

Síntesis por molienda reactiva del nitruro bimetálico Mo-Fe: $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{N}^{(*)}$

M.A. Roldán*, A. Ortega*, I. Palencia**, † y C. Real*

Resumen

Los nitruros ternarios de los metales de transición poseen propiedades comparables e incluso superiores a las de los nitruros binarios. En el presente trabajo, se preparó un nitruro ternario ($\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$) por molienda reactiva a partir de la mezcla de los dos metales en atmósfera de nitrógeno a una presión de 11 bar. Se presenta la caracterización del compuesto así como un estudio de la estabilidad del mismo en diferentes atmósferas.

Palabras clave

Molienda. Molibdeno. Hierro. Nitruro ternario.

Syntesis by reactive grinding of molibdenum iron bimetallic nitride

Abstract

The transition metal nitride ternary show similar properties to the binary nitride and some times this behaviour are improved. In the present work, the molybdenum-iron nitride has been prepared by reactive grinding from the two metals under nitrogen atmosphere at a pressure of 11 bar. The characterization of the compound is presented and it is also shown a study of the stability of the nitride under several atmospheres.

Keywords

Grinding. Molybdenum. Iron. Ternary nitride.

1. INTRODUCCIÓN

En general, en los últimos años, la investigación de los nitruros de los metales de transición ha adquirido un gran auge debido a las importantes propiedades tecnológicas que exhiben, entre las que cabe destacar su extraordinaria dureza, alta conductividad eléctrica y térmica y buena resistencia a la corrosión, que los hacen muy atractivos desde el punto de vista de sus aplicaciones comerciales^[1-7]. Así, se les ha encontrado utilidad como materiales estructurales, como herramientas de corte, o como catalizadores, entre otras. En particular, el nitruro de molibdeno, además de las propiedades antes mencionadas, fue propuesto en 1981 como un compuesto superconductor^[8-9] y, recientemente, ha sido mostrado en la bibliografía como poseedor de una alta actividad catalítica^[10-19].

Por otra parte, el estudio de los nitruros ternarios de los metales de transición, empezó a cobrar relevancia a partir de 1993, cuando se publicó la obten-

ción del FeWN_2 ^[20], ya que estos compuestos poseen propiedades comparables o incluso superiores a las de los nitruros binarios. No obstante, si el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas y de las estructuras de los nitruros binarios dista mucho de ser completo, con respecto a los nitruros ternarios apenas si existen algunos estudios. A pesar del gran potencial tecnológico sólo un pequeño número de compuestos están identificados hoy en día.

Las rutas de síntesis más utilizadas para este tipo de nitruros son: amonólisis del óxido mixto, como es el caso del $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, a partir de CoMoO_4 ; ó, a partir de mezclas de óxidos, como el caso del $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, a partir de NiMoO_4 y MoO_3 ^[11-26]. Otra ruta utilizada ha sido la reacción entre el nitruro de molibdeno y el metal^[27], por amonólisis del nitrato del metal soportado en el nitruro de molibdeno^[12] y, por último, amonólisis de una mezcla de los cloruros metálicos^[28]. El método que ha mostrado mejores resultados para la obtención de los nitruros bimetálicos con alta

(-) Trabajo recibido el día 18 de septiembre de 2006 y aceptado en su forma final el día 1 de junio de 2007.

* Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, centro mixto CSIC-US, Av. Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla.

** Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Sevilla, Prof. García González s/n, 41012-Sevilla.

† Fallecida en Sevilla, en 16 de julio de 2006.

superficie específica, con fines catalíticos, es la síntesis por reducción a temperatura programada, consistente en nitrurar con flujo de amoníaco un óxido metálico, a baja velocidad de calentamiento, hasta una temperatura elevada^[11-19 y 29]. En concreto, el $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ha sido preparado a partir del óxido mixto, calentando a 800 °C en flujo de amoníaco o en una mezcla de 5 % H_2 -95 % N_2 ^[8], a partir de la nitruración del carburo ternario a 600 °C y por molienda de una mezcla de nitruro de molibdeno-Fe y posterior calentamiento a 700 °C^[27 y 30].

