

Trabajo Fin de Grado

Análisis de materiales nanoporosos, usados para la conversión de energía a través de métodos alternativos, mediante microscopía electrónica

Electron microscropy analysis of nanoporous
materials for alternative methods of energy
conversion

Autor/es

Silvia Mirallas García

Director/es

Álvaro García Mayoral

Facultad de Ciencias / Grado en Química
2022/2023

Tabla de contenido

1. Introducción.....	3
1.1. Principios de cristalografía.....	5
1.1.1. Definiciones.....	5
1.1.2. Simetría.....	6
1.1.3. Transformada de Fourier y espacio recíproco.....	6
1.1.4. Difracción y Ley de Bragg.....	7
1.2. Técnicas de análisis utilizadas.....	8
1.2.1. Difracción de rayos X en polvo (PXRD).....	8
1.2.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	8
1.2.2.1. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).....	8
1.2.3. Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	9
1.2.3.1. Funcionamiento de un microscopio de transmisión electrónico.....	9
1.2.3.2. Difracción de electrones.....	9
1.3. Estructura teórica de los materiales objeto de estudio.....	10
2. Parte experimental.....	12
2.1. Síntesis:.....	12
2.2. Difracción de rayos X en polvo:.....	12
2.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM):.....	12
2.4. Microscopía de transmisión electrónica (TEM):.....	12
2.5. Microscopía de transmisión electrónica en modo barrido (STEM):.....	12
3. Resultados y discusión:.....	13
3.1. ZK-4 y Pb-ZK-4:.....	13
3.2. LTA y Pb-LTA.....	17
3.3. Daños por radiación.....	20
4. Conclusiones.....	22
5. Bibliografía.....	23

Resumen

Dada la importancia de los materiales zeolíticos, tanto desde el punto de vista industrial, como meramente científico, en este trabajo se estudian a nivel atómico las zeolitas con topología Linde Type A (LTA). Se estudian las muestras antes y después de ser sometidas a un intercambio iónico con plomo, ya que estos materiales presentan aplicaciones en los campos, de la catálisis heterogénea, adsorbente y como potenciales compuestos para producir energía de manera alternativa (conversión de la luz, generación de hidrógeno, conversión del metanol, entre otros).

Mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (SEM, TEM, y STEM) se determina que las muestras antes del intercambio presentan diferente cantidad de aluminio en la red (zeolita A Si/Al = 1.20 y ZK-4 Si/Al = 1.57) y diferente tamaño de celda unidad (12.24 Å frente a 11.88 Å, respectivamente); aunque igual morfología cúbica y grupo espacial ($Pm-3m$). Tras un satisfactorio intercambio iónico en el que no se vieron afectadas la morfología ni el grupo espacial, se demuestra que la mayor presencia de aluminio es un factor que favorece una mejor introducción y distribución del metal, una menor deformación del entramado reticular y mayor resistencia al daño del haz electrónico durante su caracterización. Además, se comprueba que los átomos de plomo se localizan en los anillos de 6 miembros de las cajas sodalita que conforman la zeolita. Finalmente, se reporta, por primera vez, su presencia en los anillos de 8 miembros.

Abstract

Due to the importance of zeolites, from industrial to scientific point of view, in this project zeolites with Linde Type A (LTA) topology are studied at an atomic level. The samples are studied before and after an ionic exchange with lead, owing to their applications in heterogeneous catalysis, their role as adsorbent and as potential compounds to produce energy by alternative ways (light conversion, hydrogen generation, methanol conversion, ...).

By X-Ray Diffraction (XRD) or electronic microscopy (SEM, TEM and STEM), the differences before the ionic exchange in the size of the unit cell (12.24 Å for zeolite A and 11.88 Å for ZK-4) or quantity of Al in them (Si/Al = 1.20 and Si/Al = 1.57, respectively) are measured. After the satisfactory exchange without any change in their previous cubic morphology or their spatial group ($Pm-3m$), it is shown that the higher quantity of Al in the lattice is a favorable factor, not only in the introduction and distribution of lead in the zeolite, but also in a smaller expansion of the unit cell and less damage caused by radiolysis during the characterization. In addition, lead atoms are mainly found in the 6-member rings of sodalite cages that form the zeolite. Finally, in some regions, it is reported the presence of them, for the first time, in the 8-member ones.

1. Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cuya estructura se puede definir de forma genérica como tetraedros de óxido de silicio y aluminio unidos por puentes de oxígeno, con composición modificable y con alta porosidad; siendo en la actualidad los catalizadores heterogéneos más empleados en la industria con un mercado estimado en \$4.28 billones en 2022¹. Esto se debe a propiedades como: su gran variedad composicional y estructural, alta estabilidad térmica e hidrotérmica, gran superficie específica, acidez Brönsted y/o Lewis, porosidad de un tamaño similar al molecular, capacidad de intercambio iónico y capacidad de confinamiento dentro de los poros, una característica prácticamente única en el campo la química, ciencia de materiales o catálisis².

Dichas capacidades tienen todavía un gran margen de mejora, especialmente cuando actúan como catalizadores heterogéneos con metales incorporados dentro de los poros. Esto se debe a la falta de conocimiento (y por tanto desarrollo) a nivel atómico. Los clústeres metálicos de dimensiones sub-nanométricas constituyen una clase de materiales con propiedades fisicoquímicas distintas a cuando se presentan como átomos individuales, como nanopartículas de unos pocos nanómetros, o como cuando se encuentran en forma másica. Destacando en particular las propiedades ópticas y luminiscentes^{3,4} así como su elevada actividad catalítica⁵. Estas propiedades se deben a la existencia de niveles de energía discretos en la estructura electrónica de los clústeres, ya que están formados por unos pocos átomos metálicos unidos entre sí⁶. Sin embargo, dichos clústeres son inestables debido a su elevada energía superficial; por lo que es necesario un material estabilizador para evitar su aglomeración, siendo los materiales zeolíticos los mejores candidatos debido a las propiedades anteriormente mencionadas.

Con el objetivo de entender la relación entre las propiedades físico-químicas de los clústeres sub-nanométricos con su estructura atómica, una caracterización atómica es indispensable. Siendo ésta un factor determinante para la mejora de los materiales futuros. Entre los métodos de caracterización más extendidos encontramos difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS). Entre las técnicas XAS, la absorción de rayos X de la estructura fina (EXAFS) es muy empleada ya que proporciona información local de lo que rodea a un elemento específico. Sin embargo, no es específica para diferenciar clústeres con composición idéntica, además de requerir un conocimiento de la muestra a priori para interpretar los datos. Por otro lado, la DRX no alcanza la información necesaria para caracterizar dichos clústeres debido a su pequeño tamaño (picos muy anchos) y además requiere de una periodicidad del material a estudio.

La microscopía electrónica que involucra el barrido (SEM), la difracción de electrones (ED) y las imágenes de alta resolución en modo transmisión (TEM) son las herramientas más apropiadas para el entendimiento y desarrollo de catalizadores zeolíticos con metales ya que:

- Se puede obtener información de la topología de la zeolita, mediante SEM y TEM. Por TEM se obtendrían una serie de imágenes para finalmente crear la imagen en tres dimensiones.
- Es posible obtener información cristalográfica mediante ED, donde cada partícula analizada se considera como un monocristal.
- Se puede visualizar a nivel atómico los materiales a estudio en combinación con un análisis químico por técnicas espectroscópicas⁷.

No obstante, la aplicación de técnicas de microscopía electrónica, a pesar de sus numerosos beneficios, conllevan una dificultad asociada y es que los materiales pueden ser dañados

irreversiblemente debido a la alta energía del haz electrónico. Desgraciadamente, este es el caso de las zeolitas cuyo daño por radiación está asociado al proceso de radiolisis⁸. Dicho proceso está asociado con la cantidad de aluminio presente en la red, y, por tanto, con la cantidad de agua y el voltaje de aceleración. Otro aspecto a tener en cuenta, que apenas ha sido investigado, es como la presencia de metales pueden influir en la estabilidad de las zeolitas bajo el haz.

En este trabajo se estudiará, por DRX y principalmente por microscopía electrónica, la topología zeolítica Linde type A (LTA) con distinta cantidad de aluminio (zeolita A Si/Al = 1 y ZK-4 Si/Al $\approx$ 1), analizando la estructura original (con sodio) y después de la incorporación de metales (Pb mediante intercambio iónico). El objetivo principal de este trabajo será la caracterización estructural y química de zeolitas con estructura tipo LTA con distinta cantidad de aluminio en la red, para observar como este parámetro afecta a la formación y localización de clústeres metálicos. Estudiando a su vez, la influencia del metal en la estabilidad de estas bajo el haz.

El interés del Pb en zeolitas viene dado por su posible uso para capturar este elemento pesado⁹, por su uso en procesos industriales¹⁰, por su capacidad de capturar compuestos orgánicos volátiles (VOCs)¹¹, para eliminar cromo del agua y sobre todo a la capacidad de zeolitas con plomo de presentar distintas propiedades ópticas¹² con aplicaciones potenciales en la conversión catalítica de luz en energía¹³.

1.1. Principios de cristalografía

1.1.1. Definiciones

En química, un cristal puede definirse de dos modos equivalentes de acuerdo con la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr)¹⁴. En primer lugar, se puede definir en el espacio real: un sólido es un cristal si sus átomos, iones y/o moléculas forman, en promedio, un ordenamiento de largo alcance. La otra definición teórica, equivalente a la anterior, se basa en el espacio recíproco y establece que un sólido es cristalino si presenta un patrón de difracción definido.

