

# PODSTAWY MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ I JEJ WYBRANE ZASTOSOWANIA W CHARAKTERYSTYCE KATALIZATORÓW NOŚNIKOWYCH

## 1. Wprowadzenie

Mikroskopia elektronowa to przydatna i coraz bardziej powszechna technika służąca do charakterystyki powierzchni, obszarów przypowierzchniowych, składu chemicznego oraz struktur materiałów o budowie nanostrukturalnej [1,2]. Od momentu wynalezienia transmisyjnego mikroskopu elektronowego stała się kluczową techniką pozwalającą obserwować struktury i materiały atomowych rozmiarów [3,4]. Zastosowanie znalazły różne metody mikroskopowe i spektroskopowe, takie jak:

- Transmisyjna mikroskopia elektronowa - TEM (*Transmission Electron Microscopy*),
- Skaningowa mikroskopia elektronowa - SEM (*Scanning Electron Microscopy*),
- Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa - STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*),
- Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego - EDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*)
- Spektroskopia strat energii elektronów - EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*),

Metody te wykorzystują wiązkę elektronów oraz ich oddziaływanie z materia, co pozwala uzyskać wiele ważnych informacji dotyczących analizowanych próbek, np. katalizatora nośnikowego [1,4].

Heterogeniczne katalizatory (nośnikowe) są istotnym przedmiotem badań ze względu na ich zastosowanie w przemyśle chemicznym, paliwowym, jak również w ochronie środowiska [4]. Szeroko stosowane w katalizie heterogenicznej są rozproszone cząstki metalu na porowatych nośnikach. Katalizatory te zwykle wykazują aktywność i selektywność w znacznym stopniu uzależnioną od warunków obróbki wstępnej. Metale mogą oddziaływać zarówno z redukującymi się (np.  $\text{TiO}_2$ ) jak i nieredukującymi się nośnikami (np.  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ta interakcja metal-nośnik znacząco wpływa na chemisorpcję i katalityczne właściwości fazy metalu. Dlatego też badania zmian zachodzących w różnych warunkach obróbki, dotyczące powierzchni i struktury

wewnętrznej, morfologii oraz struktury elektronowej, mają kluczowe znaczenie w wyjaśnieniu mechanizmu interakcji metal-nośnik, a także korelacji między strukturą a katalitycznymi właściwościami [5]. Główny wpływ na właściwości katalityczne katalizatora wywierają: struktura warstwy powierzchniowej fazy biorącej udział w reakcji oraz zjawiska, które na niej zachodzą podczas kontaktu z reagentami [6].

Wydajność materiałów katalitycznych zwykle zależy od precyzyjnej struktury atomowej i składu bardzo specyficznych miejsc aktywnych katalitycznie. Tym samym, konieczne staje się przeprowadzenie w układzie heterogenicznego katalizatora charakterystyki strukturalnej i chemicznej w skali atomowej w celu zidentyfikowania wszelkich istniejących struktur i relacji chemicznych [7]. Wraz z poprawą rozdzielczości mikroskopów możliwe jest obecnie bezpośrednie obrazowanie złożonych nanostruktur materiałów katalitycznych [3].

Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod aparaturowych, wykorzystujących różne zjawiska fizyczne, a zwłaszcza mikroskopii elektronowej, możliwe jest bliższe poznanie budowy powierzchni ciał stałych [7], a także niektórych podstawowych zjawisk na nich zachodzących [6]. Dlatego też mikroskopia elektronowa jest niewątpliwie jednym z najważniejszych narzędzi stosowanych w charakterystyce katalizatorów nośnikowych [3].

## 2. Mikroskop elektronowy

### 2.1 Ogólne informacje o mikroskopie elektronowym

Pierwszy transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) został zbudowany przez Ernsta Ruska i Maxa Knolla w Berlinie w latach 1931-1934 [8]. W roku 1986 Ruska za swój wynalazek otrzymał nagrodę Nobla z fizyki [3,9]. Często mikroskop elektronowy jest porównywany do optycznego, ponieważ zarówno optyka w mikroskopii elektronowej jak i mikroskopii świetlnej są podobne do siebie [1,9]. Jednakże, istnieją między nimi pewne różnice. Przyspieszane elektrony posiadają o wiele mniejszą długość fali niż długość fali światła widzialnego, bądź fotonów promieniowania UV, dzięki czemu mikroskopia elektronowa pozwala uzyskać dużo większą rozdzielczość w porównaniu do mikroskopii świetlnej. Kolejną istotną różnicą jest to, że elektrony oddziałują z materią znacznie silniej niż fotony [1], przez co konieczne jest stosowanie próżni [9], co najmniej  $10^{-4}$  Pa. Elektrony posiadają ładunek, dlatego też ich wiązka może zostać zogniskowana poprzez zastosowanie pola elektrycznego bądź magnetycznego. Wykorzystując pole elektrostatyczne, zogniskowaną wiązkę elektronów można w prosty sposób kontrolować [1].

Podstawowym elementem mikroskopu elektronowego jest kolumna zawierająca źródło elektronów (z którego emitowane są elektrony). Wstępnie ukształtowana wiązka elektronów w obszarze między katodą a anodą, zostaje rozprędzona uzyskując energię:

$$E = eU \quad (1)$$

(gdzie  $e$  – ładunek elektronu,  $U$  – napięcie między katodą a anodą) [10].

Poprzez wzrost napięcia zwiększamy pęd elektronów, a to powoduje zmniejszenie długości fali. Obecność wysokiej próżni w kolumnie pozwala na swobodne poruszanie się elektronów od działa do ekranu. Zastosowanie soczewek magnetycznych pozwala na płynną zmianę biegu elektronów.

Wiązka rozprędzonych elektronów padająca na próbkę wywołuje szereg efektów, wykorzystywanych w różnych aparaturach badawczych. Część z elektronów przechodzi przez preparat, a następnie skupiana jest przez układ trzech soczewek: obiektywową, pośrednią i projekcyjną. W dalszej kolejności elektrony przechodzą przez przesłonę i trafiają na ekran fluorescencyjny [11]. W zależności od tego czy jest to mikroskop transmisyjny czy skaningowy, zasada działania i elementy budowy w pewnym stopniu różnią się.

## 2.2 Wytwarzanie wiązki elektronów

Występują trzy główne rodzaje źródeł elektronów wykorzystywanych w mikroskopie elektronowym: wolfram, sześcioborek lantanu ( $\text{LaB}_6$ ) oraz działło z emisją polową (FEG – *Field Emission Gun*). Każde z nich posiada odmienne zalety [9]. FEG charakteryzuje się o wiele mniejszym rozmiarem źródła (do 5 nm) i daje o wiele większą jasność niż wolfram czy  $\text{LaB}_6$  (nawet 1000 razy więcej w stosunku do  $\text{LaB}_6$ ), jednakże jest ono znacznie droższe od dwóch pozostałych źródeł. Natomiast  $\text{LaB}_6$  [1,9] (nagrzewany do 1700-1900 K) [8] w stosunku do wolframowego źródła emituje węższą wiązkę elektronów ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), ma dłuższy czas życia i daje do 10 razy więcej jasności lecz tym samym potrzebuje dużo wyższej próżni (podobnie jak działło emisji polowej) [1, 9]. Zwiększona jasność pozwala na stosowanie większych prądów, co skutkuje poprawą czułości, kontrastu i uzyskaniem mniejszej średnicy wiązki, a w rezultacie lepszej rozdzielczości [1].

Generowanie wiązki w mikroskopie elektronowym może odbywać się poprzez termoemisję lub tak jak już wspomniano emisję polową. W termoemisji, do pokonania pracy wyjścia (powierzchniowej bariery potencjału) źródła stałego, czyli umożliwienia wyjścia elektronu z pasma przewodnictwa emitera, wykorzystywana jest energia cieplna, zaś w emisji polowej wykorzystuje się duże pole elektryczne, aby zmniejszyć powierzchniową barierę potencjału emitera [1].

Zazwyczaj działło elektronowe mikroskopu zbudowane jest z wolframowego włókna katodowego [12], nagrzewanego w próżni  $10^{-4}$  Pa do temperatury 2800 K, w celu zapewnienia elektronom energii większej od pracy wyjścia [1]. Przy tworzeniu wiązki pierwotnej elektronów, oprócz źródła elektronów, potrzebne jest również pole przyspieszające elektrony. Wytwarzane przez katodę (źródło) elektrony są rozprędzane w wyniku przyciągania przez anodę i przechodzą przez otwór znajdujący się w niej [13]. Kolimowanie oraz ogniskowanie emitowanych elektronów w wiązkę o średnicy 50  $\mu\text{m}$  odbywa się w cylindrze Wehnelta. Typowy potencjał anodowy dla SEM wynosi przeważnie 1-20 kV, zaś dla TEM 100-200 kV (a czasami nawet i więcej) [1].

Generowana wiązka elektronów ma naturę cząsteczkowo-falową. Długość tej fali  $\lambda$  (równanie 2) uzależniona jest od różnicy potencjałów pomiędzy katodą a anodą, zwanej napięciem przyspieszającym [10,13].

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (2)$$

gdzie:  $h$  - stała Plancka,  $m$  - masa elektronu,  $v$  - prędkość elektronu,  $p = mv$  - pęd elektronu [2].

Jeśli do równania (2) wstawimy zależność pędu od napięcia przyspieszającego, to powstały wzór przyjmie postać:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (3)$$

w którym:  $e$  – oznacza ładunek elektronu, a  $U$  – napięcie przyspieszające.

Następnie, po wstawieniu do równania (3) poprawek relatywistycznych (istotnych dla większych prędkości), równanie to przyjmie postać:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (4)$$

gdzie:  $c$  – prędkość światła,  $m_0$  – masa spoczynkowa elektronu.

Po wprowadzeniu wartości liczbowych dla:  $m_0$ ,  $c$  i  $e$ , otrzymamy:

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U(1 + 0,9788 \cdot 10^{-6}U)}} \quad [\text{nm}] \quad (5)$$

Dla napięć przyspieszających wykorzystywanych w obecnych mikroskopach elektronowych wymagane jest stosowanie poprawki relatywistycznej. Wyznaczone wartości długości fali ze

wzoru (5) dla napięć przyspieszających: 100, 200 i 300 kV, wynoszą odpowiednio: 3,7; 2,5 i 1,97 pm [13]. Dlatego też im większe napięcie przyspieszające tym mniejsza długość fali i lepsza rozdzielczość uzyskiwana w mikroskopie [1,13].

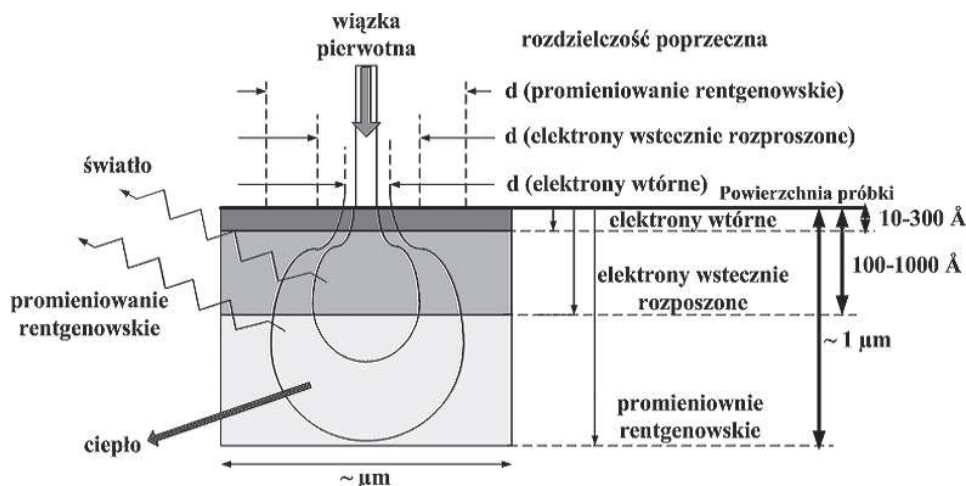
### 2.3 Oddziaływanie elektronów z próbką

Elektrony padające na próbkę zderzają się z jej atomami, w wyniku czego: tracą energię kinetyczną, ulegają całkowitemu pochłonięciu, odbiciu od próbki lub powodują emisję promieniowania bądź mogą przeniknąć przez preparat, z którym oddziałują [9]. Pochłonięta energia przekształcana jest przede wszystkim w ciepło. Grubość próbki oraz jej skład chemiczny to dwa czynniki wpływające na stosunek liczby elektronów odbitych, przechodzących i pochłoniętych. Przy czym, wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków obecnych w próbce maleje liczba elektronów pochłoniętych, a rośnie odbitych.

W cienkich preparatach znaczna część elektronów przenika je na wylot. Energia, którą posiadają elektrony wiązki jest wytracana podczas oddziaływań z elektronami atomów próbki (rozpraszanie nieelastyczne) bądź nie zmieniając swojej energii elektrony pierwotne zmieniają kierunek lotu w wyniku kontaktu z jądrami atomowymi (oddziaływanie elastyczne). W przypadku rozpraszania nieelastycznego, jego intensywność uzależniona jest od składu chemicznego, gęstości i grubości próbki. Wzrost gęstości i grubości powoduje jednocześnie intensywniejsze rozpraszanie, na które nie ma wpływu rodzaj próbki (niezależnie czy jest ona krystaliczna czy amorficzna) [13].

Na Rys. 1 przedstawione zostały sygnały powstające podczas oddziaływania elektronów z próbką w SEM, a także przedstawiono obliczone głębokości i objętości, z których pochodzą te sygnały.

Objętość, w środku której 95% elektronów ulega rozproszeniu określana jest jako strefa oddziaływania [1].

