructured microelectrodes. *Analyst*. **2012**, *137*, 4531-4538.

la presencia de las NPs metálicas se está favoreciendo la reducción del **4-NPh** a **4-APh**. Se puede concluir entonces que, la reacción se ve favorecida por la presencia de paladio hasta un producto incluso más reducido que el **4-APh** y también, de alguna manera la presencia de plata puede “modular” ese proceso de reducción.



**Figura 4.2.9.** Variación en el tiempo de los espectros de absorción UV-vis de la reacción entre 4-NPh y ácido fórmico en presencia de **a)** NPs de Pd y de **b)** nanoaleación Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>; **c)** Espectros de 4-NPh (izquierda) y 4-Aph (derecha) en disolución acuosa y comparativa de los espectros de 4-Aph (pH = 4), 4-NPh (pH ~ 4) y 4-nitrofenolato (pH = 10); **d)** perfiles de absorbancia contra tiempo en los máximos de 4-Aph (círculos) y 4-NPh (rombos) para la muestra de paladio puro (X<sub>Pd</sub> = 1.0, líneas rojas) y la aleación (líneas azules). **e)** Esquema de reducción del 4-NPh propuesto por **Boateng** y **Brajter-Toth** <sup>[110]</sup>.

<sup>110</sup> Boateng, A.; Brajter-Toth, A. Nanomolar detection of p-nitrophenol via in situ generation of p-aminophenol at nanostructured microelectrodes. *Analyst*. **2012**, *137*, 4531-4538.

Adicionalmente, otro grupo de investigación dentro de la Facultad de Química no apoyó realizando pruebas de este sistema (con las mismas composiciones) como catalizador para una reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura entre **ácido fenilborónico** y **1-nitro-4-yodo benceno**, donde ambas composiciones han demostrado tener una actividad catalítica apreciable y cuyos resultados se discuten a continuación.

## b. Catálisis de la reacción Suzuki-Miyaura

Uno de los objetivos de sintetizar estas aleaciones **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** con  $x \geq 0.1$  es para estudiar el efecto en la actividad catalítica de la incorporación de plata en la red de paladio. Este estudio se hizo en colaboración con otro grupo de investigación dentro de la Facultad de Química. El experimento consiste en utilizar estas nanoaleaciones como catalizador para una reacción de acoplamiento del tipo **Suzuki-Miyaura** entre **ácido fenilborónico** y el **1-nitro-4-yodobenceno** en una mezcla etanol-agua 1:3 v/v. La carga de catalizador fue del 1% mmol con respecto la cantidad del 1-nitro-4-yodobenceno. Tanto en el caso de paladio puro como de las nanoaleaciones **Pd-Ag** se observaron buenos rendimientos (>90%), en tiempos de reacción relativamente cortos y además sin la formación de subproductos; los resultados obtenidos se resumen también en la **Tabla 4.2.1**.

La reacción de acoplamiento cruzado **C-C** entre el ácido fenilborónico y un haluro de arilo, conocida como reacción Suzuki-Miyaura, es una reacción que ha sido ampliamente estudiada y se considera una reacción modelo. Además, esta reacción de acoplamiento es una de las metodologías más eficientes entre las reacciones de acoplamiento para la síntesis de biarilos que utilizan haluros de arilo y ácidos arilborónicos, también se usa ampliamente para la síntesis de productos naturales, agroquímicos, aminoácidos naturales, nucleósidos y derivados de nucleótidos. productos químicos finos y productos farmacéuticos intermedios. <sup>[111,112,113,114,115]</sup> En esta sección, se evaluó la actividad catalítica de las nanoaleaciones sintetizadas **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** sobre la reacción de Suzuki-Miyaura entre el ácido fenilborónico y el 1-yodo-4-nitrobenzoceno como reacción modelo.

<sup>111</sup> Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.

<sup>112</sup> Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron.* **2002**, *58*, 9633-9695.

<sup>113</sup> Heravi, M. M.; Hashemi, E. *Tetrahedron.* **2012**, *68*, 9145-9178.

<sup>114</sup> de Vries, J. G. en *Organometallics as catalysts in the fine chemical industry*; Beller, M.; Blaser, H. U., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry 42; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 2012, pp 1-34.

<sup>115</sup> Hervé, G.; Sartori, G.; Enderlin, G.; Mackenzie, G.; Len, C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 18558-18594.

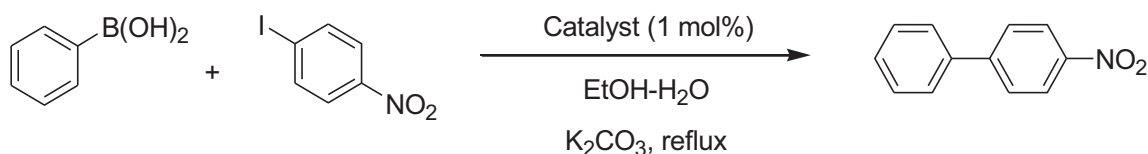
En el caso de la reacción llevada a cabo en presencia de **NPs** de **Pd** puro; la reacción se completó después de 5 minutos y el producto deseado, **4-nitrobifenilo**, se obtuvo con 92% de rendimiento (**Tabla 4.2.1**, entrada 1); vale la pena mencionar que este resultado demuestra que las **NPs** sintetizadas como Pd tienen una actividad catalítica notable en las condiciones estudiadas en lugar de comportarse como especies inactivas como el material conocido como **Pd negro**; <sup>[116]</sup> además, sin la necesidad de adicionar algún tipo de ligante o estabilizador.

Si bien el buen desempeño de lo anterior, la disminución en el contenido de paladio en este tipo de catalizadores, manteniendo buenas actividades, es uno de los desafíos más recientes. En este contexto, se estudió el rendimiento de las nanoaleaciones **Pd-Ag** con un contenido de plata considerable, es decir, las muestras **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** con  $x \geq 10$ . Los resultados, resumidos en la **Tabla 4.2.1**, muestran que a pesar de ello se observa un aumento sensible de los tiempos de reacción con **Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>** y **Pd<sub>0.1</sub>Ag<sub>0.9</sub>** (entradas 3 y 4, respectivamente), se obtienen excelentes rendimientos. Además, en todos los casos, no se detectaron subproductos y no se observó evidencia de envenenamiento en los catalizadores.

Además, la actividad catalítica de las **NPs** de **Ag** bajo las mismas condiciones de reacción estuvo prácticamente ausente, ya que el 4-nitrobifenilo no se observó en la reacción incluso después de 24 horas (**Tabla 4.2.1**, entrada 5).

<sup>116</sup> Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Montingelli, F. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6040–6044.



**Tabla 4.2.1.** Resultados en la reacción de Suzuki-Miyaura, catalizada por nanoaleaciones  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ .

	Catalizador	Tiempo de reacción	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
<b>1</b>	Pd	5 minutos	92
<b>2</b>	$\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$	25 minutos	93
<b>3</b>	$\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$	6 horas	94
<b>4</b>	$\text{Pd}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}$	19 horas	97
<b>5</b>	Ag	24 horas	0
<b>6</b>	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	24 horas	48

Condiciones de reacción: Ácido fenilborónico (2.2 mmol), 1-iodo-4-nitrobenzono (2 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4 mmol), y el catalizador (0.02 mmol) en 12 mL de una mezcla EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  (3:1 v/v); la reacción fue seguida mediante cromatografía de capa fina (con hexano). <sup>a</sup>Rendimiento del producto aislado.

Estos resultados indican que la actividad de las nanoaleaciones disminuye considerablemente a medida que aumenta el contenido de plata, sin embargo, no parece ser una respuesta lineal con respecto al contenido de plata (o paladio), por ejemplo: el tiempo observado en  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$  no es el punto medio entre Ag y Pd. Sugiere que la actividad observada se debe no solo a la cantidad de Pd, sino que la aleación tiene un papel en el proceso catalítico y, por lo tanto, la respuesta observada puede ser un efecto de la aleación. Debido a esto, la aleación de Pd y Ag podría lograr reducir los costos de los catalizadores (economía de átomos) y mejorar su resistencia al envenenamiento <sup>[117,118]</sup>.

La aplicación de sistemas bimetálicos como el **Pd-Ag** como catalizador ha sido poco estudiada, **Chen** y colaboradores han aplicado las nanopartículas de Pd-Ag, Pd y bimetálicas soportadas en óxido de grafeno reducido (*RGO*) como catalizadores en las reacciones Suzuki-Miyaura y Sonogashira y buenos

<sup>117</sup> Narayanan, R. Recent Advances in Noble Metal Nanocatalysts for Suzuki and Heck Cross-coupling Reactions. *Molecules*. **2010**, *15*, 2124-2138.

<sup>118</sup> Maluenda, I.; Navarro, O. Recent Developments in the Suzuki-Miyaura Reaction: 2010-2014. *Molecules*. **2015**, *20*, 7528-7557.

rendimientos se han observado con ambos: Pd y la muestra bimetálica <sup>[119]</sup>. Considerando que **Jie** y colaboradores han usado compuestos de plata como aditivos en el acoplamiento de Sonogashira catalizado con Pd, observando buenos rendimientos también; han propuesto una función importante de la especie **Ag<sup>+</sup>** en la etapa de transmetalación en este ciclo catalítico <sup>[120]</sup>. Sin embargo, el papel de la plata en estado de oxidación cero en estas reacciones de acoplamiento cruzado aún no está claro. **Li** y colaboradores han estudiado el catalizador de Pd-Ag bimetálico para la aminación reductiva de nitroarenos <sup>[121]</sup>.

De acuerdo con los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que: **1)** la adición oxidante del fragmento **Ar<sub>1</sub>-X** sobre el paladio para conducir el complejo organopaladio **Ar<sub>1</sub>-Pd<sup>2+</sup>-X** (que es indispensable para que el proceso de transmetalación dé lugar al producto de acoplamiento cruzado **Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub>**, ver **Esquema 4.2.1**) es el paso determinante en el ciclo catalítico; <sup>[122,123]</sup> y **2)** las reacciones catalíticas sobre superficies metálicas pueden considerarse reacciones químicas entre ácidos y bases blandos (especialmente con yodo como en este caso) <sup>[124]</sup>.

El efecto de la aleación observado en el rendimiento del catalizador se debe probablemente a una combinación de estos escenarios:

- 1)** La presencia de plata modifica la estructura electrónica (y por lo tanto, la dureza química) del paladio de tal forma que el paladio es menos susceptible a la reacción con yodo, es decir, menos susceptible a la oxidación; en consecuencia, la adición oxidante se hizo más lenta que con Pd puro.
- 2)** La interacción **Ag-I** (tanto químicamente más blando y, por lo tanto, más favorecida) establece un proceso competitivo para la interacción **Pd-I**, también haciendo que la adición oxidante sea más lenta a medida que aumenta el contenido de plata.

<sup>119</sup> Wu, Y.; Wang, D.; Zhao, P.; Niu, Z.; Peng, Q.; Li, Y. Monodispersed Pd-Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2046-2048.

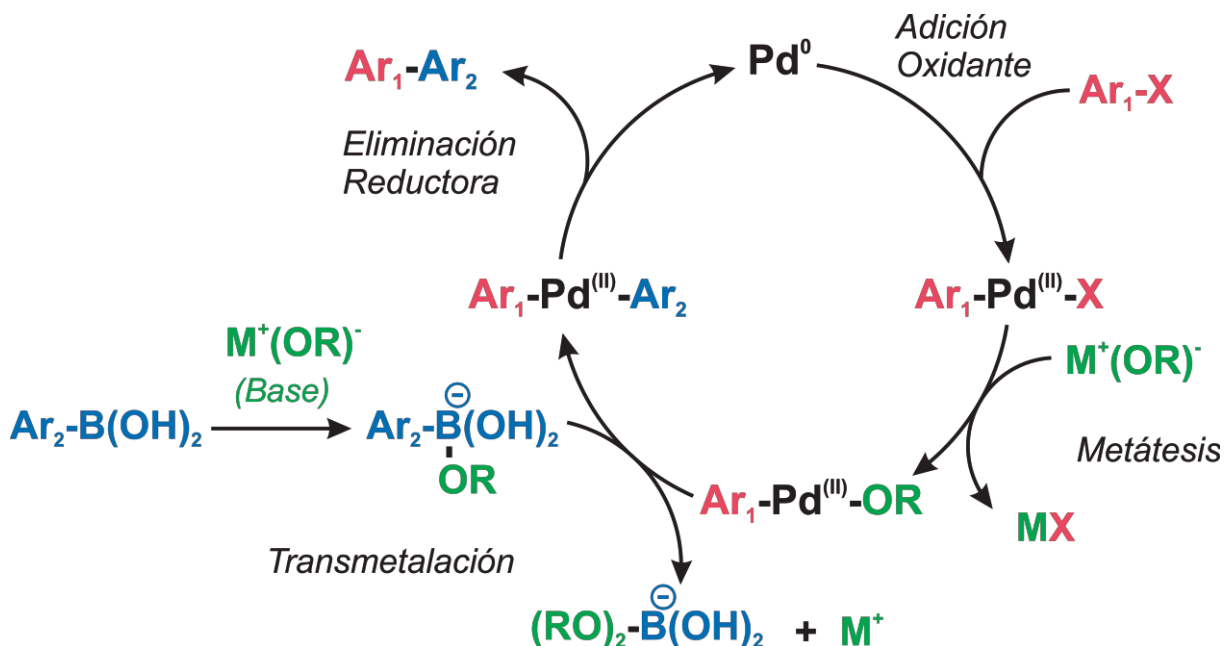
<sup>120</sup> Jie, X.; Shang, Y.; Hu, P.; Su, W. Palladium-catalyzed Oxidative Cross-Coupling Between Heterocycles and Terminal Alkynes with Low Catalyst Loading. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3630-3633.

<sup>121</sup> Li, L.; Niu, Z.; Cai, S.; Zhi, Y.; Li, H.; Rong, H.; Liu, L.; Liu, L.; He, W.; Li, Y. A PdAg Bimetallic Nanocatalyst for Selective Reductive Amination of Nitroarenes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6843-6845.

<sup>122</sup> Jie, X.; Shang, Y.; Hu, P.; Su, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3630-3633.

<sup>123</sup> Djakovitch, L.; Köhler, K.; de Vries, J. G., en *Nanoparticles and Catalysis*; Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH : Berlin, 2008; Chapter 10, pp 340-342.

<sup>124</sup> Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1985**, *82*, 6723-6726.



**Esquema 4.2.1.** Representación de la vía de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. <sup>[125,126]</sup>

Por otro lado, cuando la reacción de acoplamiento cruzado se llevó a cabo empleando  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (un catalizador común para la reacción de Suzuki-Miyaura) bajo las mismas condiciones de reacción, el producto deseado se obtuvo solo con un rendimiento del 48% (**Tabla 4.2.1**, entrada 6). Por lo tanto, las ventajas sobresalientes ofrecidas por las nanoaleaciones probadas sobre  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  son: mejor rendimiento en las condiciones de reacción (reflujo en un medio etanol:agua, 3:1 en volumen); así como la estabilidad al aire y la humedad y fácilmente recuperables.

Otro problema importante es la capacidad de reutilización del catalizador; a este respecto, también se probó la reciclabilidad de la nanoaleación de  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$  en la reacción del modelo. Para este propósito se usaron 10% en moles en lugar de 1% en moles del catalizador (**Tabla 4.2.2**, entradas 1-6). Después de la primera ejecución (entrada 1), la muestra  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$  usada se separó por centrifugación, y se lavó con agua y etanol, y se reutilizó en otras cinco pruebas (entradas 2-6); el 4-nitrobifenilo deseado se obtuvo con rendimientos excelentes en todos los casos y no se observó una pérdida significativa de actividad catalítica.

<sup>125</sup> Suzuki, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147–168.

<sup>126</sup> Kürti, L.; Czakó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; Elsevier Academic Press: Burlington, 2005; pp. 448-449.

**Tabla 4.2.2.** Experimentos de reciclaje del catalizador Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub> en la reacción de Suzuki-Miyaura, todas las reacciones se detuvieron a los 5 minutos.

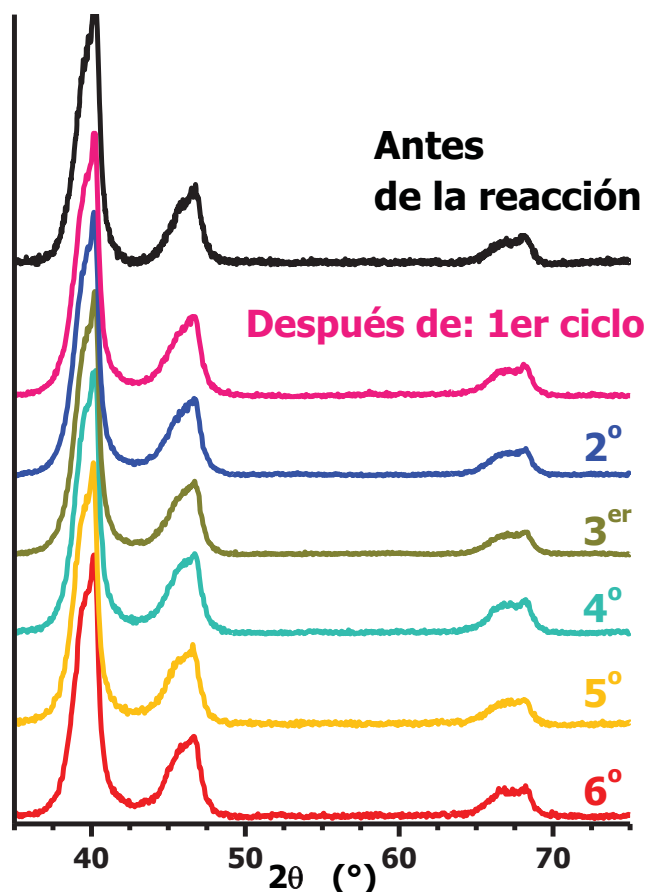
	<b>Catalizador <sup>a</sup></b>	<b>Rendimiento (%)<sup>b</sup></b>
<b>1</b>	Pd <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> (1 <sup>er</sup> ciclo)	97
<b>2</b>	Pd <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> (2 <sup>o</sup> ciclo)	97 <sup>c</sup>
<b>3</b>	Pd <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> (3 <sup>er</sup> ciclo)	98 <sup>c</sup>
<b>4</b>	Pd <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> (4 <sup>o</sup> ciclo)	96 <sup>c</sup>
<b>5</b>	Pd <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> (5 <sup>o</sup> ciclo)	97 <sup>c</sup>
<b>6</b>	Pd <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> (6 <sup>o</sup> ciclo)	98 <sup>c</sup>

Condiciones de reacción: Ácido fenilborónico (2.2 mmol), 1-iodo-4-nitrobenceno (2 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 mmol), y <sup>a</sup> **0.02 mmol** (10 mol%) de catalizador en 12 mL de una mezcla EtOH-H<sub>2</sub>O (3:1 v/v); la reacción fue seguida mediante cromatografía de capa fina (con hexano). <sup>b</sup> Rendimiento del producto aislado. <sup>c</sup> Rendimiento del producto aislado de los ciclos sucesivos.

Además, el polvo recuperado después de cada ejecución se analizó mediante difracción de rayos X y se comparó con nanoaleación de **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>** reciente. Los resultados se muestran en la **Figura 4.2.7** donde sólo las reflexiones atribuidas a la nanoaleación están presentes en todos los difractogramas; la ausencia de picos adicionales significa que no están emergiendo fases adicionales en el catalizador y que el ancho de los picos no parece estar alterado, por lo tanto, los NP no evolucionan en partículas más grandes y sugieren que la nanoaleación podría usarse incluso para ejecuciones posteriores. Todos los resultados anteriores demuestran el alto rendimiento catalítico, la estabilidad y la capacidad de reutilización de las nanopartículas **Pd<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>** para esta reacción de acoplamiento.

Cabe resaltar que esta reacción se logra llevar a cabo en un medio de reacción moderado y mediante el uso de estas aleaciones nanoestructuradas se evita el uso de ligantes como fosfinas, las cuales son comúnmente utilizadas como agentes estabilizadores y para retardar el agotamiento del catalizador en

este tipo de reacción <sup>[127, 128]</sup>. En este contexto, es importante evaluar la capacidad de las nanoaleaciones para ser reusadas como catalizador, para ello se llevo a cabo una secuencia de reacciones reutilizando el catalizador, en este caso, la composición  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$ , como puede observarse en la **Figura 4.2.7b**, no parece haber formación de compuestos de Ag o Pd, así como tampoco hay evidencia de la segregación de alguno de los elementos que conforman la aleación, al menos después de haber reutilizado 5 veces. No obstante, dado la manipulación que se da al producto de la reacción para cuantificar el rendimiento, la cantidad de catalizador disminuye en cada ciclo.



**Figura 4.2.7.** Difractogramas del sólido recuperado de la muestra  $\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$  antes y después de cada ciclo de reacción de acoplamiento.

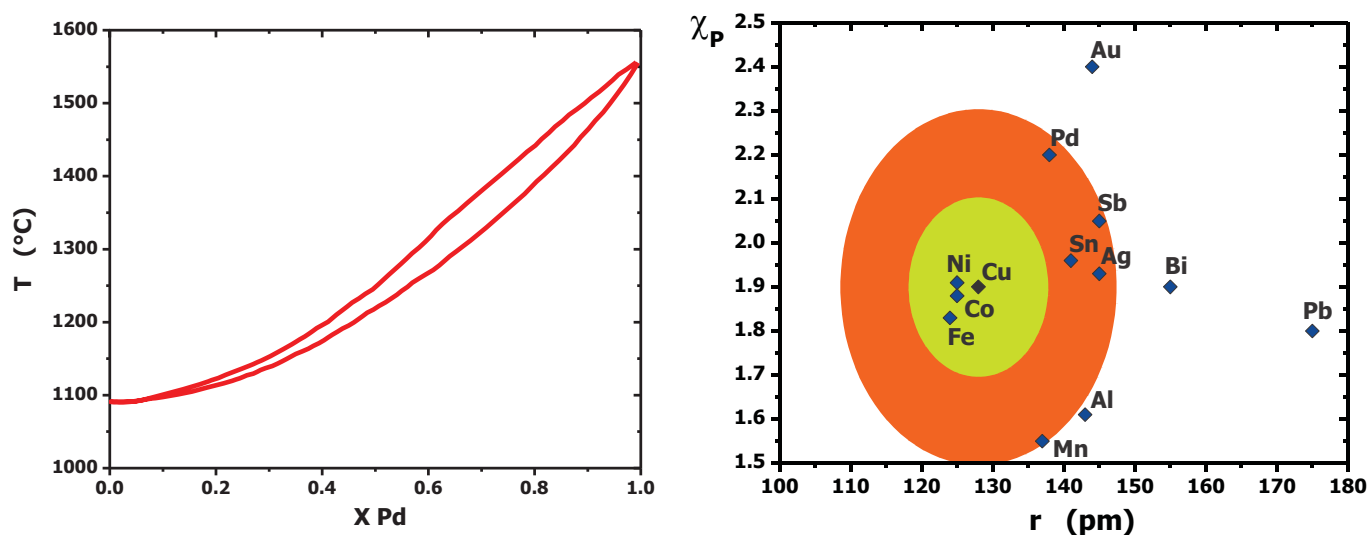
<sup>127</sup> Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution. *Organic Letters*. **2000**, 2, 2385-2388.

<sup>128</sup> Caló, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Montingelli, F. Pd Nanoparticles as Efficient Catalysts for Suzuki and Stille Coupling Reactions of Aryl Halides in Ionic Liquids. *Journal of Organic Chemistry*. **2005**, 70, 6040-6044.

### 4.3 Sistema Cu-Pd

El sistema **Cu-Pd** en su variante macrocristalina ha sido bastante estudiado debido, probablemente, a que se trata de un sistema muy favorecido para la formación de aleaciones y por ende presentan una alta solubilidad mutua como se puede observar en el diagrama de fases para este sistema mostrado en la **Figura 4.3.1**; ambos metales adoptan una estructura *fcc*, no son muy diferentes en cuanto a electronegatividad: 1.90 y 2.20 para **Cu** y **Pd** en la escala de Pauling, respectivamente y sus radios atómicos tampoco son tan diferentes (135 pm y 137 pm, respectivamente); estas propiedades quedan en manifiesto en su diagrama de Darken-Gurry mostrado también en la **Figura 4.3.1**.

La variante nanoestructurada por su parte, ha recibido mucha atención debido a su potencial aplicación en procesos como: la reducción fotocatalítica de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$ , electroreducción de  $\text{CO}_2$  y como catalizador en la reacción de reducción de oxígeno (**ORR**, por sus siglas en inglés). En la presente contribución se demuestra la utilidad de la ruta de reducción mecanoquímica para la obtención de nanoaleaciones binarias Cu-Pd con diferentes composiciones. La caracterización mediante XRD, espectroscopía de absorción electrónica y *SEM-EDS* indica que no hay evidencia de segregación de alguno de los metales; mientras que en *TEM* se logran observar partículas relativamente pequeñas (alrededor de 5.5 nm) y agregados moniliformes, algo que parece ser característico de los sistemas aleados con Pd.



**Figura 4.3.1.** Diagrama de fases para el sistema Cu-Pd macrocristalino y Diagrama de Darken Gurry para aleaciones macrocristalinas basadas en cobre.

### 4.3.1 Caracterización

#### Espectroscopía electrónica de absorción

Como se ha puesto de manifiesto en los resultados de los sistemas presentados anteriormente, la espectroscopia de absorción electrónica es una técnica importante que ofrece información sobre el ordenamiento en sistemas bimetalicos que incluyen un metal plasmónico como es el caso del **Cu**, debido a que las propiedades ópticas de las nanoaleaciones están íntimamente conectadas a su estructura electrónica <sup>[129, 130]</sup>.

De esta manera, los espectros de absorción electrónica de las muestras bimetalicas **Cu<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub>** sintetizadas se muestran en la **Figura 4.3.2**; en el caso de la muestra de cobre puro ( $x = 1.0$ ) se puede observar una banda ancha centrada en aproximadamente **560 nm**, lo que puede atribuirse a la banda de resonancia plasmónica de superficie (*SPR*) típica del cobre, notificada entre **550 y 600 nm** <sup>[131,132,133]</sup>. Además, la amplitud de esta banda se ha atribuido a una distribución de tamaño relativamente amplia. Es importante resaltar que esta muestra de cobre se obtuvo sin agentes modificadores de superficie (*caping agents* en inglés) y en condiciones ambientales por lo que obtener una muestra de este metal nanoestructurado es un logro importante, sobre todo tomando en cuenta el método de síntesis. Sobre el espectro del paladio puro, éste es totalmente plano y no muestra una banda de plasmón en la región estudiada de UV-vis, que ya se ha informado <sup>[134, 135]</sup>.

<sup>129</sup> Cottancin, E.; Pellarin, M. Optical Probes of the Chemical Structure in Metallic Nanoalloys. En *Nanoalloys*; Elsevier, 2013; pp 203–245.

<sup>130</sup> Ruiz-Ruiz, V.-F.; Zumeta-Dubé, I.; Díaz, D.; Arellano-Jiménez, M. J.; José-Yacamán, M. Can Silver Be Alloyed with Bismuth on Nanoscale? An Optical and Structural Approach. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (1), 940–949.

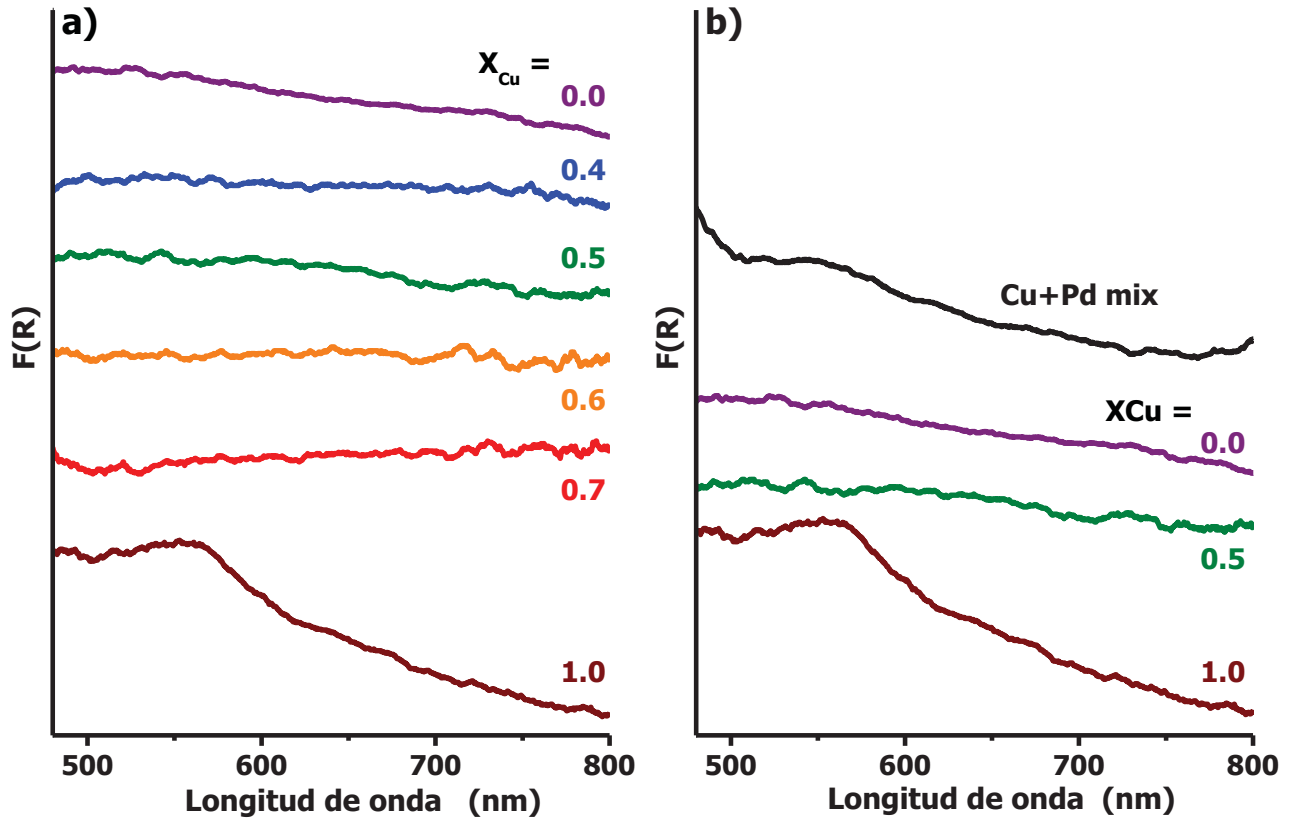
<sup>131</sup> Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken, A. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1446–1452.

<sup>132</sup> Creighton, J. A.; Eadon, D. G. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881–3891.

<sup>133</sup> Dilshad, N.; Ansari, M. S.; Beamson, G.; Schiffrin, D. J. Amines as dual function ligands in the two-phase synthesis of stable Au<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub> binary nanoalloys. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10514.

<sup>134</sup> Pech-Pech, I.E.; Gervasio, D. F.; Godínez-García, A.; Solorza-Feria, O.; Pérez-Robles, J. F. Nanoparticles of Ag with a Pt and Pd rich surface supported on carbon as a new catalyst for the oxygen electroreduction reaction (ORR) in acid electrolytes: Part 1. *Journal of Power Sources.* **2015**, *276*, 365-373.

<sup>135</sup> Zhan, G.; Huang, J.; Du, M.; Abdul-Rauf, I.; Ma, Y.; Li, Q. Green synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles: Single-step bioreduction method with plant extract. *Materials Letters.* **2011**, *65*, 2989-2991.



**Figura 4.3.2.** Espectros de absorción obtenidos por el modo de reflectancia difusa para **a)** las muestras  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$ . Y **b)** para la muestra  $\text{Cu}_{0.5}\text{-Pd}_{0.5}$ , cobre puro, paladio puro y la mezcla física de ambos metales (en 50% atómico) con fines comparativos. Los espectros se han desplazado verticalmente para mayor claridad.

En el caso de las muestras bimetálicas, los espectros no presentan banda *SPR* y muestran una forma esencialmente plana en el intervalo estudiado; la ausencia de una banda *SPR* es una clara indicación de que no hay cobre segregado presente en las muestras, esto sugiere que las muestras sintetizadas están formadas por una nanoaleación de **Cu-Pd** y no simplemente una mezcla física de NP de los dos metales constituyentes, además, este resultado indica que la nanoaleación formada tiene un patrón de mezcla no segregado como disposición química predominante.

En la **Figura 4.3.2b** se muestran los espectros de metales puros, las nanoaleaciones  $\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$  y la mezcla física de **Cu** y **Pd**, como puede verse, en contraste con la muestra aleada, en el espectro se puede apreciar una amplia banda de entre **500 y 700 nm**. De la mezcla, que podría estar asociada con el cobre segregado.



### Difracción de rayos X en polvos

Los difractogramas obtenidos de las muestras de  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$  se muestran en la **Figura 4.3.3**, en el caso de metales puros: cobre y paladio, los picos de reflexión observados coinciden con las posiciones informadas en las fichas PDF **04-0836** y PDF **46-1043**, respectivamente.

Por otro lado, en el caso de las muestras bimetálicas no hay picos debidos al cobre segregado, de acuerdo con las observaciones de espectroscopia de absorción electrónica; además, los picos atribuidos a **Pd** aislado también están ausentes.

Los difractogramas de las muestras de nanoaleaciones muestran un conjunto de picos cuyas posiciones están en una posición intermedia entre los valores de las posiciones para **Cu** y **Pd** en  $2\theta$ , como sería de esperar para este sistema; Además, es importante tener en cuenta que los máximos de los picos se desplazan gradualmente hacia valores más bajos de  $2\theta$  a medida que aumenta el contenido de Pd, lo que indica claramente una deformación de la red que además es dependiente de la composición específicamente, un incremento del parámetro de la red debido a la incorporación de los átomos de Pd en ésta para dar paso a la formación de la aleación. Para comparación, en la **Figura 4.3.3a** se muestra el difractograma de una mezcla física de Cu y Pd sintetizados previamente y por el mismo métodos de síntesis, a diferencia la muestra de nanoaleación, los picos individuales de **Cu** y **Pd** se pueden identificar claramente de forma individual en la mezcla.

Además, el ensanchamiento observado de los picos se puede atribuir a un tamaño de cristalita promedio relativamente pequeño. Este ensanchamiento también puede atribuirse a un efecto de la morfología en la muestra; **Wang** y sus colaboradores han observado que las partículas esféricas o casi esféricas de las aleaciones de **Cu-Pd** muestran picos de difracción estrechos, mientras que los agregados lineales de estas partículas esféricas desarrollan señales de difracción más amplias; de modo que, cuanto mayor es la agregación lineal, se observan los picos de difracción más amplios <sup>[136]</sup>. Por lo tanto, una morfología predominante en las muestras sintetizadas podría esperarse de una forma casi esférica con un ligero grado de agregación lineal. La influencia de la morfología de las partículas sobre el perfil del difractograma en este sistema bimetálico se discutirán a fondo más adelante.

<sup>136</sup> Wang, H.; Yang, W.; Zhang, Q.; Qiu, Q. Shape-Controlled Synthesis of Palladium-Copper Nanoalloys with Improved Catalytic Activity for Ethanol Electrooxidation *Int. J. Electrochem.* **2016**, *2016*, 1–8. Article ID 4261012. DOI: 10.1155/2016/4261012.

Es importante tener en cuenta que este ensanchamiento observado es bastante simétrico y parece ser similar para todas las muestras bimetálicas, es decir, esta característica **no depende de la composición**, en contraste con lo observado en el sistema Pd-Ag <sup>[137]</sup>; y además sugiere una distribución más homogénea de los elementos en las aleaciones de Cu-Pd estudiadas en comparación con las de Pd-Ag.