A lo largo de cualquier dirección, la materia que conforma el cristal se repite periódicamente. Estas unidades estructurales (átomos, agrupaciones de los mismos, moléculas y/o iones), que se repiten son llamados motivos. Matemáticamente, pueden ser considerados puntos (llamados nudos); el ordenamiento de dichos puntos es el retículo espacial ("lattice"). La estructura cristalina puede ser entendida como la combinación de retículos espaciales con distintos motivos.

En cada dirección concreta, las distancias de repetición entre dos nudos consecutivos son las mismas. Dichas separaciones son consideradas vectores. A los de menor dimensión se les denomina traslaciones fundamentales (a , b y c ; uno para cada dirección del espacio). El espacio tridimensional definido por estas tres traslaciones fundamentales es llamado celdilla o celda unidad: es la unidad mínima que se elige para definir la estructura y simetría de un cristal. Todas las celdillas de un cristal son idénticas. Son representadas por los módulos (longitudes) de los vectores a , b y c (parámetros de red); y por los ángulos que forman entre sí dichos vectores: α , β , γ .

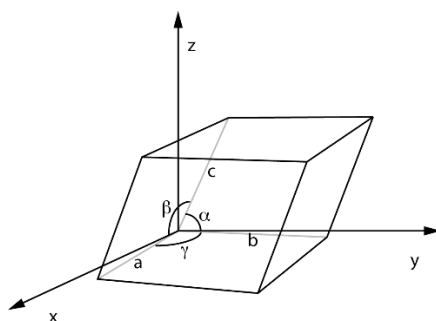


Ilustración 1.1: Parámetros de red y ángulos interaxiales en una celda unidad

En función de las proporciones relativas de los parámetros de red y de los ángulos que forman, se diferencian siete sistemas cristalinos:

Sistema cristalino	Longitudes axiales	Ángulos interaxiales
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	Dos de α , β , $\gamma = 90^\circ$
Ortorómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 1.1: Los siete sistemas cristalinos y la relación entre parámetros de red y ángulos interaxiales

Además, de acuerdo con la estructura de la celda unidad, estas pueden ser clasificadas en función de la multiplicidad que poseen: celdilla P (primitiva, cuya multiplicidad es la unidad y solo tienen nudos en los vértices), celdilla A, B y C (multiplicidad igual a dos, con nudos en los vértices y, además, nudos centrados en un par de caras opuestas), celdilla F

(multiplicidad cuatro, con nudos adicionales centradas en todas las caras), celdilla I (multiplicidad dos, posee nudos en todos los vértices y un nudo en el interior), celdilla primitiva hexagonal (nudos en los vértices, tiene dos direcciones de traslación de igual longitud y que forman un ángulo de 120 grados) y celdilla R o romboédrica (se elige en ocasiones por requerimientos de simetría).

La combinación de las distintas celdas unidades con los siete sistemas cristalinos nos generan catorce tipos de redes espaciales, denominadas las 14 redes de Bravais. La simetría de estas redes da lugar a los grupos puntuales de simetría.

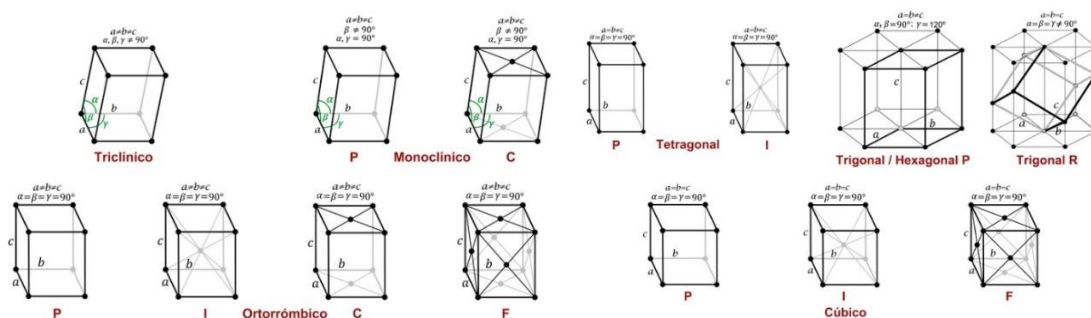


Ilustración 1.2: Las 14 redes de Bravais agrupados en los 7 sistemas cristalinos¹⁵

1.1.2. Simetría

La existencia de las operaciones de simetría y su introducción en el campo de la cristalografía facilitaron la descripción de la estructura de los cristales.

Un grupo puntual es un grupo de operaciones de simetría que, tras aplicarlas, mantienen invariable, al menos, un punto del espacio. Las operaciones que componen el grupo se denominan operaciones puntuales de simetría y son elementos no traslacionales. Hay cuatro tipos de operaciones: plano de simetría (m), centro de inversión ($\bar{1}$), eje de rotación (n) y eje de roto-inversión ($\bar{n}$). Si se combinan estos elementos, se generan 32 grupos puntuales; 11 de ellos son centrosimétricos que corresponden a las clases de Laue.

Si se combinan los grupos puntuales con operaciones que incluyen traslación, como son los ejes helicoidales, planos de deslizamiento y traslaciones; y a su vez, con las 14 redes de Bravais, se obtienen los 230 grupos espaciales posibles.

El grupo puntual describe la morfología y la simetría de la red de Bravais. El grupo espacial describe, además, la distribución espacial de los átomos en la celda.

1.1.3. Transformada de Fourier y espacio recíproco

La red cristalina es invariable a las traslaciones de la forma: $\vec{T} = u_1\vec{a} + u_2\vec{b} + u_3\vec{c}$; donde u_1, u_2 y u_3 son números enteros y $\vec{a}, \vec{b}$ y $\vec{c}$ los vectores base de la red. A consecuencia de ello, las propiedades físicas locales de la red también lo son. Dicha periodicidad las hace susceptibles a estudio mediante análisis de Fourier. Un punto del espacio recíproco está permitido si es consistente con la periodicidad de la red. Los distintos puntos posibles en el espacio recíproco definen la red recíproca ("reciprocal lattice"). En el espacio recíproco, cada conjunto de planos del espacio real (hkl) está representado por un único punto localizado a un espacio d_{hkl} del origen de la red¹⁶.

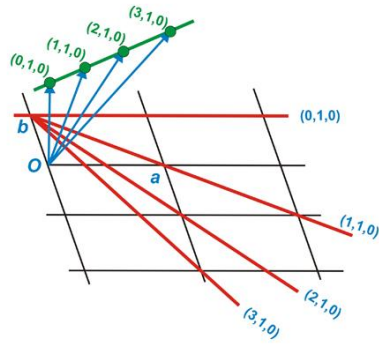


Ilustración 1.4: Generación de algunos puntos recíprocos de una red.

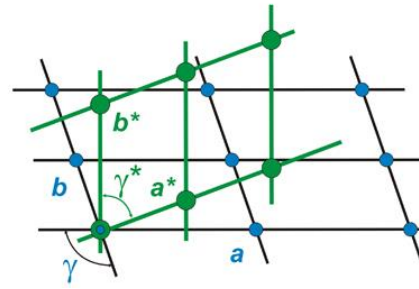


Ilustración 1.3: Relación entre las redes directa (con puntos azules) y recíproca (en verde).

La red es construida al añadir todas las familias de planos de la red. Los vectores base de la red recíproca se definen como:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}$$

De igual manera, se define el vector $\vec{G}$, el recíproco del vector $\vec{T}$, como $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. El conjunto de vectores de la red recíproca, $\vec{G}$, determina las posibles reflexiones/difracciones¹⁷.

1.1.4. Difracción y Ley de Bragg

La estructura cristalina puede estudiarse a través de la difracción de radiación incidente (electrones y rayos X en este caso). Cada estructura cristalina tiene dos redes asociadas, una en el espacio real y otra en el espacio recíproco. La difracción está asociada a la segunda. Este fenómeno no solo depende de la estructura del cristal, sino también de la longitud de onda de la radiación incidente. Esta debe ser comparable o menor que el tamaño de la celda unidad para poder encontrar haces difractados en direcciones similares a los incidentes. Para que ocurra una interferencia constructiva entre la radiación incidente y reflejada, sus fases deben estar diferenciadas en $2n\pi$, lo que generará un pico/punto de difracción en el detector. Lawrence Bragg describió este fenómeno a través de la siguiente ecuación:

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

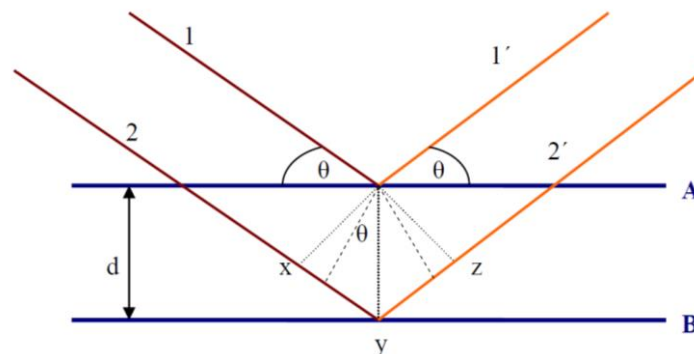


Ilustración 1.5: Representación Ley de Bragg

Donde n es el orden de la reflexión, λ es la longitud de onda de la radiación, d es el espaciado entre los planos imaginarios donde se sitúan los átomos, θ es la mitad del ángulo formado entre el haz incidente y reflejado.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red cristalina.

1.2. Técnicas de análisis utilizadas

1.2.1. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Cuando un haz de rayos X (frecuencia y longitud de onda conocida) incide sobre la muestra es desviado de su trayectoria inicial al interactuar con los átomos que componen la misma. Los haces que han modificado su trayectoria respecto al incidente interferirán entre ellos; constructivamente si cumplen la ley de Bragg (picos en el espectro) o de manera destructiva si esta no se cumple, dando lugar a la ausencia de picos en el espectro; obteniéndose así patrones de difracción. Los detectores registran la dirección e intensidad de los rayos desviados para ser posteriormente procesados permitiendo determinar cómo se ordenan los átomos del material.