Por otra parte, es conocido que el aleado mecánico es una técnica de procesado en seco de materiales en forma de polvo que permite la obtención de productos homogéneos a partir, generalmente, de mezclas de elementos o compuestos^[31-34]. A principios de los años 90, se puso de manifiesto la capacidad de la molienda para inducir reacciones químicas a temperatura ambiente^[35]. El tratamiento mecánico produce un refinamiento estructural y un aumento del contenido de dislocaciones; así, en presencia de una adecuada dispersión de partículas nanométricas que anclan las dislocaciones, los subgranos y los granos, se mejoran las propiedades mecánicas del material. Por ello, la molienda reactiva es una vía potencialmente atractiva en la síntesis de los llamados materiales avanzados, como son estos nitruros ternarios. En recientes estudios realizados en el laboratorio de los presentes autores se puso de manifiesto la obtención de nitruros metálicos y nitruro de carbón, por simple molienda del elemento en una presión alta de nitrógeno en tiempos cortos y sin tener que utilizar ningún calentamiento posterior^[36 y 37]; de este modo, se eliminaría el uso de óxidos ternarios, que no siempre es factible de obtener y por supuesto el uso de temperaturas elevadas. La sistematización de un procedimiento de síntesis basado en la molienda a presión de nitrógeno potenciaría el uso de este tipo de materiales.

En el presente trabajo se sintetiza $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ mediante molienda reactiva a partir de los metales en atmósfera de nitrógeno, se presenta la caracterización morfológica y estructural del material obtenido y se estudia la estabilidad del mismo con la temperatura, en diferentes atmósferas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los reactivos utilizados han sido molibdeno 99,7% suministrado por Fluka (69840); hierro 99,9 % suministrado por Aldrich (26,795-3) y nitrógeno puro (H_2O y $\text{O}_2 \leq 3\text{ppm}$) suministrado por Air Liquide.

2.2. Métodos

El equipo experimental utilizado es un molino de bolas planetario modificado (modelo Pulverisette 7, Fristch, Alemania). Dicho molino tiene capacidad para dos tarros, en uno de los cuales se introdujo la muestra, mientras que el segundo se empleó como contrapeso. Se usaron tarros de acero de 45 cm³ de volumen y seis bolas de 15 mm de diámetro y 13,45 g de peso, del mismo material. Se introdujeron 5 g de muestra con la proporción adecuada de hierro y molibdeno, usando una relación peso muestra/peso de bolas de 1/16 y una atmósfera de nitrógeno de 11 bar. El tarro que contiene el material a moler permaneció permanentemente conectado a una botella de gas nitrógeno mediante una goma de poliamida flexible que permite presiones de hasta 27 bar y una válvula que puede operar hasta 25.000 rpm, a presiones desde vacío hasta 70 kbar. Antes de comenzar la molienda, el tarro se purgó 5 veces para eliminar el oxígeno y asegurar la atmósfera de nitrógeno. La velocidad de molienda utilizada fue de 700 rpm.

El producto obtenido fue caracterizado por difracción de rayos-X con un equipo Siemens D501, equipado con un monocromador de grafito y empleando radiación Cu K α . El tamaño del microdominio coherente de difracción se calculó por el método de Scherrer^[33], a partir de la anchura integral, corregida para la anchura instrumental, de la línea de difracción del plano (511). Los parámetros de red, se calcularon a partir de los picos del diagrama de difracción de rayos-x, usando un programa informático (LAPODS)^[34] asumiendo una estructura cúbica. (Grupo espacial n^o 227 (Fd3m)^[20]. El estudio de los espectros EELS se realizó en un microscopio de transmisión (Philips CM 200 que lleva acoplado un espectrómetro de pérdida de energía de electrones de detección paralela Gatan modelo 766-2K). Las muestras en polvo se depositaron sobre rejillas de cobre cubiertas con una película continua de carbón.

