

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de: **Desarrollo de materiales**

Título de la Tesis: **Síntesis y caracterización de aleaciones ternarias soportadas en materiales porosos para la purificación de hidrógeno**

Institución donde se realizó: **Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL – CONICET)**

Autor: **Ing. Fernando Braun**

Directora de la Tesis: **Ing. Laura M. Cornaglia**

Codirectora de la Tesis: **Dra. Ana M. Tarditi**

Jurados de Tesis:

Dr. Gabriel Meyer

Dr. Nelio Ariel Ochoa

Dr. Julio Ferrón

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vi
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Hidrógeno: vector de energía limpia y sustentable	2
1.2 Tipo de membranas	8
1.2.1 Membranas porosas	8
1.2.2 Membranas de transporte iónico	8
1.2.3 Membranas de transporte atómico	9
1.2.3.1 Membranas de Pd	10
1.2.3.2 Mecanismo de solución-difusión (Permeación de H ₂ a través de Pd)	12
1.3 Métodos de síntesis de membranas compuestas de Pd y aleaciones de Pd	16
1.3.1 Técnicas de deposición por pulverización	16
1.3.2 Deposición química de vapor	18
1.3.3 Proceso de pirólisis por pulverización	18
1.3.4 Electrodeposición	18
1.3.5 Deposición auto-catalítica	18
1.4 Membranas de aleaciones binarias y ternarias de Pd	20
1.5 Adsorción H ₂ en presencia de diferentes gases	25
1.5.1 Mecanismos de envenenamiento por H ₂ S	26
1.5.2 Efecto del H ₂ S sobre la permeación de H ₂ en membranas de Pd y aleaciones de Pd	34
1.6 Objetivos	38
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	48
2.1 Resumen	49
2.2 Sustratos utilizados: especificaciones técnicas y tratamientos previos	50
2.2.1 Sustratos no porosos	53
2.2.2 Acondicionamiento y modificación de los soportes porosos	54

2.3	Síntesis de membranas compuestas de Pd y aleaciones de Pd	56
2.3.1	Síntesis de películas de Pd, Ag, Ru y Au	56
2.4	Tratamientos térmicos y medición de las propiedades permo-selectivas	63
2.5	Tratamientos con H ₂ S	66
2.6	Caracterización fisicoquímica: técnicas analíticas	68
2.6.1	Difracción de rayos X (DRX)	69
2.6.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	70
2.6.3	Espectroscopia dispersiva en energía (EDS)	71
2.6.4	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	72
CAPÍTULO 3: OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS PdRu SINTETIZADAS POR CO-DEPOSICIÓN		81
3.1	Resumen	82
3.2	Introducción	83
3.3	Optimización de la síntesis de películas de PdRu	85
3.3.1	Complejo con NaNO ₂ : Efecto del pH y el % de Ru en la solución bimetálica	88
3.3.2	Complejo sin NaNO ₂ : Efecto de las variables de síntesis sobre la morfología de la película de PdRu	97
3.3.3	Análisis de fases mediante DRX	110
3.4	Conclusiones	114
CAPÍTULO 4: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS TERNARIAS		119
4.1	Resumen	120
4.2	Introducción	121
4.3	Acondicionamiento y modificación de los soportes	123
4.4	Síntesis de una membrana Pd ₉₀ Ag ₁₀	126
4.5	Síntesis de membranas de PdRuAg	128
4.6	Síntesis de membranas compuestas de PdAgAu	137
4.7	Conclusiones	147

CAPÍTULO 5: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES PERMO-SELECTIVAS EN MEMBRANAS BINARIAS Y TERNARIAS DE Pd	150
5.1 Resumen	151
5.2 Introducción	152
5.3 Propiedades permo-selectivas en membranas de aleaciones binarias y ternarias de Pd	153
5.3.1 Membranas de Pd, PdAg, PdRu, PdRuAg, PdAgAu	154
5.4 Conclusiones	166
CAPÍTULO 6: ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE SULFUROS EN ALEACIONES BINARIAS Y TERNARIAS DE Pd	170
6.1 Resumen	171
6.2 Introducción	172
6.3 Estudio de la formación de sulfuros en aleaciones de PdRu, PdRuAg y PdAgAu	173
6.3.1 Detalles experimentales	175
6.3.2 Análisis de las fases formadas en las aleaciones expuestas a 1000 ppm de H ₂ S/H ₂	177
6.3.3 Caracterización morfológica de todas las muestras antes y después del tratamiento con 1000 ppm H ₂ S/H ₂	183
6.3.4 Estudio de la contaminación superficial de H ₂ S mediante XPS en profundidad	193
6.4 Conclusiones	209
CAPÍTULO 7: EFECTO DEL H₂S SOBRE LA PERMEACION DE H₂ EN MEMBRANAS DE Pd, PdAg, PdAu y PdAgAu	215
7.1 Resumen	216
7.2 Introducción	217
7.3 Propiedades permo-selectivas en presencia de H ₂ S/H ₂	218
7.4 Análisis de las fases formadas luego del tratamiento con H ₂ S	234
7.5 Caracterización morfológica de las membranas luego del tratamiento con H ₂ S	237

7.6	Estudio de la contaminación superficial de H ₂ S mediante XPS en profundidad__	240
7.7	Conclusiones_____	255
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES PRELIMINARES_____		260
8.1	Conclusiones generales_____	261
8.2	Perspectivas futuras_____	263
APENDICE A_____		264

AGRADECIMIENTOS

A través de estas palabras quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todos aquellos que han colaborado directa o indirectamente en la realización de esta Tesis. En todos estos años de beca he aprendido muchas cosas en lo científico, académico y personal, que sin duda no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas.

Entre ellas, quiero agradecer a mi directora, Laura Cornaglia, por haberme guiado todos estos años, por sus consejos y por estar siempre con buena voluntad para escucharme. A mi codirectora, Ana Tarditi, por todas las horas de ayuda en el laboratorio y por su buena predisposición. Quiero expresar un profundo reconocimiento a ambas y agradecerles por apoyar cada una de mis decisiones.

A mis amigos y compañeros de oficina, Beti, Rami y Juanma, por su apoyo y por alegrar muchos días compartidos. A Lea y Leti por encontrar a dos amigos excelentes y compartir tantos buenos momentos. A Sole, Nico, Juampi, Hernan, Caro, Leo, Nadia, Fernanda y Lau. A John y Ezequiel por toda su colaboración.

A toda la cátedra de Fisicoquímica: Ma. Alicia U., Laura G., Alicia B., Eduardo M., Eduardo L., Viviana M., Albana M., Beatriz P., Elsa G., Claudio M., Inés T.

A San Pietro, Claudio Perezlindo, Daniel Coria y Ramón Saavedra por colaborar en la reparación y elaboración de piezas. A Fabio Fontanarrosa por toda su colaboración.

De la Universidad Carnegie Mellon: quiero agradecer a Andrew Gellman y Jim Miller por su hospitalidad y colaboración. A Benoit Fleutot, Petro Kondratyuk, Chunrong Yin, Gamze Gumuslu, Jason Wolf y Matthew Payne por su ayuda en el laboratorio.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Litoral por financiar los proyectos de investigación y las dos estadías realizadas en Estados Unidos (Carnegie Mellon University).

Quiero agradecer el apoyo incondicional de toda mi familia, a mis padres Vilma y Jakob, por todo su esfuerzo y grandeza, a mi hermana Carolina por su amistad y a mi abuela Ñata por todo su amor. Por último, y no por eso menos importante, quiero agradecer a mi novia y compañera, Miri, por su amor y amistad.

RESUMEN

Este trabajo se enmarca dentro del estudio de vectores de energía menos contaminantes, siendo su objetivo, aportar nuevos conocimientos en la purificación de H_2 mediante el empleo de membranas metálicas.

En esta tesis se presentan resultados de la síntesis, caracterización y evaluación permo-selectiva de membranas compuestas basadas en aleaciones binarias y ternarias de Pd, sintetizadas mediante la técnica deposición auto-catalítica.

En una primera etapa, y con el propósito de optimizar las condiciones de síntesis para obtener membranas de PdRu mediante deposición simultánea, se estudió el efecto de las variables de la síntesis sobre la morfología, composición y adherencia entre la película y el sustrato. Luego de esta etapa, y con las condiciones optimizadas para la síntesis de películas de PdRu, se sintetizaron membranas ternarias de PdRuAg mediante deposición secuencial de PdRu y Ag. Con el objetivo de estudiar la formación de las aleaciones de PdRu y PdRuAg con diferentes contenidos de Ag, estos materiales se trataron térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante diferentes períodos de tiempo y se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX).

Por otro lado, se sintetizaron membranas de PdAg y PdAgAu mediante deposición secuencial con el objetivo de determinar las propiedades permo-selectivas de todas las aleaciones binarias y ternarias sintetizadas. De esta caracterización se determinó la permeabilidad de H_2 de todas las aleaciones mencionadas entre 350 y $450\text{ }^\circ\text{C}$.

En una etapa siguiente, con el objetivo de estudiar la influencia del H_2S – un gas comúnmente presente en mezclas gaseosas provenientes de derivados fósiles – sobre las propiedades de las diferentes aleaciones estudiadas, estas fueron expuestas a condiciones severas (H_2S : 1000 ppm, $350\text{ }^\circ\text{C}$). Antes y después del tratamiento con H_2S , las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS), DRX y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Con el propósito de analizar el efecto del H_2S sobre las propiedades permo-selectivas de las diferentes aleaciones, se estudió el transporte de H_2 a través de membranas de Pd, PdAg, PdAgAu y PdAu en presencia de H_2S (100 ppm) a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La caracterización permo-selectiva se complementó con análisis de DRX, SEM y XPS en profundidad.

Los resultados de la caracterización permo-selectiva realizados en las diferentes aleaciones mostraron que las aleaciones PdRu y PdRuAg presentaron permeabilidades similares a la del Pd. La aleación PdAgAu, presentó una mayor permeabilidad que el Pd y la aleación PdAu pero menor que aleación de PdAg.

Los análisis de DRX y SEM-EDS de las aleaciones tratadas con 1000 ppm de H₂S/H₂ revelaron la formación de sulfuros volumétricos en Pd y las aleaciones PdRu y PdRuAg. Sin embargo, las muestras de la aleación PdAgAu presentaron una alta resistencia al H₂S, observándose solo la formación de sulfuros superficiales mediante XPS.

La caracterización permo-selectiva en presencia de H₂S (100 ppm) reveló una menor desactivación superficial de la aleación PdAu en comparación con las aleaciones PdAgAu y PdAg. Sin embargo, luego del tratamiento en H₂S y posterior tratamiento en H₂ puro a 400 °C, las aleaciones PdAu y PdAgAu mostraron una recuperación relativa similar (80 %) en el flujo de H₂, siendo una membrana PdAgAu la que presentó mayor permeabilidad.

CAPÍTULO 1

Introducción

INTRODUCCIÓN

1.1 Hidrógeno: vector de energía limpia y sustentable

Los datos sobre las fuentes de energía que abastecen las necesidades de todo el mundo revelan una clara dependencia de los recursos no renovables, los cuales abarcan una porción mayor al 85 % del total (ver Figura 1). Las necesidades energéticas mundiales, imprescindibles para el mantenimiento de la vida en nuestro planeta, están conduciendo a un notable desgaste de las fuentes de energía no renovables. Hasta ahora la humanidad se ha dedicado casi exclusivamente a consumir los grandes depósitos de carbón y petróleo generados a lo largo de millones de años, perturbando con ello el ciclo del dióxido de carbono (CO₂) y contribuyendo en consecuencia al calentamiento global, derivado del efecto invernadero, cuyas consecuencias comienzan a manifestarse.

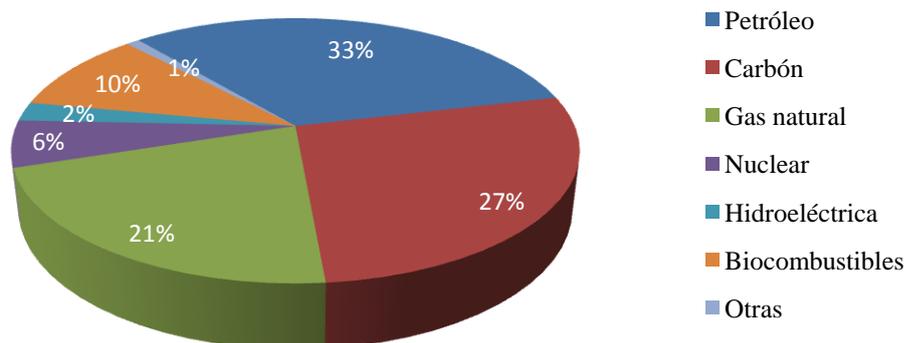


Figura 1: Fuentes de suministro de energía en el año 2010 reportado por la agencia internacional de energía [1].

