



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

33
201

"CARACTERIZACION DE LA INTERACCION
METAL-SOPORTE EN EL
SISTEMA CATALITICO
Pt/ZnAl₂O₄"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :

M. GILBERTO TRINIDAD MARTINEZ PEREZ



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

CONTENIDO

INTRODUCCION	01
CAPITULO I. FUNDAMENTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA.	06
I.1. SISTEMAS OPTICOS MULTICOMPUESTOS.....	07
I.2. APLICACION DE LA TEORIA A LA DIFRACCION ELECTRONICA POR CRISTALES; TEORIA DE MULTICAPAS.....	11
I.3. FORMACION DE LA IMAGEN.....	15
I.4. PATRONES DE DIFRACCION ELECTRONICA.....	18
I.5. OBJETOS DE FASE; INTERPRETACION DEL CONTRASTE EN IMAGENES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION.....	20
I.6. DIFRACCION OPTICA.....	22
CAPITULO II. ESTRUCTURA DEL SOPORTE Y DEFECTOS PUNTUALES EN OXIDOS IONICOS.	24
II.1. EMPAQUETAMIENTO CUBICO COMPACTO DE IONES.....	24
II.2. INTERSTICIOS TETRAEDRICOS Y OCTAEDRICOS EN UN CCP.....	25
II.3. ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DE LAS ESPINELAS.....	26
II.4. DEFECTOS PUNTUALES Y DIFUSION IONICA EN OXIDOS.....	30
II.5. INTERACCION METAL SOPORTE EN SISTEMAS CATALITICOS.....	31
CAPITULO III. EXPERIMENTO.	36
III.1. ESTRUCTURA DEL SOPORTE; LOCALIZACION DE IMPUREZAS DE Pb	36
III.2. OBTENCION DE IMAGENES DE ALTA RESOLUCION.....	40
III.3. DIFRACTOMETRIA OPTICA.....	43
III.4. ASIGNACION DE INDICES Y DETERMINACION DEL EJE DE ZONA	44
III.5. SIMULACION DE IMAGENES POR COMPUTADORA.....	45
CPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	49
IV.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION Y DIFRACCION OPTICA.....	49
IV.2. CALCULO DE IMAGENES PARA UN CRISTAL PURO DE $ZnAl_2O_4$	54
IV.3. CALCULO DEL CONTRASTE DE FASE GENERADO POR ALUMINATO DE	

ZINC CON IMPUREZAS DE PT.....	56
IV.4. DISCUSION	67
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	70
BIBLIOGRAFIA.....	72

INTRODUCCION

En la transformación de hidrocarburos pesados son de gran importancia las reacciones de deshidrogenación catalizadas por metales nobles [1]; por ello, en la última década se han iniciado investigaciones tendientes a desarrollar soportes catalíticos mejorados para las fases activas (Pt, Pd, etc.) empleadas en esas reacciones. En años recientes diversos autores [2, 3, 4] han obtenido resultados importantes utilizando metales nobles soportados sobre algunos materiales con estructura tipo espinela (aluminatos de Zn, Mg, Cu, etc.), en lugar de los soportes tradicionales (sílice, alúminas, alúmino-silicatos). Los aluminatos son materiales cerámicos refractarios con alta resistencia térmica y puntos de fusión elevados. Otras de sus propiedades son hidrofobicidad y baja acidez [5].

Bajo condiciones de reacción muy severas, los sistemas catalíticos compuestos de metal noble/espinela presentan una mayor resistencia a la sinterización de la fase activa (Pt, Pd), respecto a los sistemas convencionales, lo cual resulta en mayores periodos de operación [4 , 5]. Aún después de varias regeneraciones, la distribución del metal sobre la superficie del soporte no varía mucho, lo cual es importante para la eficiencia del proceso catalítico.

Los catalizadores a base de platino (0.1% a 1.17% de Pt en peso) altamente disperso, soportado en aluminato de zinc ($ZnAl_2O_4$), han sido utilizados en la deshidrogenación de butano y otros hidrocarburos parafínicos [5]. Tanto la actividad como la selectividad, mejoran cuando el contenido de platino en el sistema catalítico es de 0.5% en peso, en atmósfera de H_2O-H_2 . Los resultados obtenidos en el consumo total de hidrógeno durante la reacción, sugieren que el hidrógeno mantiene activo al Pt en su estado reducido (Pt^0) [5].

Los estudios estructurales, morfológicos y de composición del sistema catalítico Pt/ $ZnAl_2O_4$, realizado por medio de difracción de rayos X, MET (microscopía electrónica de transmisión) y EDS (espectroscopía de emisión dispersiva), no proporcionan evidencias directas sobre las partículas de Pt [5] cuando la carga metálica es menor al 1% en peso. Sin embargo, los resultados de espectroscopía por pérdida de energía electrónica (EELS, electron energy loss spectroscopy) indican una modificación en el ambiente químico del

oxígeno en la red cristalina del sistema Pt/ZnAl₂O₄ con respecto al soporte puro, si el contenido de Pt es menor al 1% peso. Lo anterior no ocurre para altas concentraciones metálicas. Esto sugiere que los cambios en los perfiles de absorción del oxígeno (531 eV) pueden deberse a la intrusión de átomos individuales de Pt dentro de la red del soporte (ZnAl₂O₄). Esto implica que la probabilidad de formar agregados metálicos superficiales es baja [6]. La demostración de esta hipótesis es importante por dos razones; 1) ayuda en la comprensión de las propiedades catalíticas de los sistemas metal noble/espinela, y 2) permite diseñar y desarrollar nuevos y mejores catalizadores.

El presente trabajo está orientado a proporcionar la información que, por diferencia de contraste en una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, puede generar la presencia de impurezas de Pt en el óxido soporte (ZnAl₂O₄).

Tomando en cuenta que las imágenes obtenidas por contraste de fase son muy sensibles a la variación punto a punto del potencial proyectado del cristal [7], se estudia al material con técnicas de microscopía electrónica de alta resolución, apoyadas en el cálculo de imágenes según la aproximación dinámica de multicapas. Adicionalmente se propone un mecanismo mediante el cual pudiera realizarse la difusión del metal en el soporte.

La información obtenida en microscopía electrónica de transmisión (MET) se deriva de los procesos de difracción que ocurren cuando un haz electrónico atraviesa un sólido.

Una imagen que se forma con los haces dispersados presenta dos mecanismos importantes de contraste :

1) Los haces difractados por el cristal son interceptados por la apertura objetiva, evitando que contribuyan a la formación de la imagen (campo claro). Alternativamente, se puede formar una imagen eliminando todos los haces, excepto un haz difractado que sea de interés (campo oscuro).

2) Algunos de los haces que abandonan el sólido se recombinan para formar una imagen, de modo que la diferencia de fase se convierte en diferencias de intensidades en la imagen.

El primer mecanismo es el de contraste por amplitud, en tanto que el segundo es el contraste de fase.

El contraste por amplitud es el mecanismo dominante en la

observación de los detalles mayores de 15 \AA en muestras cristalin-
nas [8]. El contraste de fase es dominante en la observación de de-
talles de orden inferior a 10 \AA (microscopía electrónica de alta
resolución); cuando el detalle es inferior a 2.5 \AA se pasa a la mi-
croscopía electrónica de ultra alta resolución, la cual permite,
en algunos casos, la observación aún de átomos aislados [8, 9].

La interacción entre electrones y materia produce información
que no es posible interpretar de manera simple. Como todo instru-
mento, el microscopio electrónico, al transferir la información,
introduce una serie de aberraciones (sección I.5) que interfieren
con las condiciones exactas de observación.

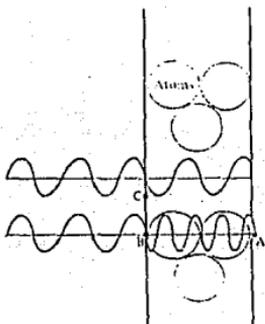


Figura 1. Ilustración del cambio de fase sufrido por la
onda electrónica al atravesar un cristal delgado. La
contribución del punto C al cambio de fase se puede ig-
norar, no así la contribución del espacio contenido en-
tre los puntos B y A [F1].

Una imagen experimental que proviene de un cristal suficiente-
mente delgado, puede interpretarse mediante la aproximación del ob-
jeto de fase débil AOFD (sección I.5). Si el haz incidente es para-
lelo a un eje principal del cristal, el potencial cristalino proyec-
tado correspondiente a una celda unitaria permite visualizar la
estructura cristalina directamente. En este caso la variación de

la función de potencial cristalino proyectado modifica la fase de la onda electrónica del modo siguiente (figura 1): si el haz pasa a través de una fila de átomos, el cambio de fase será apreciable, pero si en su camino a través del cristal no hay interacción con los átomos, el cambio de fase será pequeño. Se puede esperar que la aproximación de objeto de fase débil falle aún para cristales delgados, sin embargo, las imágenes, experimentales obtenidas bajo condiciones propias de la AOFD coinciden con la representación de arreglos atómicos [10,11].

Las imágenes que se pueden interpretar en términos de la estructura del cristal, requieren que se satisfagan varias condiciones (sección I.3).

Es una característica de las imágenes obtenidas por contraste de fase la sensibilidad existente a la variación, punto a punto, del potencial proyectado del cristal [12,13]; esto se refleja en el hecho de que es posible observar defectos aislados en estructuras cristalinas.

Debido al peso que la microscopía electrónica de transmisión tiene en este trabajo, en el capítulo primero se presentan los aspectos más relevantes de la teoría de la difracción de electrones por la materia. Se pone especial atención a la teoría de multicapas (desarrollada por Cowley y Moodie) y las diversas aproximaciones hechas en ese modelo teórico. También se dedica un espacio a la discusión del proceso de formación de imágenes, considerando las principales aberraciones (función de transferencia de contraste) que afectan la información transferida por el microscopio electrónico, así como las limitaciones que éstas imponen en la interpretación de las imágenes de alta resolución (aproximación del objeto de fase débil). Como último tema de este capítulo, se expone la relación existente entre patrones de difracción electrónica, y patrones de difracción óptica obtenidos a partir de imágenes de microscopía electrónica de alta resolución.

En el capítulo segundo la atención se centra en el modelo estructural del soporte (estructura de las espinelas) y en las propiedades generales de los materiales con esta estructura. De manera breve, se hace referencia a la formación y propagación de defectos puntuales en óxidos iónicos, dando paso a un modelo que explica la interacción, en sistemas catalíticos hechos a base de meta-

les nobles (catalizador) y óxidos iónicos (soporte). Dicho modelo se basa en un mecanismo de creación y difusión simultánea de defectos puntuales en el soporte.

En el capítulo tercero se regresa a la estructura del soporte y, utilizando la información contenida en el segundo capítulo, se determinan los diferentes sitios estructurales del soporte que pueden alojar impurezas de Pt. También se presentan algunos de los argumentos que sugieren la difusión del Pt al interior del soporte.

En este capítulo también se presenta la forma de obtener imágenes de alta resolución en microscopía electrónica, así como el empleo que se hace de la difracción óptica. La última parte de este capítulo se dedica al cálculo de imágenes utilizando el método de multicapas.

En el capítulo cuarto se recopilan los resultados generados por las diversas técnicas empleadas, comenzando por la identificación del material, la presentación de imágenes experimentales de alta resolución y difracción óptica. La mayor parte de este capítulo se ocupa en la exposición de las imágenes teóricas calculadas, mediante el método de multicapas, para el sistema catalítico Pt/ZnAl₂O₄, en diferentes situaciones físicas. Aquí también se incluye la discusión de los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas.

En el quinto capítulo se hace un breve resumen del trabajo realizado y se presentan las conclusiones finales, se hacen algunas sugerencias y comentarios que, a la luz de esta experiencia, pueden contribuir a sacar un mayor provecho de las técnicas aquí empleadas, en la solución de problemas similares.

Finalmente se presenta una lista de las publicaciones referidas en este trabajo.

FUNDAMENTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA

Un posible tratamiento mecánico cuántico de la difracción electrónica por cristales se basa en la Teoría de Bethe [14]. La ecuación de Schrödinger para un electrón que se mueve en un campo de potencial periódico $\phi(\vec{r})$, que para un cristal perfecto de extensión infinita es:

$$\left\{ \nabla^2 + k_0^2 + \psi(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) = 0$$

con $k_0^2 = 2\pi m e W / h^2$ y $\psi(\vec{r}) = 2k_0 \sigma \phi(\vec{r})$; $\sigma = \pi / W \lambda$ es la cte. de interacción, W es el voltaje de aceleración electrónica y $\phi(\vec{r})$ es el potencial cristalino (W y $\phi(\vec{r})$ dados en volts).

La ecuación anterior se ha resuelto con diferentes grados de aproximación [14]. La primera aproximación (teoría cinemática), resalta los hechos más importantes del fenómeno, pero su intervalo de validez está limitado a pequeños espesores del cristal, para los que la distribución de intensidades de los haces difractados son despreciables, comparadas con la intensidad del haz incidente I_0 ($I_g \ll I_0$). La amplitud I_g del haz difractado es, según la teoría cinemática [15]:

$$I_g = I_0 \frac{\text{sen}^2(\pi \zeta_g H)}{(\zeta_g \xi_g)^2} \ll I_0; \quad \zeta_g = \Delta \vartheta; \quad \xi_g = \frac{\pi V}{\lambda F_g}$$

en donde H es el espesor del cristal, $\Delta \vartheta$ es la desviación del ángulo de Bragg, V es el volumen de la celda unitaria y F_g es el factor de estructura para la reflexión g , ζ_g es el error de excitación para el vector recíproco \vec{g} , y ξ_g es la distancia de extinción para la reflexión \vec{g} . La teoría dinámica, en cambio, considera 2 o más haces de intensidades comparables a I_0 . Si se define

$$\zeta'_g = (\zeta_g^2 + \xi_g^{-2})^{1/2}$$

como el valor efectivo de ξ_g [15]. La teoría dinámica en condición

de dos haces da las siguientes expresiones para las intensidades de los haces transmitido I_T y difractado I_q :

$$I_q = I_0 \frac{\pi^2}{\xi^2} \frac{\text{sen}^2(\pi H \zeta'_q)}{(\zeta'_q \pi)^2}$$

$$I_T = I_0 - I_q$$

Para situaciones lejanas de la condición de Bragg, ζ_q se incrementa y las ecuaciones anteriores se reducen al caso cinemático.

Actualmente existen varias formulaciones equivalentes entre sí que describen el efecto de varios haces [16,17], cada una de las cuales resulta más conveniente según sea el problema a resolver.

En tiempos recientes, la teoría de multicapas desarrollada por Cowley y Moodie [16,17,18] ha adquirido gran relevancia debido a las ventajas que, en relación a las otras teorías, presenta en el cálculo del contraste. En este capítulo se presenta brevemente la teoría de la formación de imágenes, los aspectos esenciales de la teoría de multicapas y el contraste en imágenes de microscopía electrónica de alta resolución.

I.1. SISTEMAS OPTICOS MULTICOMPUESTOS: El fenómeno de la difracción ocurre cuando un obstáculo, transparente u opaco, modifica una sección de un frente de ondas. La descripción del frente de ondas que se propaga más allá del obstáculo obedece al principio de Huygens-Fresnel. Este principio establece que [19] cada punto sin obstrucción en el frente de ondas sirve como una fuente de ondas esféricas secundarias (con la misma frecuencia de la onda primaria). La amplitud del campo en cualquier punto posterior al obstáculo está dada por la superposición de las ondas secundarias.

Considérese una fuente extendida Σ_0 de radiación monocromática cuya distribución de amplitudes es $q_0(x_0, y_0) = \Psi_0(x_0, y_0)$ (figura I.1). Si a una distancia z_0 de la fuente se coloca una pantalla Σ_1 , la distribución de la radiación que llega a Σ_1 , según el principio de Huygens-Fresnel, es [20]:

$$\begin{aligned} \Psi'_1(x_1, y_1) &= \iint_{\Sigma_0} q_0(x_0, y_0) p_0(x_1 - x_0, y_1 - y_0) dx_0 dy_0 = \\ &= q_1(x_1, y_1) * p_1(x_1, y_1) \end{aligned} \quad (I.1)$$

aquí (*) denota la convolución de las funciones q_1 y p_1 , $p_0(x_1 - x_0, y_1 - y_0)$ es la función que describe la propagación del frente de ondas entre Σ_0 y Σ_1 (ec.I.11).

Además, a Σ_1 se le asocia una función de transmisión dada por $q_1(x_1, y_1)$; la distribución de amplitudes en Σ_1 es:

$$\Psi_1(x_1, y_1) = q_1(x_1, y_1) \left[\Psi_0(x_1, y_1) * p_0(x_1, y_1) \right] \quad (I.2)$$

y la distribución de amplitudes que llega a la pantalla plana Σ_2 , paralela a Σ_1 , que se encuentra a una distancia z_1 , es, según el mismo principio:

$$\Psi'_2(x_2, y_2) = \Psi_1(x_2, y_2) * p_1(x_2, y_2) \quad (I.3)$$

sustituyendo (I.2) en (I.3), se tiene

$$\Psi'_2(x_2, y_2) = q_1(x_1, y_1) \left[\Psi_0(x_1, y_1) * p_0(x_1, y_1) \right] * p_1(x_2, y_2) \quad (I.4)$$

y la distribución de amplitudes en Σ_2 es:

$$\Psi_2(x_2, y_2) = q_2(x_2, y_2) \left[\Psi_1(x_2, y_2) * p_1(x_2, y_2) \right] \quad (I.5)$$

en donde $q_2(x_2, y_2)$ es la función de transmisión de Σ_2 .