El estudio microestructural del producto final obtenido se realizó con dos microscopios electrónicos de barrido (SEM) (Jeol, modelo JSM-5400 e Hitachi, modelo S5200, alta resolución). Las imágenes fueron tomadas a 30 kV. Las muestras se dispersaron en etanol y se depositaron sobre un soporte metálico; posteriormente, se recubrieron con una capa delgada de oro; para su observación en alta resolución en el microscopio Hitachi, se utilizaron las muestras sin recubrir.

La estabilidad térmica del producto final se estudió mediante Termogravimetría (TG), con una termobalanza C.I., con un límite de pesada de 5 g. Los diagramas se registraron en flujo de nitrógeno, helio y oxígeno, a una velocidad de calentamiento de

10 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta 1.500 °C. En los ensayos con oxígeno, la temperatura final fue únicamente de 800 °C, ya que a esa temperatura funde el óxido (MoO₃) recién formado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los diagramas de difracción de rayos-x de las diferentes muestras obtenidas por molienda de la mezcla apropiada de los dos metales bajo presión de 11 bar de nitrógeno. Puede observarse cómo, a medida que aumenta el tiempo de molienda, se va amorfizando la muestra. A partir de 9 h, los picos correspondientes a los dos metales apenas son visibles y aparece una banda ancha que coincide con los picos de máxima intensidad de difracción (511), (331) y (440) del nitruro ternario. Al cabo de 15 h de molienda, esta banda ancha es la única visible (Fig.1). Esta muestra molida 15h se sometió a calentamiento en vacío, a 600 °C durante 15 min, para cristalizar y, de este modo, resolver los picos de difracción (Fig. 2). A partir de este diagrama de difracción de rayos-X y aplicando la ecuación de Scherrer al plano (511) correspondiente a un ángulo de 42,42, se calculó el microdominio coherente de difracción de rayos-X del producto final y el resultado fue de 38 nm. El análisis realizado a partir de la difracción de rayos-X podría revelar como durante la molienda se forma gradualmente el Mo₃Fe₃N. La transformación se completa al cabo de 15 h. El continuo ensanchamiento de los picos de difracción de ambos

metales se debe a la disminución del tamaño de grano y a la formación de defectos y microtensiones, conduciendo, todo ello, a activar la mezcla metálica hacia la nitruración. Por otra parte, la aparición de un único pico muy ancho muestra que éste compuesto se forma con una estructura amorfa. Solo, tras un calentamiento en vacío hasta 600 °C, el amorfo cristaliza con un tamaño nanométrico calculado por el método de Scherrer, esto es, 38 nm. El parámetro reticular se calculó a partir del diagrama de difracción mostrado en la figura 2, aplicando el programa informático LAPODS y asumiendo una estructura cúbica. (Grupo espacial n° 227 (Fd3m)), esto condujo a un valor para el parámetro reticular "a" de 11,02 Å, muy cercano al valor de 11,07 Å publicado por otros autores^[20].

Debido al estado casi amorfo de la muestra obtenida tras 15 h de molienda, se procedió a estudiarla por pérdida de energía EELS en un microscopio de transmisión. La figura 3 muestra los espectros de pérdida de energía correspondiente al borde L_{2,3} del hierro, registrados en las muestras Fe-Mo molida 15 h en N₂ y ésta misma muestra después de calentarla hasta 600 °C, que como se ha mostrado por difracción de rayos-X posee la estructura del compuesto ternario para su comparación, se ha registrado el espectro de una aleación metálica Fe-Mo y se ha incluido en la figura 3. Como puede observarse, tanto en la forma de los picos como en la relación que hay entre ellos, se constata la diferencia que existe entre el hierro metálico y el que está formando el nitruro: su entorno químico ha cambiado y la relación de los picos es semejante a la que muestra el

