

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE ALEACIONES DE PdAu Y PdAuAg. EFECTO DEL CO₂ SOBRE LAS SEGREGACIÓN

Sirini Noelí

Pasante de investigación- Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.

Área: Ingeniería. Sub-área: Materiales

INTRODUCCIÓN

El uso de reactores de membranas se presenta como una alternativa promisoriosa para la producción de hidrógeno de alta pureza debido a que permite acoplar en un único dispositivo las etapas de reacción y separación. Las membranas de aleaciones de Pd son una buena alternativa para ser utilizadas en este tipo de reactores, debido a su elevada selectividad, considerándolas óptimas para la separación de hidrogeno; siendo el mecanismo de permeación a través de estos materiales el de solución-difusión. Una característica importante de las aleaciones es que la segregación de uno de los componentes en la superficie causa que la composición superficial difiera significativamente de aquella en el volumen, lo cual afecta notablemente procesos superficiales. La segregación depende de la temperatura, la composición, la concentración de impurezas, la presencia de especies adsorbidas, entre otros factores. Las condiciones de formación de la aleación y operación en un reactor de membrana (corriente de alimentación y temperatura) pueden llevar a que la composición no sea uniforme en profundidad, produciendo un enriquecimiento superficial en uno de los componentes. Es por esto que el estudio de las propiedades superficiales de es de suma importancia para analizar el comportamiento de las membranas de Pd en presencia de gases contaminantes y/o a elevadas temperaturas.

OBJETIVOS

Estudiar las propiedades superficiales de aleaciones de PdAu y PdAuAg en presencia de hidrógeno y gases contaminantes como CO₂ y CO.

METODOLOGÍA

Síntesis de películas de PdAu y PdAuAg sobre sustratos porosos

Acondicionamiento de los soportes. Las muestras fueron sintetizadas sobre discos porosos de acero inoxidable 316L. Previo a la formación de la película metálica, se los acondicionó mediante un lavado con solución alcalina y luego se los oxidó en flujo estanco a 500°C durante 12 hs.

A fin de evitar la difusión inter-metálica entre los componentes del sustrato y la película de metal, que ocurre a elevada temperatura, y por otro lado obtener una capa más homogénea que permita disminuir el espesor final de la membrana, se realizó la modificación del sustrato con una solución de ZrO₂ y PVA (poli vinil alcohol). Se realizaron sucesivas ciclos, que consistían en reiteradas inmersiones del disco, en primera instancia sin aplicar vacío y luego aplicando vacío. Posteriormente de cada ciclo de inmersión se realizó una calcinación a 400°C/5 hs.

Proyecto: CAID 5002011010052LI. Desarrollo de membranas nanocompuestas para purificación de hidrógeno, Directora de Proyecto Ana María Tarditi, Directora de pasantía: Ana María Tarditi.

Deposición de películas delgadas de PdAu y PdAuAg. Luego de la modificación de los discos, se realizó la activación de los soportes mediante inmersiones sucesivas en soluciones aciduladas de SnCl_2 y PdCl_2 , con el propósito de generar núcleos de Pd para favorecer la posterior deposición metálica.

Mediante deposición auto catalítica se sintetizaron membranas tanto de aleación binaria PdAu como ternarias PdAuAg. La deposición secuencial de los metales, se realizó siguiendo el orden Pd-Au y Pd-Au-Ag. Cada ciclo de deposición metálica consiste en la aplicación de dos deposiciones consecutivas de Pd a 50°C, utilizando como agente reductor hidracina y una de Au a 60°C, acondicionada a pH 11 mediante la utilización de NaOH. Posteriormente, la muestra es llevada a estufa, a 100°C durante 12 horas, a fin de efectuar el secado de la misma.

Luego de finalizada la deposición metálica, se procedió a realizar el calentamiento térmico para la formación la buena aleación, el cual en el caso de las membranas con aleaciones binarias consiste en someter el disco durante 5 días en flujo de H_2 a 500° C, procediéndose de la misma manera en aleaciones ternarias, a una temperatura de 600 °C.

Tabla 1. Composiciones de los componentes de los complejos utilizados y condiciones de síntesis.