Además del uso de los recursos no renovables como fuentes de energía, es importante mencionar que estos se utilizan como materia prima en la síntesis de otros productos; el petróleo se utiliza para fabricar lubricantes, colorantes, plásticos y caucho sintético, el gas natural se utiliza en la industria del amoníaco, producción de vidrio y plásticos y productos del carbón se utilizan para hacer benceno, tolueno, nitrato de amonio, jabón, aspirina, y disolventes [2].

Actualmente el mundo consume una energía total de 15 TW (Terawatts, 10^{12} W) contabilizando todas las fuentes de energía mostradas en la Figura 1 [2]. Para lograr entender con datos precisos el problema del abastecimiento y de la sustentabilidad de los recursos Abbot propuso el siguiente análisis: al posicionarse en el caso hipotético de utilizar una sola fuente de energía para abastecer los 15 TW se observa la corta vida o utilidad de las fuentes más utilizadas actualmente (ver Tabla 1). La fuente solar-hidrógeno a la que se refiere Abbot [2] es la generación de vapor a partir de colectores solares para luego generar electricidad mediante turbinas y finalmente hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua. Este análisis demuestra la importancia de establecer una matriz energética basada en recursos renovables, la cual no solo ofrezca utilidad sino también menor contaminación que las actuales.

Tabla 1. Utilidad en años de algunas fuentes de energía [2] considerando que se utiliza una sola fuente de energía para abastecer el consumo de energía mundial (15 TW)

Fuente de energía	Utilidad (años)
Solar – hidrógeno	1.000.000.000
Fusión nuclear	100
Carbón	35
Gas natural	14
Petróleo	14
Fisión nuclear	5

El hidrógeno es uno de las alternativas que se consideran para sustituir al petróleo. El hidrógeno no es una fuente primaria de energía como el carbón, el petróleo o el gas natural. No lo encontramos libre en la naturaleza. Se trata de un “transportador de energía”, como la electricidad, por lo que como ella tiene que ser producido a partir de otras formas de energía. Ambos, electricidad e hidrógeno, se denominan “vectores” energéticos. Son formas “nobles” de energía, y complementarias: se pueden transformar una en otra, y aprovechar las ventajas de cada una de ellas sobre la otra en las cuestiones

de almacenamiento, transporte, producción y uso [3].

Desarrollar tecnologías con el hidrógeno permitirá que los recursos renovables y los tradicionales se utilicen para lograr una mayor reducción de las emisiones totales a la atmósfera.

La tecnología del hidrógeno haría posible lo siguiente:

- Podrían moverse alrededor del mundo grandes cantidades de energía de manera económica y eficiente.
- La recuperación de la energía a partir del gas natural podría mejorarse hasta en un 50%.
- El calor y la energía doméstica a pequeña escala y la generación de electricidad distribuida estarían disponibles.
- Las provisiones de energía mundial podrían ser liberadas de la dependencia del monopolio de los combustibles fósiles.
- Los sistemas de suministro de energía podrían reducirse a escalas que permitan cubrir las necesidades locales.

Hidrógeno: consumo y aplicaciones.

El consumo total de H₂ en el mundo se estima en unos 45 millones de toneladas anuales [4], siendo Estados Unidos el primer consumidor, seguido por Europa y Asia, siendo la mayor aplicación en procesos de refinado y amoníaco.

En los últimos años, la utilización del H₂ ha cobrado relevancia como combustible ya sea de forma directa o como alimentación a las pilas de combustibles. En función del tipo de aplicación, la distribución del consumo corresponde casi en tres cuartas partes a la industria química (72%). De este porcentaje, la mayor aplicación reside en la industria de la refinación, seguida por la síntesis de amoníaco y la síntesis de metanol (ver Figura 2).

En la Argentina, como en el resto del mundo, el hidrógeno se utiliza principalmente como materia prima para productos químicos, alimentos, industrias de refinación desde hace más de cincuenta años [5]. Pero en la última década, el hidrógeno comenzó a ser visto como una alternativa a los combustibles fósiles [6]. El uso masivo del hidrógeno como vector de energía requiere una reducción de precios en comparación con los combustibles fósiles. Laborde y colaboradores [7] en una

publicación reciente calcularon los precios actuales de hidrógeno a partir de bio-etanol y pudieron estimar la brecha que existe entre ellos. Se han realizado diecinueve estudios de precios de hidrógeno y fueron publicados por el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) utilizando la herramienta de análisis H2A desarrollada por el Proyecto de Análisis del Hidrógeno [8], que considera diferentes tecnologías y capacidades de producción en los EE.UU. Sin embargo, hasta el momento no había registros de los precios argentinos de hidrógeno en su uso como un vector de energía. Si bien el precio del hidrógeno obtenido a partir de reformado de etanol reportado por Laborde y colaboradores es un orden de magnitud más costoso que el reportado por el DOE, los autores justifican esta diferencia debido a la diferente especificación del hidrógeno producido y a las diferentes escalas de producción, donde se tomaron 11 Kg/día para la producción en Argentina y 1500 Kg/día en Estados Unidos. Los autores concluyeron que H2A es una importante herramienta, la cual sirve como punto de partida para trabajar en la reducción de costos del proceso, con el objetivo de lograr que el hidrógeno pueda ser un vector de energía alternativo, económicamente competitivo con los combustibles fósiles.

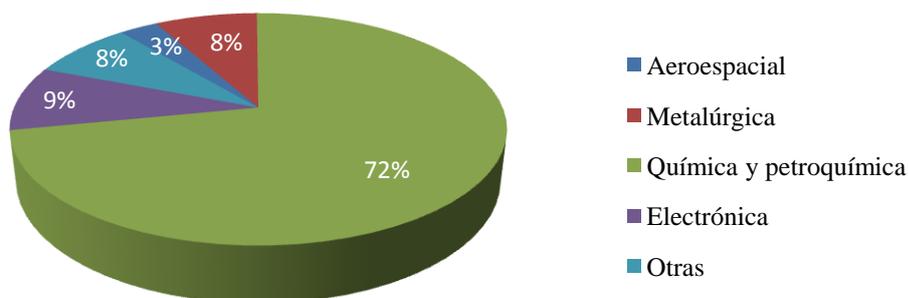


Figura 2: Consumo de hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación [4]

Los importantes beneficios del hidrógeno como vector de energía tales como disminuir la dependencia con los combustibles fósiles y la contaminación ambiental deberían analizarse en conjunto con datos de costos.

Métodos de obtención y purificación de hidrógeno

El H₂ no se encuentra disponible como tal en la naturaleza, por lo que debe producirse industrialmente. A pesar de su amplia utilización como agente químico, su aplicación energética es menor y hasta el momento únicamente se emplea como combustible para vehículos espaciales y en algunos experimentos en vehículos terrestres.

Este gas se puede producir a partir de fuentes primarias de energía tales como combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural), de diferentes intermediarios (productos de refinería, amoníaco, metanol) y de fuentes renovables (biomasa, biogás, etanol y materiales de desecho). También se puede obtener por electrólisis de agua, consistente en la liberación del hidrógeno y el oxígeno mediante la utilización de electricidad. En este último caso, la conversión eléctrica y la eficiencia del transporte, sumadas a la eficiencia de la conversión de la electrólisis del agua, hacen que se aproveche menos del 30 % del contenido energético de la fuente primaria.

Según la temperatura de operación de una celda de combustible, se pueden clasificar en celdas de baja temperatura (Celda de combustible alcalina, celda de combustible de membrana de intercambio de protones y celda de combustible de ácido fosfórico) y alta temperatura (celda de combustible de carbonato fundido y celda de combustible de óxidos sólidos). Uno de los principales inconvenientes que presenta el H₂ para su utilización en celdas de combustibles de baja temperatura, es la presencia de impurezas como H₂S y CO (impurezas totales admisibles < 10 ppm), este último proveniente de las reacciones de reformado o refinado del petróleo. Existen numerosas tecnologías para la purificación de H₂, dependiendo del método de obtención. Los métodos de purificación del hidrógeno obtenido a partir de bioetanol o metano apuntan a la eliminación de CO.

Los métodos de purificación se pueden englobar en:

- *Métodos catalíticos*: en los cuales se lleva a cabo una reacción química catalítica. En este grupo se pueden englobar las reacciones de metanación, la reacción del gas de agua y la oxidación preferencial de CO, entre otras.
- *Métodos de difusión*: en los que interviene una separación selectiva mediante membranas.

- *Métodos físicos*: en esta categoría se engloban la Adsorción por cambio de presión (PSA), la separación Criogénica y la Absorción.

La elección del método para la purificación del H₂ depende de factores como volumen de producción, grado de recuperación, pureza final del hidrógeno, impurezas a separar, entre otros. Actualmente, los métodos físicos son los más utilizados en la purificación del hidrógeno a gran escala. Sin embargo, las altas potencias requeridas en el proceso PSA (presiones de hasta 150 atm) vuelven a este método una alternativa muy costosa. Otra de las alternativas utilizadas para la purificación de H₂ son los métodos catalíticos. Dependiendo de la reacción, mediante esta vía se produce la eliminación de algún compuesto que actúa como impureza en etapas posteriores (CO). Mediante el proceso de oxidación preferencial de CO (COPrOx) se lleva a cabo en una corriente rica en H₂ la reacción que se muestra en la Ecuación (1-1).



Si bien, un catalizador activo, selectivo y estable puede producir la completa conversión del CO a CO₂ en la mezcla gaseosa, se puede observar que a la salida del reactor de COPrOx se obtiene H₂ mezclado con CO₂. Una desventaja importante que presenta este método es que se requiere un reactor adicional (además del reactor productor de H₂), lo que implica mayores gastos.

La producción de H₂ obtenida a partir de reacciones de reformado llevadas a cabo en reactores convencionales se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico. En este contexto, las membranas se presentan como una alternativa potencial para la obtención de H₂ de alta pureza. Mediante el empleo de reactores de membrana donde se lleva a cabo una reacción generadora de hidrógeno, se produce la separación selectiva de H₂ que se va formando, con un aumento de la conversión de los reactivos. De esta manera, se obtiene en una sola etapa la producción y separación (con aumento de la conversión). Para el empleo de membranas en sistemas de reacción se requiere el empleo de catalizadores que sean activos, estables y que no formen residuos carbonosos ya que esto causaría la desactivación del catalizador y el deterioro de la membrana. Mediante el empleo de esta alternativa se logra una mayor pureza de H₂ y menores costos en comparación con las alternativas antes mencionadas.

A continuación se hace una clasificación de los tipos de membranas según el mecanismo de transporte y se describen las ecuaciones que modelan el transporte de materia a través de las diferentes membranas según el mecanismo de transferencia, y finalmente se describen algunas técnicas utilizadas para la síntesis de membranas.

1.2 Tipos de membranas

Existen diferentes tipos de membranas que se pueden utilizar para la separación de hidrógeno de una corriente gaseosa, la cual puede contener moléculas relativamente pequeñas como H₂O, CO, CO₂, N₂, CH₄, etc. Los tipos de membrana se pueden clasificar por categorías basándose en el mecanismo de transporte de hidrógeno a través de las membranas que puede ser molecular, atómico o iónico.

1.2.1 Membranas porosas (Transporte molecular)

Las membranas porosas, constituídas generalmente de materiales cerámicos, carbono, metales, o una combinación de los mismos poseen la principal ventaja de tener altos valores de permeabilidad de hidrógeno, pero relativamente baja selectividad. Las características que rigen el rendimiento de estas tecnologías de membrana incluyen el diámetro de poro, el camino libre medio, espesor de la membrana, la tortuosidad y diámetro cinético de las moléculas de los gases que se desea separar. Los materiales empleados comúnmente en membranas de transporte moleculares son polímeros, zeolitas, carburo de silicio, sílice y alúmina. Otro tipo de membranas dentro de esta clasificación, la cual ha cobrado mayor importancia en los últimos años son las membranas de matriz mixta. La misma consiste en una fase inorgánica dispersa en un polímero, y su principal ventaja se encuentra en la alta selectividad de la fase inorgánica combinada con la flexibilidad de la fase polimérica.

1.2.2 Membranas de transporte iónico

En los últimos 20 años ha crecido el interés en las membranas de transporte de iones/protones debido a su potencial selectividad y estabilidad química. Las membranas de transporte de iones son generalmente fabricadas a partir de conductores iónicos mixtos tales como perovskitas densas o una combinación de una fase cerámica y una metálica, conocida como cermets. El rendimiento de las membranas de transporte de iones se rige por la capacidad de las fases cerámica y metálica para transportar los

protones de hidrógeno y electrones, respectivamente. Las membranas de transporte de iones a menudo exhiben selectividad infinita a hidrógeno (y a oxígeno a temperaturas elevadas, $> 900^{\circ}\text{C}$), pero presentan una fuerte limitación debido a una muy alta temperatura de funcionamiento ($> 700^{\circ}\text{C}$), además de ser mecánicamente frágiles.