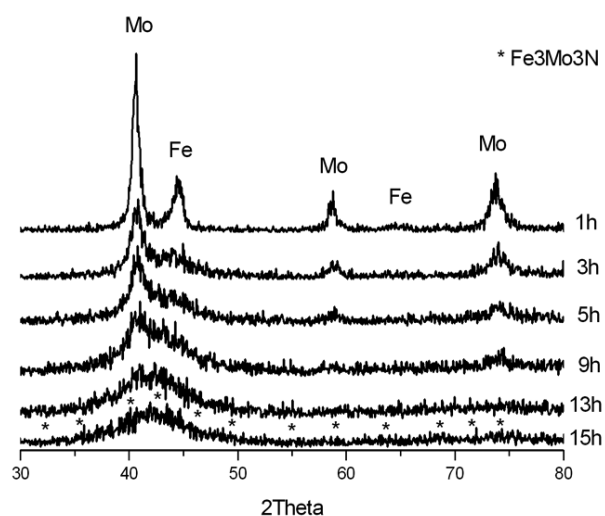


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos a diferentes tiempos de molienda.

Figure 1 . X-ray diffraction diagrams of products obtained at different grinding times.

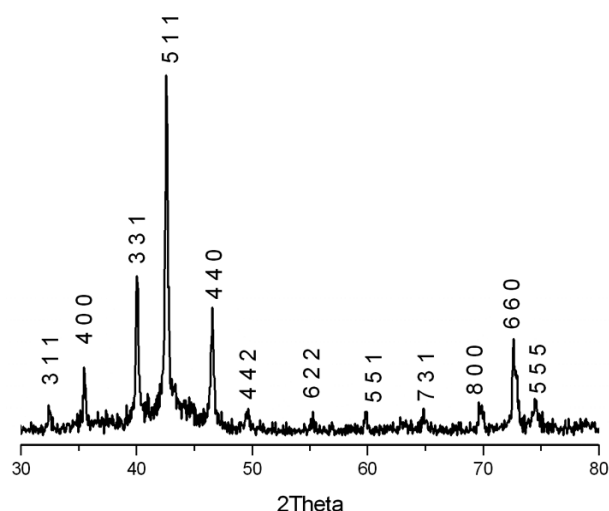


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X del producto final molida y posteriormente recocido en vacío a 600 °C durante 15 min.

Figure 2. X-ray diffraction diagrams of final products annealed at 600C under vacuum for 15 min.

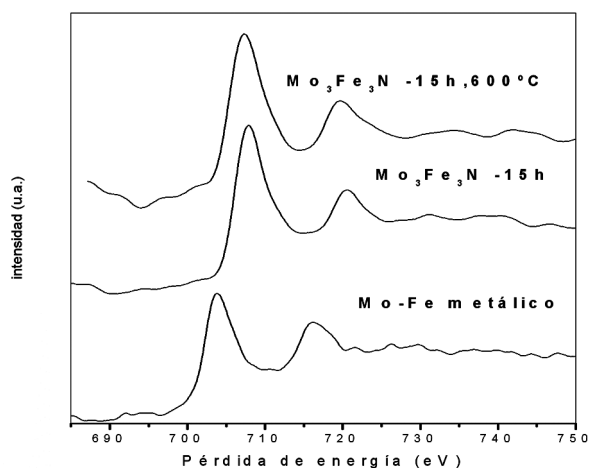


Figura 3. Espectros EELS correspondientes al borde $L_{2,3}$ del Fe registrados en las muestras: Fe-Mo 15 h, Fe-Mo 15 h a 600 °C y Fe-Mo metálico.