1.2.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La microscopía de barrido electrónico (SEM) usa un haz de electrones focalizado que va escaneando la muestra. Dichos electrones son acelerados con una energía entre 1 y 30 keV, que al incidir sobre el material son capaces de ionizar los átomos de la superficie extrayendo electrones de la misma. Estos electrones se denominan electrones secundarios y son los usados por este tipo de microscopio para la formación de imágenes topológicas del material. Además de la señal producida por estos electrones, debido a la fuerte energía del haz incidente se producen otras señales (ver ilustración 1.6).

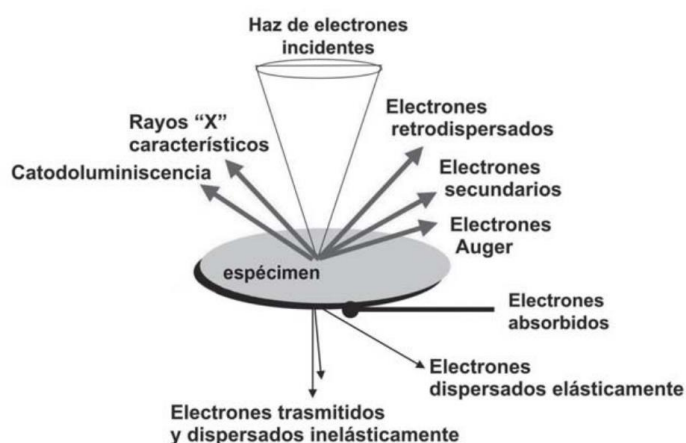


Ilustración 1.6: Interacción de los electrones del haz con el espécimen(muestra)

1.2.2.1. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

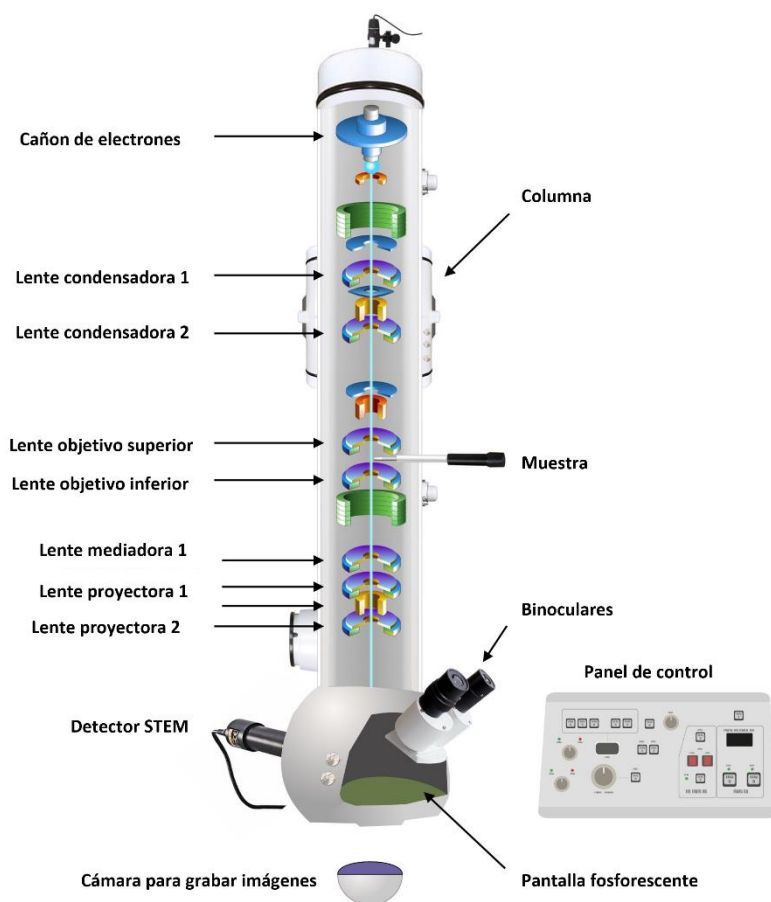
Como se muestra en la ilustración 1.6, existen varios procesos cuando los electrones interactúan con la muestra uno de ellos consiste en la generación de rayos X. Los electrones secundarios que son expulsados de la muestra dejan una vacante interna en el átomo que se ocupa con un tercer electrón local de un orbital más externo del átomo. Se produce una reorganización de la estructura electrónica que deja al átomo en un estado excitado. Para disminuir su energía y alcanzar el estado fundamental hay varias posibilidades. La que aquí se analiza implica la emisión de un fotón de rayos X, cuya energía

es característica de cada elemento y de los niveles implicados en el proceso completo, permitiendo así el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra.

1.2.3. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

A inicios del siglo XX, se descubrió que los electrones poseen también comportamiento ondulatorio. Acelerando los electrones, en el vacío, lo suficiente, es posible alcanzar longitudes de onda muy por debajo a las dimensiones atómicas (0.0019687 nm at 300 kV) que una vez difractados (de manera similar a los rayos X) son detectados. De este modo, es posible formar un patrón de difracción de electrones de transmisión cuando éstos atraviesan una muestra delgada. Esto fue demostrado por Thomson en 1927. Mas tarde, se descubrió que los electrones pueden ser focalizados permitiendo la formación de imágenes con una resolución muy superior al de microscopios convencionales. Entre las ventajas del TEM se encuentran, la mayor interacción entre electrones y materia (respecto a XRD) lo que nos permite analizar pequeños volúmenes. La posibilidad de obtener información promedio de nuestro cristal (difracción de electrones) e información local (a nivel atómico) mediante imagen. Nos permite visualizar directamente nuestra muestra, por lo que podemos estudiar defectos estructurales, análisis de la superficie, elementos incorporados a la estructura, etc. Además todo ello, puede ser combinado con técnicas espectroscópicas que nos permiten obtener la composición química, estados de oxidación, coordinación e incluso medir las propiedades ópticas de los compuestos sujetos a estudio¹⁸.

1.2.3.1. Funcionamiento de un microscopio de transmisión electrónico



19

Ilustración 7: Esquema de las partes de un microscopio de transmisión electrónico (TEM)

El primer microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado en 1933 por E. Ruska. La óptica básica es muy similar a la de microscopios ópticos. Sin embargo, este debe incluir un sistema de vacío ya que los electrones pueden ser desviados por moléculas de aire; por lo que es necesario un alto vacío ($73 \cdot 10^{-6}$ Pa). Las partes principales pueden dividirse en cuatro:

- El sistema de iluminación, que comprende el cañón de electrones (responsable de generar el haz de electrones) junto con dos o más lentes condensadoras (lentes electromagnéticas que dirigen y enfocan los electrones). Determina el diámetro del haz de electrones y la intensidad del mismo.
- La plataforma de la muestra, que nos permite mover y girar la muestra, esencial para el estudio de zeolitas. Su estabilidad es un factor determinante para obtener la máxima resolución espacial posible.
- El sistema de formación de imágenes, constituido por al menos dos lentes (o dos conjuntos) que, juntas, producen una imagen (o un patrón de difracción) de la muestra sujeta a estudio. Se denominan lente de objetivo (responsable de la formación de la imagen, la calidad esta lente determina la resolución obtenida) y proyectoras (nos permiten cambiar entre difracción e imagen y además son las que nos permiten elegir la magnificación de trabajo).
- Sistema de obtención de datos, incluye pantalla fluorescente, cámaras CCD y detectores.

1.2.3.2. Difracción de electrones

El fenómeno a estudiar es el mismo que cuando tiene lugar la difracción de rayos X. Como se menciona anteriormente, se trabaja con rayos X de una longitud de onda alrededor de 1 Å. Sin embargo, para electrones, la longitud de onda es de 0.025 Å cuando se usa un voltaje de 200kV. Lo que potencialmente proporcionaría dicha resolución espacial (experimentalmente existen varios parámetros que reducen dicha resolución como son las aberraciones de las lentes, estabilidad del microscopio o incluso el propio material sujeto a estudio). Es importante destacar que mediante esta técnica es posible analizar un único cristal. Si se orienta la muestra respecto al haz electrónico, se obtienen distintos patrones de difracción con distinta orientación. De este modo se puede obtener la estructura tridimensional de la red recíproca del cristal. Además, la ausencia sistemática (o no) de puntos de difracción ("spots") puede estudiarse para determinar el grupo espacial y la red de Bravais a la que pertenece.