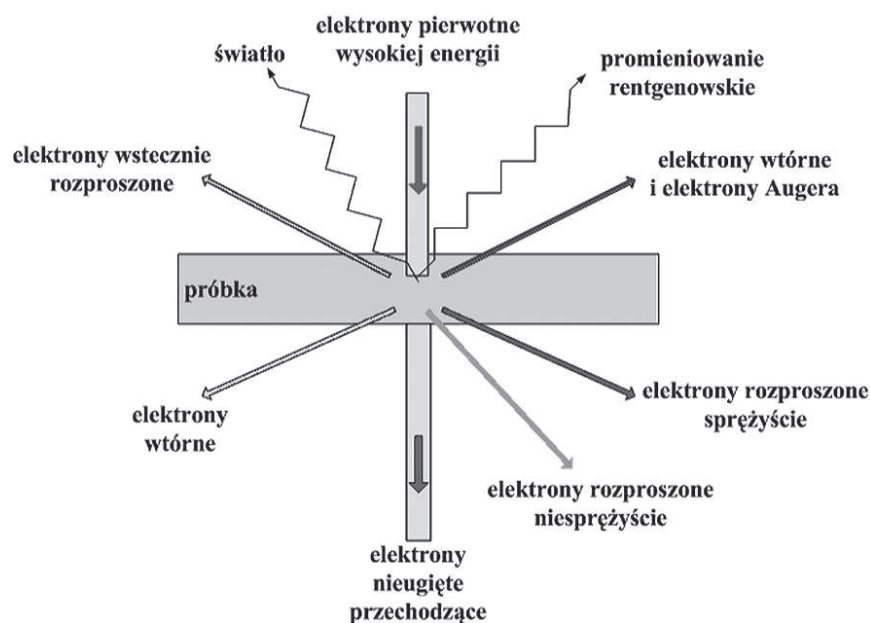


**Rys. 1.** Schematyczny rysunek oddziaływania elektronów z materiałem w grubej próbce (próbka objętościowa) [1,13].

Zarówno głębokość jak i powierzchniowe rozmycie strefy wnikania w próbce są niemalże proporcjonalne, odpowiednio, do  $U^2$  oraz  $U^{-3/2}$ , przy czym  $U$  oznacza napięcie przyspieszające. W przeciwieństwie do materiałów o mniejszej liczbie atomowej, materiały o dużej (średniej) liczbie atomowej będą wykazywały mniejszą głębokość wnikania elektronów oraz większe powierzchniowe rozmycie obszaru wnikania.

Dla porównania, na Rys. 2 przedstawione zostały sygnały wytwarzane w cienkich próbkach przeznaczonych do analizy TEM [1].





Rys. 2. Ogólny schemat przedstawiający oddziaływanie elektronu z materią w przypadku cienkiej próbki (cienka folia) [1,13-15].

Każde z powstałych promieniowań jest generowane z różnej głębokości i objętości próbki. Wzrost energii elektronów wiązki padającej, czyli wzrost napięcia przyspieszającego wiąże się ze wzrostem objętości oraz głębokość obszaru, z którego emitowane są poszczególne sygnały [13].

W wyniku oddziaływania elektronów pierwotnych z próbką, emitowane są różne rodzaje elektronów, które wykorzystuje się do analizy składu chemicznego oraz do tworzenia obrazu [1]. Do elektronów tych należą:

- **Elektrony wtórne (SE - Secondary Electrons)** - posiadają energię kinetyczną mniejszą niż 50 eV [1,13]. W dużym stopniu są to elektrony, pochodzące z atomów występujących blisko powierzchni ciała stałego, wyemitowane w wyniku zderzeń z elektronami wiązki pierwotnej [1,9]. Elektronami wtórnymi mogą być także elektrony pierwotne, które straciły całą energię przy rozpraszaniu i wydostały się z powierzchni. Ich gęstość  $\delta$  (liczba wyemitowanych przez elektron pierwotny), zależy od napięcia przyspieszającego. Elektrony te stanowią liczną grupę [1], a przez to są ogólnie wykorzystywane do formowania obrazów SEM [1,9].
- **Elektrony wstecznie rozproszone (BSE - Backscattered Electrons)** - to elektrony pierwotne ulegające odbiciu sprężystemu od jąder atomowych próbki [1,9,14] i opuszczające powierzchnię oddziaływania z niewielką zmianą energii kinetycznej [1,14]. Wydajność tych elektronów  $\eta$  nie zależy od napięcia przyspieszającego i jest niewielka w stosunku do gęstości. Podobnie jak poprzednicy (elektrony wtórne) wykorzystuje się je również do tworzenia obrazu w SEM, gdyż  $\eta$  jest silnie powiązane z liczbą atomową  $Z$  (w odróżnieniu do  $\delta$ ) [1,9]. Dlatego też w celu rozróżnienia faz różniących się liczbą atomową, stosuje się technikę obrazowania z elektronami wstecznie rozproszonymi BSE [1].
- **Elektrony Augera i emisja promieniowania rentgenowskiego**

Elektrony Augera generowane są z niewielkiej głębokości próbki [13]. Wiązka pierwotna powoduje wzbudzenie atomu przez wybitego elektronu z powłoki wewnętrznej, po czym powraca on do stanu równowagi na skutek przeskoków elektronu z poziomu o wyższej energii na wolne miejsce na powłoce wewnętrznej [1,14]. Podczas tego zjawiska uwalniany jest nadmiar energii ( $\Delta E$ ) związany z różnicą energii między poziomami energetycznymi elektronów. Wyemitowana różnica energii może przyczynić się do emisji niskoenergetycznych (100-1000 eV)

elektronów Augera, promieniowania rentgenowskiego [1,14,16] bądź fotonów światła widzialnego o długości fali  $\lambda = hc/\Delta E$  [1,14]. Elektrony Augera są bardzo ważne w analizie składu chemicznego warstw powierzchniowych [1,13]. Charakterystyczne dla danego pierwiastka energia i długość fali promieniowania rentgenowskiego, są również wykorzystywane do analizy składu chemicznego [1].

#### **2.4 Astygmatyzm, aberracja sferyczna, chromatyczna oraz korekcja obrazu**

Największą wadą soczewek mikroskopowych jest astygmatyzm, co oznacza, że soczewka nie ma idealnej symetrii osiowej i w dwóch prostopadłych kierunkach posiada różną ogniskową. Promienie przebiegające przez pewne punkty soczewki są skupiane w innych punktach, a powstały obraz jest rozmyty w każdym kierunku lub ma ostre kontury w jednym z kierunków. Taki rodzaj błędu kompensuje się przy użyciu stygmatora.

Aberracja chromatyczna związana jest z różnym odchyleniem elektronów o różnych prędkościach. Wskutek boltzmannowskiego rozkładu energii elektronów, długość fali elektronów rozmyta jest w pewnym zakresie. Rozmycie zależy również od typu katody, jak i może być spowodowane pewną niestabilnością napięcia przyspieszającego. Dodatkowo w przypadku soczewek, w których dochodzi do odchylenia wiązki po przejściu przez preparat, rozmycie zachodzi także wskutek strat energii elektronów związanych z tym przejściem. W transmisyjnym mikroskopie elektronowym kluczowy staje się ten ostatni czynnik, a jego wpływ można zminimalizować poprzez stosowanie cienkich preparatów [13].

Aberrację chromatyczną usuwa się również przez zastosowanie monochromatora umieszczonego zaraz za działem elektronowym [17].

Wada polegająca na różnym skupianiu wiązki przez obszary skrajne oraz środkowe soczewki określana jest jako aberracja sferyczna. Całkowite wyeliminowanie jej jest nie możliwe. Dlatego też bardzo ważne staje się, aby wiązka przechodziła przez środkową część soczewki, co można uzyskać poprzez centrowanie mikroskopu i stosowanie przesłon o niewielkich średnicach otworów [13].

W badaniach nanomateriałów szczegółowa znajomość struktury, aż do poziomu atomowego, ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia ich właściwości fizycznych. Wykazano, że w przypadku wielu materiałów ich właściwości fizyczne zależą bezpośrednio od ich mikro- lub nanostruktur wraz z powierzchnią międzyfazową i wszelkimi defektami. Kompletna mikrostruktura musi być dokładnie reprezentatywna, aż do poziomu atomowego, w celu uzyskania dokładnego odwzorowania. Dlatego, też niezbędne są skuteczne metody wysoko rozdzielczego obrazowania. W konwencjonalnym (skaningowo) transmisyjnym mikroskopie elektronowym rozdzielczość obrazu jest ograniczona głównie przez aberracje sferyczne soczewek obiektywu mikroskopu. Obecnie możliwe jest korygowanie aberracji sferycznych poprzez zastosowanie korektora aberracji sferycznych, co znacznie poprawia rozdzielczość, a tym samym obraz stają się łatwiejszy do interpretacji.

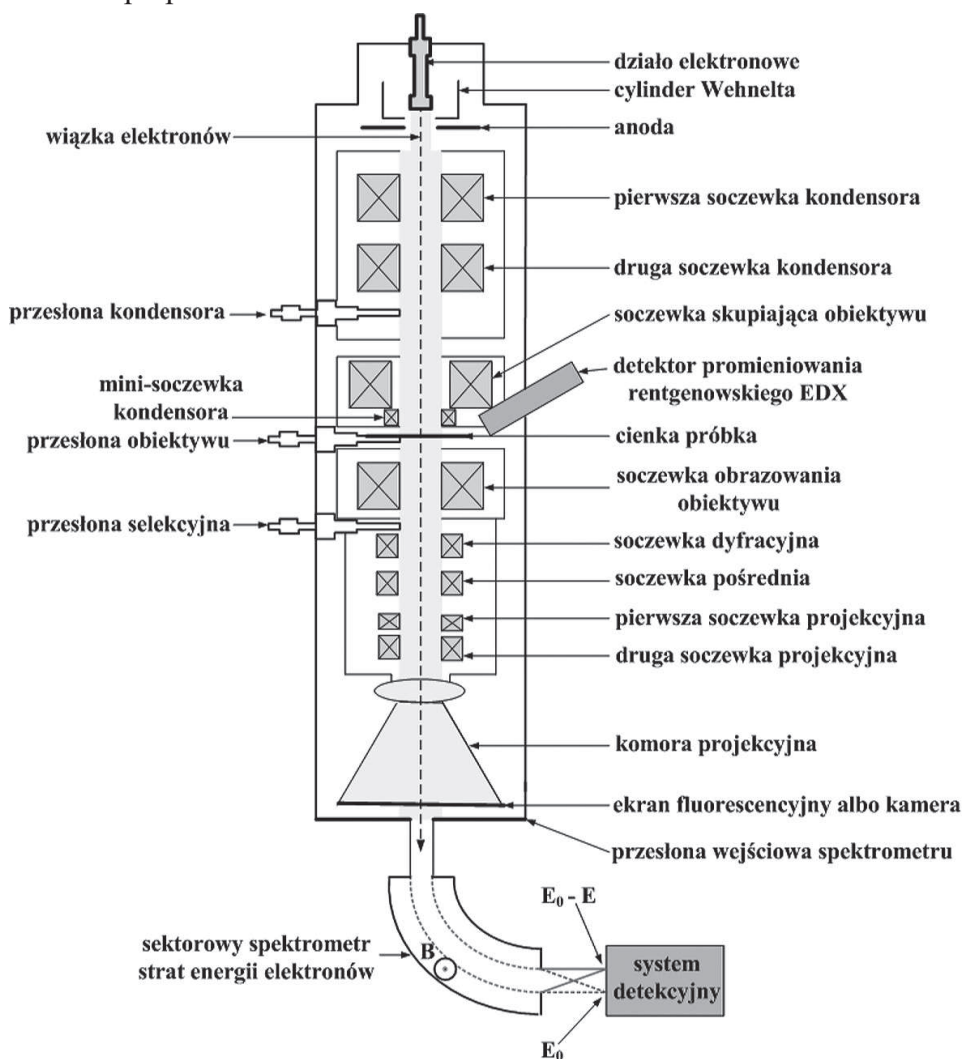
W STEM, korekcja aberracji oznacza ostrzejszą, jaśniejszą wiązkę, dającą silniejszy sygnał, wyższy kontrast obrazu, większą czułość analityczną i imponująco dużą rozdzielczość przestrzenną. Wprowadzenie tej technologii jest zatem przełomem atomowej rozdzielczości S/TEM w analizie nanomateriałów [17].

### **3. Transmisyjny Mikroskop Elektronowy (TEM)**

#### **3.1 Krótka charakterystyka transmisyjnego mikroskopu elektronowego**

Transmisyjny mikroskop elektronowy to przyrząd, stosowany w celu prześwietlenia próbki, za pomocą wytworzonej w nim i odpowiednio uformowanej wiązki elektronów [13]. Podstawową część mikroskopu stanowi kolumna, zawierająca urządzenia wytwarzające oraz formujące

pierwotną wiązkę elektronów, ekran, próbkę, urządzenie rejestrujące obraz i ewentualnie inne urządzenia. Do pozostałych układów mikroskopu można zaliczyć: układ wysokiego napięcia (wytwarzający wysokie napięcie przyspieszające elektrony), układ próżniowy (utrzymujący odpowiednią próżnię w mikroskopie) oraz układ sterowania (sterujący całym mikroskopem). W górnej części mikroskopu znajduje się działo wraz z doprowadzeniem wysokiego napięcia. W środku działa umiejscowiona jest katoda, emitująca elektrony [9, 13]. Poniżej działa umieszczona jest anoda. Dzięki napięciu przyspieszającemu przyłożonemu między katodę a anodą, dochodzi na tym odcinku do przyspieszania elektronów, które to następnie przez otwór znajdujący się w anodzie przemieszczają się do niższych części kolumny [13]. W prostych mikroskopach transmisyjnych stosuje się napięcie przyspieszające w zakresie od 100 do 200 kV. Średnionapięciowe urządzenia tego typu pracują w zakresie od 200-500 kV, zaś wysoko napięciowe osiągają napięcia nawet 500–3 MV i tym samym zapewniają lepszą transmisję oraz rozdzielczość [18]. Następnie, wyemitowana rozbieżna wiązka elektronów przechodząca przez anodę jest formowana przez soczewki elektromagnetyczne (soczewki kondensora). Oprócz soczewek kondensora (zazwyczaj dwóch), występuje również przesłona kondensora, odcinająca elektrony rozproszone. Natomiast same kondensory zmieniają średnicę, skupienie i jasność wiązki elektronów na preparacie.