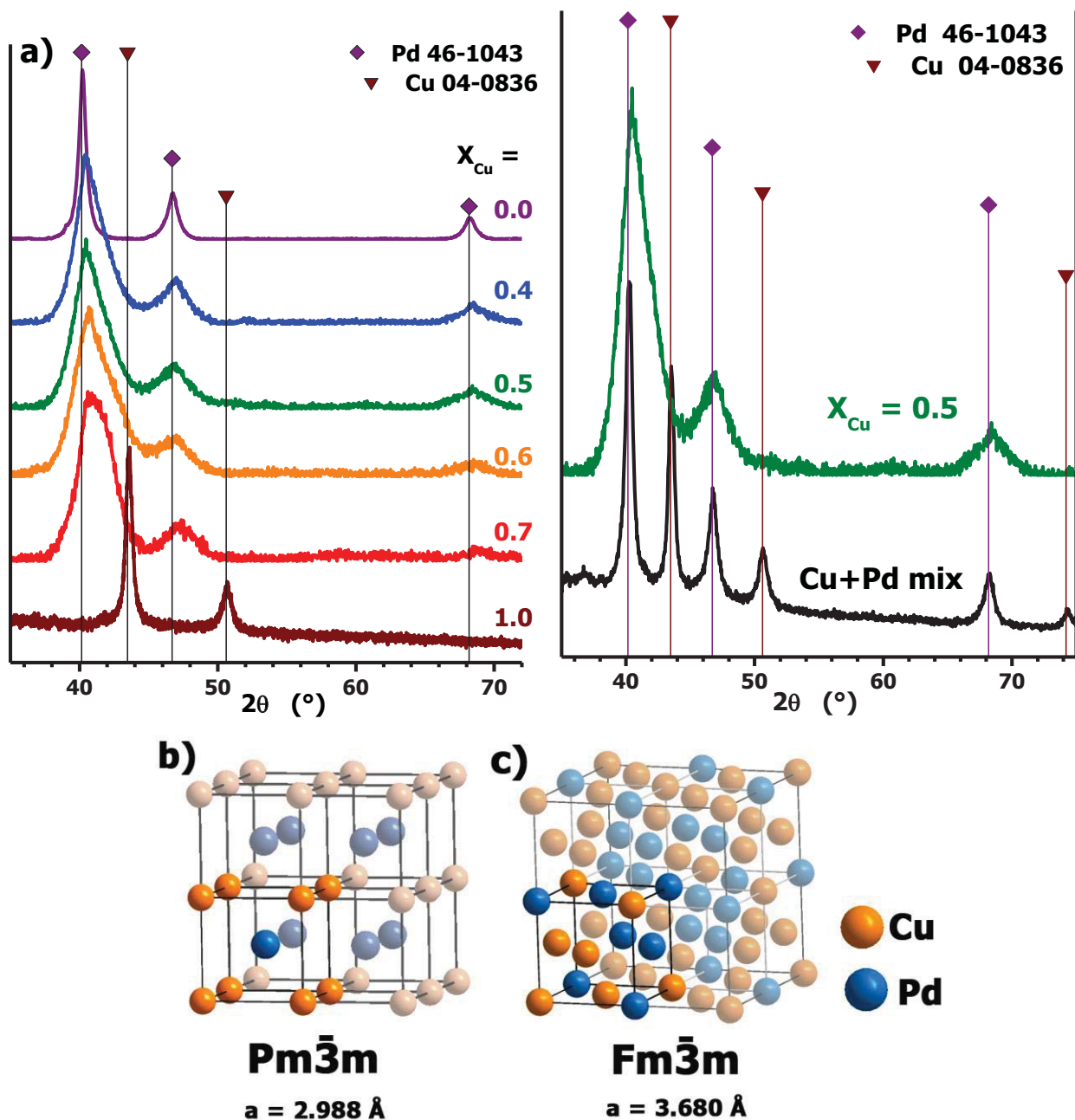
Asimismo, estos resultados revelan información sobre el ordenamiento químico predominante en las nanoaleaciones. Esto debido a que el sistema **Cu-Pd** tiene dos fases principales y bien caracterizadas:

**1)** La fase Cu-Pd de baja temperatura tipo **B2** (en la nomenclatura *Strukturbericht*) o con red primitiva, **P** (**Figura 4.3.3b**), esta fase se puede describir como una estructura tipo CsCl y es probablemente por ello que es inexactamente llamada celda cúbica centrada en el cuerpo o "*bcc*"; esta fase está relacionada con una aleación de patrón de mezcla **ordenado**, debido a la disposición observada de capas de átomos de Cu y Pd; y

**2)** la fase de alta temperatura que se puede describir como una celda cúbica centrada en las caras "*fcc*" o simplemente, **F** (**Figura 4.3.3c**) y relacionada con una aleación de patrón de mezcla **aleatorio** o "**desordenado**".

---

<sup>137</sup> Ruiz-Ruiz, V.-F.; González-Olvera, R.; Betancourt, I.; Zumeta-Dubé, I.; Farfán, N.; Arellano-Jiménez, M.-J. Mechanochemically obtained Pd–Ag nanoalloys. Structural considerations and catalytic activity. *Materialia*. **2018**, *4*, 166-174.

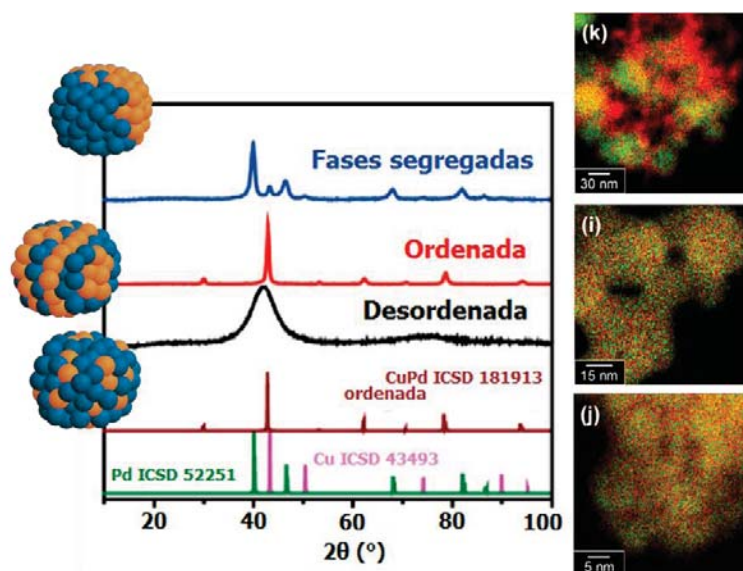


**Figura 4.3.3.** a) Difractogramas obtenidos de las nanoaleaciones  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$  y se incluye una comparación entre los patrones de difracción de rayos X de la muestra de  $\text{Cu}_{50}\text{Pd}_{50}$  y una mezcla física de  $\text{Cu} + \text{Pd}$ ; representaciones esquemáticas de la celda para las dos fases más características del sistema  $\text{Cu-Pd}$ , b) Celda cúbica primitiva de la fase ordenada; la estructura es similar a la del CsCl, conocida también como estructura tipo **B2** en la notación *Strukturbericht*; y c) Celda cúbica de la fase desordenada, relacionada con un empaquetamiento tipo *fcc*. Los datos de parámetros de red mostrados son los reportados por **Shan** y colaboradores <sup>[138]</sup>.

<sup>138</sup> Shan, S.; Petkov, V.; Prasai, B.; Wu, J.; Joseph, P.; Skeete, Z.; Kim, E.; Mott, D.; Malis, O.; Luo, J.; Zhong, C.-J. Catalytic activity of bimetallic catalysts highly sensitive to the atomic composition and phase structure at the nanoscale. *Nanoscale* **2015**, *7*, 18936–18948.

Dado que la simetría inherente de cada fase es diferente, es posible distinguirlas perfectamente mediante experimentos de difracción de rayos X en polvos; así, la fase con estructura **B2** presentaría una mayor cantidad de picos de difracción en comparación de los presentados por la fase con red centrada en todas las caras, **F**. Adicionalmente, es de esperarse que la posición en  $2\theta$  de los picos observados también sean característicos de cada fase como puede verse en la **Figura 4.3.4**.

En el caso de la fase ordenada se puede observar que el pico más intenso, atribuido al plano **(110)**, está en una posición  $2\theta$  muy cercana a la señal **(111)** del cobre (aproximadamente en  $42^\circ$ , trazo en rojo), mientras que el máximo de la fase **desordenada** parece estar desplazado más hacia la posición **(111)** del paladio (aprox.  $40^\circ$ , trazo en negro). Esto se ejemplifica claramente en la **Figura 4.3.4**, la cual ha sido adaptada del trabajo de **Sadakiyo** y colaboradores. <sup>[139]</sup>



**Figura 4.3.4.** Variaciones en los difractogramas debidas a diferentes patrones de mezclado en una aleación Cu-Pd en una proporción de 50% atómico; las imágenes de la derecha corresponden con los mapeos elementales hechos mediante *EDS* en *STEM* donde se puede apreciar con mayor claridad cada ordenamiento. Los datos fueron tomados y adaptados de la referencia **139**.

<sup>139</sup> Ma, S.; Sadakiyo, M.; Heim, M.; Luo, R.; Haasch, R. T.; Gold, J. I.; Yamauchi, M.; Kenis, P. J. A. Electroreduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons Using Bimetallic Cu-Pd Catalysts with Different Mixing Patterns. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 47–50.

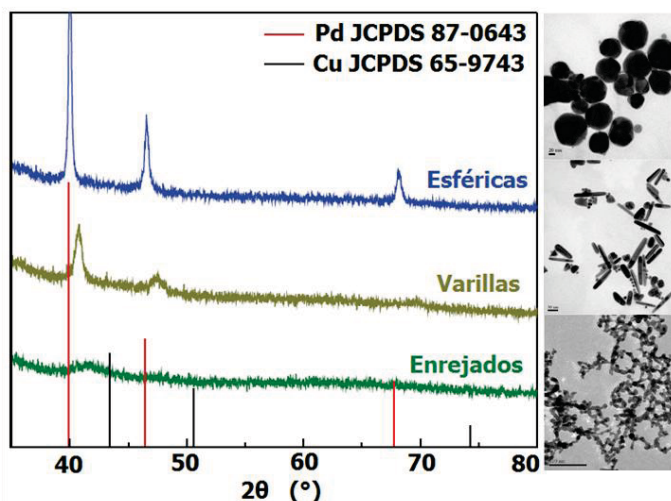
Otro aspecto importante a mencionar es que en un difractograma de este sistema y en el caso de partículas tipo "Jano" o con presencia de fases segregadas se van a observar conjuntos de picos debidos a cada una de las fases monometálicas (**Figura 4.3.4**), como también ocurre en la mezcla física de ambos metales (**Figura 4.3.3b**); lo cual también ya se ha discutido en los sistemas anteriores.

Así, todo lo anteriormente expuesto indica que todas las muestras bimetálicas sintetizadas de este sistema están compuestas por una aleación sustitucional de **Cu** y **Pd**, con un patrón de mezclado aleatorio o "desordenado" como ordenamiento químico predominante y con una distribución homogénea de ambos metales. Además, no hay evidencia de segregación de estos componentes monometálicos.

Por otra parte, puede observarse que el máximo de los picos de difracción observados se desplazan sutilmente hacia valores menores de  $2\theta$  cuando la concentración de paladio aumenta, es decir, el parámetro de red de las muestras parece incrementarse cuando se aumenta la cantidad de paladio. Esto quiere decir que este sistema parece obedecer la ley de Vegard; no obstante, este cambio en el parámetro de red no es tan drástico como lo fue en el caso del sistema **Pd-Ag**.

Por último, es importante mencionar otro detalle que se observa en los difractogramas reportados por **Sadakiyo (Figura 4.3.4)** y es que, en comparación con los picos de la fase ordenada, los picos de difracción de la fase desordenada se muestran más anchos y menos intensos; incluso, los picos observables a valores de  $2\theta$  mayores parecen extinguirse. Este hecho no se aprecia en los difractogramas obtenidos en las muestras sintetizadas, puesto que como puede observarse en la **Figura 4.3.3**, las señales de difracción coinciden en posición con los observados para la fase desordenada sin embargo, se aprecian bastante intensos y relativamente bien resueltos en comparación con los reportados.

Para tratar de interpretar esta diferencia hay que considerar otro aspecto importante en las muestras: la morfología de las partículas que conforman la muestra. **Wang** y colaboradores han reportado la metodología para sintetizar aleaciones **Cu-Pd** con diferentes morfologías <sup>[136]</sup>; específicamente, partículas cuasi esféricas, partículas en forma de varillas y agregados de partículas que asemejan a una red de varillas con los extremos redondeados, morfología que los autores denominan "enrejados". Es interesante ver que en este trabajo se pudo observar la influencia de la morfología en el aspecto del difractograma como se muestra en la **Figura 4.3.5**.



**Figura 4.3.5.** Variaciones en el difractograma debidas a diferentes morfologías en una aleación Cu-Pd con 50%; las imágenes de *TEM* mostradas a la derecha ejemplifican las partículas de cada caso. Los datos fueron tomados de la referencia **¡Error! Marcador no definido..**

Como se puede observar, en el caso extremo de partículas esféricas o cuasi esféricas los picos de difracción son bastante estrechos y bastante bien resueltos, mientras que al transitar hacia una morfología de agregados reticulares las señales comienzan a ensancharse y disminuyen en intensidad, esto es congruente con lo expuesto en la **Figura 4.3.4** pues como puede observarse en las imágenes de STEM mostradas en el trabajo de **Sadakiyo**, las partículas obtenidas están formando agregados.

Todo lo anterior sugiere que, la morfología esperada en las partículas que forman las muestras bimetalicas sintetizadas en este trabajo parecen estar en un situación intermedia entre estos caso límites: **a)** esferas o cuasi esferas y **b)** agregados reticulares; o bien, el aspecto de los difractogramas obtenidos podría deberse a las múltiples aportaciones de poblaciones con diferentes morfologías presentes en la muestra; esto último se discutirá con más detalles en la sección de microscopía electrónica más adelante.

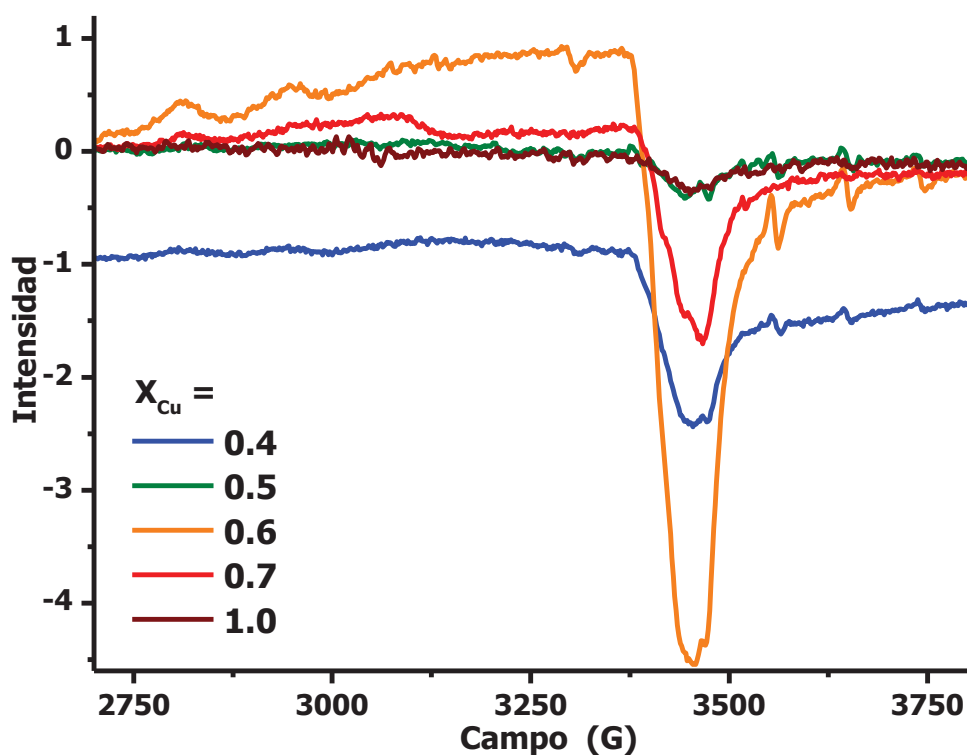
En resumen, el perfil de los difractogramas obtenidos (**Figura 4.3.3a**) de las muestras sintetizadas recibe influencia de los siguientes factores:

**1) Composición:** De acuerdo con la ley de Vegard, los máximos de los picos se desplazan hacia valores de Pd o de Cu según aumente la concentración de uno u otro elemento.

**2) Ordenamiento o patrón de mezclado:** Los picos presentes corresponden con la fase desordenada (*fcc*, **Figura 4.3.2c**)

**3) Morfología:** Según lo expuesto, es probable la presencia de una población de partículas esféricas o cuasi esféricas coexistiendo con una población de partículas agregadas.

Por otra parte, es importante también mencionar que en los resultados de espectroscopía de absorción electrónica así como en los de difracción de rayos X no se detectaron evidencias de la presencia de **Cu<sub>2</sub>O** ni de **CuO**, incluso en las muestras con alto contenido de cobre. Además, es notable que incluso en la muestra de cobre puro no se observó evidencia de la presencia significativa de **Cu<sup>2+</sup>** mediante tales técnicas, lo cual fue además confirmado mediante espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, (*EPR* o *ESR* por sus siglas en inglés) como se indica en la **Figura 4.3.6** y se discute más adelante.



**Figura 4.3.6.** Espectro (diferencial) de resonancia paramagnética electrónica de las nanoaleaciones **Cu<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub>**, así como de la muestra de Cu puro ( $x = 1.0$ ) medidos a temperatura ambiente, 9.868 GHz y 5 mW.

Se puede apreciar que las señales características de **Cu<sup>2+</sup>** en valores de campo bajos están muy marcadas en la muestra con alto contenido de cobre,  $x = 0.6$  y  $0.7$ ; no obstante, las características del

perfil observado en estos espectros: un grupo de 4 señales entre 2750 y 2300 G, un perfil rómbico (no simétrico), así como la ausencia de señal en 1600 G sugiere que los núcleos de  $\text{Cu}^{2+}$  responsables de estas señales están aislados, lo cual a su vez sugiere que no hay partículas o cúmulos de  $\text{CuO}$ , si no que puede sugerirse que la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  y se da en pequeñas zonas puntuales de las muestras; esto sugiere la presencia de la formación de pequeños centros de nucleación de óxidos de cobre.

Finalmente, se puede observar que en las muestras de alto contenido de paladio ( $X = 0.5$  y  $0.4$ ) pero sobre todo la de cobre puro ( $x = 1.0$ ), no presentan estas características tan marcadamente, lo que sugiere que el contenido de  $\text{Cu}^{2+}$  en éstas es mucho menor en comparación con las anteriores.

### **Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)**

En primer lugar, en la **Figura 4.3.10** se presenta la región del orbital  $2p$  de **Cu**; en el caso del espectro del **Cu** puro, (**Figura 4.3.10a**), no se puede observar un desplazamiento considerable con respecto los valores reportados para este metal de las señales individuales  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  en la versión no nanoestructurada de este metal: **932.63** y **953 eV**, respectivamente (líneas punteadas); además, los máximos de las señales mantienen una diferencia de **19.83 eV**, característico de este metal.

En este punto es importante mencionar que el cobre presenta una característica importante en *XPS*, la cual consiste en que la presencia de especies de  $\text{Cu}^+$  no desplazan los valores de energía de las señales del orbital  $2p$  (ambos, **Cu** y  $\text{Cu}^+$  aparecen en **933 eV** en materiales a granel) sino que, hace que las señales se muestren ensanchadas con respecto el Cu metálico. Mientras que, en el caso de  $\text{Cu}^{2+}$ , es característica la aparición de las señales satélites con una intensidad relativa a la señal  $2p_{3/2}$  muy grande; de hecho, en la medida que aumenta el "nivel de oxidación" del cobre, las señales satélites incrementan su intensidad relativa con respecto la señal del orbital  $2p_{3/2}$  de cobre.<sup>[140]</sup>

Tomando en consideración lo anterior, en el caso del espectro obtenido para las NPs de **Cu** puro, las señales satélites aparecen de forma muy débil aunque observable, apenas del 6% de intensidad relativa con respecto la señal de  $2p_{3/2}$  del Cu, lo que sugiere la presencia en mínimas cantidades de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que

<sup>140</sup> Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 887–898.



confirma lo observado en el espectro de *EPR* y el resto de técnicas discutidas anteriormente. Además, es importante mencionar que el  $\text{Cu}^{2+}$  presenta una señal satélite muy intensa en **962 eV**, la cual no aparece. Sin embargo, sí se puede observar un ensanchamiento considerable de las señales individuales del orbital  $2p$  del cobre, por lo que puede decirse que: es posible la coexistencia de pequeñas cantidades de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}$  metálico, mientras que, sólo hay evidencia de una muy pequeña cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$ . Esto está en concordancia con lo visto en la caracterización por las técnicas anteriormente presentadas. <sup>[141]</sup>

Las muestras con alto contenido de cobre,  $x= 0.7$  y  $0.6$  aunque mantienen la diferencia entre  $2p$  de **19.78 eV** son las que presentan evidencia de una mayor cantidad de presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo cual también fue observado y concuerda con los resultados de *EPR* mostrados anteriormente.

**Martensson** y colaboradores estudiaron diferentes composiciones de aleaciones  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$  macrocristalinas y han observado cambios sistemáticos en la posición de las señales  $2p$  y  $3d$  del cobre y paladio, respectivamente con respecto a la concentración de cobre; en ambos casos se observan desplazamientos de las señales hacia valores más grandes de  $E_B$  en la medida que incrementa la concentración de cobre en la aleación.

Por otra parte, analizando la región  $3d$  del Pd se puede observar que, al igual que en el sistema Pd-Ag, los valores  $E_B$  de  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  de la muestra de Pd puro mantienen una diferencia de  $\sim 5.26$  eV y muestran además una asimetría considerable; ambas propiedades son características de este metal en estado de oxidación cero. En este contexto, también Martensson y colaboradores han puntualizado que esta asimetría inherente característica de las señales de **Pd** de este metal comienza a perderse cuando incrementa la composición de cobre en la muestra; es decir, la simetría de las señales  $3d$  de Pd aumenta cuando aumenta la composición de Cu mientras que la simetría de las señales de cobre se mantienen sin cambio aparente en todo el intervalo de composiciones. <sup>[142]</sup>

También se puede observar un desplazamiento hacia valores de energía más altos con respecto al metal macrocristalino (líneas punteadas), atribuido a la disminución de tamaño de cristalita <sup>[68]</sup>.

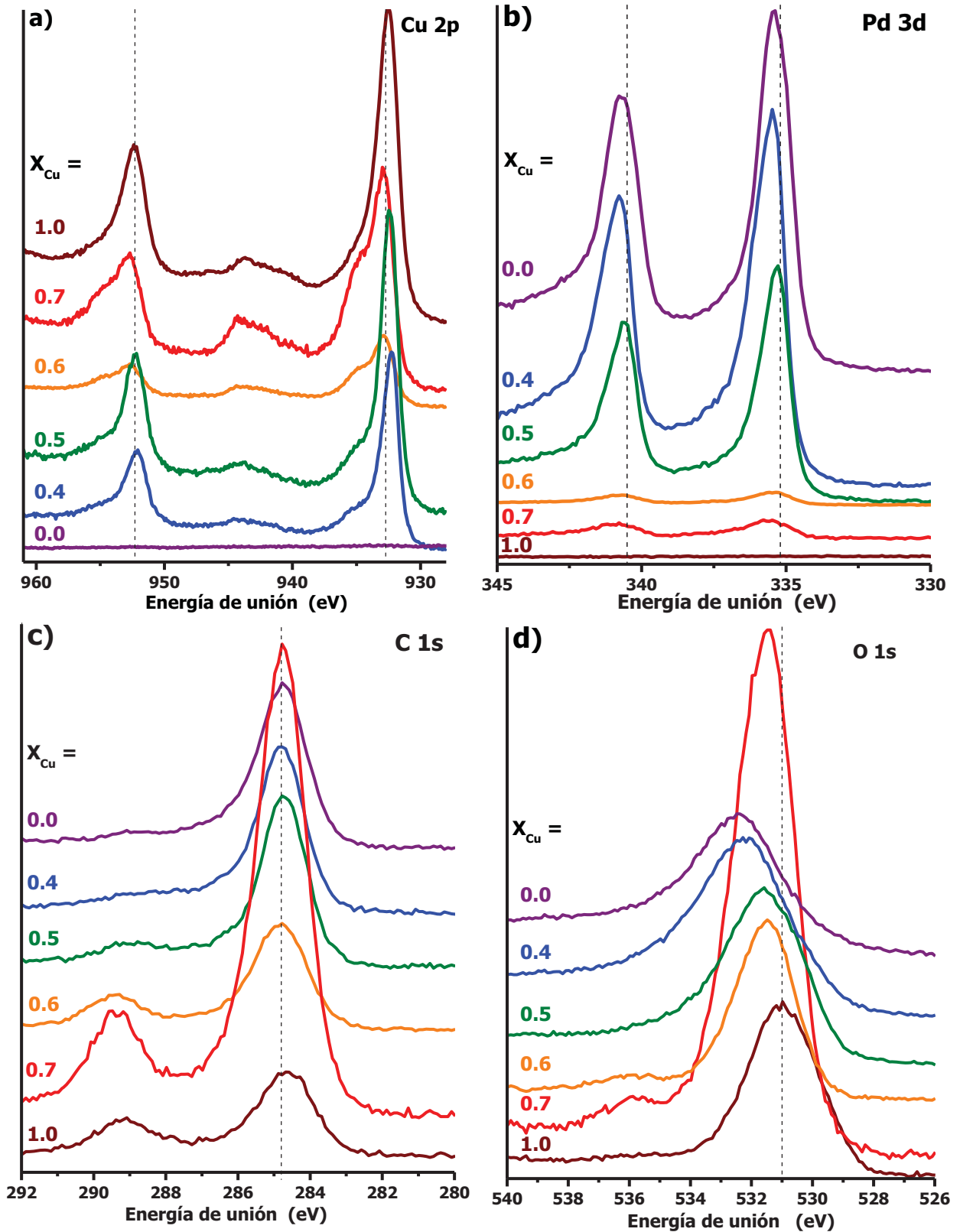
Por otra parte, en la región correspondiente al orbital  $1s$  del **C**, puede observarse la señal debida al carbono adventicio que sirve como referencia para el resto de regiones del espectro pero además,

<sup>141</sup> <https://xpsimplified.com/elements/copper.php>, consultada en julio de 2019.

<sup>142</sup> Martensson, N.; Nyholm, R.; Calén, H.; Hedman, J. Electron-spectroscopic studies of the  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$  alloy system: Chemical-shift effects and valence-electron spectra. *Physical Review B*. **1981**, *24*, 1725-1738.

puede observarse la presencia de una señal ancha en  $\sim 286 \text{ eV}$ , atribuida al carbono en un entrono con oxígeno concretamente, debido al conjunto **C-O-C**. Así mismo, también puede observarse otra señal con intensidad considerable en  $\sim 289 \text{ eV}$ , ésta puede atribuirse al grupo **O-C=O**; la presencia de ambas señales en la mayoría de los espectros de las muestras bimetálicas así como del **Cu** puro sugieren la presencia de **CO<sub>2</sub>** en la muestra, probablemente debido a **CO<sub>2</sub>** atmosférico adsorbido por las muestras, sobre todo por las que tienen un alto contenido de cobre. Cabe mencionar que se descarta la idea de la presencia de carbonatos porque en este compuesto la señal de **Cu 2p** se desplaza hasta poco más de **934 eV**, lo cual no se observa en los espectros de la región *2p* del **Cu**. Además, en la región *1s* del **O**, los enlaces metal-oxígeno, **M-O** aparecen por debajo de **530 eV**, mientras que las señales **C-O** del carbonato se aparecen a  $\sim 532 \text{ eV}$ .

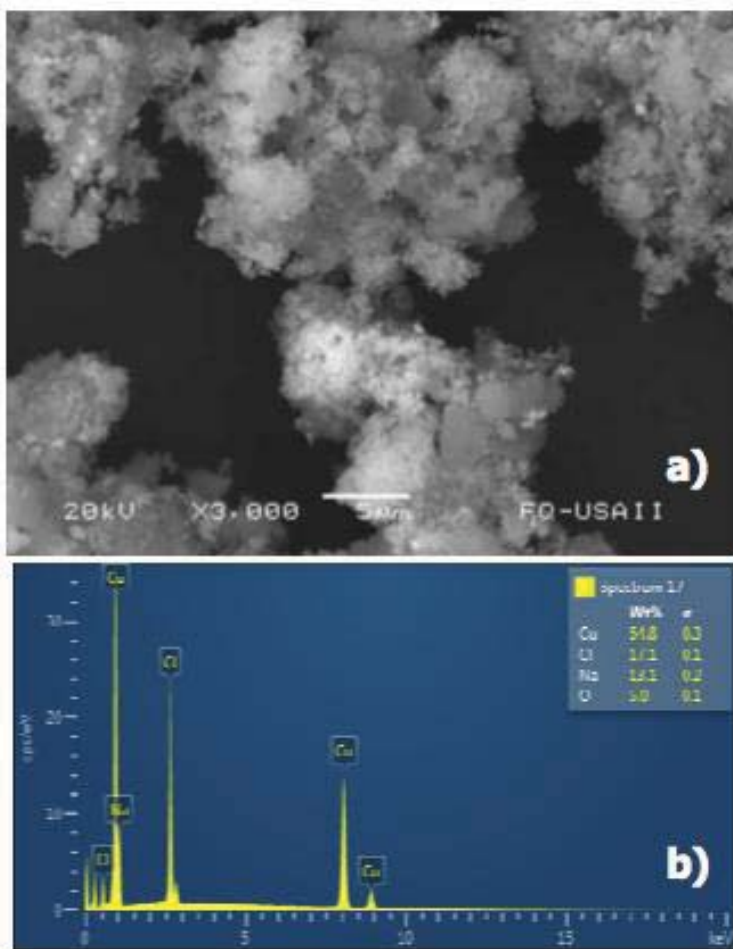
También con respecto la región *1s* del oxígeno, se puede observar como la posición de la señal del oxígeno sufre un aparente desplazamiento hacia valores mayores de  $E_B$  en la medida que disminuye la concentración de cobre (y aumenta la paladio) sin embargo, en esta región se encuentra también la señal del orbital *2p<sub>3/2</sub>* del Pd, la cual aparece en  $\sim 532.3 \text{ eV}$ ; por lo que es de esperarse que esta señal se haga más intensa en la medida que incrementa el contenido de paladio de la muestra.



**Figura 4.3.7.** Espectros fotoelectrónicos del nivel **a)**  $2p$  de Cu, **b)**  $3d$  de Pd; así como del nivel **c)**  $1s$  de C a fin de utilizar como referencia para todos los espectros al pico en 284.8 eV del carbono advenido superficial y  $1s$  del O de las nanoaleaciones sintetizadas  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$ . Los espectros se desplazaron verticalmente para mayor claridad.

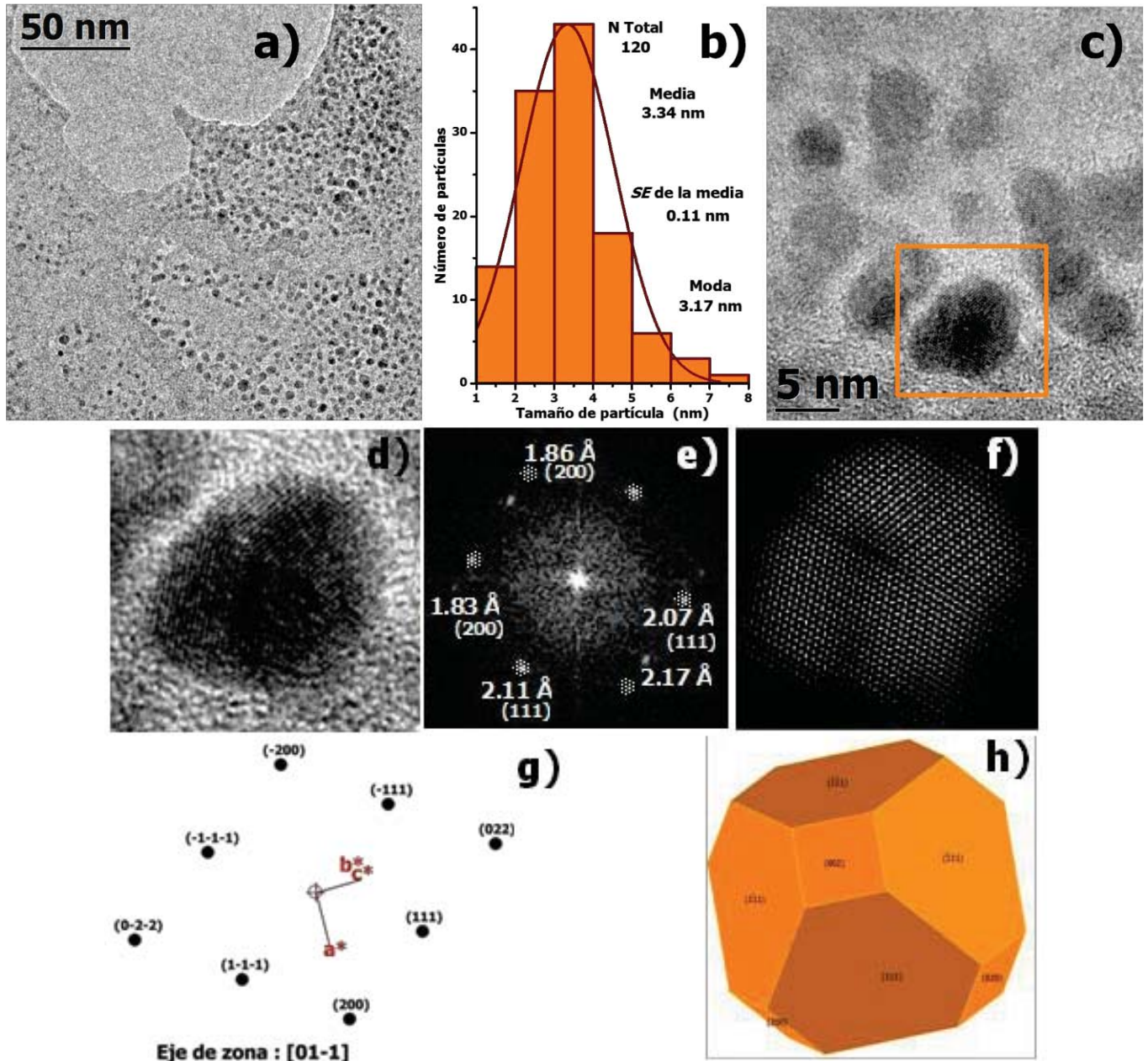
### Microscopía Electrónica

La caracterización de las nanoestructuras de Cu se priorizó debido a la capacidad de oxidarse fácilmente de este metal en este tamaño, por ello en la **Figura 4.3.8** se muestran los resultados obtenidos mediante *SEM*. Como puede observarse, la muestra presenta una morfología aglomerada aunque bastante homogénea. El contraste mostrado parece indicar la presencia de una fase rica en Cu y otra deficiente, esto se confirmó mediante el espectro de *EDS* (**Figura 4.3.8**) donde se encontró que la muestra está formada además de **Cu** por Na y Cl, este resultado concuerda con lo observado por difracción de rayos X.