1.3. Estructura teórica de los materiales objeto de estudio

Durante el trabajo se estudian las zeolitas con topología Linde Type A (LTA) con diferentes cantidades de aluminio en el entramado reticular. En primer lugar, se estudiará la zeolita ZK-4 con una relación Si:Al mayor que 1²⁰. A continuación, se tratará la muestra de zeolita A con una relación Si:Al igual a 1²¹. En la ilustración 8 se muestran las unidades periódicas estructurales ("PBUs") que construyen dicha topología: la unión de cajas sodalita (contiene 24 átomos T de silicio o aluminio y construida con 6 anillos de 4 miembros y 8 anillos de 6 miembros) a través de cubos (unidades d4r) dan la estructura LTA; cuya celda unidad se encuentra representada en negrita ²²:

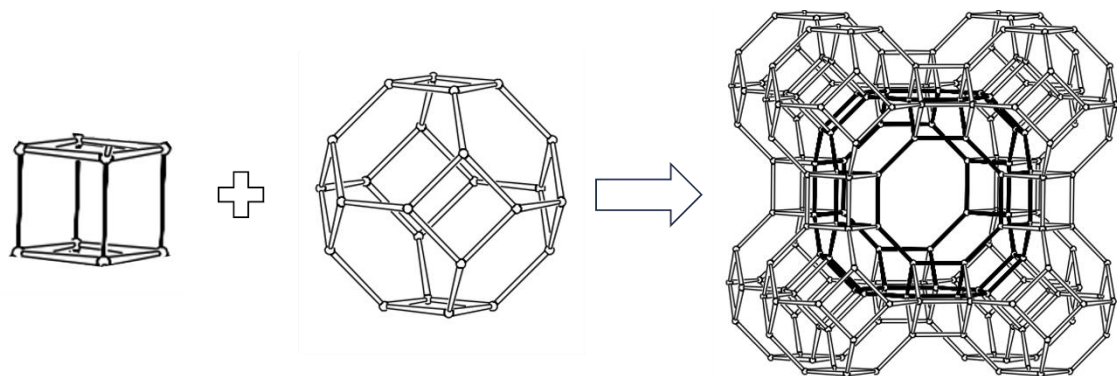


Ilustración 8: PBUs de la topología LTA (caja d4r; caja sodalita y lta de izquierda a derecha)

A lo largo del trabajo, las muestras con dicha estructura se orientarán para hacer experimentos de difracción de electrones en las tres orientaciones principales. A continuación, en la ilustración 9 se muestran las tres orientaciones a estudiar:

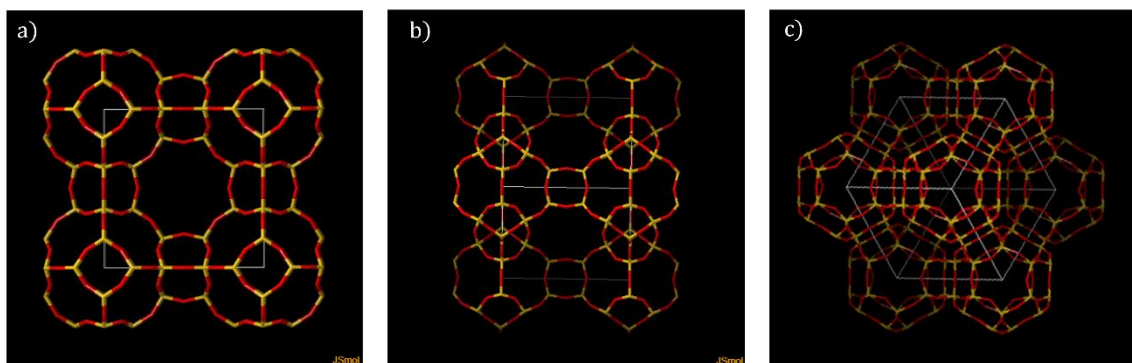


Ilustración 9: Orientaciones en las que se van a realizar los experimentos de difracción de electrones: a) $\{100\}$ b) $\{110\}$ c) $\{111\}$. En amarillo: átomos T (Si ó Al); en rojo: átomos de oxígeno; las líneas blancas representan el contorno de la celda unidad (cúbica).²²

2. Parte experimental

2.1. Síntesis:

La síntesis de las zeolitas se realizó en colaboración con la Dra. Jennifer E. Readman de la Universidad de Central Lancashire (UCLAN), Reino Unido²³

2.2. Difracción de rayos X en polvo:

El equipo usado fue el difractómetro PANalytical Empyrean. Como fuente se usó un tubo de rayos-X (Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK418961) cuyo ánodo es de cobre. El haz no es monocromado y se trabaja con las dos líneas correspondientes a $K\alpha_1$ (1.540598 Å) y $K\alpha_2$ (1.544426 Å). Además, se incluyó una máscara de anchura 6.60 mm para eliminar la línea β del cobre. El voltaje de trabajo es de 45 kV y una corriente de 40 mA. La muestra se mantuvo en constante movimiento de rotación ("spinning") durante la medida, con un tiempo de rotación de 2.0 s. Se usó el detector PIXcel1D-Medipix3 detector. Se obtuvieron medidas entre ángulos 2θ 2 y 60 grados. Se utilizaron intervalos de ángulos de 0,0131 grados ("step size"). Se trabajó en modo reflexión.

2.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM):

El equipo usado fue un FEI INSPECT F50 capaz de trabajar entre 1-30 kV. Para las presentes medidas los experimentos fueron realizados a 10.00 kV donde las muestras no fueron recubiertas, con el objetivo de identificar posibles variaciones que pudieran existir en la superficie de las partículas. Este equipo cuenta un detector para el análisis químico elemental por medio de espectroscopía (EDS) y un detector ETD (Everhart-Thornley Detector) para la obtención de imágenes con electrones secundarios.

2.4. Microscopía de transmisión electrónica (TEM):

El equipo usado para llevar a cabo estas medidas fue el FEG ("Field Emission Gun") Tecnai F30 (FEI). La fuente de electrones es de filamento de wolframio. El equipo puede trabajar a 200 kV y 300 kV, todos los experimentos fueron realizados a 300 kV. La lente objetivo es SuperTwin®, que permite obtener una resolución espacial de 0.19 nm; además, este microscopio cuenta con un detector de rayos X (EDAX), una cámara Gatan Ultrascan CCD 2k x 2k, filtro de Energía Gatan Tridiem y un detector de alto ángulo (High Angle Annular Dark Field, HAADF) para trabajar en modo barrido.

2.5. Microscopía de transmisión electrónica en modo barrido (STEM):

La microscopía STEM fue realizada en el TITAN FEI X-FEG (60-300 kV) operado a 300 kV. Este microscopio posee un monocromador (no excitado para los experimentos) y un corrector de aberraciones (CEOS). Este corrector, permite reducir la aberración esférica del rango de 1-2 mm en un equipo convencional a $< 1 \mu\text{m}$, lo que asegura una resolución espacial de 0.8 Å. Los datos fueron obtenidos con un detector HAADF donde el contraste está relacionado con el número atómico de los elementos, por lo que se facilita la observación de Pb. Además, cuenta con un detector de rayos X (Oxford), una cámara Gatan CCD 2k x 2k, y un filtro de energía Gatan Tridiem.

3. Resultados y discusión:

3.1. ZK-4 y Pb-ZK-4:

La figura 3.1 representa los difractogramas de la muestra antes (en azul) y después (en naranja) de la incorporación de plomo. Ambos presentan numerosos picos y una señal de ruido de fondo (“background”) bastante baja, lo que indica gran cristalinidad del material.

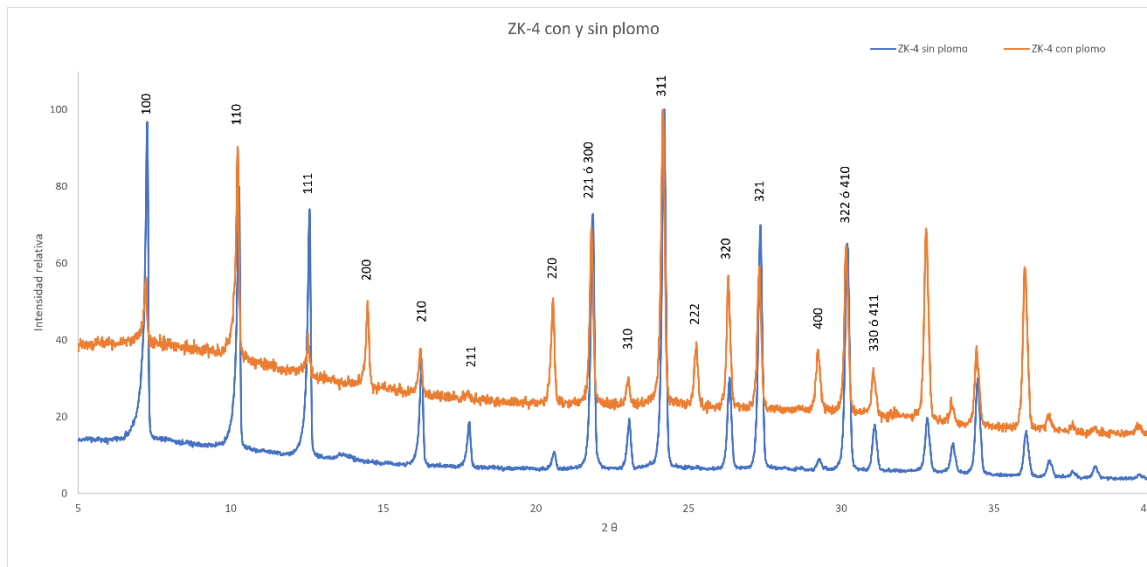


Figura 3.1: Difractograma de rayos X de ZK-4 y ZK-4 con plomo

A partir de los ángulos de 2θ , se obtuvo el espaciado interplanar (d) mediante la ley de Bragg. Inicialmente el patrón fue indexado asumiendo una celda cúbica, una vez hecha esta asunción, se observó que todos los picos permitían la obtención del mismo valor de celda unidad mediante la siguiente fórmula (para un sistema cúbico):

$$d = \frac{a}{\sqrt{N}} \text{ donde } N = h^2 + k^2 + l^2 \text{ y } a \text{ el tamaño de la celda unidad}$$

Siendo h , k y l los índices de Miller de los distintos planos de difracción.

Para la muestra de ZK-4 sin plomo, se obtuvo un valor medio de $a = 12.200 \pm 0.010 \text{ \AA}$, además de no observarse extinciones. Por tanto, asumiendo una celda cúbica ya que todos los picos se indexaron sin extinciones sistemáticas, el grupo espacial pudo ser deducido como $Pm-3m$ a través de las tablas del “*International Tables for Crystallography*”²⁴.