Figure 3. Electron energy loss (EELS) spectra Fe- $L_{2,3}$ corresponding to Fe-Mo 15h, Fe-Mo 15h annealed at 600 °C and Fe-Mo metal.

hierro oxidado, siendo estos resultados acordes con lo mostrado en la bibliografía^[40,41]. También, se puede observar cómo, tanto la muestra obtenida en estado casi amorfo como la calentada a 600 °C, presentan espectros idénticos. Hay que destacar que, debido al porcentaje de nitrógeno que dicho compuesto ternario posee (2,9 %), a que el nitrógeno está unido a metales de transición pesados y al espesor de la muestra, no sea posible resolver el pico de nitrógeno adecuadamente y, salvo una ligera barriga, no se haya tenido capacidad de registrarlos. Sin embargo, al estar el hierro oxidado y debido a que en el calentamiento en vacío hasta 600 °C no se detecta evolución de ningún gas, se relaciona con hierro unido a nitrógeno. Por tanto, ya que durante el calentamiento en vacío hasta 600 °C no se detectó evolución de ningún gas y de acuerdo con los datos obtenidos por EELS, existen bastantes indicios como para decir que la formación del compuesto ternario en estado casi amorfo ocurre durante la molienda después de 15 h, siendo cristalino, después del calentamiento a 600 °C. Hay que poner de manifiesto que el principal inconveniente que presenta este método de síntesis es la contaminación. En este caso, como el compuesto contiene hierro y la contaminación proveniente del medio de molienda es, asimismo, de hierro, este efecto queda minimizado. No obstante, para mantener un mayor control de la estequiometría del compuesto final habría que tener en cuenta dicha contaminación y partir, por ejemplo, de menor porcentaje de hierro que el requerido.

El estudio morfológico de la muestra obtenida por molienda, sin calentar, se realizó por microscopía electrónica de barrido. La figura 4 a) muestra el aspecto general de la muestra y, en ella, puede apreciarse la homogeneidad, como también se puede apreciar que está formada por aglomerados de un tamaño aproximado de 1-2 mm. El estudio microscópico de alta resolución (Fig. 4 b)), muestra que estos aglomerados están formados por partículas de tamaño nanométrico (30-50 nm), lo que concuerda con los valores del tamaño obtenido por difracción de rayos-X, observándose que estos granos están soldados entre sí.

Con objeto de estudiar la estabilidad del producto obtenido, se registraron los termogramas en diferentes atmósferas. En la figura 5 a) se muestra la variación de peso en función de la temperatura en