Similarmente, para una tercera pantalla Σ_3 , la radiación que llega a ella es:

$$\Psi_3(x_3, y_3) = q_2(x_2, y_2) \left[q_1(x_1, y_1) \left[\Psi_0(x_1, y_1) * p_0(x_1, y_1) \right] * p_1(x_2, y_2) \right] * p_2(x_3, y_3) \quad (I.6)$$

y la distribución de amplitudes en Σ_3 es:

$$\Psi_3(x_3, y_3) = q_3(x_3, y_3) \left[\Psi_2(x_3, y_3) * p_2(x_3, y_3) \right] \quad (I.7)$$

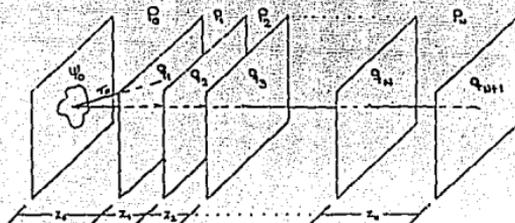


Figura I.1. Propagación de ondas en un sistema óptico multicomponente [F2].

Suponiendo que el sistema óptico en el que incide $\Psi_0(x, y)$ tiene N componentes, los cuales se representan por planos paralelos con su respectiva función de transmisión $q_n(x, y)$, en donde los planos están separados por distancias z_n , con $n = 0, 1, \dots, N$. El efecto de cada plano sobre un frente de ondas incidente, consiste en multiplicar su función de transmisión por la función de onda que incide.

La propagación de las ondas en el espacio que separa dos planos se representa mediante la convolución de la función de onda que se transmite con la función de propagación $p_n(x, y)$ (fig. I.1).

Cuando la onda ha cruzado las N componentes del sistema, la amplitud de la onda emergente que llega al plano de observación [20] es:

$$\Psi'_{N+1}(x, y) = q_N(x, y) \left[\dots \left[q_2(x, y) \left[q_1(x, y) \left[q_0(x, y) * p_0(x, y) \right] \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. * p_1(x, y) \right] \right] * p_2(x, y) \right] \dots \right] * p_N(x, y) \quad (I.8)$$

los sub-índices de las variables xy se han eliminado por simplicidad en la expresión final.

La amplitud del patrón de difracción de Fraunhofer de la radiación emergente es $F \left[\Psi_{N+1}(x, y) \right] = U_{N+1}(u, v)$;

$$U_{N+1}(u, v) = \left[Q_N(u, v) * \dots \left[Q_2(u, v) * \left[Q_1(u, v) * Q_0(u, v) P_0(u, v) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \right] P_1(u, v) \right] P_2(u, v) \dots \right] P_N(u, v) \quad (I.9)$$

en donde Q_n y $P_n(u, v)$ son las transformadas de Fourier de q_n y p_n , respectivamente.

Considérese ahora la forma que tiene la función propagadora $p_n(\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1})$. Ella se define así [21]:

$$p_n(\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n) = \frac{1}{f\lambda} \frac{\exp(ik \|\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n\|)}{\|\vec{r}_{n+1} + \vec{r}_n\|} \cos(z; \|\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n\|) \quad (I.10)$$

donde

$$\|\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n\| = \left[z_n^2 + (x_{n+1} - x_n)^2 + (y_{n+1} - y_n)^2 \right]^{1/2} = r_n$$

Tomando únicamente los dos primeros términos de la expansión binomial de r_n y para ángulos $(z; r_n)$ pequeños, se obtiene la aproximación de Fresnel [21] para el propagador:

$$p_n(x_{n+1}-x_n; y_{n+1}-y_n) = A \exp\left\{\frac{ik}{2z} \left[(x_{n+1}-x_n)^2 + (y_{n+1}-y_n)^2\right]\right\} \quad (I.11)$$

en donde A es una función constante en xy.

La función p_n considera la difracción de campo cercano.

I.2. APLICACION DE LA TEORIA A LA DIFRACCION ELECTRONICA POR CRISTALES; TEORIA DE MULTICAPAS: supongase que un haz de electrones, con función de onda de la forma

$$\Psi_0(x, y) = \exp\left\{i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\omega t\right\}$$

incide sobre un cristal representado por una distribución de campo electrostático dado por:

$$\phi(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l V(h, k, l) \times \exp\left[-2\pi i\left(\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z\right)\right]$$

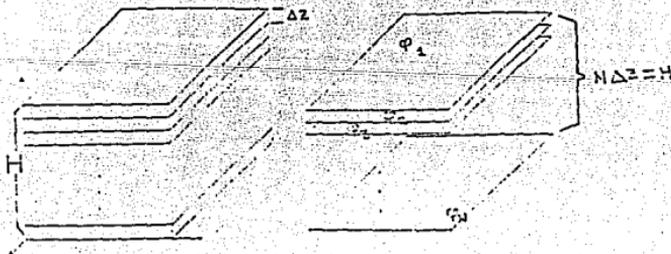


Figura I.2. Proceso de seccionamiento del cristal y proyección del potencial contenido en cada 'rebanada' sobre el plano correspondiente .

El efecto total que sufre el haz de electrones al atravesar el cristal de espesor H , se puede reproducir del modo siguiente [22]: a lo largo del haz incidente (eje z), se puede separar al cuerpo del cristal en N capas de espesor Δz . Si se considera que el poder total de dispersión y absorción de electrones de una capa se concentra sobre el plano localizado en $(z+\Delta z)/2$ (figura I.2), la función de transmisión del plano es [22]:

$$q(x,y) = \exp \left\{ i\sigma^P \phi(x,y) - \mu^P(x,y) \right\} \quad (I.12)$$

donde las funciones

$${}^P\phi(x,y) = \int_z^{z+\Delta z} \phi(x,y,z) dz$$

y

$${}^P\mu(x,y) = \int_z^{z+\Delta z} \mu(x,y,z) dz$$

son las proyecciones, sobre el plano, de las respectivas distribuciones de potencial y de la función de absorción contenida en la capa.

La aproximación (I.12) se llama de *rejilla de fase* [22,23] y describe el acoplamiento dinámico correcto entre haces difractados, representando la esfera de Ewald como un plano, dando así un gran peso a las reflexiones exteriores. El problema anterior se resuelve cuando $\lambda \rightarrow 0$ y $\Delta z \rightarrow 0$. Si además el cristal no introduce cambios apreciables en la amplitud del haz incidente, el término ${}^P\mu$ se puede ignorar, por tanto el cristal se puede considerar como un *objeto de fase* [23]. Entonces la función de transmisión de la n -ésima capa se escribe de la manera siguiente:

$$q_n(x,y) = \exp \left\{ i\sigma \phi_n(x,y) \Delta z \right\} = \exp \left\{ i\sigma^P \phi_n(x,y) \right\} \quad (I.13)$$

donde $\sigma = \frac{\pi}{W \lambda} \frac{2}{1 + (1 - \beta^2)^{1/2}}$ es la constante de interacción.

W es el voltaje de aceleración y $\beta = v/c$. Esta expresión incorpora todas las correcciones relativistas necesarias a altas energías.

La transmisión del haz de electrones a través de un objeto tridimensional se representa por la ecuación (I.8) cuando $N \rightarrow \infty$ y $\Delta z \rightarrow 0$, de modo que $N\Delta z \rightarrow H$.

Se puede considerar que entre dos planos los electrones se propagan según un frente de ondas esférico, pero para electrones de alta energía éste se puede aproximar mediante un paraboloides, ya que para tales electrones los ángulos de difracción son muy pequeños y, para esos ángulos, la diferencia entre la curvatura de una esfera y la de un paraboloides se puede ignorar [23]. El cambio de fase en el plano xy , resultante de la propagación entre las capas se da por la ecuación (I.11).

La función de onda para los n planos es, según las ecuaciones (I.2,5 y 11):

$$\begin{aligned} \Psi_1(x, y) &= \left[\Psi_0(x, y) * \exp\left\{ \frac{ik}{2\Delta z} \left[(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 \right] \right\} \right] \exp\left\{ i\sigma^p \phi_1(x, y) \right\} \\ \Psi_2(x, y) &= \left[\Psi_1(x, y) * \exp\left\{ \frac{ik}{2\Delta z} \left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 \right] \right\} \right] \exp\left\{ i\sigma^p \phi_1(x, y) \right\} \end{aligned}$$

(I.14)

$$\Psi_{n+1}(x, y) = \left[\Psi_n(x, y) * \exp\left\{ \frac{ik}{2\Delta z} \left[\|\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n\|^2 \right] \right\} \right] \exp\left\{ i\sigma \phi_{n+1}(x, y) \right\}$$

donde $\vec{r}_n = (x_n, y_n)$ y $\vec{r}_{n+1} = (x_{n+1}, y_{n+1})$.

En una estructura cristalina el potencial $\phi(x, y)$ es periódico y también lo es $\Psi(x, y)$, por tanto, la transformada de Fourier de

Ψ_n es un conjunto de funciones δ . La transformación de Fourier de Ψ_n da una relación de recurrencia en el espacio de momentos de las coordenadas (x,y) , y en el espacio directo de la coordenada z , ésta es (para ejes ortogonales) [24]:

$$U_{n+1} = U_n \exp \left[-2\pi i \Delta z (\lambda/2) \left\{ \frac{h(h-h'')}{a^2} + \frac{k(k-k'')}{b^2} \right\} \right] * Q_{n+1}$$

$$= U_n P_n * Q_{n+1} \quad (I.15)$$

en donde h'', k'' son las intersecciones del círculo de Laue^{1*} sobre $(1/a)$, $(1/b)$. Q_{n+1} es la transformada de Fourier de $\exp\{i\sigma \phi_{n+1}\}$, mientras que

$$P_n = \exp \left[-2\pi i \Delta z (\lambda/2) \left\{ \frac{h(h-h'')}{a^2} + \frac{k(k-k'')}{b^2} \right\} \right] \quad (I.16)$$

es la transformada de Fourier de la función de propagación p_n . El término

$$-(\lambda/2) \left\{ \frac{h(h-h'')}{a^2} + \frac{k(k-k'')}{b^2} \right\} = \zeta(h,k) \quad (I.17)$$

es el error de excitación. El cambio de fase del haz dispersado por los planos cristalográficos h,k durante la propagación entre capas es

$$\alpha(h,k) = -\zeta(h,k) \Delta z$$

El signo de $\zeta(h,k)$ se fija como negativo para direcciones de incidencia (h'', k'') , correspondientes a los vectores (h,k) que se encuentran fuera de la esfera de Ewald.

¹ —* Cuando solo se considera dispersión elástica de electrones, los haces difractados tienen la misma energía que el haz transmitido, de modo que la norma del vector de onda de los diferentes haces es constante. Por lo anterior, los haces difractados definen la superficie de una esfera (llamada esfera de Ewald). Los planos normales al haz transmitido, que contienen a algunos de los haces difractados se llaman zonas de Laue, y la intersección de esos planos con la esfera de Ewald definen a los círculos de Laue.

La iteración de las ecuaciones genera la amplitud de dispersión como una función del espesor.

I.3. FORMACION DE LA IMAGEN: Considérese el diagrama de la figura I.3, aquí el plano xy representa la localización de un objeto con función de transmisión $q(x,y)$, sobre el cual incide una onda plana de amplitud unitaria. La imagen del objeto, formada por un sistema óptico, aparece ampliificada e invertida en el plano $x'y'$.

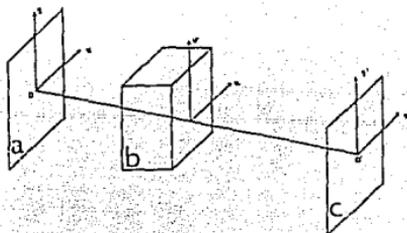


Figura I.3. Formación de la imagen: a) fuente de radiación, b) sistema óptico, c) plano de observación [F3].

En el plano focal de la lente objetiva la distribución de amplitudes es [25]:

$$\mathcal{F} [q(x,y)] = Q(u,v), \text{ donde } u = x/f\lambda \text{ y } v = y/f\lambda.$$

La amplitud $q'(x',y')$ en el plano imagen es, a su vez, la transformada de Fourier de $Q(u,v)$. Si todas las frecuencias en el rango $u,v \in \langle -\infty, \infty \rangle$ fueran transmitidas por el sistema óptico, $q'(x',y')$ sería exactamente proporcional a $q(x,y)$. Sin embargo, el tamaño finito de la apertura en el plano (u,v) limita las frecuencias espaciales que son transmitidas. La limitación de la apertura y las aberraciones de las lentes provocan cambios de la amplitud y de la fase de la onda en el plano uv . Esos cambios se

incorporan multiplicando $Q(u,v)$ por una función de transferencia óptica. La inserción de la apertura de la lente objetivo se representa mediante el producto de $Q(u,v)$ por la función A de apertura

$$A(u,v) = \begin{cases} 1 & \text{si } (u^2 + v^2) < (u_0/2)^2 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

La imagen se representa entonces mediante la convolución de q' con la transformada de Fourier de la función de apertura:

$$\mathcal{F} [A(u,v)] = J_1(\pi u_0 r) / \pi r.$$

donde u_0 es la coordenada radial correspondiente a la máxima frecuencia que pasa por la apertura y J_1 es la función de Bessel, de orden uno.

El desenfoque c en la lente se representa multiplicando $Q(u,v)$ por un factor de fase $\exp \left\{ \pi i c \lambda (u^2 + v^2) \right\}$. La aberración esférica de la lente se manifiesta en un cambio de fase en el plano uv , de modo que $Q(u,v)$ se multiplica por

$$\exp \left\{ (-1/2) C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2 \right\}$$

Al final de este proceso la distribución de amplitudes en el plano uv será

$$Q'(u,v) = Q(u,v) A(u,v) \exp \left\{ i \chi \right\} \quad (\text{I.18})$$

donde el factor de fase es

$$\chi = \pi c \lambda (u^2 + v^2) - (1/2) C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2 \quad (\text{I.19})$$

y la distribución de amplitudes en el plano imagen es

$$\psi'(x',y') = q'(x',y') * J_1(u_0 \pi r) / \pi r * \mathcal{F} \left[\exp \left\{ i \chi \right\} \right]$$

ignorando el factor de amplificación en la imagen y refiriéndose al plano objeto, se tiene que $q'(x,y) = q(x,y)$ y $\Psi'(x',y')$ se transforma en:

$$\Psi(x,y) = q(x,y) * J_1(\pi u_0 r) / \pi r * \mathcal{F} \left[\exp \left\{ i x \right\} \right] \quad (I.20)$$

La función $\exp \left\{ i x \right\}$ es la función de transferencia de contraste del microscopio. En condiciones de alta resolución el contraste de la imagen es un contraste de fase, luego la función de transferencia de contraste impone un límite u_0 en el valor de las frecuencias u que intervienen en la formación de la imagen, pues para $u \leq u_0$ el contraste en la imagen es máximo [26].

Se ha encontrado que u_0 se alcanza para un valor negativo de desenfoque, c_{sch} . Los valores de u_0 y c_{sch} se conocen [27,28] como condiciones de Scherzer.

Para valores constantes de λ y C_s , y para un objeto de fase débil, las condiciones de Scherzer se logran para un desenfoque igual

$$a \quad c_{sch} = - \left[\frac{4}{3} C_s \lambda \right]^{1/2} \quad (I.21)$$

y con un radio de la apertura objetiva igual a

$$u_{max} = 1.51 C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4} \quad (I.22)$$

correspondiente a una resolución en la imagen dada por

$$\Delta x = 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{1/4}. \quad (I.23)$$

La función de transferencia de contraste incluye los efectos que sobre la amplitud (en el plano imagen) tienen el factor de desenfoque y la aberración esférica, pero ignora la existencia de la aberración cromática en la lente objetivo y el tamaño finito de la divergencia del haz. La aberración cromática en la lente objetivo [29] provoca que diferentes longitudes de onda se enfoquen en distintos planos.

En muchas estructuras, el detalle en la imagen cambia apreciablemente con las diferencias locales de foco, por lo que debe hacerse una corrección mediante el promedio de las distribuciones de intensidades sobre el rango de los diferentes planos de enfoque.

La divergencia del haz incidente de electrones en el microscopio electrónico depende de la fuente y de las lentes condensadoras, o sea, del tamaño de la apertura condensadora.

El semi-ángulo definido por el tamaño de la apertura del condensador es usualmente de 10^{-3} rad. Para considerar el efecto de la divergencia de haz en el cálculo de imágenes, es necesario determinar las variaciones de intensidad de los haces difractados para ángulos de incidencia limitados por la divergencia, y sumar las intensidades en el plano imagen hasta cubrir ese mismo ángulo [29, 30].

Por último, en los microscopios actuales el astigmatismo puede corregirse en forma tal, que sus efectos pueden ignorarse.