De igual manera, para la muestra con plomo incorporado se obtuvo un valor de $a = 12.228 \pm 0.011 \text{ \AA}$. Tampoco se aprecian extinciones sistemáticas. Dicha muestra pertenece al mismo grupo espacial que la anterior: $Pm-3m$, aunque se observa un aumento de la celda unidad de $0.028 \text{ \AA}$ lo que podría indicar que el plomo se ha incorporado satisfactoriamente en la zeolita. Otra muestra de ello es la variación en las intensidades relativas de ambos espectros causada por la capacidad del plomo para absorber los rayos X incidentes. Se manifiesta, por ejemplo, en la disminución de la intensidad en 100 del segundo espectro respecto a 110. Este es un aspecto destacable, ya que para $(h,k,l) = 2n$ aparece un cambio significativo en la intensidad relativa, siendo mucho mayor para el material intercambiado, lo que indicaría, no solo su presencia, si no orden de los átomos de Pb dentro de los poros.

A continuación, se confirmó, mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), la morfología cúbica de los cristales muestra lo que se encuentra en concordancia con el indexado de los patrones de difracción asumiendo red cúbica. Se incluyeron algunas medidas de tamaño de cristales individuales. Se observa una distribución de distintos tamaños de cubo con aristas, en su mayor parte, entre 1.8 μm y 3.30 μm .

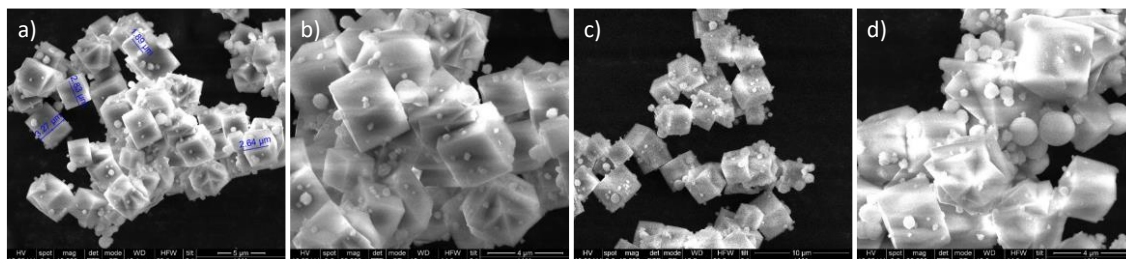


Figura 3.2: imágenes de SEM a), b) ZK-4 antes del intercambio iónico. c), d) Pb-ZK-4

Ambas muestras son similares superficialmente, no se aprecian cambios debidos al intercambio con plomo en forma de partículas en la superficie. Por lo tanto, lo que se observa en la superficie (antes y después del intercambio) se atribuye a pequeñas partículas zeolíticas.

Además, se utilizó EDS para analizar la composición de los distintos cristales, obteniendo los siguientes datos:

% Atómico	ZK-4	Pb-ZK-4
O K	60.79	60.11
Na K	7.88	2.22
Al K	12.49	12.37
Si K	18.85	20.30
Pb M		5.00
Si:Al	1.51	1.65

Tabla 3.1: Resultados del análisis EDS obtenidos en el SEM de ZK-4 con y sin plomo

Tanto por DRX como por SEM todo parece indicar que el Pb se ha introducido satisfactoriamente dentro de la red. Ya que no se observan picos adicionales, lo que podría indicar la existencia de algún óxido de Pb y la superficie de los cristales de zeolita no muestran cambios significativos. Sin embargo, se ha observado una variación en la intensidad de los picos de difracción, disminuyendo la intensidad del 100, pero aumentando la intensidad de otros, lo que indicaría un cierto orden del Pb sin variar la simetría. Por ello, se estudiaron las muestras por microscopía de transmisión electrónica para obtener los patrones de difracción. En el TEM la interacción entre electrones y materia es mayor a la de los rayos X por lo que se podría ver la existencia de una superestructura si la hubiere. Además, permite analizar las muestras de manera local (pequeñas regiones de un cristal) por lo que se puede obtener información de distintos dominios (en el caso de existir). Por contrapartida, es una técnica más complicada ya que requiere girar la muestra para obtener la orientación deseada, que para el caso de una estructura cúbica las orientaciones principales serían: $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$.

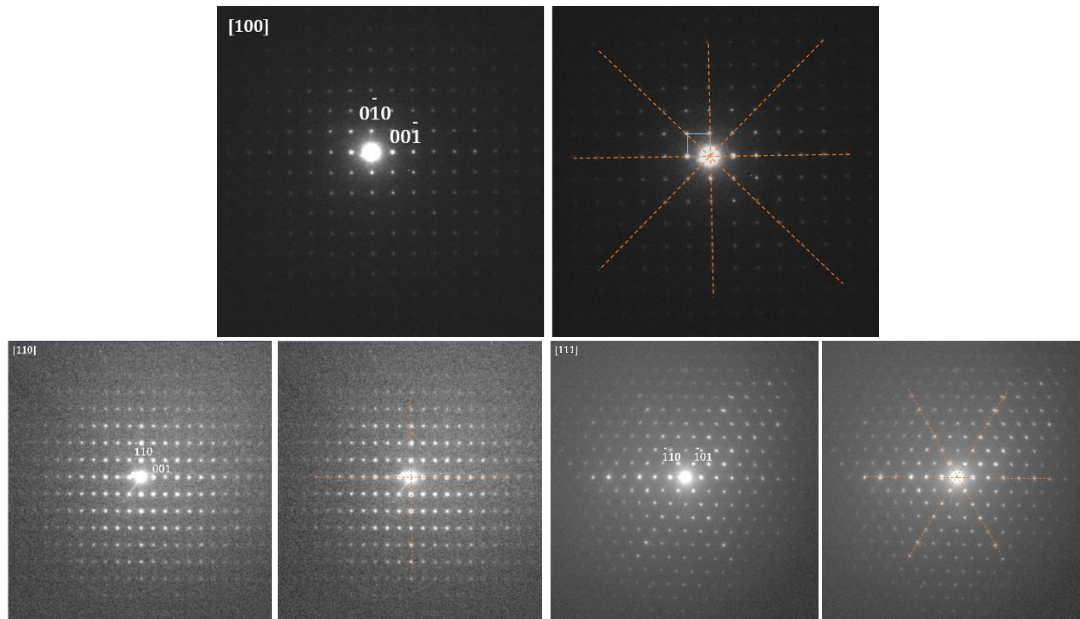


Figura 3.3: Patrones de difracción en TEM de ZK-4 antes del intercambio iónico en distintas orientaciones y sus correspondientes elementos de simetría

En la orientación [100] se puede apreciar la existencia de cuatro planos de simetría (denotados mediante líneas discontinuas de color naranja). Además, esta presenta un eje de rotación cuaternario. El cuadrado azul nos indica que la celda es una celdilla primitiva puesto que solo comprende un único punto de difracción dentro de él.

Por otra parte, la orientación [111] tiene un eje senario de rotación y tres planos de simetría perpendiculares entre sí. Por ello, podemos concluir que estos patrones de difracción son consistentes con el grupo puntual $4/m\bar{3}2/m$, que, en notación abreviada, equivale a $m\bar{3}m$. Este grupo puntual se caracteriza por tener tres ejes cuaternarios separados 90° entre si (paralelos al eje a, b y c, respectivamente); seis ejes binarios a 45° de los mencionados anteriormente, cuatro ejes terciarios equidistantes de los cuaternarios y binarios; además de nueve planos de simetría perpendiculares a los ejes cuaternarios y binarios (Ilustración 10). Es la holodría del sistema cúbico.

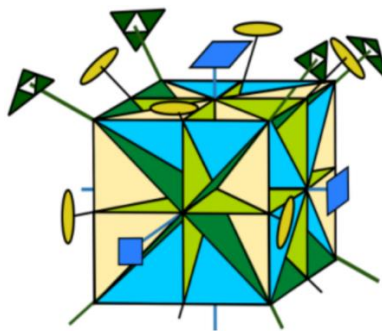


Ilustración 10: Representación de los elementos de simetría del grupo puntual $4/m\bar{3}2/m$

Esto, unido al hecho de que la celdilla es de tipo primitiva, nos indica la pertenencia al grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (número 221 en *International Tables for Crystallography*²⁴).

Para la muestra de ZK-4 que contiene plomo se obtuvieron las mismas conclusiones:

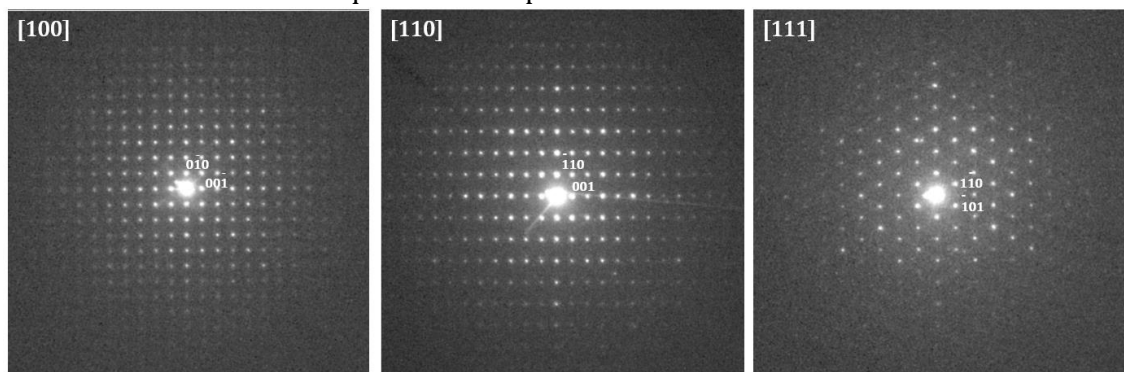


Figura 3.4: Patrones de difracción en TEM de ZK-4 después del intercambio iónico en diferentes orientaciones

Por otro lado, se midieron en dichas orientaciones (encontradas varias veces en distintos cristales) los espacios interplanares para obtener, mediante otra técnica, la longitud de la celda unidad (a).