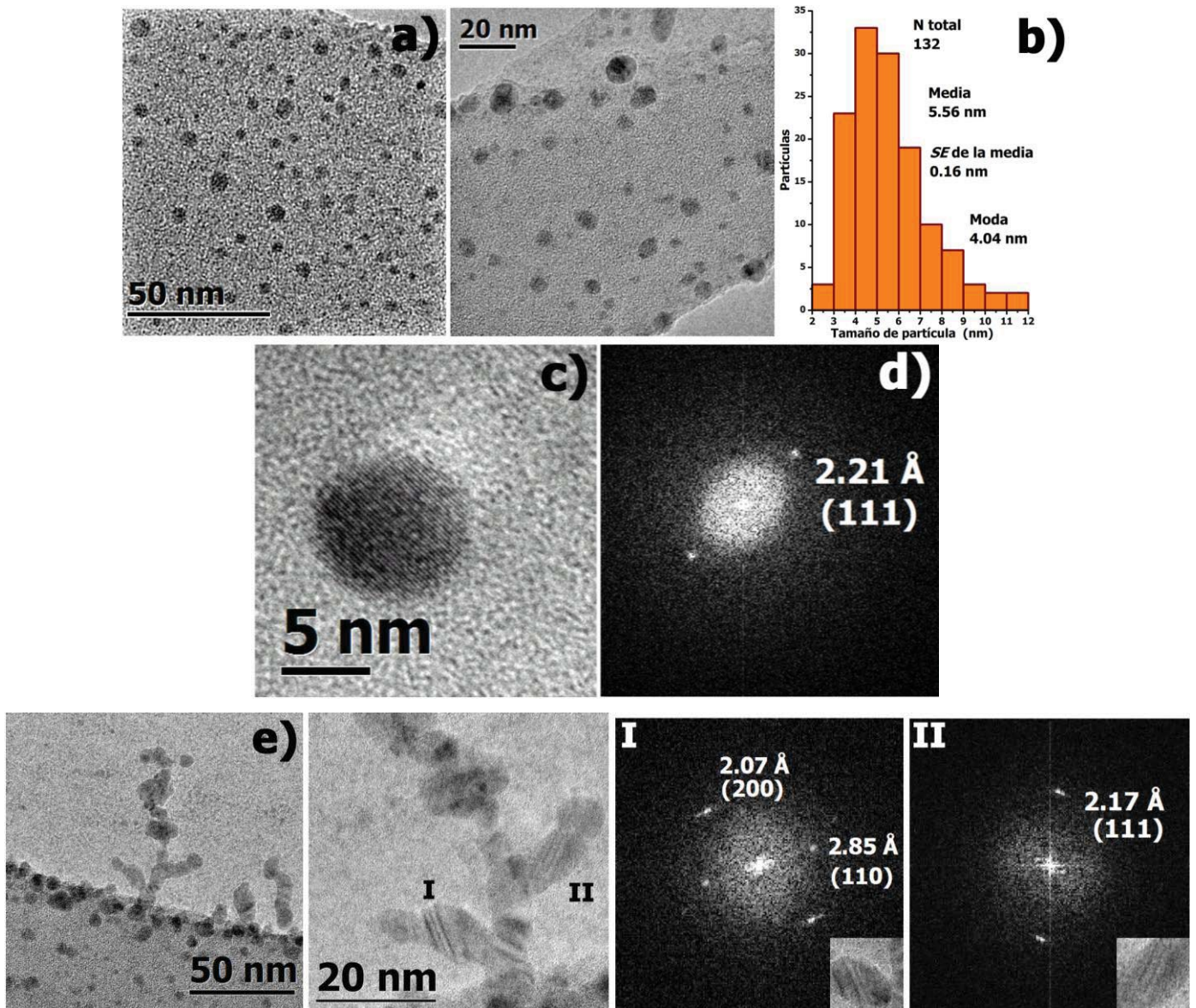
**Figura 4.3.8.** a) Imagen de *SEM* de la muestra de Cu con electrones retrodispersados, b) espectro de EDS tomado en las regiones más brillantes de la imagen.

Con respecto a la caracterización mediante TEM (**Figura 4.3.9**) de la muestra de Cu arrojó muy buenos resultados pues se observaron partículas relativamente pequeñas con una distribución de tamaños unimodal con una media de  $3.34 \pm 0.11$  nm y ligeramente estrecha. Además, las partículas parecen exhibir facetamiento característico de los metales con estructura "fcc" como se muestra en la simulación de la **Figura 4.3.9h**.



**Figura 4.3.9. a)** Imagen de TEM de una muestra de Cu ( $x = 1.0$ ), derivado de esta imagen se obtuvo **b)** el histograma de distribución de tamaños de las partículas contadas, **c)** Imagen de TEM a mayor amplificación donde se muestra una partícula enmarcada y **d)** mostrada con detalle; **e)** FFT de esta partícula donde lograron identificarse algunas distancias interplanares características de Cu y cuyos datos se utilizaron para calcular **f)** la FFT inversa; **g)** red recíproca simulada en el eje de zona mostrado y **h)** partícula simulada.

Por otra parte, en el caso de la caracterización mediante *TEM* de las muestras bimetálicas. En la **Figura 4.3.10** se muestra la caracterización *TEM* de la muestra **Cu<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>**; como se muestra en la **Figura 4.3.10a**, se observaron varias nanopartículas con un tamaño relativamente pequeño, esto es notable teniendo en cuenta el método de síntesis; se ha estimado una distribución de tamaño estrecha y centrada alrededor de 4 nm, con un tamaño promedio de partícula de **5.56 ± 0.16 nm** a partir de las imágenes (**Figura 4.3.10b**). Además, como ejemplifica la partícula detallada mostrada en la **Figura 4.3.10c**, la casi esférica parece ser la morfología predominante en las partículas observadas. Además, el espaciado plano, 2.21 Å aproximadamente, medido por medio de la Transformada Rápida de Fourier (*FFT*) tomada de esta partícula (**Figura 4.3.10d**) parece ser intermedio a los valores esperados del **(111)** distancia de espaciado interplanar para Cu y Pd; es decir, este valor es mayor que **2.087 Å** pero menor que **2.246 Å**, respectivamente. La posición  $2\theta$  calculada (con longitud de onda de radiación  $K\alpha$  de Cu) para la reflexión de esta distancia es de **40.79 °**, lo cual concuerda con las observaciones de difracción de rayos X (**Figura 4.3.3a**). Además, el parámetro de red calculado para este valor es aproximadamente **a = 3.828 Å**, asumiendo una estructura *fcc* para la nanoaleación, como se discutió en los resultados de difracción de rayos X.

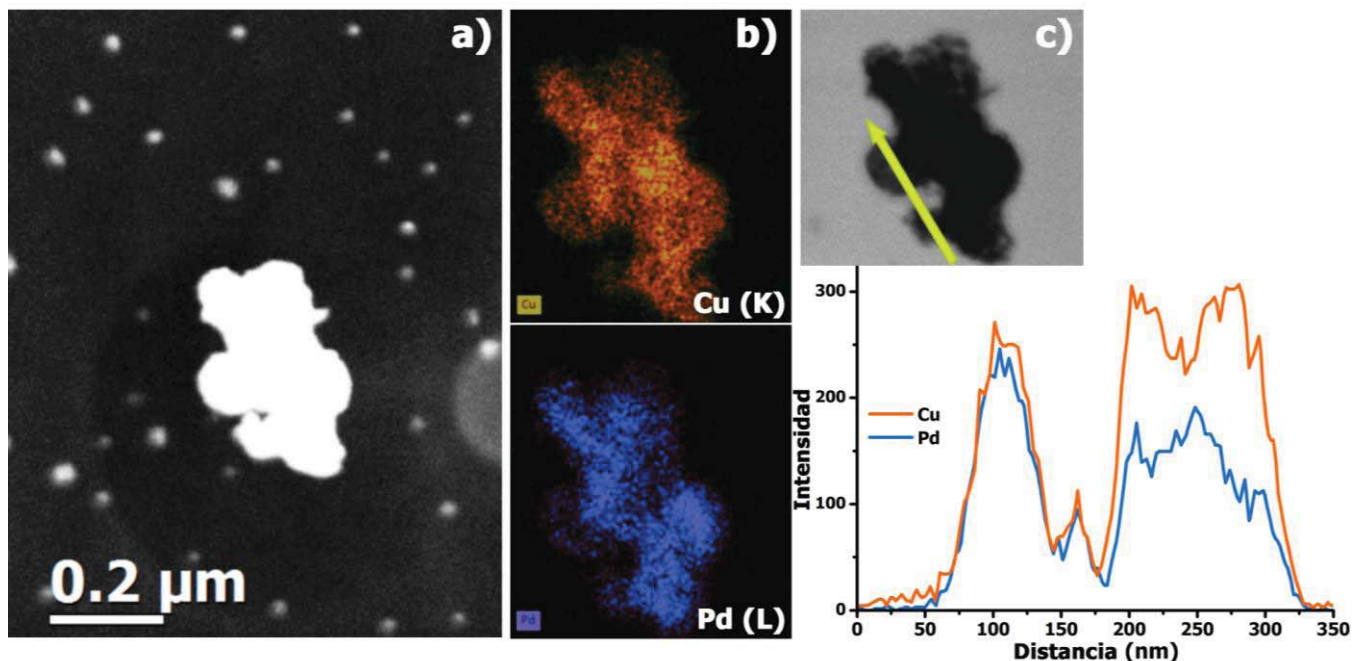


**Figura 4.3.10.** **a)** Imágenes de TEM de bajo aumento de la muestra  $\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$  donde se pueden observar partículas esféricas y **b)** Histograma de distribución del tamaño de partícula, obtenido con este tipo de imágenes; **c)** Detalle de gran aumento de una partícula seleccionada, **d)** FFT de la imagen de esta partícula; **e)** La imagen TEM de partículas moniliformes también observó en la misma muestra, a la derecha, una ampliación y la FFT de las dos zonas marcadas.

No obstante, como se puede ver en la **Figura 4.3.10e**, además de las partículas esféricas descritas anteriormente, se encontraron otras estructuras en la muestra  $\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ ; estos parecen agregados de partículas individuales de tal manera que forman estructuras tipo collar o más bien moniliformes (del latín

*monilia*, que significa "joyas"), según lo informado por **Yamauchi** y colaboradores. <sup>[143]</sup> Sin embargo, analizando el *FFT* de los marcados En los segmentos de la **Figura 4.3.10e**, las distancias de espaciado interplanar medidas se encuentran en la misma situación que las partículas individuales analizadas anteriormente. Todos estos resultados están de acuerdo con la discusión anterior sobre la influencia de la morfología en el perfil de los patrones de DRX de la aleación de este sistema; en este caso, se confirmó el perfil observado en los patrones de DRX de las muestras bimetalicas debido a la coexistencia de las nanopartículas casi esféricas y las poblaciones de agregados moniliformes.

Por otro lado, en la **Figura 4.3.11a** se muestra una imagen en modo STEM de campo oscuro de un grupo que se encuentra en la muestra de nanoaleación **Cu<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>**. Como puede verse, el campo oscuro hace evidente que también están presentes partículas de tamaño relativamente pequeño, como lo han demostrado las observaciones de *TEM*. La **Figura 4.3.11b** muestra las asignaciones elementales de EDS realizadas sobre el grupo, aunque se pueden identificar zonas ricas en Cu, la distribución de ambos elementos es bastante homogénea y no se pudo observar evidencia de segregación dando lugar a una partícula compuesta por ambos elementos.



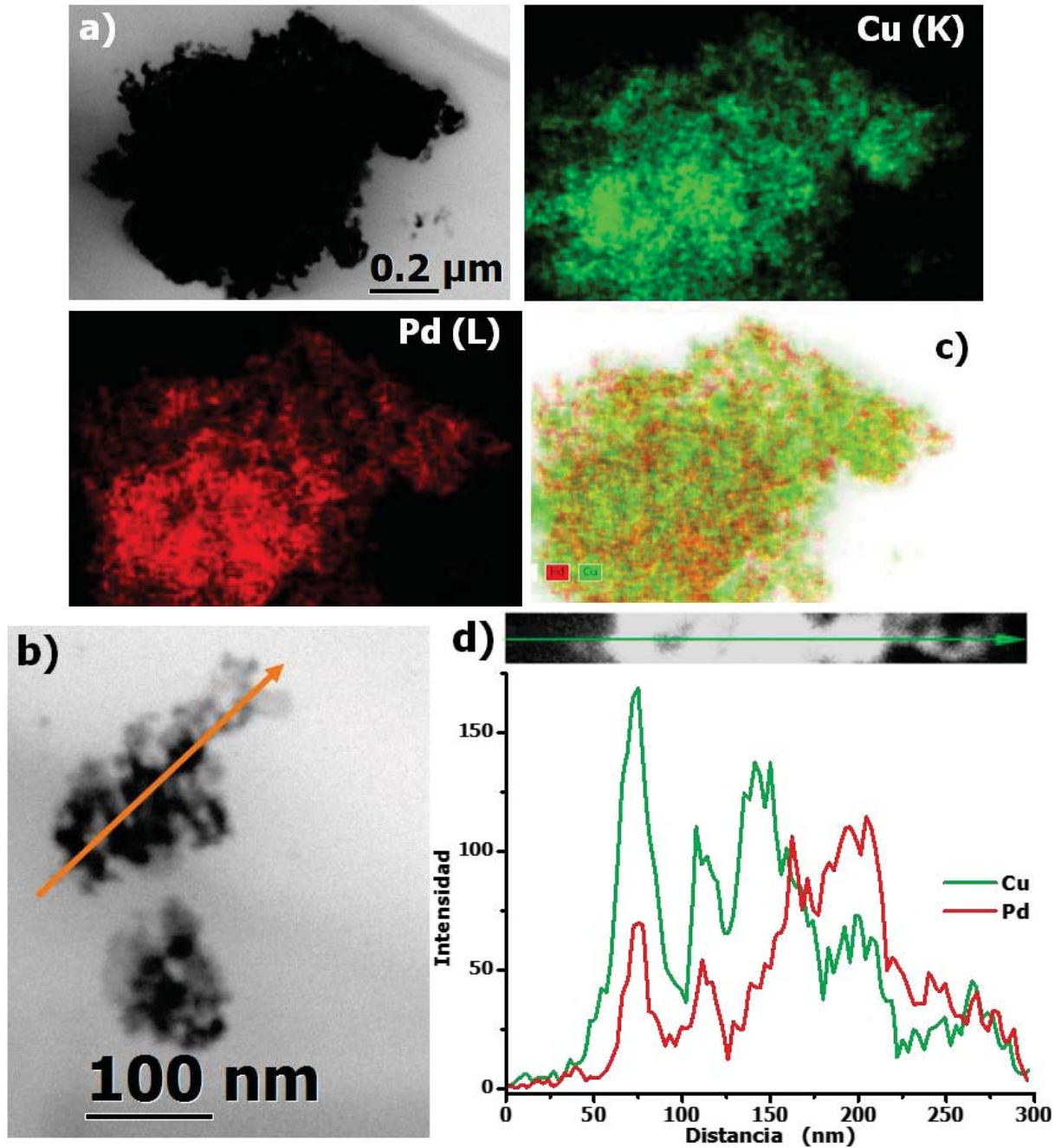
**Figura 4.3.11.** a) Imagen en modo campo oscuro (*DF*) de un cúmulo encontrado en la muestra **Cu<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>** así como b) los mapeos elementales de **Cu** (K, arriba) y **Pd** (L, abajo) realizados mediante *EDS*; también mediante esta técnica espectroscópica, *EDS*, se realizó c) el perfil elemental a lo largo del extremo remarcado por la línea verde.

<sup>143</sup> Yamauchi, M.; Abe, R.; Tsukuda, T.; Kato, K.; Takata, M. Highly Selective Ammonia Synthesis from Nitrate with Photocatalytically Generated Hydrogen on CuPd/TiO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1150–1152.



Además, el perfil lineal realizado y que se muestra en la **Figura 4.3.11c** presenta que en la zona inferior (donde comienza el escaneo lineal), la distribución de **Cu** y **Pd** es equitativa para ambos metales, lo que está de acuerdo con la composición de la muestra; mientras que en la zona superior, más allá de 200 nm, la composición parece ser un poco más rica en cobre con respecto al resto, como también se puede ver en los mapas elementales. Además, estos resultados indican que dado que no hay zonas ricas en monometálicos alternas, el patrón de mezcla o el ordenamiento químico es totalmente aleatorio o "desordenado", como también se señaló en la caracterización de DRX.

Finalmente, en la **Figura 4.3.12** se muestran resultados similares de *STEM-EDS* obtenidos en este caso para la muestra **Cu<sub>0.6</sub>Pd<sub>0.4</sub>**, como puede observarse en el mapeo de *EDS* realizado (**Figura 4.3.12c**) que y al igual que en el caso anterior, a pesar de que se encontraron zonas ligeramente ricas en Cu (como el extremo derecho del cúmulo), la distribución de los elementos, al menos al nivel de detalle de la técnica, es bastante homogéneo. Lo cual además, como en el caso anterior, confirma lo discutido en la sección de DRX. En este caso por supuesto, el perfil lineal realizado y mostrado en la **Figura 4.3.12d** muestra más zonas ricas en Cu con respecto la muestra anterior lo cual sin embargo, es de esperarse debido al contenido ligeramente mayor de este metal en la muestra.



**Figura 4.3.12.** a) - b) Imágenes en modo de campo claro (*BF*) de un par de cúmulos de un cúmulo encontrados en la muestra  $\text{Cu}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$  sobre los cuales se realizaron estudios con ayuda de EDS. Arriba se muestran los mapeos elementales de **Cu (K)** y **Pd (L)** y **c)** la superposición de éstos; **d)** perfil elemental a lo largo del extremo remarcado por la línea naranja.

Por lo tanto, toda la caracterización presentada apunta a que los materiales sintetizados de este sistema bimetalico están compuestos por una aleación nanoestructurada de **Cu-Pd** puesto que si bien, puede haber zonas ricas en uno u otro elemento, no hay presencia de fases monometálicas segregadas.

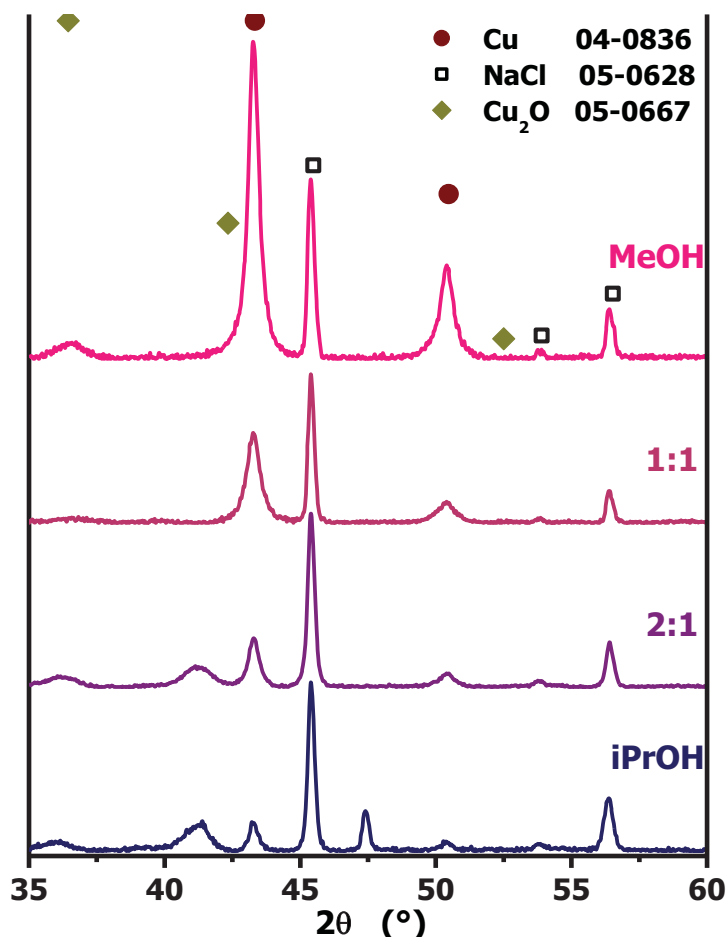
Adicionalmente, estas aleaciones nanoestructuradas pueden ser descritas por una celda *fcc* con un ordenamiento o patrón de mezclado entremezclado (**Figura 1.2**), correspondiente con la fase desordenada, característica de este sistema. La evidencia sugiere que este tipo de ordenamiento es predominante en los cúmulos de nanoaleaciones. Morfológicamente estos materiales parecen estar formados por partículas esféricas pequeñas de alrededor por debajo de 10 nm (destacable tomando en cuenta el método de síntesis) y otra población formada por agregados moniliformes de las partículas pequeñas.

### 4.3.2 Consideraciones sobre la síntesis de partículas bimetálicas mediante el método de mecano-síntesis asistida por líquidos

En esta sección se discuten brevemente algunos aspectos relacionados con el método de síntesis como son, el efecto del líquido que asiste a la síntesis (específicamente alcoholes alifáticos de cadena corta) y las transformaciones que tienen lugar en el proceso de molienda de los reactivos; esto con la finalidad de elucidar lo que sucede en las diferentes etapas del proceso de obtención de los materiales bimetálicos estudiados, así como proporcionar evidencia de que la reacción de síntesis se lleva a cabo por medio de un proceso mecanoquímico.

#### a. Influencia del alcohol utilizado durante la síntesis

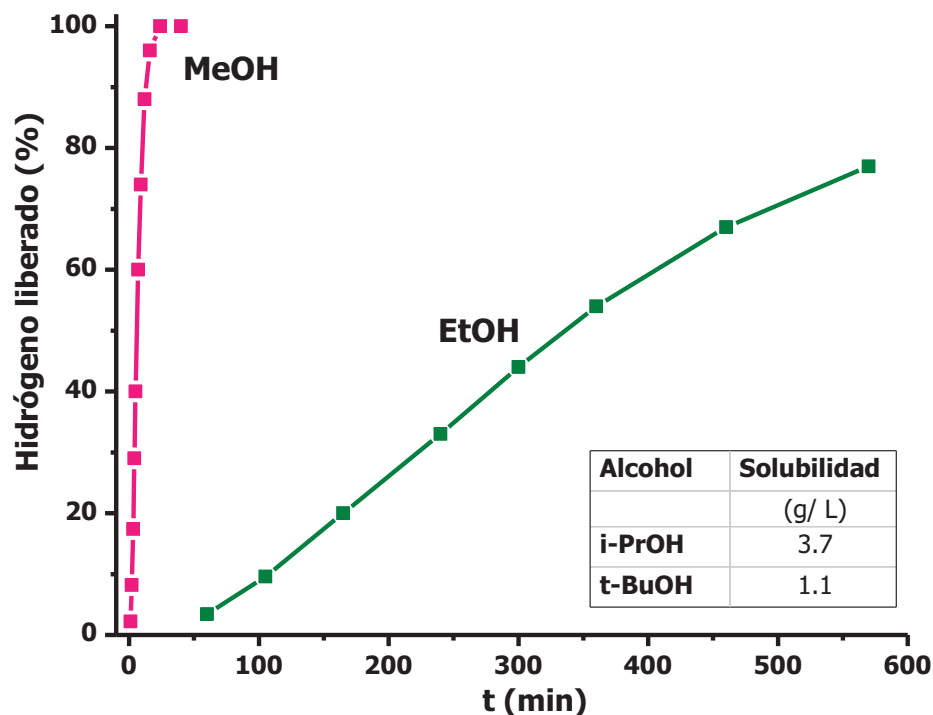
Para estudiar el efecto del disolvente empleado como asistente en el proceso de mecano-síntesis se llevó a cabo una comparación entre los resultados observados en la preparación de nanopartículas de **Cu** con metanol (**MeOH**), con **2-propanol (iPrOH)** y mezclas de estos; los resultados se siguieron mediante difracción de rayos X en polvos. Como puede observarse en los difractogramas obtenidos mostrados en la **Figura 4.3.13**, los picos de difracción atribuidos a cobre se aprecian bien resueltos y mucho más intensos cuando se utiliza sólo **MeOH**.



**Figura 4.3.13.** Difractogramas de las muestras de síntesis de Cu puro con diferentes proporciones de metanol y 2-propanol, estas mediciones fueron obtenidas inmediatamente después de la síntesis.

No obstante, se puede observar claramente que estas señales de difracción disminuyen su resolución e intensidad relativa a medida que aumenta la cantidad de propanol utilizado en la mezcla, hasta llegar a un mínimo en el caso de **iPrOH** puro. Esta tendencia puede explicarse en términos de la cinética de la reacción del **NaBH<sub>4</sub>** con el alcohol participante en la reacción; así, debido a que en **MeOH** la evolución de hidrógeno es mucho más rápida, durante el proceso de síntesis se llega a la formación de las partículas de cobre mucho más rápido con este disolvente en comparación con la del **iPrOH**, en el cual la evolución de hidrógeno es mucho más lenta. <sup>[144]</sup> Además, esta diferencia puede deberse en parte, a un efecto del volumen mayor de la molécula del alcohol ramificado con respecto al metanol. Se ha reportado que en metanol, el **NaBH<sub>4</sub>** rápidamente se descompone liberando 4 moles de hidrógeno en poco menos de 25 minutos mientras que en etanol, esta liberación de hidrógeno es considerablemente más lenta, alcanzando solamente un 33% en 4 horas como se ejemplifica en la **Figura 4.3.14** <sup>[144]</sup>.

<sup>144</sup> Brown, H. C.; Mead, E. J.; Subba Rao, B. C. A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6209-6213.



**Figura 4.3.14.** Perfil de la evolución de hidrógeno en el tiempo a partir de  $\text{NaBH}_4$  en alcoholes de cadena corta, puede verse como el proceso es mucho más lento en etanol que en metanol. La tabla insertada muestra las solubilidades a 25 °C en alcoholes de mayor masa molecular.

Bajo las mismas condiciones, tanto el **2-propanol** como el **2-metil-2-propanol (t-BuOH)** no exhiben una tendencia clara a la liberación de hidrógeno, incluso en un periodo de 24 horas. De hecho, se puede observar solubilidad del  $\text{NaBH}_4$  tanto en **i-PrOH** como **t-BuOH** es decir, no se observa descomposición. Incluso, puede considerarse lo suficientemente alta como para permitir estudios cinéticos de reducción de cetonas en química orgánica.

Por otra parte, regresando a los difractogramas mostrados en la **Figura 4.3.13** puede observarse que cuando se utiliza solamente **MeOH**, la cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado es considerablemente mayor que en el con el resto de los casos. Esto puede atribuirse las solubilidades del  $\text{O}_2$  y del agua en los distintos alcoholes, las cuales son mucho mayores en metanol que en el caso del alcohol con la cadena hidrocarbonada más grande <sup>[145]</sup>.

<sup>145</sup> Battino, R.; Rettich, T. R.; Tominaga, T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. **1983**, *12*, 163-178.

**Tabla 4.1.** Solubilidad de O<sub>2</sub>, expresada como fracción mol ( $\times 10^{-4}$ ) en alcoholes de cadena corta, agua y con fines comparativos, en una mezcla etanol/agua. Los datos se muestran en función de la temperatura; presión parcial de 101.325 kPa.

T (°C)	MeOH	EtOH	1-PrOH	i-PrOH	EtOH/H <sub>2</sub> O (0.78/0.22)	H <sub>2</sub> O
0	4.33	6.06	8.33	8.13	3.421	0.395
25	4.15	5.83	7.96	7.82	3.533	0.229
30	4.12	5.79	7.90	7.77	3.544	0.212

Es importante mencionar que a pesar de que los disolventes o mezclas de éstos fueron tratados previamente para eliminar el oxígeno y el agua presente, la fuerte interacción entre las especies oxidantes citadas y el **MeOH**. Por lo que se puede concluir que la proporción "óptima" para realizar la síntesis es aquella donde 1:1 v/v de **MeOH:iPrOH**, evidentemente esta reacción tomará más tiempo debido a la cinética lenta del **iPrOH** sin embargo, garantiza la formación de Cu con mínima formación de óxidos de cobre.

Otra característica que puede observarse también en la **Figura 4.3.13** es la presencia de señales atribuibles a **NaCl**, este es un subproducto de la reacción entre la sal de partida, **CuCl<sub>2</sub>** y el **NaBH<sub>4</sub>**. Es importante mencionar que para este experimento, cuyo fin era determinar la influencia del disolvente utilizado en la síntesis, el producto final no se sometió a ningún proceso de lavado, por lo que es persistente la presencia de dicho subproducto. Evidentemente, este tipo de subproductos pueden eliminarse fácilmente mediante un lavado con agua sin embargo, esto compromete la composición de la muestra pues el contacto con este agente oxidante puede llevar a la formación de óxidos de cobre. Esto mismo se observó en la síntesis de aleaciones con bismuto.

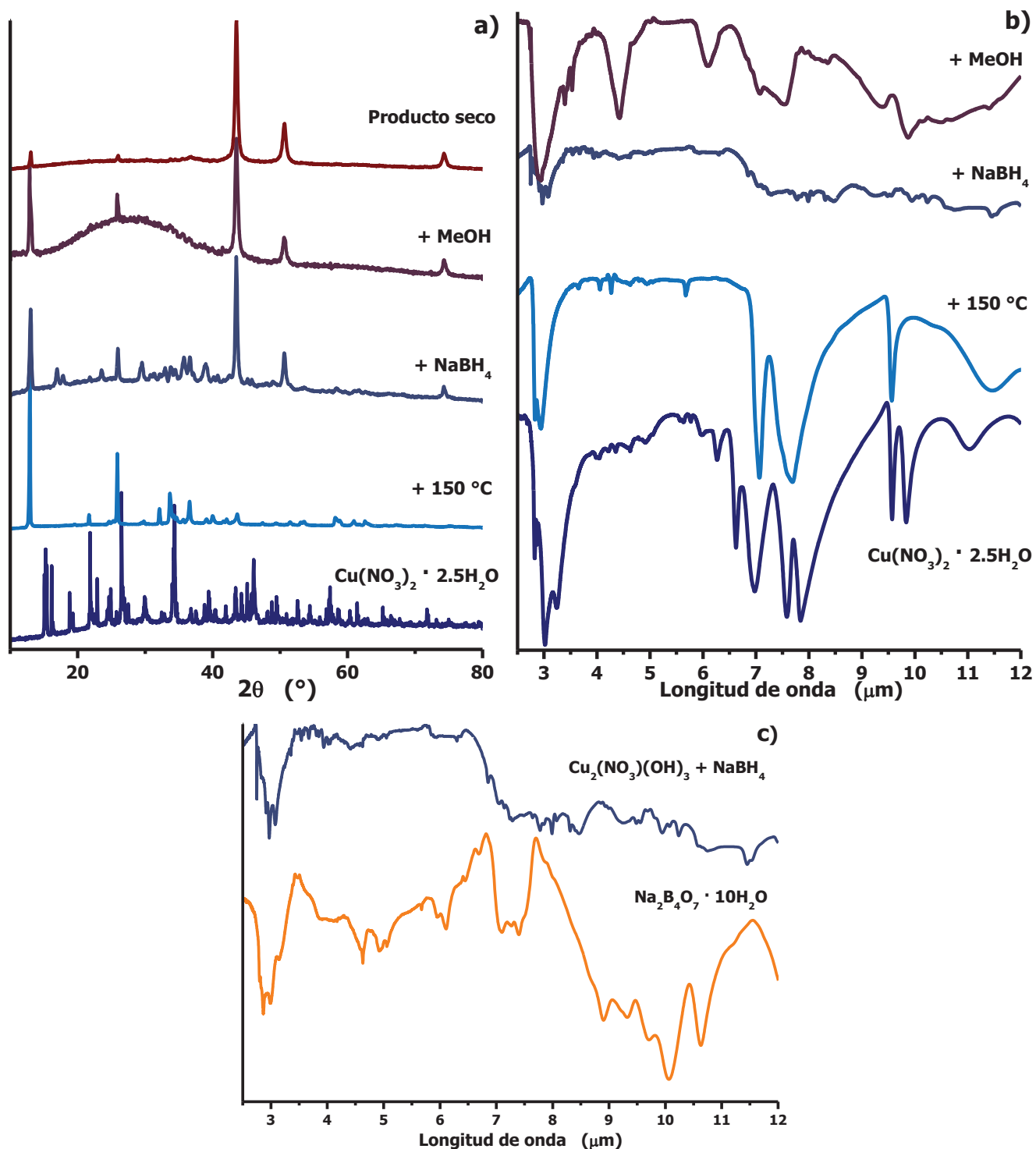
Esto último tiene relación con la elección del precursor utilizado para la síntesis. Pues como puede observarse, al utilizar cloruros como fuente de los metales se tiene la desventaja de formar subproductos persistentes. Los nitratos por su parte, al tener propiedades redox forman óxidos de nitrógeno que se liberan durante la reacción y minimizan los subproductos.

**b. Seguimiento de la reacción mecanoquímica de reducción**

Como se mencionó en el apartado de Antecedentes (**Capítulo 1**), el método de síntesis de las nanoaleaciones utilizado en esta tesis es mediante mecanoquímica asistida por líquidos. En esta sección se discutirán los resultados observados durante el proceso de molienda que se hace para todos los sistemas, se tomó como ejemplo la síntesis de partículas monometálicas de Cu para efectos de hacer más sencillo el seguimiento pues no se tendrían subproductos derivados de paladio.

La síntesis se efectuó partiendo del nitrato hemipentahidrato ( **$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$** ), mientras que el seguimiento en las etapas de síntesis se realizó mediante espectroscopía en el infrarrojo y difracción de rayos X en polvos. Los resultados son presentados en la **Figura 4.3.15** y discutidos en los siguientes párrafos.





**Figura 4.3.15.** **a)** Difractogramas y **b)** espectros en el infrarrojo tomados de los sólidos obtenidos en diferentes etapas de la síntesis. Particularmente, se hizo el seguimiento de la formación de partículas monometálicas de cobre, de abajo hacia arriba: sal de partida,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ; este precursor después de someterlo a un tratamiento de 150°C durante 1 h, después de la adición del  $\text{NaBH}_4$  y su posterior proceso de molienda, después de la adición de gotas de metanol y finalmente, el producto seco; **c)** comparativo entre los espectros en el infrarrojo del producto de la molienda con  $\text{NaBH}_4$  y una muestra de un borato de sodio.

En el difractograma de la sal de partida,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  las reflexiones observadas se ajustan con los datos de la ficha reportada para este compuesto (**PDF 071-2088**); adicionalmente, en el espectro infrarrojo se observan las bandas características de los nitratos iónicos a **7.57  $\mu\text{m}$**  y **6.94 - 7.04  $\mu\text{m}$** , atribuidas a la vibración asimétrica del grupo  $\text{NO}_3^-$  ( $v_{\text{asym}}\text{NO}_3$ , separadas por la pérdida parcial de degeneración); y a **9.66 – 9.80  $\mu\text{m}$** , las atribuidas a la vibración simétrica,  $v_{\text{sym}}\text{NO}_3$ .<sup>[146]</sup> Y finalmente, las bandas a **6.25-6.06  $\mu\text{m}$**  y **2.77-2.95  $\mu\text{m}$**  debidas a las moléculas de agua de hidratación.

La sal de partida es un compuesto muy higroscópico, lo que dificulta su manejo pero además, como se mencionó anteriormente, este tipo de compuestos liberan el agua absorbida durante el proceso de molienda, lo que finalmente puede interferir en el momento de la reacción mecanoquímica e influir de manera importante en la composición del producto obtenido. Es por ello que antes de comenzar con la adición del agente reductor, la sal de partida fue sometida a un ligero tratamiento térmico de **150 °C** durante **1 hora** para eliminar el agua absorbida y en menor medida, el agua de hidratación.

Después de este calentamiento, en el difractograma las reflexiones observadas se ajustan con la ficha **PDF 077-0148**, la cual está reportada como **gerhardtita**, un mineral de cobre que está constituido por el nitrato básico de este elemento:  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ; esto significa que efectivamente las moléculas de agua de hidratación se han transformado en los grupos  $\text{OH}^-$  presentes en la composición del nuevo compuesto. No obstante, de acuerdo con los datos reportados en la ficha y lo informado por **Frost** y colaboradores<sup>[147]</sup>, el difractograma presentado corresponde en realidad con el dimorfo monoclinico de tal compuesto ( $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ), conocido por su nombre mineral como **rouaita** (grupo espacial: **P2<sub>1</sub>/m** (11)). Esto se ve confirmado por el espectro de infrarrojo en el cual las bandas de **6.25** y **6.06  $\mu\text{m}$**  desaparecen debido la pérdida de las moléculas de agua de hidratación, mientras que las bandas de **2.77** y **2.95  $\mu\text{m}$**  si bien disminuyen en intensidad, persisten debido a que se preservan grupos  $\text{OH}^-$  dentro del compuesto.