1.2.3 Membranas de transporte atómico

Las membranas de transporte atómico están generalmente compuestas de un metal y/o una aleación metálica. El mecanismo de transporte para este tipo de membranas, desde un lado con mayor presión parcial de hidrógeno hacia otro con menor, posee las siguientes etapas: 1) adsorción molecular, 2) disociación molecular, 3) difusión de hidrógeno atómico a través del metal, 4) recombinación, 5) desorción asociativa. En estas membranas se pueden obtener selectividades infinitas, siempre que la membrana no posea defectos o fisuras que comuniquen ambos lados de la misma. El flujo de H_2 dependerá de la permeabilidad y del espesor de la membrana. Si bien los metales se han estudiado para su aplicación en membranas para la purificación de hidrógeno durante más de un siglo, no existen muchos datos reportados sobre aleaciones metálicas promisorias para la separación de H_2 en presencia de impurezas contaminantes, como por ejemplo H_2S . Por lo tanto, es importante el estudio de nuevas aleaciones para lograr mejoras en la permeabilidad, selectividad y resistencia a la corrosión en condiciones severas (alta temperatura y en presencia de gases corrosivos como CO y H_2S).

Los altos niveles de selectividad que se pueden lograr con estas membranas permiten obtener hidrógeno grado celda de combustible (GCC % $\text{H}_2 > 99,999$ %), mientras que mediante el empleo de membranas porosas se logran purezas del 80-90 %. Si bien las membranas de transporte iónico permiten obtener altas selectividades, las altas temperaturas de operación las vuelven poco atractivas. De la comparación de los diferentes tipos de membranas, las de transporte atómico presentan las características más aptas para la obtención de H_2 ultra puro.

Varios metales pueden utilizarse para la síntesis de membranas de transporte atómico. Sin embargo, es necesario hacer una evaluación previa para seleccionar los elementos más promisorios ya que existe un amplio rango de permeabilidades dependiendo del metal a utilizar. Con este propósito, en la Figura 3 se muestra la permeabilidad de H_2 en función de la inversa de la temperatura para algunos metales de la tabla periódica reportado por Basile y colaboradores [9].

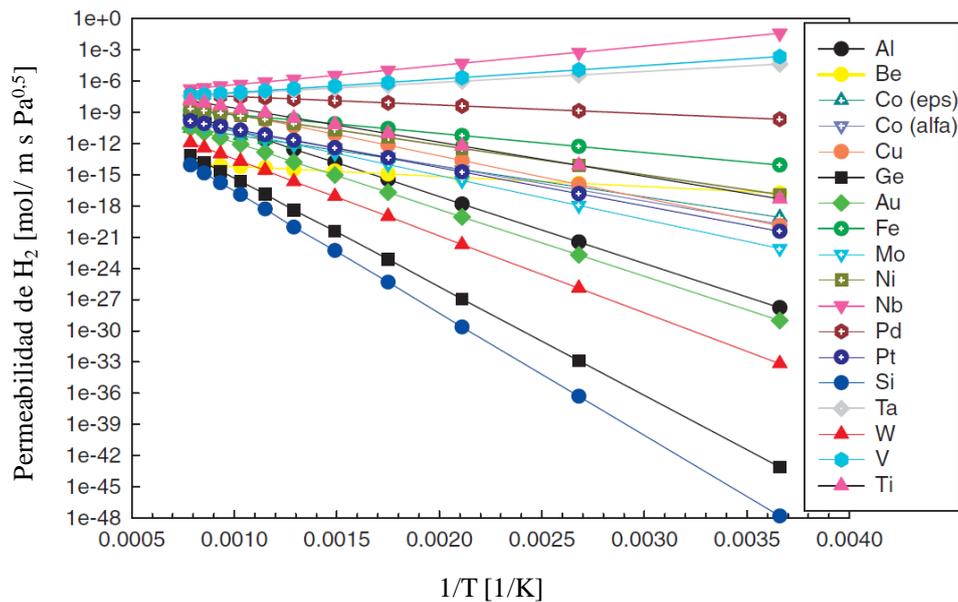


Figura 3: Permeabilidad de H₂ en diferentes metales [9]

Los metales que presentan mayor permeabilidad en todo el rango de temperatura son Nb > V > Ta > Pd. Sin embargo, a diferencia del Pd, los metales Nb, V y Ta en un amplio rango de condiciones de operación reaccionan con otros gases cambiando la naturaleza de la superficie, lo que produce una disminución en el transporte de H₂; un ejemplo es la formación de óxidos, lo que provoca una disminución considerable en la adsorción de H₂, causando una disminución en el flujo.

1.2.3.1 Membranas de Pd

Las primeras membranas metálicas utilizadas fueron las membranas de paladio auto-soportadas con un espesor variable entre 50 y 100 μm , presentando ciertas desventajas para ser aplicadas industrialmente en reactores de membrana debido a su elevado costo y bajo flujo de permeación. Con el objetivo de mejorar la estabilidad mecánica y disminuir el espesor, se han desarrollado membranas compuestas donde una película es soportada en sustratos porosos cerámicos, vítreos o metálicos, lo que permite obtener membranas con mayores flujos de permeación, mayor resistencia mecánica y menor contenido de Pd [10-12].

Las propiedades del sustrato como la rugosidad y el tamaño de poro son algunos de los factores más importantes para obtener una película continua sin defectos, afectando significativamente la permeación y estabilidad de las membranas compuestas. Los soportes cerámicos y metálicos poseen propiedades texturales y físicas bien definidas. Las principales ventajas de los soportes metálicos son su resistencia mecánica, su fácil adaptación a módulos de permeación-reacción y un coeficiente de expansión similar al del Pd y sus aleaciones.

Sin embargo, las membranas de Pd puro presentan ciertos problemas para ser aplicadas en la separación de H₂ de mezclas gaseosas. A temperaturas menores de 300 °C y en presencia de H₂, la transición de fase de los hidruros de Pd (α - β) puede provocar micro-tensiones en la red cristalina, causando defectos y posibles fisuras en la membrana. Estas micro-tensiones se generan debido a la diferencia entre los parámetros de red de ambos hidruros [9]. Otra importante limitación que presenta el Pd, es la baja tolerancia a gases contaminantes, generalmente presentes en mezclas gaseosas provenientes de derivados fósiles como CO y H₂S. Estos gases se adsorben y bloquean los sitios del Pd donde se produce la disociación del H₂, causando una disminución en la permeabilidad. Dependiendo de las condiciones de tratamiento, estos gases pueden afectar de forma irreversible la membrana, lo que conlleva a una menor vida útil y mayores costos.

Con el objetivo de evitar estos problemas antes mencionados, se han estudiado aleaciones de Pd, como PdAg, PdCu y PdAu [10, 13, 14]. Mediante el empleo de diferentes aleaciones se han obtenido aumentos en la permeabilidad de H₂ [10] y mayor resistencia a gases contaminantes como H₂S [15, 16].

A continuación se detallan los fundamentos y ecuaciones que modelan la transferencia de H₂ través de una película selectiva de Pd (mecanismo de solución-difusión). En el apéndice A se muestran las ecuaciones que modelan la transferencia de masa en un sistema poroso (permeación a través del soporte).

1.2.3.2 Mecanismo de solución-difusión (Permeación de H₂ a través de Pd)

El paladio como metal de transición absorbe hidrógeno y forma compuestos no estequiométricos de diferentes composiciones [17]. Dos hipótesis se postulan para describir la naturaleza altamente compleja de la absorción de hidrógeno en Pd y los cambios posteriores en la estructura cristalina del metal. De acuerdo con Makrides [18], las isotermas de Pd-H se pueden describir, ya sea asumiendo una interacción atractiva entre hidrógenos intersticiales, que existen en la red como átomos y/o protones mediante la formación de una solución sólida, o una interacción entre las vacancias de hidrógeno. El modelo anterior de solución sólida para la interacción de hidrógeno, que se puede utilizar para predecir las isotermas de Pd-H, se formula de la siguiente manera:

$$\ln p = \ln p_0 + 2 \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{Z_i E_{ii}}{k_B T} (1 - 2\theta) \quad (1-2)$$

Donde p_0 es la presión de la transición, θ es la fracción de los sitios ocupados por hidrógeno, Z_i es el número de vecinos más cercanos para cada uno de los hidrógenos intersticiales, E_{ii} es la energía de interacción para cada par de intersticiales, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin. Por lo tanto, el mecanismo de solución-difusión o el modelo de solución sólida arrojan una mejor explicación sobre el estado de hidrógeno disuelto de acuerdo con numerosas observaciones experimentales [19].

Como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4, el transporte de hidrógeno a través del metal Pd, basado en el mecanismo de solución-difusión, es un proceso de múltiples pasos y se define como sigue [19 – 22]:

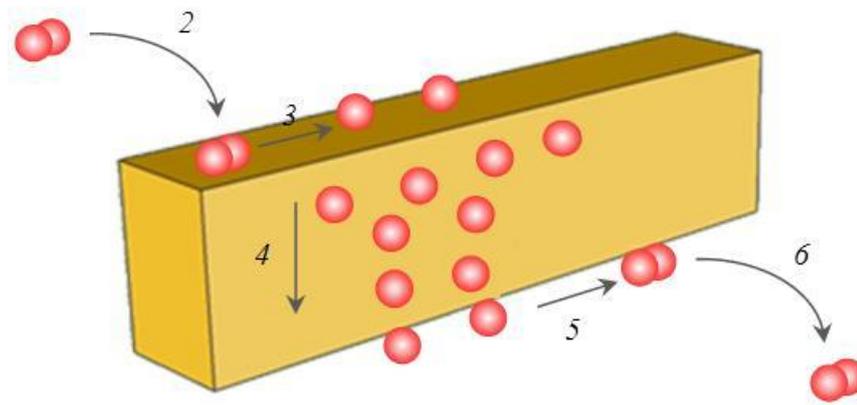


Figura 4: Mecanismo de solución-difusión

- {1} Transporte molecular desde la fase gas hasta la capa adyacente a la superficie
- {2} Quimisorción disociativa reversible de hidrógeno sobre la superficie
- {3} Disolución reversible de hidrógeno atómica desde la superficie hacia el interior del metal
- {4} Difusión de hidrógeno atómico a través del metal
- {5} Transición desde el interior del metal hacia la superficie del lado de baja presión
- {6} Desorción recombinativa desde la superficie
- {7} Transporte molecular desde una capa adyacente a la superficie hacia la fase gas

El flujo de permeación de hidrógeno para la quimisorción disociativa reversible (paso {2}), se expresa como la diferencia entre las velocidades de absorción y desorción:

$$J_{H_2} = -k_a P_{H_2} (1 - \theta)^2 + k_d \theta^2 \quad (1-3)$$

Donde J_{H_2} es el flujo de permeación de hidrógeno en mol/m² s, P_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno, θ es fracción de la superficie cubierta con la adsorción y desorción, k_a y k_d , respectivamente [20]. Para la disolución reversible del hidrógeno atómico en el paso {3}, el flujo en la interfase está dado por la Ecuación (1-4):

$$J_{H_2} = k_0 n (1 - \theta) - k_i (1 - n) \theta \quad (1-4)$$

Donde n es la relación atómica H/Pd, con k_0 y k_i como las constantes de velocidad de disolución y su paso inverso, respectivamente. Suponiendo que los pasos {1} a {3} y {5} a {7} se encuentran en equilibrio, la difusión de hidrógeno a través del Pd, la etapa {4}, se convierte en la etapa limitante. Entonces, el flujo de permeación de hidrógeno, en estado estacionario, se obtiene a través de la primera ley de difusión de Fick:

$$J_{H_2} = \frac{D_H}{L} (C_{H_2,a} - C_{H_2,b}) \quad (1-5)$$

Donde D_H es la difusividad del hidrógeno en el Pd en m^2 / s , L es el espesor de la capa de Pd en metros, y C es la concentración de hidrógeno en mol/m^3 , en los lados de alta y baja presión de la membrana y en relación con la concentración de átomos de hidrógeno en la fase volumétrica de Pd de acuerdo con la siguiente formulación:

$$C = \kappa n \quad (1-6)$$

Donde, n es la relación atómica H/Pd y κ es la constante de concentración de hidrógeno en mol/m^3 . Dado que las velocidades de reacción directa e inversa son iguales en el equilibrio, el flujo neto para las Ecuaciones (1-3) y (1-4) es cero y conduce a la siguiente relación bajo la hipótesis $n \ll 1$:

$$K_s = \frac{k_0}{k_i} \left(\frac{k_d}{k_a} \right)^{0,5} \quad (1-7)$$

Donde K_s es la constante de equilibrio para la disolución de hidrógeno atómico en el paso {3} en $Pa^{0,5}$, que también se conoce como constante de Sieverts como se muestra en la Ecuación (1-8):

$$K_s = \frac{P_{H_2}^{0,5}}{n} \quad (1-8)$$

La Ecuación (1-8) es similar a la ley de Henry y sólo es válida para valores muy bajos de n , que corresponde a la fase α del hidruro, a presiones muy bajas. Sustituyendo las Ecuaciones (1-6) y (1-8) en la Ecuación (1-5), se obtiene la Ecuación de Sieverts, lo que indica que el flujo de permeación de H_2 es inversamente proporcional al espesor de la película de Pd y directamente proporcional a la diferencia de las raíces cuadradas de las presiones parciales de hidrógeno.

$$J_{H_2} = \frac{D_H \kappa}{L K_S} (P_{H_2,a}^{0,5} - P_{H_2,b}^{0,5}) \quad (1-9)$$

Dado que κ es constante y D_H y K_S son dependientes de la temperatura, el término $\frac{D_H \kappa}{K_S}$ en la Ecuación (1-9) se define como la permeabilidad, Q_H en $\text{mol m} / \text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5}$. Además, κ/K_S se define como la solubilidad del hidrógeno, S_H , en mol / m^3 . Por lo tanto, la Ecuación (1-9) se puede expresar de la siguiente manera:

$$J_{H_2} = \frac{D_H S_H}{L} (P_{H_2,a}^{0,5} - P_{H_2,b}^{0,5}) = \frac{Q_H}{L} (P_{H_2,a}^{0,5} - P_{H_2,b}^{0,5}) \quad (1-10)$$

El término Q_H/L en la Ecuación (1-10) también se conoce como la permeancia de hidrógeno en $\text{mol} / \text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5}$. Mediante la definición de D_H y S_H en la forma de Arrhenius, tenemos:

$$D_H = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1-11)$$

$$S_H = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (1-12)$$

Del mismo modo, la permeabilidad Q_H , y la energía de activación asociada E_a , se relacionan como:

$$Q_H = Q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-13)$$

$$E_a = E_d + \Delta H_S \quad (1-14)$$

Donde Q_0 es el factor pre-exponencial, E_d es la energía de activación para la difusión de hidrógeno en J / mol, ΔH_s es la entalpía de absorción y / o la solubilidad de hidrógeno en Pd en J / mol, R es la constante universal de los gases en J / mol K y T es la temperatura en grados Kelvin.