	ZK-4	Pb-ZK-4
a (Å)	11.80	12.36
s (Å)	0.29	0.19

Tabla 3.2: Tamaño de celda unidad de ZK-4 antes y después del intercambio con plomo

Basándonos en estas tres técnicas todo parece indicar que el Pb se ha introducido de manera satisfactoria dentro de los poros de la zeolita. Para obtener información directa de tal hecho, recurrimos a la microscopía en modo imagen, en este caso con corrección de aberraciones en modo barrido (Cs-corrected STEM, por sus siglas en inglés). Dado que el Pb es significativamente más pesado que los átomos que conforman la zeolita, hicimos uso de un detector de campo oscuro (“Annular Dark Field”), ya que el contraste depende del número atómico. Por otro lado, entre las numerosas ventajas de la microscopia electrónica de transmisión está la posibilidad de obtener más de un tipo de imagen al mismo tiempo. Por ello, simultáneamente, se adquirieron las imágenes con un detector anular de campo claro (ABF, annular bright field). Este es más sensible a los elementos ligeros, por lo que, en un solo barrido, obtenemos informaciones complementarias. Sin embargo, pese a las numerosas ventajas de esta técnica, una de las mayores complicaciones reside en la inestabilidad de las zeolitas bajo el haz de electrones desintegrándose en segundos, por lo que, adquirir información de este tipo, es extraordinariamente difícil.

La figura 3.4a muestra la imagen con resolución atómica de la zeolita ZK-4 en la orientación [100], donde la señal de la red se muestra como la parte brillante (columnas atómicas) mientras que los poros aparecen en color oscuro. El modelo de la estructura se muestra superpuesto en la imagen para facilitar su interpretación, observando las cajas *sodalita*, círculo amarillo, y los anillos de 8 miembros indicados por una flecha amarilla. La misma orientación se obtuvo para la muestra con Pb incorporado, figura 3.4b. Se observan los átomos de plomo en los anillos de 6 miembros de las cajas de *sodalita*, aunque, en algunas regiones, se demuestra de manera novedosa la presencia de átomos de plomo en los anillos de 8 miembros.

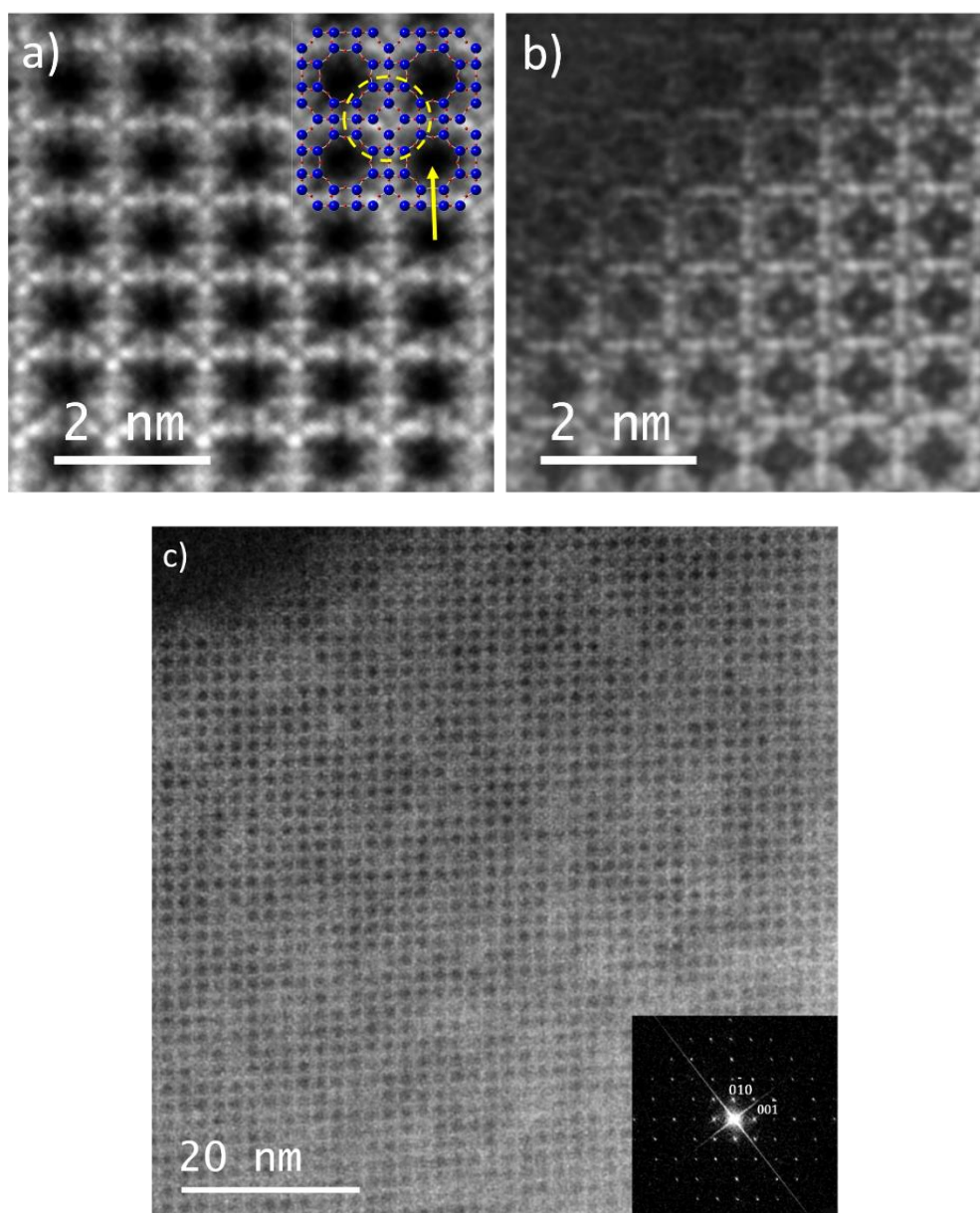


Figura 3.5: Imágenes en STEM de a) ZK-4 antes del intercambio en la orientación [100]; b) y c) ZK-4 después del intercambio de plomo en la misma orientación a distinta magnificación.

3.2. LTA y Pb-LTA

De igual manera se procedió en el análisis de las muestras Linde Type A (LTA). La figura 3.5 representa los difractogramas antes del intercambio (azul) y después (naranja). Ambas muestras presentan una gran cristalinidad ya que no presentan una señal alta de fondo y se encuentran numerosos picos en el espectro. Ambas se indexaron en el sistema cúbico dando un tamaño de $12.24 \pm 0.21 \text{ \AA}$ y $12.46 \pm 0.29 \text{ \AA}$ antes y después del intercambio, respectivamente. Esto podría ser consecuencia de una posible introducción del plomo. No se observan extinciones sistemáticas en ninguno de los difractogramas. Las dos muestras se pueden englobar dentro del grupo espacial $Pm-3m$ a través de las tablas del “*International Tables for Crystallography*”²⁴.

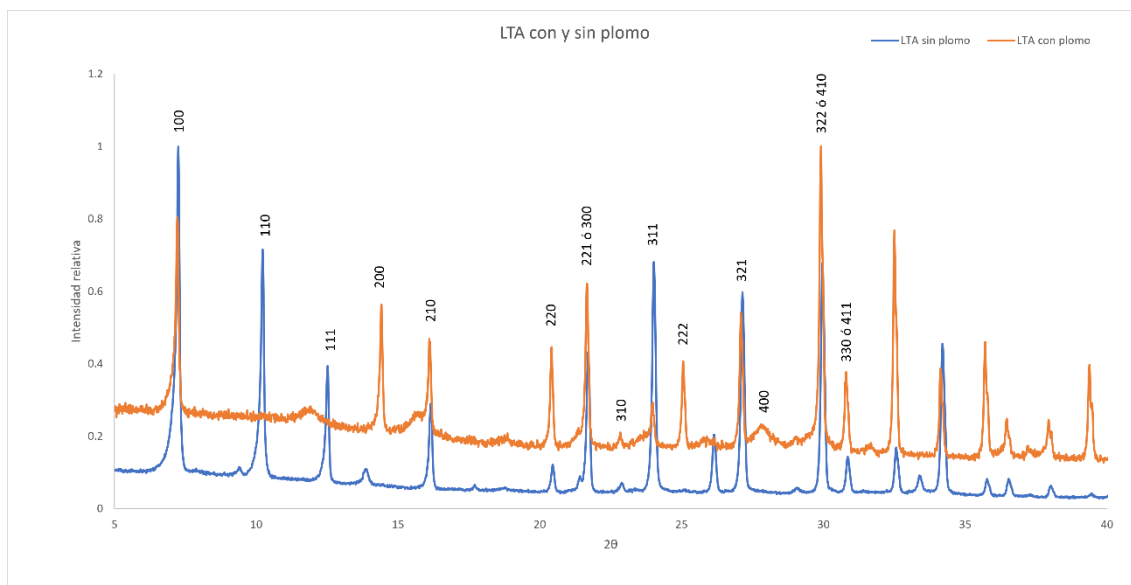
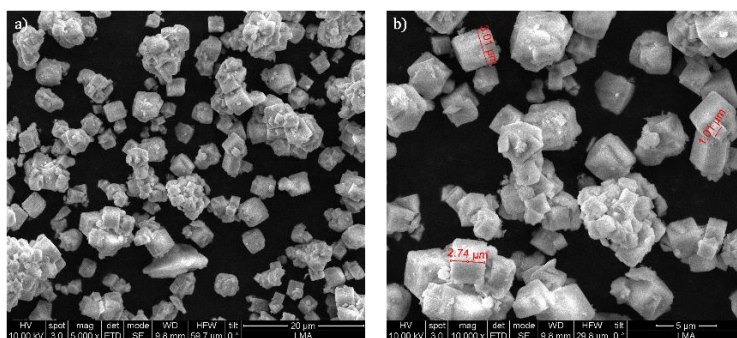


Figura 3.6: Difractograma de LTA y LTA con plomo

Un aspecto importante es como varía la intensidad de los diferentes picos antes y después del intercambio. En este caso, la intensidad relativa después del intercambio disminuye cuando $h = 2n + 1$. Este hecho es un indicio de la introducción del plomo y, además, de una periodicidad de este en la red.