I.4. PATRONES DE DIFRACCION ELECTRONICA: [31] En todos los fenómenos de difracción existe una relación entre la dirección del haz incidente, la orientación del cristal y la dirección del haz difractado, conocida como la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

donde n es el orden del haz difractado, d es la distancia interplanar del cristal, y θ es el ángulo que hacen el haz incidente y el haz difractado.

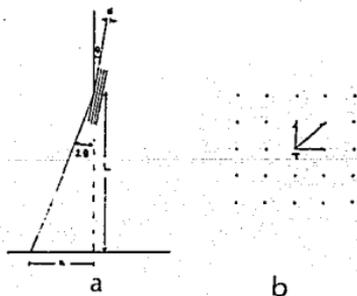


Figura I.4. a) Dispersión electrónica por cristales.
 b) Vectores no colineales de una red recíproca considerados en la indexación del patrón de difracción [F4].

Si a la distancia L del espécimen (longitud de cámara) colocamos un plano de observación del patrón de difracción, para ángulos pequeños de difracción y, considerando la ley de Bragg, se satisface la relación siguiente (fig. I.4):

$$d D = \lambda L = \text{Cte.} \quad (\text{I.24})$$

donde D es la distancia entre puntos simétricos con respecto al punto central en el patrón de difracción.

Si medimos D para un cristal cuya distancia interplanar d es conocida, podemos utilizar la relación (I.24) para determinar la distancia interplanar d' desconocida de otro cristal. Para ello obtenemos el valor D' correspondiente a d' y usamos

$$d' = D d / D' \quad (\text{I.25})$$

Cuando se desconoce el valor de la constante de cámara y se sabe que el material a estudiar tiene estructura cúbica, la asignación de índices al patrón de difracción se puede realizar teniendo en cuenta que en estas estructuras existe la siguiente relación entre la distancia d entre planos, la constante de red a y los índices de Miller h k l correspondientes a los planos:

$$d = a \left[h^2 + k^2 + l^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I.26})$$

De la relación anterior se observa que $d^2 \propto h^2 + k^2 + l^2$, entonces los pasos a seguir en la asignación de índices son los siguientes:

1) Medir en la red recíproca los espaciados no colineales más cortos en el patrón de difracción, t_1 , t_2 , t_3 (figura I.4). Estos son tales que $t_3 = t_1 + t_2$,

$$2) \text{ Tomar los cocientes } \left[\frac{t_1}{t_2} \right]^2 = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} = \frac{p}{q} \quad (\text{I.27a})$$

y

$$\left[\frac{t_1}{t_3} \right]^2 = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_3^2 + k_3^2 + l_3^2} = \frac{p}{r} \quad (\text{I.27b})$$

3) Determinar los valores de p,q y r utilizando una tabla de razones entre distanciados interplanares (tabla III.2) e identificar los índices h k l posibles.

4) Una vez que se han determinado los índices correspondientes a t_1 , por ejemplo, los otros dos conjuntos de índices pueden encontrarse usando la suma vectorial

$$t_1 = t_2 + t_3 \quad (\text{I.28})$$

5) Cuando se han determinado con precisión los valores de los índices, los ángulos interplanares $t_1:t_2$, $t_1:t_3$ y $t_2:t_3$ se verifican con los valores correspondientes en la red recíproca experimental (patrón de difracción).

I.5.OBJETOS DE FASE; INTERPRETACION DEL CONTRASTE EN IMAGENES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION: un objeto de fase es aquel que no introduce cambios apreciables en la amplitud del haz incidente y puede representarse por la ecuación:

$$g(x,y) = \exp \left\{ i\sigma^p \phi(x,y) \right\}. \quad (\text{I.29})$$

En esta aproximación se desprecia la variación focal (difracción de Fresnel) dentro de la muestra, no así la dispersión múltiple [32]. El objeto de fase fuerte toma la esfera de Ewald como un plano normal a la dirección del haz incidente, definida por el eje z. La ec.I.29 representa la solución completa del problema de la dispersión en el límite de voltaje infinito.

Si los haces difractados tienen una intensidad muy inferior a la intensidad del haz central transmitido (dispersión cinemática), la función de transmisión del objeto se reduce a

$$g(x,y) = 1 - i\sigma^p \phi(x,y) \quad (\text{I.30})$$

en donde $\sigma^p \phi(x,y)$ se definen como antes, así se le conoce como objeto de fase débil. Al igual que los objetos de fase fuerte,

la aproximación de fase débil (AOFD) es una aproximación de proyección. El potencial $P\phi(x,y)$ puede ser complejo, y se puede usar la parte imaginaria para representar a la apertura objetivo. La amplitud $U(u,v)$ del patrón de difracción en el plano focal posterior de la lente objetiva está dada por [32]:

$$U'(u,v) = \delta(u,v) + i\sigma F[P\phi(x,y)]$$

la intensidad del patrón de difracción es, entonces:

$$I(u,v) = \delta(u,v) + \sigma^2 \phi^2(u,v) \quad (I.31)$$

$$\text{con } \phi(u,v) = F[P\phi(u,v)].$$

Introduciendo la función de transferencia de contraste del microscópio, se tiene

$$\psi(u,v) = \delta(u,v) - i\sigma F[P\phi(x,y)] \exp\{i\chi(u,v)\}$$

y la amplitud en el plano imagen es

$$\psi(x,y) = 1 - F[\sigma \phi(u,v) \text{ sen } \chi(u,v)] - i F[\sigma \phi(u,v) \text{ cos } \chi(u,v)]$$

y la intensidad en el plano imagen es

$$I(x,y) = 1 - 2\sigma \phi(-x,-y) * F[\text{sen } \chi(u,v)] \quad (I.32)$$

en condiciones de Scherzer esta expresión se reduce a [32,33]:

$$I(x,y) = 1 - 2\sigma P\phi(x,y) \quad (I.33)$$

lo cual significa que para un objeto de fase débil el contraste en la imagen cambia de acuerdo con la variación local del potencial proyectado del cristal. La validez de la AOFD se restringe a cristales que satisfacen la condición

$$H \sigma \phi \ll 1$$

(I.34)

en donde H es el espesor del cristal.

La condición anterior (I.34) la satisfacen sólo cristales extremadamente delgados compuestos de elementos de número atómico bajo, sin embargo, en condiciones experimentales similares a aquellas requeridas en la AOFD se pueden obtener buenas imágenes aún para cristales que no satisfacen la condición I.34. Fejes [34] argumenta que los efectos que introducen la apertura del objetivo y la aberración cromática amplían el rango de espesores para los cuales la AOFD es válida.

I.6. DIFRACCION OPTICA: en un amplio rango de intensidades el oscurecimiento de una placa fotográfica obtenida por MET varía linealmente en función de la intensidad [35]. Ahora bien, si el rango de oscurecimiento de la placa no es demasiado grande, la amplitud de la luz transmitida por la placa está relacionada linealmente con la intensidad del haz electrónico [35]. Un patrón de difracción óptica es una serie de puntos distribuidos periódicamente que corresponde a la red recíproca R^{-1} , de un arreglo periódico en espacio real R, es decir, partir de una micrografía. La amplitud de ese patrón es la transformada de Fourier de la ec. I.32, que es:

$$A(u,v) = \delta(u,v) - 2 \sigma \phi(u,v) \operatorname{sen} \chi(u,v) \quad (\text{I.35})$$

donde uv son las coordenadas en el plano de observación del patrón de difracción óptica. La intensidad del patrón de difracción óptica es:

$$L(u,v) = \delta(u,v) - 4 \sigma^2 \phi^2(u,v) \operatorname{sen}^2 \chi(u,v) \quad (\text{I.36})$$

Comparando (I.31) con (I.36) se observa que si en (I.31) se reemplaza σ por 2σ y el segundo término se multiplica por $\operatorname{sen} \chi(u,v)$, ambas ecuaciones coinciden. Por tanto, si la imagen de MET se obtiene en condición de Scherzer, $|\operatorname{sen} \chi(u,v)| \approx 1$, las intensidades de los patrones de difracción óptico y electrónico coincidirán.

Sin embargo, aún cuando la imagen de MET no se obtenga en con-

diciones óptimas, la distribución de los máximos de la amplitud no se modifica, sólo las intensidades relativas, por lo que las simetrías y proporciones del patrón de difracción óptica corresponden a las del patrón de difracción electrónica.

CAPITULO II

ESTRUCTURA DE LAS ESPINELAS Y DEFECTOS PUNTUALES EN OXIDOS

En los sólidos cristalinos los átomos o moléculas están dispuestos con rigurosa periodicidad, formando una estructura geométrica regular tridimensional. La periodicidad y simetrías que presenta un cristal son factores importantes que deben considerarse al tratar de entender las propiedades físicas que exhibe. Las desviaciones de la periodicidad (defectos) que los cristales reales presentan, también ejercen una influencia apreciable, y a veces determinante, en las propiedades de los sólidos.

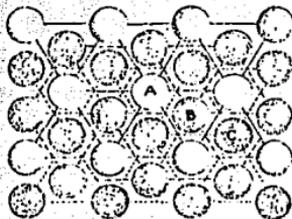
Se han propuesto modelos teóricos acerca de los aspectos físicos más relevantes de la interacción que se da entre los átomos constituyentes de los materiales. Un modelo estructural común a los cristales iónicos, es el modelo de empaquetamiento denso de esferas. En este capítulo se hace una breve descripción de este modelo, empleado posteriormente en la descripción estructural de las espinelas. Se consideran también algunos aspectos acerca de los defectos puntuales en cristales iónicos y su importancia en los procesos de difusión. Finalmente, se explica un mecanismo de difusión metálica en ciertos sistemas catalíticos, en el cual, el factor relevante en la difusión es la existencia y/o creación de defectos puntuales en el soporte.

II.1. EMPAQUETAMIENTO CUBICO COMPACTO DE IONES: la estructura cristalográfica de los sólidos iónicos puede visualizarse en términos de empaquetamientos espaciales de esferas incompresibles [36], en donde cada esfera representa un ion.

Cuando un conjunto de esferas de igual radio se disponen sobre un plano, ocupan un espacio mínimo si cada una de ellas se rodea de otras seis. Este arreglo laminar de esferas genera dos tipos de intersticios o huecos, marcados con (·) y (*) en la figura II.1.

Sobre la primera lámina, denotada por A, se coloca una lámina idéntica B, cuyas esferas se sitúan sobre los huecos (·), y, sobre la lámina B, se coloca una tercera lámina C cuyas esferas se sitúan por encima de los huecos (*) de A, se tiene entonces un arreglo tridimensional de esferas tipo ABC. Éste arreglo muestra una sime-

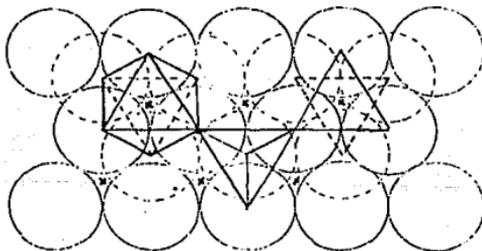
tría cúbica y proviene de un empaquetamiento cúbico compacto (ccp).



(d) Layer sequence in the [111] direction

Figura II.1. Empaquetamiento cúbico compacto de esferas [F5].

II.2. INTERSTICIOS TETRAEDRICOS Y OCTAEDRICOS EN UN CCP: debido a que un empaquetamiento cúbico de iones no llena todo el espacio, cualquier par de láminas (como A, B y C) en contacto definen dos tipos de posiciones vacías (intersticios o huecos, figura II.2).



(a)

Figura II.2. Ejemplos de huecos tetraédricos y octaédricos en un ccp [F6].

a) Posiciones tetraédricas: toda esfera situada sobre la cavidad formada por tres esferas en una lámina adyacente, forma un hueco tetraédrico. Hay dos huecos tetraédricos asociados con cada es-

fera de una lámina cuyo empaquetamiento es compacto, uno por encima y otro por debajo de dicha esfera.

b) Posiciones octaédricas: estas posiciones se encuentran en los centros de octaedros regulares, cuyos vértices están definidos por dos series de tres esferas, en láminas adyacentes. A cada esfera se asocia un intersticio octaédrico.

II.3. ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DE LAS ESPINELAS: Son espinelas aquellos materiales isoestructurales al mineral espinela ($MgAl_2O_4$). La fórmula general de estos compuestos [37] es AB_2X_4 , en donde A y B son átomos di y trivalentes, respectivamente; X es O^{2-} , S^{2-} o F^{2-} . Actualmente se conocen alrededor de 130 compuestos [38] con estructura tipo espinela, de los cuales 30 pertenecen a los sulfuros, siendo óxidos metálicos la mayor parte de las espinelas restantes.

Las simetrías cristalinas de estos compuestos corresponden al grupo puntual $m\bar{3}m$ y al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (fig.II.3).

La estructura de las espinelas consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones, habiendo en cada celda ocho unidades de fórmula. El empaquetamiento de aniones X^{2-} crea 64 intersticios tetraédricos y 32 octaédricos por celda unitaria, en donde los cationes sólo ocupan una octava parte de los primeros y la mitad de los segundos, quedando vacíos el resto de los intersticios.

Considérese ahora la celda unitaria de estas estructuras; en ella los átomos se localizan en las posiciones siguientes [39,40]: posiciones equivalentes

$$(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) + 8 \text{ Zn en}$$

$$0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4.$$

16 Al en

$$5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8; 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8.$$

32 O en

$$x, x, x; 1/4-x, 1/4+x, 1/4+x$$

$$x, \bar{x}, \bar{x}; 1/4-x, 1/4+x, 1/4+x$$

$$\bar{x}, x, \bar{x}; 1/4+x, 1/4-x, 1/4+x$$

$$\bar{x}, \bar{x}, x; 1/4+x, 1/4+x, 1/4-x$$

(II.1)

Los parámetros de red son $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

En la estructura real los aniones se encuentran desplazados de

las posiciones ideales en las direcciones $\langle 111 \rangle$. Esa desviación se manifiesta en el parámetro x del anión, el cual es $x = 0.375$ en la estructura ideal, mientras que en estructuras reales este parámetro es ligeramente distinto.

Los cationes A en la celda unitaria forman una estructura cúbica tipo diamante, esto es, con iones en las esquinas, en el centro de las caras y a la mitad de las diagonales de octetos alternados (fig. II.4). La celda unitaria puede dividirse en ocho pequeñas celdas (octantes), la mitad de las cuales contienen un arreglo tetraédrico de oxígeno alrededor del catión A (celda tipo I, fig. II.5). En los otros octantes, los átomos de oxígeno se localizan en sitios similares a aquellos ocupados en las celdas tipo I, mientras que los cationes B se encuentran en las esquinas (celdas tipo II, fig. II.5). Cuando las celdas tipo I y II se unen, se ve la conexión existente entre los átomos de oxígeno con arreglos tetraédricos y octaédricos (fig. II.5). Los intersticios ocupados están dispuestos de tal manera que los huecos tetraédricos comparten sus esquinas sólo con los octaedros ocupados, mientras estos comparten aristas entre sí. En esta estructura hay un ion B^{3+} y tres A^{2+} alrededor de cada anión X^{2-} .

Existen las siguientes relaciones entre los iones que constituyen el cristal:

$$\angle BOB \approx 90^\circ$$

$$\angle AOB \approx 125^\circ$$

(II.2)

$$\text{distancia } AX = d(AX) = a \left(x - \frac{1}{4} \right)^{3/2}$$

$$\text{distancia } BX = d(BX) = a \left(\frac{5}{8} - x \right)$$

Se ha encontrado que estas relaciones son de gran importancia [40] para las propiedades magnéticas de las espinelas.

Un aspecto interesante de las espinelas es la distribución que los cationes A^{2+} y B^{3+} adoptan en los intersticios del empaquetamiento aniónico. Se ha encontrado que en algunas espinelas los cationes A^{2+} sólo ocupan huecos tetraédricos mientras que los cationes B^{3+} ocupan huecos octaédricos; cuando esto ocurre se dice que la espinela es de tipo normal. Contrariamente, se sabe que en otras espinelas ocho de los cationes B^{3+} ocupan huecos tetraédricos y los restantes ocupan huecos octaédricos, y a éstas se les conoce como espinelas inversas.

La naturaleza de una espinela se describe por un parámetro λ , es decir, la fracción de cationes B^{3+} en huecos tetraédricos; entonces, para una espinela normal $\lambda = 0$, mientras que para una inversa $\lambda = 1$. Se encuentran valores intermedios para λ , por lo que este parámetro no es constante en una espinela, pues en algunos casos puede alterarse mediante un tratamiento térmico adecuado [41].

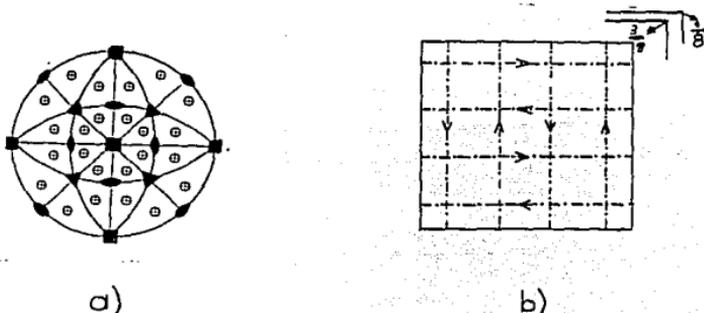


Figura II.3. a) Estereograma del grupo puntual cúbico $m\bar{3}m$ de máxima simetría. Los ejes binarios de rotación están indicados por \odot , los ternarios por Δ y los cuaternarios por \square [F7].
 b) Plano de deslizamiento d de la estructura de espinela [F8].