Selectividad ideal: La selectividad ideal se define como la relación entre los flujos de hidrógeno y un gas inerte empleando los gases puros, en iguales condiciones de temperatura y presión.

$$Selectividad = \frac{J_{H_2}}{J_{inerte}} \quad (1-15)$$

1.3 Métodos de síntesis de membranas compuestas de Pd y aleaciones de Pd.

En la literatura se detallan varios métodos para la síntesis de membranas de Pd y aleaciones de Pd para su aplicación en la purificación de H_2 . Se ha reportado la síntesis de membranas compuestas de aleaciones de Pd mediante laminado en frío depositando láminas de Pd y Pd/Ag sobre soportes cerámicos porosos y de acero inoxidable poroso [23-25]. Recientemente, se han utilizado técnicas de micro-fabricación para sintetizar láminas de la aleación Pd/Ag de espesores menores a 1 μm para ser integrado en módulos del reactor de membrana de pequeña escala y unidades de purificación [26, 27]. No obstante, capas delgadas de Pd y aleaciones de Pd (<20 μm) se pueden sintetizar sobre sustratos porosos mediante el uso de varias técnicas; los métodos más comúnmente aplicados para la síntesis de membranas compuestas de Pd y sus aleaciones incluyen la *electrodeposición*, *pulverización catódica por magnetron*, *evaporación por haz de electrones/iones*, *deposición química de vapor*, *pirólisis por pulverización* y *deposición auto-catalítica*. Entre paréntesis se encuentra el nombre de la técnica en inglés.

1.3.1 Técnicas de deposición por pulverización (*Sputter techniques*)

Pulverización catódica por magnetron es una técnica utilizada para depositar películas muy finas sobre diversos sustratos mediante la aplicación de una alta tensión (típicamente 300 V o más) a través de un gas a baja presión (normalmente argón a aproximadamente 5 millitorr) para generar un plasma, que consiste en electrones e iones de un gas en un estado de alta energía [28]. Durante la pulverización catódica, los iones

de plasma activado inciden en el blanco (compuesto por el material de revestimiento deseado) a altas velocidades y hacen que los átomos del material a depositar salgan expulsados con suficiente energía para llegar hasta el sustrato. En general, la formación de revestimientos uniformes es un proceso de cuatro etapas, que consiste de la nucleación, el crecimiento de islas, coalescencia y finalmente crecimiento continuo. Un imán de gran potencia se utiliza para confinar la descarga de plasma a la región más cercana al plato objetivo.

Aunque el proceso de *pulverización catódica por magnetrón* se ha estudiado durante mucho tiempo, esta técnica presenta algunos problemas en la obtención de películas homogéneas y un alto costo en comparación con otras técnicas. Sin embargo, la técnica de pulverización catódica por magnetrón se ha usado exitosamente para la síntesis de membranas de Pd y aleaciones de Pd [29-32].

Una técnica similar que se ha utilizado en la síntesis de membranas de Pd y aleaciones de Pd, es la *evaporación por haz de electrones*. En la técnica de *evaporación por haz de electrones*, el sustrato se coloca en una cámara de alto vacío (10^{-7} Torr) a temperatura ambiente con un crisol que contiene el material a ser depositado [28]. Un emisor de electrones tal como un filamento de tungsteno que se le aplica un alto potencial negativo, emite electrones en todas direcciones. Un haz de electrones se dirige hacia el material en el crisol haciendo que se evapore y condense en todas las superficies expuestas de la cámara de vacío y el sustrato. Si se utilizan dos o más crisoles, con diferentes compuestos (o metales), se condensan diferentes compuestos. Un ejemplo específico de la aplicación de la *evaporación por haz de electrones* se ha llevado a cabo por Peachey y colaboradores [33]. La *evaporación por haz de iones* es esencialmente lo mismo que con haz de electrones, con el uso de iones de argón en lugar de electrones. Las técnicas de *pulverización catódica por magnetrón*, *evaporación por haz de electrones* y la *evaporación por haz de iones* se engloban dentro de la técnica *deposición física de vapor*, y se utilizan generalmente para sintetizar aleaciones.

El principal inconveniente de las técnicas de pulverización es que las cámaras de pulverización tienen un espacio confinado y el recubrimiento de grandes soportes para la fabricación de membranas de aleaciones de Pd a gran escala es casi imposible.

1.3.2 Deposición química de vapor (*Chemical vapor deposition*)

Esta técnica consiste en la reducción o descomposición de un compuesto volátil del material con el que se quiere revestir sobre una superficie calentada. La técnica permite depositar capas de la mayoría de los metales refractarios, lo que es inviable por otras técnicas. Sin embargo, los procedimientos son tediosos y poco viables para propósitos industriales. Algunos investigadores han utilizado esta técnica para la síntesis de membranas de Pd [34, 35].

1.3.3 Proceso de pirólisis por pulverización (*Spray Pyrolysis*)

La *pirólisis por pulverización* se ha utilizado para depositar óxidos metálicos e incluso películas metálicas [28]. De manera similar que en otras técnicas, la morfología, textura, cristalinidad, y otras propiedades físicas de la película depositada son fuertemente dependientes de la temperatura de la superficie de sustrato, temperatura de deposición, química de la solución precursora y la presencia de aditivos en la química de la solución precursora [36, 37].

Esta técnica es similar a la técnica *deposición química de vapor*, la complejidad y la dificultad en el control de los parámetros experimentales de la técnica de pirólisis por pulverización limita su aplicación en la síntesis de membranas.

1.3.4 Electrodeposición (*Electrodeposition*)

Esta técnica implica el movimiento de los iones metálicos positivos hacia el cátodo a reducirse para finalmente, ser incorporados en la película metálica. El espesor de la película depende del electrolito, la temperatura, el pH y principalmente de la densidad de corriente y tiempo. Las variantes de electrodeposición son *electrodeposición de vacío*, donde se aplica el vacío en el cátodo, y la *electrodeposición por impulsos*, donde el potencial eléctrico es variado con el tiempo (por impulsos) para mejorar la uniformidad de la deposición. La *electrodeposición de vacío* dió lugar a películas más delgadas y más selectivas que la electrodeposición [38, 39].

1.3.5 Deposición auto-catalítica (*Electroless plating*)

Esta técnica consiste en la deposición controlada de una película continua en una interfaz por la reacción catalítica de una sal metálica en solución y un agente reductor químico [40]. Para que la reacción no se produzca en forma aleatoria al agregar el

agente reductor, el sustrato debe catalizar la reacción de deposición. Para lograr esto se suele hacer un paso previo a la deposición metálica conocida como activación del soporte. En la etapa de activación se siembran pequeñas partículas de un material que cataliza la reacción, generalmente Pd. Para que la deposición sea controlada, se deben utilizar complejos metálicos con el objetivo de estabilizar el/los metal/es en solución. Cuando el complejo metálico es inestable suelen utilizarse además agentes estabilizantes, los que disminuyen aún más la concentración del catión metálico libre en solución. Dependiendo del metal a depositar, se deberá elegir el agente reductor con un potencial redox (de la semireacción de oxidación) suficiente para que el potencial redox (ΔE) total sea positivo, lo que significa que la reacción total (Ecuación 1-18) se producirá espontáneamente. Si ΔE es positivo por lo tanto, la variación de energía libre de Gibbs será negativa ($\Delta G = -n F \Delta E$; donde F es la constante de Faraday). En las Ecuaciones (1-16) y (1-17) se detallan las semireacciones que ocurren durante la deposición. (M: metal, R: agente reductor)



La deposición auto-catalítica ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de membranas de Pd; ventajas como bajo costo, procedimientos sencillos y la simplicidad de los equipos necesarios hacen viable a esta técnica. El principal desafío de la deposición auto-catalítica (y la electrodeposición) es la deposición o síntesis simultánea de dos o más metales; la reducción simultánea de dos o más metales presenta problemas como control de la composición, morfología y defectos en la película metálica. En general, cuando se desea una aleación de Pd, los dos metales se depositan secuencialmente y luego se tratan térmicamente para obtener la aleación [41].

Debido a que mediante la deposición auto-catalítica se pueden sintetizar películas de metales, aleaciones y materiales compuestos tanto en superficies conductoras y no conductoras, las áreas de aplicación principales son la electrónica, revestimientos para evitar la corrosión y procesos de fabricación de membrana, entre otros. Debido a los numerosos datos reportados sobre la síntesis de membranas de Pd, a los que se incluyen trabajos previos realizados en nuestro grupo de trabajo, y a otras ventajas inherentes de

la técnica como bajo costo y simplicidad se propone como método para sintetizar membranas compuestas de Pd y aleaciones de Pd.

1.4 Membranas de aleaciones binarias y ternarias de Pd

Películas de aleaciones o soluciones bi o tri-metálicas pueden ser sintetizados mediante la deposición secuencial o simultánea de los metales. La síntesis de la aleación PdAg ha sido ampliamente estudiada con el objetivo de obtener mayores permeabilidades de H₂. Esta aleación se ha sintetizado de forma secuencial [21, 42-46] y simultánea [47-51] mediante la técnica de deposición auto-catalítica. Diferentes estrategias de tratamiento térmico se han utilizado para ambas rutas de síntesis con el fin de obtener aleaciones de composición homogénea. Las películas obtenidas por deposición secuencial necesitan tratamientos térmicos más severos, tiempos más largos o temperaturas más altas en comparación con las películas obtenidas por co-deposición. Estos tratamientos pueden causar la difusión de metales de acero inoxidable y las pérdidas de la permeabilidad [52, 10]. Sin embargo, la deposición simultánea presenta ciertas dificultades en la obtención de películas con morfología homogénea y composición volumétrica deseada.

A diferencia de los sustratos cerámicos, la utilización de soportes metálicos porosos como el acero inoxidable 316 L para aplicaciones de alta temperatura (> 500 °C) puede estar limitada por la difusión inter-metálica de los metales del soporte (Fe, Cr y Ni) hacia la aleación de Pd, lo que provoca el deterioro del flujo de permeación de hidrógeno [10]. Para disminuir la difusión de metales del soporte hacia la película se han empleado películas de SiO₂, ZrO₂, CeO₂ y Al₂O₃ soportadas en sustratos metálicos, lo que produce además una disminución del tamaño de poro del sustrato, obteniendo películas más delgadas [52, 12, 53]. La temperatura del tratamiento térmico no debe ser muy alta, para evitar la difusión de los metales del soporte hacia la membrana, pero tampoco debe ser muy baja ya que no se formará la aleación de Pd. Un parámetro importante para fijar estrategias en el tratamiento térmico es la temperatura Tammann de los metales del soporte y de los que conforman la aleación de Pd; la movilidad de los átomos metálicos es mayor cuando la temperatura es mayor a la temperatura Tammann. Si existe una interfaz entre dos metales, tal vibración térmica aumenta significativamente la movilidad de los átomos de metal y, en consecuencia, su capacidad de difusión. La temperatura Tamman de un material es igual a la mitad de su

temperatura de fusión (en grados Kelvin) como se expresa por la siguiente relación semi-empírica en la Ecuación (1-19):

$$T_{Tammann} = \frac{1}{2} T_{Fusión (K)} \quad (1-19)$$

En la Tabla 2 se detallan las temperaturas en orden creciente para diferentes metales.