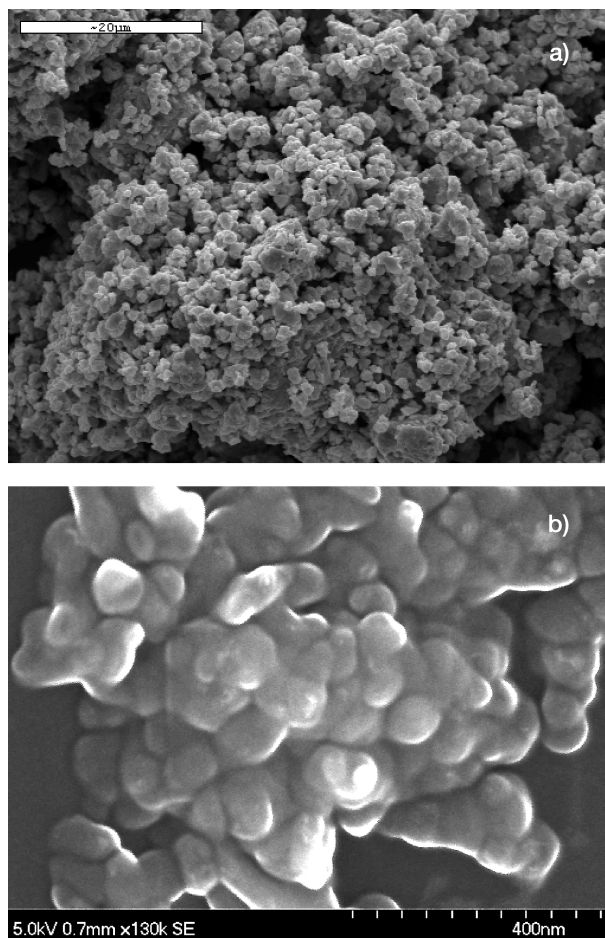


Figura 4. Micrográficas MEB de la muestra final. La figura 3 a), presenta el aspecto general de la muestra. La figura 3 b), presenta el estudio microscópico de alta resolución.

Figure 4. Scanning electron micrographs of the final product. a) It shows the general morphology of the sample. b) It shows the particle studied at high resolution.

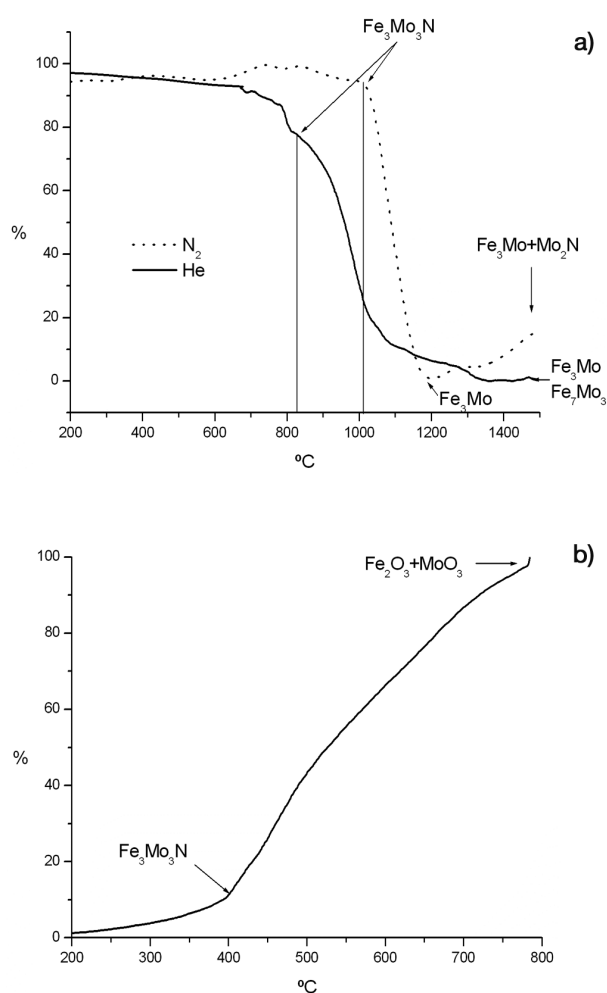


Figura 5. Termogravimetría del producto final en diferentes atmósferas: N₂, He y O₂. Figura 4a: termogravimetrías registradas en N₂ y He. Figura 4b termogravimetría registrada en oxígeno.

Figure 5. Tg diagrams of the final product obtained at different atmospheres: a) nitrogen and helium; b) oxygen.

atmósfera de nitrógeno; se puede apreciar cómo, por encima de 1000 °C, empieza a producirse una pérdida de peso continua que corresponde a la pérdida de nitrógeno del compuesto ternario. Con objeto de identificar la composición del producto en ensayo, se paró el mismo, a 1.000 °C y 1.200 °C. Los productos finales a 1.000 °C, 1.200 °C y 1.500 °C fueron identificados por difracción de rayos-X. Hasta 1.000 °C, el nitruro ternario es estable; a partir de esta temperatura empieza a descomponerse liberando nitrógeno, detectándose a 1.200 °C la formación Fe₃M. Con posterioridad, se observa un ligero incremento de peso, debido a la nitruración y, como resultado final, a 1500 °C, el producto final está formado por Fe₃Mo y MoO₂. El resultado del estudio realizado en atmós-