Se puede decir incluso que las señales en **7.03**, **9.55** y **12.74  $\mu\text{m}$**  corresponden con la fase *rouaita*, mientras que las señales observadas en **2.82**, **7.03** y **11.48  $\mu\text{m}$**  corresponden con la fase *gerhardtita*.

<sup>146</sup> Szanyi, J.; Kwak, J. H.; D. H. Kim, D. H.; Burton, S. D.; Peden, C. H. F.  $\text{NO}_2$  Adsorption on  $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : The Nature of Nitrate Species. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 27-29.

Nova, I.; Castoldi, L.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Forzatti, P.; Prinetto, F.; Ghiotti, G..  $\text{NO}_x$  adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments. *Journal of Catal.* **2004**, 222, 377-388.

<sup>147</sup> Frost, R. L.; Leverett, P.; Williams, P. A.; Weier, M. L.; Erickson, K. L. Raman spectroscopy of gerhardtite at 298 and 77 K. *J. Raman Spectroscopy.* **2004**, 35, 991-996.

Esto puede significar que después del tratamiento térmico el precursor se encuentra en una transición entre ambas fases del mineral de cobre; se ha reportado que alrededor de los 205 °C comienza la descomposición de la *gerhardtita* y finalmente a 290 °C, se transforma en el óxido (**CuO**).<sup>[148]</sup>

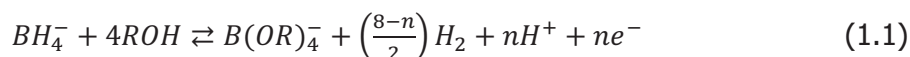
En la etapa en la que se adiciona el **NaBH<sub>4</sub>**, se hace evidente que los picos de difracción de la *gerhardtita* disminuyen su intensidad relativa, lo que es indicativo de la disminución de esta fase en el sólido. Más importante aún es el hecho de que comienzan a observarse los primeros vestigios de señales de difracción que pueden atribuirse a la presencia de Cu metálico (**PDF 04-0836**) en aproximadamente **43, 50 y 74°** en  $2\theta$ ; este hecho es importante porque representa una evidencia de que la reacción entre la sal precursora de cobre y el agente reductor se está llevando a cabo es decir, la reacción química es propiciada por la energía mecánica suministrada mediante el proceso de molienda. ya está ocurriendo la reducción del cobre y la formación de partículas de este metal. Otro hecho que puede considerarse como evidencia importante de que este proceso mecanoquímico es la presencia de señales de difracción en aproximadamente **16-17 y 23°** en  $2\theta$  que se atribuyen al hidroxiborato de sodio, **Na(B(OH)<sub>4</sub>)**, **PDF 081-1512**, el cual es un subproducto y compuesto intermediario de la transformación de **BH<sub>4</sub><sup>-</sup>** hacia **BO<sub>3</sub>**.

En el espectro de IR por otra parte, desaparecen completamente las señales atribuidas a las vibraciones de los iones **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, evidencia de que los nitratos se han consumido; además, el espectro se muestra relativamente ruidoso debido a la debilidad de las únicas señales observadas. Las señales más intensas observadas aparecen entre **2.95 y 3.0 μm**, bandas atribuidas a la vibración de los grupos **OH<sup>-</sup>** los cuales pueden provenir del hidroxiborato de sodio, **Na(B(OH)<sub>4</sub>)**. Adicionalmente, pueden verse débilmente señales en **3.0, 6.0-7.5, 10.0 y 12.2 μm** los cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces **B-O**; estas señales se ven claramente en el espectro de IR de una muestra de tetraborato de sodio donde se muestran los picos característicos para este compuesto **Na<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>) 4H<sub>2</sub>O** (**Figura 4.3.15c**).

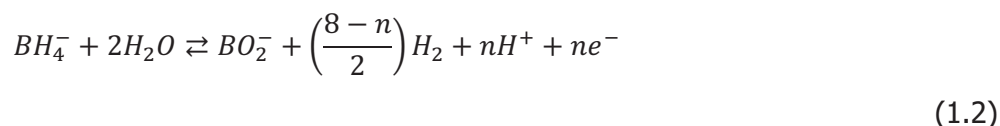
En este trabajo se utiliza como agente reductor al borohidruro de sodio, que es un agente reductor fuerte, como se mencionó anteriormente, reacciona rápidamente con alcoholes y más moderadamente con el agua<sup>[149]</sup>, generando hidrógeno molecular (**H<sub>2</sub>**) y borato de sodio (**NaB(OH)<sub>4</sub>**). La reacción general del borohidruro con agua o alcoholes es:

<sup>148</sup> Ilcheva, L.; Maneva, M.; Bozadziev, P. Thermal investigation of the basic copper (II) nitrate Cu(OH)<sub>1.5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>. *Journal of Thermal Analysis*. **1979**, *16*, 205-207.

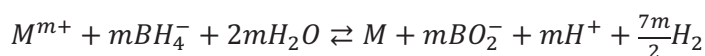
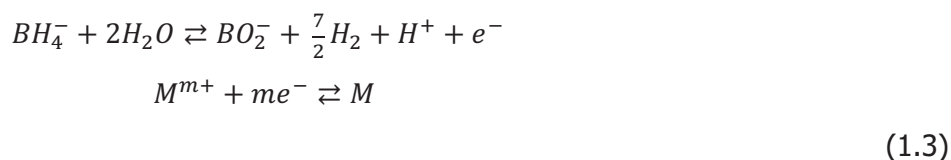
<sup>149</sup> Lo, C. F.; Karan, K.; Davis, B.R. Kinetic Studies of Reaction between Sodium Borohydride and Methanol, Water, and Their Mixtures. *Industrial & Engineering Chemical Research*. **2007**, *46*, 5478-5484.



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>[150]</sup> No obstante, se ha observado también que  $n=1$  para reacciones de reducción que involucran a  $NaBH_4$  y metanol.<sup>[151]</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>[152]</sup>



<sup>150</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>151</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>152</sup> Burriel Martí, F. M.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S. Química Analítica Cualitativa. 16ª edición. Paraninfo. España. 1998.

Por lo tanto, la presencia en exceso de esta base genera un medio básico, el cual comprometería 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.

Finalmente, al adicionarse el metanol a la reacción, la reducción de **Cu<sup>2+</sup>** se acelera y en el difractograma correspondiente predominan las señales que se atribuyen a cobre metálico mientras que quedan señales debido a los últimos vestigios del nitrato básico de cobre, indicativo de que al asistir con el **MeOH** la reacción procede rápidamente. Mientras tanto, en el espectro de IR del sólido húmedo, se presentan las bandas características del alcohol, destacadamente en: **3.39** y **3.53 μm**, y muy ligeramente los picos en **6.89**, **8.97** y **9.79 μm** y quizá vestigios del nitrato básico de cobre son también observables aún con las señales entre **7.0** y **7.5 μm**.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

Tomando en consideración los resultados presentados y discutidos anteriormente de forma general, se puede decir a manera de conclusiones que:

El método de mecano-síntesis asistida por líquidos es una buena estrategia sintética para la obtención de nanopartículas mono- y bimetalicas de los sistemas estudiados: **Cu-Pd**, **Pd-Ag**, así como del menos favorecido **Bi-Ag**. En otras palabras, en este trabajo se demostró que se pueden obtener aleaciones nanoestructuradas de sistemas binarios con las ventajas de un método con requerimientos mínimos de equipo, así como tiempos y condiciones de reacción moderadas y por supuesto, uso mínimo de disolventes.

Con respecto a los precursores metálicos utilizados es importante mencionar que, fue posible partir de compuestos sencillos como cloruros o nitratos de los metales involucrados como se planteó inicialmente en el diseño de la presente tesis además, los resultados obtenidos apuntan a que este tipo de compuestos presentan una serie de ventajas y desventajas:

Los nitratos por su parte, son fáciles de manipular (a excepción del nitrato de cobre) y llegan a descomponerse hacia óxidos de nitrógeno durante la reacción de reducción, lo que representa una ventaja destacable debido a que reduce la formación de subproductos sólidos y por ende disminuye la manipulación y tratamiento posterior de los materiales obtenidos. Lo anterior es debido a que el ion  $\text{NO}_3^-$  presenta propiedades redox y su descomposición a  $\text{NO}_x$  implica que también reacciona con el agente reductor, una aparente desventaja que sin embargo puede subsanarse utilizando un exceso del reductor.

Los cloruros son compuestos muy accesibles no obstante, como subproducto de la reacción permanecen iones  $\text{Cl}^-$  en el medio, los cuales se asocian con los iones  $\text{Na}^+$  provenientes del agente reductor; si bien

estos subproductos pueden eliminarse fácilmente mediante lavados con agua o mezclas agua-metanol, este procedimiento también expone a los productos metálicos a la oxidación, lo cual no es deseable sobre todo en los sistemas que contienen **Bi** o **Cu**.

No obstante, a manera de desventajas de este método de síntesis pueden mencionarse: formación de aglomerados en algunos casos y poco control sobre la forma y distribución de los tamaños de partícula. Por otro lado, algunas de las conclusiones particulares extraídas en cada sistema se han mencionado en su apartado correspondiente sin embargo, se recapitulan a continuación. De forma particular, para cada sistema se puede concluir lo siguiente:

### **Bi-Ag**

En este caso es muy importante mencionar que a pesar de que el sistema **Bi-Ag** tiene una solubilidad mutua reducida como materiales volumétricos *i.e.*, a escala macro, se observó una buena solubilidad de plata en bismuto en nanoescala, incluso en altas concentraciones de plata. Es decir, el método sintético utilizado demostró ser útil incluso para la obtención de nanopartículas de sistemas con baja solubilidad mutua en la macro escala como fue el caso del sistema Bi-Ag. Además, se encontró que este cambio en la solubilidad mutua de estos elementos se debe probablemente a sus estructuras cristalinas bastante bien combinadas, además de factores energéticos y de tamaño que parecen permitir la nanoaleación de los elementos.

La caracterización realizada demostró que las de nanoaleaciones obtenidas de este sistema poseen un ordenamiento químico del tipo de mezclado ordenado, debido al parecer a la similitud de varios planos en las estructuras de ambos metales en forma aislada.

Las aleaciones nanoestructuradas obtenidas degradan efectivamente el **NO** en disolución acuosa, no obstante, sufren un rápido proceso de oxidación de **Ag** y **Bi** de forma tal que, **AgNO<sub>3</sub>** y **[Bi<sub>6</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O** se detectaron como productos de reacción por lo que, (al menos en las condiciones estudiadas) estos materiales no son totalmente aptos para llevar a cabo una degradación catalítica de este óxido de nitrógeno.

### **Pd-Ag**

De acuerdo con toda la caracterización realizada, las muestras bimetálicas obtenidas **Pd<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>** están compuestas por una aleación nanoestructurada o nanoaleación de sustitución; tal estructura electrónica revela una interacción entre elementos constituyentes. Además, estos describen una estructura cristalina de múltiples trenzas, y estas nanopartículas tienen un patrón mixto ordenado como arreglo u ordenamiento químico predominante. Sin embargo, también se encontró que las muestras están compuestas por fases con una concentración de **Ag** ligeramente diferente a la "estequiométrica" o "promedio", esto probablemente debido a la distribución de **Ag** no idéntica en cada partícula del huésped. Esta característica se puede vincular al método de síntesis y la energía (mecánica) involucrada en este proceso.

Por otra parte, se mostró que estas nanoaleaciones **Pd-Ag** tienen una excelente actividad catalítica en la reacción modelo evaluada, el producto, el 4-nitrobifenilo se obtuvo con excelentes rendimientos y con tiempos de reacción moderados. Sin embargo, los resultados también demostraron que los tiempos de reacción, utilizando las nanoaleaciones, aumentan considerablemente a medida que aumenta el contenido de plata, aunque no con una correlación lineal; es decir, la actividad catalítica no depende sólo de la cantidad de **Pd** sino de la composición de las nanoaleaciones, que parece desempeñar un papel importante en el proceso catalítico y en conclusión, la actividad observada puede ser un **efecto del aleado**.

Además, vale la pena destacar que la reacción se pudo llevar a cabo con bajas cargas catalíticas y en condiciones suaves y con disolventes convencionales. Estos catalizadores aleados heterogéneos no son sensibles al aire ni a la humedad, no mostraron evidencia de envenenamiento y no requieren la adición de ningún agente estabilizante. Además, pueden separarse fácilmente mediante centrifugación y se puede reutilizar hasta por seis ciclos sin ninguna pérdida significativa de actividad. Estos resultados revelan que hay una reducción en el costo del catalizador; por lo tanto, estas aleaciones nanoestructuradas Pd-Ag tienen el potencial para aplicaciones a gran escala.

### **Cu-Pd**

Los resultados obtenidos en la caracterización de este sistema demostraron la formación de nanopartículas bimetálicas, con tamaño de partícula relativamente pequeño (alrededor de 5.5 nm) y morfología casi esférica, así como agregados moniliformes. No se observó evidencia de segregación de fases monometálicas, por el contrario, se forman aleaciones nanoestructuradas en las que el



ordenamiento químico entremezclado desordenado o aleatorio es el patrón de mezclado predominante en las partículas de este sistema; puede incluso decirse que es el único patrón de mezclado.

Por otra parte, aunque no fueron estudiados a profundidad, se puede decir a manera de conclusiones sobre los siguientes sistemas:

### **Bi-Cu**

Si bien, la formación de la aleación de bismuto con plata (el congénere más pesado de Cu) se logró efectuar de manera exitosa (aunque sólo se logró con de bajas concentraciones). Los intentos realizados en este sistema no fueron fructíferos, incluso modificando las condiciones de síntesis. No se encontró evidencia de la formación de una nanoaleación de este sistema.

Cabe mencionar que este sistema es muy susceptible a la oxidación y a la segregación de fases monometálicas.

### **Bi-Pd**

Al igual que en el sistema anterior, en este caso no se encontró evidencia de la formación de nanoaleaciones; fue evidente la formación de un compuesto intermetálico, **PdBi**; lo cual está en concordancia con su complejo diagrama de fases, es interesante puesto que la fase intermetálica encontrada es un análogo a la niquelina, NiAs formado por los congéneres más ligeros de Pd y Bi, respectivamente. Por otra parte, a pesar de que se evaluó su actividad catalítica hacia la reacción de Suzuki-Miyaura, este material no presentó evidencia de una buena actividad catalítica como fue el caso del sistema Pd-Ag.

### **PERSPECTIVAS**

Seguro que este trabajo se puede ampliar o profundizar el estudio de los sistemas. Por ejemplo, el estudio de composiciones más allá de las planteadas en este trabajo para los sistemas presentados. Otra perspectiva interesante es abordar los sistemas en los que se encontraron dificultades para formar aleaciones, como Bi-Cu o Bi-Pd, explorando composiciones diferentes a las expuestas aquí o bien, mediante otras metodologías de síntesis.

Así mismo, es posible pensar en extender esta metodología hacia otros sistemas bimetálicos, basados en alguno de los metales estudiados en este trabajo o en otros metales que cumplan con las condiciones requeridas por la metodología de síntesis. Como se mencionó en el trabajo precedente y precursor del presente, una buena perspectiva es ampliar la metodología de síntesis a sistemas metálicos ternarios.

Finalmente, un estudio importante que puede derivarse de este trabajo es evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales que contienen **Cu** en la reacción de reducción de **CO<sub>2</sub>** en agua como posible aplicación para estos nanomateriales. Cabe señalar que este era uno de los intereses de trabajar con este metal sin embargo, por cuestiones de tiempo no pudo explorarse lo suficiente esta aplicación.

## **ANEXOS**

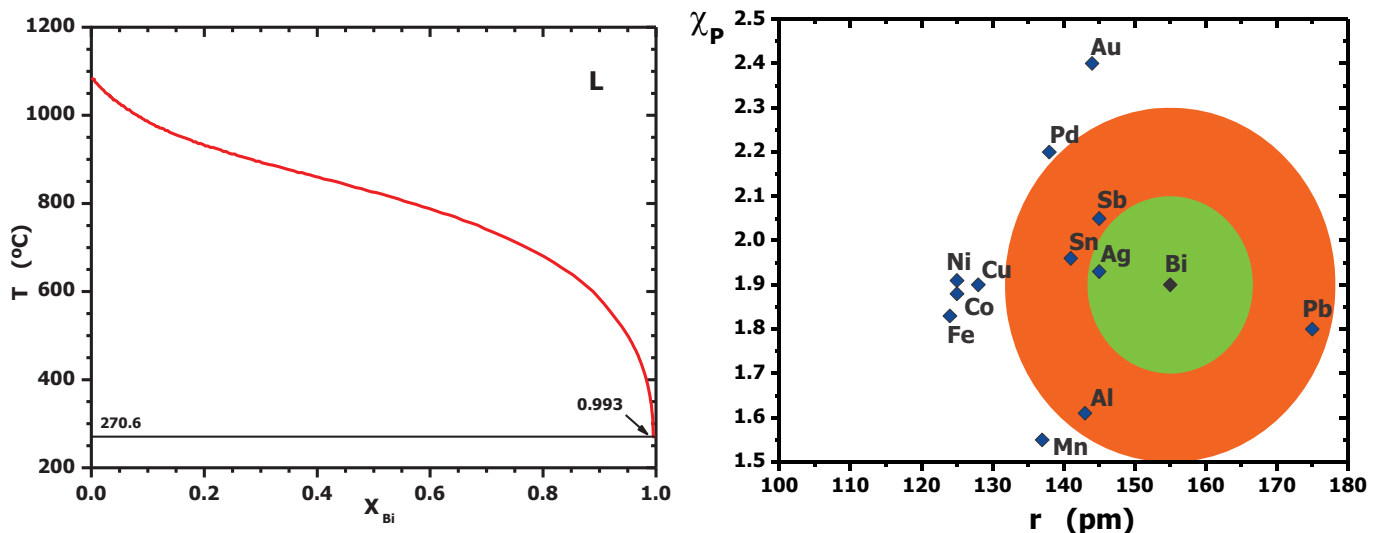
## A.1 Otros Sistemas estudiados

### A.1.1 Sistema Bi-Cu

En esta sección se presentan los resultados de dos sistemas adicionales que fueron estudiados pero que sin embargo, no se obtuvieron los resultados esperados. Se dejaron pendientes para seguir estudiando otros sistemas, estos son:

En este caso, igual que con su congénere más pesado, el cobre tiene una baja solubilidad mutua con el bismuto. Además, como puede observarse en el diagrama de Darken-Gurry centrado en el bismuto que se muestra en la **Figura 6.1.1**, es una aleación muy poco favorecida en macroescala puesto que el cobre se ubica más allá de la segunda elipse no obstante, dados los resultados obtenidos con el sistema **Bi-Ag**, puede presentarse la formación de aleación en la nanoescala.

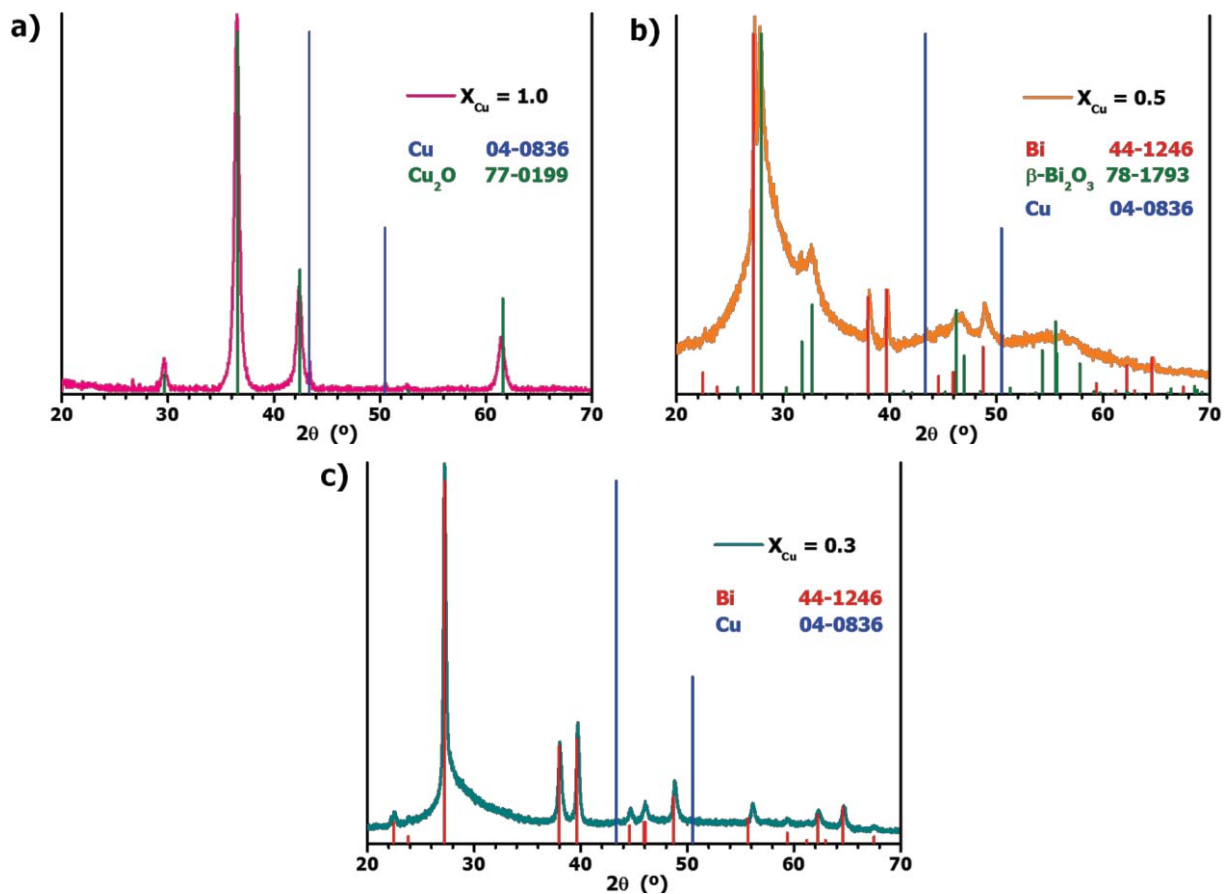
Una de las cuestiones importantes de este sistema es que es un sistema con baja solubilidad mutua entre ambos elementos no obstante, se espera que un efecto de la reducción de tamaño propicie la formación de la aleación.



**Figura A.1.1.** Diagrama de fases para el sistema Bi-Cu macrocristalino (izquierda) y Diagrama de Darken-Gurry centrada en el bismuto.

## Caracterización

Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación y se lavaron y secaron con unas gotas de metanol seco. Estas muestras obtenidas se analizaron mediante difracción de rayos X en polvos (DRX), los difractogramas obtenidos se muestran en la **Figura A.1.2**.



**Figura A.1.2.** Difractogramas obtenidos para **a)** muestra de Cu, **b)** muestra con una composición 50% mol de Cu y **c)** con composición 30% mol de Cu. En todos los casos se muestran las fichas de la identificación de las fases presentes.

Con respecto a la síntesis de **Cu** el difractograma que se presenta en la **Figura A.1.2a** muestra que la mayoría de las señales corresponden con el óxido cuproso, hay sólo algunos vestigios de las señales de cobre, lo que indica que a pesar de utilizar un agente modificador de superficie no pudo evitarse la oxidación de la muestra. Cabe mencionar que los difractogramas fueron obtenidos inmediatamente después de lavar y secar los sólidos. También hay que señalar que en otros sistemas de nanoaleaciones

trabajados se utilizaba acetona para lavar y secar el polvo obtenido de la síntesis no obstante, en este sistema se utilizó **MeOH** puesto que la acetona parece favorecer aún más la oxidación de las muestras de cobre.

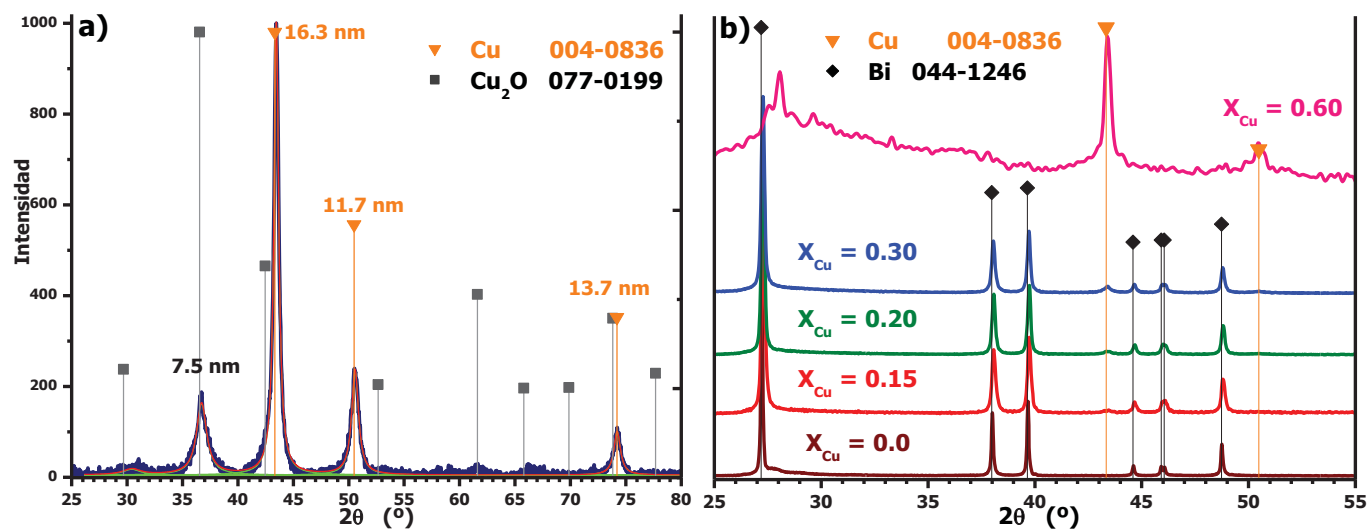
El difractograma presentado en la **Figura A.1.2b** corresponde con la composición de 50 %, esta medición se realizó inmediatamente después de centrifugar y secar el material obtenido; las reflexiones observadas corresponden efectivamente a **Bi** sin embargo, como puede observarse hay reflexiones que pueden atribuirse a la fase  **$\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Adicionalmente, el perfil del difractograma parece indicar que una parte de la muestra está formada por algún material amorfo. Por otra parte no hay presencia de señales que puedan atribuirse al cobre.

En la **Figura A.1.2c** se presenta el difractograma de una muestra con 30 % mol de Cu, en este caso las reflexiones corresponden con **Bi** y no hay evidencia de la presencia de otro componente en la muestra sin embargo, el perfil del pico alrededor de 27° parece deformarse asimétricamente, lo que puede sugerir la formación de alguna fase amorfa aunque, probablemente en menor grado que en la muestra de 50%. Esto podría tener relación con la solubilidad mutua de los componentes de la aleación, pues cabe mencionar que esta deformación se ha observado también en el sistema Ag-Bi cuando se trabaja con concentraciones de Ag mayores o iguales al 50 %mol; cabe resaltar también que la solubilidad mutua en el caso de **Ag-Bi** es mayor que en **Cu-Bi** <sup>[153]</sup> por lo que es de esperarse que este fenómeno se presente en concentraciones más bajas de la "impureza", en este caso el **Cu**.

Con respecto a este sistema se hicieron ligeras modificaciones al método de síntesis. La síntesis se realiza mediante activación mecanoquímica, a partir de nitrato de bismuto pentahidratado (**Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O**, Merck 99%) y nitrato cúprico dihidratado (**Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O**, Merck 99%) como sales de partida, borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>, Mallinckrodt, 96%) como reductor pero utilizando **etilenglicol** (Analytika, 98.8%) en lugar de metanol.

La síntesis con esta modificación dio lugar a la obtención de partículas con un menor tamaño de cristalita, como se puede observar en la **Figura A.1.3a**, donde se muestran el difractograma de la muestra de cobre puro ( $X_{Cu} = 1.0$ ). Los tamaños de cristalita obtenidos son de 16.3, 11.7 y 13.7 nm con respecto los tamaños obtenidos con metanol (21.06 14.79 y 21.38 nm).

<sup>153</sup> ASM Handbook. Vol. 3: Alloy phase diagrams. 1992.

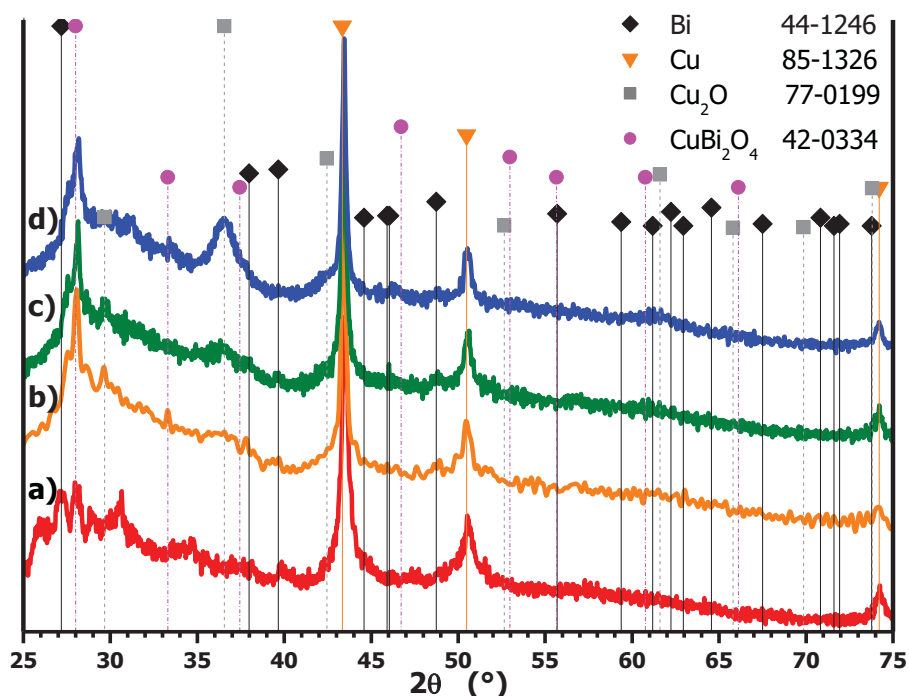


**Figura A.1.3.** Difractograma obtenido para **a)** la muestra de cobre ( $X_{Cu} = 1.0$ ) y **b)** de diferentes composiciones del sistema Cu-Bi, sintetizadas utilizando etilenglicol en lugar de metanol.

Es importante también resaltar el hecho de que la menor presencia de óxido cuproso ( $Cu_2O$ ) en la muestra, esto debido a que el oxígeno tiene una menor solubilidad en etilenglicol ( $7.23 \times 10^{-5}$  mol de  $O_2$  /mol de disolvente) que en metanol ( $4.15 \times 10^{-4}$  mol de  $O_2$  /mol de disolvente)<sup>[154]</sup> lo que retrasa la oxidación de la muestra. Empleando esta alternativa de síntesis se prepararon diferentes composiciones del sistema **Cu-Bi**.

Teniendo en cuenta que se ha observado una baja solubilidad del Cu en Bi se han preparado sólo concentraciones relativamente pequeñas de cobre sin embargo, es interesante lo que se observa cuando se intentan nanoaleaciones con concentraciones relativamente altas de cobre ( $X_{Cu} = 0.6$ ). En este caso y como puede observarse en la **Figura A.1.3b** al trabajar con esta composición en el resultado se observan las reflexiones debidas al cobre mientras que las señales de bismuto no son distinguibles, en cambio en la región cercana a los  $30^\circ$  hay señales que no pueden atribuirse a ninguno de estos elementos puros.

<sup>154</sup> Sato, T.; Hamada, Y.; Sumikawa, M.; Araki, S.; Yamamoto, H. Solubility of Oxygen in Organic Solvents and Calculation of the Hansen Solubility Parameters of Oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 19331 – 19337.



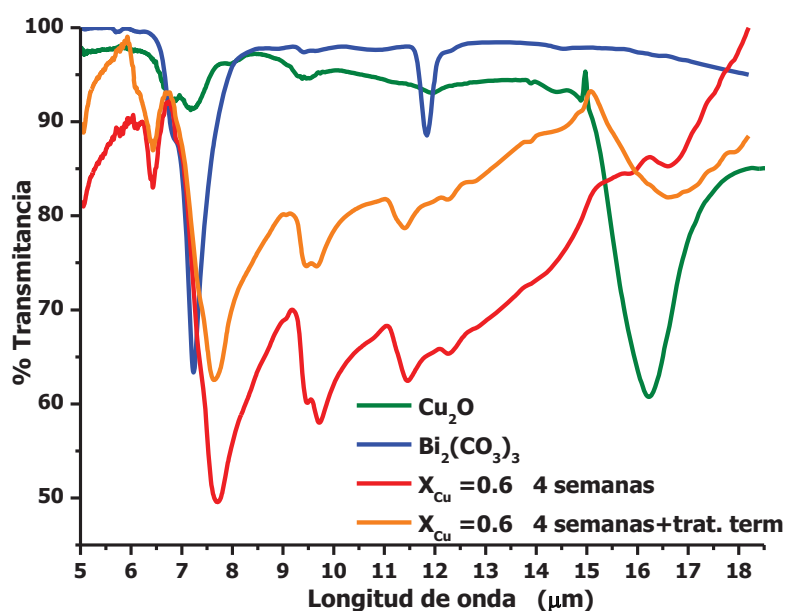
**Figura A.1.4.** Difractogramas de la muestra bimetalica  $\text{Cu}_{0.6}\text{Bi}_{0.40}$  ( $X_{\text{Cu}} = 0.6$ ) seguidas en el tiempo: **a)** recién sintetizadas, después de **b)** 2 semanas, **c)** 4 semanas y **d)** después de un tratamiento térmico a 200 °C durante 30 minutos, después de la cuarta semana.

En un principio se pensó en la formación de óxidos de cobre lo cual es común en este sistema sin embargo, al seguir a la muestra en el tiempo sorprende que las reflexiones debidas a cobre se mantienen presentes mientras que las señales alrededor de 30° se resuelven y la reflexión más intensa de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) se esboza ligeramente, como se muestra en la **Figura A.1.4a - c**.

Con el fin de identificar la fase responsable de estas señales, se dio a la muestra un tratamiento térmico de 200 °C durante 30 minutos. El resultado se muestra en la **Figura A.1.4d** y pueden observarse: la evolución del pico más intenso de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la ausencia de las señales de bismuto, la presencia casi intacta de las señales de cobre y la definición del pico en 28°. La fase identificada en el difractograma corresponde con un óxido mixto de cobre y bismuto ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ). Esto sugiere que en esta nanoaleación hay un efecto sinérgico; normalmente se esperaría se oxidarán cobre y bismuto de forma independiente, además de que al parecer la formación de este óxido mixto “protege” al cobre de una ulterior oxidación y al parecer, debido a la estequiometría del compuesto formado, el bismuto se consume casi totalmente para la formación de este compuesto.



Por otra parte, en la **Figura A.1.5** se presenta el espectro de IR del óxido cuproso donde se aprecia la banda característica de este compuesto en  $16 \mu\text{m}$ ; como puede observarse esta banda no es del todo clara en el espectro de la aleación envejecida, mientras que después del tratamiento térmico parece definirse mejor, lo que apoya lo observado mediante difracción de rayos X, sólo después del tratamiento térmico se da origen a la formación de óxido cuproso, mientras tanto la formación del óxido mixto es predominante. Sin embargo, mediante esta técnica es difícil de seguir puesto que la banda debida al enlace **Bi-O** aparece alrededor de  $18.5 \mu\text{m}$  <sup>[155]</sup> y no es posible de observar con el equipo utilizado.

