



PROGRAMA EAC 2024

Curso: “Técnicas de caracterización de catalizadores. Principios básicos de DRX, XPS, SBET Y SEM”

FUNDAMENTACIÓN

En la síntesis de catalizadores, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación. La caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica. Estas técnicas constituyen una parte integral en cualquier tipo de investigación en el área de catálisis con miras a la trascendencia científica. El conocimiento profundo de los catalizadores permite tener herramientas para el diseño y optimización de estos. Este curso abordará cuatro de las técnicas más usadas para caracterizar materiales, la difracción de rayos X, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de barrido, y la caracterización textural mediante la adsorción de gases. Conocer los principios básicos de cada técnica y la información que cada una brinda sobre los catalizadores resulta de gran interés para todas las personas que trabajan en el campo de la catálisis heterogénea.

OBJETIVOS

Introducir a los alumnos a los conocimientos mínimos necesarios para poner a su servicio las diferentes técnicas de caracterización de catalizadores, mediante clases teóricas, y experiencias prácticas en los equipos existentes. Asimismo, se pretende que los alumnos, al finalizar el curso, puedan analizar e interpretar los resultados provistos por estas técnicas.

CONTENIDOS MÍNIMOS

Conceptos básicos de difracción de rayos x
Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X: Principios y Aplicaciones.
Microscopía Electrónica de Barrido. Microanálisis con sonda de electrones.
Caracterización Textural de Catalizadores Nanoporosos mediante Adsorción de Gases.



PROGRAMA DETALLADO

Modulo 1

Breve repaso del estado sólido. Sólidos cristalinos: (repaso) Clasificación de los sistemas cristalinos. Celda Unitaria. Planos e Índices de Miller.

Fundamentos de la Difracción de rayos X. Naturaleza de los rayos X. Coherencia y cromaticidad. Interferencia de dos fuentes. Fenómeno de Young, efecto del número de rendijas. Interacción de los rayos X en cristales. Ley de Bragg. Fuente de rayos X. Monocromador y filtros. Detectores. Difractograma y orden atómico. Aplicaciones de la difractometría de rayos X.

Identificación de fases (práctico). Análisis de un difractograma experimental. Tarjeta de identificación y bases de datos. Vínculo entre las líneas de difracción y los índices de Miller, ejemplos simples. Visita al laboratorio de Difracción de rayos X del INTEQUI, Observación de los equipos, identificación de sus partes.

Modulo 2

Interacción de fotones y electrones con la materia.

Espectro de rayos X: generación del espectro continuo y del espectro característico. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS): Principios teóricos y equipamiento.

Sistemas de ultra alto vacío (UHV).

Análisis cualitativo y cuantitativo.

Aplicaciones y ejemplos.

Modulo 3

Interacción de los electrones con la materia: Trayectoria de los electrones en una muestra. Pérdida continua de energía. Volumen de interacción. Simulaciones de trayectoria de electrones por método de Monte Carlo. Influencia de la energía del haz sobre el volumen de interacción. Medición del volumen de interacción- Rango de los electrones.

Generación de electrones. Filamentos de tungsteno, de hexaboruro de lantano. Lentes electromagnéticas. Parámetros de la columna: Aperturas, astigmatismo, profundidad de campo. Formación de imágenes. Sistemas de vacío.

Electrones secundarios. Electrones retrodispersados.

Generalidades sobre preparación de muestras. Preparación de muestras conductoras, no conductoras.

Modulo 4

Introducción. -Superficies: Características, descripción



Adsorción: Fisi y quimisorción, definición, características.

Sólidos Porosos clásicos; características, clasificación, descripción

Técnicas Experimentales y Métodos: Método Manométrico para medir adsorción: descripción y manejo de equipos. Determinación de las Isotermas de Adsorción. Clasificación de las Isotermas según la IUPAC

Caracterización textural: Superficie específica: -Modelo: Brunauer, Emmet y Teller: descripción, modo de obtención y aplicación. Microporosidad: Teoría de Dubinin y colaboradores; Métodos gráficos: t plot y α ; DR_t . Distribución de tamaño de microporos: Howarth-Kawasoe, Saito Foley, etc.; Aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad; Métodos de Simulación, conceptos y aplicación de Monte Carlo. Mesoporosidad: Condensación Capilar: conceptos y aplicación; Cálculo de la Distribución de tamaño de Poros: Barret Joyner y Halenda, Villarroel, Barrera y Sapag. Cálculos Adicionales: Regla de Gurvich, volumen total de poros; Uso del CO₂ para la estimación de ultramicroporos.