Rys. 3. Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) [1,9,18].

Tuż za kondensorem znajduje się komora preparatywna, wraz ze stolikiem preparatowym. Preparat umieszczony jest między soczewkami obiektywu wraz z przesłoną odcinającą elek-

trony rozproszone, zwaną przesłoną obiektywu, służąca do zmiany kontrastu. Za przesłoną tą znajduje się kolejna przesłona zwana selekcyjną. Stosowana w celu ograniczenia wielkości obszaru, poddawanego dyfrakcji.

Układ elektrono-optyczny tworzący obraz stanowi obiektyw razem z soczewkami: pośrednią i projekтором [13].

Powstający obraz mikroskopowy jest wyświetlany za pomocą projektor na ekranie znajdującym się u dołu kolumny albo na znajdującym się pod nim urządzeniu fotograficznym. Dodatkowo, między soczewką projektor a komorą z ekranem występuje specjalna przesłona, która odcina wiązkę elektronów oraz minimalizuje przepływ cząsteczek gazu z obszaru o niższej próżni do górnej części kolony.

Mikroskop transmisyjny może być wyposażony w spektrometr strat energii elektronów (EELS), (znajdujący się pod ekranem: Rys. 3) [13], a także w spektrometr rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (EDS) [19].

### 3.2 Powstawanie obrazu

Głównym zadaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego jest formowanie powiększonego obrazu prześwietlanego preparatu (nazywanego obrazem w jasnym polu), obrazu wytworzonego za pomocą soczewek z wiązki przechodzącej bądź, za pośrednictwem detektora elektronów: wtórnych, odbitych lub przechodzących (STEM). W przypadku preparatów krystalicznych w TEM występuje możliwość tworzenia dodatkowo innych rodzajów obrazów:

- w ciemnym polu,
- wysokiej rozdzielczości

Oprócz wymienionych wyżej obrazów mają miejsce również obrazy mikrodyfrakcyjne i nanodyfrakcyjne, pozwalające na pozyskanie obrazu dyfrakcyjnego z niewielkiego obszaru preparatu (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*).

W mikroskopie transmisyjnym obraz powstaje poprzez oddziaływanie preparatu z padającą wiązką elektronów, co w rezultacie skutkuje powstaniem kontrastu. Tworzenie obrazów uzależnione jest również od grubości próbki [13]. Preparat musi być cienki, zazwyczaj w przedziale od 5 – 100 nm [18], aby mogła zajść transmisja elektronów [9]. Przedział ten uzależniony jest od średnicy i składu pierwiastków badanej próbki [18].

#### 3.2.1 Obraz w jasnym polu

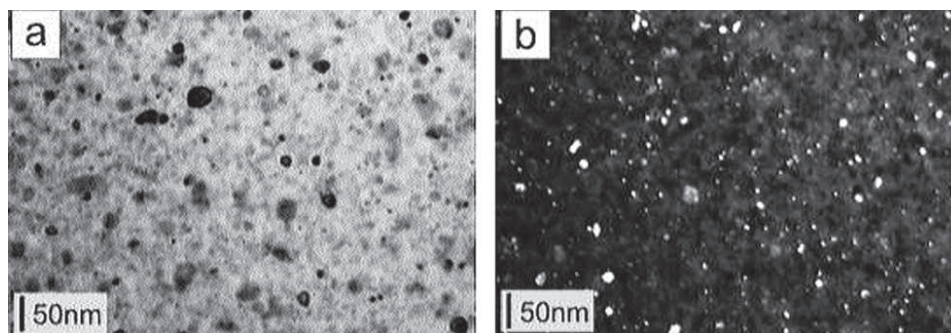
Wiązka elektronów padająca prostopadłe na próbkę ulega częściowemu rozproszeniu, generując tym samym obraz w jasnym polu. Elastycznie i nieelastycznie rozproszone elektrony po ugięciu trafiają na przesłoną obiektywu, która pochłania je całkowicie, zaś elektrony nieugięte przechodzą przez otwór przesłony. Następnie elektrony te, dzięki soczewce obiektywu, tworzą pierwszy obraz pozorny, który powiększany jest przez soczewkę pośrednią i projekcyjną, a w dalszej kolejności rzutowany na ekran. Powstający na ekranie obraz posiada kontrast, ponieważ obszary, w których elektrony zostały rozproszone, są widoczne, jako ciemne, natomiast reszta, jako jasne (stąd też pochodzi nazwa obrazu w jasnym polu, powstającego przez wiązkę nieugiętą). Podczas analizy próbek krystalicznych, w których w znacznej części występuje kontrast dyfrakcyjny, praktyczne jest stosowanie goniometru, dzięki któremu na obrazie można zaobserwować różne elementy struktury: granice ziaren, dyslokacje, pola naprężeń czy też wady w ułożeniu atomów. Obszary, które dla żadnej z płaszczyzn nie spełniają prawa Bragga, są jasne, natomiast, te które ściśle spełniają to prawo są czarne (Rys. 4a) [13].

#### 3.2.2 Obraz w ciemnym polu

Obraz w ciemnym polu generowany jest przez jedną z wiązek, która uległa ugięciu. Jego cechą charakterystyczną jest duży kontrast. Na obrazie w ciemnym polu obserwujemy białe obszary na czarnym tle (Rys. 4b). Obszary te pochodzą od wiązki ugiętej, tzn. od wybranej wiązki,



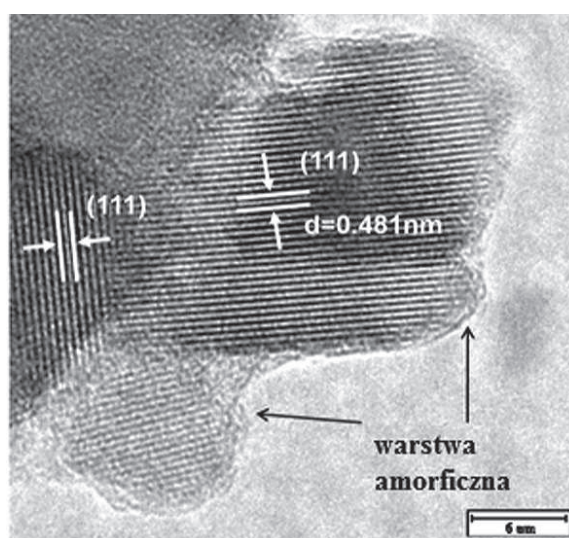
która ulega dyfrakcji na fazie [13]. Zazwyczaj przedstawia się obrazy zarówno w jasnym jak i w ciemnym polu [20], razem z opisem refleksu z którego powstał (często również dodawany jest dyfraktogram wraz z określonym refleksiem). Poprzez takie obserwacje możemy w prosty sposób zidentyfikować występujące fazy. Jeśli przy określonym refleksie na obrazie w ciemnym polu, dana faza jest biała, to przez zastosowanie dyfraktogramu możemy tą fazę zidentyfikować [13].



Rys. 4. Porównanie obrazów warstwy  $C_{60}$ -Pd (a) w jasnym polu i (b) w ciemnym polu [20].

### 3.2.3 Obraz wysokorozdzielczy

W obrazie powstałym za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu transmisyjnego (HRTEM - *High-resolution Transmission Electron Microscopy*) [2, 21] występują płaszczyzny atomowe, widoczne w postaci linii (Rys. 5) [13,18]. Płaszczyzny te utworzone zostały w wyniku interferencji wiązki przechodzącej z wiązką, która została ugięta na określonej płaszczyźnie atomowej. Przy interferencji z pojedynczą wiązką ugiętą, na obrazie obserwujemy równoległe linie ułożone w określonym kierunku, przy czym odległość między nimi to odległość międzypłaszczyznowa. Przy większej ilości wiązek, powstające linie nakładają się (krzyżują) i w rezultacie obserwujemy nawet pojedyncze atomy. W przypadku takiego typu obrazów używa się powiększeń nawet do kilku milionów razy, gdyż posiadają one rozdzielczość rzędu paru dziesiątych nanometra [13].



Rys. 5. Obraz HRTEM przedstawiający amorficzny węgiel pokryty  $Li_4Ti_5O_{12}$ . Na obrazie widoczne są płaszczyzny atomowe  $Li_4Ti_5O_{12}$ , wraz z zaznaczonymi odległościami międzypłaszczyznowymi oraz orientacjami krystalograficznymi [22].

Obrazy HRTEM pozwalają obserwować strukturę krystaliczną w niewielkich obszarach [2, 15], granice międzyfazowe, defekty w ułożeniu atomów [13], zmiany orientacji krystalogra-

ficznej [2, 13], wiązania chemiczne [2], granice między ziarnami i podziarnami, a także pozwalają rozróżnić fazy amorficzne i krystaliczne [13].

Mikroskopy wysokiej rozdzielczości (HRTEM) do swojej pracy wymagają wysokiej próżni [2].

### 3.3 Dyfrakcja elektronów

Dyfrakcja polega na ugięciu wiązki elektronów przechodzących przez próbkę o budowie krystalicznej. Po przejściu części elektronów padających przez preparat dochodzi do zjawiska dyfrakcji i utworzenia wiązek ugiętych. Pozostała część elektronów, generuje wiązki nieugięte [13]. Powstała dyfrakcja pozwala na otrzymanie obrazu dyfrakcyjnego nazywanego dyfraktogramem. Obraz ten przedstawia intensywną wiązkę nieugiętą oraz wiązki ugięte, spełniające prawo Bragga:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

gdzie:  $n$  - rząd ugięcia,  $\lambda$  - długość fali,  $d$  - odległość międzypłaszczyznowa,  $\theta$  - kąt ugięcia wiązki [12].

Ilość wiązek ugiętych jest równa ilości płaszczyzn sieciowych posiadających odmienne wskaźniki  $hkl$  (wskaźniki Millera) [13].

Obraz dyfrakcyjny dla materiału polikrystalicznego (zawierającego przypadkowo zorientowane ziarna), posiada współśrodkowe pierścienie o promieniu  $r$  (odległość refleksu od plamki centralnej), których długości są równe odległościom międzypłaszczyznowym  $d$  (Rys. 6) [1,12]. Stosując zależność:

$$r/L = 2\theta = \lambda/d \quad (7)$$

lub

$$rd = L\lambda = C \quad (8)$$

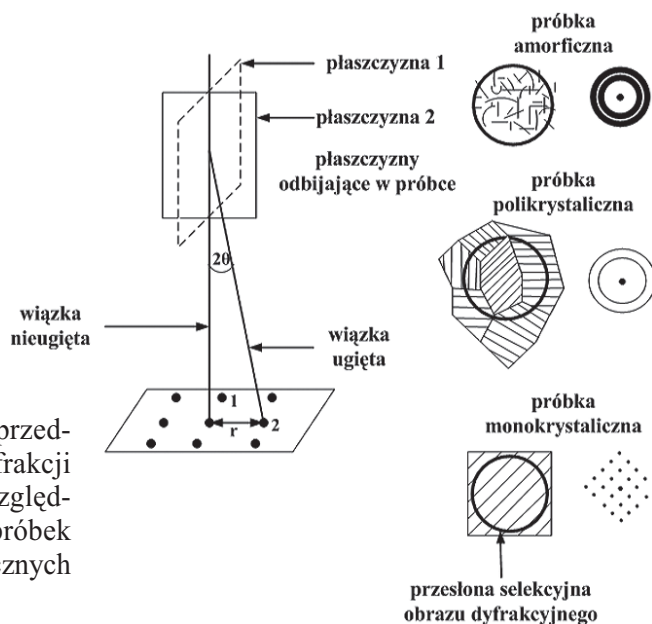
(gdzie:  $L$  to długość kamery,  $C$ -stała dyfrakcyjna mikroskopu, a  $2\theta \approx 2\sin\theta$  - oznacza kąt ugięcia elektronów) [1,13], możemy dokonać analizy tego rodzaju obrazu [1].

Wykonując odpowiednie przekształcenia równania (6) ( $2\sin\theta$  zastępując  $\tan 2\theta$ ) i korzystając z równania (8) możemy wyznaczyć wartość  $r$ , za pomocą następującego wzoru:

$$r = L \tan 2\theta \quad (9)$$

Dyfraktogram próbki polikrystalicznej, to zbiór nałożonych na siebie obrazów dyfrakcyjnych, pochodzących od krystalitów, z których zbudowany jest ten polikryształ [13].

W przypadku preparatu monokrystalicznego, dyfraktogram składa się z punktów ułożonych w odległości proporcjonalnej do  $\lambda/d$ , rozmieszczonych na kierunku prostopadłym do płaszczyzn  $d$ . (Rys. 6) [1].



**Rys. 6.** Schematyczny rysunek przedstawiający geometrię dyfrakcji elektronów w TEM z uwzględnieniem dyfrakcji dla próbek amorficznych, polikrystalicznych i monokrystalicznych [1].

Dla materiałów amorficznych obraz dyfrakcji to zbiór rozmytych pierścieni dyfrakcyjnych, które wynikają z przypadkowych odległości między atomami oraz wpływa na funkcję rozkładu radialnego.

Dyfraktogram elektronów jest odwzorowaniem sieci odwrotnej (określanej przestrzenią Fouriera), która jest prostopadła do kierunku padającej wiązki elektronów (dwa wektory sieci odwrotnej tworzą wektor kierunku wiązki odwrotnej). Przeprowadzenie analizy dyfraktogramów, powstałych przy dwóch różnych kierunkach wiązki pierwotnej (dwa różne odwzorowania sieci odwrotnej), daje możliwość zdefiniowania sieci rzeczywistej, a tym samym komórki podstawowej [1].