Tabla 2. Temperatura Tammann y densidad de diferentes metales que forman aleaciones con el Pd.

Elemento	Temperatura de fusión		Temperatura Tammann		Densidad [g/cm ³]
	[K]	[°C]	[K]	[°C]	
Al	934	661	467	194	2,7
Ag	1235	962	618	344	10,5
Au	1337	1064	669	396	19,3
Cu	1358	1085	679	406	8,9
Ni	1728	1455	864	591	8,9
Fe	1811	1538	906	633	7,9
Pd	1828	1555	914	641	12,0
Pt	2041	1768	1021	748	21,1
Cr	2180	1907	1090	817	7,1
Rh	2237	1964	1119	846	12,5
Ru	2607	2334	1304	1031	12,4
Ir	2739	2466	1370	1097	22,7
Mo	2896	2623	1448	1175	10,3
W	3695	3422	1848	1575	19,3

Se han reportado numerosos estudios sobre las propiedades permo-selectivas de aleaciones binarias de PdAg, PdCu, y en menor medida en la aleación PdAu. Muchos autores han reportado el efecto promotor de la Ag, logrando obtener una permeabilidad que duplica a la del Pd puro en una concentración cercana al 23% de Ag [54, 55]. En el

caso de la aleación PdCu, se ha reportado que la permeabilidad de la aleación depende de la fase cristalina de la misma, la cual puede ser fcc o bcc. En el caso de la fase bcc se ha reportado que esta aleación presenta mejores propiedades permo-selectivas, sin embargo, la fase fcc presenta mayor tolerancia a agentes contaminantes como el H₂S [56, 57]. Gade y colaboradores [58] reportaron la permeabilidad de aleaciones de PdAg, PdAu y PdCu para diferentes composiciones de Pd, observándose un óptimo para cada aleación como muestra la Figura 5:

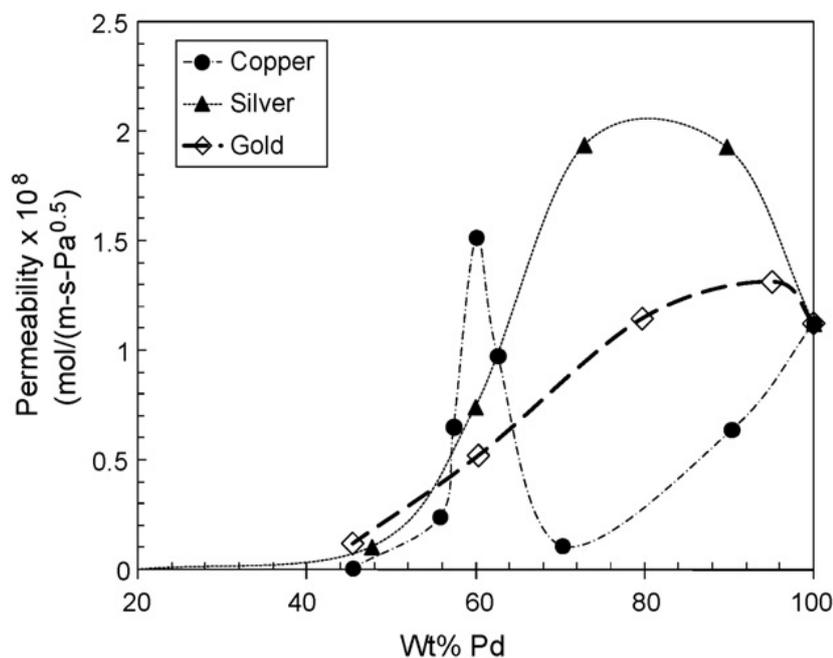


Figura 5: Permeabilidad de H₂ en función de la composición de Pd en aleaciones de PdCu, PdAg y PdAu [58]

En contraste con los numerosos reportes sobre las propiedades permo-selectivas en aleaciones binarias, pocos trabajos han estudiado las aleaciones ternarias como membranas selectivas a H₂ [64-69], de los cuales solo tres utilizaron el método de deposición auto-catalítica para la obtención de la aleación [54, 59, 60]. Dos de los trabajos citados fueron realizados en nuestro laboratorio, donde se sintetizaron membranas sobre soportes tubulares y planos de acero inoxidable 316 L [59, 60]. En

estos trabajos [59, 60] se estudió el efecto promotor de la Ag sobre la permeabilidad cuando se agrega a la aleación PdCu. En el trabajo reportado por Wang [54], los autores estudiaron las propiedades permo-selectivas en una membrana de Pd, PdAg y en una ternaria de Pd₆₉Ag₃₀Ru₁ (los subíndices indican la composición atómica de la aleación), todas sintetizadas mediante deposición auto-catalítica simultánea, utilizando un soporte tubular cerámico. Estos autores [54] reportaron una permeabilidad de H₂ de la membrana ternaria ($3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ @ 400 °C) considerablemente mayor que la membrana de PdAg y entre tres y cuatro veces superior a la de Pd.

Ryi y colaboradores [61, 62] estudiaron la permeación de H₂ en membranas ternarias de PdCuNi sintetizadas mediante pulverización de Pd y Cu seguido por reflujo de Cu, utilizando un soporte de Ni. En uno de los trabajos [62], reportaron una alta durabilidad (> 1300 horas) en una membrana Pd₈₂Cu₁₁Ni₆ de 12 μm de espesor luego de varios ciclos térmicos entre la temperatura ambiente y 500 °C en H₂. Los autores de este trabajo [62] proponen que la durabilidad de la membrana se debe principalmente a la estabilización de la fase α Pd-H incluso a temperatura ambiente. Si bien esta aleación presenta una alta durabilidad, los valores de permeabilidad reportados son considerablemente inferiores a los reportados para el Pd puro; para una membrana Pd₈₂Cu₁₁Ni₆ los autores reportaron una permeabilidad igual a $2 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ y para una membrana Pd₈₂Cu₇Ni₁₁ una permeabilidad igual a $1,8 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$, ambas a 500 °C. Los valores de permeabilidad reportados para el Pd a 500 °C se encuentran cercanos a $2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ [63].

En un trabajo reciente, Coulter y colaboradores [64] estudiaron las propiedades permo-selectivas en membranas auto-soportadas de PdAu y PdAuPt, sintetizadas por pulverización catódica por magnetrón. Los autores [91] reportaron permeabilidades mayores para la aleación Pd₉₄Au₆ ($1,4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$) en comparación con aleaciones Pd₉₁Au₆Pt₃ ($6,3-9,4 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$) y Pd₈₈Au₆Pt₆ ($0,6-1,4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$), todos los valores fueron determinados a 400 °C. Si bien en este trabajo se encuentran reportados una gran cantidad de valores de permeabilidad para la aleación ternaria, la gran dispersión de los datos impide obtener conclusiones certeras.

En otro trabajo reciente, Bredesen y colaboradores [65] estudiaron el transporte de H₂ a través de aleaciones ternarias PdAgX_{4.5} (X: Cu, Mo, Y, Au) con espesores de 1,9-2,4 μm, en el rango de temperatura 300-450 °C. Las membranas auto-soportadas fueron sintetizadas por pulverización catódica por magnetrón. Los valores reportados en este

trabajo revelaron el siguiente orden de permeabilidad el cual se cumplió en todo el rango de temperatura: $\text{Pd}_{69}\text{Ag}_{27}\text{Y}_4 > \text{Pd}_{75}\text{Ag}_{22}\text{Au}_3 > \text{Pd}_{85}\text{Ag}_{11}\text{Y}_4 > \text{Pd}_{76}\text{Ag}_{21}\text{Mo}_3$ ($1,1 > 0,85 > 0,78 > 0,5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ @ 400 °C).

Los resultados experimentales discutidos anteriormente muestran que la aleación binaria PdAg presenta resultados promisorios para obtener membranas con altos valores de permeación de H_2 . Sin embargo, esta aleación ha presentado una baja tolerancia a agentes contaminantes [66]. En cuanto a los resultados de permeación mostrados para las aleaciones ternarias se puede observar que algunas aleaciones ternarias (PdAuPt, PdAgAu, PdAgY) presentan una permeabilidad mayor o igual al Pd puro. Es importante tener en cuenta también la tolerancia de estas aleaciones a agentes contaminantes, lo que se discute en los puntos siguientes.

Sholl y colaboradores reportaron resultados teóricos de difusividad, solubilidad y permeabilidad del H_2 en la red cristalina de diferentes aleaciones binarias y ternarias utilizando cálculos basados en modelos de la teoría del funcional densidad (DFT de aquí en adelante por sus siglas en Inglés density functional theory) [67-69]. En estas publicaciones se estudiaron aleaciones de $\text{Pd}_{74}\text{Cu}_{26}\text{M}_4$ ($\text{M} = \text{V, Nb, Ru, Rh, Ta, Ti, o Pt}$), $\text{Pd}_{70}\text{Cu}_{26}\text{M}_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Au, Pt, Ni}$), Pd_{96}M_4 ($\text{M} = \text{Au, Pt, Rh, Cu, Ni}$). Estos trabajos predicen resultados promisorios de permeabilidad en aleaciones de $\text{Pd}_{96}\text{Ag}_4$, $\text{Pd}_{74}\text{Cu}_{26}\text{Rh}_4$, $\text{Pd}_{74}\text{Cu}_{26}\text{Ru}_4$ y $\text{Pd}_{70}\text{Cu}_{26}\text{Au}_4$. Además de un incremento en la permeabilidad de estas aleaciones, los autores mencionan la posible resistencia a venenos de las aleaciones $\text{Pd}_{70}\text{Cu}_{26}\text{M}_4$ ($\text{M} = \text{Ag, Au, Pt, Ni}$), debido a la composición similar a la fase fcc de la aleación PdCu.

Con las membranas de aleaciones de Pd es posible obtener hidrogeno ultra-puro para utilizar en celdas de combustible, sin embargo aún es necesario hacer un estudio sistemático de las numerosas variables que afectan el comportamiento de este tipo de membranas para poder diseñar membranas con alta selectividad a H_2 , con mayor permeabilidad y tolerancia a agentes contaminantes, más económicas y que sean durables para poder ser aplicadas industrialmente.

Uno de los puntos más importantes a investigar es la obtención de membranas metálicas con mayor resistencia a agentes contaminantes, logrando de esta manera permeabilidades de H_2 aceptables en condiciones severas de operación. En el punto siguiente se discute la influencia de otros gases sobre la permeación de H_2 , donde se

incluye un análisis detallado de los mecanismos de desactivación producidos por la exposición de la membrana frente a H₂S.

1.5 Adsorción H₂ en presencia de diferentes gases.

Para evitar la desactivación de superficies catalíticas (catalizadores, electrodos de Pt de celdas PEM, membranas para la purificación de H₂) donde se debe producir la reacción $H_{2,g} \rightarrow 2 H_{ad}$, la corriente gaseosa debe estar casi libre de impurezas (< 10 ppm), incluyendo CO y H₂S. Luego de la disociación del H₂ sobre Pd, los átomos de H difunden a través de la fase volumétrica del metal y se recombinan en la superficie opuesta de la membrana para volver a formar moléculas de H₂; de no existir poros que conecten ambos lados de la membrana, la selectividad de la separación es infinita [21, 70, 71].

En presencia de otros gases (CO, H₂O, H₂S) la permeabilidad de H₂ puede disminuir considerablemente debido a una adsorción competitiva [72, 73, 74], llegando en algunos casos hasta causar la ruptura de la membrana [64]. Algunos autores han estudiado el efecto del CO y H₂O sobre la permeación de H₂ [72, 73, 74]. Pizzi y colaboradores [72] reportaron una disminución en la permeación mayor al 75 % al alimentar una mezcla 12% CO/H₂ en una membrana Pd₈₀Ag₂₀ de 2,5 μm de espesor a 400 °C. Sin embargo, los autores [72] observaron una recuperación total del flujo de H₂ luego de tratar la membrana con aire a 400 °C. Li y colaboradores [73] estudiaron por separado el efecto de CO y H₂O, utilizando diferentes mezclas con H₂ (CO, H₂O: 1,6 – 30 % en H₂) en una membrana de Pd (10 μm de espesor) a 380 °C. Los autores [73] observaron una disminución en el flujo de H₂ al alimentar CO y H₂O, siendo esta disminución proporcional al contenido de estos gases en la alimentación. Sin embargo, no se observaron cambios en el flujo de H₂ para mezclas con contenidos de CO inferiores al 5 %, mientras que para el H₂O los autores reportaron un flujo de H₂ cercano al 80% aún con un contenido de H₂O igual a 1.6 %. Estos autores [73] justifican la mayor disminución de la permeación causada por una adsorción más fuerte H₂O-Pd en comparación con el CO. Nguyen y colaboradores [74] también estudiaron de forma aislada el efecto de los gases CO y H₂O mezclados con H₂ en una membrana de Pd₇₅Ag₂₅ de 100 μm de espesor en el rango de temperatura 127-500 °C. Las experiencias realizadas con CO revelaron la influencia de este gas sobre la permeación para temperaturas inferiores a 350 °C, observándose una disminución del flujo al

aumentar el contenido de CO, siendo mayor este efecto a temperaturas más bajas. A diferencia de los resultados obtenidos por Li y colaboradores [73], en el trabajo reportado por Nguyen [74], los autores observaron un efecto despreciable del H₂O (2,4 % en H₂) sobre la permeabilidad en todo el rango de temperatura. Esta mayor influencia del H₂O observada por Li [73] puede deberse a que los autores utilizaron una membrana de 10 µm de espesor frente a los 100 µm de la membrana utilizada por Nguyen y colaboradores [74]. Al disminuir el espesor de la membrana la adsorción disociativa del H₂ que ocurre sobre superficie de la membrana pasa a ser etapa controlante en la permeación de H₂, por lo que los fenómenos superficiales como la adsorción competitiva tendrán una mayor influencia en la permeación de H₂ [75].

