

HACIA UN ANÁLISIS 3D CUANTITATIVO Y CON SIGNIFICACIÓN ESTADÍSTICA EN NANOMATERIALES: IMPLEMENTACIÓN DE NUEVAS ESTRATEGIAS DE RECONSTRUCCIÓN Y SEGMENTACIÓN AUTOMATIZADAS.

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

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

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

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

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

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

través del material estudiado y, por tanto, tiene carácter bidimensional. Es por esto que, en las últimas décadas se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de técnicas de tomografía electrónica (ET), que permitieran registrar información tridimensional, morfológica, a la escala característica TEM/STEM.

La ET se basa en el registro de una serie de imágenes 2D tomadas a diferentes grados de inclinación en pasos de ángulos discretos, por ejemplo, desde -70° a 70° cada 2°. Tras el registro del conjunto de imágenes 2D (serie tomográfica), éstas son alineadas mediante métodos de correlación cruzada y la estructura 3D es reconstruida a partir de algoritmos

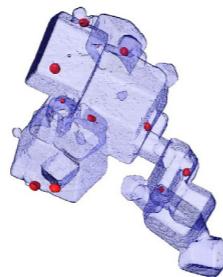


Figura 1. Representación en 3D de partículas de Au (rojo) soportadas en nanocubos de CeO₂ (azul) sometidas a un tratamiento de calcinación de 500°C.

basados en procedimientos numéricos iterativos de álgebra lineal, como es el caso del denominado SIRT (Simultaneous Iteration Reconstruction Technique), o en retroproyección ponderada de la información contenida en el espacio de Fourier, WBP (Weighted Back Projection). En este punto, es importante mencionar que para que pueda recuperarse de forma fidedigna la información en 3D, la señal que se registre para formar las imágenes de la serie tomográfica debe cumplir el denominado requerimiento de proyección, según el cual la intensidad de la imagen debe variar de forma monótona con alguna propiedad física de la muestra objeto de estudio, tal y como, la densidad, la composición o el espesor. Por tanto, la elección del tipo de imagen va a depender de la naturaleza del material a investigar.

“este extensivo uso de la técnica ha resultado en un gran avance de la misma, especialmente en lo que respecta al desarrollo de algoritmos de reconstrucción más eficientes”

Así, el modo de imagen más comúnmente usado con muestras biológicas es el de campo brillante (BF) TEM, debido a que se trata de sistemas por lo general constituidos mayoritariamente por elementos ligeros y amorfos, por tanto, con una débil capacidad para dispersar electrones y ausencia de fenómenos de difracción. Sin embargo, en el caso de materiales inorgánicos, que suelen ser cristalinos e incorporar elementos tanto ligeros como pesados, el modo de imagen que cumple con el requisito anteriormente descrito, es el denominado de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) en STEM. En este tipo de imagen, la intensidad aumenta de forma monótona con el espesor de la muestra, y en una buena aproximación, es proporcional al cuadrado del número atómico (Z^2) y, por tanto, las imágenes HAADF-STEM no solo cumplen con el requerimiento de proyección, sino que además son sensibles a la composición elemental del material.

Esto, ha provocado que la tomografía HAADF-STEM, desde su primera aplicación en el año 2001, se haya usado ampliamente en la caracterización 3D de nanomateriales. Este extensivo uso de la técnica ha resultado en un gran avance de la misma, especialmente en lo que respecta al desarrollo de algoritmos de reconstrucción más eficientes, en términos de i) corrección de los artefactos provocados por las limitaciones experimentales (elongación, pérdida de resolución en los bordes), ii) disminución del número total de imágenes HAADF-STEM requeridas para una reconstrucción fidedigna del volumen. Así, a principios de la presente década, diferentes grupos de investigación mostraron que los algoritmos de reconstrucción basados en técnicas de Muestreo Comprimido, Compressed Sensing (CS), se adaptaban perfectamente a estas dos premisas. Estos algoritmos asumen que parte de la información contenida en una señal digital, como es el caso de las imágenes, puede ser comprimida, y por tanto para poder recuperar la señal de forma suficiente, o incluso exacta, no tienen que ser muestreados todos los canales de información. En otras palabras, el CS busca reconstruir información desconocida a partir de un conjunto de datos experimentales reducidos.

En el contexto de la catálisis heterogénea, la tomografía HAADF-STEM ha jugado un papel clave, no solo para entender el comportamiento de los catalizadores sino también para poder diseñar nuevos catalizadores con fases más activas. Esta técnica se ha usado sobre todo en el estudio de catalizadores, constituidos por nanopartículas no soportadas o soportadas sobre óxidos ligeros. Sin embargo, su uso en sistemas formados por nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos pesados, como es el caso de los basados en cerio es escaso, a pesar del gran interés de estos materiales en procesos relacionados con protección ambiental y en la producción de H₂. La complejidad intrínseca de estos materiales, se encuentra seguramente en la base de esta situación. Esta complejidad está claramente relacionada con (i) las bajas cargas metálicas, es decir, una baja densidad superficial de partículas que, además, tienen tamaños muy pequeños (<5nm); (ii) la pequeña diferencia en términos de número atómico, Z, entre la fase metálica y el soporte, que dificulta en gran medida su detección.

En el marco del Proyecto Lineas Prioritarias IMEYMAT 2017 nuestro grupo ha desarrollado una metodología para realizar estudios cuantitativos en 3D de catalizadores soportados sobre CeO₂. Empleando esta metodología, la cual combina filtrado de imágenes basado en las técnicas de Wavelet Transforms y reconstrucciones mediante algoritmos basados en CS, se pudieron segmentar de forma óptima, mediante un procedimiento semi-automatizado, el volumen correspondiente a las nanopartículas metálicas de las del soporte en un catalizador Au/CeO₂. A partir de los volúmenes segmentados, se estimaron diversas propiedades tanto de la fase metálica (tamaño medio de nanopartícula y dispersión metálica) como del soporte (superficie específica) y del sistema completo (carga metálica, i.e. grAu/grCeO₂), observándose un ajuste excelente con los valores determinados mediante técnicas macroscópicas (isotermas de fisisorción de N₂, Fluorescencia de Rayos-X) o distribuciones de tamaño de partícula metálica realizadas mediante microscopía STEM 2D.



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