### 3.3.1 Wskaźnikowanie elektronowych obrazów dyfrakcyjnych

Za pomocą procedury wskaźnikowania, możemy określić, od których płaszczyzn wywodzą się dane refleksy bądź pierścienie obecne na dyfraktogramie. W przypadku materiałów polikrystalicznych, posiadających dyfraktogram pierścieniowy, proces wskaźnikowania polega na określeniu grupy  $\{hkl\}$  płaszczyzn odbijających, poprzez wyznaczenie z równania (9) odległości międzypłaszczyznowych. Dokonując porównania tych odległości z wartościami tablicowymi możemy zidentyfikować analizowaną substancję i przypisać odpowiednim pierścieniom wyznaczone wskaźniki  $\{hkl\}$ .

W przypadku próbek, w których skład wchodzi krystality o różnorodnych strukturach krystalicznych, możliwa jest ich identyfikacja oraz wskaźnikowanie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od tych struktur.

Dla monokryształów, których refleksy generują obrazy dyfrakcyjne punktowe, uwzględnienie zależności geometrycznych będących wynikiem wzajemnego położenia refleksów umożliwia nadanie im szczegółowych wskaźników  $\{hkl\}$ .

Do głównych umiejętności wskaźnikowania należy wskaźnikowanie najprostszych dyfraktogramów punktowych. Do takich dyfraktogramów zalicza się zarówno dyfraktogramy powstałe z monokryształu jak i z kilku ziaren (np.: od dwóch odmiennych faz).

Rozwiązanie tego typu obrazu dyfrakcji umożliwia:

- wyznaczenie orientacji krystalograficznej poszczególnych krystalitów w stosunku do wiązki padającej,
- rozpoznanie występujących faz,
- wyznaczenie orientacji krystalograficznej pomiędzy krystalitami [13].

### 3.4 Transformata Fouriera w mikroskopii elektronowej

Transformacja Fouriera umożliwia przekształcenie przestrzennej dziedziny obrazu do dziedziny częstotliwości. Konstrukcja obrazu w dziedzinie częstotliwości jest całkowicie inna niż w dziedzinie oryginalnej. Obraz w dziedzinie częstotliwości zawiera piksele ułożone przeważnie w postaci okręgów. Zgodnie z założeniami transformaty Fouriera, dowolny sygnał spełniający określone warunki, można rozłożyć na nieskończoną liczbę składowych sinusoidalnych o odpowiedniej amplitudzie, częstotliwości i fazie. Zazwyczaj wprowadza się przybliżenia sygnału poprzez kilka składowych sinusoidalnych o określonych częstotliwościach.

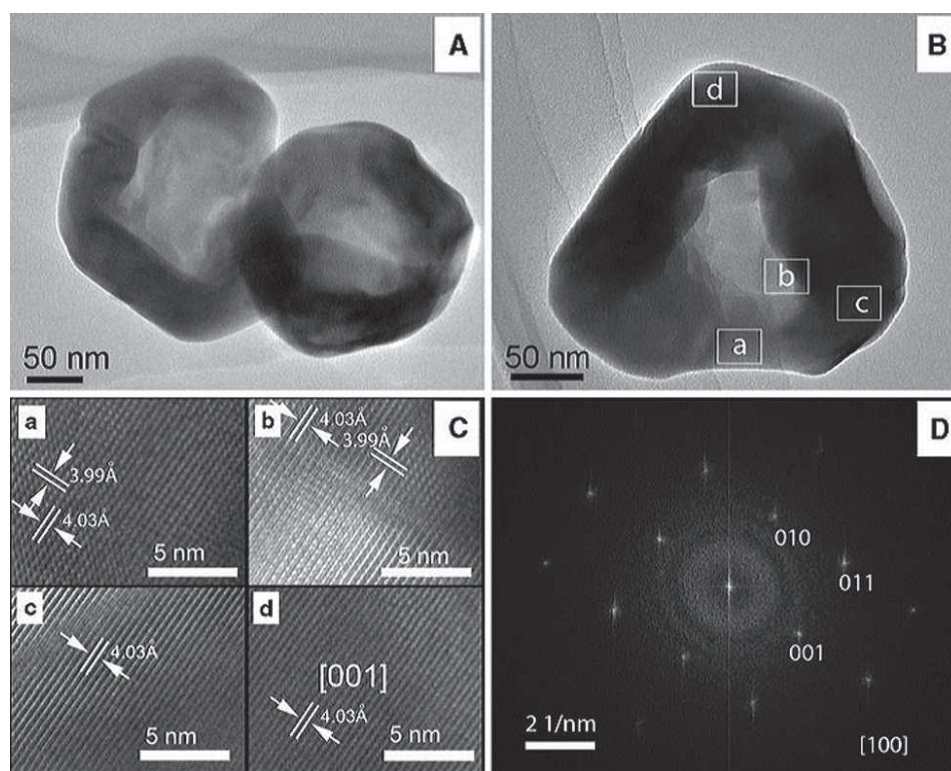
Przy przetwarzaniu cyfrowych obrazów pomocna jest jednak cyfrowa odmiana transformacji Fouriera, a konkretnie algorytm szybkiej cyfrowej transformacji Fouriera (FFT - *Fast Fourier Transform*), który pozwala na istotne ograniczenie liczby wykonywanych operacji, a w rezultacie przyczynia się do skrócenia czasu obliczeń. Transformata Fouriera przekształca obraz do dziedziny częstotliwości. Dzięki temu częstotliwości obrazu powiązać można z kontrastami zawartymi w rozpatrywanym obrazie. Wysoki kontrast oznacza wysoką częstotliwość, natomiast niski kontrast określa niską częstotliwość. Krawędzie powierzchni występujących w obrazie o identycznej barwie, znajdujących się na tle o barwie innej od barwy tych powierzchni, to obszary posiadające wysoką częstotliwość.



W mikroskopii elektronowej transformata stosowana jest w celu ujawnienia informacji w obrazie niewidocznych podczas jego bezpośredniej obserwacji [23]. Moduł kwadratu z FFT wysokiej rozdzielczości obrazu jest określany dyfraktogramem [8]. Informacje zawarte w obrazie transformowanym są identyczne do tych zawartych w obrazie źródłowym, z tym że, transformata generuje obraz uporządkowany [24]. Zastosowanie cyfrowej obróbki i analizy obrazu mikrostruktury pochodzącego z mikroskopu elektronowego, a przede wszystkim transformaty Fouriera może dostarczyć informacji jakościowych i ilościowych o próbce [23]. Obecnie, zapis cyfrowego obrazu pozwala również na obserwacje dyfraktogramu w czasie rzeczywistym [8].

Wykorzystanie transformaty Fouriera gęstości elektronowej cząsteczki może być bardzo przydatne w rozwiązaniu problemu faz w przypadku kryształów molekularnych. Przyjmuje się jako znaną konformację cząsteczki, tak by można było znaleźć jedyne niewiadome, jakimi są orientacje tych cząsteczek oraz ich położenia w sieci. Tym sposobem można otrzymać potwierdzenie hipotezy wyjściowej dotyczącej struktury cząsteczki. Kolejne postępowania, pozwalają na precyzyjne wyznaczenie parametrów geometrycznych, kątów walencyjnych modelu początkowego oraz odległości międzyatomowych [10].

FFT wykorzystuje się do przekształcania obrazów i modelowania struktur. Pozwala ona również na uzyskanie użytecznych informacji krystalograficznych (np.: orientacji płaszczyzn atomowych) cząstek widocznych w obrazach HRTEM. Możliwość kontroli wielkości obszaru, z którego otrzymuje się FFT, umożliwiła uzyskanie informacji krystalograficznych z małych regionów występujących w nanocząstkach [15].



**Rys. 7.** (A i B) zdjęcie TEM nanocząstek  $\text{BaTiO}_3$ . (C) obrazy HRTEM poszczególnych fragmentów (a, b, c, d) zaznaczonych na obrazie (B); (D) FFT z obrazu (a) [25].

Rys. 7 (D) przedstawia transformatę Fouriera, z obrazka (Ca), na której zidentyfikowano poszczególne płaszczyzny sieciowe występujące w tym fragmencie próbki, a jednocześnie określono odpowiednie odległości między płaszczyznowe, które zostały zaznaczone na obrazku (Ca).

Transformację Fouriera stosuje się również w celu usuwania różnego rodzaju zakłóceń występujących w obrazie powstałym w mikroskopie elektronowym.



### 3.5 Środowiskowy transmisyjny mikroskop elektronowy (ETEM)

W nanotechnologii istotne są wyjątkowe właściwości nanofazowych układów oraz nanocząstek tworzących takie układy. Działanie tych układów może w dużym stopniu zależeć od wielkości i kształtu cząstek oraz interakcji zachodzących między nimi. Na ogół na ukształtowanie układów nanofazowych wpływa również temperatura i atmosfera otoczenia związana z zachodzącą reakcją (gaz-ciało stałe). Ponadto w trakcie docelowego stosowania nanocząstki często poddawane są działaniu wysokiej temperatury oraz ciśnienia, w wyniku czego ich budowa i chemia może ulec zmianie. Z tych względów przeprowadza się badania układów nanocząsteczkowych w różnych atmosferach i temperaturach otoczenia [26].

Mikroskop pozwalający na obserwacje in-situ procesów chemicznych nazywa się środowiskowym transmisyjnym mikroskopem elektronowym (ETEM - *Environmental Transmission Electron Microscopy*) [26,27]. Wykorzystuje się go do analizy na poziomie atomowym dynamicznie zachodzących reakcji chemicznych pod wpływem zmiennych temperatur i ciśnień gazu [28]. ETEM pozwala na kontrolowanie atmosfery wokół próbki, a jednocześnie umożliwia wykonanie wszystkich analiz mikroskopowych o wysokiej rozdzielczości przestrzennej (dyfrakcji elektronów, obrazu w ciemnym polu, obrazu w jasnym polu itp.) dostępnych w tradycyjnym transmisyjnym mikroskopie elektronowym [26].

Obserwacje przy użyciu ETEM umożliwiają również:

- dynamiczne badanie in situ reakcji w różnych temperaturach na poziomie atomowym,
- określenie, diagramów fazowych nanomateriałów w funkcji temperatury i ciśnienia gazu,
- poprawienie jakości katalitycznych cząstek przez zrozumienie ich funkcji w zachodzących reakcjach,
- badanie przejść fazowych in situ na poziomie atomowym,
- syntezywanie nowszych i lepszych nanomateriałów [28],
- zainicjowanie reakcji chemicznych i badanie ich zachowania in situ [28,29],
- odkrywanie nowych nanomateriałów przez tworzenie materiałów i nanostruktur in situ [28].

Poprzez staranne zaplanowanie i wykonanie eksperymentu za pomocą środowiskowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego możliwe jest pozyskanie termodynamicznych i kinetycznych informacji, pozwalających wnioskować na poziomie atomowym o zachodzącym procesie.

Ogólnie rzecz biorąc ETEM określany jest, jako nanolaboratorium do syntezy i charakterystyki nanomateriałów [26].

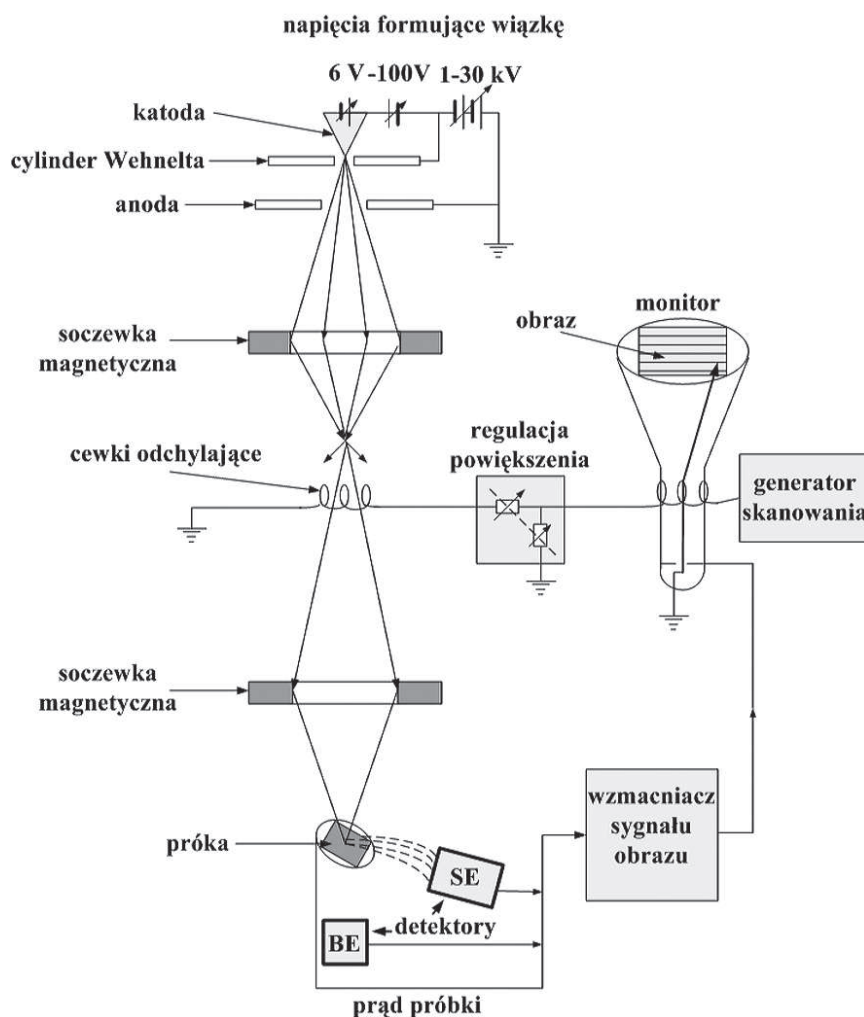
## 4. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM)

### 4.1 Krótka charakterystyka skaningowej mikroskopii elektronowej

W 1935 roku niemiecki fizyk Knoll przedstawił w artykule naukowym ideę budowy mikroskopu wykorzystującego skanującą wiązkę elektronów w celu uzyskania obrazu powierzchni próbki. W swoim pierwszym doświadczeniu naukowiec ten osiągnął zdolność rozdzielczą wynoszącą 100  $\mu\text{m}$  i tym samym otrzymał pierwszy skaningowy obraz powierzchni próbki (topografie) [13].