Figura II.4. Posiciones de los cationes A^{3+} en la espinela [F9].

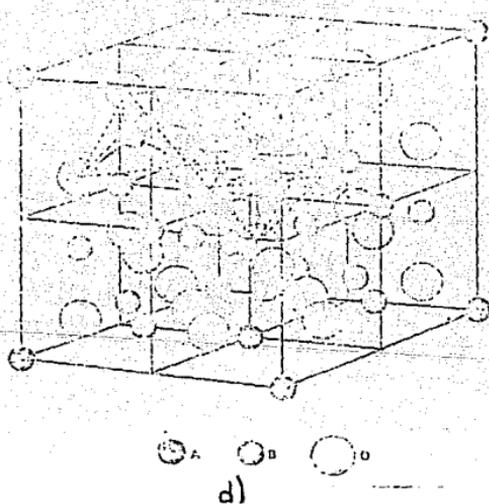
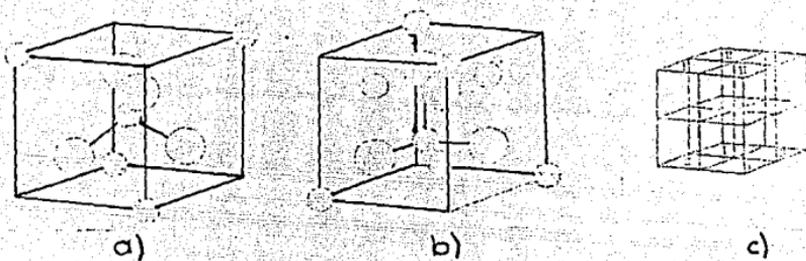


Figura II.5. Aspectos de la celda unitaria de las estructuras tipo espinela: a) celda tipo I y b) celda tipo II. c) disposición de los octetos en la celda unitaria. d) aspecto general de la celda unitaria [F10].

Iones de todos tipos, exceptuando los de elementos lantánidos y actínidos, pueden ser constituyentes de fases con estructuras de espinala [42].

Los siguientes iones tienen un radio conveniente para su inclusión en estructuras tipo espinala:

1. Iones con configuración de gas noble

Li^+ , Mg^{2+} , $\{\text{Al}^{3+}\}$, Na^+ , (Ca^{2+}) .

2. Iones de metales de transición

a) 4^o periodo: (Sc^{3+}) , Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , $\{\text{Fe}^{2+}\}$, Fe^{3+} , Co^{2+} , $\{\text{Co}^{3+}\}$, $\{\text{Ni}^{2+}\}$, Cu^+ , $\{\text{Cu}^{2+}\}$, $\langle \text{Ti}^{3+} \rangle$, $\langle \text{V}^{5+} \rangle$.

b) 5^o periodo: Mo^{6+} , Rh^{3+} , Ag^+ , $\langle \text{Nb}^{5+} \rangle$, $\langle \text{Ru}^{4+} \rangle$.

c) 6^o periodo: W^{6+} , $\langle \text{Ta}^{5+} \rangle$, $\langle \text{Ir}^{4+} \rangle$, $\langle \text{Pt}^{4+} \rangle$.

3. Metales: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+}

Los iones encerrados en paréntesis se han encontrado sólo como sustitutos menores en las espinelas, mientras que los iones en paréntesis tipo $\langle \rangle$ no se han encontrado en estas estructuras. Los iones encerrados en llaves se han encontrado preferentemente en sitios octaédricos mientras que los iones subrayados se localizan en sitios tetraédricos [42].

II.3. DEFECTOS PUNTUALES Y DIFUSION IONICA EN OXIDOS: la creación de defectos puntuales en óxidos se relaciona fuertemente con sus altos puntos de fusión ya que la concentración intrínseca de defectos puntuales, a temperaturas inferiores a 1500 °C, es usualmente despreciable.

Un óxido no siempre mantiene su composición constante, sino que puede intercambiar oxígeno con el medio ambiente, de acuerdo a la presión parcial ambiental de oxígeno, $P(\text{O}_2)$. Debido a ello, la estequiometría y la concentración de defectos pueden controlarse recociendo al sólido en una atmósfera de oxígeno a una presión específica $P(\text{O}_2)$. Los óxidos tienen un alto grado de ionicidad, de modo que los defectos puntuales poseen una carga efectiva. Algunas consecuencias de ello son las siguientes [43]:

1.- La introducción de defectos cargados requiere la introducción simultánea de defectos con carga opuesta, para mantener la neutralidad.

2.- Debido a que se presentan defectos con cargas opuestas, la

interacción coulombiana juega un papel importante y puede conducir a la formación de pares asociados o agrupaciones mayores de defectos, especialmente cuando las temperaturas no son demasiado altas.

3.- La existencia de una compensación de cargas entre defectos significa que la introducción de defectos en una sub-red puede afectar fuertemente a las otras subredes.

La difusión de iones, en cristales suficientemente iónicos, ocurre vía defectos puntuales y dislocaciones, o fronteras de grano.

Si la contribución de los defectos no puntuales es despreciable en el proceso de difusión iónica, la difusión de iones puede, en principio, ocurrir por tres procesos diferentes [44]:

a) por intersticios directos: en este caso los iones se mueven directamente saltando de un intersticio vacío a otro.

b) Intersticialidad: este proceso involucra al menos a dos iones en movimiento; por ejemplo, un ion intersticial se mueve hacia un sitio regular de la red, el cual ha sido dejado vacante por otro ion que se mueve hacia un intersticio vacío.

c) Difusión por vacancias: en este proceso los iones saltan de un sitio regular de la red a otro sitio vacante, así, simultáneamente un ion y una vacancia se mueven en direcciones opuestas.

En equilibrio termodinámico, los iones se difunden en el cristal en ausencia de fuerzas conductoras. Si existen fuerzas conductoras externas actuando sobre el sólido iónico, tales como gradientes de temperatura, presión total y potenciales químicos, ocurren procesos de migración.

II.4. INTERACCION METAL SOPORTE EN SISTEMAS CATALITICOS. Debido a la importancia de los fenómenos de interacción entre metales nobles y soportes óxidos, se han propuesto varios modelos para explicar dicha interacción; entre todos ellos, el más aceptado es el modelo (M) de migración del soporte. Básicamente, el modelo (M) propone que algunos soportes (óxidos) parcialmente reducidos son capaces de migrar a través de las partículas metálicas cubriendo paulatinamente la mayor parte de su superficie, bloqueando los sitios activos del metal y provocando que la adsorción y la actividad catalítica del sistema se anulen [45]. Sánchez y Gázquez [46] propusieron otro modelo para explicar la interacción metal/soporte en

sistemas catalíticos donde el soporte es un óxido iónico y la fase activa es un metal noble. Se propone que los átomos metálicos se difunden al interior del soporte, siendo el principal mecanismo de difusión la existencia y creación de vacancias de O^{2-} . Para explicar el modelo se define como nido (N) a la ausencia de ion O^{2-} localizado en la superficie del soporte y, como vacancia (V), a un ion O^{2-} ausente en el interior del mismo.

Los átomos de metales nobles localizados sobre una superficie de óxido ideal exhiben una débil interacción física con ella. Como consecuencia, a altas temperaturas los átomos metálicos migran sobre la superficie, uniéndose y formando agregados metálicos y cristalitas.

La figura II.6 muestra el comportamiento cualitativo de la energía de interacción E entre metal y soporte como función de z , la distancia entre el átomo metálico y el nido N, para un sistema que exhibe un nido y una vacancia adyacentes. La distancia z se da en términos del radio iónico del oxígeno ($R_{O^{2-}} = 1.4 \text{ \AA}$).

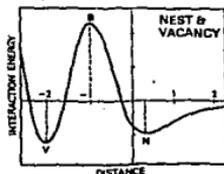


Figura II.6. Aspecto cualitativo de la energía de interacción observada en algunos sistemas catalíticos hechos a base de un metal noble y un óxido [F11].

Como se observa al lado derecho de la gráfica, a distancias mayores que dos veces el radio del O^{2-} , la fuerza dominante entre el cristal y el átomo metálico es atractiva, de tipo London [46], y la energía de interacción resultante es proporcional a z^{-3} , alcanzando un mínimo en el punto N. Para distancias muy pequeñas, las fuerzas dominantes son altamente repulsivas, lo cual opone una barrera de energía B al paso del metal hacia la vacancia V. La barre

ra de energía es la entalpía de activación. Cuando B es superada, la energía E nuevamente alcanza un valor mínimo en el punto V, correspondiente al centro de la vacancia en $z = -2$.

Tres factores determinan la probabilidad de penetración: el primero es el tamaño del átomo de metal en relación a la vacancia, el segundo es el valor de la energía del sistema cuando el metal se halla en V, con respecto a la energía que el sistema tiene cuando el metal se encuentra en el punto N, y por último, la entalpía de activación que se debe superar para llevar al metal de N a V.

El modelo de vacancias propone un mecanismo que permite simultáneamente la creación de nuevas vacancias y la difusión del metal al interior de la superficie. El mecanismo de interacción es el siguiente (fig. II.7):

1) El metal depositado sobre el soporte se encuentra altamente disperso.

2) A altas temperaturas el sistema provoca que el hidrógeno (H_2) presente, se disocie y disperse.

3) Los átomos de hidrógeno se difunden a través del soporte, reduciendo algunos de los cationes, lo cual genera vacancias y forma moléculas de agua y OH^- que se difunden hacia el exterior.

4) Siguiendo las trayectorias de las moléculas de H_2O y OH^- que salen del soporte, los átomos metálicos penetran en éste y ocupan las vacancias creadas.

El proceso de reducción parcial del soporte y de penetración metálica continúa, lo cual se manifiesta en la disminución paulatina de la actividad catalítica del sistema.

La difusión metálica en el cuerpo del soporte se presenta en óxidos iónicos reductibles con regiones abiertas de cationes y regiones compactas de O^{2-} , en óxidos no reductibles que exhiben altas concentraciones de vacancias, a través del reemplazo isomorfo de cationes y, aunque con menor probabilidad, en óxidos iónicos no reductibles de muy alta superficie, capaces de contener altas concentraciones de nidos por efecto de la deshidratación a altas temperaturas.

Por su parte, los metales que tienen mayor probabilidad de penetrar en los soportes óxidos son Rh, Pd, Pt e Ir. Las razones de ello son:

a) Estos metales no reaccionan químicamente con los óxidos empleados como soportes.

b) Sus óxidos son fácilmente reductibles en H_2 .

c) Poseen radios atómicos comparables al anión O^{2-} , por lo que pueden ajustarse en una vacancia.



Figura II.7. Diferentes etapas de la difusión metálica en sistemas catalíticos hechos a base de metales nobles y óxidos según el modelo de vacancias de O^{2-} . a) distribución inicial del metal, b) se inicia la difusión del metal al interior del soporte, c) máxima difusión [F12].

Las premisas básicas para proponer la aplicación del modelo a un sistema metal-soporte son:

1. El soporte interactúa con el metal a través de vacancias de O^{2-} .

2. Las vacancias son el resultado de la deshidratación, reducción parcial, disociación térmica y/o sustituciones isomórficas de algunos cationes.

3. La concentración de vacancias, en relación a los átomos metálicos, determinan el grado y tipo de interacción.

4. Las trayectorias potenciales de difusión metálica en el soporte están determinadas por la estructura cristalina del mismo.

a) Subredes catiónicas abiertas permiten una fácil difusión.

b) Subredes catiónicas compactas bloquean la difusión metálica en el soporte, creando entalpías de activación elevadas [46].

5. La temperatura, en relación a la entalpía de activación y la concentración de vacancias, con respecto a la concentración me-

tática, determinan la distribución del metal (difundido, anidado en la superficie, formación de cristales pequeños y altamente disperso, agregados cristalinos grandes y sinterizados).

6. Virtualmente todos los soportes óxidos hidroxilados muestran interacción superficial a temperaturas altas.

7. Virtualmente todos los soportes con bajos niveles de impurezas isomórfas, capaces de generar vacancias después del tratamiento del sistema a temperaturas altas, mostrarán una interacción superficial a cualquier temperatura.

8. Casi todos los soportes con altos niveles de impurezas que son capaces de crear altas concentraciones de vacancias, después del tratamiento a temperaturas altas serán capaces de cubrir por completo el metal a temperaturas suficientemente altas.

9. Los sistemas con mayores probabilidades de presentar una interacción fuerte metal/suporte son los óxidos reductibles con subredes catiónicas abiertas, los cuales no sufren transformaciones de fase después de la reducción parcial, en conjunto con metales nobles capaces de disociar y dispersar H_2 .

10. Los metales nobles del grupo VIII presentan una interacción fuerte metal/suporte después de su reducción a temperaturas elevadas, sobre soportes con subredes catiónicas abiertas; además de reversibilidad después de operar a altas temperaturas y su reducción a temperaturas bajas.

Como se verá después, el sistema catalítico $Pt/ZnAl_2O_4$ satisface las condiciones necesarias para ser considerado como candidato para la aplicación del modelo (V).

CAPITULO III

EXPERIMENTO

En los capítulos anteriores se expusieron con detalle los aspectos teóricos que sustentan las técnicas empleadas en este trabajo. También se hizo una descripción detallada de la estructura cristalográfica de las espinelas, abordando algunos aspectos sobre el carácter de los defectos puntuales en cristales iónicos y su participación en los procesos de difusión de impurezas. Se planteó un posible mecanismo de interacción metal-soporte para algunos sistemas catalíticos, en los cuales ocurre difusión metálica vía defectos puntuales en el soporte.

En este capítulo se exponen las razones que apoyan la localización de las impurezas de Pt en $ZnAl_2O_4$, y el procedimiento experimental.

III.1. ESTRUCTURA DEL SOPORTE; LOCALIZACION DE IMPUREZAS DE Pt: el aluminato de zinc es un óxido iónico perteneciente a la familia de las espinelas. Los parámetros de red de la espinela $ZnAl_2O_4$ son [47]:

$$a = b = c = 8.088 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

el valor x para el ajuste de la posición de los iones de oxígeno es (ver sección II.3):

$$x = 0.39 \text{ \AA}.$$

Las posiciones de los átomos en la celda unitaria se obtienen substituyendo x en las ecuaciones de simetría II.1.

Algunos aspectos acerca del $ZnAl_2O_4$ y del sistema Pt/espinela son:

a) El aluminato de zinc tiene una estructura tipo espinela normal ($\lambda = 1$). Cooley y Reed [48] determinaron que la fracción de iones Zn^{2+} que se encuentran en los sitios tetraédricos es 0.96 y 0.94 a temperaturas de 905 °C y 1197 °C, respectivamente. Esos valores están en acuerdo con los valores calculados de 0.965 a 100 °C a partir de preferencias energéticas en octaedros, para Zn^{2+} (0.0 Kcal) y Al^{3+} (- 18.6 Kcal) que se han determinado mediante la teoría del campo cristalino [49].

b) Putanov [50] reporta que, partiendo del sistema $Al_2O_3 + ZnO$

en presencia de aire o de hidrógeno, se observa la formación de aluminato de zinc a partir de 300 °C.

c) Los análisis por espectroscopía Auger del soporte [51], han revelado que la relación atómica Al/Zn en la superficie es aproximadamente igual a 5, indicando un enriquecimiento de Al.

d) Povarennykh [52] reportó que la fuerza de enlace del Al con el oxígeno en coordinación 6, es aproximadamente 1.85 veces mayor que la fuerza de enlace entre Zn y oxígeno en coordinación 4.

e) Los estudios por EELS muestran a la espinela pura y al sistema Pt/espinela, presentando diferencias en el espectro de absorción del aluminio y del oxígeno en su línea K, respectivamente. Lo anterior se interpreta como una modificación de los alrededores del ion Al^{3+} y del ion O^{2-} del sistema Pt/espinela con respecto al mismo ion en el soporte puro [53].

f) Los resultados de la evaluación catalítica del sistema, en presencia de H_2 y H_2O , indican que el hidrógeno y el vapor de agua mantienen al Pt en su estado reducido [54].

Las condiciones en que opera el sistema catalítico Pt/ $ZnAl_2O_4$ incluyen temperaturas entre 500 y 650 °C, presiones subatmosféricas y ambientes altamente reductores (H_2, H_2O). Puesto que el metal soportado se encuentra altamente disperso, se sugiere que [54,55] entre el metal y el soporte hay una interacción fuerte, posibilitando la difusión de átomos aislados de Pt^0 al interior de la espinela.

Tomando en cuenta que el aluminato de zinc puede formarse a temperaturas inferiores a aquellas en que opera el catalizador, se puede esperar que bajo condiciones de operación, y dado que el platino tiene la propiedad de disociar a las moléculas de H_2 del ambiente (efecto spillover) [56], la espinela puede sufrir una reducción parcial que genere vacancias de O^{2-} y ayude en el proceso de difusión metálica.

De acuerdo con el modelo de vacancias (sección II.5), para metales nobles de radio atómico comparable al ion O^{2-} , el Pt^0 puede ocupar la vacancia dejada por un ion O^{2-} , el cual se ha eliminado del soporte mediante la reducción parcial promovida por el hidrógeno.