A continuación, se estudió la morfología solamente de la muestra con plomo, ya que se había comprobado anteriormente que la superficie no varía tras el intercambio iónico, por microscopía de barrido electrónico (SEM) (Figura 3.6). La superficie de la muestra es similar a las de ZK-4 (tanto con plomo, como sin plomo). Los cristales presentan una forma cúbica y su dispersión de tamaños es similar a las anteriores (entre 1.01 y 3.01 micras). Además de trabajar en modo imagen, se utilizó la técnica de EDS para obtener información acerca de la composición (Tabla 3.2).

Tabla 3.2: Resultados del análisis EDS obtenidos en el SEM de LTA con plomo



% Atómico	Pb - LTA
O K	68
Al K	12.65
Si K	14.98
Pb M	4.73
Si:Al	1.20

Figura 3.7: Imágenes de SEM a distintos aumentos de Pb-LTA

Se observa la presencia de plomo, otro indicio de la introducción de este en la muestra. Podemos descartar que se deba a la formación de óxidos de plomo, ya que no existen picos adicionales en el espectro de difracción de rayos X después del intercambio. Por otro lado, se puede destacar la menor relación Si:Al en comparación con las muestras de ZK-4. Para continuar con el estudio de la muestra con plomo, se llevó al TEM para hacer difracción de

electrones y obtener más información, en concreto, en las orientaciones principales del sistema cúbico: $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$.

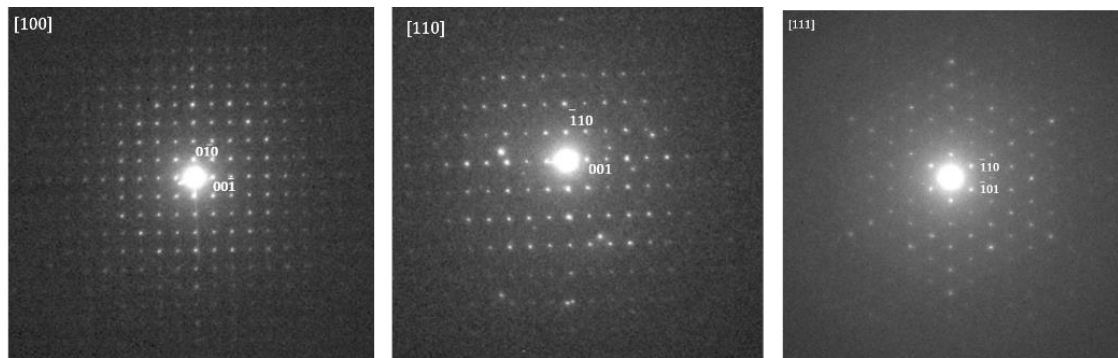


Figura 3.8: Patrones de difracción en TEM de Pb-LTA en distintas orientaciones

Se midieron, en dichas orientaciones (encontradas varias veces en distintos cristales), los espacios interplanares para obtener el tamaño de la celda unidad: $12.23 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

3.3. Estudio de daño por radiación

Como se menciona en la introducción, las muestras zeolíticas sufren daños irreversibles a consecuencia del haz electrónico y su alta energía, siendo uno de los materiales inorgánicos más inestables bajo el haz de electrones (sino el que más). Este daño se debe a procesos de radiólisis y está asociado a la cantidad de aluminio presente en la red. Si el material es cristalino, como son estos casos, una exposición continuada al haz puede destruir el cristal y se observaría la desaparición progresiva de puntos ("spots") en el patrón de difracción.

Para estudiar la sensibilidad bajo el haz electrónico de los materiales objeto de estudio en este trabajo se buscó la orientación [100] en la muestra ZK-4 con plomo y en la muestra de LTA con plomo, cuya relación Si:Al es de 1,65 y 1,20 respectivamente. Ambas se expusieron al haz electrónico, inicialmente con un tiempo de exposición (exposure time) de 2s. El tiempo de exposición (exp. time) es un parámetro inversamente relacionado con la intensidad del haz de electrones y toma los siguientes valores:

Exp. time (s)	1.5	2	3	3.5	4	5
Intensidad (nA)	6	4.5	3	2.6	2.30	1.80

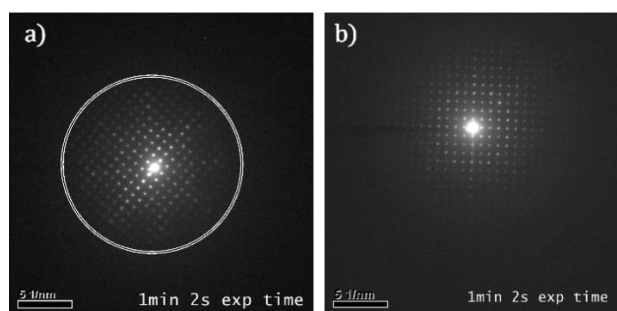


Figura 3.9: Patrones de difracción iniciales de a) Pb-ZK-4 y b) Pb-LTA

Se tomaron difracciones conforme pasaron los minutos y se compararon con las tomadas a tiempo 1min (Fig. 3.9). Se observó que los patrones de difracción de la muestra de ZK-4 con plomo (Fig. 3.10) sí cambiaban con el tiempo, al contrario que los correspondientes a la muestra de LTA con metal (Fig. 3.11). Por ello, se bajó el tiempo de exposición de 2 segundos a 1.5 y, posteriormente a 1.1s. Aun así, la muestra no presentaba grandes daños. Se aumentó la magnificación, ya que 1.1s es el mínimo para exp. time, aumentando la exposición al daño por radiación. Finalmente, se apreció también la degradación de la muestra, no solo por la desaparición de puntos, si no por la distorsión de los mismos. La mayor resistencia de esta se debe a su mayor contenido de aluminio: es un elemento metálico con capacidad para conducir la corriente eléctrica, por lo que los electrones pueden viajar mejor por la muestra. Otro factor que influye es la mayor capacidad de la zeolita LTA de aceptar el plomo y distribuirlo de manera más eficiente, contribuyendo a una mejor conducción de los electrones a través de la muestra.

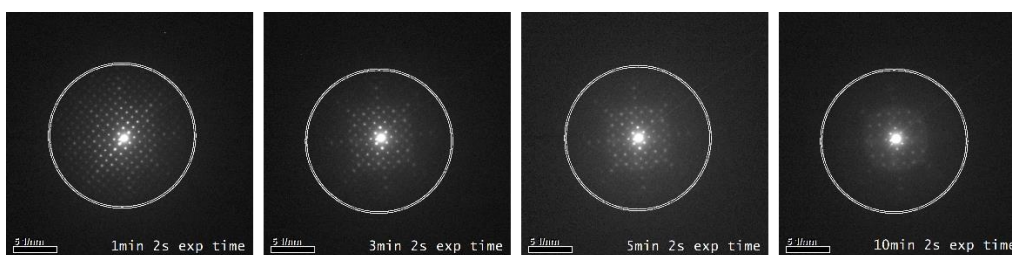


Figura 3.10: Patrones de difracción a lo largo del tiempo de Pb ZK-4

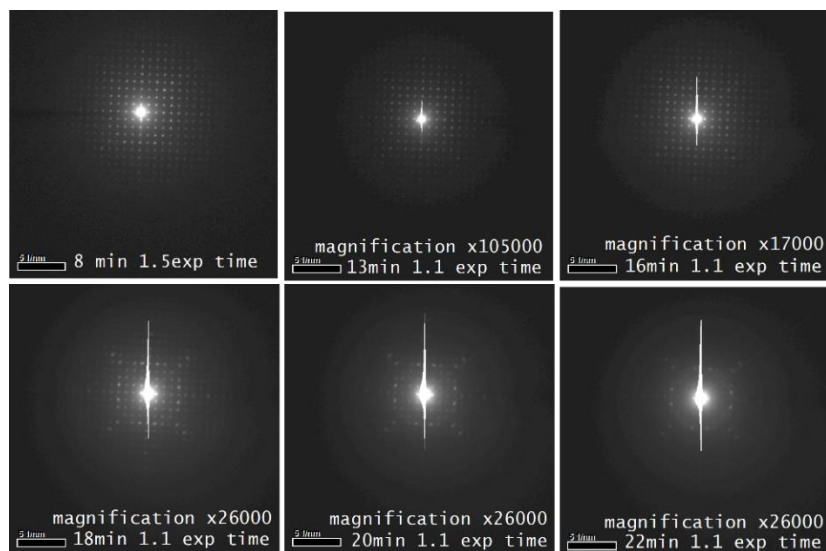


Figura 3.11: Patrones de difracción a lo largo del tiempo con distinto exposure time y magnificación de Pb-LTA

Los spots más brillantes inicialmente son los que más resisten durante el experimento. La mayoría de los puntos va perdiendo intensidad a lo largo del tiempo hasta desaparecer. En las dos muestras, por lo general, los spots de difracción más alejados desaparecen antes, estos están relacionados con los enlaces intracelda; sugiere una rotura de estos.