En presencia de H₂S, un componente común en gases derivados del petróleo, el Pd puede reaccionar para formar Pd₄S volumétrico, el cual posee una permeabilidad menor, alrededor del 10% de la del Pd [63, 76]. Este efecto negativo del H₂S observado en Pd puro se ha observado también en aleaciones de Pd, produciendo sulfuros metálicos confinados en la superficie de la membrana [15]. A partir de los resultados reportados en la literatura se observa que la inhibición en la disociación y en el transporte de H₂ producida por el H₂S depende del alcance de la formación de sulfuros; volumétricos (capa de sulfuros de baja permeabilidad) y superficiales (inhiben la reacción $H_{2,g} \rightarrow 2 H_{ads}$). Debido a la reactividad de este gas en contacto con el Pd y algunas aleaciones de Pd se discutirá de una forma más extensiva el efecto del mismo en diferentes condiciones.

1.5.1 Mecanismos de envenenamiento por H₂S

La adsorción superficial de H₂S sobre diferentes metales o aleaciones es la principal causa en la desactivación de la reacción $H_{2,g} \rightarrow 2 H_{ad}$. Sin embargo, es importante evaluar las propiedades termodinámicas de los sulfuros volumétricos para estudiar el envenenamiento por S. Varios autores investigaron el diagrama de fase del sistema Pd-S en el rango de composición 0-50 at% de S e identificaron diferentes fases tales como Pd₄S, PdS, PdS₂, y a alta temperatura la fase beta (Pd₃S). A composiciones de S mayores al 30 % se identificó la fase cúbica (Pd₁₆S₇). Recientemente se estudió la estabilidad de las fases usando cálculos de primeros principios confirmando que los cinco compuestos inter-metálicos reportados son fases estables [77]. Una evaluación de

las energías libres de formación de los diferentes sulfuros permitió acotar las especies que se pueden formar en determinadas condiciones.

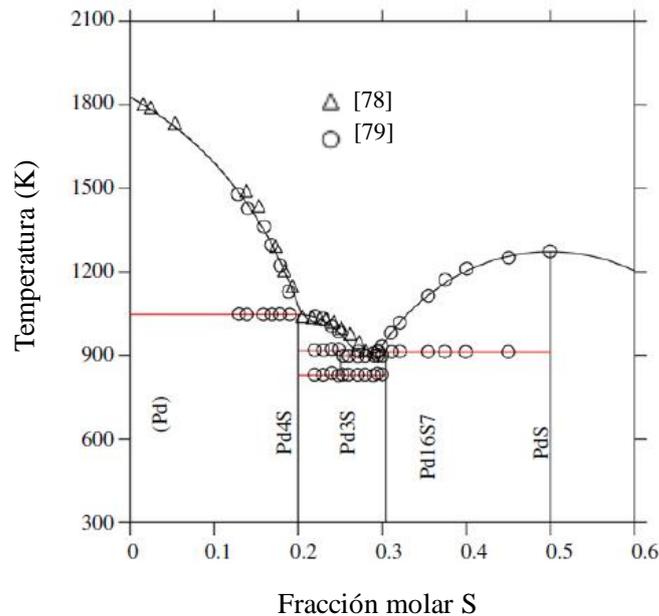


Figura 6: Diagrama de fase Pd-S representado mediante datos reportados a partir de cálculos teóricos de DFT (líneas llenas) [77] y resultados experimentales [78, 79].

A continuación se detallan y discuten algunos resultados teóricos y experimentales reportados en la literatura sobre la interacción S-M (M: Pd, Cu, Pt, etc) a nivel superficial y volumétrico en diferentes materiales, lo que da una base para la comprensión del fenómeno de envenenamiento, muy importante en el área de las membranas metálicas.

Bloqueo superficial - adsorción competitiva

La desactivación de superficies catalíticas — debido a la adsorción de S — ha sido objeto de numerosas publicaciones en el área de la catálisis y otras áreas relacionadas [80-84].

Algunos autores han estudiado la influencia del azufre en la actividad de catalizadores utilizados en diferentes reacciones [80-84]. Campbell y Koel [80]

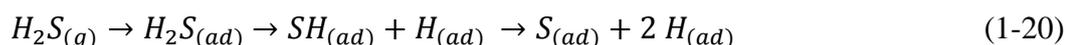
estudiaron la influencia de H₂S en un catalizador de cobre para la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS). Los autores reportaron una disminución, aproximadamente en un orden de magnitud, en la velocidad de reacción para un cubrimiento con S, $\theta_s = 0,34$, a 339 °C. Estos autores atribuyeron la disminución observada en la actividad catalítica al bloqueo de los sitios de adsorción del H₂O. Burke y Madix [81] estudiaron la influencia del S en la adsorción de hidrógeno en una superficie de Pd (1 0 0) mediante desorción a temperatura programada (TPD). El estudio reveló que el cubrimiento para saturar la superficie con hidrógeno disminuye linealmente con el azufre adsorbido, siendo total el bloqueo para la adsorción de hidrógeno con 0,28 monocapa (ML) de S. Los autores atribuyen la desactivación superficial al bloqueo directo de sitios de adsorción en la superficie (1 0 0) del Pd. Forbes y colaboradores [82] utilizaron la microscopía de efecto túnel (STM), difracción con electrones de baja energía (LEED) y espectroscopia Auger (AES) para caracterizar capas de azufre en una superficie (1 1 1) de Pd. La presencia de azufre en las sub-capas del sistema Pd-S muestra que la influencia del S en una membrana puede ser más compleja que la adsorción competitiva. Vázquez y colaboradores [83] estudiaron la influencia morfológica y la actividad de sulfuración en catalizadores de hidrodesulfuración en el rango 400 – 450 °C. Los autores observaron por microscopía de transmisión atómica (TEM) un crecimiento de las partículas de paladio sobre un sustrato de Si, lo que se atribuyó a la formación de sulfuros de Pd. Además, se observó una disminución del 60 % en la conversión de tiofeno para un catalizador sulfurado en comparación con un catalizador de Pd. Feuerriegel y colaboradores [84] estudiaron el efecto de H₂S en la desactivación de un catalizador de Pd durante la oxidación de metano. Los autores reportaron la desactivación total del catalizador al alcanzar un cubrimiento con H₂S de 0,08 ML.

El modelado teórico mediante el uso de clusters computacionales es una interesante herramienta que han utilizado algunos investigadores para poder explicar diferentes fenómenos observados en el área experimental, como mejoras en la permeabilidad de H₂, mayor tolerancia o resistencia a gases corrosivos como CO y H₂S. En el caso de membranas de aleaciones de Pd, el cálculo teórico es de gran importancia para estudiar o acotar las aleaciones y composiciones óptimas, para lograr mejoras en la permeabilidad o tolerancia al H₂S [85-89].

Gravil y Toulhoat [85] realizaron cálculos basados en primeros principios para investigar la adsorción de hidrógeno sobre un plano de Pd (1 1 1) con azufre adsorbido. Los autores reportaron que la desactivación en la adsorción de hidrógeno por azufre es esencialmente un efecto estructural aunque es más complejo que el bloqueo de sitios. Además, estos autores reportaron que cada átomo de azufre adsorbido bloquea de manera efectiva 13 sitios de adsorción; 4 sitios de forma directa y otros 9 son bloqueados por una reducción en la movilidad de los átomos de hidrógeno y un aumento de la barrera difusiva para los átomos de hidrógeno que se encuentran alrededor de los átomos de azufre adsorbidos.

Wilke y Scheffler [86] realizaron cálculos mediante DFT para investigar la adsorción de hidrógeno en superficies de Pd (1 0 0) con diferentes cubrimientos de azufre, 0 ML (superficie limpia), 0,25 ML y 0,5 ML. Los autores observaron que al aumentar el cubrimiento de S, disminuye la energía de adsorción del H₂, siendo energéticamente menos estable.

Alfonso [87] observó mediante DFT, que al aumentar el cubrimiento por encima de 0,75 ML, el S comienza a disolverse en la fase volumétrica del Pd. Este autor realizó cálculos teóricos sobre la adsorción molecular (física) y disociativa de H₂S en Pd (1 1 1) mediante DFT. Se propuso la vía de reacción para la descomposición de H₂S en S e H en la superficie de Pd como se muestra en la Ecuación (1-20).



En estos experimentos se varió el cubrimiento de azufre entre 0,06-0,33 ML. Alfonso reportó el siguiente orden de energías de enlace S-Pd > SH-Pd > H₂S-Pd, lo que sugiere que la especie Pd-S es la más estable mientras que la especie Pd-H₂S es la menos estable. Además, se informó que, aunque la adsorción molecular y disociativa de H₂S es exotérmica, la primera no presenta barrera de activación mientras que la segunda presenta una pequeña barrera de activación. En otro estudio teórico, Alfonso [88] investigó la interacción Pd-S en función del cubrimiento de azufre sobre Pd (1 1 1). Los resultados obtenidos sugieren que a medida que aumenta el cubrimiento con azufre, la energía de enlace Pd-S disminuye. Estos autores estudiaron la interacción de varios metales con S y H₂S [89] y observaron que la energía de enlace de S sobre diferentes metales muestra la siguiente tendencia: E_{Pd} (1 1 1) > E_{Cu} (1 1 1) > E_{Ag} (1 1 1), mientras

que aleaciones binarias de Pd con Cu y Ag presentan energías de enlace más débiles en comparación con Pd puro.

Un trabajo experimental reciente realizado por O'Brien y colaboradores [90], aportan una clara e importante demostración acerca del efecto del H₂S sobre la adsorción-disociación del H₂ sobre superficies de Pd, Pd₄S, Pd₇₀Cu₃₀ y Pd₄₇Cu₅₃ en la reacción $D_2 + H_2 \rightarrow 2 HD$. Los autores reportaron que la velocidad de formación de HD se suprimió de forma significativa al alimentar las mezclas reaccionantes H₂/D₂/Ar con H₂S, siendo este efecto mayor al aumentar la concentración de H₂S. Los autores demostraron que el H₂S disminuye la velocidad de reacción mediante dos mecanismos diferentes: (1) el aumento de la barrera energética para la disociación de H₂ y (2) el bloqueo de los sitios de disociación del H₂. En la Figura 7 se representan las energías de activación para la disociación de H₂ en superficies limpias y en presencia de H₂S obtenidas a partir de los resultados experimentales; la figura muestra que para superficies análogas la disociación de H₂ se encuentra energéticamente menos favorecida en presencia de H₂S.

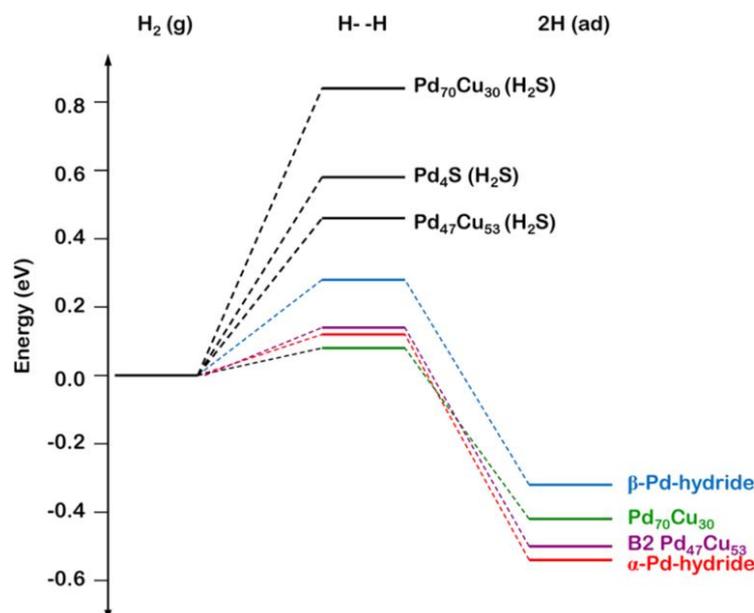


Figura 7: Energías de activación para la disociación de H₂ sobre diferentes superficies (limpias y en presencia de H₂S) reportado por O'Brien [90].