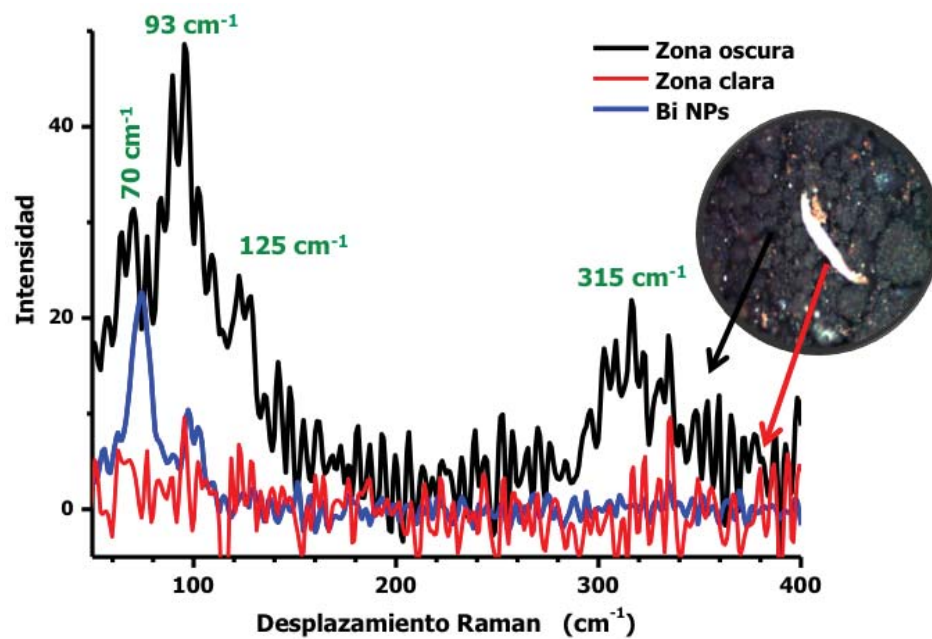


**Figura A.1.5.** Espectros de IR de: muestra bimetálica  $\text{Cu}_{0.6}\text{Bi}_{0.40}$  ( $X_{\text{Cu}} = 0.6$ ) envejecida por 4 semanas y después del tratamiento térmico de  $200^\circ\text{C}$  por 30 min, así como de muestras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ , productos esperados de la descomposición de la muestra.

Finalmente, otros productos esperados del tratamiento térmico en esta muestra es el carbonato de bismuto ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ ) o el carbonato de bismutilo,  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  sin embargo, no hay evidencia de la formación de estos productos, en la **Figura A.1.5** se muestran los espectros de IR de una muestra de  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$  donde se aprecian las bandas características de este compuesto en  $7.2$  y  $11.8 \mu\text{m}$  y se compara con los espectros de la nanoaleación "envejecida" por 4 semanas y después del tratamiento

<sup>155</sup> Tobon- Zapata, G. E.; Etcheverry, S. B.; Baran, E. J. *Journal of Materials Science Letters*. **1997**, *16*, 656–657.

térmico, aunque hay una banda cercana a  $7.5 \mu\text{m}$  que puede ser debida al  $\text{CO}_2$  atmosférico, la ausencia de la banda en  $11.8 \mu\text{m}$  ayuda a descartar la presencia de carbonatos.



**Figura A.1.6.** Espectro Raman de  $\text{Bi}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$ ; se incluye el espectro de NPs de bismuto (azul) como referencia.

En la **Figura A.1.6** se muestra el espectro Raman de la muestra, en esta muestra se observó claramente en el microscopio óptico del equipo. La señales que se alcanzan a percibir en 70, 93, 125 y  $315 \text{ cm}^{-1}$  no obstante, estas coinciden con la fase del óxido de bismuto,  $\text{b-Bi}_2\text{O}_3$ . <sup>[156,157]</sup>

<sup>156</sup> Kumari, L.; Lin, J.-H.; Ma, Y.-R. One-dimensional  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanohooks: synthesis, characterization and optical properties. *J. Phys.:Condens. Matter.* **2007**, *19* (40), 406204.

<sup>157</sup> Salazar-Pérez, A.J.; Camacho-López, M.A.; Morales-Luckie, R. A.; Sánchez-Mendieta, V.; Ureña-Núñez, F.; Arenas-Alatorre, J. Structural evolution of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. *Superficies y vacío.* **2005**, *18* (3), 4-8.

## A.1.2 Sistema Bi-Pd

Las aleaciones nanoestructuradas (NA) basadas en Pd han atraído mucho interés y se han convertido en un tema candente porque en muchos casos la aleación no solo combina las propiedades de los constituyentes individuales sino que también muestra una mejora en las propiedades específicas debido a los efectos sinérgicos, mostrando en consecuencia propiedades sobresalientes, diferentes de su contraparte en masa, por ejemplo: características magnéticas distintivas, [ 158 ] comportamiento electrocatalítico, [159,160,161] así como una sobresaliente actividad catalítica. [162,163,164]

Derivado de los experimentos para la evaluación de la actividad catalítica de **Pd-Ag** se decidió explorar la síntesis de nanoaleaciones **Bi-Pd** así como su caracterización y estudio de su actividad catalítica en la misma reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura utilizada para el sistema **Pd-Ag**.

---

<sup>158</sup> Nazir, R.; Mazhar, M.; Akhtar, M. J.; Shah, M. R.; Nawazish, N.A.; Nadeem, M.; Siddique, M.; Mehmood, M.; Butt, N. M. Superparamagnetic Bimetallic Iron–Palladium Nanoalloy: Synthesis and Characterization. *Nanotechnology*. **2008**, *19*, 185608 ff.

<sup>159</sup> Peng, C.; Yang, W.; Wu, E.; Ma, Y.; Zheng, Y.; Nie, Y.; Zhang, H.; Xu, J. PdAg Alloy Nanotubes with Porous Walls for Enhanced Electrocatalytic Activity Towards Ethanol Electrooxidation in Alkaline Media. *J. Alloys Compd.* **2017**, *698*, 250–258.

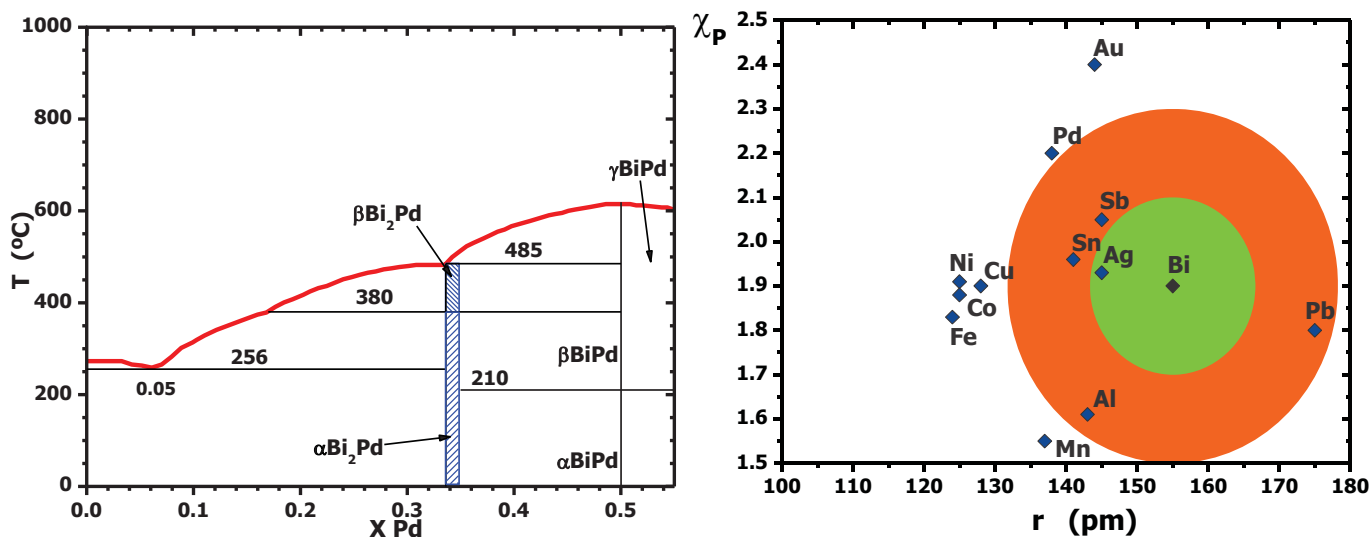
<sup>160</sup> Safavi, A.; Momeni, S.; Tohidi, M. Silver-Palladium Nanoalloys Modified Carbon Ionic Liquid Electrode with Enhanced Electrocatalytic Activity Towards Formaldehyde Oxidation. *Electroanal.* **2012**, *24*, 1981–1988.

<sup>161</sup> Shen, S.Y.; Zhao, T.S.; Xu, J.B.; Li, Y.S. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1001–1006.

<sup>162</sup> Kaiser, J.; Leppert, L.; Welz, H.; Polzer, F.; Wunder, S.; Wanderka, N.; Albrecht, M.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Kümmel, S.; Lu, Y.; Ballauff, M. Catalytic Activity of Nanoalloys from Gold and Palladium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6487–6495.

<sup>163</sup> Wu, Y.; Wang, D.; Zhao, P.; Niu, Z.; Peng, Q.; Li, Y. Monodispersed Pd-Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2046–2048.

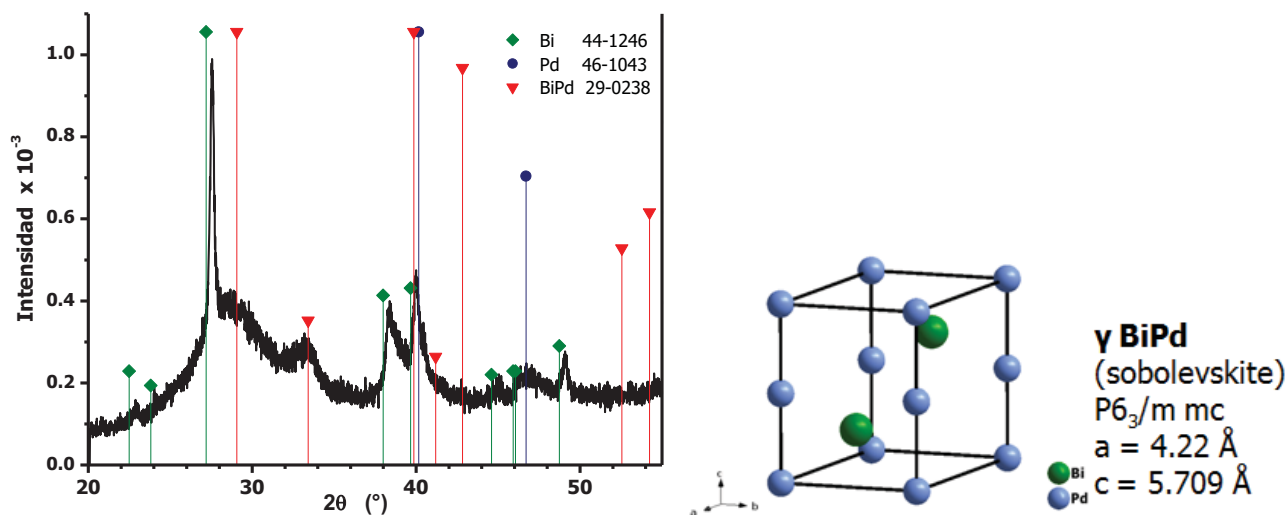
<sup>164</sup> Javaid, R.; Kawasaki, S. I.; Suzuki, A.; Suzuki, T. M. Simple and Rapid Hydrogenation of p-Nitrophenol with Aqueous Formic Acid in Catalytic Flow Reactors. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1156–1163.



**Figura A.1.7.** Diagrama de fases para el sistema Bi-Pd macrocristalino (izquierda) y Diagrama de Darken Gurry centrada en el bismuto.

La síntesis de este sistema se realizó, como en otros casos, mediante activación mecanoquímica utilizando nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , Merck 99%) y cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ , Sigma 99%) como sales de partida, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ , Mallinckrodt, 96%) como reductor y utilizando **etilenglicol** (Analytika, 98.8%) en lugar de metanol para completar la reacción de reducción. En este sistema sólo se realizó la síntesis de la composición de 90% atómico de Bi y 10% de Pd, es decir,  **$\text{Bi}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$** .

Esta muestra se caracterizó mediante difracción de rayos X en polvos, cuyos resultados se muestran en la **Figura A.1.8**. En este caso se puede observar que se obtiene una mezcla de dos fases, la primera corresponde claramente a bismuto, y es importante mencionar que no hay evidencia, al menos en esta técnica, de la presencia de paladio segregado. A pesar de haber utilizado el  **$\text{PdCl}_2$** , tampoco hay evidencia de la presencia de cloruro u oxiclورو de bismuto ( **$\text{BiOCl}$** ), lo que indica que pueden haber utilizado tal sal de paladio no interfiere durante la síntesis, algo que también se observó en el estudio del sistema **Bi-Sn**.



**Figura A.1.8.** Difractograma obtenido de la muestra  $\text{Bi}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}$  (izquierda) y representación de la estructura del compuesto intermetálico **BiPd**, fase *sobolevskita* (derecha).

Por otra parte, la segunda fase que se encontró presente en el difractograma corresponde a un compuesto **intermetálico** de **BiPd**, específicamente en la fase **sobolevskita** (**Figura A.1.8**), este compuesto es isoestructural con la nicolita (**NiAs**). Cabe mencionar que éste es un compuesto hasta el momento poco conocido; sin embargo, sus propiedades catalíticas ya se han comenzado a estudiar en la oxidación de azúcares.<sup>[165]</sup>

Esta composición,  $\text{Bi}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$  fue utilizada como catalizador en la reacción de acoplamiento del tipo Suzuki-Miyaura entre ácido fenilborónico y el 1-nitro-4-yodobenceno, en una mezcla etanol-agua 1:3 v/v. En este caso, la muestra demostró funcionar como catalizador dado que logró obtenerse el producto deseado. Sin embargo, los tiempos de reacción observados no fueron reproducibles, esto puede deberse a dos factores: **1)** la proporción de fase intermetálica presente en la muestra, la cual no necesariamente es la misma en diferentes lotes sintetizados y **2)** el uso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el medio de reacción, este compuesto es esencial para llevar a cabo la reacción y ha demostrado dar mejores rendimientos comparado con otras bases<sup>[166]</sup> sin embargo, tiene el inconveniente de que reacciona rápidamente con el bismuto nanoestructurado.

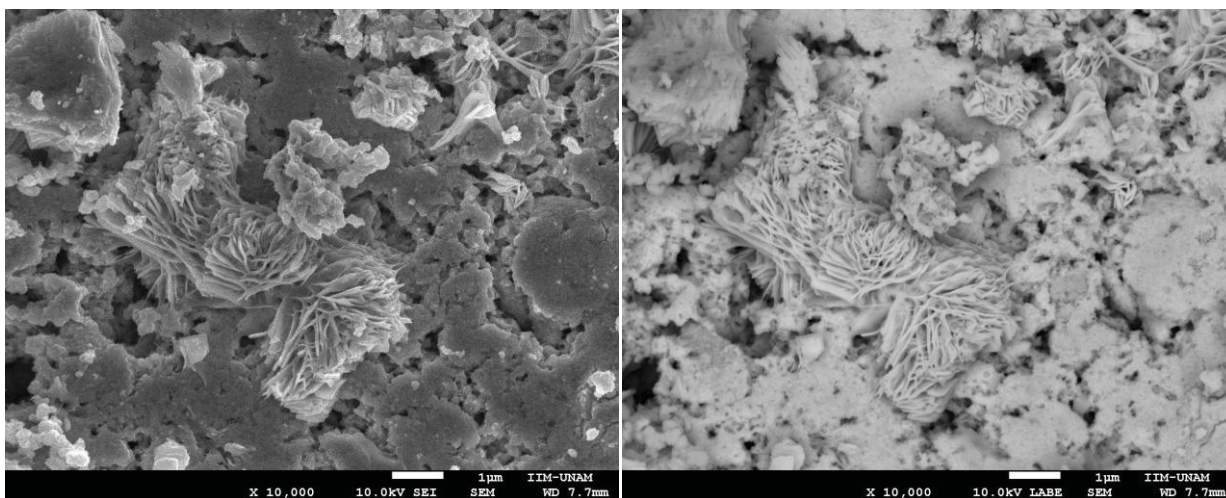
<sup>165</sup> Karski, S.; Witonska, I. Bismuth as an additive modifying the selectivity of palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2003**, *191*, 87–92.

<sup>166</sup> Veisi, H.; Ghadermazi, M.; Naderi, A. Biguanidine- functionalized chitosan to immobilize palladium nanoparticles as a novel, efficient and recyclable heterogeneous nanocatalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions *Appl. Organometal. Chem.* **2016**, *30*, 341-345.

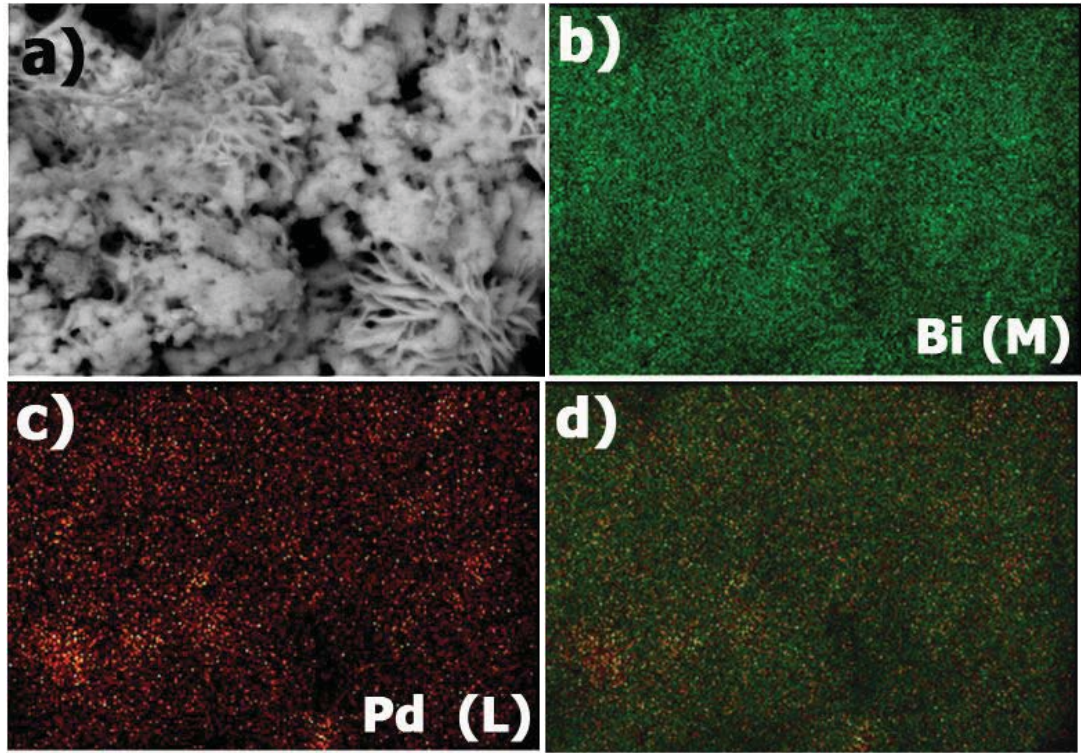
Por lo anterior, es necesario seguir trabajando en la síntesis y caracterización este sistema para asegurar que las muestras sintetizadas contengan la misma cantidad de la fracción intermetálica así como explorar el uso de diferentes bases para sustituir al  $K_2CO_3$  en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Por otra parte, en la **Figura A.1.9a** se muestran los resultados obtenidos mediante *SEM* utilizando electrones secundarios, donde se pueden elucidar la morfología de la muestra. Como puede verse, esta muestra presentó una morfología muy peculiar, cúmulos que cuentan con formaciones laminares, incluso con la apariencia de agujas, además la muestra cuenta con regiones con formaciones granulares, las cuales integran la mayoría de la muestra. Por otra parte, la imagen mostrada en la **Figura A.1.9b** muestra una imagen obtenida mediante electrones retrodispersados por lo que la falta de contraste en la imagen, así como entre las diferentes morfologías observadas quiere decir que la muestra es homogénea en composición química.

Finalmente, se muestran los resultados de los mapeos como se muestra en la **Figura A.1.10** realizados mediante *EDS* para estudiar la distribución de los elementos en la muestra, en este caso se puede observar que la distribución de los elementos es bastante homogénea, un hecho que corrobora lo discutido en el párrafo anterior, por lo que parece que no hay fases monometálicas segregadas.



**Figura A.1.9.** Imágenes obtenidas mediante SEM de la nanoaleación  $Bi_{90}Pd_{10}$ , con **a)** electrones retrodispersados y **b)** secundarios.



**Figura A.1.10.** a) Imagen obtenida mediante SEM de la nanoaleación  $\text{Bi}_{90}\text{Pd}_{10}$ , mapeos realizados de b) Bi (M) y c) Pd (L); así como d) el traslape de ambos mapeos.

## **A2. PUBLICACIONES DERIVADAS**



# Can Silver Be Alloyed with Bismuth on Nanoscale? An Optical and Structural Approach

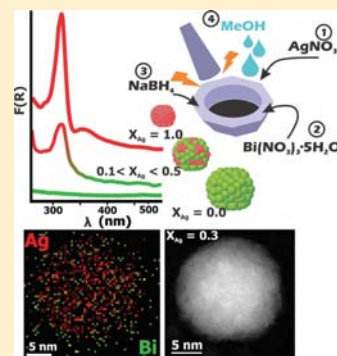
Víctor-Fabián Ruiz-Ruiz,<sup>†</sup> Inti Zumeta-Dubé,<sup>\*,†,§</sup> David Díaz,<sup>\*,†</sup> M. Josefina Arellano-Jiménez,<sup>‡</sup> and Miguel José-Yacamán<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México

<sup>‡</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, Texas 78249, United States

## Supporting Information

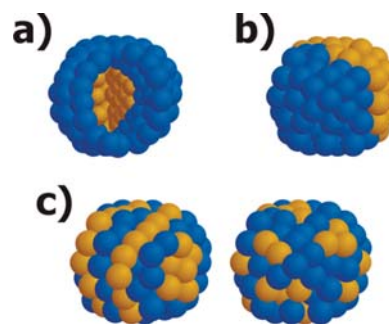
**ABSTRACT:** The bulk AgBi alloy system comprises a wide forbidden range of Ag solubility limited to a negligible molar fraction. In this contribution it is unambiguously demonstrated that Ag and Bi, elements with various in-common potential applications, can be alloyed on nanoscale, which is hugely different from the bulk form. These nanostructured Ag–Bi alloys are prepared by a mechano-chemistry pathway under normal conditions and without large amounts of solvents. The characterization of the nanoparticles by combination of UV–visible absorption and Raman spectroscopies as well as SEM, HAADF-STEM, XRD, and DSC lead to the finding of these sui generis nanoalloys and the unprecedented proposal of a predominantly atomic mixed alloyed structure for the  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) clusters. This arrangement allows the coexistence of bulk-like lattices of zerovalent Bi and Ag. These resulting nanoparticles can effectively degrade NO; however, they are rapidly oxidized.



## INTRODUCTION

Nanoalloys are materials formed by clusters of atoms, of two or more metals, whose linear dimensions (or one of them, at least) are typically from a few angstroms to hundreds of nanometers.<sup>1</sup> Distinctly, nanostructured alloys can exhibit size-dependent properties (or related phenomena), different from those of their bulk counterpart, even with the same composition.<sup>1,2</sup> Additionally, nanoalloys can show structures and properties that cannot be found in the pure forming metals of the same size.<sup>2</sup> So, physical and chemical properties of nanoalloys would be defined by their size, the nature of the alloying elements, their composition, and their structural ordering. Structural arrangement of the forming atoms is an important way of bimetallic nanoalloys classification;<sup>2</sup> see Figure 1.

In practice, the structural analysis of such nanomaterials is rather complex. In most cases, information obtained from different techniques is required and combined to determine the type of atomic arrangement in the nanoalloys. Typically, a variety of experimental techniques are used in nanoalloys structural characterization: electron microscopy (TEM, HR-TEM, HAADF-STEM, Z-contrast), electron diffraction, X-ray diffraction (XRD), X-ray spectroscopies (XAS, EXAFS, NEXAFS, XANES, XPS, AES), atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), and so on.<sup>2</sup> The electronic absorption spectroscopy (UV–vis) is a simple, cost-effective, time-saving, noninvasive, and powerful technique that can offer valuable and accurate information on the atomic arrangement of bimetallic nanoalloys.<sup>3</sup> For more details of the



**Figure 1.** Schematic representation of the possible mixing patterns or chemical ordering in binary metallic nanoclusters: (a) core–shell type array, (b) subcluster phase-segregated or “Janus” particle, and (c) mixed nanoalloys or alloy at the atomic scale: ordered mixed (left) and random mixed (right).<sup>2</sup>

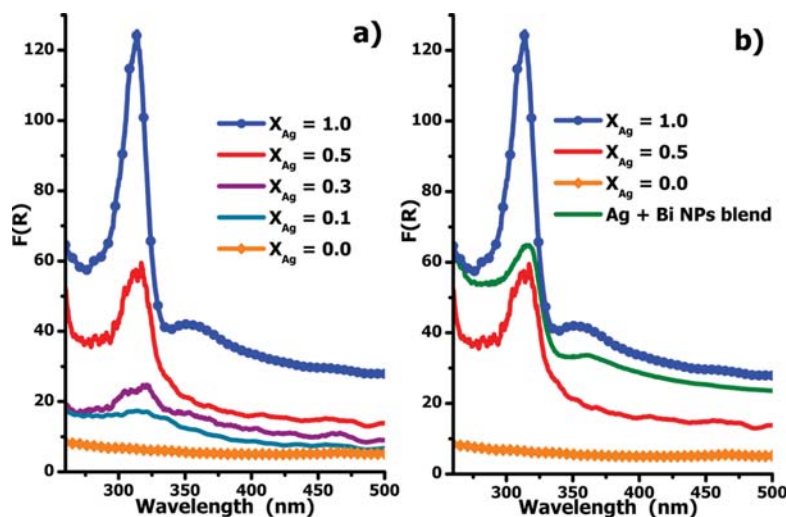
importance of this technique in nanoalloys characterization, see section S1 of the [Supporting Information](#) as well as ref 3.

Differential scanning calorimetry (DSC) is also a useful but slightly exploited technique in the study of nanoalloys. Segregated phases and mixed alloys have clearly different behaviors in melting processes: the first shows well-defined and separated melting points corresponding to the constituent

**Received:** November 8, 2016

**Revised:** December 15, 2016

**Published:** December 16, 2016



**Figure 2.** Absorption spectra obtained from diffuse reflectance ( $F(R)$  mode) for (a) Several samples of different Ag–Bi compositions and (b)  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  ZV-Ag, and ZV-Bi samples compared with that made of a physical mixture or blend of ZV-Ag and ZV-Bi nanopowders, 50% mole fraction. The spectra have been vertically translated for better clarity.

metals,<sup>4</sup> while the second shows different melting points with respect to those of the forming metals.<sup>4,5</sup> So, the thermal behavior of nanoalloys will depend on parameters such as the particle size, structural arrangement, and its composition.

In this study, we emphasize the usefulness of the electronic absorption UV–vis, Raman scattering spectroscopies, and DSC in nanoalloys analysis. In particular, the Raman spectroscopy technique has not been previously explored to obtain valuable information about the probable ordering of noble metal and semimetal atoms forming nanoalloys. It is important to remark that the combination of different techniques is mandatory for rigorous characterization of nanoalloys. More details of fundamentals, characterization, and application of nanostructured alloys can be found elsewhere.<sup>2,3</sup>

**Mixing Ag and Bi: Why Not?** The sui generis physical and chemical properties of nanostructured zerovalent bismuth (ZV-Bi) and silver (ZV-Ag) have made them very attractive materials, not only for fundamental purposes<sup>6,7</sup> but also for various in-common potential applications in solar energy conversion,<sup>8,9</sup> catalytic environmental remediation,<sup>10,11</sup> electrochemical sensing,<sup>12,13</sup> X-ray tomography,<sup>14,15</sup> medicine,<sup>16,17</sup> thermoelectric devices,<sup>18,19</sup> long-term batteries,<sup>20,21</sup> and so on.

Despite the attractiveness of Bi-rich nanoalloys,<sup>22–27</sup> the use of Ag as an enhancing agent of different properties<sup>28–30</sup> and the many in-common applications of nanostructured Bi and Ag,<sup>8–21</sup> Ag–Bi nanoalloys have only been modestly studied (see the [Supporting Information](#), section S2, for more details). This fact is probably due to that in bulk form, the system is a eutectic type with very little solubility of Bi in Ag and no detectable solubility of Ag in Bi.<sup>31–33</sup> According to Hume-Rothery's rules,<sup>34</sup> the formation of Ag–Bi alloys would be favored by (i) a narrow difference in atomic radii between the corresponding atoms (<7%),<sup>35</sup> (ii) the relatively close electronegativity values of Ag and Bi (1.93 and 1.90, respectively, on the Pauling scale),<sup>35</sup> and (iii) the relative strength of the involved bonds (i.e., Bi–Bi = 200 kJ mol<sup>−1</sup> is close to that of Bi–Ag = 193 kJ mol<sup>−1</sup>, which is larger than that of Ag–Ag = 160 kJ mol<sup>−1</sup>).<sup>36</sup> However, Hume-Rothery's rules also predict a major drawback for Ag–Bi alloy formation: the different crystalline structures of Ag (fcc) and Bi (rhombohedral). That

is probably the main reason for the low solubility of Ag in Bi (and vice versa) in crystalline bulk form. It has to be stressed that the size of a material could be an important parameter determining the atoms miscibility in metallic alloys;<sup>37</sup> thus in other cases where the solubility is limited the evidence suggests the formation of nanoalloys. Examples of the latter are Cu–Pd and Ni–Pd.<sup>38</sup> There are also examples of pairs of elements that are immiscible in the bulk phase but readily mix in finite clusters.<sup>39,40</sup> Nevertheless, this significant question remains open for the case of Ag–Bi.

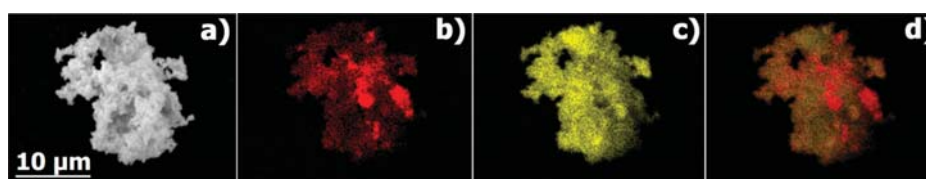
Until now, no conclusive experimental evidence has been reported to date on whether the atomic mixing of Ag and Bi is possible or not on nanoscale. This particular point is most probably related to the intrinsic difficulty of such a challenging analysis.

Considering the scarcity of literature addressing the synthesis of nanostructured Ag–Bi alloys, the uncertainty about the possibility of the formation of this nanoalloy and, in a positive case, their probable structural arrangement; the principal motivation of the present work was to synthesize  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}$  clusters ( $0 \leq x \leq 1$ ) by mechanochemical activation as well as their thorough structural characterization by SEM, TEM, HAADF-STEM, and XRD. Furthermore, unprecedentedly, the optical absorption, Raman scattering, and calorimetric properties of  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}$  nanoalloys were systematically analyzed. The synthesized nanopowders were also tested for the degradation of aqueous NO.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ , Strem Chemicals 99.9%), bismuth nitrate pentahydrate ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Baker 98.0%), and sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ , Mallinckrodt, 96%) were used as received. Methanol (J.T. Baker, 99.95%) was dried, prior to use, with activated 4 Å molecular sieves.

**Synthesis Method.** In a typical preparation of a  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  sample, 0.01298 g of  $\text{AgNO}_3$  and 0.03707 g of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were milled and homogeneously mixed in an agate mortar. Afterward, 0.01805 g of  $\text{NaBH}_4$  was added under continuous grinding. In this stage, the initial white powder turns into dark gray. Then, a few drops of dry methanol were incorporated to



**Figure 3.** (a) SEM images of the  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  nanoalloy sample. The corresponding EDS elemental maps: (b) Ag ( $L\alpha_1$ ) and (c) Bi ( $M\alpha_1$ ). (d) Overlapping of the previous elemental maps. The overlapping of red color of Ag in the elemental maps and yellow color of Bi gives the orange tones in panel d.

the milling process and the reaction product got a gray–black appearance. Then, the resulting methanol/powder mixture was transferred to a glass vial and centrifuged. Then, the solid precipitate was separated and washed twice with dry methanol. Finally, a few drops of dry methanol were added to the resulting powder, which was allowed to dry at room temperature. For the rest of the samples, the atomic fraction of silver ( $x$ ) with respect to bismuth was varied as 0 (i.e., pure bismuth), 0.1, 0.3, 0.5, and 1 (pure silver). To ensure the complete reduction of metals, a molar excess of the reducing agent of 1.5 times the stoichiometric amount was used in each case.

**Characterization Techniques.** Electronic absorption spectroscopy in the UV–visible region, in diffuse reflectance mode, was performed in an Ocean Optics DT 1000 CE UV–vis spectrophotometer. XRD patterns were obtained in a Bruker D2 PHASER diffractometer, using  $\text{Cu } K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operating at 30 kV and 10 mA, and with a  $\theta$ – $\theta$  configuration. Scanning electron microscopy (SEM) was performed with a JEOL JSM-5900-LV microscope operating at 20 kV coupled to energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis detector (EDS). Conventional transmission electron microscopy (TEM) was performed in a JEOL JEM 2010 microscope operating at 120 kV. The high-angle annular dark field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) images were recorded in with a  $C_s$ -corrected JEOL JEM-ARM 200F microscope operating at 200 kV; in addition, EDS spectra were obtained. For TEM and STEM experiments, the powdered samples were dispersed in ethylene glycol (J.T. Baker, 99.6%), then allowed to precipitate; the sample was taken from supernatant. The micrographs processing was achieved with DigitalMicrograph v.3.7.0 software. Crystal structures were modeled using Diamond Crystal Impact v. 3.2 (demo version) software. Differential scanning calorimetry (DSC) was recorded in a QA Instruments Q2000 V24.10. The Raman scattering spectroscopy study was performed in a Thermo Scientific Micro-Raman spectrometer by focusing the 532 nm laser beam through a 50 $\times$  microscope objective lens at 0.1 mW.

## RESULTS AND DISCUSSION

The absorption spectra, recorded in the range of 265–500 nm of the as-synthesized of ZV-Bi and ZV-Ag, as well as those of Ag–Bi nanoalloys, are shown in Figure 2a. The spectrum of the ZV-Bi is almost flat in the UV–visible range and shows an abrupt drop in the near-infrared region because of above band gap electronic transitions (see the Supporting Information, Section S2); those features are in accordance with a previous work.<sup>6</sup>

The spectrum corresponding to the ZV-Ag sample shows a relatively broad band, between 335 and 450 nm, centered at  $\sim 360$  nm. This optical response is due to the localized surface

plasmon resonance (LSPR) effect, and it is a signature of the presence of nanostructured ZV-Ag. The broadness of this band is indicative of a relatively broad size distribution in the sample, which is an inherent characteristic of powders obtained by mechanochemical synthesis. TEM micrographs revealed that this sample is composed of NPs whose sizes range from 3 to 40 nm, with a maximum around 3–5 nm (see the Supporting Information, section S5). Another remarkable feature in the spectrum of the ZV-Ag sample is the prominent band around 315 nm, located between 285 and 335 nm. This band has a slightly overlapping with the LSPR band previously mentioned,<sup>41,42</sup> and it results from the combined contributions of the conduction electrons and interband transitions (IBTs) from the 4d to the 5sp band, which are ultimately determined by the chemical nature and the structural arrangement of the bulk-like ordered Ag atoms.<sup>41</sup>

In contrast, the spectra of the  $\text{Ag}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}$ ,  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$ , and  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  nanoalloys do not present a well-defined band between 335 and 450 nm, like that corresponding to the LSPR in the ZV-Ag sample (Figure 2a). We emphasize that, according to ref 3, the presence of segregated Ag nanostructures in the nanoalloy samples would imply the development of a LSPR band in the corresponding spectrum. Therefore, the absorption profiles of the obtained nanoalloys suggest that no significant amount of segregated Ag NPs is present in these samples, and thus a preferably mixed Ag–Bi structure should be expected, instead of a phase-segregated arrangement. Additionally, sufficiently small Ag clusters (which cannot support intense LSPR band), embedded and stabilized in the Bi matrix, could also coexist in this structure. Moreover, the spectra of the synthesized nanoalloys show a band between 290 and 350 nm, even for low Ag concentrations. This band is located in a very similar spectral range to that corresponding for ZV-Ag sample, where interbands transitions have a significant weight. Also, this band is better defined and intensified as the Ag atomic fraction is increased.

