

OPTIMIZACIÓN DE METODOLOGÍAS DE TOMOGRAFÍA ANALÍTICA STEM-EDS EN NANOMATERIALES PARA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

López-Haro, M, Calvino, JJ, Cauqui, MA, Chen, X, Hungría, AB.

Equipo de investigación Estructura de Química de Nanomateriales, Instituto IMEYMAT, Universidad de Cádiz.

Actualmente la Nanociencia y las Nanotecnologías son considerados pilares básicos del progreso socioeconómico en el futuro más inmediato. El espectacular desarrollo experimentado por estas disciplinas en las últimas décadas ha puesto a disposición de la comunidad científica herramientas para diseñar y generar materiales con prestaciones mejoradas en multitud de aplicaciones. En gran medida, los diseños innovadores se relacionan con el control tanto de la estructura como de la morfología a los niveles atómico y nanométrico, respectivamente y, en este contexto, debe considerarse que el éxito de las estrategias de síntesis empleadas para incorporar en los materiales los detalles deseados en la estructura o la composición requiere de una confirmación, mediante observación directa, a las escalas de interés.

Para este fin tan relevante, los microscopios electrónicos, tanto en modo transmisión (TEM) como en barrido-transmisión (STEM), que combinan técnicas de imagen y difracción con modos analíticos (p.e. espectroscopia dispersiva de rayos X (X-EDS) y espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS), han demostrado ser una herramienta esencial, por tratarse de los únicos que pueden proporcionar información tanto estructural (tamaño,

morfología y cristalografía) como química, incluyendo la relativa a estados electrónicos, de cualquier tipo de material, con la resolución espacial y en energía requeridas.

En particular, los avances experimentados más recientemente en elementos de óptica electrónica, tales como los correctores de aberraciones o los monocromadores; en la calidad de las fuentes de electrones o de los sistemas de detección, así como en las metodologías de registro y análisis de la información, han permitido rebasar el límite del angstrom en la resolución espacial de las imágenes y de la décima del eV en la resolución en la escala de energía, en los estudios de tipo espectroscópico. Así, usando microscopios electrónicos de última generación, que incorporan estos avances instrumentales, resultan ya numerosos los problemas abordados en relación con el conocimiento básico y aplicado de multitud de nanomateriales.

Si bien la información obtenida en estos equipos resulta extremadamente valiosa para el desarrollo y conocimiento fundamental de nuevos nanomateriales, es importante recordar que, en los experimentos TEM/STEM convencionales, la información corresponde a proyecciones a través del material estudiado y, por tanto, tiene carácter

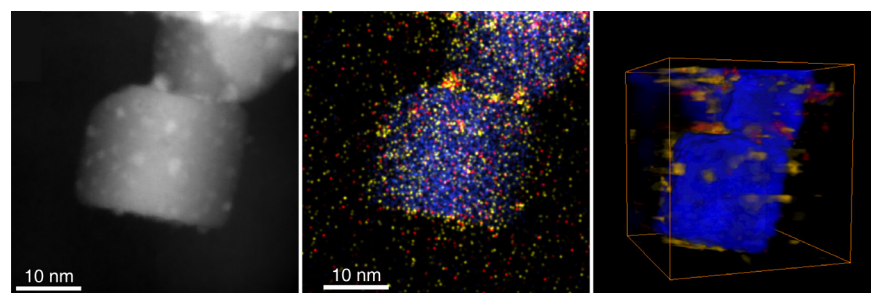


Figura 1. Imagen HAADF-STEM de un catalizador formado por nanopartículas de Au y Pd soportado en nanocubos de óxido de Ce (izquierda). Mapa elemental EDS bidimensional del catalizador AuPd soportado sobre nanocubos de Ce; en amarillo se muestra la señal de Pd, rojo la señal de Au y en azul la señal de Ce (centro). Volumen 3D del registro de tomografía EDS, en amarillo se muestra la señal de Pd, en rojo la señal de Au y en azul la señal de Ce.

“Las técnicas de tomografía electrónica en modo analítico son de desarrollo muy reciente y su aplicación en el ámbito de los materiales resulta hasta el momento limitada”

bidimensional. Es por esto que, en las últimas décadas se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de técnicas de tomografía electrónica (ET), que permitieran registrar información tridimensional, no solo desde el punto de vista morfológico pero también analítico, a la escala característica TEM/STEM.

Las técnicas de tomografía electrónica en modo analítico son de desarrollo muy reciente y su aplicación en el ámbito de los materiales resulta hasta el momento limitada. En efecto, a pesar de las mejoras instrumentales, los tiempos de registro necesarios para conseguir mapas químicos con relaciones señal/ruido adecuadas para realizar una reconstrucción se encuentran aún en el orden de las decenas de minutos. Dado que una serie tomográfica incluye un número alto de imágenes, el tiempo total de adquisición resulta elevado, lo que da lugar a dosis totales de irradiación que resultan impracticables para muchos materiales. La irradiación no solo puede dar lugar a cambios irreversibles en el material sino, eventualmente, a modificaciones súbitas de la orientación de los nanocristales bajo el haz de electrones. Esta reorientación modifica el eje de giro y hace imposible la reconstrucción de la serie.

Estas dificultades explican que hasta el momento el número de artículos en los que se usa la tomografía analítica sea aún muy bajo. Los primeros trabajos datan del año 2013/2014, y en todos ellos se emplean algoritmos convencionales para reconstruir la información analítica en 3D de materiales con suficiente resistencia al haz de electrones. Esta seria limitación plantea, por tanto, la necesidad de desarrollar nuevas estrategias de registro de la información y

nuevas herramientas de procesado, especialmente adaptadas a la tomografía analítica.

En el marco del Proyecto Líneas Prioritarias IMEYMAT 2019 nuestro grupo ha implementado y optimizado nuevas metodologías para realizar estudios de distribución elemental en 3D mediante tomografía electrónica en modo barrido-transmisión analítico, es decir empleando series de mapas elementales EDS (Espectroscopia de Dispersión de Rayos X) registrados para un conjunto de inclinaciones de muestra en un amplio intervalo de giro.

En concreto, nos hemos centrado en el uso de dos métodos muy recientes:

- (1) Reconstrucciones tomográficas con algoritmos basados en *Compressed Sensing*, en concreto, en algoritmos TVM3D (Minimización de la Variación Total en 3 dimensiones);
- (2) Interpolación de píxeles muertos en mapas EDS, mediante los algoritmos conocidos como *“in-painting”*.

Los desarrollos metodológicos se han aplicado al estudio de la distribución de elementos en diversos materiales con interés en Catálisis Ambiental. En concreto se han analizado con las herramientas que se desarrollaron en el proyecto, diversos experimentos de tomografía 3D que se registraron sobre nanocatalizadores basados en óxidos de cerio, que encuentran aplicación en procesos relacionados con el control de emisiones contaminantes y la producción de combustibles alternativos (fig.1).



El Dr. Miguel López Haro es licenciado en Química por la Universidad de Cádiz. Su tesis doctoral fue galardonada con el premio extraordinario de doctorado de la Universidad de Cádiz y con el premio de mejor tesis doctoral de la Sociedad de Microscopía Española en 2011. Durante el periodo 2011-2012 obtuvo las becas CEA-Eurotalents Cofund Marie Curie y MEC Fulbright. Ha trabajado en el laboratorio LEPMI de la escuela politécnica INP-Grenoble, y en la empresa FEI Company (Eindhoven). Actualmente tiene un contrato Juan de la Cierva en la Universidad de Cádiz.