Skaningowa mikroskopia elektronowa stanowi bardzo użyteczną technikę obrazowania mikrostruktur powierzchniowych [1,9]. Jej idea polega na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez elektrono-optyczny układ mikroskopu. Wiązka ta formowana jest przez układ soczewek elektronowych (zazwyczaj są to soczewki magnetyczne). Odchylenie wiązki odbywa się przy użyciu cewek. Sygnał z powierzchni próbki, zazwyczaj w postaci elektronów wtórnych albo odbitych, dociera do detektora, którego najważniejszymi częściami są scyntylator i fotopowielacz. Scyntylator przekształca energię elek-

tronów wtórnych w impulsy świetlne, które w dalszej kolejności są wzmacniane przez fotopowielacz. Pochodzący z detektora sygnał steruje jasnością obrazu powstającego na monitorze [13].



**Rys. 8.** Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [13].

Standardowe działo w SEM zbudowane jest z  $\text{LaB}_6$  lub wolframu. Jednakże, dla obrazowania nanostruktur w wysokiej rozdzielczości wymagane jest działo z emisją polową (FEG) [1]. Typowe napięcie przyspieszające w mikroskopii skaningowej jest o wiele mniejsze niż w przypadku TEM (gdyż elektrony nie muszą przenikać próbki) [9] i wynosi 1-30 kV. W przypadku źródeł o dużej jasności: FEG czy  $\text{LaB}_6$  stosuje się niskie napięcie, aby uzyskać jak największą ilość szczegółów obserwowanej powierzchni. Stosowanie niskiego napięcia, zmniejsza także gromadzenie się ładunków elektrostatycznych na powierzchni próbek słabo przewodzących bądź nieprzewodzących [1]. Stosowane próbki w SEM nie muszą być cienkie jak w przypadku TEM, a przez to przygotowanie ich nie jest skomplikowane. Jeśli próbka jest cienka, SEM może pracować w trybie STEM z detektorem do zbierania elektronów zlokalizowanym pod próbką [9].

#### 4.2 Sygnały wykorzystywane w skaningowej mikroskopii elektronowej w celu uzyskania informacji o próbce

Część elektronów z wiązki pierwotnej ulega rozproszeniu wstecznemu (sprężyste rozpraszanie przez atomy próbki) blisko powierzchni próbki, emitując sygnał tzw. elektronów odbitych (BSE) [1]. Zdolność odbijania elektronów przez atomy pierwiastków, w znacznym stopniu

uzależniona jest od liczby atomowej ( $Z$ ) i wraz z jej wzrostem rośnie. Dzięki tej zależności uzyskujemy informację na temat chemicznego zróżnicowania próbki.

Reszta elektronów wiązki pierwotnej absorbowana przez próbkę rozprasza się niesprężysto przez przypowierzchniowe warstwy atomów oraz traci sukcesywnie swoją energię [13]. Podczas tych oddziaływań emitowany jest najważniejszy w skaningowej mikroskopii elektronowej sygnał pochodzący od niskoenergetycznych elektronów wtórnych (SE) [9,13]. W związku z niewielką energią jaką mają elektrony wtórne emitowane blisko powierzchni, mają one szansę opuścić próbkę i trafić do detektora. Elektrony te są szczególnie czułe na topografię powierzchni próbki. Spowodowane jest to tym, że znaczna część z nich opuści wypukłości analizowanej próbki, zaś ich niewielka ilość pozostanie w jej zagłębieniach. W rezultacie wystąpi kontrast topograficzny.

Specyficzną cechą obrazów SEM, szczególnie w kontraście elektronów wtórnych [13], jest ich „trójwymiarowy” charakter. Przyczyną tego zjawiska jest znaczna głębia ostrości obrazów skaningowych [30], często porównywana do obrazów widzianych ludzkim okiem.

Do innych sygnałów wykorzystywanych w SEM w celu pozyskania informacji o badanym materiale, zalicza się:

- dyfrakcję elektronów (EBSD); pozwalającą określić odkształcenia wewnętrzne, jak również orientację monokryształów oraz ziaren polikryształów,
- elektrony absorbowane (AE); pojawiający się kontrast spowodowany jest różną zdolnością atomów do absorpcji elektronów, a także z różnicy orientacji krystalograficznej ziaren. Zdolność atomów do pochłaniania elektronów wzrasta wraz ze spadkiem liczby atomowej  $Z$ . Obraz w kontraście AE jest negatywem obrazu elektronów odbitych [13],
- emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, które jest wykrywane dwoma metodami mikroanalizy rentgenowskiej, poprzez: pomiar długości fali (WDS) albo energii (EDS) wyemitowanego promieniowania [31].

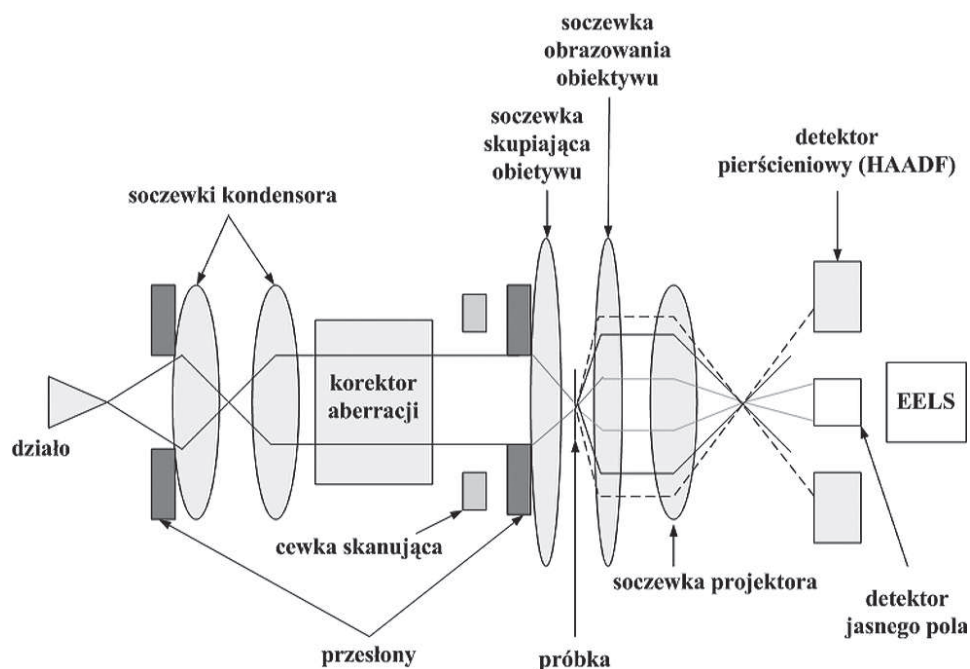
## 5. Charakterystyka STEM

Mikroskop transmisyjny wyposażony dodatkowo w detektor analizujący elektrony przechodzące, określany jest mianem skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego (STEM). Jedną z głównych zalet skaningowo-transmisyjnego mikroskopu jest możliwość obserwacji znacznie grubszych preparatów niż w zwykłym mikroskopie transmisyjnym. W mikroskopie STEM mogą występować również inne detektory (elektronów wtórnych i odbitych), charakterystyczne dla SEM, pozwalające na prowadzenie obserwacji identycznych jak w mikroskopii skaningowej [13]. Wiązka pierwotna elektronów wygenerowana z działa emisji polowej (FEG), a następnie ukształtowana przez układ soczewek kondensora oraz obiektywu [1] skanuje powierzchnię preparatu (podobnie jak w SEM) [1,9,31]. Powstający sygnał jest rejestrowany [1,9] i wyświetlany na monitorze bądź automatycznie zapisywany cyfrowo. Uzyskiwana rozdzielczość uzależniona jest przede wszystkim od szerokości wiązki (rzędu nanometrów).

Mikroskopy skaningowo-transmisyjne pracują w bardzo wysokiej próżni. Obraz w jasnym polu otrzymuje się dzięki zastosowaniu detektora rejestrującego elektrony rozproszone pod niewielkimi kątami. Przy tworzeniu takich obrazów używa się kontrastu dyfrakcyjnego. Natomiast generowanie obrazów w ciemnym polu bazuje na rozpraszaniu niekoherentnym [1,31] i wykorzystuje detektor pierścieniowy rejestrujący elektrony rozproszone pod większymi kątami (HAADF - *high angle annular dark field*) [2,9,32,33]. Intensywność dla takich obrazów jest niemalże proporcjonalna do  $Z^2$  ( $Z$  - liczba atomowa) [1], a występujący efekt określany jest jako  $Z$  kontrast [9, 31, 33], który jest bardzo istotny przy tworzeniu obrazów wysokiej rozdzielczości faz o odmiennym składzie chemicznym [1,15]

Zaletą tego trybu obrazu jest zatem możliwość wizualnego odróżnienia chemicznie różnych zespołów atomów. Jednakże, jeśli różnica w liczbie atomowej odrębnych zespołów atomów jest mała lub sygnał w stosunku do szumu jest słaby, bezpośrednia interpretacja obrazów HAADF STEM jest niewystarczająca.

W przeciwieństwie do metod jakościowych STEM, które są oparte na wizualnej interpretacji obrazów, ilościowy STEM umożliwia wydobycie informacji zarówno strukturalnych jak i chemicznych, z dobrą dokładnością oraz precyzją [34].



**Rys. 9.** Uproszczony schemat budowy skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Rozpraszanie pod wysokim kątem zaznaczono linią przerywaną (tworzenie obrazu w Z kontraście), natomiast jasną szarą linią zaznaczono rozpraszanie pod niewielkimi kątami (tworzenie obrazu w jasnym polu) [31].

## 6. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* lub EDX - *Energy Dispersive X-ray Analysis*)

### 6.1 Ogólna informacja o EDS

EDS lub EDX to technika wykorzystująca pomiar promieniowania rentgenowskiego. Wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zachodzi przez pierwotną wiązkę elektronów wytworzonych w mikroskopie [9,14], które wybijają elektrony z wewnętrznej powłoki (K, L, M) atomu próbki. Następnie, powstałe wolne miejsca po wybitym elektronie zajmowane jest przez elektron z powłoki o wyższej energii [13,14]. Różnica energii elektronów między tymi dwoma poziomami powoduje powstanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (elektromagnetycznego), dla którego długość fali mieści się w przedziale od 0,7 do 110 Å [13]. Ponieważ energia poziomów energetycznych elektronów w atomach jest różna i charakterystyczna dla danego pierwiastka, stąd też wzięła się nazwa charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie [9]. Należy również zwrócić uwagę, że wraz ze zmianą liczby atomowej pierwiastka zmienia się monotonicznie energia promieniowania charakterystycznego.



Zależność tę odkrył Moseley i opisał ją w następujący sposób:

$$E=[C_1(Z-C_2)]^2 \quad (10)$$

przy czym  $E$  - to energia linii danej serii (np.  $K\alpha$ ),  $Z$  - liczba atomowa pierwiastka emitującego promieniowanie, zaś  $C_1$  i  $C_2$  to stałe [13,14].

Po wyemitowaniu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego istotne jest przetworzenie go w sygnał dający się analizować, a dokonuje się to poprzez zastosowanie odpowiedniej elektroniki. W EDS energia poszczególnych powstałych fotonów promieniowania rentgenowskiego wytwarza ładunek prądowy w detektorze półprzewodnikowym, gdzie następnie jest on przetwarzany do impulsu napięciowego, a ostatecznie do sygnału cyfrowego. Energia promieniowania rentgenowskiego jest proporcjonalna do amplitudy impulsu napięciowego. Powstające sygnały cyfrowe są selekcjonowane pod względem energii w analizatorze wielokanałowym. Każdy docierający sygnał cyfrowy jest dodawany jako pojedynczy impuls do odpowiedniego pod względem energii kanału [13]. Tym samym w pojawiającym się spektrum (widmie) wyświetlane są piki, które stanowią sumę poszczególnych impulsów (Rys. 9) [9,13]. Dzięki temu spektroskopia EDS pozwala przeprowadzić zarówno analizę jakościową jak [31] i ilościową badanego preparatu.

Typowym detektorem w układzie EDS jest detektor półprzewodnikowy zawierający monokryształ krzemu [9]. Wady budowy krystalicznej oraz chemiczna czystość krzemu wpływają w dużej mierze na jego przewodnictwo. Występowanie zanieczyszczeń w kryształach Si ma wpływ na rozkład elektronów. W przeciwieństwie do czystego i doskonałego kryształu Si, który wykazuje słabe przewodnictwo, w kryształach zanieczyszczonym istnieją dziury oraz wolne elektrony, pełniące rolę nośników ładunku elektrycznego. Foton promieniowania rentgenowskiego dociera do kryształu krzemu, gdzie przy dużym prawdopodobieństwie ulega pochłanianiu oraz oddziaływaniu z elektronem atomu Si. W rezultacie powstaje para elektron-dziura, a sama detekcja promieniowania rentgenowskiego w metodzie EDS polega na pomiarze liczby wolnych nośników ładunku: dziur oraz elektronów, wytworzonych w kryształach krzemu przy absorpcji promieniowania rentgenowskiego.

Aby zminimalizować efekt zakłócenia pomiaru przewodnictwa związanego z absorpcją promieniowania rentgenowskiego występującego nawet w doskonałym kryształach Si, wprowadza się pośrednie chłodzenie detektora ciekłym azotem. Do kryształu krzemu często wprowadza się atom litu, aby skompensować efekt związany z występowaniem atomów zanieczyszczeń (wtedy detektor EDS oznaczany jest jako Si(Li)) [13]. Oprócz standardowych detektorów Si(Li) w użyciu są, także detektory germanowe [18].