Composiciones	Pd	Ag	Au
PdCl_2 (g L ⁻¹)	3,6	---	---
AgNO_3 (g L ⁻¹)	---	4,5	---
NH_4OH (mL L ⁻¹)	650	650	---
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g L ⁻¹)	67	33,6	---
N_2H_4 1M (mL L ⁻¹)	10	---	---
Na_2SO_3 (mol L ⁻¹)	---	---	0,17
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mol L ⁻¹)	---	---	0,15
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (mol L ⁻¹)	---	---	0,34
$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mmol L ⁻¹)	---	---	7,50
NaOH (g L ⁻¹)	---	---	0,18
pH	11	11,5	11
Temperatura (°C)	50	50	60

Caracterización

Los patrones de difracción fueron obtenidos con una difractorómetro XD-D1 Shimadzu utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ a 30 Kv y 40 mA. La velocidad de barrido fue 1° min⁻¹ en el rango de $2\theta = 30\text{-}100^\circ$. La composición volumétrica de las muestras sintetizadas fue determinada mediante análisis elemental dispersivo en energía (EDS). Las experiencias se llevaron a cabo en el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, el mismo posee un sistema dispersivo en energía, marca EDAX.

Para el análisis superficial se utilizó un equipo multi-técnicas (SPECS) equipado con una fuente de rayos X monocromática y una dual de Mg/Al con un analizador

PHOIBOS: Las medidas fueron realizadas con una fuente de Al monocromática a 300 W. Para estudiar la capa más externa se realizaron experiencias de espectroscopia de iones de baja energía (ISS) utilizando He⁺ a una presión de 1×10^{-7} kPa y una energía de 1 keV. Antes del análisis las muestras fueron tratadas en la cámara de pretratamiento del equipo en flujo de H₂(5%)/Ar a 400 °C/10 min.

RESULTADOS

Composición volumétrica y superficial luego de la formación de la aleación La caracterización mediante Difracción de rayos X (DRX) se realizó posterior al tratamiento térmico de 5 días en flujo de H₂ a 500° C para el disco de PdAu y de 5 días en flujo de H₂ a 600° C para el disco PdAuAg. Se observó la formación de una aleación con estructura cristalina fcc (cúbica centrada en las caras), sin detectarse señales características de los metales individuales, ni de constituyentes del soporte metálico, tales como Fe, Cr y Ni. La forma delgada y esbelta de las señales indica que los depósitos logrados constituyen películas metálicas con elevado grado de cristalinidad, consistente con lo reportado anteriormente [1,2]. La composición atómica volumétrica de las muestras, determinada por EDS fue: 98,0% Pd, 2% Au, 96,2% Pd, 3,8% Au y 81,0% Pd; 3,5% Au, 15,5% Ag, para las muestras PdAu-M1, PdAu-M2 y PdAuAg, respectivamente (Tabla 1).

Mediante la aplicación de XPS e ISS, se determinó la composición química de la superficie de la aleación sintetizada en la zona cercana a la superficie (XPS) y en la capa más externa (ISS). Esto permitió analizar posibles efectos de segregación superficial, que constituye una característica muy importante de las aleaciones, donde uno de los componentes en la superficie causa que la composición superficial difiera significativamente de la obtenida en el volumen.

El análisis fue efectuado luego de la etapa de calentamiento para formación de la aleación en flujo de H₂ durante 5 días a 500°C o 600°C. Previo al análisis en el espectrómetro, las muestras fueron tratadas en la cámara de pre-tratamiento a 400° C durante 10 minutos en flujo de H₂(%5)/Ar. Para la cuantificación se consideraron los picos característicos Pd

3d_{3/2}, Au 4f_{7/2} y Ag 3d_{5/2}. El pico Pd 3d_{3/2} fue seleccionado en lugar del Pd 3d_{5/2} teniendo en cuenta el solapamiento entre los picos característicos de Pd 3d_{5/2} y Au 4d_{5/2}. Para el caso de la aleación PdAu no existe un marcado efecto de segregación a la superficie de sus componentes, mientras que para la aleación ternaria PdAuAg se evidencia segregación superficial de Ag, aumentando de 15,3 % en el volumen (EDS) a 38 % en la zona cercana a la superficie (XPS).

Tabla 2 – Composiciones atómicas superficiales (XPS) y volumétricas (EDS).