fera de helio se muestra, asimismo, en la figura 5 a). En este caso, la descomposición del nitruro ternario se produce antes, aproximadamente a 800 °C y como resultado final, a 1.500 °C, sólo se constató la presencia de Fe₃Mo y Fe₇Mo₃, corroborando el comportamiento observado en atmósfera de nitrógeno. Por último, el estudio de la estabilidad térmica en atmósfera de oxígeno se muestra en la figura 5 b). Como se muestra en la figura la oxidación del nitruro se produce a una temperatura cercana a 400 °C, dando como producto final, a 800° C, la mezcla de los óxidos Fe₂O₃ y MoO₃. No se observa, en las condiciones experimentales utilizadas, la formación del óxido ternario, lo que coincide con los resultados de Bem *et al.*^[42] sobre el estudio de la estabilidad del nitruro ternario (Fe_{0,8}Mo_{0,2}) MoN₂, en flujo de oxígeno a 700 °C. Los resultados de estabilidad realizados demuestran que a pesar del pequeño tamaño de partícula del nitruro obtenido, su comportamiento es similar a lo mostrado en otros estudios en la bibliografía.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la molienda de una mezcla de Mo+Fe a presión de nitrógeno conduce a la síntesis del nitruro ternario Fe₃Mo₃N en estado amorfo, dentro de unos tiempos de molienda razonables. Mediante el control de la temperatura y tiempo de cristalización, se puede obtener un material nanocristalino con tamaño de grano controlado. En este caso, existe la ventaja de que el hierro es uno de los elementos que interviene en la reacción, con lo que el principal inconveniente que presenta el empleo de la molienda como método de preparación de materiales, que es el de la contaminación, queda minimizado. El hecho de no trabajar con NH₃ simplifica considerablemente el proceso y las medidas de seguridad del equipo, ya que evita entre otros problemas de corrosión. Por otra parte, al transcurrir la reacción a temperatura ambiente, se abarata el proceso. Este método cumple, pues, los requisitos de economía, reproducibilidad y control de microestructura y tamaño de cristal exigidos a un procedimiento competitivo para la síntesis sistemática de este tipo de compuestos y de compuestos intermetálicos en general.

REFERENCIAS

- [1] F.J. DISALVO, *Science* 247 (1990) 649-655.
- [2] L. VOLPE Y M.J. BOUDART, *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 332-347.