## 6.2 Spektrum EDS

Zbiór pików promieniowania charakterystycznego wraz z tłem promieniowania ciągłego określany jest jako spektrum, w którym to na osi odciętych odłożone są kiloelektronowolty (keV), natomiast na osi rzędnych liczba impulsów (z angielskiego: *counts*), bądź liczba impulsów na sekundę (z angielskiego: *counts per second*, czyli cps) (Rys. 10) [13]. Występujące w spektrum piki, to linie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [9,13].

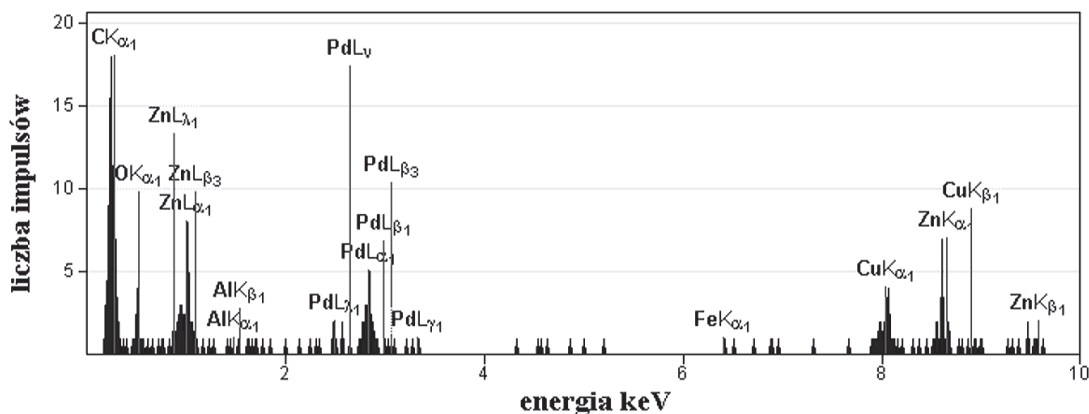
W oznaczeniu linii spektralnej oprócz symbolu pierwiastka chemicznego występuje także nazwa powłoki, z której został wybit elektron (oznaczona przez dużą literę alfabetu łacińskiego) oraz powłoki, którą opuścił elektron aby zająć zwolnione miejsce po wybitym elektronie (oznaczona przez małą literę alfabetu greckiego). W mikroanalizie najistotniejsze są linie  $K\alpha$  i  $L\alpha$ , posiadające największe natężenie [13,14].

Wysokość powstających pików zależy od:

- średniej liczby atomowej próbki oraz od liczby atomowej atomu emitującego promieniowanie,
- wtórnej fluorescencji, która jest efektem absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez

próbkę (fluorescencja spowodowana jest występowaniem atomów różnych pierwiastków i tym samym zmienia ona wysokość zapisywanych pików,

- prawdopodobieństwa, w którym powstające promieniowanie rentgenowskie, zostanie wyemitowane z próbki bądź zostanie pochłonięte na drodze od miejsca emisji do powierzchni próbki [13].



Rys. 10. Przykładowe spektrum (widmo) EDS.

EDS pozwala na przeprowadzenie mikroanalizy ilościowej próbki. Zawartość pierwiastków wyznacza się poprzez proporcjonalną zależność liczby emitowanych impulsów charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od stężenia pierwiastków w badanej objętości. W celu określenia stężenia pierwiastków w próbce, konieczne jest przeprowadzenie porównania ze wzorcem o ustalonym składzie chemicznym.

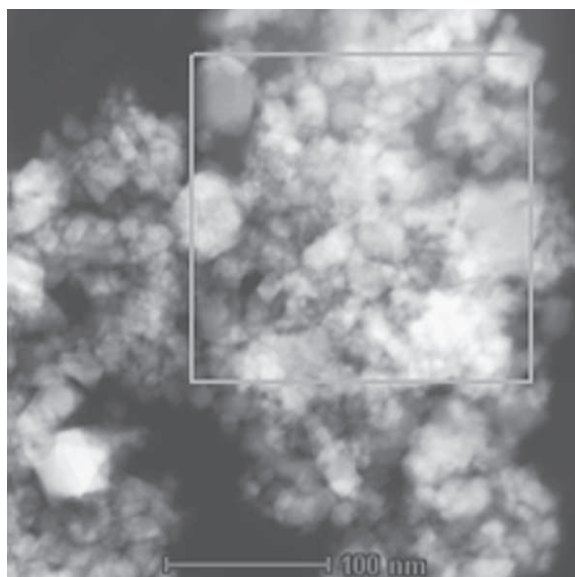
Ilościowa interpretacja widma EDS nie jest prosta. Spowodowane jest to występowaniem złożonych oddziaływań elektronów z wygenerowanym promieniowaniem rentgenowskim. W rezultacie, poprzez tego typu efekty dochodzi do pojawienia się w widmie dodatkowych pików oraz zmiany wysokości pików. Oprócz przedstawionych powyżej efektów często zachodzi również poszerzanie pików w wyniku ich nakładania, a spowodowane jest to wartością spektralnej zdolności rozdzielczej detektora.

Pomimo występujących różnych komplikacji, związanych z emisją promieniowania rentgenowskiego, obecne systemy EDS, wyposażone w komputery, pozwalają uzyskać ilościowe wyniki i spektrum w bardzo krótkim czasie (nawet w kilkadziesiąt sekund). Poprzez zastosowanie kalibracji detektora możliwe jest wytwarzanie danych związanych ze wzorcami w programie korekcyjnym mikroanalizy. Dlatego też, nie są potrzebne wzorce pierwiastków, a sama mikroanaliza bezwzorcowa, choć nie do końca precyzyjna, jest bardzo szybka i wygodna [13].

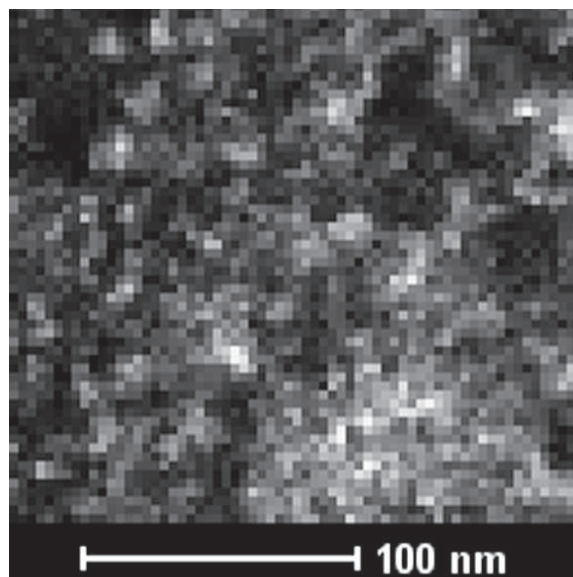
### 6.3 Mapki – mikroskopowa analiza rozkładu stężenia pierwiastków

Podczas skanowania próbki wiązką elektronów (podobnie jak w przypadku tworzenia obrazu SEM), możliwe jest utworzenie mapki (tzw. mapping z angielskiego), czyli rozkładu stężenia pierwiastków [6,31,35]. Do wykonania tego typu mapki wykorzystuje się charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie pierwiastka [35,36], którego przypowierzchniowy rozkład chcemy otrzymać. Powstające zbiory plamek na mapie, odpowiadają impulsom promieniowania rentgenowskiego. Im większe zagęszczenie plamek tym większe stężenie analizowanego pierwiastka. Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na rozkład stężenia pierwiastka jest czas zbierania impulsów. Wadą mapek jest brak możliwości wychwycenia niewielkich różnic stężeń, a także małych stężeń. W przypadku tych drugich niedogodności powodem są plamki pochodzące od tła (promieniowania ciągłego) [13].

Poniżej przedstawiono obraz STEM katalizatora  $KCoO_x/CeO_2$  (Rys. 11) oraz mapę rozkładu Co (Rys. 12) z fragmentu zaznaczonego na Rys. 11.



**Rys. 11.** Obraz STEM katalizatora  $\text{KCoO}_x/\text{CeO}_2$  wraz z zaznaczonym obszarem mapowania.



**Rys. 12.** Mapka rozkładu Co wykonana z fragmentu zaznaczonego na Rys. 11.

Wygenerowane mapy rozkładu poszczególnych składowych pierwiastków w badanej próbce, można również nakładać na siebie tworząc jedną kompletną mapę rozkładu wszystkich obecnych pierwiastków.

## 7. Spektroskopia Strat Energii Elektronów (EELS) - podstawowe informacje

Spektroskopia strat energii elektronów wykorzystywana jest w celu przeprowadzenia rozkładu energetycznego elektronów rozproszonych nieelastycznie. Zastosowanie spektrometru z sektorowym polem magnetycznym, pozwala na rozdzielanie elektronów przechodzących przez preparat w zależności od ilości energii utraconej przez nie.

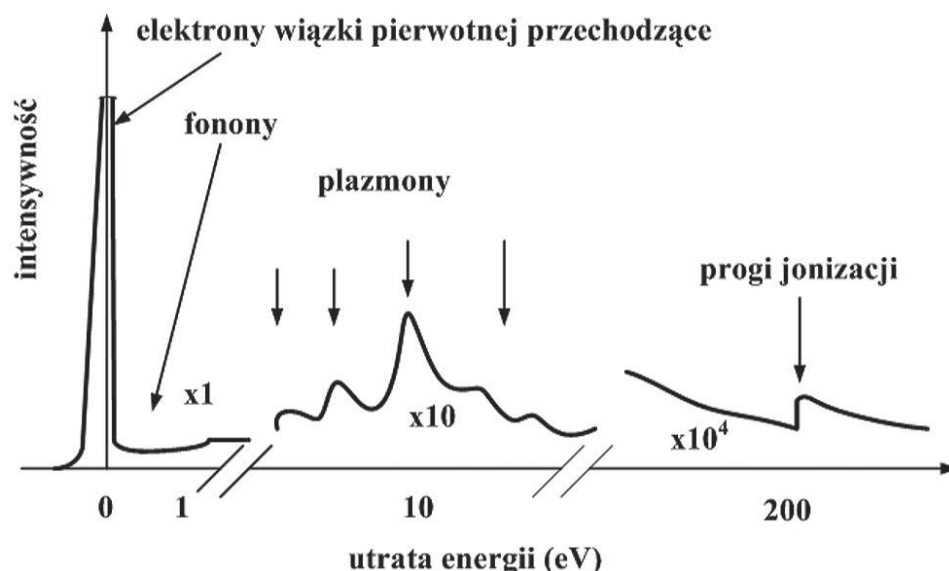
Rejestrowanie spektrum strat energii może odbywać się razem z obrazowaniem wykonywanym przy pomocy TEM. Natomiast w STEM, używając małej, dobrze zogniskowanej wiązki, otrzymuje się rozdzielone przestrzennie widmo [1,31].

Spektroskopia strat energii elektronów pozwala przeprowadzić analizę (jakościową i ilościową) składu chemicznego preparatu w pełnym zakresie pierwiastków tzn. od wodoru, aż po najcięższe pierwiastki [13]. Charakteryzuje się ona dużo lepszą rozdzielczością przestrzenną niż ta, która występuje w EDS. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwe jest też otrzymanie widma pojedynczych kolumn atomów [1].

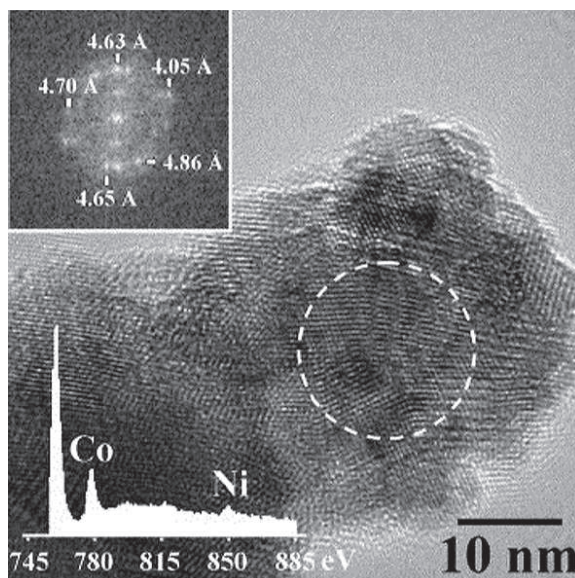
Na widmie EELS (zależność intensywności od zmiany energii kinetycznej przechodzących elektronów: Rys. 13), oprócz dużego piku pochodzącego od elektronów pierwotnych, występuje też plazmon, powstały podczas wytracania energii przez elektrony.

W metodzie EELS na dokładność analizy ma wpływ zarówno grubość preparatu, jaki i rozmycie energetyczne wiązki pierwotnej. Z grubością powiązana jest intensywność plazmonu, a dzięki jej znajomości możliwe jest tym samym wyznaczenie grubości próbki [13]. Na energię piku plazmonowego ma wpływ gęstość elektronów walencyjnych, a także stosunek szerokości do szybkości zaniku stanu rezonansowego [1].

W widmie strat energii elektronów, na piku plazmonu pojawiają się charakterystyczne progi, które powstają przez utratę energii na atomach analizowanego pierwiastka. Dla każdego pierwiastka określona jest energia, czyli położenie progów, choć uzależnione jest ono również od związku bądź roztworu stałego, w jakim występuje atom danego pierwiastka [13].



**Rys. 13.** Ogólne widmo EELS (z uwzględnieniem: wiązki pierwotnej, fononów, plazmonów i progów jonizacji) [13].



**Rys. 14.** Zdjęcie wykonane za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego, przedstawiające katalizator  $10\text{Co}1\text{Ni}(\text{Na})/\text{ZnO}$  po reformingu parowym etanolu. Na zdjęciu zamieszczono również spektrum EELS (lewy dolny róg) oraz transformatę Fouriera z obszaru zaznaczonego białym przerywanym okręgiem [37].