These two features suggest that, despite the expected Ag–Bi mixed structure of the nanoalloys: (i) the Ag atoms or its small clusters appear to be arranged in a preferred Ag bulk-like order within the Bi matrix and (ii) these Ag units grow with an increase in the Ag atomic fraction. It is important to mention that in strongly quantum confined Ag clusters (<2 nm), electron transitions between occupied and unoccupied discrete energy levels can also develop absorption bands in this spectral range ( $\sim 280$ – $350$  nm).<sup>42,43</sup> Also, no significant differences were detected between the absorption spectra of the synthesized nanoalloys and that of the ZV-Bi sample in the near-infrared region (see the Supporting Information material, section S2). This means that the Bi lattice does not suffer any significant change (at least for this optical property) by Ag atoms incorporation.

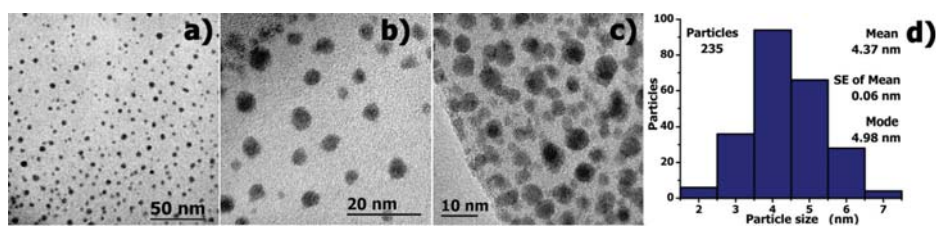


Figure 4. (a–c) Sequence of TEM images of the  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  sample dispersed in ethylene glycol and (d) size distribution histogram from image a.

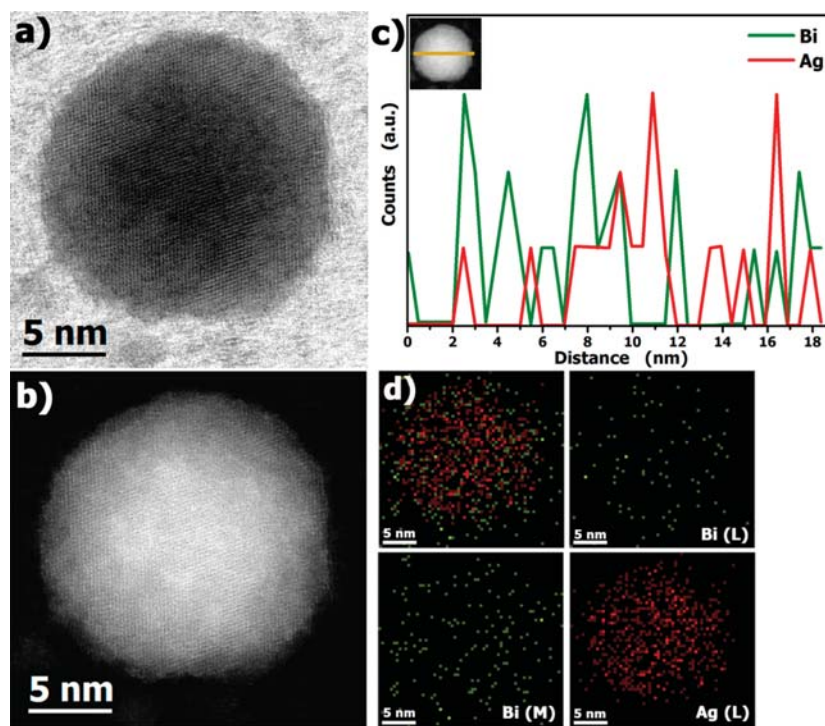


Figure 5. (a) Bright-field and (b) HAADF-STEM mode images of the  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  sample; at right a magnification of the images is displayed. (c) Ag (L) and Bi (L) elemental profiles along the yellow line across the particle in the inset. (d) Elemental maps of the observed particle, Ag (L), Bi (L,M), and overlay (upper left corner).

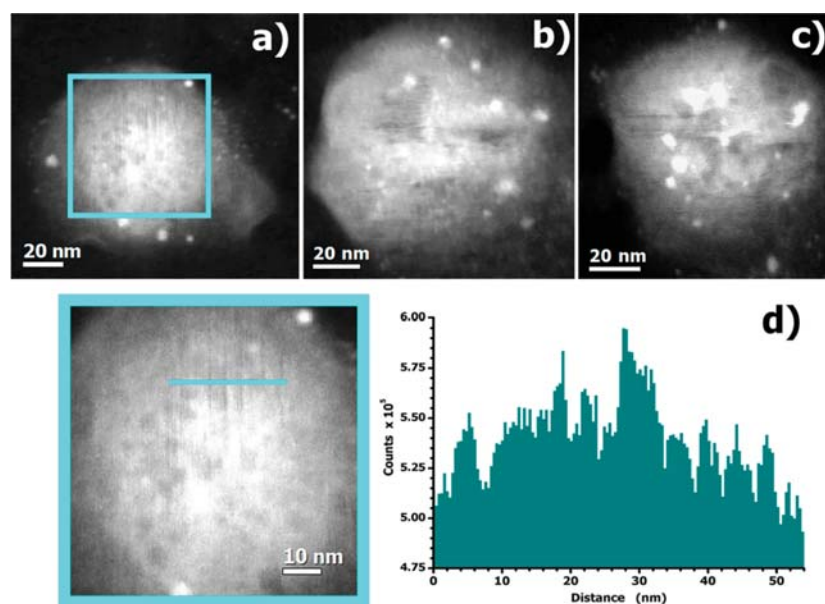
The absorption spectrum of a segregated alloy sample, prepared through physical blending of ZV-Ag and ZV-Bi nanopowders in 50% mole fraction (Ag + Bi), and those of  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ , ZV-Ag and ZV-Bi are presented in Figure 2b. As can be seen, the spectrum of the Ag + Bi sample presents two bands, centered at around 360 and 315 nm. These two band positions match very well with those of the original ZV-Ag powder. So the spectrum of the Ag + Bi sample roughly resembles an average of those of ZV-Ag and ZV-Bi. Furthermore, the spectrum of the Ag + Bi segregated sample and that of the  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  alloy are clearly different; this fact reinforces the suggestion of a predominantly ordered-mixed structure in the  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}$  alloys. This relatively simple technique has offered valuable information to suggest a probable atomic arrangement of the  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}$  nanoalloys. However, other complementary techniques are required for further verification and a complete rigorous analysis.

**Electron Microscopy.** An SEM micrograph of the  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  sample and the corresponding elemental distribution mapping for Bi and Ag, achieved by EDS, are presented in Figure 3a–c, respectively. By overlapping these elemental maps (Figure 3d), it can be noted that there exists microscale homogeneity of Bi and Ag distributions, depicted by orange regions in the image.

Nevertheless, different zones of the sample are slightly richer either in Bi (yellowish regions) or in Ag (reddish ones). Thus no clear phase segregation is detectable on this scale in the  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  sample. The overlapping of the elemental maps in Figure 3d also clearly reveals the mixed structural arrangement character of the sample. This result corroborates the absence of segregated elements, as suggested by the UV–vis measurements, and it confirms the sensitivity of this optical technique to the distribution of the elements in the material.

Moreover, TEM micrographs of the sample  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  at different magnifications are shown in Figure 4a–c; in this case, the ethylene glycol seems to avoid the excessive agglomeration of the particles, and it allows their discernment, despite the lack of capping agents. No evidence of amorphous material in neither oxide shell was detected. Furthermore, a relatively uniform size distribution centered at  $\sim 4$  nm can be observed for this sample (Figure 4d).

Similar results in SEM and TEM were obtained for the  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  sample and are shown in Section S6 of the Supporting Information; in this case, a uniform distribution of the elements on microscale level with a narrow particle size distribution centered at 14 nm was observed.



**Figure 6.** (a–c) Representative HR-TEM images at low magnification, in Z-contrast mode, of  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  nanoparticles. (d) Zoom of panel a and a graphical contrast along the cyan line over the particle.

The high-resolution HAADF-STEM images and EDS techniques were applied to investigate both cross-sectional chemical compositional line profiles and elemental mapping on the observed nanoparticles.

Figure 5a shows a representative HR-TEM image of a single particle of the sample  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$ ; the observed particle exhibits high crystallinity and no evidence of amorphous material, like oxide or contamination. Despite the Z difference between the constituent elements, the contrast difference is not clear in bright-field mode. Nevertheless, in the HAADF-STEM mode image, displayed in Figure 5b (brighter dots and features), this could correspond to Bi-rich zones (higher atomic number, Z), while Ag-rich areas contrast in darker tones. This suggests a uniform distribution of the elements in the nanoalloy particle on this scale. This sort of contrast is typically observed in micrographs of ordered nanoalloys, composed of well-differentiated Z number of metal atoms, such as PtCo, PtNi, PtFe,<sup>44</sup> or CuAu.<sup>45</sup>

The distribution of Ag and Bi on this scale was further studied by EDS. In the Figure 5c, the EDS line profile of Ag and Bi is shown; it was measured along the individual particle shown in Figure 5a,b. Both Ag and Bi signals are clearly traced across the entire particle, and this result reveals no evidence of core–shell or any other phase-segregated distribution. However, the distribution of both elements is not homogeneous in the particle because the profile indicates the coexistence of bismuth-rich, silver-rich, as well as “mixed” regions in the particle. Additionally, elemental mapping of the particle was also achieved and is shown in Figure 5d, and the result confirms the presence of both elements in the particle, without phase segregation and the absence of oxide or other amorphous material on this scale, hence corroborating the mixed nanoalloy structure (Figure 1c) suggested by the UV–vis measurements.

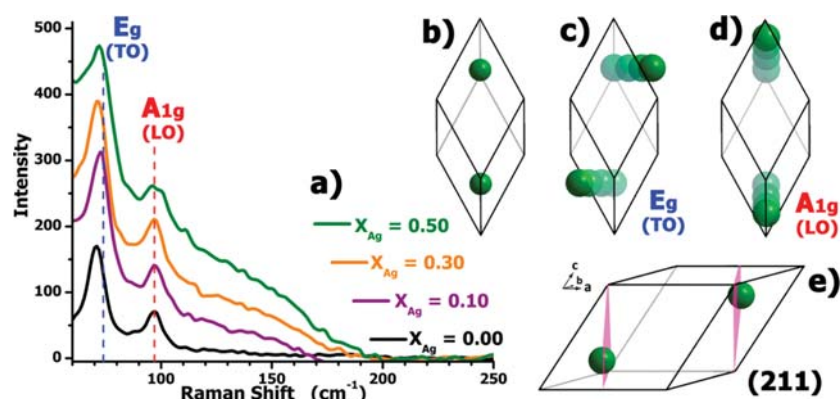
Moreover, the profile of line scan and elemental mapping seem to suggest that both elements exist in almost same quantities in the particle; nevertheless, it is worth mentioning that the stoichiometrical composition ( $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$ ) is not necessarily the actual composition in each particle; this means

that the sample can be composed of particles with higher or lower content of silver than the initial precursors proportion. Because of this diversity in the composition, the response observed in the material by “less punctual” techniques actually corresponds to an “average” response, that is, the response of an average composition.

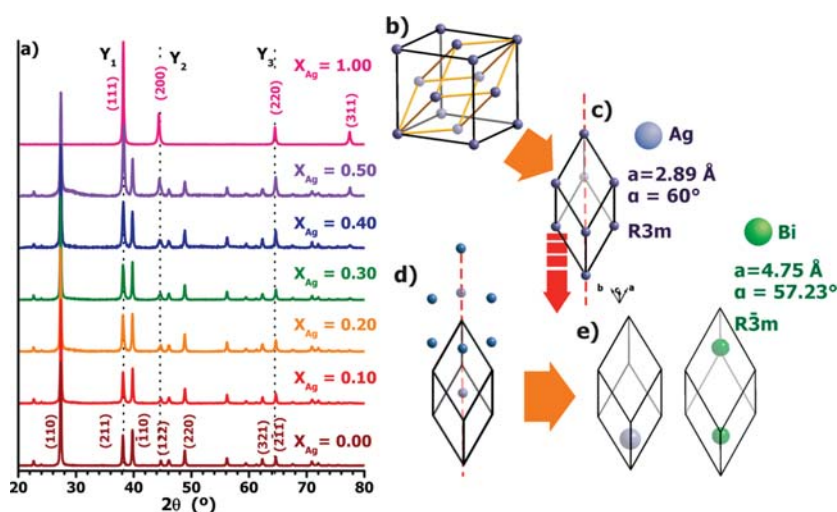
Unfortunately, the exposure time for EDS line scan analysis and mapping had to be reduced due to the frailty of the nanoparticles to the high-energy electron beam of the microscope conditions. In fact, structural fluctuations and even melting processes have been observed in bismuth nanoparticles when they are studied in TEM and STM.<sup>6,46</sup>

On the contrary, representative Z-contrast micrographs of three different nanoparticles, of the  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  sample, are presented in Figure 6a–c. Again, bright features in the nanoparticles correspond to Bi-rich zones (higher atomic number, Z), while dark tones correspond to Ag-rich areas. As can be seen, patterns of intercalated bright and dark parallel lines are present in the particles, resembling stacking fault features. A zoom of the NP of Figure 6a is presented in Figure 6d. The graph inserted in Figure 6d depicts the dark/bright contrast along the cyan line-mark, probably due to the difference in the atomic numbers.<sup>47</sup> Note that the dark lines are thinner than 0.5 nm. This means that almost atomic-thick Ag-rich layers are intercalated in between or inside the crystalline planes of the bismuth majority phase, giving rise to ordered mixed arrays. So, the inclusion of Ag foreign atoms in the Bi matrix is presumably the origin of the observed stacking fault features. See the Supporting Information material (Figure S11, section S5) for more representative Z-contrast micrographs. This is the first time that such structures are disclosed in  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{1-x}$  nanoalloys.

**Raman Spectroscopy.** Because the Raman scattering effect is very sensitive to the crystalline structure of solids as well as the presence of impurity defects in the corresponding lattice,<sup>48</sup> the Raman technique was used to analyze the nanoalloy samples obtained in the present work; results are presented in Figure 7a. As can be seen, the characteristic signals of



**Figure 7.** (a) Raman spectra of ZV-Bi NPs,  $\text{Ag}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}$ ,  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  and  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ . (b) Rhombohedral unit cell of Bi(0). (c) Representation of the Bi atoms displacement in the unit cell corresponding with  $E_g$  (TO) and (d)  $A_{1g}$  (LO) phonon modes. The atomic displacements have been exaggerated for major clarity. (e) Projection of the rhombohedral unit cell of ZV-Bi including the (211) plane shown in pink.



**Figure 8.** (a) X-ray diffraction patterns of Ag–Bi nanoalloys with different compositions.  $Y_1$ ,  $Y_2$  and  $Y_3$  denote those diffraction peaks of Ag(0) and Bi(0) with very similar interplanar distances in both lattices; 14 more planes (which cannot be seen by XRD) are under analogous condition and are listed in the [Supporting Information](#), section S4. Representation of (b) fcc cell of Ag(0) and the corresponding compact hexagonal primitive cell, (c) the compact hexagonal primitive cell of Ag(0) extracted from panel b, (d) a displacement through the diagonal line (translation operation) helping visualization, and (e) the similarity between the compact hexagonal primitive cell of silver and the rhombohedral cell of bismuth.

rhombohedral bismuth, at 74 and 98  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>49,50</sup> are present in the spectrum of the ZV-Bi NPs. The presence of these two well-resolved signals is indicative of the bulk-like crystalline character and purity of the ZV-Bi NPs sample. The Raman band around 74  $\text{cm}^{-1}$  has been attributed to the  $E_g$  transverse optical (TO) mode. This mode is ascribed to displacement of the two Bi(0) atoms in opposite directions, traversed to the body diagonal of the unit cell and parallel to the  $x$ – $y$  plane ( $a \times b$ ),<sup>51</sup> see [Figure 7c](#). On the contrary, the signal at 98  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the fully symmetric  $A_{1g}$  mode. This is a longitudinal optical (LO) mode, which consists of displacements of the two Bi(0) atoms, in opposite directions along the body diagonal of the unit cell;<sup>52</sup> see [Figure 7d](#).

The  $E_g$  mode in the spectra corresponding to the nanoalloy samples ( $\text{Ag}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}$ ,  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  and  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ ) has a noticeable asymmetrically broadening if compared with that of the pure ZV-Bi NPs counterpart ([Figure 7a](#)). In fact, it can be observed that the higher the content of silver in the nanoalloy the greater the broadening of the band. Moreover, a broadening beyond the 100  $\text{cm}^{-1}$  is also a noticeable feature of the spectra of nanoalloys.

On the contrary, the  $A_{1g}$  mode in the spectrum of the lower silver content samples ( $\text{Ag}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}$  and  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$ ) is not greatly altered if compared with that of the  $E_g$  mode. Furthermore, the  $A_{1g}$  band of the nanoalloy samples is located, in all cases, at 97  $\text{cm}^{-1}$ , as in the case of pure ZV-Bi NPs.

Considering now that (i) electron microscopy (HAADF-STEM, particularly) analysis revealed the prevalence of the crystalline lattice with Ag-rich zones in the nanoalloys and (ii) the fact that the  $E_g$  (TO) mode consists of Bi(0) atoms oscillating within the (211) crystalline plane (see [Figure 7e,c](#)), the observed band broadening suggest that Ag(0) atoms are preferentially accommodated along the (211) plane, interfering with the transverse mode of Bi(0) matrix. Also, the relatively small perturbation of Bi(0) atoms oscillations out of the (211) plane (i.e., the  $A_{1g}$  mode) supports the hypothesis of preferential Ag(0) atoms accommodation within the (211) plane.

However, it is also appreciable that at higher silver concentrations the  $A_{1g}$  mode in the spectra of the nanoalloy samples is less defined than the Bi spectrum; this fact is due to the  $A_{1g}$  band overlapping with the high-energy branch of the

much broadened  $E_g$  mode. This situation is more strongly manifested in the spectrum of the  $Ag_{0.5}Bi_{0.5}$  sample (Figure 7a). So, the quantity of heterogeneities induced by the Ag(0) atoms insertion on the Bi(0) lattice has a direct effect on the bonds length, bond energies, or their polarizability with a clear impact in the Raman spectra of the resulting alloys. That is, phonons of the Bi(0) matrix are being scattered by the alteration in the lattice caused by the Ag(0) atoms insertion in the nanoalloys.

It is important to emphasize that the band broadening of the  $E_g$  TO mode in the nanoalloys is clearly asymmetrical, and this character is increased with the silver content. This asymmetrical band broadening occurred more markedly toward the low-energy branch than to the high-energy side of the band, where a long tail was developed. The aforementioned asymmetrical band broadening is typically observed in the Raman spectra of solids with a considerable concentration of impurity defects, and it has been described based on the phonon confinement model,<sup>48,51–53</sup> also known as correlation model. This is a phenomenological model that correlates the so-called correlation length ( $L$ ), that is, the average size of the material homogeneity region (the average distance between two lattice defects, impurities, grain boundaries, interfaces, surfaces, etc.), with the Raman line shape.<sup>52–54</sup>

The physical sense of the Raman band shift and broadening is based on the uncertainty of phonon wavevector ( $k$ ), in solids with small  $L$  values (due to the spatial confinement), which relaxes the bulk momentum conservation selection rule of  $k \approx 0$ , allowing wavenumbers  $\Delta k \approx 2/L$ .<sup>52–54</sup> So, the asymmetrical broadening of a Raman band in solids with small  $L$  values is a consequence of the phonon dispersion relation of the material: Downward curvatures of the phonon dispersion relation would mainly induce band broadening (and/or shift) to the lower energy side, and upward curvatures would induce band broadening to the higher energy branch in spatially confined materials.<sup>54,55</sup> It is important to mention that the phonon dispersion relation of the alloy material could differ from that of bulk Bi and the corresponding curvatures do not necessarily have to be very similar.

The Raman spectra of the reference ZV-Ag NPs and the Ag + Bi powder blend samples were also obtained and are presented in Figure S2 of the Supporting Information, section S4. These results confirm that segregated silver is not representative in our nanoalloys samples.

**X-ray Diffraction.** The XRD patterns of the different nanoalloys, as well as the ZV-Bi and ZV-Ag NPs samples, are shown in Figure 8a. The diffraction peak positions corresponding to ZV-Bi and ZV-Ag NPs samples match well with those of the PDF 44-1246 and PDF 04-0783 for rhombohedral Bi(0) and fcc Ag(0), respectively. The diffraction patterns of the nanoalloys are very similar to that of Bi(0), which is in accordance with the prevalence of a bulk-like bismuth crystalline structure in the nanoalloys observed by electron microscopy. It is important to note that the relative intensity of the diffraction peak at  $\sim 38^\circ$  is increased while increasing the silver content in the nanoalloys.

Taking into account the fact that the electronic UV–visible absorption and Raman spectroscopies results as well as Z-contrast and HAADF-STEM characterization, it has been confirmed that no segregated Ag(0) NPs or hierarchical growth (texturized structures) occurred in the obtained nanoalloys; we suggest that the marked increment in the intensity of the diffraction peak at  $\sim 38^\circ$  can be ascribed to Ag(0) atoms incorporation into the Bi(0) lattice following an ordering very

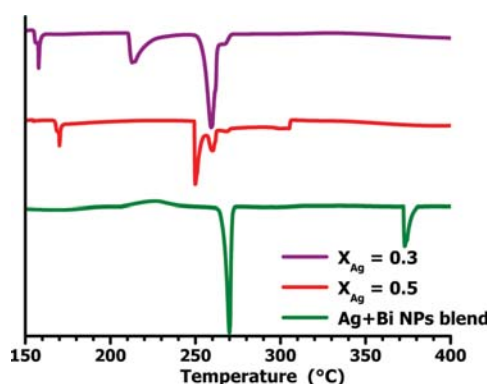
close to that existing in the (111) plane of bulk Ag, which strongly diffracts the X-ray radiation at  $38.15^\circ$ . This suggestion is also in accordance with the observed Raman band broadening of the TO vibrational mode. The diffraction peak at  $37.98^\circ$  (i.e., (211) plane) of bismuth and that at  $38.15^\circ$  (i.e., (111) plane) of silver have very similar interplanar distances of 2.369 and 2.359 Å, respectively. Moreover, rhombohedral Bi(0) and fcc Ag(0) have at least 20 crystalline planes, not observable by XRD, with very similar interplanar distances (differences smaller than 2.3%, see the Supporting Information section S4).

Visualizing the fcc cell of Ag(0) in its corresponding compact hexagonal primitive cell (Figure 8b), we can understand that the rhombohedral lattice of bismuth ( $\alpha = 57.23^\circ$ ,  $a = 4.75$  Å) is very similar to that of the compact hexagonal of silver ( $\alpha = 60^\circ$ ,  $a = 4.08$  Å). So, accommodation of silver atoms within crystalline planes of Bi(0) would presume Ag atomic arrangement in the Bi matrix with a spatial distribution very similar to that in the pure Ag crystal; see Figure 8b.

To explore the possible lattice deformation of the bismuth matrix, because of the incorporation of silver atoms in the nanoalloys, diffraction peaks around  $39^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $71^\circ$ , and  $72^\circ$  were analyzed (see the Figure S4 in the Supporting Information, section S5). It is important to remark that only crystalline planes of Bi(0), and not any of Ag(0), contribute to the intensity of these peaks (see PDF 44-1246 and PDF 04-0783). The bismuth contribution, obtained by deconvoluting the peak around  $44.5^\circ$ , was also included in this study (see Figure S3). The analysis of all of the mentioned diffraction peaks revealed that the lattice of the bismuth matrix gets strained (contracted), when compared with that of pure Bi(0), for Ag molar fractions smaller than 0.2 to 0.3. This fact points out the substitutional insertion of the smaller silver atoms in the bismuth matrix for nanoalloys with low concentration of silver. For nanoalloys with molar fraction of Ag larger than 0.2 to 0.3, the lattice of the bismuth matrix suffers tensile strain (expanded) if compared with that of pure Bi(0). We assume that with the increase in silver content in the nanoalloys the substitutional Ag insertion capability gets saturated and the Ag insertion takes place at interstitial positions, expanding the lattice of the matrix. Those features are also signature of silver atoms incorporation into the Bi(0) matrix.

**Differential Scanning Calorimetry.** The melting point depression due to decreasing size in pure materials<sup>56</sup> or for impurity additives<sup>57–59</sup> is a well known phenomenon. So, changes in the melting point with respect to those of the forming counterparts could give information on the atomic ordering of nanoalloys. Results of the DSC analysis of a sample made of a physical mixture of ZV-Ag and ZV-Bi nanopowders in 50% mole fraction and those of  $Ag_{0.5}Bi_{0.5}$  and  $Ag_{0.3}Bi_{0.7}$  nanoalloys are presented in Figure 9. The Ag + Bi NPs mixture sample shows two endothermic peaks, one at  $270^\circ\text{C}$  and the other at  $373^\circ\text{C}$ . The peak at  $270^\circ\text{C}$  is ascribed to the melting of the Bi(0) component. Bulk Bi(0) melts at  $273^\circ\text{C}$ , and nanoparticles of this material can melt at lower temperatures ( $\sim 265$ – $270^\circ\text{C}$ ) for particle sizes ranging from 15 to 40 nm.<sup>60</sup> The peak at  $373^\circ\text{C}$  can be attributed to the melting point of the ZV-Ag NPs. The melting point of bulk silver ( $962^\circ\text{C}$ ) can drop hundreds of degrees for particles with size smaller than 50 nm.<sup>61</sup>

The melting processes observed at  $158^\circ\text{C}$ ,  $214^\circ\text{C}$ , and  $259^\circ\text{C}$  in the  $Ag_{0.3}Bi_{0.7}$  nanoalloy sample, lower than those detected for Ag(0) and Bi(0) NPs, indicate the Ag atoms insertion as impurity within the Bi matrix. These three different melting



**Figure 9.** DSC curves of two different composition nanoalloys samples and comparison with a 50% mol bismuth–silver powders mixture. Ag and Bi powders for the physical blend were synthesized independently and with the same method.

temperature values might obey to heterogeneous distribution of Ag atoms and or multimodal size distribution in the nanoalloy. Analogously, three melting points at 170, 250, and 260 °C are observed in the  $\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  sample. In both nanoalloys, a shoulder is observed around 269 °C that fairly matches the 270 °C value found for the Bi(0) NPs sample. It is important to mention that no endothermic peaks were observed around 370 °C in none of the nanoalloy samples, indicating that no segregated Ag(0) NPs are present in the nanoalloys; this is in accordance to all of the previous results presented in this work.

Our results clearly contrast with those obtained in bulk Ag–Bi alloys, where the solubility of Bi in Ag is <0.03 molar fraction of Ag and with negligible solubility of Ag in Bi.<sup>31–33</sup> So, size effects are the main reason for our finding. As it was mentioned, the difference in lattice parameters and angles between the compact hexagonal primitive cell of Ag(0) ( $\alpha = 60^\circ$ ,  $a = 4.08 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ ) and those of rhombohedral Bi(0) ( $\alpha = 57.23^\circ$ ,  $a = 4.75 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ ) constitutes a weak driving force for the atomic mixing in bulk and nanostructured forms, according to Hume–Rothery’s rules.<sup>34</sup> As revealed by Raman and XRD analysis, the Ag–Bi nanoalloys formation implies a clear lattice deformation, with respect to those of the constituent materials (see Figure 7, Figure 8, and Figures S3 and S4 and related comments). The stability of a material with such lattice stress requires high surface tensions that can only be reached in systems with high surface to volume ratios.<sup>37,62–64</sup> So, we consider that this argument is reasonable to explain the formation of AgBi on nanoscale, with a wide range of Ag molar fractions, in contrast with what is reported for bulk. Analogous surface energy contribution, to overcome bulk limited solubilization, has been argued for the stabilization of different nanoalloys.<sup>42,65–67</sup>

Finally, the interaction of Ag NPs, Bi NPs, and  $\text{Ag}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}$  nanoalloy with aqueous nitric oxide (NO) was achieved for qualitatively testing of the reactive activity of the obtained NPs. It was observed that when the Ag–Bi alloy and Ag powders get in contact with the NO-rich water, the concentration of NO quickly decreases until 30% with respect to the control experiment within a minute (see Figures S12 and S13). Then, a broad band around 300 nm is developed in all cases. This band is characteristic of  $\text{NO}_3^-$  ion absorption (Figure S14), suggesting the NO transformation into  $\text{NO}_3^-$ . After the abrupt initial diminution of the NO concentration, the rate of NO degradation is quite similar in all cases, including that

occurring in absence of NPs; see Figure S13. The formation of  $\text{AgNO}_3$  and an uncommon bismuth subnitrate ( $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) was detected after the reaction; see Figures S15–S18. Thus no significant reactive activity after the first minute of contact indicates that the reaction products are not active for NO degradation; similar situation has been described by Gong and coworkers,<sup>68</sup> where efficient phenol degradation assisted by an Ag–Bi composite is achieved; nevertheless, the consequent transformation of ZV–Ag and ZV–Bi into corresponding oxides is evident. In our case, a higher NP loading could lead to a larger reaction advance; research is in progress. For more details, see section S6 of Supporting Information.

## CONCLUSIONS

Silver–bismuth binary nanoalloys can be successfully prepared by the mechanochemical reduction method, a straightforward, inexpensive, and solvent-free pathway, carried out under room conditions. A predominant ordered-mixing structure is obtained in these  $\text{Ag}_x\text{–Bi}_{1-x}$  nanoalloys in a wide range of Ag molar fraction ( $x = 0.1$  to 0.5); this conclusion was drawn from the analysis of combined results from UV–vis, Raman, HAAD-STEM, Z-contrast, XRD, and DSC. No segregated Ag NPs were detected in the nanoalloy samples. It is remarkable that although the silver–bismuth system has a reduced mutual solubility in bulk,<sup>31,32,34</sup> a good silver solubility in bismuth on the nanoscale has been observed, even in high concentrations of silver. This is probably due to their fairly well-matched crystal structures in addition to energetic and size factors that seem to allow the nanoalloying of the elements. The obtained nanoparticles effectively degraded NO, but a fast oxidation process of Ag and Bi was observed, too.  $\text{AgNO}_3$  and  $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$  were detected as reaction products.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11260.

S1. Comment about the importance of electronic absorption in UV–visible region in nanoalloys characterization. S2. Electronic absorption spectra in NIR region for Bi and its nanoalloys samples. S3. Raman spectra of Ag and Ag + Bi NPs mixture. S4. Results of treatment of XRD patterns in nanoalloys samples. S5. TEM and Z-contrast images of Ag NPs and nanoalloy samples. S6. Description of NO synthesis and results of its interaction with nanoalloys. (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*I.Z.-D.: E-mail: [intizd@gmail.com](mailto:intizd@gmail.com).

\*D.D.: E-mail: [david@unam.mx](mailto:david@unam.mx).

### ORCID

David Díaz: 0000-0001-6927-5887

### Present Address

<sup>§</sup>I.Z.-D.: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional. Calzada Legaria 694, Irrigación, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11500, México.



## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by DGAPA-UNAM (PAPIIT project IN 115212), FQ-UNAM (PAIP 5000-9039) and the *BisNano* project from European Community Seven Framework Programme (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO), and CONACyT, under Grant Agreements number 263878, 125141, and SEP-CB-132094, respectively. V.-F.R.-R. thanks CONACyT for the Ph.D. scholar fellowship (number 255237). I.Z.-D. is grateful for the postdoctoral fellowship awards from CONACyT (project number 174247), ICyTDF, and *BisNano*. M.J.A.-J. thanks the grant from the National Institute on Minority Health and Health Disparities (G12MD007591) from the National Institutes of Health. We acknowledge Dr. Edilso Reguera-Ruiz (CICATA-Legaria, IPN) for the support with Raman spectroscopy and DSC measurements; we also acknowledge Iván Puente-Lee for helping with SEM and TEM experiments as well as Professor Antonio Campero-Celis and Dr. Patricia Castillo-Ocampo (UAM-Iztapalapa) for Z-contrast facilities. We express deep appreciation to Dr. Mou Pal, B.Sc. Silvia Beatriz Medina Tato, and M.Sc. Juan Rizo for their careful manuscript language review.

## REFERENCES

- Jellinek, J. Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition. *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 11–35.
- Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- Cottancin, E.; Pellarin, M. In *Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*; Calvo, F., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013; Chapter 7.
- Ang, T. P.; Chin, W. S. Dodecanethiol-protected copper/silver bimetallic nanoclusters and their surface properties. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22228–22236.
- Bao, T. T.; Kim, Y.; Lee, J.; Lee, J.-G. Preparation and thermal analysis of Sn-Ag nano solders. *Mater. Trans.* **2010**, *51*, 2145–2149.
- Velasco-Arias, D.; Zumeta-Dubé, I.; Diaz, 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. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14717–14727.
- Bokareva, O. S.; Kühn, O. DFT-D investigation of the interaction between Ir(III) based photosensitizers and small silver clusters Ag<sub>n</sub> (n = 2–20, 92). *Chem. Phys.* **2014**, *435*, 40–48.
- Medina-Ramos, J.; Di Meglio, J. L.; Rosenthal, J. Efficient reduction of CO<sub>2</sub> to CO with high current density using *in situ* or *ex situ* prepared Bi-based materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8361–8367.
- Clavero, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95–103.
- Xia, F.; Xu, X.; Li, X.; Zhang, L.; Zhang, L.; Qiu, H.; Wang, W.; Liu, Y.; Gao, J. Preparation of bismuth nanoparticles in aqueous solution and its catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 10576–10582.
- Dong, F.; Li, Q.; Zhou, Y.; Sun, Y.; Zhang, H.; Wu, Z. In situ decoration of plasmonic Ag nanocrystals on the surface of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hierarchical microspheres for enhanced visible light photocatalysis. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9468–9480.
- Wenjing, L. Site synthesis of bismuth nanoparticles for electrochemical determination of lead. *Micro Nano Lett.* **2012**, *7*, 1260–1263.
- Rastogi, P. K.; Ganesan, V.; Krishnamoorthi, S. A promising electrochemical sensing platform based on a silver nanoparticles decorated copolymer for sensitive nitrite determination. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 933–943.
- Brown, A. L.; Naha, P. C.; Benavides-Montes, V.; Litt, H. I.; Goforth, A. M.; Cormode, D. P. Synthesis, X-ray opacity, and biological compatibility of ultra-high payload elemental bismuth nanoparticle X-ray contrast agents. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2266–2274.
- Liu, H.; Wang, H.; Guo, R.; Cao, X.; Zhao, J.; Luo, Y.; Shen, M.; Zhang, G.; Shi, X. Size-controlled synthesis of dendrimer-stabilized silver nanoparticles for X-ray computed tomography imaging applications. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1677–1683.
- De, M.; Ghosh, P. S.; Rotello, V. M. Applications of nanoparticles in biology. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- Hernandez-Delgado, R.; Velasco-Arias, D.; Diaz, D.; Arevalo-Niño, K.; Garza-Enriquez, M.; De la Garza-Ramos, M. A.; Cabral-Romero, C. Zerovalent bismuth nanoparticles inhibit *Streptococcus mutans* growth and formation of biofilm. *Int. J. Nanomed.* **2012**, *7*, 2109–2113.
- Carotenuto, G.; Hison, C. L.; Capezzuto, F.; Palomba, M.; Perlo, P.; Conte, P. Synthesis and thermoelectric characterization of bismuth nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 1729–1738.
- Wang, W.; Sun, S.; Gu, S.; Shen, H.; Zhang, Q.; Zhu, J.; Wang, L.; Jiang, W. One-pot fabrication and thermoelectric properties of Ag nanoparticles-polyaniline hybrid nanocomposites. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26810–26816.
- Suárez, D. J.; González, Z.; Blanco, C.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R. Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 914–918.
- Liang, S.; Zhou, J.; Fang, G.; Li, X.; Pan, A.; Wu, J.; Tang, Y.; Liu, J. LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/Ag composite nanobelts with enhanced performance as cathode material for rechargeable lithium batteries. *J. Alloys Compd.* **2014**, *583*, 351–356.
- Wang, J.-Y.; Chen, C.-M.; Yen, Y.-W. Interfacial reactions of high-Bi alloys on various substrates. *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 155–165.
- Silva, A. P.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Microstructural evolution during upward and downward transient directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al–Bi alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 485–493.
- Zhang, H.; Son, J.; Jang, J.; Lee, J.-S.; Ong, W.-L.; Malen, J. A.; Talapin, D. V. Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloy nanocrystals: Colloidal synthesis, charge transport, and thermoelectric properties. *ACS Nano* **2013**, *7*, 10296–10306.
- Hsieh, D.; Qian, D.; Wray, L.; Xia, Y.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* **2008**, *452*, 970–974.
- Rabina, O.; Lin, Y.-M.; Dresselhaus, M. S. Anomalously high thermoelectric Figure of Merit in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> nanowires by carrier pocket alignment. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 81–83.
- Landschreiber, B.; Günes, E.; Homm, G.; Will, C.; Tomes, P.; Rohner, C.; Sesselmann, A.; Klar, P. J.; Paschen, S.; Müller, E.; Schlecht, S. Structural and thermoelectric properties of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> nanoalloys prepared by mechanical alloying. *J. Electron. Mater.* **2013**, *42*, 2356–2361.
- Valodkar, M.; Modi, S.; Pal, A.; Thakore, S. Synthesis and antibacterial activity of Cu, Ag and Cu–Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 384–389.
- Moskaleva, L. V.; Röhe, S.; Wittstock, A.; Zielasek, V.; Klüner, T.; Neyman, K. M.; Bäumer, M. Silver residues as a possible key to a remarkable oxidative catalytic activity of nanoporous gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4529–4539.
- Prieto, P.; Nistor, V.; Nouneh, K.; Oyama, M.; Abd-Lefdil, M.; Díaz, R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8807–8813.