- [3] T.S. OYAMA, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 442-445.
- [4] L.E. TOTH, *Transition Metal Carbide and Nitrides*. Academic Press, New York 1971 pp. 1-26.
- [5] J.F. SHAKELFORD, *Introduction to Materials Science for Engineers*, Macmillan, New York 1988 pp. 1-60.
- [6] H.J. GOLDSCHIMDT, *In Interstitial Alloys*, Plenum Press, New York, 1967, pp. 214-244.
- [7] E.L. KUGLER, L.E. MCCANDLISH, A.J. JACOBSON Y R.R. CHIANELLI, *United States Patent* 5 (1992) 138, 111.
- [8] W.E. PICKETT, B.M. KLEIN Y D.A. PAPACONSTANTOPOULOS, *Physica B*, 107 (1981) 667-668.
- [9] Z. YOU-XIANG Y H SHOU-AN, *Solid State Commun.* 45 (1983) 281-283.
- [10] E. FURIMSKY, *Appl. Catal. A*. 240 (2003) 1-28.
- [11] C.J.H. JACOBSEN, *Chem. Commun.* 12 (2000) 1.057-1.058.
- [12] R. KOJIMA Y K. AIKA, *Appl. Catal. A* 219 (2001) 141-147.
- [13] R. KOJIMA Y K. AIKA, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 149-160.
- [14] C. LIANG, W. LI, Z. WEI, Q. XIN Y C. LI, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3.694-3.697.
- [15] K. HADA, M. NAGAI S. OMI, *J. Phys Chem. B* 105 (2001) 4.084-4.093.
- [16] B. DIAZ, S.J. SAWHILL, D.H. BALE, R. MAIN, D.C. PHILLIPS, S. KORLANN, R. SELF, Y M.E. BUSSELL, *Catal. Today* 86 (2003) 191-209.
- [17] Y. CHU, Z. WEI, S. YANG, C. LI, Q. XIN Y E. MIN, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 17-26.
- [18] W. YUHONG, L. WEI, Z. MINGHUI, G. NAIJIA Y T. KEYI, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 39-45.
- [19] H. WANG, W. LI, M. ZHANG Y K. TAO, *Catal. Lett.* 100 (2005) 73-77.
- [20] D.S. BEM, C.P. GIBSON Y H. ZUR LOYE, *Chem. Mater.* 5 (1993) 397-399.
- [21] P.S. HERLE, M.S. HEGDE, K. SOORYANARAYANA, T. N. GURU ROW Y G.N. SUBBANNA, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4.128-4.130.
- [22] S. ALCONCHEL, F. SAPHIÑA, D. BELTRAN Y A. BELTRAN, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1.901-1.909.
- [23] S. ALCONCHEL, F. SAPHIÑA, D. BELTRAN Y A. BELTRAN, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 749-755.
- [24] S. ALCONCHEL, F. SAPHIÑA, R. IBANEZ Y A. BELTRAN, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2.311-2.314.
- [25] S. KORLANN, B. DIAZ Y M. E. BUSSELL, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4.049-4.058.
- [26] T.J. PRIOR Y P. D. BATTLE, *J. Solid State Chem.* 172 (2003) 138-147.
- [27] C.J. H. JACOBSEN, J.J. ZHU, H. LINDELOV Y J.Z. JIANG, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3.113-3.116.
- [28] K.S. WEIL, P.N. KUMTA Y J. GRINS, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 22-35.
- [29] S. KORLANN, B. DIAZ Y M.E. BUSSELL, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4.049-4.058.
- [30] L.M. DI, A. CALKA, Z.L. LI Y J.S. WILLIAMS, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4.118-4.122.
- [31] J.S. BENJAMIN; T.E. VOLIN, *Metall. Trans. I* 5 (1974) 1.929-1.934.
- [32] A.E. ERMAKOV; E.E. YURCHIKOV Y V.A. BARINOV, *Phys. Met Metallogr.* 52(6) (1981) 50-8.
- [33] M. LOPEZ; J.A. JIMÉNEZ; O.RUANO; R. BENAVENTE, *Rev. Metal. Madrid* 42(5) (2006) 324-333.
- [34] F.G. CUEVAS; J.M.MONTES; J.M. CINTAS; J.M. GALLARDO, *Rev. Metal. Madrid* 42(2) (2005) 83-88.
- [35] P. MATTEAZZI; G. LE CAËR, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1382-90.
- [36] F. J. GOTOR, M.D. ALCALÁ, C. REAL Y J.M. CRIADO, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1.655-1.663.
- [37] M.D. ALCALÁ, J.C. SÁNCHEZ-LÓPEZ, C. REAL, A. FERNÁNDEZ Y P. MATEÁIS, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1.995-2.001.
- [38] L.E. ALEXANDER Y H.P. KLUNG, *X-Ray Diffraction Procedures* Ed. John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 618.
- [39] C. DONG Y J. I. LANGFORD, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1.177-1.179.
- [40] T. ROJAS, Tesis Doctoral, Facultad de Física, Universidad de Sevilla, 2001.
- [41] D.J. WALLIS, N.D. BROWNING, C.M. MEGARIDIS Y P. D. NELLIST, *J. Microscopy* 184 (1996) 185-194.
- [42] D.S. BEM, H.P. OLSEN Y H. ZUR LOYE, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1.824-1.828.