En la muestra de LTA (Fig. 3.11) algunos puntos desaparecen mientras que otros sufren distorsión, estos últimos resisten durante periodos de tiempo más largos y a más intensidades. Esto puede ser debido a que sólo algunos de los enlaces entre átomos T (Si ó Al) con oxígeno se ven afectados por el haz rompiéndose, pero manteniendo la integridad de la celda unidad (doblándola, alargándola, ...), lo que provocaría que viéramos los puntos de difracción más ovalados.

Esto no ocurre en la muestra de ZK-4 donde los puntos bajan de intensidad hasta desaparecer por completo (Fig. 3.10). Sin embargo, en esta muestra se encuentran spots que permanecen en el patrón de manera que forman cuadrados con un spot en el centro de los mismos que desaparece a lo largo del experimento.

4. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han estudiado dos tipos de muestras: ZK-4 y LTA, antes y después de ser sometidas a un intercambio iónico con plomo. Ambas poseen el mismo grupo espacial, $Pm-3m$, incluso después del intercambio iónico, cómo se ha demostrado anteriormente gracias a los experimentos de difracción. De los resultados de la microscopía de barrido se deduce que el plomo fue intercambiado ya que no se observan diferencias en la superficie de los cristales, debidas por ejemplo a la formación de óxidos, y que ambas estructuras poseen morfologías similares con formas cúbicas. Además, se también se puede concluir que las reacciones de intercambio no dañaron al material manteniendo la misma forma antes y después de reacción.

Sin embargo, difieren en la cantidad de aluminio que presentan en la red. A pesar de que esa diferencia es pequeña, y menor de lo esperado desde el punto de vista sintético, es muy significativa en la zeolita con estructura LTA, ya que cuando la relación Si/Al es próxima a 1 el grupo espacial pasa a ser $Fm-3c$ (como consecuencia de la alternancia de Si y Al en la red²⁵) variando así sus propiedades fisicoquímicas. Y es que este factor afecta a las propiedades de las zeolitas de múltiples maneras y, en consecuencia, a sus aplicaciones. Las muestras de ZK-4 poseen menos cantidad de aluminio con respecto al silicio que las muestras de LTA (Si:Al $\approx$ 1.57 y 1.20 respectivamente). Una de las propiedades afectadas es la capacidad de intercambio iónico que, para la muestra con menor contenido de aluminio, es menor. También se ha observado diferencias en el tamaño de la celda unidad, menor para ZK-4 que para LTA (11.88 Å frente a 12.24 Å). Este hecho también es el responsable de que se aprecie una mayor expansión tras la introducción del metal en la primera muestra. Adicionalmente, se puede concluir que, aunque el grupo espacial y la morfología zeolítica no se ve afectada por la cantidad de aluminio en la red cristalina, es un factor determinante en la cantidad de metal introducido, favoreciendo el aluminio no sólo una mayor introducción de plomo; sino una mejor distribución del mismo; una menor deformación del entramado reticular y una mayor resistencia a la radiólisis. Esto hace a las muestras de LTA estudiadas intercambiadas con plomo más aptas para futuras aplicaciones.

Finalmente, y debido a la manera en la que el plomo se ha incorporado dentro de la red zeolítica, los métodos convencionales de caracterización no son suficientes para conseguir elucidar la estructura final del material, haciendo necesario la microscopía electrónica con corrector de aberraciones para obtener información atómica. En este caso, lo que se ha comprobado es que el Pb, se encuentra principalmente en los anillos de 6 miembros de las cajas de sodalita de la ZK-4. Sin embargo, se ha reportado por primera vez la presencia de átomos de plomo en los anillos de 8 miembros; mostrando así el potencial de las técnicas de microscopía electrónica para la caracterización de materiales con resolución atómica.

5. Bibliografía

- (1) *Zeolite Market Size, Share & Growth / Global Report [2030]*.
<https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/zeolite-market-101921>
(accessed 2023-06-29).
- (2) Grifoni, E.; Piccini, G.; Lercher, J. A.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Parrinello, M. Confinement Effects and Acid Strength in Zeolites. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2630. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22936-0>.
- (3) Mayoral, A.; Hall, R. M.; Jackowska, R.; Readman, J. E. Imaging the Atomic Position of Light Cations in a Porous Network and the Europium(III) Ion Exchange Capability by Aberration-Corrected Electron Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2016**, *55* (52), 16127–16131. <https://doi.org/10.1002/anie.201609094>.
- (4) Coutino-Gonzalez, E.; Roeffaers, M. B. J.; Dieu, B.; De Cremer, G.; Leyre, S.; Hanselaer, P.; Fyen, W.; Sels, B.; Hofkens, J. Determination and Optimization of the Luminescence External Quantum Efficiency of Silver-Clusters Zeolite Composites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (14), 6998–7004. <https://doi.org/10.1021/jp400511z>.
- (5) Sun, Q.; Wang, N.; Fan, Q.; Zeng, L.; Mayoral, A.; Miao, S.; Yang, R.; Jiang, Z.; Zhou, W.; Zhang, J.; Zhang, T.; Xu, J.; Zhang, P.; Cheng, J.; Yang, D.-C.; Jia, R.; Li, L.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Terasaki, O.; Yu, J. Subnanometer Bimetallic Platinum-Zinc Clusters in Zeolites for Propane Dehydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2020**, *59* (44), 19450–19459. <https://doi.org/10.1002/anie.202003349>.
- (6) Díez, I.; Ras, R. H. A. Fluorescent Silver Nanoclusters. *Nanoscale* **2011**, *3* (5), 1963–1970. <https://doi.org/10.1039/C1NR00006C>.
- (7) O'Connor, D. J., Sexton, Brett A., Smart, Roger St. C. *Surface Analysis Methods in Materials Science: 23 (Springer Series in Surface Sciences)*.
<https://www.amazon.es/Surface-Analysis-Materials-Springer-Sciences/dp/3642074588> (accessed 2023-06-21).
- (8) Diaz, I.; Mayoral, A. TEM Studies of Zeolites and Ordered Mesoporous Materials. *Micron* **2011**, *42* (5), 512–527. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2010.12.005>.
- (9) Khodadadi, M.; Malekpour, A.; Ansaritabar, M. Removal of Pb (II) and Cu (II) from Aqueous Solutions by NaA Zeolite Coated Magnetic Nanoparticles and Optimization of Method Using Experimental Design. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *248*, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.032>.
- (10) Sökmen, İ.; Sevin, F. Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Metal-Ion-Exchanged Zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264* (1), 208–211. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00408-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00408-9).
- (11) Chibani, S.; Medlej, I.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G.; Cantrel, L.; Badawi, M. Performance of CuII -, PbII -, and HgII -Exchanged Mordenite in the Adsorption of I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃, and Cl₂: A Density Functional Study. *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **2017**, *18* (12), 1642–1652. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700104>.
- (12) Baekelant, W.; Aghakhani, S.; Coutino-Gonzalez, E.; Grandjean, D.; Kennes, K.; Jonckheere, D.; Fron, E.; d'Acapito, F.; Longo, A.; Lievens, P.; Roeffaers, M. B. J.; Hofkens, J. Confinement of Highly Luminescent Lead Clusters in Zeolite A. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (25), 13953–13961. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01107>.
- (13) Wang, P.; Wang, B.; Liu, Y.; Li, L.; Zhao, H.; Chen, Y.; Li, J.; Liu, S. (Frank); Zhao, K. Ultrastable Perovskite-Zeolite Composite Enabled by Encapsulation and In Situ Passivation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (51), 23100–23106. <https://doi.org/10.1002/anie.202011203>.
- (14) IUCr. *Crystal*. Online Dictionary of Crystallography. <https://dictionary.iucr.org/Crystal> (accessed 2023-06-13).
- (15) *Cristalografía. Simetría de los cristales. Representación de las redes de Bravais*.
https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html (accessed 2023-06-29).
- (16) *Cristalografía. Redes directa y recíproca*.
https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_04.html (accessed 2023-06-30).

- (17) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2005.
- (18) Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8>.
- (19) *Instrument design - Transmission Electron Microscopy*. https://myscope.training/#/TEMlevel_3_1 (accessed 2023-08-30).
- (20) Kerr, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. II. The Synthesis and Properties of Zeolite ZK-4. *Inorg. Chem.* **1966**, 5 (9), 1537–1539. <https://doi.org/10.1021/ic50043a015>.
- (21) Reed, T. B.; Breck, D. W. Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78 (23), 5972–5977. <https://doi.org/10.1021/ja01604a002>.
- (22) *IZA Structure Commission*. <http://www.iza-structure.org/> (accessed 2023-07-17).
- (23) Thompson, R. W.; Huber, M. J. Analysis of the Growth of Molecular Sieve Zeolite NaA in a Batch Precipitation System. *J. Cryst. Growth* **1982**, 56 (3), 711–722. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90056-2).
- (24) *International Tables for Crystallography. A: Space-Group Symmetry*, 5., rev. ed., repr. with corr.; Springer: Dordrecht, 2005.
- (25) Smith, J. V.; Pluth, J. J. Si, Al Ordering in Linde A Zeolite. *Nature* **1981**, 291 (5812), 265–265. <https://doi.org/10.1038/291265a0>.