- (31) Karakaya, I.; Thompson, W. T. The Ag-Bi (silver-bismuth) system. *J. Phase Equilib.* **1993**, *14*, 525–529.
- (32) *Binary Alloy Phase Diagrams*; Massalski, T. B., Okamoto, H., Subramanian, P. R., Kacprzak, L., Eds.; ASM International: Metals Park, OH, 1990; Vol. 1.
- (33) *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*; Baker, H., Ed.; ASM International: Metals Park, OH, 1992; Vol. 3.
- (34) Hume-Rothery, W.; Smallman, R. E.; Haworth, C. W. In *The Structure of Metals and Alloys*; Monograph and Report Series 1; Metals and Metallurgy Trust of the Institute of Metals and the Institution of Metallurgists: London, 1969.
- (35) Lange, N. A.; Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*; McGraw Hill: New York, 2005.
- (36) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
- (37) Aguado, A. In *Nanocoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*; Calvo, F., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013; Chapter 3.
- (38) Tushima, N.; Wang, Y. Preparation and catalysis of novel colloidal dispersions of copper/noble metal bimetallic clusters. *Langmuir* **1994**, *10*, 4574–4580.
- (39) Andrews, M. P.; O'Brien, S. C. Gas-phase “molecular alloys” of bulk immiscible elements: iron-silver (Fe<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>). *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8233–8241.
- (40) Christensen, A.; Stoltze, P.; Nørskov, J. K. Size dependence of phase separation in small bimetallic clusters. *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 1047–1057.
- (41) Kreibitz, U. In *Optical Properties of Metal Clusters*; Vollmer, M., Ed.; Springer Series in Materials Science 25; Springer: Berlin, 1995.
- (42) Scholl, J. A.; Koh, A. L.; Dionne, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature* **2012**, *483*, 421–428.
- (43) Fedrigo, S.; Harbich, W.; Buttet, J. Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *47*, 10706–10715.
- (44) Leteba, G. M.; Lang, C. I. Synthesis of bimetallic platinum nanoparticles for biosensors. *Sensors* **2013**, *13*, 10358–10369.
- (45) Yuan, X.; Zheng, J.; Zhang, Q.; Li, S.; Yang, Y.; Gong, J. Liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde over Cu-Au/SiO<sub>2</sub> catalysts. *AIChE J.* **2014**, *60*, 3300–3311.
- (46) Marchak, D.; Glzman, D.; Vinshtein, Y.; Jarby, S.; Lereah, Y.; Cheshnovsky, O.; Selzer, Y. Molecular control of structural dynamics and conductance switching in bismuth nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22218–22223.
- (47) Khanal, S.; Bhattarai, N.; Velázquez-Salazar, J. J.; Bahena, D.; Soldano, G.; Ponce, A.; Mariscal, M. M.; Mejía-Rosales, S.; José-Yacamán, M. Trimetallic nanostructures: The case of AgPd–Pt multiply twinned nanoparticles. *Nanoscale* **2013**, *5*, 12456–12463.
- (48) Irmer, G.; Monecke, J. Light Scattering of Semiconducting Nanoparticles. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; Nalwa, H. S., Eds.; American Scientific Publishers: Valencia CA, 2004; Vol. 4, pp 561–586.
- (49) Zitter, R. N. In *The Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors*; Carter, E. L., Bate, R. T., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1971; p 289.
- (50) Wu, A. Q.; Xu, X. Coherent phonon excitation in bismuth. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 6301–6304.
- (51) Melnikov, A. A.; Misochko, O. V.; Chekalin, S. V. Generation of coherent phonons in bismuth by ultrashort laser pulses in the visible and NIR: Displacive versus impulsive excitation mechanism. *Phys. Lett. A* **2011**, *375*, 2017–2022.
- (52) Richter, H.; Wang, Z. P.; Ley, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 625–629.
- (53) Mlayah, A.; Carles, R.; Landa, G.; Bedel, E.; Fontaine, C.; Muñoz-Yagüe, A. Raman study under resonant conditions of defects near the interface in a GaAs/Si heterostructure. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 4777–4781.
- (54) Trallero-Giner, C.; Debernardi, A.; Cardona, M.; Menéndez-Proupin, E.; Ekimov, A. I. Optical vibrons in CdSe dots and dispersion relation of the bulk material. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 4664–4669.
- (55) Roca, E.; Trallero-Giner, C.; Cardona, M. Polar optical vibrational modes in quantum dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 13704–13711.
- (56) Kaptay, G.; Janczak-Rusch, J.; Pigozzi, G.; Jeurgens, L. P. H. Theoretical analysis of melting point depression of pure metals in different initial configurations. *J. Mater. Eng. Perform.* **2014**, *23*, 1600–1607.
- (57) Tanaka, T.; Hara, S. Thermodynamic evaluation of binary phase diagrams of small particle systems. *Steel Res.* **2001**, *72*, 439–445.
- (58) Vinet, B.; Magnusson, L.; Fredriksson, H.; Desré, P. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 363–374.
- (59) Ashby, M. F.; Ferreira, P. J.; Schodek, D. L. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*; Elsevier: Oxford, 2009; pp 211–214.
- (60) Olson, E. A.; Efremov, M. Y.; Zhang, M.; Zhang, Z.; Allen, L. H. Size-dependent melting of Bi nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 034304.
- (61) Yeshchenko, O. A.; Dmitruk, I. M.; Alexeenko, A. A.; Kotko, A. V. Surface plasmon as a probe for melting of silver nanoparticles. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 045203.
- (62) Gross, D. H. E.; Votyakov, E. V. Phase transitions in “small” systems. *Eur. Phys. J. B* **2000**, *15*, 115–126.
- (63) Fischer, F. D.; Waitz, T.; Vollath, D.; Simha, N. K. On the role of surface energy and surface stress in phase-transforming nanoparticles. *Prog. Mater. Sci.* **2008**, *53*, 481–527.
- (64) Delogu, F. Free energy differences between Ag-Cu nanophases with different chemical order. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19946–19951.
- (65) Dannenberg, A.; Gruner, M. E.; Hucht, A.; Entel, P. Surface energies of stoichiometric FePt and CoPt alloys and their implications for nanoparticle morphologies. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, 245438.
- (66) Pohl, J.; Stahl, C.; Albe, K. Size-dependent phase diagrams of metallic alloys: A Monte Carlo simulation study on order–disorder transitions in Pt–Rh nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 1–11.
- (67) Sutter, E. A.; Sutter, P. W. Size-dependent phase diagram of nanoscale alloy drops used in Vapor-Liquid-Solid growth of semiconductor nanowires. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4943–4947.
- (68) Gong, J.; Lee, C.-S.; Chang, Y.-Y.; Chang, Y.-S. A novel self-assembling nanoparticle of Ag/Bi with high reactive efficiency. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8597–8600.





## Full Length Article

# Mechanochemically obtained Pd–Ag nanoalloys. Structural considerations and catalytic activity



Víctor-Fabián Ruiz-Ruiz<sup>a</sup>, Rodrigo González-Olvera<sup>b</sup>, Rebeca Díaz-Pardo<sup>c</sup>, Israel Betancourt<sup>c</sup>, Inti Zumeta-Dubé<sup>a,1</sup>, David Díaz<sup>a,\*</sup>, Norberto Farfán<sup>b</sup>, M. Josefina Arellano-Jiménez<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México

<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México

<sup>c</sup>Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México

<sup>d</sup>Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, Texas, 78249, USA

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Binary nanoalloys  
Palladium-based nanoalloys  
Mechanochemical synthesis and nanoalloys

## ABSTRACT

The nanostructured alloys of the Pd–Ag system have shown outstanding properties due to the synergistic effects of the alloying; additionally, it is a system that meets very well the Hume–Rothery rules for alloys formation and hence, shows complete miscibility at all compositions, especially at the nanoscale. Consequently, several synthetic routes have been already explored. In this work a novel and relatively low cost mechanochemical synthetic route to obtain nanoparticles of this bimetallic system is presented. The entire characterization suggests the formation of a nanostructured alloy in all samples, as well as, the lack of segregated pure metals. Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction was used as model reaction in order to evaluate the catalytic activity of the synthesized Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> alloys, which have behaved as an excellent heterogeneous ligand-free catalyst. The reaction can be achieved under mild conditions, with low catalyst loadings; these catalysts also maintained most of their activity after successive catalytic cycles with high yields. Furthermore, the observed activity seems to be due not only to Pd content, but to the nanoalloy is having a role in the catalytic process. Therefore, the cost of the catalytic reaction could be reduced by using PdAg nanoalloys.

## 1. Introduction

The Pd-based nanostructured alloys (NAs) have attracted much interest and have become a hot topic because in many cases the alloying not only combines the properties of the individual constituents but also shows an enhancement in specific properties because of the synergistic effects, displaying consequently outstanding properties, different from their bulk counterpart, for example: distinctive magnetic features [1], electrocatalytic behavior [2–4], as well as excellent catalytic activity [5–7].

Furthermore, for catalysis applications the diminution in the content of palladium is one of the most recently challenges due to the cost and limited reserves of noble metals like Pd. In consequence, the use of Pd nanoalloyed with metals like Fe, Co, Ni or Ag [8–11] has become a good approach for this purpose.

In this way, alloying Pd and Ag could not only modify the properties of Pd, improving its performance and resistance, but also largely reducing its cost (atom-economy) [12,13] as catalyst in some reaction typically catalysed by Pd-based species; for example, the Suzuki–Miyaura cross coupling reaction [14–21].

The Pd–Ag alloy system shows complete miscibility at all compositions in bulk because it is a very favoured system: both metals have fcc lattice, they have no important disparity in electronegativity ( $\Delta\chi = 0.27$  on Pauling's scale) and with respect to palladium their radii and vaporization heats have only 5% and 28% of difference, respectively. Furthermore, this bimetallic system follows Vegard's law in bulk, with only a slight deviation [22,23].

Through to above, this is a system that has already begun to be studied; and several synthetic routes for obtaining Pd–Ag bimetallic nanoparticles (NPs) have been explored, including the irradiation

\* Corresponding author.

E-mail address: [david@unam.mx](mailto:david@unam.mx) (D. Díaz).

<sup>1</sup> Present address: Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas, Instituto Politécnico Nacional, Avenida Instituto Politécnico Nacional 2580, La Laguna Ticoman, Gustavo A. Madero, Ciudad de México C.P. 07340, México.

method, solvothermal, electrodeposition and galvanic displacement, as well as, by chemical reduction in colloidal dispersions [2,24–26]. Nevertheless, it is possible to obtain these nanoalloys by mechanochemical synthesis; it is an innovative route that implies a chemical reduction achieved in solid state, carried out under room conditions using small amounts of solvents and with the possibility to obtain high yields (in comparison with other chemical methods) [27–34]. Such method has been already used in the synthesis of metal NPs; however, it has begun to be successfully used for nanoalloys synthesis, even in less favoured systems [28]. In this contribution Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloys have been synthesized by this novel and relatively less expensive synthetic route; the nanostructured alloys were properly characterized in order to elucidate the predominant arrangement of the elements in the alloy, and their catalytic activity toward Suzuki–Miyaura reaction was studied.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

For the synthesis of Pd–Ag NPs, the following chemical reagents were used: silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, Stream Chemicals, 99.9%), palladium chloride (PdCl<sub>2</sub>, Sigma Aldrich, 99%), sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>, J. T. Baker 98%), methanol (Merck, 99.95%), acetone (J.T. Baker, 99.95%). Prior to its use, methanol was purged with argon (Ar, Praxair Inc., 99.998%) and dried for 24 h over 4 Å molecular sieves (Linde).

### 2.2. Synthesis pathway

In a typical preparation for example of a Pd<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub> sample, 63.60 mg of PdCl<sub>2</sub> and 7.23 mg of AgNO<sub>3</sub> were milled in an agate mortar until the mixture was homogeneous. Then, 85 mg of NaBH<sub>4</sub> was incorporated and the reaction mixture was ground again, until the initial red powder turned dark grey. Afterwards a few drops of methanol were added. The obtained slurries were centrifuged for 10 min and separated from solvent. The collected powders were washed several times suspending them in a 1:1 mixture of acetone – deionized water. Then, the solid is separated by centrifugation, which is finally allowed to dry at room temperature. The synthesis of the other Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloys (with  $x = 0, 10, 50, 90$  and 100) powders was carried out in the same way and each type of these nanoalloys samples was prepared at least three times.

### 2.3. Characterization techniques

Electronic absorption spectroscopy in the UV–visible region, in diffuse reflectance mode, was performed in an Ocean Optics DT-1000 CE UV/vis fiber optic spectrometer. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Bruker D2 PHASER diffractometer, using Cu K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$ ), operating at 10 mA and 30 kV, with a  $\theta$ – $\theta$  configuration and equipped with a Ni-filter for Cu K<sub>β</sub> radiation. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed in a Physical Electronics VersaProbe II spectrometer, using Al K<sub>α</sub> monochromatic radiation. Scanning electron microscopy (SEM) was performed with a JEOL JSM-5900-LV microscope operating at 20 kV coupled energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis detector (EDS). The High Angle Annular Dark Field (HAADF) Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) experiments were achieved in a C<sub>s</sub>-corrected JEOL JEM-ARM 200F microscope operating at 200 kV coupled with EDS detector. For STEM experiments, the powdered samples were dispersed in ethylene glycol (J.T. Baker, 99.6%) then allowed to precipitate; the sample was taken from supernatant. The micrographs processing was achieved with DigitalMicrograph v.3.7.0 software.

### 2.4. Catalysis tests

For the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, phenylboronic acid (Aldrich, 95%), 1-iodo-4-nitrobenzene (Aldrich, 98%) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (J.T.

Baker, Anhydrous granular, 99%) were used as reagents; also ethanol (Absolute, J.T. Baker), hexane (hexanes, J.T. Baker) and ethyl acetate (J.T. Baker) as solvents.

For the reaction, 2.2 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol of 1-iodo-4-nitrobenzene and 4 mmol of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were added to 12 mL of a mixture ethanol: H<sub>2</sub>O (3:1 v/v); the reaction was initiated by addition of 0.02 mmol (1 mol%) of the Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloy. This resulting mixture was heated under reflux and monitored by thin layer chromatography (hexane, three runs). The reaction suspensions were allowed to warm up to room temperature and the product was dissolved with ethyl acetate (15 mL) and then, 10 mL of water were added. The resulting suspension was centrifuged and the combined organic phase was then separated and concentrated under vacuum. The isolated yellow solid was washed with water (15 mL), filtered and dried under vacuum. The product was analyzed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR as well as IR spectroscopy. The NMR spectra were obtained using a Bruker Ascend-400 (400 MHz) spectrometer; chemical shifts ( $\delta$ ) are given in ppm and coupling constants  $J$  are given in Hz whereas the IR spectra were collected in a Thermo Scientific Nicolet iS5 with the iD5 ATR accessory (see Supporting Information).

In addition, other common catalytic model reaction was tried, 4-nitrophenol reduction in aqueous solution with formic acid in presence of Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloys (a full discussion and details are included in the Supporting Information about the inconveniences of this model reaction).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization

#### 3.1.1. Electronic absorption spectroscopy

As it had been described in a previous work [28], electronic absorption spectroscopy (UV–vis) is a powerful technique (also simple, cost-effective, time-saving and noninvasive) that offers valuable and accurate information on the atomic arrangement of bimetallic nanoalloys. In this context, Fig. 1(a) shows the absorption spectra of the as-synthesized Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> samples, as well as those for pure palladium ( $x = 0$ ) and pure silver ( $x = 100$ ).

In the case of pure silver the spectrum displays two characteristic bands: the first, a broad band between 335 and 450 nm, centered at ~360 nm due to the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect; its broadness is indicative of a relatively broad size distribution in the sample, which is an inherent characteristic of powders obtained by mechanochemical synthesis and it is the characteristic signature of the presence of nanostructured Ag. The second is a prominent band located between 280 and 335 nm centered at ~315 nm, this band is slightly overlapping with the LSPR band and it results from the combined contributions of the conduction electrons and interband transitions (IBTs) from the 4d to the 5sp band. All these optical features have been described in a previous work [28]. Instead, the spectrum of pure palladium is totally flat and does not show a plasmon in the UV–visible studied region, as has been already reported [35,36].

On the other hand, in the case of the bimetallic samples, the spectra of all compositions do not present the well-defined LSPR band between 335 and 450 nm (even those with higher silver content), this implies the absence of segregated Ag nanostructures in the samples *i.e.*, the absence of sufficiently large Ag clusters that could support an intense LSPR band. Furthermore, the spectra of the samples with higher silver content ( $x = 50$  and 90) show a band between 290 and 350 nm, this band is located in a very similar spectral range to that corresponding for pure Ag sample. Whereas in the spectra of a simple physical mixture of 50% at. Pd + 50% at. Ag (Fig. 1(b)) it is possible to observe the LSPR band.

These two features suggest: (1) the lack of segregated silver and the consequent formation of the Pd–Ag nanoalloy and (2) the ordered-mixing pattern is probably the predominant arrangement in these alloys (Fig. 1(c)–(e)). In this context, theoretical studies predict a core-shell array as more stable mixing pattern for Pd–Ag clusters; nevertheless,

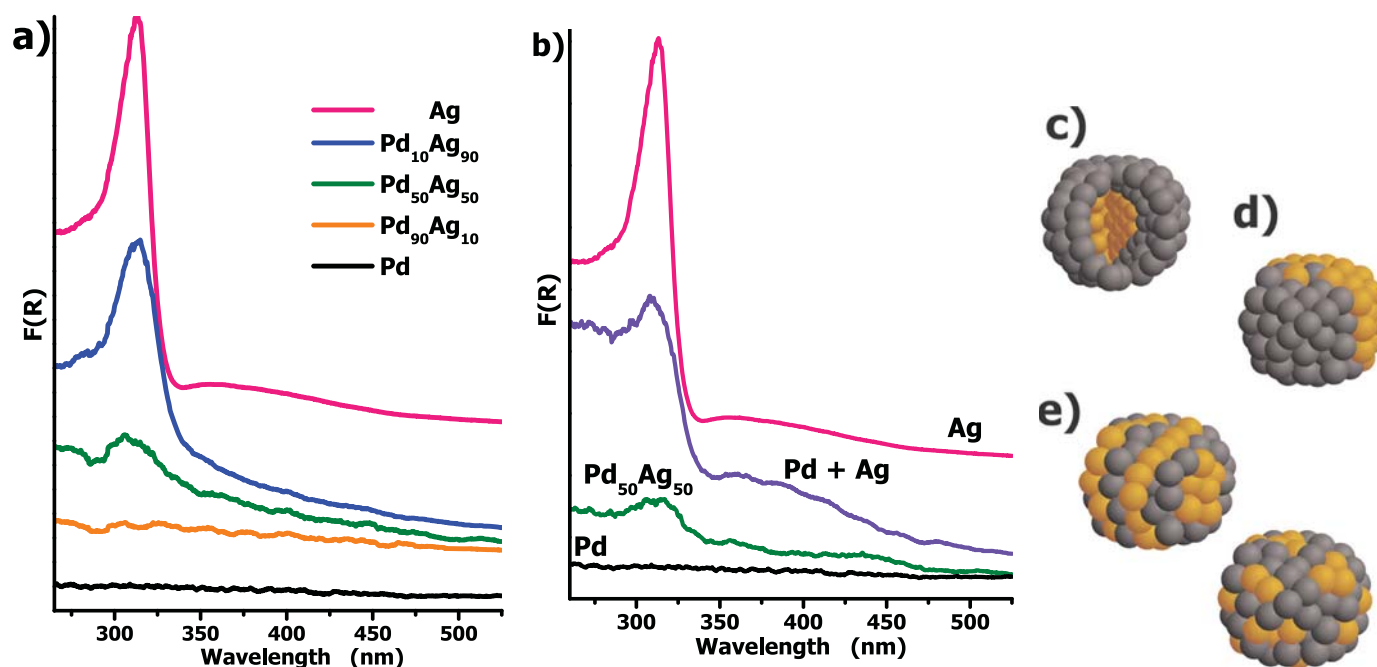


Fig. 1. Absorption spectra obtained by diffuse reflectance mode for: (a) The  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  samples and (b) comparison with a physical mixture of Pd + Ag. The spectra have been vertically shifted for clarity. On the right, schematic representation of the possible mixing patterns or chemical ordering in binary metallic nanoclusters: (c) core-shell type array, (d) subcluster phase-segregated or “Janus” particle and (e) mixed nanoalloys or alloy at the atomic scale: ordered mixed (up) and random mixed (down). [38].

factors such as temperature, composition of the cluster, as well as pressure of the some catalytic reactant can modify the distribution of the elements in the cluster as Kim and collaborators have pointed [37]. They also mention that internal structure of bimetallic clusters may differ from the structure that occurs at their thermodynamically most stable state.

### 3.1.2. X-ray photoelectron spectroscopy

Sengar and collaborators have reported that observed shifts of the binding energy ( $E_B$ ) values in core-level, as well as in valence band in the case of bimetallic nanoparticles can be provoked mainly by the following effects: (1) size reduction effects; and (2) alloying effects, such can include lattice deformation induced by the incorporation of the outsider metal in the host structure, charge transfer due to the electronegativity difference and hybridization processes; furthermore, it was also reported that hybridization effects are stronger in alloy nanoparticles in comparison to monometallic nanoparticles at lower sizes [39].

In this context, core-level and valence-band regions were studied by XPS for all  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  samples, in order to study the electronic structure of the samples and verify the effect of the silver incorporation and therefore, the nanoalloy formation. The results are displayed in Fig. 2.

In the first place, the of core-level Ag  $3d$  region is displayed in Fig. 2(a), it can be noted that in the case of pure-Ag sample, although the difference between both signals remains in  $\sim 6$  eV, the  $E_B$  values for  $3d_{5/2}$  and  $3d_{3/2}$  of Ag are shifted towards higher values with respect to the reported bulk position (dashed lines). These increases in binding energy on decreasing the crystallite size have been reported for Ag and Au nanoparticles [39–41], and thus, can be entirely attributed to the effect of size diminution. Additionally, in the case of the alloyed samples, a shift towards lower values of the core-level Ag  $3d$   $E_B$  with respect to the pure-Ag sample can be observed; such is quite more notable as the Pd concentration increases.

On the other hand, in the core-level Pd  $3d$  region displayed in Fig. 2(b), it is possible to observe that the  $E_B$  values of  $3d_{5/2}$  and  $3d_{3/2}$  of pure-Pd sample are also shifted towards higher energy values with respect to the bulk (dashed lines), probably due to the size diminution

effect. It is important to note that this observed shift is less significant for Pd than Ag, since the size effect is less considerable for Pd [39]. In the case of  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  samples is important to notice that the core-level Pd  $3d$   $E_B$  values stay almost constant as the Ag concentration increases.

Both of them, the Pd concentration-dependant shift of Ag core-level values and the almost “static” Pd core-level have been experimentally observed in bulk alloys of this system [42]; in fact, in this case the core-level of Pd remains approximately constant until 70% of Pd and then, begins to shift towards higher  $E_B$  values as silver content increases. In the context of a simple electronegativity depiction, charge transfer would be expected from less electronegative Ag to more electronegative Pd upon alloying. Nevertheless, Abrikosov and coworkers have explained this behavior in terms of intra-atomic charge transfer, and a redistribution of charge due to bonding and hybridization [43].

Thus, the size effect shifts the  $E_B$  values towards higher values with respect to the bulk reported ones, the alloying effect moves the core-level  $3d$  energy to lower values in the case of Ag, and the observed response in the X-ray photoelectron spectra is subsequently the combination of both, the effect of the size reduction and the alloying; *i.e.*, the shifts confirm the formation of the nanostructured alloy between Pd and Ag.

Finally, in the case of the valence band region (Fig. 2(c)) the spectrum of Pd shows a sharp cut-off of the  $4d$  band at the Fermi energy ( $E_F$ ), [44,45] whereas in the Ag spectrum can be noted the well-known characteristic peaks, corresponding to the filled  $4d$  band and the  $sp$  band. [46] In the case of nanoalloys, these bands also suffer the shifts due to size effect and alloying effect, thus the centroid of Ag  $4d$  band seems to shift towards lower  $E_B$  values with respect to the pure Ag and this shift becomes more marked as the palladium content increases. Conversely, the centroid of the Pd  $4d$  band slightly shifts towards higher  $E_B$  values as the silver content increases.

The resulting profile in the spectra can be attributed to the tendency of the Ag to fill the  $4d$  Pd band following the incorporation of silver in the Pd structure, *i.e.* the alloy formation. A similar effect has been observed for the Pd–Al system [44]. In fact, Coulthard and Sham state that the observed composition-dependent variations in the spectra suggest

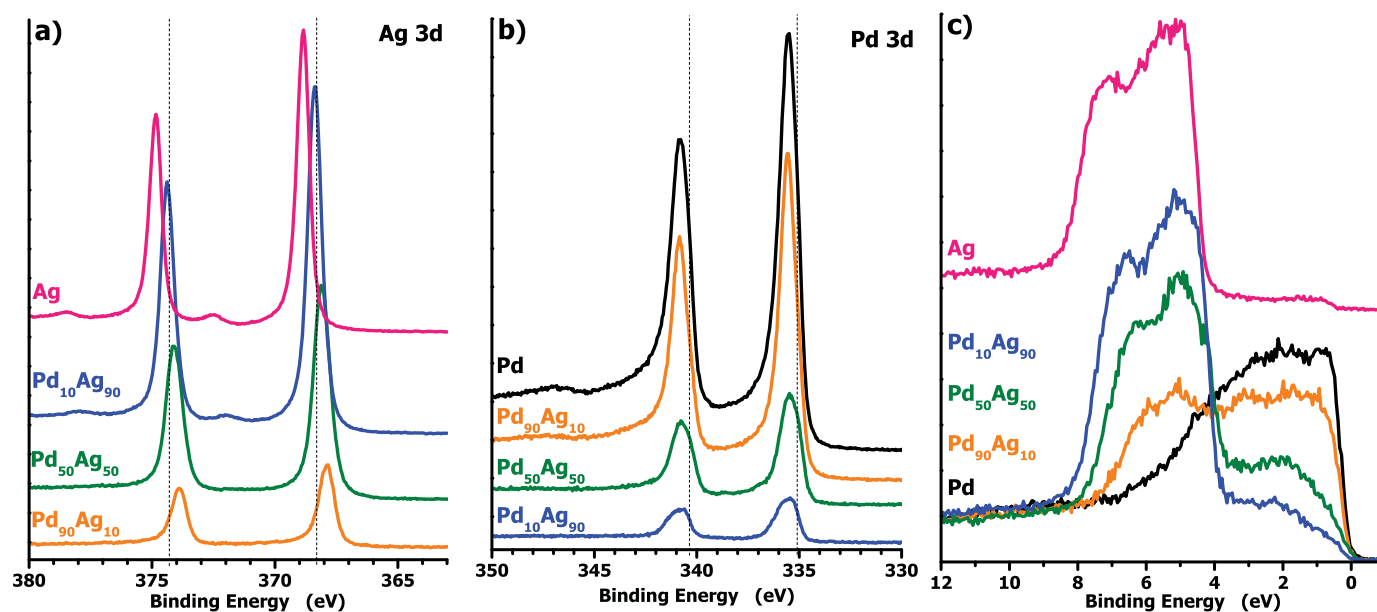


Fig. 2. High resolution X-ray photoelectron spectra of 3d core-level of (a) Ag and (b) Pd; (c) Valence-band of the synthesized  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  nanoalloys; the valence-band spectrum of Ag was vertically shifted for clarity.

that both Pd and Ag gain  $d$  charge in the alloys, necessitating a loss of non- $d$  ( $sp$ ) conduction electron counts at one or both sites to conserve charge. The less electronegative Ag would lose net charge; therefore, it must lose non- $d$  ( $s$  and  $p$ ) charge which is partially compensated by the  $d$ -charge gain. In the case of Pd, its slight  $d$  band shifts ( $4d$  as well as its  $3d$  core-level) suggest some non- $d$  charge depletion at the Pd site. The overall charge redistribution agrees with electronegativity arguments. [47]

Therefore, these results disclose the interaction between Ag and Pd in the samples, as well as evidence of relatively small particle sizes, consequently confirming the formation of a nanostructured alloy and not a mere mixture of the pure metals.

### 3.1.3. X-ray diffraction

The diffractograms for all synthesized  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  samples are shown in Fig. 3. In the case of pure metals, the positions of the observed diffraction peaks match well with those reported for Pd and Ag, respectively.

In the case of the  $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$  bimetallic sample no reflections due to pure silver or pure palladium were detected, implying the absence of the segregated monometallic phases, this is in agreement with the electronic absorption observations. The observed peaks are in positions near to those reported for Pd but slightly shifted towards lower  $2\theta$  values (Fig. 3(a)); this can be attributed to a lattice deformation due to the incorporation of silver atoms to form a substitutional PdAg nanoalloy. Taking into account that Ag has a larger atomic radius than Pd (144 pm and 137 pm, respectively), an enlarged lattice for the nanoalloyed phase is expected and subsequently a shift to lower angles of its diffraction peaks. This shifting of the diffraction peaks due to the development of an alloyed phase has been reported in similar bimetallic systems like Pd–Ni. [6]

Another remarkable feature in the pattern is the broadening of the peaks, attributable to a smaller crystallite size with respect to the pure-Pd sample. This broadening is quite asymmetric, making the peaks more extended towards low angle values; this could be due to the contribution of particles with several lattice enlargement degrees. This can be then linked to a non-identical Ag distribution in every particle, giving place to the possibility of the coexistence of populations with concentration of Ag slightly different to the “stoichiometric” or “average” 10% at.

By the refinement process applied on the experimental diffraction data of the  $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$  sample (Fig. S2, Supporting Information) it was

found that two sets of peaks could be present: one set whose peaks are below but close to the positions reported for Pd, suggesting the presence of a Pd-rich alloyed phase *i.e.*, an alloy with a composition close to the stoichiometric  $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$ ; and the other set whose positions are in slightly lower angle values, probably due to another alloyed phase with a higher silver-content. Assuming Vegard’s law for this system [22], the secondary phase would have a silver concentration around of 17% at. It seems that this described broadening and shift of the diffraction peaks due to the formation of the PdAg alloy are characteristic of this system [48].

A similar scenario is present in the case of  $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}$  sample; however, there broadening and shift of the peaks is more severe, covering a wide range of  $2\theta$ ; the refinement process indicates the coexistence of three alloyed phases (Fig. S2, Supporting Information). Additionally, a set of well resolved peaks appear above and close to the Ag positions that could be confused with silver peaks. Nevertheless, it is worth to mention that according to the electronic absorption spectra, the lack of LSPR band in the samples suggests the lack of segregated silver, and with XPS observations, the shift of core-level signals suggests an interaction between Ag and Pd. Furthermore, for comparison the diffraction pattern of a physical mixture of pre-synthesized Pd and Ag was also recorded (Fig. 3(b)); in contrast with the Pd–Ag nanoalloy, in the mixture both Pd and Ag phases are identified separately.

On the other hand, the  $\text{Pd}_{10}\text{Ag}_{90}$  seems to have the most homogeneous silver distribution since it has the lesser broadening; its peaks appear at  $2\theta$  values slightly above of those for silver as would be expected for this Ag-rich alloy. Nevertheless, as detailed in Fig. S2 a small contribution of a secondary phase seems to appear at higher  $2\theta$  values. In fact, Ferrando and collaborators have demonstrated by means global optimization studies of this system that in Ag-rich bimetallic Pd–Ag nanoparticles it is possible to reach more ordered phase in comparison with the almost  $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}$  compositions [49]. This could imply a more homogeneous distribution of Ag atoms in Ag-rich nanoalloys.

In conclusion, the obtained nanoalloys seem to have a non-identical distribution of the elements, giving place to populations with slight variations in their composition with respect to the stoichiometric or average; these variations can be an effect attributable to the synthetic method, affecting the distribution of silver in each particle.

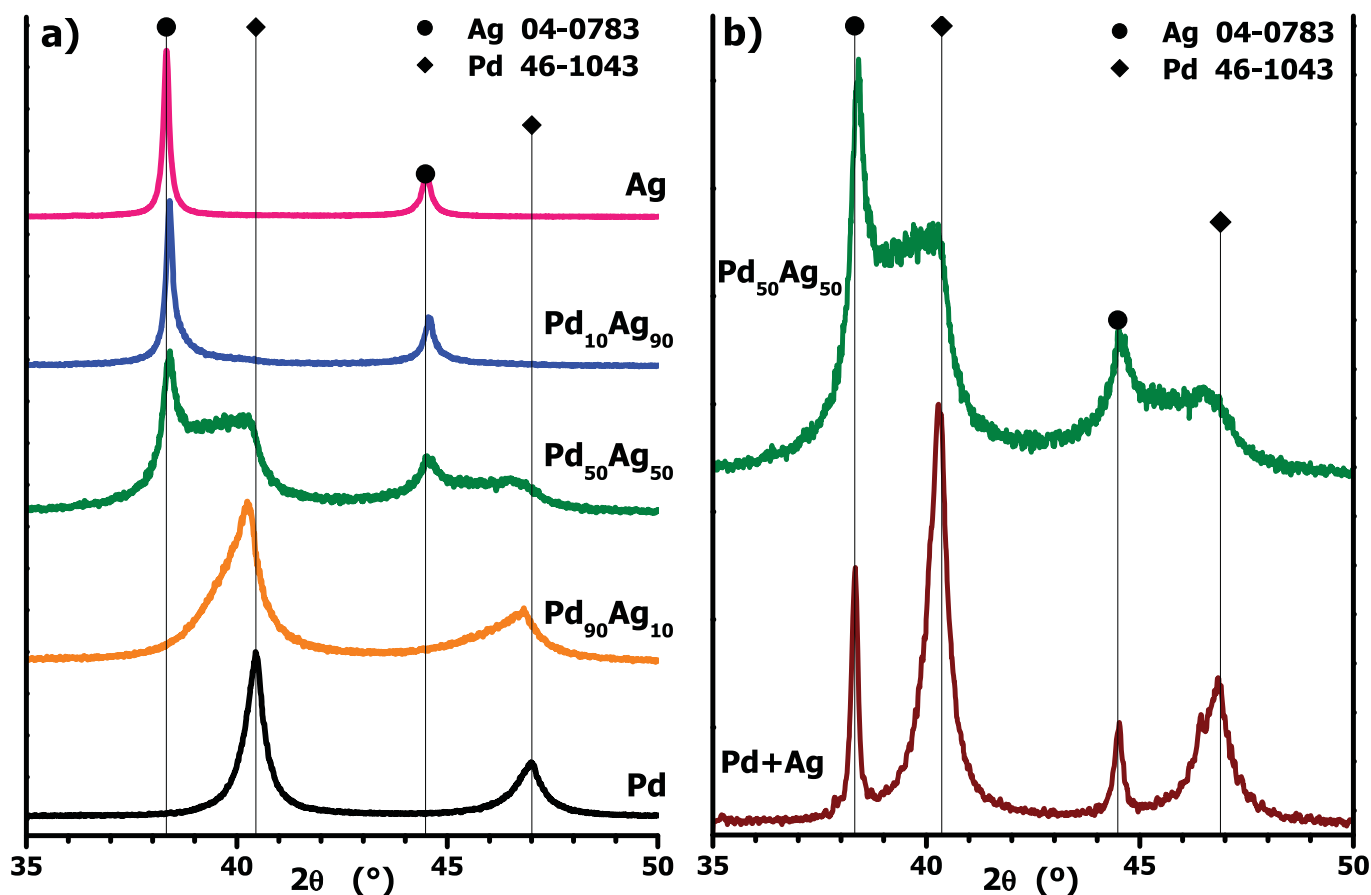


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) the Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloys and (b) comparison between Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> sample and a mixture of Pd + Ag.