	XPS	EDS
PdAu-M1	98,8 % Pd; 1,2 % Au	98,0 % Pd; 2 % Au
PdAu-M2	96,0 % Pd; 4,0 % Au 94,1 % Pd; 5,9 % Au ^(a)	96,2% Pd; 3,8 % Au
PdAuAg	57,0 % Pd; 5,0 % Au; 38,0 % Ag	81,0 % Pd; 3,5 % Au; 15,5 % Ag

^(a) Después del tratamiento en CO₂(30%)/He

Efecto de la presencia de CO₂ en la corriente de alimentación

Para estudiar el efecto de contaminación con CO₂ sobre las propiedades superficiales la muestra PdAu-M2 fue tratada en la cámara de tratamiento del equipo multi-técnicas a 400 °C, durante 10 minutos en flujo de CO₂(20%)/He. Por XPS pudo observarse un leve incremento en la concentración atómica superficial de Au luego del tratamiento con CO₂ pasando de 4 % a 6 % antes y después del tratamiento, respectivamente (Tabla 2). Si se la compara con la composición volumétrica determinada por EDS, se evidencia un incremento en la concentración de oro, indicando segregación a la zona cercana a la superficie.

En la figura 1 se muestra el espectro característico de ISS para la muestra PdAu-M2, luego del tratamiento en flujo de CO₂(20%)/He. A menores energías se presentan dos picos localizados a ~450 eV y 600 eV que pueden asignarse a O y Na, este último puede provenir de la etapa de deposición auto-catalítica de la películas metálica. La intensidad de las señales correspondientes a Pd y Au son poco intensas al comienzo de las experiencias, pero inmediatamente después de tomado el primer espectro, las señales de Pd (930 eV) y Au (984 eV) aumentan significativamente. La relación atómica determinada por ISS no varió con el tiempo de exposición a He⁺ a una presión de 1.10^{-7} kPa y 1 keV. A través de una calibración con muestras de Pd y Au de referencia se determinaron los factores de calibración que permiten realizar una cuantificación mediante análisis con ISS. Se determinó que la concentración en la capa más externa para esta muestra es de 96 % de Pd y 4 % de Au. Esto nos estaría indicando, que para la muestra PdAu-M2, luego del tratamiento en CO₂, se produce una disminución de oro respecto a la zona cercana a la superficie determinada por XPS.

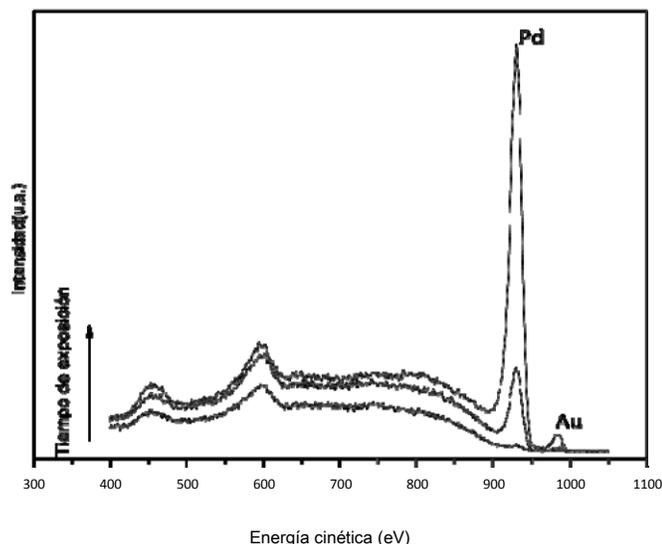


Figura 1. Espectros de ISS correspondiente a la muestra PdAu-M2 luego del tratamiento en flujo de CO₂(20%)/He. Se utilizó He⁺ como fuente de ion primario a una presión de 1.10^{-7} kPa y 1 keV.

CONCLUSIONES

La composición superficial en la zona cercana a la superficie determinada por XPS de las muestras de PdAu luego del tratamiento en hidrógeno no presenta una variación significativa respecto de la composición volumétrica determinada por EDS. Por otro lado, para la aleación ternaria PdAuAg se evidencia segregación superficial de Ag, aumentando de 15,3 % en el volumen (EDS) a 38 % en la zona cercana a la superficie (XPS). Luego del tratamiento con CO₂(20%)/He se observa segregación superficial de Au hacia la zona cercana a la superficie. Mientras que la capa más

externa (ISS) presenta una composición atómica similar a la composición volumétrica.

REFERENCIAS

- [1] **Tarditi, A.M., Gerboni, C., Cornaglia, L.**, PdAu Membranes supported on top of vacuumassisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates, J. Membr. Sci. 369 (2011) 267276.
- [2] **Braun, F., Tarditi, A. M., Miller, J. B., Cornaglia, L. M.**, Pd-based binary and ternary alloy membranes: Morphological and perm-selective characterization in the presence of H₂S, J. Membr. Sci. 450 (2014) 299-307.