Obszar (w widmie EELS) znajdujący się przy energiach mniejszych od 50 eV, to obszar małych strat energii. Linie obecne w tym regionie świadczą o wzbudzeniu elektronów z najwyższej położonych orbitali, zazwyczaj zdelokalizowanych na paru atomach przez wiązania chemiczne występujące między nimi. Obszar ten wykorzystywany jest przede wszystkim do ustalenia grubości próbki oraz wprowadzenia poprawek na efekt wielokrotnego rozproszenia niesprężystego [1].

Straty energii o najniższej wartości: 10–100 meV, związane są z emisją fononów. Przy czym, często są one włączane do pików zerowego (strata energii 0 eV).

W spektrum EELS od 50 eV do kilkunastu tysięcy elektronowoltów, występuje region wysokich strat energii [15,31]. Energie te odpowiadają wzbudzeniom elektronów ze zlokalizowanych orbitali pojedynczego atomu do niezajętych, zdelokalizowanych orbitali posiadających



energię niewiele większą od poziomu Fermiego. Widmo wysokich strat energii zawiera dane dotyczące atomów występujących w preparacie [31].

Przy dużych energiach wynikających ze wzbudzenia elektronu z powłoki rdzenia, pojawiają się tzw. krawędzie jonizacji [15,31]. Dlatego też spektrometria EELS może być stosowana w celu pozyskania informacji na temat rodzajów atomów występujących w preparacie, ponieważ energia dla której występuje określona krawędź jest ściśle związana z energią wiązania elektronu do danego atomu. Liczba atomów znajdujących się w próbce jest proporcjonalna do powierzchni pod pikiem krawędzi, przez co technikę EELS można stosować do pomiarów ilościowych.

W ciałach stałych wolne stany elektronowe występujące w pobliżu poziomu Fermiego są w znacznym stopniu zmienione, w porównaniu ze stanami dla izolowanego atomu, co jest spowodowane obecnością wiązań chemicznych. Efektem tego jest powstanie skomplikowanych gęstości stanów, a tym samym pojawienie się złożonych struktur piku, do których należy:

- ELNES (*Energy Loss Near-Edge Structure*) – w tym przypadku pik znajduje się w odległości 30-40 eV od krawędzi jonizacji. Jest on przedstawicielem niezapełnionej gęstości stanów w obrębie atomu, który ulega zjonizowaniu. ELNES informuje o wiązaniach znajdujących się w materiale oraz o lokalnej strukturze preparatu.
- EXELFS (*Extender Energy Loss Fine Structure*) określana jest jako struktura oscylacyjna, pojawiająca się dalej niż ELNES. Okres oscylacji informuje o długości wiązań, zaś amplituda wyraża liczbę koordynacyjną określonego atomu [1,31].

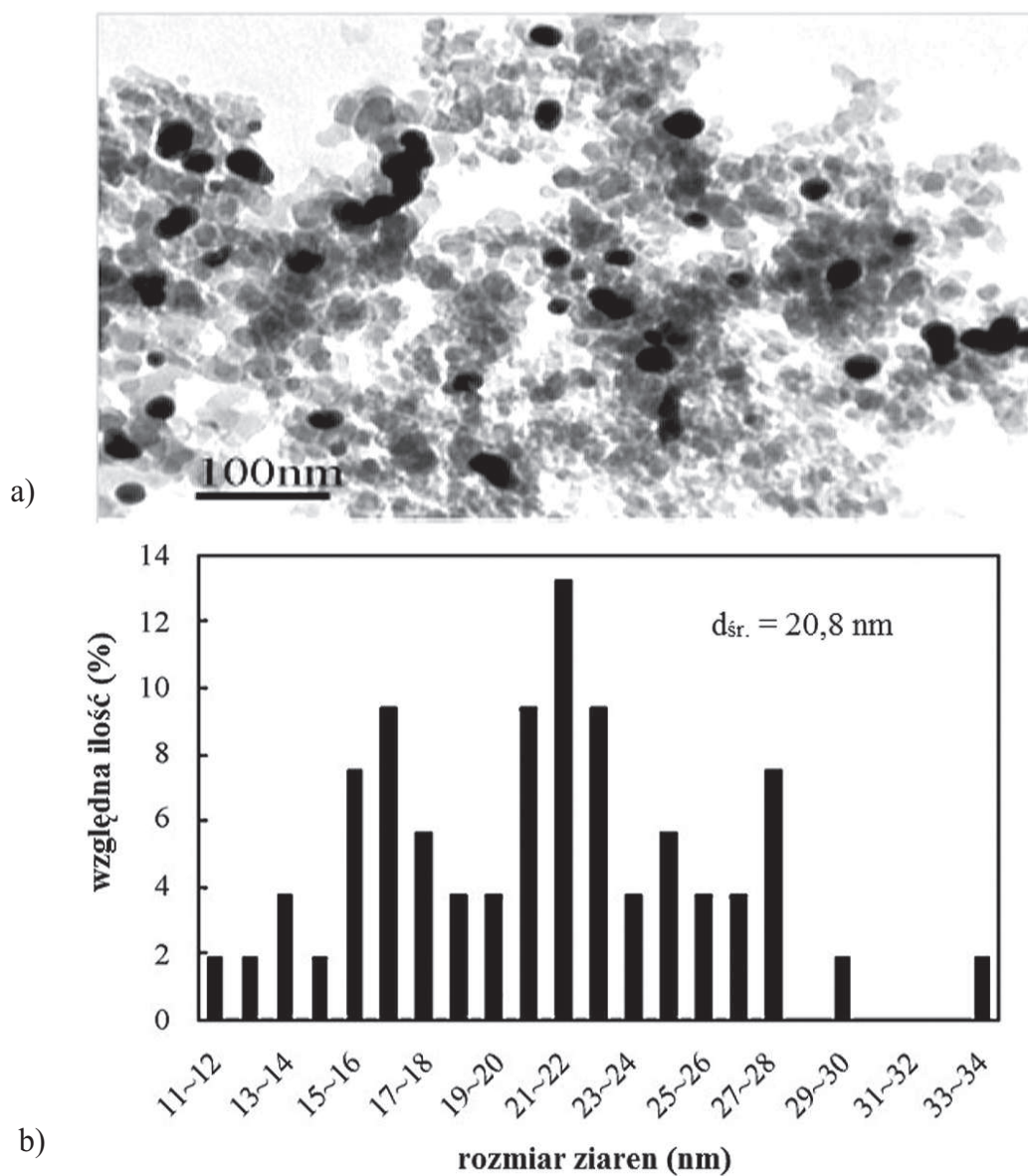
## 8. Główne zastosowania mikroskopii elektronowej w charakterystyce katalizatorów nośnikowych

Mikroskopia elektronowa jest obecnie dobrze znana, jako narzędzie niezbędne w badaniach katalizatorów [3,19,31], a zwłaszcza do badań nośnikowych katalizatorów metalicznych [4]. Poniżej przedstawione zostały główne zastosowania omawianych wcześniej metod mikroskopowych i spektroskopowych:

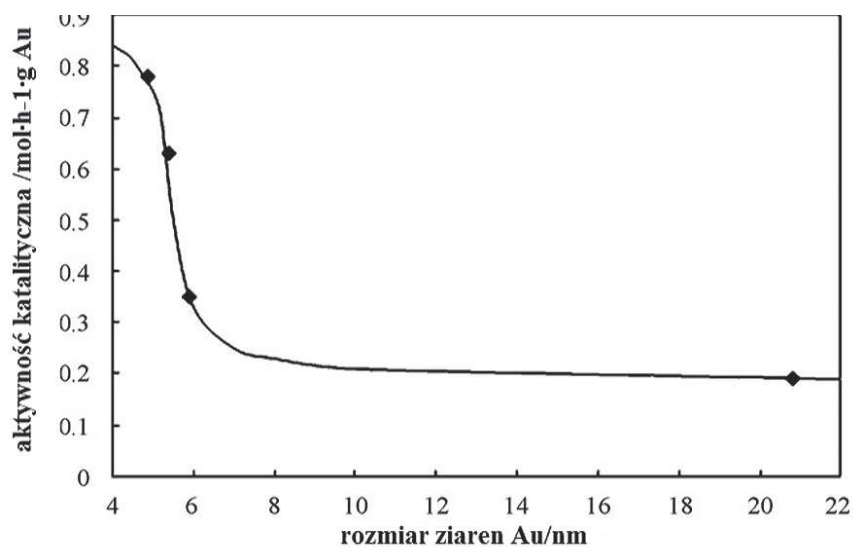
- TEM jako jedna z metod analizy struktury próbki oraz dyfrakcja elektronów [4,38,39], są często wykorzystywane w celu dostarczenia informacji na temat kształtu i rozkładu wielkości cząstek [4,38] (Rys. 15b) oraz identyfikacji epitaksji aktywnej fazy cząstek na nośniku [4]. W szczególności, obrazowanie HRTEM (wysokiej rozdzielczości transmisyjna mikroskopia elektronowa) może dostarczyć informacji o strukturze na poziomie atomowym [3,4,16].

W przypadku katalizatorów heterogenicznych bardzo dogodne jest użycie metali na nośnikach. Metale szlachetne (takie jak np.: Pt, Pd czy Rh) [2] są zazwyczaj bardzo aktywnymi katalizatorami, jednakże w związku z ich wysoką ceną, wykorzystuje się je w formie małych cząstek o dużej wartości stosunku powierzchni do objętości. W takim przypadku często staje się istotna znajomość rozkładu wielkości cząstek, gdyż pozwala ona poznać proces powstawania cząstek. Transmisyjna mikroskopia elektronowa jest najbardziej bezpośrednią metodą służącą do określenia rozkładu wielkości cząstek [19,40], dzięki której można wykryć cząstki nawet o średnicy 1 nm. Poprzez pomiar wystarczającej liczby cząstek można, wyznaczyć rozkład ich wielkości (Rys. 15b) [40], a także wyznaczyć zależności aktywności katalizatora od wielkości ziaren (Rys. 16) [41].

Dla transmisyjnej mikroskopii elektronowej bardzo istotna jest możliwość zestawienia obserwacji mikrostruktury preparatu wraz z informacją krystalograficzną, uzyskaną z dyfraktoqramu tego samego miejsca analizowanej struktury. Tym samym staje się możliwa identyfikacja obserwowanych składników próbki (faz) (Rys. 5) [13,15]. Obrazy mikroskopowe wysokiej rozdzielczości, połączone z danymi krystalograficznymi, doprowadziły do pozyskania dużo więk-



Rys. 15. (a) Zdjęcie TEM katalizatora Au/SiO<sub>2</sub> wraz z rozkładem wielkości ziaren Au (b) [41].



Rys. 16. Przykładowy wykres zależności aktywności katalitycznej od wielkości ziaren Au [41].

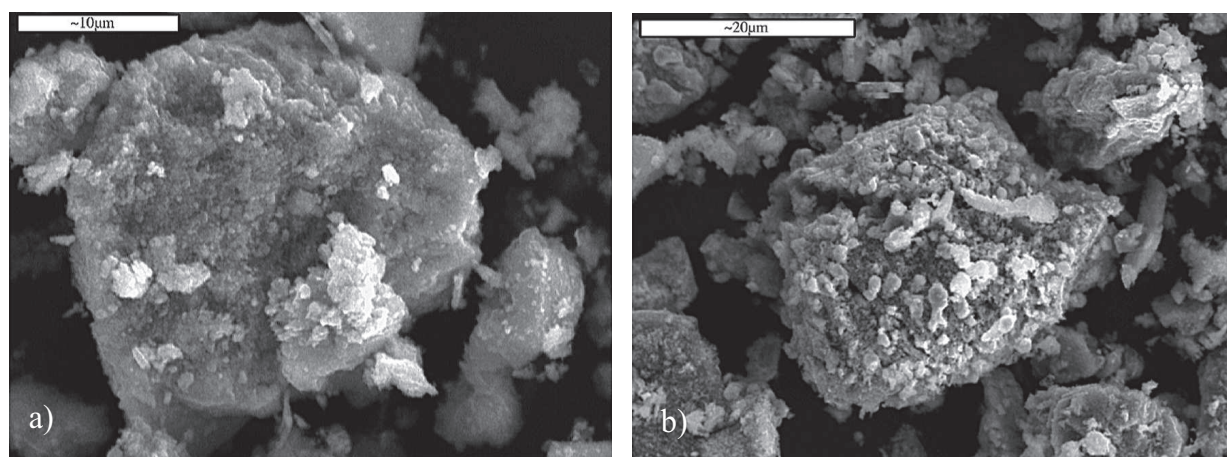
szej wiedzy na temat struktury materiałów [15,42] oraz przemian przebiegających w nich. Równoczesne uzyskanie zdjęć atomowej rozdzielczości oraz analiza chemiczna w nanoskali, z próbek katalizatorów przed i/lub po syntezie, dostarcza informacji na temat relacji między reagentami, a produktami. Informacje te mogą być istotne dla zrozumienia mechanizmu reakcji katalitycznej [42].

Wydajność każdego katalizatora zależy w dużym stopniu od wielkości powierzchni dostępnej dla reakcji katalizowanej i gęstości miejsc aktywnych dla tej reakcji. Dla reakcji z udziałem małych cząsteczek, niektóre z najbardziej skutecznych katalizatorów oparte są na bardzo porowatych nośnikach o średnicy porów w zakresie 1-50 nm. Te małe pory dają ogromne powierzchnie reakcyjne. Tym samym istotna staje się analiza powierzchni katalizatora [31].

TEM pozwala również na obserwację powstających depozytów węglowych na powierzchni katalizatora, czyli tzw. procesu zawęglania katalizatorów [6].