Así, al margen de consideraciones energéticas, se pueden dife

renciar tres tipos de sitios posibles para el posicionamiento de las impurezas metálicas en el soporte:

- 1) Sitios tetraédricos.
- 2) Sitios octaédricos.
- 3) Vacancias de O^{2-} .

Los sitios descritos en 1) y 2) son propios de la estructura de espinela y, de acuerdo con el inciso a) respecto al parámetro de inversión λ en el aluminato de zinc, el número de éstos se puede considerar fijo.

Por otro lado la existencia y el número de vacancias de oxígenos depende del ambiente en el que el material está inmerso, así como del gradiente de temperatura.

Los radios iónicos y atómicos de los elementos que conforman el soporte [57], y el platino se presentan en la tabla siguiente.

TABLA III.1

ELEMETO	RADIO ATONICO (Å)	RADIO METALICO (Å)	RADIO IONICO (Å)
Al	1.25	1.43	0.5
Zn	1.35	1.33-1.45	0.74
Pt	1.35	1.38	0.8
O	0.60		1.4

Sustituyendo los valores de a , x y los radios atómicos correspondientes en las relaciones II.2, se obtienen las distancias interiónicas (en Å) siguientes:

$$d(\text{Zn-O}) = 1.919$$

$$d(\text{Al-O}) = 1.925$$

$$d(\text{Al-Zn}) = 3.196$$

$$d(\text{Al-AL}) = 2.722$$

$$d(\text{Zn-Zn}) = 3.5$$

Como se observa, todas estas distancias intercatiónicas son mayores que el radio característico del platino en sus diferentes estados.

En la figura III.1 se muestran algunos de los muchos sitios t_i pos 1) y 2) que pueden ocupar las impurezas metálicas. La localiza

ción de las impurezas en vacancias puede ocurrir aleatoriamente.

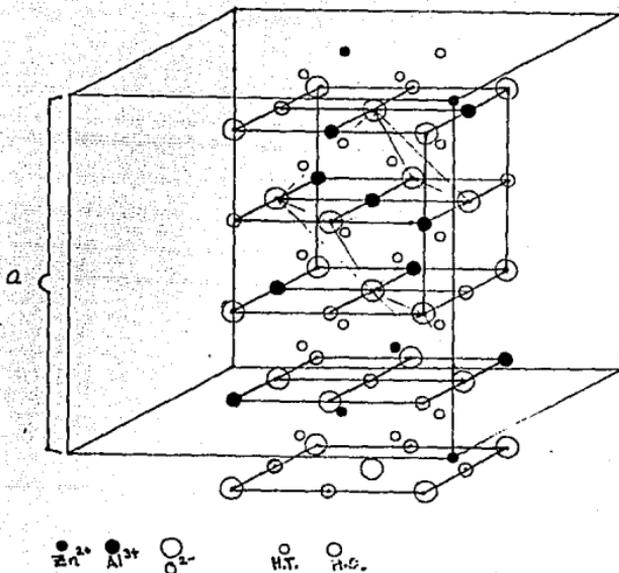


figura III.1. Los círculos oscuros representan a los iones Al^{3+} y Zn^{2+} . Los círculos HT y HO indican sitios tetraédricos y octaédricos vacíos que pueden alojar a las impurezas de Pt en la estructura de las espinelas.

III.2. OBTENCION DE IMAGENES DE ALTA RESOLUCION: el catalizador $Pt/ZnAl_2O_4$ forma un polvo fino. La preparación de la muestra para su observación y registro en microscopía electrónica de alta resolución consiste en hacer una suspensión del material en Propanol. esta suspensión se agita durante 5 minutos mediante ultrasonido. Inmediatamente después se toma una poca de la suspensión con una micropipeta y se deposita una gota sobre una rejilla de cobre (3mm,200 mallas). Previamente, en la rejilla se coloca una película de plástico (formvar diluido al 2% en formaldehido) y sobre de ella se evapora una delgada capa de carbón.

La obtención de imágenes estructurales mediante MET [58] exige un riguroso procedimiento de limpieza en el interior del microscopio, poniendo especial atención al área del filamento y al cartucho de muestras, con el propósito de reducir la contaminación.

También es de vital importancia que, antes de iniciar el trabajo, el microscopio se encuentre estable y que en el interior de la columna haya un vacío de al menos 6×10^{-6} Torr.

Cuando lo anterior se ha conseguido se sigue un cuidadoso proceso de alineación del sistema óptico, según el manual (MET JEOL).

El procedimiento para formar una imagen de alta resolución es el siguiente:

a) Seleccionar el modo de difracción.

1) Inclinar y/o trasladar el cristal en la orientación apropiada para la formación de la imagen de red. La orientación para la formación de imágenes estructurales (detalles bidimensionales) es aquella en que las reflexiones de orden mayor aparecen sobre la pantalla y se distribuyen simétricamente (condición de Bragg). para materiales cuyas celdas unitarias tienen dimensiones en el rango de 5 \AA (i.e. metales y aleaciones), es necesaria una orientación sistemática, de modo que los planos satisfagan la condición de Bragg.

2) Centrar el patrón de difracción sobre el eje óptico: los patrones de difracción simétricos estarán centrados según la alineación del microscopio. Si una imagen se forma con haces inclinados, entonces las bobinas deflectoras se manipulan hasta que tanto el haz transmitido como el haz difractado queden a la misma distancia del eje óptico. La precisión es fundamental y uno puede ayudar

se conectando y desconectando rápida y repetidamente las bobinas deflectoras entre las posiciones de campo oscuro y campo claro. De este modo la posición normal del haz transmitido (localizado sobre el eje óptico) puede compararse con la configuración inclinada y ambos patrones aparecen simultáneamente debido a la fluorescencia residual de la pantalla.

3) Insertar la apertura objetivo: para formar una imagen estructural la apertura debe ser suficientemente grande para permitir el paso de aproximadamente 20 haces difractados, pero no debe exceder la resolución límite impuesta por la aberración esférica de la lente objetivo. Similarmente, para la obtención de franjas de red la apertura debe tener el tamaño adecuado para dejar pasar sólo dos haces de interés. En cualquier caso la apertura objetivo, al igual que el patrón de difracción, debe estar centrada con respecto al eje óptico.

b) Seleccionar el modo de observación en campo normal.

4) Incrementar la amplificación del área cuya imagen se quiere obtener: a través de pequeños cambios en la corriente de la lente objetivo (control de foco) las diferentes imágenes del espécimen correspondientes a los haces individuales se corren una hacia la otra. En el caso de dos haces las imágenes son brillantes (haz difractado) y oscuras (haz transmitido). La aparición simultánea de éstas permite verificar que las áreas de contraste estén debidamente orientadas. Se pueden hacer pequeñas correcciones a la inclinación del haz, haciendo cambios en el desenfoque, a fin de observar los corrimientos en las imágenes.

La orientación más apropiada se alcanza cuando el corrimiento en la imagen, debido al desenfoque, sea simétrico en el área de interés. Después de cualquier inclinación de la muestra el patrón debe verificarse de nuevo a fin de centrar correctamente la apertura.

5) Enfoque y corrección de astigmatismo: con el fin de facilitar la corrección del astigmatismo, se examina una pequeña perforación en la película de formvar. A la amplificación de trabajo, es posible ver sólo una porción de la perforación. En este caso los controles astigmatadores se ajustan hasta que la franja de Fresnel en la periferia del agujero tiene un ancho uniforme en cualquiera

de sus lados.

Si este método no puede emplearse, entonces la nitidez en el contraste de fase del fondo (carbón amorfo) es la mejor indicación de que el astigmatismo se ha corregido apropiadamente, especialmente a altas amplificaciones.

Cuando se observa un cristal delgado a alta amplificación, se hace aparente una fina escala en el contraste de fondo cerca de la condición de enfoque óptimo. Si éste no es el caso, puede ocurrir que el cristal sea demasiado grueso, luego es poco probable obtener de él una imagen de red, o bien la imagen puede ser severamente astigmática. Cuando ocurre esto último se hace lo siguiente:

i) Verificar el foco para obtener el mejor contraste de fondo a alta amplificación (al menos $400000 \times$).

ii) Ajustar los astigmatadores hasta que el contraste de fondo sea nítido y sin direccionalidad o elongación aparente.

iii) Repetir i) y ii) hasta observar que el contraste de fondo pase por un mínimo al variarse el control de foco.

En este punto, el astigmatismo de la imagen se habrá corregido apropiadamente, y el mínimo contraste del fondo proporciona el foco exacto.

6) Registro de la imagen: Si las franjas no son visibles en la pantalla, o si la imagen estructural no se ha logrado, se toma una serie focal. Para franjas de red de 2 \AA de separación, a una amplificación de $500,000 \times$, una serie focal típica va de -500 \AA a $+500 \text{ \AA}$ en pasos de 100 \AA .

Las imágenes experimentales se obtuvieron en el microscopio JEOL-4000EX del instituto de física de la UNAM. Las características técnicas nominales del instrumento en la configuración básica de alta resolución, son las siguientes:

Límite de resolución: punto punto: 1.9 \AA

" " " línea a línea: 1.4 \AA

Voltaje de aceleración : 400 Kv

Estabilidad eléctrica : 2×10^{-6} /min, para el voltaje de aceleración.

1×10^{-6} /min, para la corriente en la lente objetiva.

Diámetro mínimo del haz electrónico: 500 \AA

Lente objetivo: distancia focal; $f = 2.6 \text{ mm}$

aberración esférica; $C_s = 1.0 \text{ mm}$

aberración cromática; $C_c = 1.7 \text{ mm}$

Radio de la apertura objetiva: $R = 1.12 \text{ \AA}^{-1}$; centrado en (0,0)

El semi-ángulo de convergencia es $\text{div} = 0.6$ miliradianes.

III.3. DIFRACTOMETRIA OPTICA: Bajo condiciones específicas el contraste en una imagen de microscopía electrónica de alta resolución puede interpretarse en términos del potencial cristalino proyectado sobre un plano. En esas condiciones, la imagen de alta resolución, correspondiente a un cristal, será una retícula cuya periodicidad corresponde a la estructura de la muestra. Ello da la posibilidad de utilizar la difracción óptica como una técnica auxiliar en el análisis de imágenes de microscopía electrónica.

El difractor está conformado del modo siguiente (figura III.3):

1. Una fuente de luz coherente (laser He-Ne, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$).
2. Una lente objetivo de microscopio que expande el haz.
3. Un diafragma para colimar el haz.
4. Una lente convergente que "aplana" el frente de ondas incidente en la micrografía para producir el patrón de difracción.
5. Una lente convergente que acorta la distancia de observación del patrón producido.
6. Una lente proyectora .
7. Una pantalla para la observación de la imagen o del patrón de difracción; esta pantalla puede sustituirse por una cámara fotográfica con el fin de registrar la imagen.

Una vez instalado el difractor, en ausencia de la retícula o imagen de la muestra, la luz converge a un punto en el centro de la pantalla. El negativo modula la amplitud de la onda luminosa transmitida, difractando hacia afuera del eje óptico. Si el negativo (objeto) contiene una retícula, cuya periodicidad es más notable en una dirección, el haz será difractado en un par de puntos luminosos (patrón de difracción), a una distancia D del eje óptico. D satisface la relación $Dd=2\lambda L=\text{cte}$. Aquí λ es la longitud de onda de la luz, L la longitud de cámara del difractor y d el espaciado de la periodicidad moduladora. Esto es muy útil en el análisis de micrografías de alta resolución cuyas periodicidades revela

das por difracción óptica, son equivalentes a las periodicidades correspondientes a la muestra original observada en el microscopio electrónico; por ello, y aunque la correspondencia en intensidades no es exacta, su utilidad deriva en que el patrón de difracción óptica es la transformada de Fourier de la imagen (i. e. la intensidad), en tanto que el patrón de difracción electrónica es la transformada de Fourier de la amplitud de la onda asociada a los electrones. De ello se deduce que bajo circunstancias ideales el patrón de difracción óptica se obtiene por autocorrelación de un patrón electrónico. La autocorrelación introduce puntos nuevos y además ligeros cambios en la intensidad de los puntos originales, si la muestra no tiene un alto poder dispersivo; de este modo, la información geométrica puede obtenerse sin alteraciones.

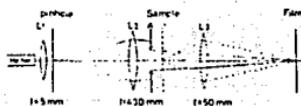


Figura III.2. Esquema del difractor óptico [F13].

III.4. ASIGNACION DE INDICES Y DETERMINACION DEL EJE DE ZONA: manipulando el diafragma A (fig. III.2) se controla el radio del haz incidente en la rejilla de difracción (micrografía de HREM), de modo que el diámetro del haz permite obtener, por separado, el patrón de difracción para diferentes regiones de la imagen del cristal.

La asignación de índices a los patrones de difracción óptica se hace mediante el criterio de razones. Para ello, se siguen los pasos descritos en la sección I.4, utilizando la tabla III.2.

Una vez que la asignación de índices se hace, el eje de zona correspondiente se obtiene mediante el producto cruz de dos de los vectores recíprocos no colineales.

Utilizando las distancias D_i , correspondientes a las diferentes familias de planos que contribuyen a la formación de la imagen, se buscan posibles variaciones de los parámetros de red de la espina.

	111	200	220	311	331	420	422	511	531
111	1*								
200	1.155	1							
220	1.63*	1.41	1*						
311	1.92*	1.66	1.17*	1*					
332	2.00	1.73	1.225	1.045					
400	2.31*	2.00	1.415*	1.21*					
331	2.52*	2.18	1.54*	1.31*	1*				
420	2.58	2.235	1.58	1.35	1.037	1			
422	2.85*	2.45	1.72*	1.48*	1.124*	1.096	1*		
332, 511	3.00*	2.60	1.84*	1.57*	1.19*	1.16	1.06*	1*	
440	3.27*	2.83	2.00*	1.71*	1.30*	1.217	1.126*	1.09*	
531	3.42*	2.96	2.09*	1.785*	1.36*	1.32	1.21*	1.14*	1*
442	3.48	3.00	2.12	1.81	1.38	1.34	1.225	1.157	1.014
620	3.65*	3.16	2.24*	1.91*	1.45*	1.42	1.29*	1.22*	1.07*
333	3.79*	3.28	2.32*	1.98*	1.503*	1.47	1.34*	1.26*	1.11*
622	3.82	3.32	2.34	2.00	1.52	1.48	1.355	1.28	1.12
444	4.00*	3.47	2.45*	2.09*	1.59*	1.55	1.415*	1.33*	1.17*
711, 551	4.13*	3.57	2.52*	2.15*	1.64*	1.593	1.458*	1.374*	1.207*

*Atenski indicijski prostori za dijamant cubic lattice.

Tabla III.2. Espaciados relativos de la red recíproca para cristales FCC, con estructura de diamante [F14].

III.5. SIMULACION DE IMAGENES POR COMPUTADORA: Para simular las imágenes de alta resolución se utilizó el conjunto de programas MULTISLICE A.S.U. Estos programas calculan imágenes de red o imágenes estructurales, utilizando el método de multicapas para el cálculo dinámico de dispersión electrónica [59]. La serie A.S.U. se basa en una transformada rápida de Fourier de 128×128 , consistente de 4 programas principales (FCO128, PG128, MS128, IM128), en que cada uno (excepto FCO128) usa la salida del programa precedente junto con otros datos de archivos creados por el usuario.

A partir del archivo de datos creado por el usuario, el programa FCO128 toma la siguiente información:

Parámetros de red (a , b , c , α , β y γ) del cristal de interés.

Número de ecuaciones de simetría que se tomarán en cuenta (máximo 48 operadores de simetría).

Número de posiciones atómicas introducidas por el usuario (máximo 3500 posiciones atómicas).

Un identificador para cada átomo.

Número atómico.

Factor de ocupación para cada átomo.

Dirección del haz incidente en el cristal.

De acuerdo con esta información el programa realiza lo siguiente:

Si las coordenadas atómicas están referidas a una celda unitaria A, el programa encuentra una nueva celda primitiva B, cuyo eje c es próximo a la dirección del haz incidente. La dirección del haz tiene como referencia la celda A.

Considerando los números atómicos, el programa busca y encuentra, en la tabla 2.2b del volumen 4 de las tablas internacionales, los factores de dispersión atómica para cada tipo de átomo.

Calcula, con respecto a la celda B, los factores de estructura y forma para el material de interés.

Calcula los coeficientes de Fourier del potencial cristalino.

Entrega los coeficientes de Fourier para el potencial del cristal, calculados con respecto a la celda unitaria original A.

Al programa PG128 se le proporciona la información siguiente:

Voltaje para la aceleración de los electrones (en Kv).

Espesor de las rebanadas. Éste puede ser constante y las caras que los limitan no necesariamente deben coincidir con algún plano cristalográfico.

PG128 calcula lo siguiente:

Longitud de onda λ , asociada a los electrones.

La constante σ de interacción.

A partir del potencial cristalino tridimensional calculado por FC0128, calcula la proyección del potencial cristalino para cada rebanada (potenciales bidimensionales) y genera la rejilla de fase para cada rebanada (ec. I.13) en los espacios real y recíproco.

El cálculo de multicapas propiamente dicho (sec. I.2), es ejecutado por el programa MS128. A éste hay que proporcionarle el número de haces (máximo 401 haces), así como el número de rejillas de fase, que intervienen en el proceso dinámico de difracción electrónica.