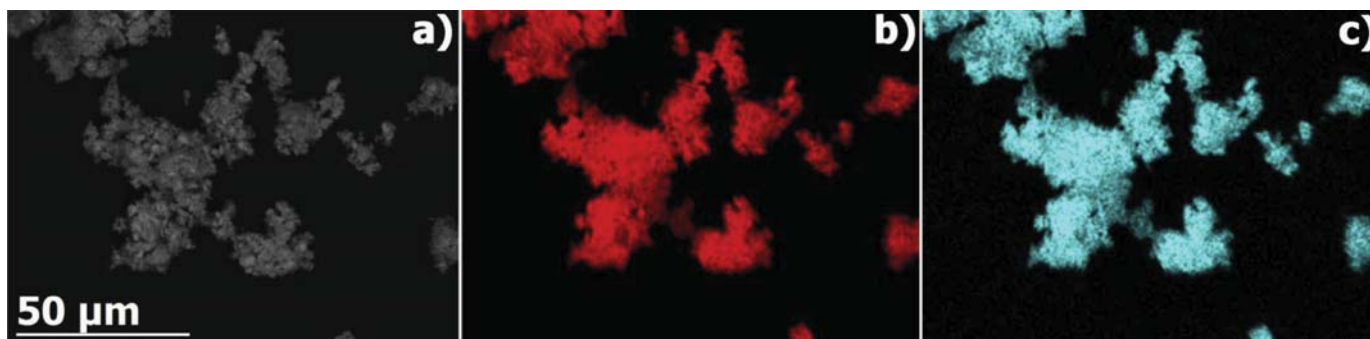


Fig. 4. (a) SEM image of the Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> nanoalloy sample and the corresponding EDS elemental maps: (b) Pd (La<sub>1</sub>) and (c) Ag (La<sub>1</sub>).

### 3.1.4. Electron microscopy

The results of the characterization by SEM as well as EDS of the Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> sample are shown in the Fig. 4. As can be seen in the elemental mapping results, despite seemingly Ag-rich zones in the sample (brighter zones in Fig. 4(c)), the distribution of both elements is quite homogeneous, at least at this scale. Furthermore, no evidence of the segregation of the elements is presented, corroborating the results obtained by the optical response and XRD pattern of this sample.

On the other hand, in Fig. 5 the HAADF-STEM characterization results of the Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> sample are displayed. As can be seen in the images of the Fig. 5(a), (c) and (e), several particle sizes were obtained; Fig. 5(b) shows the histogram of the particle size distribution, such seems to have a bimodal tendency but with a mean particle size of approximately 6.5 nm.

Fig. 5(c) shows in more detail a particle of this sample, where it can be noted that despite the exhibited crystalline order, it is not single crystalline and instead is mostly multiple-twinned. These abundant multiple twinned structures corroborate the observed shift and broadening of the diffraction peaks due to the lattice parameter deformation. Furthermore, the EDS profile achieved along this particle (Fig. 5(d)) indicates that although the particle is formed by Pd and Ag, it seems to have a Ag-rich composition; it likely belongs to the population with silver content above the stoichiometric, such as was indicated by the XRD observations.

The Fig. 5(e) shows a detail of another particle where twinning-type defects can be better appreciated, in fact, it seems to show the five small single-crystalline domains associated with (111) facets, forming a typical 5-fold symmetry of an icosahedral-like structure observed in noble



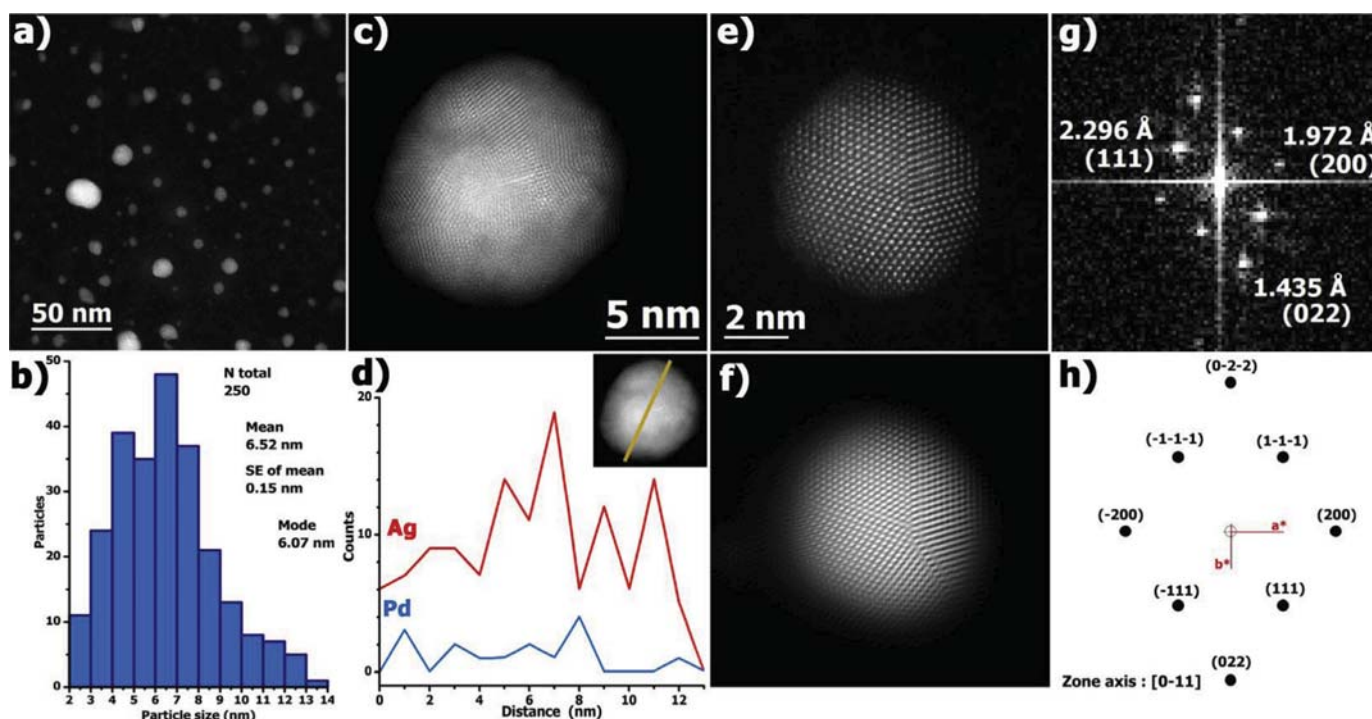


Fig. 5. (a) Low magnification HAADF-STEM image of the Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> sample and (b) particle size distribution histogram; (c) high magnification detail of a selected particle as well as its (d) elemental profile, Pd (L) and Ag (L) along the yellow line across the particle in the inset; (e) another selected particle and (f) reconstructed image from the inverse FFT; (g) a representative FFT of one of the single-crystalline domains in the particle and (h) simulated reciprocal lattice.

mono- and multimetallic nanoparticles [50,51]. This is clearer in the reconstructed image by means of the inverse Fast Fourier Transform (inverse FFT) displayed in Fig. 5(f).

Additionally, the values of plane spacing measured in the FFT shown in Fig. 5(g) seem to be intermediates with respect to the expected values for Pd and Ag. For example, 2.29 Å is higher than 2.24 Å, the spacing of the (111) Pd plane, but lower than 2.38 Å, the distance of the same plane in Ag. This trend can be also observed in the other measured plane distances; these seem to match with an fcc structure with a lattice parameter value between Pd and Ag, *i.e.* 3.99 Å, approximately. Furthermore, the calculated  $2\theta$  positions (with Cu K $\alpha$  radiation) for the reflections of these distances are 39.2°, 45.98° and 64.93°; such agree with the XRD observations (Figs. 3 and S2). Similar observations have also been pointed out by Yin and co-workers for nanoparticles of this system [52].

Therefore, this sample seems to be composed of an fcc substitutional Pd–Ag nanostructured alloy with an Ag-rich composition. However, no zones with segregated Ag or Pd were detected nor segregated mixing patterns (Fig. 1(c) and (d)), all in concordance with the above characterization.

### 3.2. Catalytic activity

The C–C cross-coupling reaction between phenylboronic acid and an aryl halide, known as Suzuki–Miyaura is a reaction that has been extensively studied and is considered a model reaction. Furthermore, this coupling reaction is one of the most efficient methodologies between the coupling reactions for the synthesis of biaryls using aryl halides and arylboronic acids, also is extensively used for the synthesis of natural products, agrochemicals, unnatural amino acids, nucleosides and nucleotides derivatives, fine chemicals and pharmaceuticals intermediates [14–18]. In this section, the catalytic activity of the synthesized Pd<sub>100-x</sub>–Ag<sub>x</sub> nanoalloys over the Suzuki–Miyaura reaction between phenylboronic acid and 1-iodo-4-nitrobenzene as model reaction was evaluated.

In the case of the reaction conducted in the presence of suspended pure Pd NPs; the reaction was completed after 5 minutes and the desired product, 4-nitrobiphenyl, was obtained in 92% of yield (Table 1, entry 1); the characterization of the obtained product is shown in Section S4 of the Supporting Information. It is worth to mention that this result demonstrates that the as-synthesized Pd NPs have remarkable catalytic activity in the studied conditions instead of behaving as inactive species like the so-called “Pd black” [53]; moreover, the addition of any ligand or stabilizer was not needed.

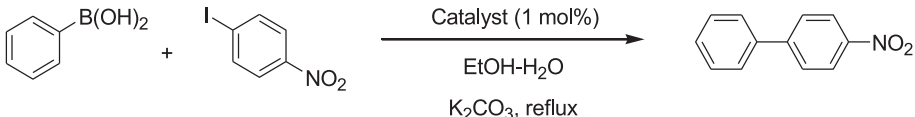
Although the good performance of the above mentioned, the diminution in the content of palladium in this kind of catalysts, holding good activities, is one of the most recent challenges; in this context, the performance of the PdAg nanoalloys with a considerable silver-content was studied, *i.e.* the Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> samples with  $x \geq 10$ . The results, summarized in Table 1 show that despite that a sensible increase in the reaction times is observed with Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> and Pd<sub>10</sub>Ag<sub>90</sub> (entries 3 and 4, respectively), excellent yields are obtained. Additionally, in all cases, no by-products were detected and no evidence of the poisoning in the catalysts was observed.

Besides, the catalytic activity of Ag NPs under same reaction conditions was practically absent, since the 4-nitrobiphenyl was not observed in the reaction even after 24 h (Table 1, entry 5).

These results clearly indicate that the activity of the nanoalloys diminishes as the content of silver increase; nevertheless, this effect does not seem to have a linear relationship with respect to the composition (the silver or palladium content). For example: the Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> sample (Table 1, entry 3) has only the half of the palladium of the pure-Pd sample (Table 1, entry 1); however, the observed reaction time for the Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> sample is not the double of the reaction time observed in the Pd sample, neither the half of the reaction time of the Ag sample.

It suggests that the activity observed is due not only to the quantity of Pd, instead the alloy is having a role in the catalytic process and thus, the observed response can be an effect of the alloying. Due to this, alloying Pd and Ag could achieve in the reducing cost of catalysts (atom-economy) and improving their resistance to poisoning [12,13].

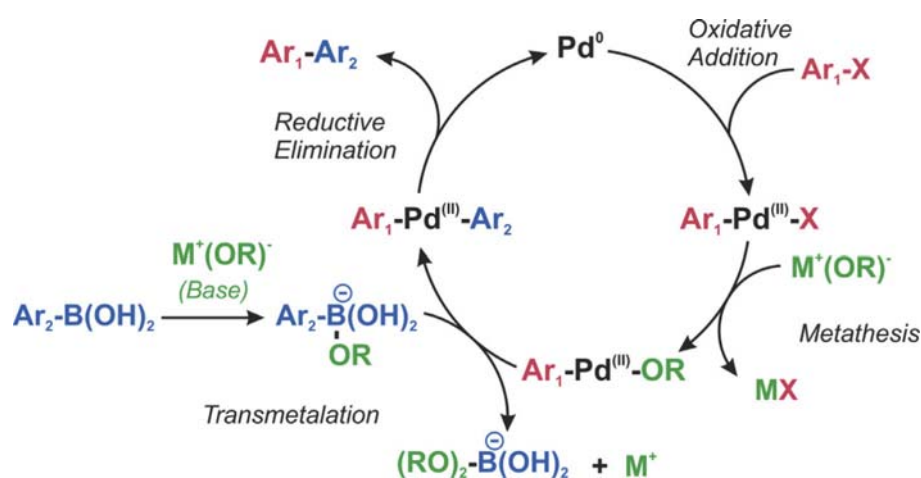
**Table 1**  
Suzuki–Miyaura reaction catalyzed by Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloys.



Entry	Catalyst	Reaction time	Yield (%) <sup>a</sup>
1	Pd	5 min	92
2	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub>	25 min	93
3	Pd <sub>50</sub> Ag <sub>50</sub>	6 h	94
4	Pd <sub>10</sub> Ag <sub>90</sub>	19 h	97
5	Ag	24 h	0
6	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	24 h	48

Reagents: phenylboronic acid (2.2 mmol), 1-iodo-4-nitrobenzene (2 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 mmol), and catalyst (0.02 mmol) in 12 mL EtOH–H<sub>2</sub>O (3:1 v/v); the reaction was monitored by thin layer chromatography (hexane, three runs).

<sup>a</sup> Yield of isolated product, which was analyzed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR as well as IR spectroscopy (Figs. S7–S13).



**Scheme 1.** Suzuki–Miyaura cross coupling pathway representation [57,58].

The application of bimetallic systems such Pd–Ag as catalysts has been modestly studied, Chen and co-workers have applied Pd and bimetallic Pd–Ag nanoparticles supported in reduced graphene oxide (RGO) as catalysts in Suzuki–Miyaura and Sonogashira reactions and good yields have been observed with both: Pd and the bimetallic [8]. Whereas Jie and co-workers have used silver compounds as additives in Pd-catalyzed Sonogashira coupling, observing good yields too; they have proposed an important function of the Ag<sup>+</sup> species in the transmetalation step in this catalytic cycle [54]. Nevertheless, the role of zero-valent silver in these cross-coupling reactions is not clear yet. Li and co-workers have studied the bimetallic PdAg catalyst for reductive amination of nitroarenes [48].

According to the obtained results and taking into account that: (1) the oxidative addition of the Ar<sub>1</sub>-X fragment over superficial palladium to yield the organopalladium Ar<sub>1</sub>-Pd<sup>2+</sup>-X complex (which is indispensable for the transmetalation process to give place to the cross-coupling product Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>2</sub>, see Scheme 1) is the determining step in the catalytic cycle [54,55]; and (2) the catalytic reactions on metal surfaces can be thought as soft–soft chemical reactions (especially with iodine as in this case) [56]. The observed alloying effect on the performance of the catalyst is probably due to a combination of this scenarios: (1) the presence of silver modifies the electronic structure (and thus, the chemical hardness) of palladium in such a way that the palladium is less susceptible for the reaction with iodine *i.e.*, less susceptible for oxidation; consequently the oxidative addition became slower than with pure Pd. (2) The interaction of iodine with the superficial Ag atom: Ag–I (both chemically softer and thus, more favoured) establishes a competitive process for the

Pd–I interaction, also making the oxidative addition slower as the silver content increases.

On the other hand, when the cross-coupling reaction was carried out employing Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (a common catalyst for Suzuki–Miyaura reaction) under the same reaction conditions, the desired product was obtained only in 48% yield (Table 1, entry 6). Therefore, the outstanding advantages offered by the tested nanoalloys over Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> are: better performance in the reaction conditions (reflux in ethanol–aqueous media); as well as stability to air and moisture and easy recovery.

Other important issue is the reuse capability of the catalyst; in this regard, the recyclability of Pd<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub> nanoalloy in the model reaction was also tested, for this purpose 10 mol% instead of 1 mol% of the catalyst was used (Table 2, entries 1–6). After the first run (entry 1), the used Pd<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub> sample was separated by centrifugation, and washed with water and ethanol, and reused in other five runs (entries 2–6); the desired 4-nitrobiphenyl was obtained in excellent yields in all cases and no significant loss of catalytic activity was observed.

Furthermore, the recovered powder after each run was analyzed by XRD and compared with fresh Pd<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub> nanoalloy. The results are displayed in Fig. 6 where only reflections attributed to the nanoalloy are present in all diffractograms; the absence of additional peaks means that no additional phases are emerging in the catalyst (*i.e.* there no evidence of phase segregation neither chemical decomposition of the catalyst) and the width of the peaks does not seem to be altered, consequently the NPs are not evolving into larger particles and suggest that the nanoalloy could be used even for further runs. All above results demonstrate

**Table 2**

Recycling catalyst in Suzuki–Miyaura reaction, all reactions were achieved during 5 min.

Entry	Catalyst <sup>a</sup>	Yield (%) <sup>b</sup>
1	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (1st run)	97
2	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (2nd run)	97 <sup>c</sup>
3	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (3rd run)	98 <sup>c</sup>
4	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (4th run)	96 <sup>c</sup>
5	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (5th run)	97 <sup>c</sup>
6	Pd <sub>90</sub> Ag <sub>10</sub> (6th run)	98 <sup>c</sup>

Reagents: phenylboronic acid (2.2 mmol), 1-iodo-4-nitrobenzene (2 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 mmol).

<sup>a</sup> 0.2 mmol (10 mol%) of catalyst in 12 mL EtOH–H<sub>2</sub>O (3:1 v/v); the reaction was monitored by thin layer chromatography (hexane, three runs).

<sup>b</sup> Yield of isolated product, which was analyzed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR as well as IR spectroscopy.

<sup>c</sup> Isolated yield of successive reused cycles.

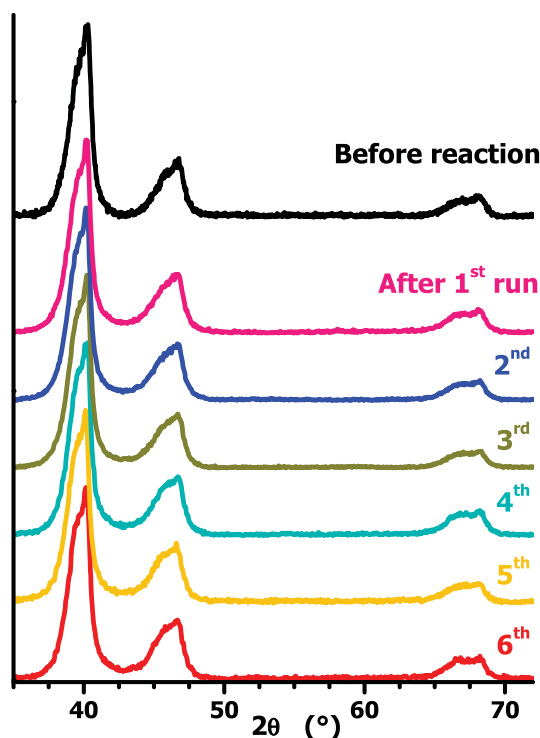


Fig. 6. XRD patterns of Pd<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub> NPs before reaction and after each run.

the high catalytic performance, the stability and the reuse capability of Pd<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub> nanoparticles for this coupling reaction.

In addition, other common catalytic model was tested, the 4-nitrophenol reduction with formic acid in presence of Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanoalloys. Despite that the as-synthesized nanoalloys have demonstrated to have activity for the aqueous 4-nitrophenol reduction to 4-aminophenol, under mild conditions and with moderated reaction times; the results also suggest the formation of by-products, such are undesired for a model reaction (see Section S3 of Supporting Information for further information about it).

#### 4. Conclusions

The mechanochemical reduction method was a successful solvent-free procedure to synthesize Pd–Ag nanoalloys at room conditions in a wide gamut of Ag concentrations. This method is reproducible and it is possible to obtain a sufficient quantity (a few grams) for characterization and applications.

According with the characterization, the obtained Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> samples are composed by an fcc substitutional Pd–Ag nanostructured alloy; such electronic structure reveals an interaction between constitute elements. Furthermore, these disclose multiple-twinned crystalline structure, with an ordered-mixed pattern as the predominant arrangement. Nevertheless, it was also found that the samples are composed by phases with concentration of Ag slightly different to the “stoichiometric” or “average”, probably due to the non-identical Ag distribution in every host particle. This feature can be linked to the synthesis method and the energy involved in this process, as well as kinetic factors present in the bimetallic clusters.

Finally, these Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> nanostructured alloys showed excellent catalytic activity in the evaluated model reaction, the 4-nitrobiphenyl was obtained in excellent yields and with moderated reaction times. However, the results also show that the reaction times using the nanoalloys are considerably enlarged as the content of silver increases, although not with a linear correlation. Consequently, the catalytic activity does not depend only on the quantity of Pd but to the nanoalloy composition, which seems to play a significant role in the catalytic process and thus, the observed activity can be an effect of the alloying and therefore, this study can help to design and identify the optimal catalysts composition.

Moreover, it is worth noting that the reaction could be achieved with low catalytic loads and under mild conditions with mild solvents. These heterogeneous alloyed catalysts are not sensitive to air and moisture, did not show evidence of poisoning and do not require the addition of any stabilizing agent; can also be easily separated by centrifugation and it can be reused up to for six cycles without any significant loss of activity. These results disclose that a reduction in the cost of the catalyst could be achieved effectively (atom-economy of Pd); therefore, it has the potential for large scale applications.

#### Funding

V.-F.R.-R., R.G.-O. and R. D.-P. thank CONACyT for the Ph.D., postdoctoral and M.Sc. scholar fellowships, respectively (numbers 255237, 290941 and 271406). D.D. thanks FQ-UNAM (PAIP 5000-9039). I.Z.-D. thanks the project CM-SECITI/095/2017 for the postdoctoral fellowship.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge Iván Puentes-Lee for helping with SEM experiments; Lázaro Huerta for XPS measurements. The authors acknowledge the Kleberg Advanced Microscopy Center for the HAADF-STEM facilities (NIH G12MD007591) and express our deep appreciation to Prof Miguel Jose-Yacamán from the Department of Physics and Astronomy, the University of Texas at San Antonio, USA. We also express deep appreciation to Dr. Silvia Castillo-Blum for the careful manuscript language review.

#### Declaration of interest

The authors declare that the contents have no conflict of interest toward any individual or organization.

#### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.mta.2018.09.031.

#### References

- [1] R. Nazir, M. Mazhar, M.J. Akhtar, M.R. Shah, N.A. Nawazish, M. Nadeem, M. Sidique, M. Mehmood, N.M. Butt, Superparamagnetic bimetallic iron–palladium nanoalloy: synthesis and characterization, *Nanotechnology* 19 (2008) 185608 ff.

- [2] C. Peng, W. Yang, E. Wu, Y. Ma, Y. Zheng, Y. Nie, H. Zhang, J. Xu, PdAg alloy nanotubes with porous walls for enhanced electrocatalytic activity towards ethanol electrooxidation in alkaline media, *J. Alloys Compd.* 698 (2017) 250–258.
- [3] A. Safavi, S. Momeni, M. Tohidi, Silver–palladium nanoalloys modified carbon ionic liquid electrode with enhanced electrocatalytic activity towards formaldehyde oxidation, *Electroanal.* 24 (2012) 1981–1988.
- [4] S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, Y.S. Li, Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells, *J. Power Sourc.* 195 (2010) 1001–1006.
- [5] J. Kaiser, L. Leppert, H. Welz, F. Polzer, S. Wunder, N. Wanderka, M. Albrecht, T. Lunkenbein, J. Breu, S. Kümmel, Y. Lu, M. Ballauff, Catalytic activity of nanoalloys from gold and palladium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6487–6495.
- [6] Y. Wu, D. Wang, P. Zhao, Z. Niu, Q. Peng, Y. Li, Monodispersed Pd–Ni nanoparticles: composition control synthesis and catalytic properties in the Miyaura–Suzuki reaction, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 2046–2048.
- [7] R. Javid, S.I. Kawasaki, A. Suzuki, T.M. Suzuki, Simple and rapid hydrogenation of p-nitrophenol with aqueous formic acid in catalytic flow reactors, *Beilstein J. Org. Chem.* 9 (2013) 1156–1163.
- [8] Y. Wu, D. Wang, P. Zhao, Z. Niu, Q. Peng, Y. Li, Monodispersed Pd–Ni nanoparticles: composition control synthesis and catalytic properties in the Miyaura–Suzuki reaction, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 2046–2048.
- [9] M. Chen, Z. Zhang, L. Li, Y. Liu, W. Wang, J. Gao, Fast Synthesis of Ag–Pd@ reduced graphene oxide bimetallic nanoparticles and their applications as carbon–carbon coupling catalysts, *RSC Adv.* 4 (2014) 30914–30922.
- [10] M.-R. Kim, S.-H. Choi, One-step synthesis of Pd–M/ZnO (M = Ag, Cu, and Ni) catalysts by  $\gamma$ -irradiation and their use in hydrogenation and Suzuki reaction, *J. Nanomater.* (2009) 302919:1 ff.
- [11] S.-J. Kim, S.-D. Oh, S. Lee, S.-H. Choi, Radiolytic Synthesis of Pd–M (M = Ag, Ni, and Cu)/C catalyst and their use in Suzuki-type and Heck-type reaction, *J. Indust. Eng. Chem.* 14 (2008) 449–456.
- [12] R. Narayanan, Recent advances in noble metal nanocatalysts for Suzuki and Heck cross-coupling reactions, *Molecules* 15 (2010) 2124–2138.
- [13] I. Maluenda, O. Navarro, Recent developments in the Suzuki–Miyaura reaction: 2010–2014, *Molecules* 20 (2015) 7528–7557.
- [14] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, Aryl–Aryl bond formation: One century after the discovery of the Ullman reaction, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1359–1469.
- [15] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis, *Tetrahedron* 58 (2002) 9633–9695.
- [16] M.M. Heravi, E. Hashemi, Recent applications of the Suzuki reaction in total synthesis, *Tetrahedron* 68 (2012) 9145–9178.
- [17] J.G. de Vries, Organometallics as catalysts in the fine chemical industry, in: M. Beller, H.U. Blaser (Eds.), *Topics in Organometallic Chemistry* 42, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2012, pp. 1–34.
- [18] G. Hervé, G. Sartori, G. Enderlin, G. Mackenzie, C. Len, Palladium-catalyzed Suzuki reaction in aqueous solvents applied to unprotected nucleosides and nucleotides, *RSC Adv* 4 (2014) 18558–18594.
- [19] K.M. Deshmukh, Z.S. Qureshi, K.D. Bhatte, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, B.M. Bhanage, One-pot electrochemical synthesis of palladium nanoparticles and their application in the Suzuki reaction, *New J. Chem.* 35 (2011) 2747–2751.
- [20] G. Collins, M. Schmidt, C. O'Dwyer, G. McGlacken, J.D. Holmes, Enhanced catalytic activity of high-index faceted palladium nanoparticles in Suzuki–Miyaura coupling due to efficient leaching mechanism, *ACS Catal.* 4 (2014) 3105–3111.
- [21] A. Dewan, P. Bharali, U. Bora, A.J. Thakur, Starch assisted palladium(0) nanoparticles as *in situ* generated catalysts for room temperature Suzuki–Miyaura reactions in water, *RSC Adv.* 6 (2016) 11758–11762.
- [22] I. Karakaya, W.T. Thompson, The Ag–Pd (silver–palladium) System, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 9 (1988) 237–243.
- [23] D. Lahiri, B. Bunker, B. Mishra, Z. Zhang, C.M. Doudna, M.F. Bertino, F.D. Blum, A.T. Tokushiro, S. Chattopadhyay, T. Shibata, J. Terri, Bimetallic Pt–Ag and Pd–Ag Nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 0943041–0943048.
- [24] N. Abbasi, P. Shahbazi, A. Kiani, Electrocatalytic oxidation of ethanol at Pd/Ag nanodendrites prepared via low support electrodeposition and galvanic replacement, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9966–9972.
- [25] K. Patel, S. Kapoor, D. Purshottam, T. Mukherjee, Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method, *J. Chem. Sci.* 4 (2005) 311–316.
- [26] L.J. Chen, C.C. Wan, Y.Y. Wang, Chemical Preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethyleneglycol system and its application to electrodeless copper deposition, *J. Colloid Interf. Sci.* 297 (2006) 143–150.
- [27] G. Le Caër, P. Matteazzi, Mechanosynthesis of nanocrystalline materials, *Hyperf. Interact* 90 (1994) 229–242.
- [28] V.-F. Ruiz-Ruiz, I. Zumeta-Dubé, D. Díaz, M.J. Arellano-Jiménez, M. José-Yacamán, Can silver be alloyed with bismuth on nanoscale? An optical and structural approach, *J. Phys. Chem. C* 121 (2016) 940–949.
- [29] J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. McCormick, R. Street, Ultrafine Co and Ni particles prepared by mechanochemical process, *J. Phys. D Appl. Phys.* 29 (1996) 2365–2369.
- [30] J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. McCormick, R. Street, Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process, *J. Alloys Compd.* 234 (1996) L1–L3.
- [31] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Mechanochemical synthesis of nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5143–5146.
- [32] M. Paskevicius, J. Webb, M.P. Pitt, T.P. Blach, B.C. Hauback, E. Gray, A. Mac, C.E. Buckley, Mechanochemical synthesis of aluminum nanoparticles and their deuterium sorption properties to 2 kbar, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 595–599.
- [33] N.G. García-Peña, R. Redón, A. Herrera-Gómez, A.L. Fernández-Osorio, M. Bravo-Sanchez, G. Gomez-Sosa, Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles, *App. Surf. Sci.* 340 (2015) 25–34.
- [34] F. Ramírez-Crescencio, R. Redón, A. Herrera-Gomez, G. Gomez-Sosa, M. Bravo-Sanchez, A.-L. Fernandez-Osorio, Facile obtaining of Iridium(0), Platinum(0) and Platinum(0)–Iridium(0) alloy nanoparticles and the catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 289–296.
- [35] I.E. Pech-Pech, D.F. Gervasio, A. Godínez-García, O. Solorza-Feria, J.F. Pérez-Robles, Nanoparticles of Ag with a Pt and Pd rich surface supported on carbon as a new catalyst for the oxygen electroreduction reaction (ORR) in acid electrolytes: Part 1, *J. Power Sourc.* 276 (2015) 365–373.
- [36] G. Zhan, J. Huang, M. Du, I. Abdul-Rauf, Y. Ma, Qingbiao Li, Green synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles: single-step bioreduction method with plant extract, *Materials Letters* 65 (2011) 2989–2991.
- [37] H.Y. Kim, H.G. Kim, D.H. Kim, H.M. Lee, Overstabilization of the metastable structure of isolated Ag–Pd bimetallic clusters, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17138–17142.
- [38] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, Nanoalloys: from theory to applications to alloy clusters and nanoparticles, *Chem. Rev.* 108 (2008) 845–910.
- [39] S.K. Sengar, B.R. Mehta, Govind, Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd–Ag and Pd–Cu nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 115 (12) (2014).
- [40] G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo, D.N.E. Buchanan, Noble- and transition-metal clusters: the d bands of silver and palladium, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 5384–5390.
- [41] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, M. Al-Hada, Size-dependent XPS spectra of small supported Au-clusters, *Surf. Sci.* 608 (2013) 129–134.
- [42] P. Steiner, S. Hüfner, Thermochemical data of alloys from photoelectron spectroscopy, *Acta Metall.* 29 (1981) 1885–1898.
- [43] I.A. Abrikosov, W. Olovsson, B. Johansson, Valence-Band Hybridization and Core Level Shifts in Random Ag–Pd Alloys, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 176403-1–4.
- [44] J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierak, P.A. Bennett, C. Freiburg, Electronic structure of Ni and Pd alloys. I. X-ray photoelectron spectroscopy of the valence bands, *Phys. Rev. B* 27 (1982) 2145–2178.
- [45] A.D. McLachlan, G. Jenkin, R.C.G. Leckey, J.A. Liesegang, Valence band study of Ag–Pd alloys using ultraviolet photoelectron spectroscopy, *J. Phys. F Met. Phys* 5 (1975) 2415–2424.
- [46] S. Hüfner, G.K. Wertheim, J.H. Wernick, X-ray photoelectron spectra of the valence bands of some transition metals and alloys, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 4511–4524.
- [47] I. Coulthard, T.K. Sham, Charge redistribution in Pd–Ag alloys from a local perspective, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 4824–4827.
- [48] L. Li, Z. Niu, S. Cai, Y. Zhi, H. Li, H. Rong, L. Liu, L. Liu, W. He, Y.A. Li, PdAg bimetallic nanocatalyst for selective reductive amination of nitroarenes, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6843–6845.
- [49] D. Bochicchio, R. Ferrando, R. Novakovic, E. Emanuele Panizona, G. Rossia, Chemical ordering in magic-size Ag–Pd nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 26478–26484.
- [50] Y. Lee, A. Loew, S. Sun, Surface- and structure-dependent catalytic activity of Au nanoparticles for oxygen reduction reaction, *Chem. Mater.* 22 (2010) 755–761.
- [51] S. Khanal, N. Bhattarai, J.J. Velázquez-Salazar, D. Bahena, G. Soldano, A. Ponce, M.M. Mariscal, S. Mejía-Rosales, M. José-Yacamán, Trimetallic nanostructures: the case of AgPd–Pt multiply twinned nanoparticles, *Nanoscale* 5 (2013) 12456–12463.
- [52] Z. Yin, Y. Zhang, K. Chen, J. Li, W. Li, P. Tang, H. Zhao, Q. Zhu, X. Bao, D. Ma, Monodispersed bimetallic PdAg nanoparticles with twinned structures: formation and enhancement for the methanol oxidation, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4288 ff.
- [53] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, F. Montingelli, Pd nanoparticles as efficient catalysts for Suzuki and Stille coupling reactions of aryl halides in ionic liquids, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 6040–6044.
- [54] X. Jie, Y. Shang, P. Hu, W. Su, Palladium-catalyzed oxidative cross-coupling between heterocycles and terminal alkynes with low catalyst loading, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 3630–3633.
- [55] L. Djakovitch, K. Köhler, J.G. de Vries, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Berlin, 2008, pp. 340–342. Chapter 10.
- [56] W. Yang, R.G. Parr, Hardness, Softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 82 (1985) 6723–6726.
- [57] A. Suzuki, Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147–168.
- [58] L. Kürti, B. Czako, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press, Burlington, 2005, pp. 448–449.