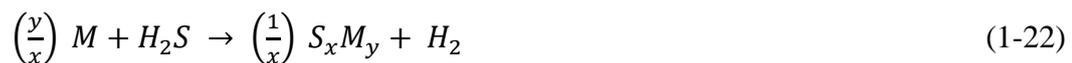
Corrosión

La corrosión no es un problema limitado al área de las membranas metálicas, sino que se presenta como un inconveniente en otras áreas como la generación de energía, aeroespacial, de turbinas de gas, tratamiento de calor, minerales y procesamiento metalúrgico, procesamiento químico, petroquímico y de refinación, automotriz, celulosa y papel, por lo que poder disminuir o evitar los efectos de la corrosión es un avance importante debido al impacto económico y tecnológico. Los mecanismos de corrosión no solo se limitan a la sulfuración sino que también incluyen la oxidación y la carburación. Debido a que el H_2S es un contaminante comúnmente presente en corrientes gaseosas proveniente de derivados fósiles — causando la disminución de la permeabilidad, selectividad y la vida útil de la membrana — se adopta el término corrosión como un sinónimo de sulfuración en el tema de membranas de aleaciones de Pd.

Como ya se explicó en párrafos anteriores, la formación de sulfuros volumétricos no sólo afecta la permeabilidad de la membrana, sino que afecta sus propiedades mecánicas y su vida útil. Por este motivo, es importante conocer qué metales tienen alta afinidad por el S y pueden formar sulfuros. Una forma sencilla de saber que metales forman sulfuros volumétricos es mediante los diagramas de Ellingham; en estos diagramas se grafica la energía libre de formación (ΔG_0) de un sulfuro metálico a partir del metal puro y S_2 en función de la temperatura.



En la Ecuación (1-22) se representa la reacción de formación del sulfuro a partir de H_2S y en la Ecuación (1-23) la funcionalidad del ΔG_0 para el sistema en equilibrio.



$$\Delta G_0 = + RT \ln \left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) \quad (1-23)$$

Donde, R es la constante universal de los gases en J/mol K, T es la temperatura en

K, y P_{H_2S} y P_{H_2} las presiones parciales en Pa de H_2S y H_2 , respectivamente.

En la Figura 8 se muestran los valores de ΔG_0 en función de la temperatura (Diagrama de Ellingham) de la reacción (1-21) para varios metales de interés, incluyendo sulfuros de Pd, Ag y Cu. Se puede observar que el Pd y la Ag forman sulfuros entre 300 y 600 °C. Es por esto que resulta necesario alejar al Pd con otros elementos resistentes a la corrosión para evitar la formación de sulfuros en la membrana.

Al observar la Ecuación (1-23) y la variación del ΔG_0 en función de la temperatura (Fig. 8) se puede deducir que para valores de ΔG_0 más negativos, la relación P_{H_2S}/P_{H_2} o lo que es lo mismo, la concentración de H_2S , deberá ser menor para formar el sulfuro de un metal. En otras palabras, se puede decir que cuanto menos negativo sea el valor de ΔG_0 mayor deberá ser la composición de H_2S necesaria para formar el sulfuro de ese metal.

Con el objetivo de poder visualizar mejor el enunciado anterior se tomó como ejemplo la formación de Pd_4S a partir de H_2S (Ecuación 1-22), y se representó la concentración de H_2S en H_2 (ppm) en el rango de 300–600 °C. En la Fig. 9 se puede ver que al aumentar la temperatura aumenta la concentración de H_2S . De la Fig. 9 se puede extraer que la composición de H_2S en el equilibrio para formar Pd_4S a 600 °C es tres órdenes de magnitud mayor que la necesaria para formar el mismo compuesto a 300°C.

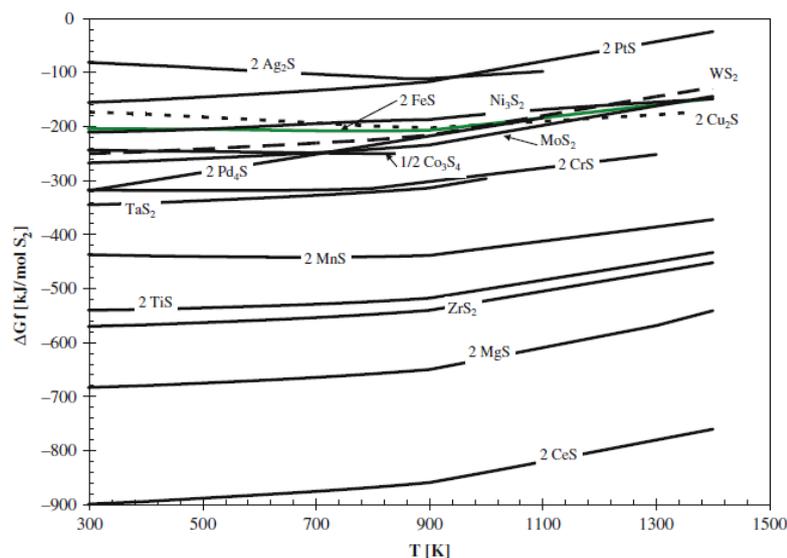


Figura 8: ΔG_0 (kJ/mol S_2) en función de la temperatura (K) para diferentes sistemas metal-azufre [91].

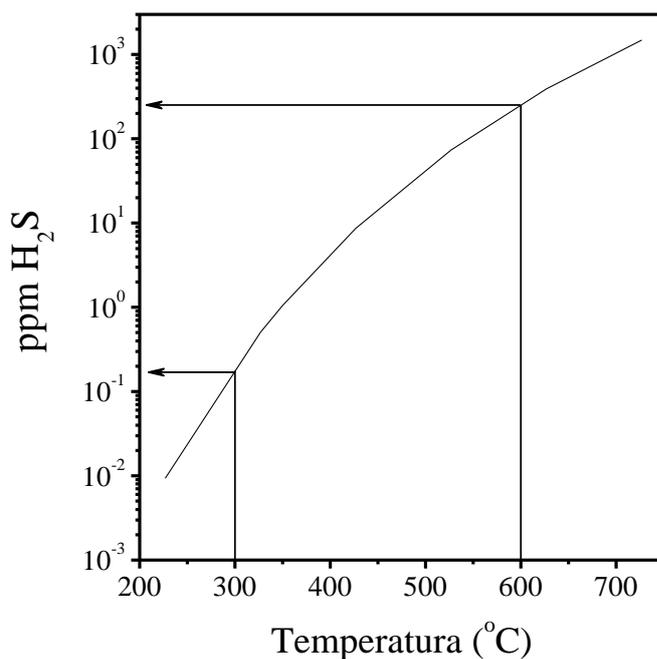


Figura 9: Relación P_{H_2S}/P_{H_2} en función de la temperatura para la formación de Pd_4S .

En el punto anterior se reportaron antecedentes acerca de la formación de sulfuros superficiales a partir de la adsorción disociativa del H_2S en superficies metálicas. Los resultados indican que los sulfuros superficiales son más estables y fáciles de formar en comparación con los sulfuros volumétricos. Bartholomew y colaboradores [92] observaron que se requieren concentraciones mucho mayores de H_2S (hasta tres órdenes de magnitud) para formar sulfuros volumétricos en comparación a la requerida para formar sulfuros superficiales. Esta conclusión surge de diferencias obtenidas por los autores en los valores de ΔG_0 para la formación de sulfuros volumétricos y sulfuros superficiales. Los autores argumentan que a diferencia de la formación de sulfuros superficiales, en la formación de sulfuros volumétricos se requieren etapas adicionales como la disolución y difusión del azufre, por lo que se necesita energía adicional para estos procesos. Respecto a la permeabilidad de H_2 del Pd_4S , O'Brien y colaboradores [63] reportaron que la especie sulfurada posee una permeabilidad menor que el Pd puro, cercana a un orden de magnitud.

En modo de resumen acerca de los dos mecanismos de corrosión antes mencionados se puede decir que la presencia de azufre puede formar especies sulfuradas a escala superficial o volumétrica, pudiendo en ambos casos afectar significativamente

la adsorción y disociación de hidrógeno, siendo mayor el impacto al aumentar el cubrimiento de S sobre la superficie. Al formarse el sulfuro a escala volumétrica también se producirá una disminución de la solubilidad y difusión del H, lo que provocará una disminución en la permeabilidad. Respecto a la desactivación superficial, se observó que cubrimientos bajos cercanos a 0,28 ML pueden inhibir completamente la reacción $H_{2,g} \rightarrow 2 H_{ad}$. Los resultados teóricos y experimentales muestran que la desactivación superficial por adsorción de S produce además de un bloqueo estérico, un aumento en la energía de activación para la disociación de H_2 .

1.5.2 Efecto del H_2S sobre la permeación de H_2 en membranas de Pd y aleaciones de Pd

Con el objetivo de evitar la inhibición parcial o total en la permeación de H_2 en membranas de Pd puro, algunos investigadores han estudiado sistemas binarios y en menor medida, sistemas ternarios de Pd [14, 15, 55, 64-66, 93-95]. Las membranas de aleación PdAg, ampliamente estudiada en la literatura, presentan una permeabilidad de H_2 puro mayor al Pd en un rango de composición conocido (20-30 Ag at%). Sin embargo, en presencia de trazas de H_2S , se ha reportado que en la aleación PdAg se forman sulfuros volumétricos [93, 66].

Un sistema binario muy estudiado para disminuir el efecto del H_2S sobre la permeación de H_2 es la aleación PdCu. Uno de los principales atractivos o ventajas de esta aleación frente a otras es el bajo costo del Cu en comparación con otros metales como el Ru, la Ag o el Au. Se ha reportado la influencia del H_2S en presencia de aleaciones PdCu, en un amplio rango de temperatura y composición de Cu y H_2S [15, 56, 57].

Iyoha y colaboradores [56] investigaron la formación y estabilidad de las fases en membranas de Pd y $Pd_{70}Cu_{30}$, al variar la relación P_{H_2S}/P_{H_2} y compararon los resultados teóricos utilizando datos termodinámicos. Los autores observaron comportamientos diferentes para la membrana de Pd y la aleación $Pd_{70}Cu_{30}$; la formación de Pd_4S en las muestras de Pd coincidió con los resultados predichos por la Termodinámica, mientras que se observaron diferencias en la resistencia a la corrosión entre los resultados experimentales y los teóricos para la membrana $Pd_{70}Cu_{30}$. Los autores informaron que las desviaciones de los valores predichos en la membrana $Pd_{70}Cu_{30}$ se atribuye a la segregación de cobre.

Morreale y colaboradores [57] estudiaron la permeabilidad en láminas de Pd/Cu con diferentes contenidos de Cu (20, 40 y 47 p/p%) con y sin H₂S (1000 H₂S/H₂ ppm, 330 – 850 °C). Los autores informaron que no se evidenció ningún cambio significativo en la permeancia en las aleaciones PdCu de fase fcc, correlacionado a partir de las temperaturas de tratamiento. A diferencia de la fase fcc la permeabilidad de la fase bcc, presentó una disminución de hasta dos órdenes de magnitud cuando se expuso a H₂S. Se observó un aumento en la tolerancia al H₂S al aumentar la temperatura, lo que se correlaciona con la transición de fase de la aleación desde bcc a fcc.

O'Brien y colaboradores [15] observaron la inhibición abrupta y total de la permeación de H₂ en una membrana Pd₄₇Cu₅₃ al tratarla con una corriente de composición 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C. Los autores reportaron una contaminación superficial con S en los primeros 3 nm, determinado por XPS en profundidad. Los autores atribuyen la desactivación al bloqueo de sitios y concluyen que la especie superficial PdCu-S es inactiva para la disociación del H₂.

Los resultados citados sobre la resistencia a la corrosión y la influencia del H₂S en la permeabilidad de H₂ en aleaciones de PdCu, muestran que la formación de especies PdCu-S superficiales y volumétricas son fuertemente dependientes de las condiciones de tratamiento (Concentración [H₂S] y temperatura) y la composición de la aleación. Los resultados muestran que para evitar la corrosión en membranas PdCu es necesario trabajar en condiciones termodinámicas de inestabilidad de los sulfuros, sin embargo, es importante tener en cuenta la composición superficial de Cu.

Otro sistema que se ha reportado como tolerante al S es la aleación PdAu. En la literatura se han reportado aleaciones con composiciones de Au en el rango 4-26 at% [14, 55, 95]. Los resultados reportados en la literatura muestran que la formación de sulfuros volumétricos en la aleación PdAu con contenidos de Au menores al 7 % es función del contenido de H₂S, mientras que aleaciones con contenidos de Au mayores al 10 % presentan una alta resistencia, independiente de la concentración de H₂S.