MS128 llama a las rejillas de fase en la secuencia en que éstas fueron calculadas por PG128, calcula el cambio de fase que cada rejilla introduce en el frente de ondas incidente, y la propagación, entre dos rejillas consecutivas, del frente de ondas emergente (ecuaciones I.14).

Finalmente, el programa IM128 genera las imágenes teóricas.

Los datos que el usuario proporciona a IM128 son:

Número de capas que intervienen en la difracción electrónica (este número determina el espesor del cristal cuya imagen se obtiene, en una sola corrida de IM128 se pueden generar imágenes para cristales de 16 espesores distintos).

Coordenadas del centro de la apertura objetiva.

Coordenadas del centro del eje óptico.

Radio de la apertura objetiva, en angstroms recíprocos.

Aberración esférica.

Aberración cromática.

Divergencia de haz.

Desenfoque con el que se ha de calcular la imagen (11 desenfoques diferentes en una sola corrida de IM128).

Como nota aclaratoria, se advierte que en este programa no existe la posibilidad de introducir el astigmatismo, por lo que en los cálculos se supone que éste se ha corregido totalmente.

Para formar las imágenes de red, IM128 toma los haces difractados incluidos en la apertura objetiva, y los sintetiza en una serie de Fourier, aplicando a ésta la función de aberración (sección I.3). En la figura III.3 se presenta un diagrama de flujo que ilustra la secuencia del cálculo.

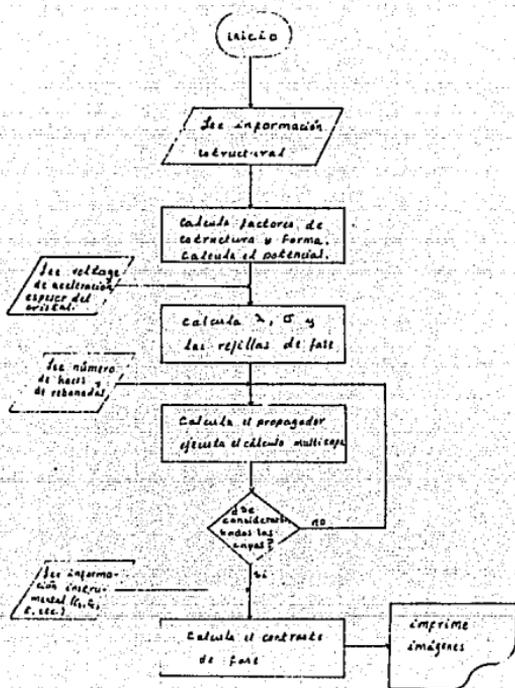


Figura III.3. Diagrama de flujo para el cálculo de imágenes teóricas de red mediante el paquete MULTISLICE A.S.U. [F15].

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de alta resolución y difracción óptica. También se presentan los diferentes cálculos de contraste de fase hechos para el aluminato de zinc puro y para el sistema catalítico Pt/ZnAl₂O₄. Al final del capítulo se discuten los resultados presentados.

IV.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION Y DIFRACCION OPTICA: Con el propósito de identificar el material sujeto a estudio, éste se somete a difracción de rayos x. La figura IV.1 muestra el patrón de difracción de rayos x que corresponde al sistema catalítico Pt/ZnAl₂O₄. La estrechez de los máximos de intensidad hacen evidente la alta cristalinidad del material. Una muestra de este material provee la imagen de alta resolución que se presenta en la figura IV.2. En esta imagen se distinguen tres regiones de aspecto diferente (marcadas con A, B y C). Los patrones de difracción óptica obtenidos para cada región aparecen en la figura IV.3.

Las distancias D_i , $i = 1, 2, 3$ (sección I.4) medidas en el patrón de difracción correspondiente a la región A (fig. IV.3. b)), tienen los valores siguientes:

$$D_1 = 18.3\text{mm}$$

$$D_2 = 15.16\text{mm}$$

$$D_3 = 9.5\text{mm}$$

estas distancias dan las siguientes razones:

$$D_1/D_2 = 1.173, D_1/D_3 = 1.926$$

estos valores están en acuerdo con los que la tabla III.2 da para las razones entre los distanciados interplanares que corresponden a las familias {111}, {220} y {311}. Por otro lado, los ángulos que hacen D_1 con D_2 , D_1 con D_3 y D_2 con D_3 son, respectivamente:

$\theta_1 \approx 31^\circ$, $\theta_2 \approx 59^\circ$ y $\theta_3 \approx 90^\circ$

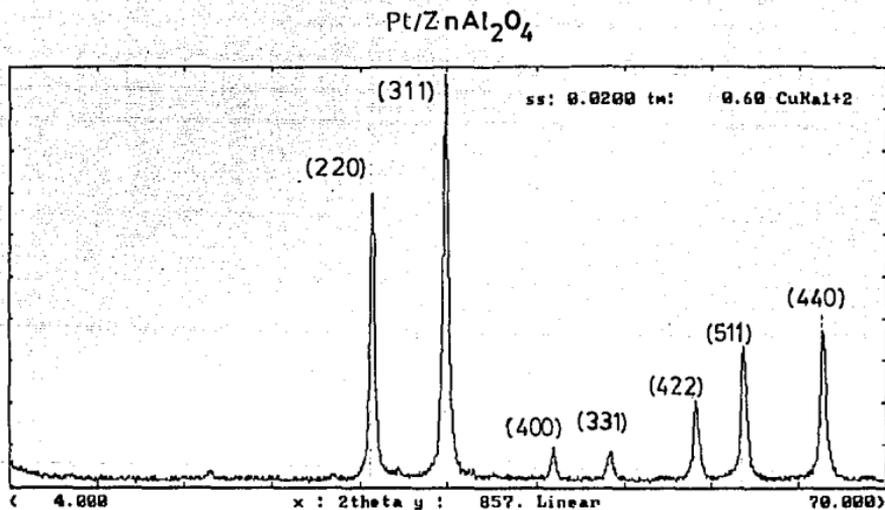


Figura IV.I. Difractograma de rayos X obtenido para el sistema catalítico Pt/ZnAl₂O₄, Pt al 0.5% en peso.

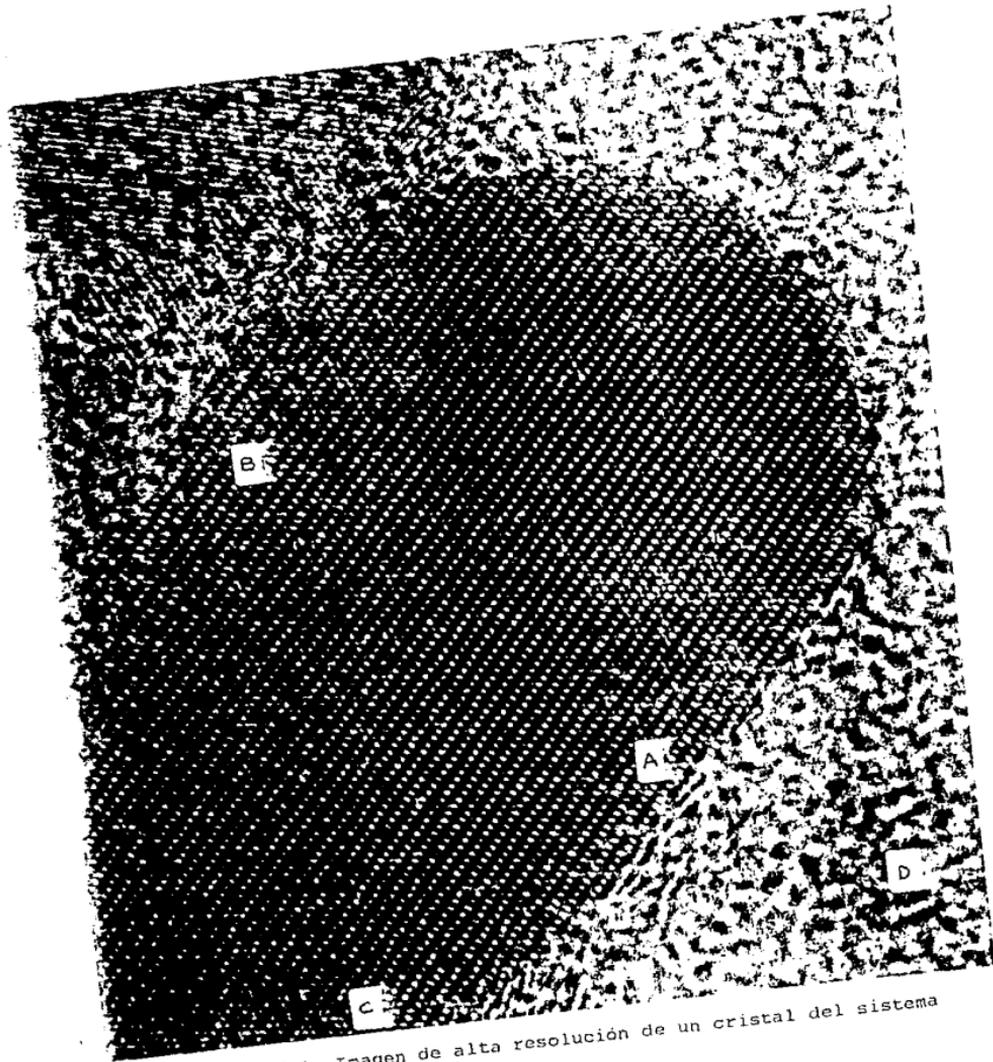
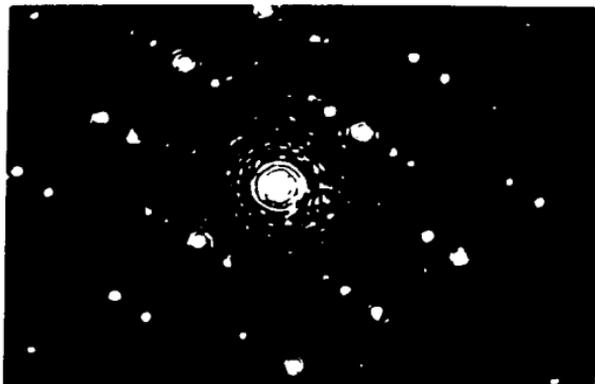


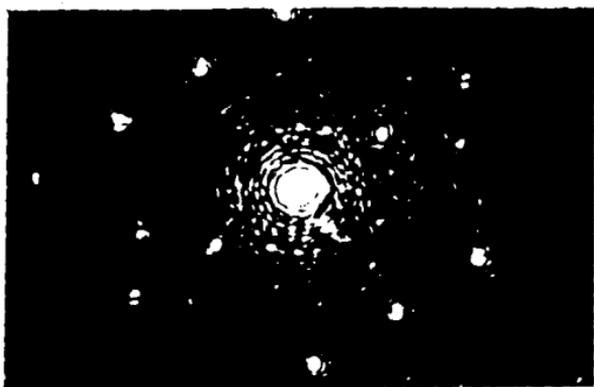
Figura IV.2. Imagen de alta resolución de un cristal del sistema
Pt/Zn Al_2O_3 .



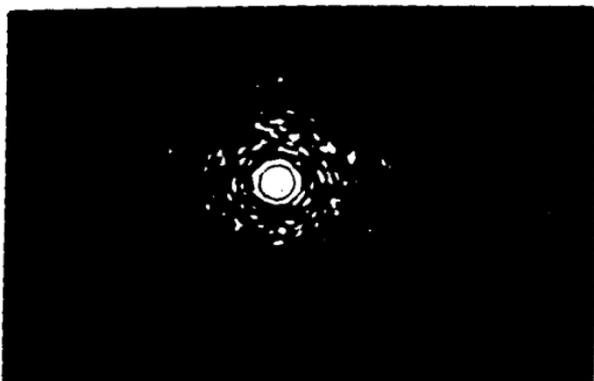
a)



b)



c)



d)

Figura IV.3. Patrones de difracción óptica obtenidos de las diferentes regiones de la imagen de microscopía electrónica de alta resolución (incisos a, b y c). El inciso d muestra el patrón de difracción para el carbón amorfo, se observan dos halos que indican una apertura objetiva mayor que la apertura de Scherzer.

Las razones entre distanciados interplanares y los ángulos entre los vectores no colineales más cercanos al haz central, corresponden a los índices $2\bar{2}0$, $i\bar{1}i$ y $i\bar{1}i$. Los valores que para estos ángulos arroja el producto punto de los vectores mencionados son, respectivamente:

$$\vartheta_1 = 31.48^\circ, \vartheta_2 = 58.52^\circ \text{ y } \vartheta_3 = 90^\circ$$

El eje de zona que corresponde a estos planos es $[i\bar{1}2]$.

El patrón de difracción obtenido de la región A de la figura IV.2. también se obtiene en las regiones B y C de la imagen, pero en el caso de la región B se obtienen puntos adicionales causados por doble difracción, en tanto que para la región C se obtienen sólo dos puntos adicionales.

Las medidas hechas en los patrones obtenidos de las regiones B y C (figs. IV.3 b) y c)) no muestran diferencias con respecto a las medidas obtenidas en el patrón correspondiente a la región A.

En la figura IV.3. d) se presenta el patrón de difracción obtenido de la película de carbón amorfo, en el patrón aparecen dos halos de máxima intensidad, lo que indica que la imagen no se obtuvo en condición de Scherzer. Por esta razón, los cálculos se hicieron con una apertura de 1.12 \AA^{-1} .

IV.2. CALCULO DE IMAGENES PARA UN CRISTAL PURO DE ZnAl_2O_4 : de acuerdo con la asignación de índices al patrón de difracción óptico, la dirección de incidencia del haz de electrones en el cristal es $[i\bar{1}2]$. Con esta dirección de incidencia se calcula una serie focal de imágenes de -1000 \AA a 0 \AA en pasos de 100 \AA , para aluminato de zinc puro. Se encontró que el cálculo que mejor se ajusta a la imagen experimental, corresponde al cálculo realizado para un desenfoque de -750 \AA (fig. IV.4). La tabla IV.1. muestra la serie focal descrita arriba, para tres espesores diferentes del aluminato puro.

Con el fin de tener una idea del espesor del cristal registrado, se calcula el contraste de fase como función del espesor para un desenfoque de -750 \AA , en la tabla IV.2. se muestran estos cálculos.

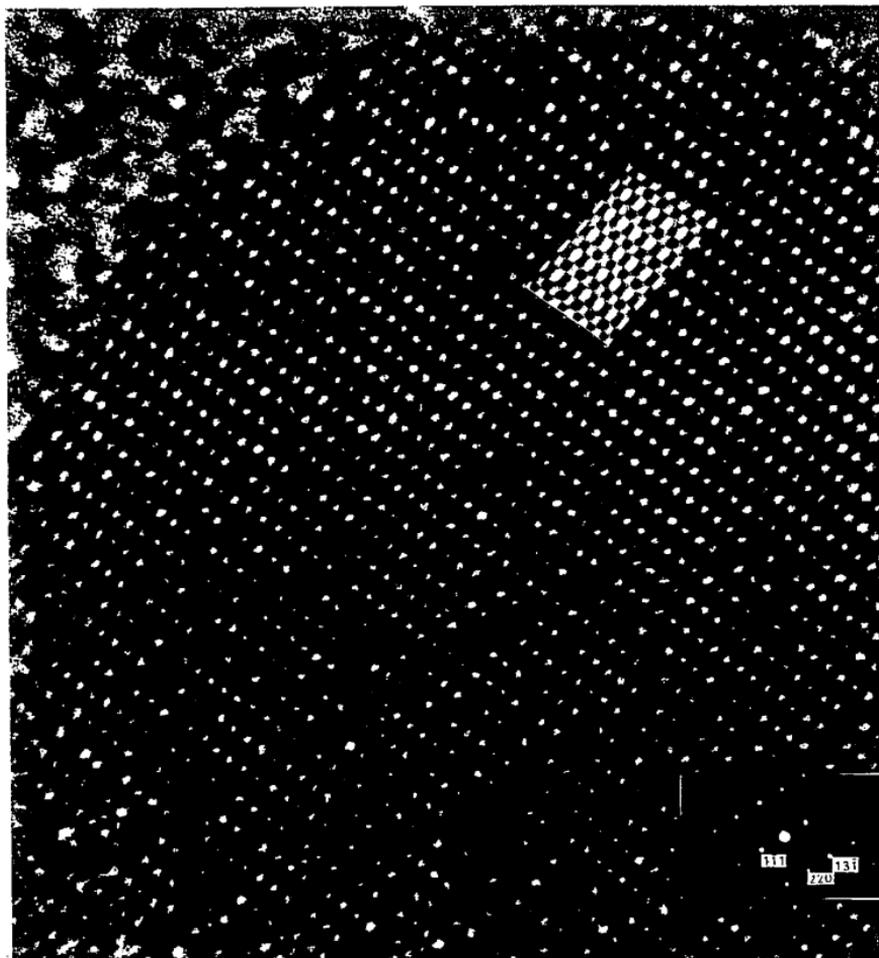


Figura IV.4. comparación directa entre la imagen experimental de alta resolución y el cálculo realizado con un desenfoque de -750 \AA .