#### • SEM

Skaningowa mikroskopia elektronowa stanowi idealną metodę służącą do analizy topografii powierzchni próbki [13,43]. Określenie rozmiarów i kształtu ziaren to jedno z jej głównych



**Rys. 17.** (a) obrazy SEM katalizatora Fe przed reakcją i (b) po reakcji [45].

zadań. Obrazy SEM, (o różnym powiększeniu od 200 do 50000) [19] dzięki dużej głębi ostrości, dają jakby trójwymiarowy obraz badanej powierzchni [30], przez co pozwalają na wykonanie dokładnych pomiarów różnych obiektów, wyznaczenie ich grubości, a także ocenę morfologii oraz porowatości [13]. W katalizie heterogenicznej skaningowa mikroskopia jest szeroko stosowaną techniką do charakterystyki katalizatorów. Umożliwia obserwację zanieczyszczeń powstałych na powierzchni katalizatora [44], a także porównanie powierzchni katalizatora przed i po reakcji (Rys. 17) [45]. Metoda ta w połączeniu z spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, pozwala na identyfikację składu pierwiastkowego badanego materiału próbki [46], a tym samym na określenie jednorodności chemicznej katalizatorów w skali mezoskopowej [19].

#### • STEM

Do jednych z pierwszych zastosowań STEM należały mezoporowate katalizatory heterogeniczne [31]. W katalizie heterogenicznej skaningowo-transmisyjny mikroskop stosuje się przede wszystkim przy określeniu kształtu, wielkości oraz rozkładu cząsteczek metalu na powierzchni nośnika [31,47]. Duże różnice liczby atomowej pomiędzy nośnikiem a cząsteczkami fazy aktywnej pozwalają na uzyskanie wysokiej jakości kontrastu [31]. W trybie STEM, możliwe jest skupienie wiązki elektronów w sondę skanującą o bardzo małej szerokości (1-2 nm). Gdy tak



wąska wiązka elektronów skanuje próbkę, wzbudzone jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie [35]. Przez co, STEM połączony z analizą promieniowania rentgenowskiego (EDX) pozwala również na określenie składu bimetalicznych cząsteczek [35,36]. Tak, więc dla każdego piksela w obrazie STEM, można zebrać widmo oraz wygenerować mapę odpowiadającą rozkładowi danego pierwiastka w badanym katalizatorze [35]. Dokonując pomiaru powierzchni pików w widmie i zastosowanie dobrze znanych wzorców kalibracyjnych, możliwe jest określenie składu pierwiastkowego badanego fragmentu próbki [36]. Skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa (STEM) stanowi idealną metodę do badania struktur w skali atomowej oraz dostarcza wielu cennych informacji chemicznych, poprzez zastosowanie metod obrazowania i spektroskopii [4].

#### • EDS

EDS jest szeroko stosowaną metodą do charakterystyki katalizatorów [2,44]. Poprzez detekcję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego możliwe jest określenie składu chemicznego katalizatora na poziomie sub-nanometrowym [2]. Pozwala ona również na przeprowadzenie analizy ilościowej i jakościowej z punktu, linii oraz wybranego obszaru (mapa rozkładu 2D) próbki [31]. EDS stosuje się także do analizy chemicznej zanieczyszczeń skumulowanych na powierzchni katalizatora [44]. Analizę składu chemicznego próbki przy użyciu EDS można wykonać dla wszystkich pierwiastków o liczbie atomowej większej od liczby atomowej boru.

#### • EELS

Spektroskopia EELS charakteryzuje się zdecydowanie lepszą rozdzielczością przestrzenną i energetyczną w porównaniu z EDS [15]. Stosuje się ją w celu uzyskania wysokiej rozdzielczości obrazu składu chemicznego próbki oraz określenia struktury elektronowej [1,5,31], z której to można prowadzić domniemania na temat wiązań chemicznych [1,9] znajdujących się na granicy faz czy też w obrębie defektu.

STEM wyposażony w spektrometr EELS, pozwala na rejestrowanie widma EELS, przez przemiatając wiązka elektronów (punkt po punkcie) powierzchni próbki (tzw. obrazowanie spektralne). Wygenerowane w ten sposób informacje mogą być wykorzystane do stworzenia mapy 2D, przedstawiającej ilościowe dane dotyczące składu chemicznego próbki. Dzięki wysokiej rozdzielczości przestrzennej EELS, możemy generować sub-nanometrowe mapy rozkładu pierwiastków w analizowanej próbce [1,31], jak również generować mapy plazmonów, a także widm pojedynczych kolumn atomów [1].

Interpretacja widma EELS może być skutecznie użyta w przypadku badań tlenków złożonych, często wykorzystywanych w wielu dziedzinach nauki, nie tylko katalizy [31].

## 9. Podsumowanie

W ostatnich latach, badania nad nośnikowymi katalizatorami metalicznymi były znacznie udoskonalane dzięki zastosowaniu nowoczesnych fizyko-chemicznych metod badawczych w oparciu o nowoczesne czułe aparaty. Charakterystyka tych materiałów przy użyciu wielu tradycyjnych technik jest bardzo ograniczona. Jest to szczególnie kłopotliwe w odniesieniu do układów bimetalicznych, które mogą być trudne podczas analizy, z powodu obecności kilku faz metalicznych [7]. Jednakże, problem ten może być skutecznie rozwiązany dzięki zastosowaniu mikroskopii elektronowej, obecnie bardzo dynamicznie rozwijającej się i skutecznej techniki w badaniach powierzchni.

Jednym z kluczowych aspektów w badaniach katalitycznych jest określenie strukturalno-wydajnościowych relacji, które mogą pomóc w poprawie katalitycznych osiągnięć i w projektowaniu lepszych katalizatorów [4]. Katalizatory nośnikowe zazwyczaj składają się z bardzo



drobnych cząstek metalu rozproszonego na porowatym materiale (nośniku). Wielkość, struktura i rozkład cząstek metalu na nośniku są istotne z powodu korelacji między mikrostrukturą, a właściwościami katalitycznymi [7].

Zostało dobrze udokumentowane, że wydajność heterogenicznych katalizatorów zależy od różnych parametrów, w tym od wielkości i kształtu cząstek, struktury powierzchni katalizatora, chemicznych wiązań, interakcji między powierzchnią a cząsteczkami, materiału nośnika, a także ewolucji tych kluczowych parametrów podczas syntezy katalizatora, jego pracy i regeneracji [4].

Zastosowanie TEM oraz SEM w badaniach katalizatorów, pozwala na pozyskanie różnej jakości informacji, ze względu na ich różne zakresy powiększeń, co sprawia, że oba mikroskopy nie dość, że konkurują ze sobą, to często również uzupełniają się w tych badaniach [30].

Najnowsze mikroskopy elektronowe zapewniają bezpośrednią możliwość obrazowania powierzchni w wysokiej rozdzielczości, która jest niezbędna przy badaniach nano-strukturalnych właściwości małych cząstek występujących w katalizatorze [7]. Oprócz tego, urządzenia te pozwalają również na przeprowadzenie mikrostrukturalnych badań powierzchni, które w przypadku katalizatorów nośnikowych są często bardzo użyteczne.

Pomiary spektroskopowe wykonywane przy użyciu mikroskopu elektronowego nie tylko dostarczają informacji na temat analizy pierwiastkowej próbki [4], ale także, pozwalają na określenie wiązań chemicznych występujących w badanym katalizatorze [3]. Widma, zarówno spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) jak i spektroskopii strat energii elektronów (EELS), mogą być użyte do identyfikacji składu chemicznego niewielkich fragmentów próbki, a także stopnia utlenienia [4]. To wszystko sprawia, że mikroskopia elektronowa jest idealnym narzędziem odgrywającym kluczową rolę w badaniach katalizatorów, czy też nanomateriałów [48]. Jest tym samym bardzo użyteczna w projektowaniu i odkrywaniu nowych materiałów katalitycznych oraz zachodzących na nich procesów [2].

## Literatura

- [1] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [2] P.L. Gai, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5** (2001) 371-380.
- [3] A.K. Datye; *J. Catal.*, **216** (2003) 144–154.
- [4] W. Zhou, I.E. Wachs, Ch.J. Kiely, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **16** (2012) 10–22.
- [5] D. Wang, S. Penner, D.S. Su, G. Rupprechter, K. Hayek, R. Schlögl. *J. Catal.*, **219** (2003) 434–441
- [6] J. Barcicki, *Podstawy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1998.
- [7] G. Neri, A. Donato, C. Milone, R. Pietropaolo, J. Schwank, *Mater. Chem. Phys.*, **44** (1996) 145-150.
- [8] M. de Graef, *Introduction to conventional transmission electron microscopy*, Cambridge University Press 2003.
- [9] *An Introduction to electron microscopy*, FEI Company 2010, <http://www.fei.com>.
- [10] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984.
- [11] B. Wróbel, K. Zienkiewicz, D. J. Smoliński, J. Niedojadło, M. Świdziński, *Podstawy mikroskopii elektronowej*, Skrypt dla studentów biologii, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2005.
- [12] A. Hałas, H. Szymański, *Mikroskopy Elektronowe*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1965.
- [13] A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003.
- [14] D. Vaughan, *Energy-Dispersive X-ray Microanalysis; An Introduction*, NORAN Instruments Middleton, Wisconsin, <http://www.noran.com>.
- [15] D.B. Williams, C.B. Carter, *The Transmission Electron Microscope: A Textbook for Materials Science*, Springer 2009.

- [16] S. Horiuchi, L. He, *High-resolution transmission electron microscopy*, in: *Characterization of high Tc materials and devices by electron microscopy* (N.D. Browning, S.J. Pennycook, Eds.), Chapt. 1, Cambridge University Press 2004.
- [17] [http://www.fei.com/uploadedfiles/documents/content/2006\\_08\\_highrex\\_imaging\\_cs\\_titan\\_an.pdf](http://www.fei.com/uploadedfiles/documents/content/2006_08_highrex_imaging_cs_titan_an.pdf)
- [18] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy. Physics of image formation*, 5<sup>th</sup> Edition, Springer, Berlin 2008.
- [19] G. Coudurier, J.C. Védrine, *Catal. Today*, **56** (2000) 415–430.
- [20] <http://tem.ifpan.edu.pl/Osiagniecia/NanoWarstwy/C60Pd/C60Pd.html>.
- [21] J. R. Jinschek, S. Helveg, *Micron*, **43** (2012) 1156–1168.
- [22] [http://english.iop.cas.cn/rh/rp/201109/t20110919\\_75239.html](http://english.iop.cas.cn/rh/rp/201109/t20110919_75239.html)
- [23] A. Kruk, W. Osuch, *Zastosowanie metod cyfrowej analizy obrazu w badaniach niskokątowych granic ziaren*. Achievements in Mechanical and Materials Engineering, Jubilee International Scientific 10th Conference, 2001.
- [24] J. Sidor, *Laboratorium: Oznaczanie uziarnienia proszków metodą dyfraktometryczną - granulometrem laserowym LAU-97*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007, [www.kseiuos.agh.edu.pl/dla\\_studentow/mechanika\\_zawiesin/Instrukcja\\_LAU-97.pdf](http://www.kseiuos.agh.edu.pl/dla_studentow/mechanika_zawiesin/Instrukcja_LAU-97.pdf).
- [25] Z. Deng, Y. Dai, W. Chen, X. Pei, J. Liao, *Nanoscale Res. Lett.*, **5** (2010) 1217–1221.
- [26] [http://mx.nthu.edu.tw/~zhwei/member/handbook/Ch17\\_531-565.pdf](http://mx.nthu.edu.tw/~zhwei/member/handbook/Ch17_531-565.pdf)
- [27] R. Sharma, P. A. Crozier, R. M. K. Weiss, *Microsc. Microanal.*, **9** (2003) 912–913.
- [28] [http://www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/2008\\_06\\_titan\\_etem\\_ds.pdf](http://www.fei.com/uploadedfiles/documentsprivate/content/2008_06_titan_etem_ds.pdf).
- [29] S. B. Simonsen, S. Dahl, E. Johnson, S. Helveg, *J. Catal.*, **255** (2008) 1–5.
- [30] [http://www.ib-pan.krakow.pl/pubs-pdf/Wiadomosci%20Botaniczne/1975/19\\_b111-118.pdf](http://www.ib-pan.krakow.pl/pubs-pdf/Wiadomosci%20Botaniczne/1975/19_b111-118.pdf)
- [31] *Nanocharacterisation* (A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, Eds.), The Royal Society of Chemistry, UK 2007.
- [32] S.J. Pennycook, A. Boatner, *Nature*, **336** (1988) 565–567.
- [33] F. Ernst, M. Rühle, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2** (1997) 469–476.
- [34] S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, D. Van Dyck, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy*, **109** (2009) 1236–1244.
- [35] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 8617–8622.
- [36] P.A. Midgley, J. Meurig Thomas, L. Laffont, M. Weyland, R. Raja, B.F.G. Johnson, T. Khimyak, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 4590–4592.
- [37] N. Homs, J. Llorca, P. R. de la Piscina, *Catal. Today*, **116** (2006) 361–366.
- [38] X. Ge, B. Peng, X. Ying, R. Wang, X. Liu, F. Xiao, S. Qiu, J. Li, *Carbon*, **46** (2008) 1411–1416.
- [39] M. José-Yacamán, G. Díaz, A. Gómez, *Catal. Today*, **23** (1995) 161–199.
- [40] G.C. Bond, *Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowania*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
- [41] X. Jiang, H. Deng, X. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **358** (2010) 122–127.
- [42] R. Sharma, *Micron*, **43** (2012) 1147–1155.
- [43] K.J. Lange, H. Carlsson, I. Stewart, P.Ch. Sui, R. Herring, N. Djilali, *Electrochim. Acta*, **85** (2012) 322–331.
- [44] T.N. Angelidis, S.A. Sklavounos, *Appl. Catal., A: Gen.*, **133** (1995) 121–132.
- [45] M. Ouzounidou, A. Skodra, Ch. Kokkofitis, M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 153–159.
- [46] S. Roascio, A. Zucchiatti, P. Prati, A. Cagnana, *J. Cult. Herit.*, **3** (2002) 289–297.
- [47] A. Carlsson, A. Puig-Molina, T. V. W. Janssens, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5286–5293.
- [48] M. José-Yacamán, M. Marín-Almazo, J. A. Ascencio, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **173** (2001) 61–74.