SISTEMA DE EVALUACIÓN e realizará una evaluación final escrita y se espera asistencia del 100%.

BIBLIOGRAFÍA

Modulo 1

- Walter Borchardt-Ott. Crystallography. An Introduction. Springer, Third Edition (2011).
- Nevill Gonzalez Szwacki and Teresa Szwacka. Basic Elements of Crystallography. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. 2010.
- Richard Tilley. Crystals and Crystal Structures. John Wiley & Sons, 2006.
- Christopher Hammond. The Basics of Crystallography and Diffraction. International Union of Crystallography. Oxford University Press. Third Edition (2009).
- Gerald Burns and A. Mike Glazer. Space Groups for Solid State Scientists. Academic Press. Third Edition, 2013.
- Ron Jenkins and Robert L. Snyder. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. John Wiley & Sons, 1996.
- Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer
- Lev S. Zevin Giora Kimmel. Quantitative X-Ray Diffractometry. Springer. 1995.
- D. L. Bish and J. E. Post (editors). Reviews in Mineralogy. Volume 20, Modern Powder Diffraction. The Mineralogical Society of America, 1989.



Modulo 2

- Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry
- J. Scott, David C. Joy.; "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Fourth Edition, Springer (2018).
- S. J. B. Reed; "Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology", Second Edition, Cambridge University Press, Great Britain (2005).
- "Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications", edited by Weillie Zhou and Zhong Lin Wang, Springer, Nueva York (2007).
- P. Echlin; "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Cambridge Analytical Microscopy, Great Britain (2009).
- Siegfried, Hofmann; "Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science", Springer (2013).
- C.J. Powell and A. Jablonski; "Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, (2010) 178, 331-346.
- Fred A. Stevie and Carrie L. Donley; "Introduction to X-ray photoelectron spectroscopy", Journal of Vacuum Science & Technology A, 38, 063204 (2020).

Modulo 3

- Goldstein, J., Dale E. Newbury, Joseph.R. Michael, Nicholas W. M. Ritchie, John H. J. Scott, David C. Joy. 2018. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Fourth Edition. Springer, New Work, U.S.A.
- Lyman, C. E., D. E. Newbury, J. I. Goldstein, D. B. Williams, A. D. Romig Jr., J. T. Armstrong, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, K. 1990. Scanning electron microscopy, x-ray microanalysis, and analytical electron Microscopy. A Laboratory Workbook. Peters. Plenum press, New York and London.
- Goldstein, J. I., D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin. 1994. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists and geologists. Second edition, Plenum press, New York and London.
- Reed, S. J. B. 2005. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press, Great Britain.
- Riveros de la Vega, J. A. 1994. Microanálisis Cuantitativo. Principios básicos y situaciones experimentales. Universidad de Barcelona, Barcelona.
- Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications. 2006. Edited by Weillie Zhou and Zhong Lin Wang. Springer, Nueva York, U.S.A.
- Hayat, M. A. 1981. Fixation for Electron Microscopy. Academic Pres Inc. London.



-Echlin, P. 2009. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Cambridge Analytical Microscopy, Great Britain.

Modulo 4

-Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density; Particle Technology Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 2004; Vol.16.

-Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 2nd ed.; Academic press, 2014.

-Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 2015, 87 (9–10), 1051–1069.

-Villarroel-Rocha, J.; Barrera, D.; Sapag, K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. Mic. and Mesop. Mat. 2014, 200, 68-78

-Villarroel-Rocha, J.; Barrera, D.; García, A.; Jalil, M.E.; Sapag, K. Importance of the α s-plot Method in the Characterization of Nanoporous Materials. Adsorp. Science & Tech. 2013, 31 (2-3), 165-183

-Villarroel-Rocha, J.; Arroyo-Gómez, J.; Barrera, D.; Sapag, K. A new and reliable method to obtain micropore volume in nanoporous solids by gas adsorption based on Dubinin works and the thickness of the adsorbed layer. J. of Por. Mat. 2024, 31 (3), 1111-1120