IV.3. CALCULO DEL CONTRASTE DE FASE GENERADO POR ALUMINATO DE ZINC CON IMPUREZAS DE PLATINO: el contraste por diferencia de fase es muy sensible a las diferencias locales en el potencial proyectado del cristal. en la figura IV.5. se muestra, para dos diferentes voltajes de aceleración de los electrones, la forma en que el contraste de fase depende del número atómico. Con este hecho en mente se calculan las imágenes para el sistema catalítico $Pt/ZnAl_2O_4$, suponiendo difusión de átomos aislados de Pt^0 al interior del soporte. Las tablas IV.3. a IV.7. muestran el contraste introducido por impurezas de Pt^0 localizadas en diferentes sitios (tetraédros, octaédros y vacancias de O^{2-}). Para cada tipo de sitio se escogieron, arbitrariamente, dos distancias de penetración diferentes. Cada uno de los casos estudiados se especifica en la tabla correspondiente.

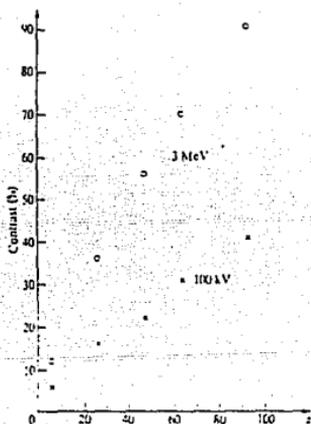


Figura IV.5. Contraste por diferencia de fase como función del número atómico, para dos voltajes de aceleración de electrones [F16].

FIGURA IV.6. Variaciones de contraste introducidas por el desenfoco vs contraste introducido por diferencias en el espesor del cristal en imágenes de alta resolución.

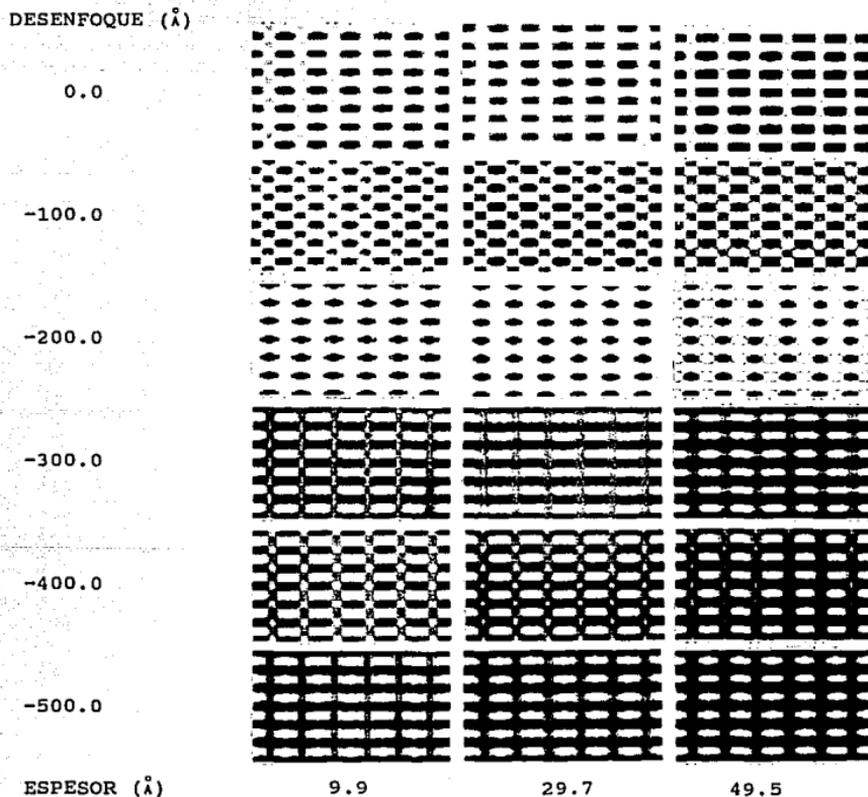
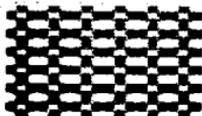


Figura IV.7 Variación del contraste en función del espesor para un desenfoque fijo en -750 \AA

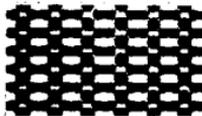
ESPEJOR (\AA)

ESPEJOR (\AA)

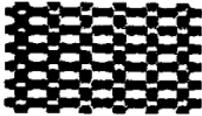
9.9



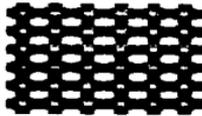
19.8



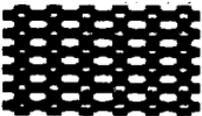
29.7



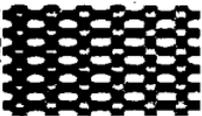
39.6



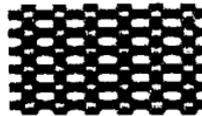
49.5



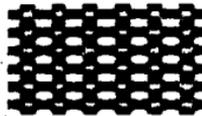
59.4



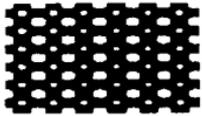
69.3



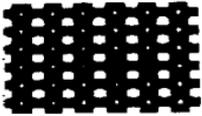
79.2



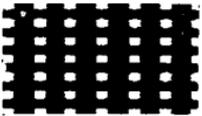
89.1



99.0



108.9



118.8

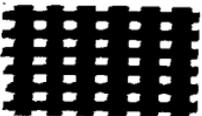


Figura IV.8 Contraste introducido por impurezas de Pt en un cristal de ZnAl_2O_4 para diferentes distancias de penetración en huecos tetraédricos. a) imágenes calculadas para el ZnAl_2O_4 , b) imágenes calculadas para el aluminato con impurezas de Pt en $(1/4, 1/2, 1)$, c) impureza de Pt en $(1/4, 1/2, 5/4)$.

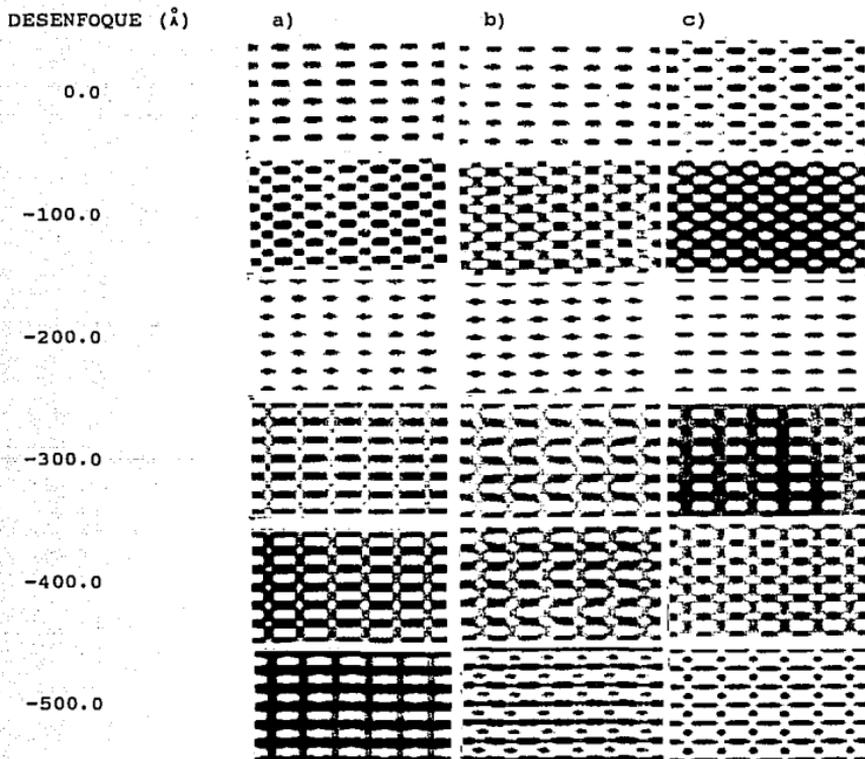
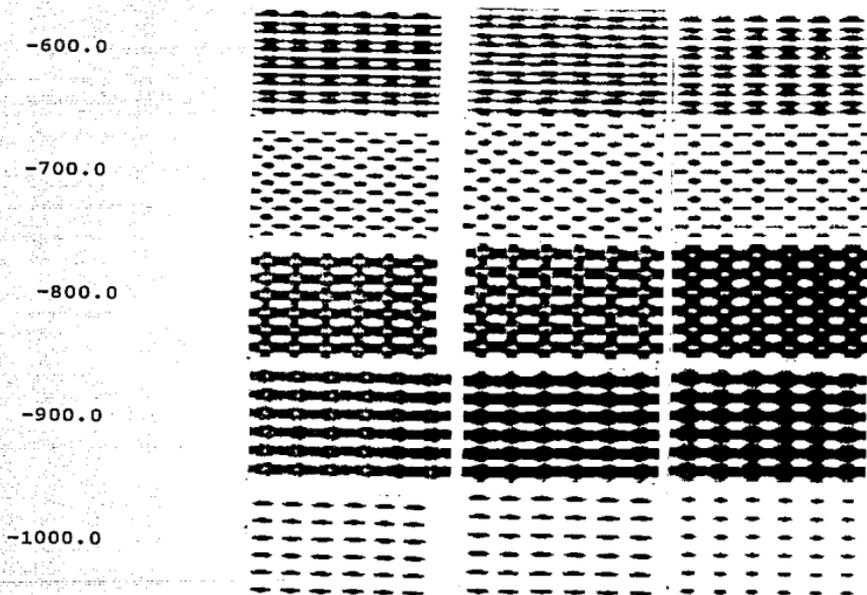


Figura IV.8 (continuación)



El espesor del cristal EC = 9.9 Å es constante

Figura IV.9 Contraste introducido por impurezas de Pt en huecos octaédricos del aluminato de zinc, a diferentes distancias de penetración. a) cristal puro del aluminato, b) Pt en $(5/8, 3/8, 7/8)$, c) Pt en $(7/8, 3/8, 5/8)$.

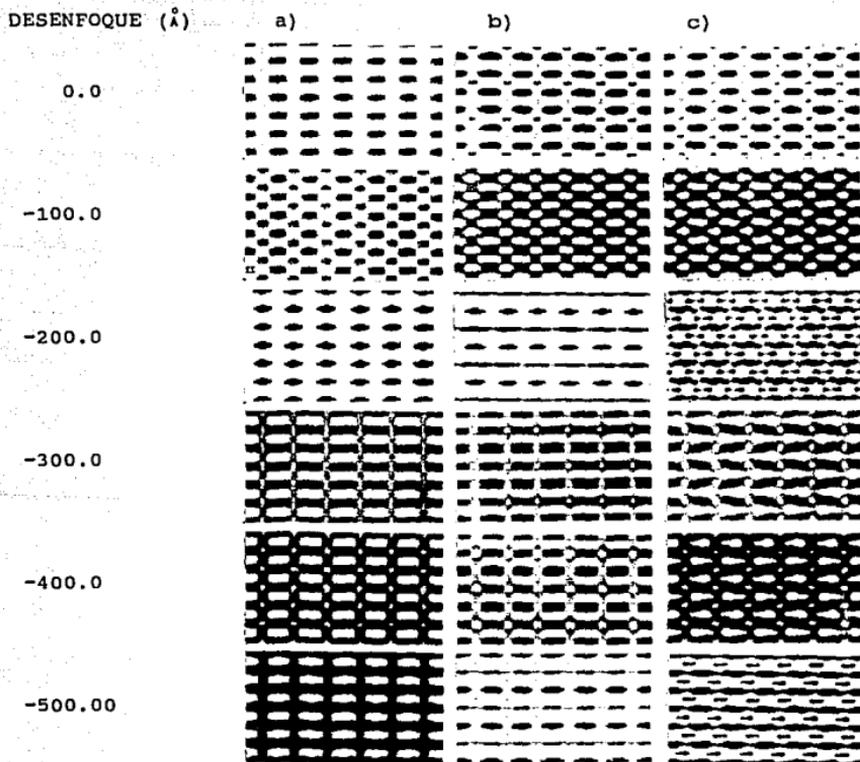
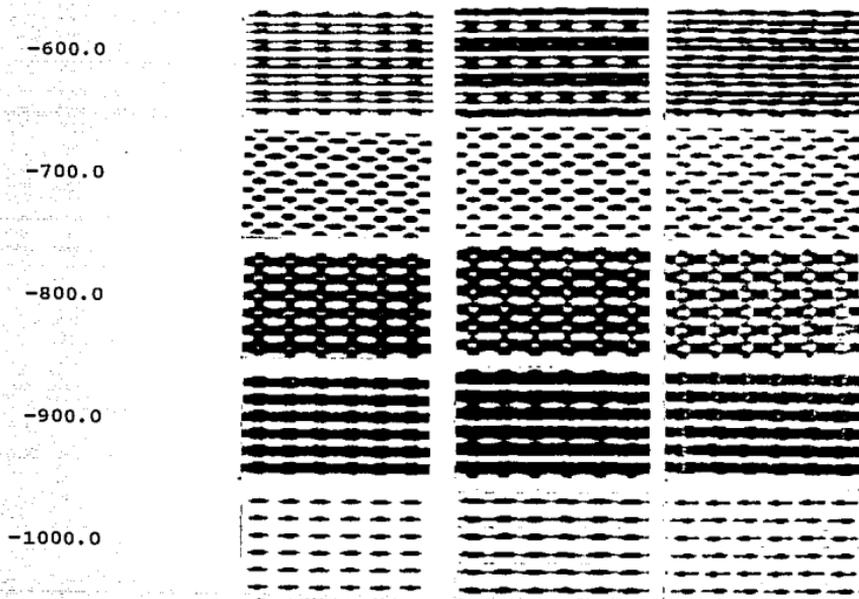


Figura IV.9 (continuación)



El espesor del cristal $EC = 9.9 \text{ \AA}$ es constante.

Figura IV.10. Diferencia de contraste generado por impurezas de Pt en vacancias de O^{2-} . a) imágenes calculadas para el cristal perfecto, b) imágenes calculadas para el aluminato zinc con impurezas de Pt en (0.39,0.89,0.89), c) imágenes calculadas para el aluminato con impurezas de Pt en la vacancia de O^{2-} situada en (0.36,0.83,0.36).

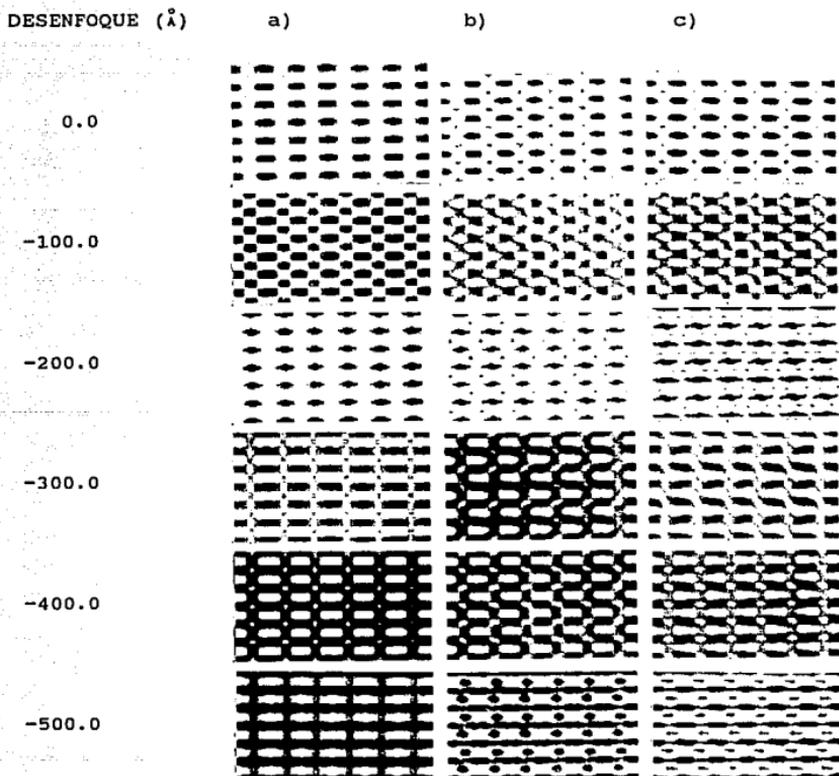
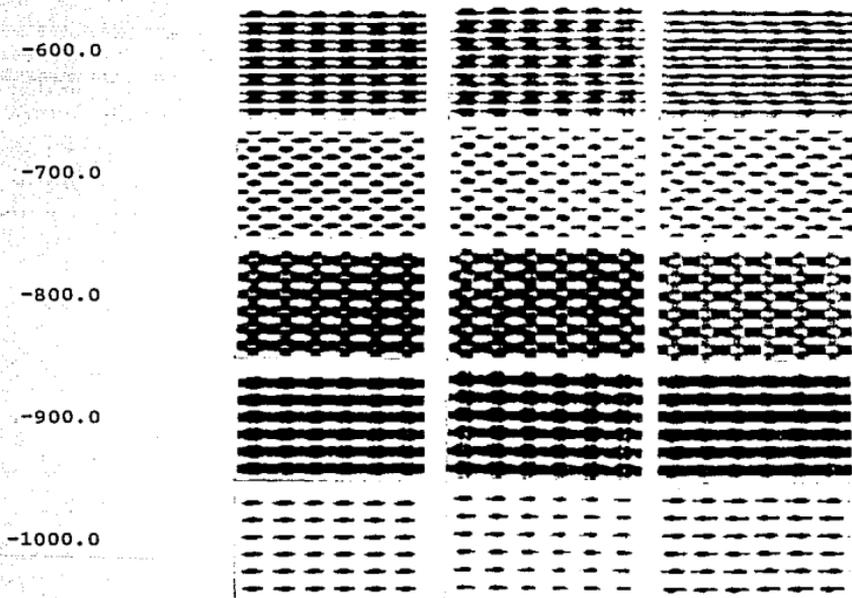
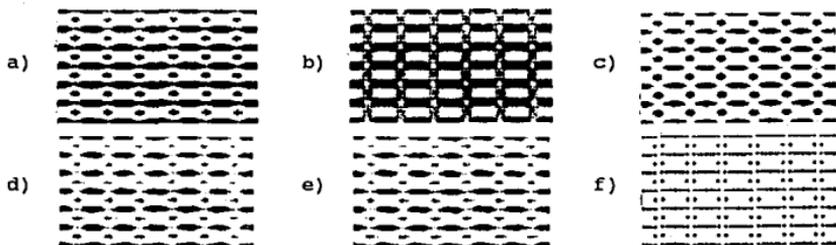


Figura IV.10. (continuación).



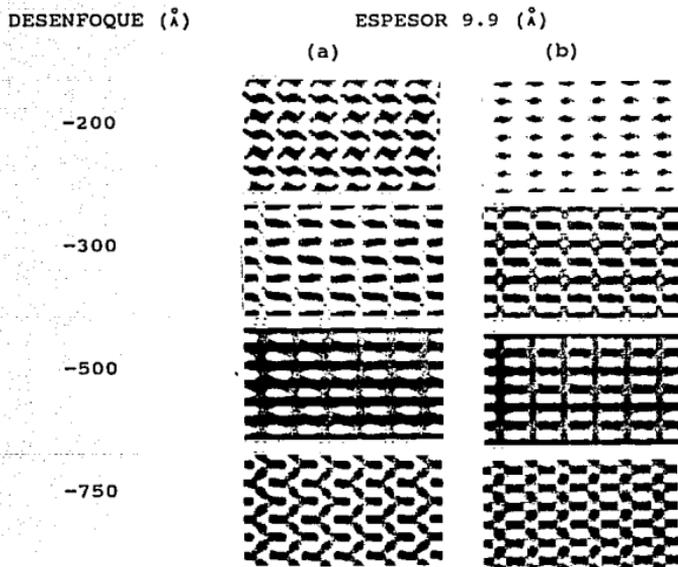
El espesor del cristal $EC=9.9 \text{ \AA}$ es constante.

Figura IV.11 Imágenes calculadas para el desenfoque de Scherzer ($c_{sc} = -466 \text{ \AA}$) en diferentes casos: a) para el ZnAl_2O_4 puro, utilizando una apertura $A_p = 1.12 \text{ \AA}^{-1}$. b) para el ZnAl_2O_4 puro, $A_p = 0.584 \text{ \AA}^{-1}$ (condición de Scherzer). c) para el ZnAl_2O_4 con impurezas de Pt en el tetraedro (1/4, 1/2, 5/2), $A_p = 1.12 \text{ \AA}^{-1}$. d) para el aluminato de Zn con impurezas de Pt en el octaedro (7/8, 3/8, 5/8), $A_p = 1.12 \text{ \AA}$. e) para el aluminato con impurezas de Pt en la vacancia de O^{2-} localizada en (0.36, 0.83, 0.36), $A_p = 1.12 \text{ \AA}$. f) potencial de la espina proyectado en la dirección $[\bar{1}12]$.



en todos los casos, las imágenes se calcularon para un espesor EC igual a 9.9 \AA .

Figura IV.12 Comparación de las imágenes calculadas para el aluminato de zinc en diferentes condiciones
 a) aluminato puro con un cúmulo de vacancias de O^{2-} tomadas al azar, b) aluminato con cúmulo de vacancias más impurezas de Pt.



Vacancias localizadas en $\{(0.64, 0.64, 0.86), (0.61, 0.39, 0.61), (0.36, 0.86, 0.36), (0.89, 0.61, 0.11)\}$. El Pt se localiza en la vacancia $(0.36, 0.36, 0.86)$.

IV.4. DISCUSION: la imagen del aluminato de zinc registrada mediante microscopía electrónica de alta resolución, presenta tres regiones fácilmente diferenciables. Los resultados obtenidos por difracción óptica para cada región demuestran que los parámetros de red permanecen sin cambios en todo el cristal, ya que los patrones de difracción para cada zona permanecen sin cambios, a excepción de la existencia de puntos adicionales en los patrones correspondientes a las zonas B y C. En el caso del patrón obtenido de la región B, los puntos adicionales pueden deberse al fenómeno de doble difracción.

Además de la preservación de los parámetros de red, la difracción óptica revela que la imagen experimental se obtuvo en condiciones diferentes de las de Scherzer (fig. IV.2 d). Esto obliga a interpretar la imagen experimental con el apoyo de imágenes calculadas. De acuerdo con la serie focal calculada (utilizando una apertura de 1.12 \AA^{-1}), la imagen se registró con un valor de desenfoque de, aproximadamente, -750 \AA .

La figura IV.6 muestra el contraste en la imagen como función del desenfoque y del espesor del cristal (entendiendo como espesor de la muestra la distancia que el haz incidente recorre en el interior de la misma). Aunque el intervalo de espesores considerado en los cálculos es pequeño, se observa que el efecto del espesor en el contraste de la imagen, es mayor para algunos valores de desenfoque que para otros. Así, en algunos casos el efecto primordial del espesor sobre el contraste de la imagen, es la disminución del tamaño de los canales conforme aumenta el espesor (por ejemplo, para -500 \AA), mientras que para otros valores de desenfoque, ligeros cambios en el espesor del cristal introducen motivos nuevos en la imagen (por ejemplo para -200 \AA). Para -750 \AA se puede determinar un amplio rango de espesores dentro del cual el efecto del espesor en la imagen puede pasar desapercibido (figura IV.7). De acuerdo con los cálculos mostrados en esta figura, el espesor del cristal registrado experimentalmente es inferior a 100 \AA ,

esto se sugiere debido a que a partir de este espesor, hay cambios notables en el contraste de la imagen y una notoria disminución en el tamaño de los canales.

En la figura IV.6 es notable el hecho de que el desenfoque mismo puede introducir en la imagen motivos que no pueden hacerse corresponder a detalles estructurales del cristal, además de la inversión total en el contraste de la imagen.

En las figuras IV.8 a IV.10 se muestra que el contraste introducido por la existencia de impurezas de Pt en el soporte es observable en toda la serie focal, sea cual sea la posición de la impureza dentro del soporte, en particular, se observa que los cambios introducidos son diferentes para cada tipo de sitio ocupado (tetraedros, octaedros y vacancias de O^{2-}), y que la distancia de penetración también influye notablemente en los cambios introducidos por la presencia del Pt.

En la figura IV.11 se observan los cambios que el Pt introduce en la imagen cuando ésta se registra en desenfoque de Scherzer (-466 \AA). También se observa el cambio de contraste generado por la introducción de una apertura menor (apertura de Scherzer $A_{SC} = 0.584 \text{ \AA}^{-1}$).

El efecto de la apertura es, básicamente, reducir el tamaño de los canales, con respecto al tamaño que estos muestran con una apertura mayor ($A_p = 1.12 \text{ \AA}^{-1}$). La comparación entre las imágenes calculadas para desenfoque de Scherzer y $A_p = 1.12 \text{ \AA}^{-1}$, para la condición de Scherzer y el potencial proyectado, muestra un mejor acuerdo entre el potencial cristalino proyectado y la imagen calculada en condición de Scherzer, lo que está en acuerdo con la teoría del objeto de fase débil.

De la comparación entre las figuras IV.7 a IV.11 y las figuras IV.6 y IV.7 se observa que, en todos los casos, las diferencias en el contraste de la imagen introducidas por cada factor (desenfoque, espesor del cristal o impurezas de Pt) pueden diferenciarse uno de los otros.

En la figura IV.12 se exponen imágenes calculadas para el aluminato de zinc con vacancias de O^{2-} tomadas aleatoriamente, y para el sistema $Pt/ZnAl_2O_4$ incluyendo vacancias de O^{2-} e impurezas de Pt. Como se puede ver, la existencia de cúmulos de vacancias en el

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

soporte origina una variación importante en el contraste de la imagen, produciendo zonas más claras en el lugar en el que se localizan los cúmulos. Es claro también, el hecho de que en los sitios ocupados por impurezas de Pt el contraste aumenta con respecto a la imagen del aluminato puro, y que la imagen del sistema que contiene vacancias de O^{2-} e impurezas de Pt resulta de la superposición de los dos primeros efectos (variación del contraste por vacancias y variación del contraste por existencia de impurezas de Pt).

Con respecto a la resolución de la imagen, se carece de una sustancia patrón (por ejemplo, carbón) que pudiera emplearse como referencia para determinar la resolución existente en la imagen experimental, sin embargo, de acuerdo con las imágenes calculadas, la resolución debe ser del orden de la resolución nominal del microscopio, esto es, de aproximadamente 2 \AA .

CAPITULO V

RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN: en este trabajo se parte de la suposición de que durante las reacciones de deshidrogenación, el sistema catalítico Pt/ZnAl₂O₄ presenta una interacción fuerte entre metal (Pt) y soporte (ZnAl₂O₄). La interacción fuerte entre metal y soporte implica la difusión de átomos metálicos al interior del soporte. Con el propósito de verificar si la difusión metálica se lleva a cabo, se propone la posibilidad de utilizar a la microscopía electrónica de alta resolución, en conjunto con la difracción óptica y el cálculo de imágenes, como técnica apropiada para obtener información que contribuya a la solución del problema.

El paso inicial es reproducir teóricamente una imagen experimental de un cristal del sistema catalítico, luego, se determinan los probables sitios de alojamiento de las impurezas de Pt en el soporte. Posteriormente se calculan series focales para el aluminio de zinc puro y para los casos en que existen impurezas de Pt en diversos sitios del soporte, así como vacancias de O²⁻. Se incluyen también cálculos realizados para diferentes espesores del cristal. El cálculo de este conjunto de series focales ayuda a discriminar los efectos que cada situación física del cristal genera en el contraste de fase, así como aquellos cambios introducidos por el microscopio electrónico (desenfoque en la imagen).

CONCLUSIONES: a partir de la discusión realizada en el capítulo anterior, podemos concluir lo siguiente:

a) La diferencia en el contraste de fase introducido por átomos aislados de Pt, es fácilmente observable en la práctica para cualquier valor de desenfoque, esto es así debido a la gran diferencia existente entre los números atómicos de los átomos que conforman al soporte (O, Al, Zn), y el Pt (fig.IV.4).

b) Las modificaciones en el contraste de fase introducidas por la presencia de impurezas de Pt en el soporte son, en muchos casos, fácilmente distinguibles de las diferencias de contraste introducidas por otras causas (espesor del cristal, desenfoque).

c) De acuerdo con las series focales calculadas para cada caso, es posible determinar cuando un átomo de Pt se localiza en un sitio tetraédrico, uno octaédrico o una vacancia de O^{2-} . También se puede apreciar cuando la impureza de Pt se localiza en un sitio superficial del soporte (Pt anidado) y cuando se encuentra en un sitio del interior del mismo.

d) La determinación categórica de la existencia de impurezas de Pt en el interior del soporte, requiere de un trabajo experimental sistemático que incluya una serie focal completa de imágenes de alta resolución, así como un patrón para determinar la resolución alcanzada experimentalmente. Lo anterior puede contribuir a un cálculo más efectivo de imágenes teóricas que puedan compararse con la serie focal experimental.

e) En caso de que la imagen experimental corresponda a un cristal con impurezas de Pt, éstas no producen variaciones en los parámetros de red del soporte.

BIBLIOGRAFIA

1. Gabriela Diaz
Catálisis ¿la piedra filosofal del siglo XX?
La ciencia desde México. Ed. Fondo de Cultura económica (1991)
2. E.M. Moroz, N.A. Pakhomov y otros.
React. Kinet. Catal. Lett., vol. 7, No. 4, 457, (1977).
3. N.A. Pakhomov y otros.
React. kinet. Catal. Lett., vol. 9, No. 3, 257, (1978).
4. R.J. Rennard y J. Freel.
Journal of catalysis, vol. 98, 235, (1986).
5. M.A. Valenzuela y otros.
XI Simposio Iberoam. de Catálisis, Guanajuato, México, (1988).
6. J.M. Domínguez y otros.
XII Simposio Iberoam. de Catálisis, (1989).
7. J.W. Edington.
Monographs in practical electron microscopy in material science,
vol. 3, Philips Technical Library, (1975).
8. M. J. Goringe, T. Gareth
Transmission electron microscopy of materials. J. Wiley (1979)
9. S. Ijima.
Optik, vol. 13, 193, (1977).
10. J.M. Cowley.
Diffraction Physics, North Holland, (1975).
11. J.C.H. Spence.
Experimental High-Resolution Electron Microscopy, Clarendon Press,
Oxford, (1981).
12. J.W. Edington.
(referencia 7).
13. M. J. Goringe
(referencia 8).
14. J.M. Cowley.
(referencia 10)
15. R.Barrio
Formación de imágenes en el microscopio electrónico, IIM, UNAM.
(1987).

16. M. J. Goringe
(referencia 8).
17. J.M. Cowley.
(referencia 10).
18. J.W. Edington.
(referencia 7).
19. A. Zajac, E. Hetcht.
Óptica, Addison-Wesley iberoamericana, (1990).
20. J.M. Cowley.
(referencia 10).
21. J. W. Goodman.
Introduction to Fourier optics. Ed McGraw-Hill. (1988)
22. V.M. Castaño.
Tesis de licenciatura.
23. J.M. Cowley.
(referencia 10).
24. P. Goodman y A.F. Moodie.
Acta Cryst., A30, 280, (1974).
25. G.R.Fowles.
Introduccion to modern optics, Ed.Holt, Rinehart and Winston.
(1995)
26. J. M. Cowley.
(referencia 10).
27. M. J. Goringe
(referencia 8).
28. J.C.H. Spence.
(referencia 11).
29. J.G. Allpres y otros.
Acta Cryst., A28, 528, (1972).
30. P. Goodman y A.F. Moodie.
(referencia 24).
31. J.W. Edington.
(vol. 3 de la referencia 7).
32. J.C.H. Spence.
(referencia 11).
33. J.M. Cowley.
(referencia 10).
34. P. L.Fejes.

- Acta Cryst. A33,109-113 (1977)
35. T. Tanji y H. Hashimoto.
Acta Cryst., A34, 453, (1978).
36. D.M. Adams.
Sólidos Orgánicos, Alhambra, (1986).
37. F.S. Galasso.
Structure and Properties of inorganics solids.
Ed. Pergamon Press, (1970)
38. A. F. Wells.
Química Inorgánica Estructural, Reverte, (1976).
39. R.W.G. Whychoff.
Crystal structures, Ed. Interscience Publishers, (1965).
40. F. Galasso.
(referencia 37).
41. Wells.
(referencia 38).
42. Dunitz y Orgel.
Advanced Inorganics Radiochemistry, vol. 2, No.1, (1960).
43. A.S. Nowik.
MRS Bulletin, vol. XVI, No. 11, 38, (1991).
44. Diekman.
MRS bulletin, vol XVI, No, 12, 27, (1991).
45. M.G. Sánchez y J.L. Gázquez.
Journal of Catalysis, vol. 104, No. 1, 120, (1987).
46. M.G. Sánchez.
(referencia 45).
47. Whychoff.
(referencia 39).
48. R.F. Cooley y J.S. Reed.
Jour. of the Americ. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 8, 395, (1972).
49. K.T. Jacob.
Thermochemica Acta, Vol. 15, 79, (1976).
50. P. Putanov, G. Lomic.
React. Kinet. Catal. Lett., 32, (1986), 165-169.
51. M.A. Valenzuela y otros.
(referencia 5).
52. A.S. Povarennykh.
Crystal Chemical Classification of Minerals, Plenum Press, (1972).

53. J.M. Domínguez y otros.
(referencia 6).
54. M.A. Valenzuela y otros.
(referencia 5).
55. D. Acosta y otros.

56. M.G. Sánchez y J.L. Gázquez.
(referencia 46).
57. F. Galasso.
(referencia 37).
58. M. J. Goringe.
(referencia 8).
59. Manual del Usuario, Multislice A.S.U., (1985).

FIGURAS

Las figuras mostradas se tomaron de las siguientes referencias.

[F1]. Referencia 11.

[F2]. Referencia 10.

[F3]. Referencia 25.

[F4]. Referencia 15.

[F5] y [F6]. Referencia 36.

[F7] y [F9]. F. Brown

The physics of solids, ionic crystals, lattice vibrations
and imperfections. Ed. Benjamin Inc. 1967.

[F8]. H. Megaw

[F10]. Referencia 37.

[F11] y [F12]. Referencia 45.

[F13]. Referencia 35.

[F14]. Referencia 8.

[F15]. Referencia 11.