Chen y colaboradores [14] estudiaron la permeación de H₂, alimentando una mezcla de 54,8 ppm de H₂S en H₂ en una membrana de Pd_{95,5}Au_{4,5} a 400 °C. Los autores observaron una disminución abrupta en el flujo de H₂ al alimentar H₂S. Luego de 4 horas de tratamiento se alimentó H₂ puro, observando una recuperación final del 65 % de la permeabilidad inicial. Los autores atribuyeron la desactivación al bloqueo superficial de los sitios. Además, no observaron la formación de sulfuros volumétricos

mediante DRX. Way et al [95] estudiaron la tolerancia al H₂S en una membrana de composición Pd₉₄Au₆ en una mezcla de gases de composición 20 ppm H₂S/50%H₂/29%H₂O/19%CO₂/1%CO. A diferencia de Chen, Way et al [95] observaron la formación de sulfuros volumétricos, probablemente debido a la presencia de otros componentes en la mezcla gaseosa.

Una aleación PdAu con mayor contenido de Au (Pd₇₄Au₂₆) fue utilizada por McKinley [55] para evaluar la influencia del H₂S en la permeación de H₂ a 350 °C. McKinley reportó que en presencia de 66000 ppm de H₂S se observó una disminución total en el flujo de hidrógeno. Luego de 6 horas de tratamiento en H₂S, la membrana se alimentó con H₂ puro, observándose una recuperación total en la permeabilidad de hidrógeno.

En menor medida que las aleaciones binarias, se han reportado algunos trabajos sobre la resistencia y la tolerancia al H₂S de aleaciones ternarias. Durante el año 2012, se publicaron dos trabajos; Coulter y colaboradores [64] estudiaron con este propósito la aleación PdAuPt. Los resultados de permeabilidad medidos en H₂ puro mostraron mayores valores para la aleación binaria PdAu en comparación con las membranas ternarias PdAuPt con similar contenido de Au. Estos autores observaron resultados diferentes para muestras de composición Pd₈₈Au₆Pt₆ tratadas en una corriente gaseosa de composición 20 ppm H₂S/50%H₂/ 29%H₂O/19%CO₂/1%CO a 400 °C. Una primera muestra tratada en las condiciones detalladas durante 75 horas presentó una buena selectividad y casi completa recuperación de la permeación de H₂ puro. Sin embargo una muestra de composición similar presentó una importante disminución en la selectividad y la formación de Pd₄S observado mediante DRX. Bredesen y colaboradores [65] también estudiaron la influencia del H₂S en la permeación de H₂ en membranas ternarias PdAgX₄₋₅ (X: Cu, Mo, Y, Au). Los autores trataron las membranas en 20 ppm de H₂S/H₂ a 450 °C durante 1, 75 y 500 horas. Las membranas tratadas durante 1 hora mostraron inhibición parcial en la permeación de H₂ — la ternaria Pd₇₅Ag₂₂Au₃ mostró el mayor flujo relativo (Cociente entre el flujo medido en presencia de H₂S y en H₂ puro, $J_{H_2}/J_{H_2}^0 = 15\%$) durante el tratamiento en H₂S — y recuperación parcial de la permeación de H₂ después de un tratamiento posterior en H₂ puro a la misma temperatura. Los resultados de DRX de las muestras tratadas 75 horas revelaron la formación de sulfuros en la membrana Pd₈₅Ag₁₁Cu₄; si bien la membrana Pd₆₉Ag₂₇Y₄ no presentó la formación de sulfuros volumétricos, una foto de esta membrana tratada

75 horas en 20 ppm de H₂S muestra la pérdida de brillo de la película en comparación con las otras membranas. Los autores proponen a la aleación PdAgAu como la más promisoría para utilizarla en posteriores estudios en presencia de H₂S.

En los puntos anteriores se han discutido diferentes aspectos relevantes en membranas de aleaciones de Pd, como la permeabilidad de H₂ y tolerancia a agentes contaminantes. De la literatura se puede extraer que existen numerosos informes acerca de estudios permo-selectivos en aleaciones binarias como PdAg y PdCu, y en una forma menos extensa en aleaciones ternarias. De manera complementaria, en los últimos años han aumentado los reportes relacionados con el estudio de la tolerancia a H₂S en diferentes aleaciones, debido a los más exigentes requerimientos de pureza del H₂ necesarios para alimentar una celda de combustible (CO + H₂S < 10 ppm). De forma similar a los reportes de datos permo-selectivos, en la literatura se encuentran varios reportes sobre la tolerancia en aleaciones binarias como PdCu y PdAu y algunos pocos sobre aleaciones ternarias. Sin embargo, se puede observar que no se han reportado aleaciones binarias tolerantes al H₂S con propiedades permo-selectivas promisorias. Por estos motivos, y por los escasos datos reportados, se puede concluir que es importante realizar un estudio sobre las propiedades permo-selectivas en presencia de H₂ puro y mezclas H₂S/H₂ en aleaciones ternarias con el objetivo de obtener membranas con alta permeabilidad en condiciones severas de operación. Para realizar una selección de los posibles metales a combinar para la síntesis de una membrana ternaria, se pueden seguir dos criterios: estudiar la tolerancia al H₂S en aleaciones que han presentado altos valores de permeabilidad. Este es el caso de la aleación ternaria PdAgRu, la cual presentó una permeabilidad 3-4 veces mayor al Pd, pero no se han encontrado datos sobre la permeación de H₂ en presencia de H₂S. Otro camino para la selección de un sistema ternario que se propone es combinar el Pd con un elemento que ha presentado un efecto promotor en la permeabilidad y otro con efecto promotor en la tolerancia al azufre. De acuerdo a este criterio de selección se elige Ag (con un claro efecto promotor de la permeabilidad) y Au (alta resistencia a la formación de sulfuros volumétricos); de este análisis se propone a la aleación ternaria PdAgAu como una aleación con propiedades promisorias. De acuerdo al análisis realizado se propone estudiar la síntesis, caracterización y evaluación de propiedades permo-selectivas en H₂ puro y en H₂S/H₂ en membranas ternarias PdRuAg y PdAgAu. Además, se sintetizarán

membranas de Pd, PdRu y PdAg para hacer una comparación con las ternarias propuestas.

1.6 Objetivos

Como objetivo general se planteó sintetizar membranas binarias y ternarias de Pd con alta permeabilidad y resistencia a agentes contaminantes, para ser utilizadas en reactores de membrana para la producción de hidrógeno de alta pureza.

Los objetivos específicos son:

- Investigar y optimizar la síntesis de aleaciones binarias de PdRu mediante codeposición; con el objetivo de obtener condiciones aptas para la síntesis de membranas con alta selectividad, se estudió la influencia de las diferentes variables de la síntesis mediante deposición auto-catalítica simultánea.
- Optimizar la síntesis de membranas ternarias PdRuAg y PdAgAu; en este punto se propone estudiar la síntesis de membranas ternarias por deposición auto-catalítica secuencial.
- Evaluar la permeabilidad de H₂ en aleaciones de PdRu, PdRuAg, PdAg y PdAgAu.
- Estudiar la resistencia a la formación de sulfuros por H₂S de las aleaciones de PdRu, PdRuAg, PdAg y PdAgAu. Se trataron las membranas en condiciones severas (1000 ppm H₂S) y se analizó la formación de sulfuros volumétricos y superficiales mediante el empleo de técnicas de caracterización complementarias.
- Investigar la influencia del H₂S sobre la permeabilidad de H₂ de las membranas resistentes a la formación de sulfuros volumétricos.

Los resultados de esta Tesis presentan un aporte interesante al identificar las mejores condiciones para la síntesis de aleaciones binarias y ternarias, lo que en

conjunto con los resultados del estudio de la resistencia a la formación de sulfuros, conducirán a un mejor aprovechamiento de estos materiales y como consecuencia a una mejora en el diseño de aleaciones más promisorias.

Bibliografía

- [1] International Energy Agency (<http://www.iea.org/>)
- [2] Abbott D. Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? Proceedings of the IEEE 98 (2010) 42-66.
- [3] Rodríguez Cano LR, García Herbosa G. Hydrosolar 21. Frío e Hidrógeno mediante energías renovables. Asociación Española del Hidrógeno (<http://aeh2.org/>).
- [4] Laborde, M. A., Abello, M.C., Aguirre, P. Amadeo, N., Bussi, J., Corti, H., González Suárez, E., Gutiérrez Ortiz, M.A., Kafarov, V., Rodríguez, A. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. 1ª ed. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), (2006). Argentina. ISBN 9789870517955.
- [5] Zittel W, Wurster R. Hydrogen in the energy sector (www.hyweb.de/knowledge/w-I-energie-eng.html); 1996.
- [6] Rifkin J. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra. Buenos Aires: Editorial Paidós; 2004.
- [7] Gregorini VA, Pasquevich D, Laborde M. Price determination for hydrogen produced from bio-ethanol in Argentina. Int J Hydrogen Energy 35 (2010) 5844-5848.
- [8] H2A case of studies. Electronically available in, http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.
- [9] Basile A, Gallucci F, Tosti S. Synthesis, Characterization and Applications of Palladium Membranes. Review Article Membrane Science and Technology 13 (2008) 255-323.
- [10] M.E. Ayturk, E.E. Engwall, Y.H. Ma, Microstructure analysis of the intermetallic diffusion-Induced Alloy, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4295-4306.
- [11] Nam SE, Lee KH. Preparation and Characterization of Palladium Alloy Composite Membranes with a Diffusion Barrier for Hydrogen Separation. Ind Eng Chem Res 44 (2005) 100-105.
- [12] Ma YH, Akis BC, Ayturk ME, Guazzone F, Engwall EE, Mardilovich IP. Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes. Ind Eng Chem Res 43 (2004) 2936-2945.
- [13] Bhandari R., Ma YH. Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology. J Membr Sci 334 (2009)

50-63.

- [14] Chen CH, Ma YH. The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane. *J Membr Sci* 362 (2010) 535-544.
- [15] O'Brien CP, Howard BH, Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd₄₇Cu₅₃ membranes by H₂S at 350 °C. *J Membr Sci* 349 (2010) 380-384.
- [16] Shi L, Goldbach A, Xu H. High-flux H₂ separation membranes from (Pd/Au)_n nanolayers. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 2281-2284.
- [17] Graham T. *Philos. Trans. On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa.* R. Soc. London 156 (1866) 399-431.
- [18] Makrides AC. Absorption of Hydrogen by Silver-Palladium Alloys. *J Phys Chem* 68 (1964) 2160-2169.
- [19] Sieverts A, Jurisch E, Metz A. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin. *Z anorg Chem* 92 (1915) 329-334.
- [20] Shu, J, Grandjean BPA, Van Neste A, Kaliaguine S. Catalytic palladium-based membrane reactors: A review. *Can J Chem Eng* 69 (1991) 1036-1060.
- [21] Uemiya S, Matsuda T, Kikuchi E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics. *J Membr Sci* 56 (1991) 315-325.
- [22] Wijmans JG, Baker RW. The solution-diffusion model: a review. *J Membr Sci* 107 (1995) 1-21.
- [23] Tosti S, Bettinali L, Violante V. Rolled thin Pd and Pd–Ag membranes for hydrogen separation and production. *Int J Hydrogen Energy* 25 (2000) 319-325.
- [24] Tosti S, Bettinali L, Castelli S, Sarto F, Scaglione S, Violante V. Sputtered, electroless, and rolled palladium–ceramic membranes. *J Membr Sci* 196 (2002) 241-249.
- [25] Tosti S, Basile A, Chiappetta G, Rizzello, C, Violante V. Pd–Ag membrane reactors for water gas shift reaction. *Chem Eng J* 93 (1993) 23-30.
- [26] Keurentjes JTF, Gielens FC, Tong HD, Van Rijn CJM, Vorstman MAG. High-Flux Palladium Membranes Based on Microsystem technology. *Ind Eng Chem Res* 43 (2004) 4768-4772.
- [27] Tong H.D, Gielens FC, Gardeniers JGE, Jansen HV, Rijn van CJM, Elwenspoek MC, Nijdam W. Microfabricated palladium-silver alloy membranes and their

- application in hydrogen separation. *Ind Eng Chem Res* 43 (2004) 4182-4187.
- [28] Kirk-Othmer (2004). *Encyclopedia of Chemical Technology, Index to Volumes 1-26*. Wiley-interscience.
- [29] Gryaznov VM, Serebryannikova OS, Serov YM, Ermilova NM, Karavanov AN, Mischenko AP, Orekhova NV. Preparation and catalysis over palladium composite membranes. *App Catal A-Gen* 96 (1993) 15-23.
- [30] Jayaraman V, Lin YS. Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes *J Membr Sci* 104 (1995) 251-262
- [31] O'Brien J, Hughes R, Hisek J. Pd/Ag membranes on porous alumina substrates by unbalanced magnetron sputtering. *Surf Coat Tech* 142-144 (2001) 253-259.
- [32] Moss TS, Peachey NM, Snow RC, Dye RC. Multilayer metal membranes for hydrogen separation. *Int J Hydrogen Energ* 23 (1998) 99-106.
- [33] Peachey NM, Snow RC, Dye RC. Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation. *J Membr Sci* 111 (1996) 123-133
- [34] Jun C-S, Lee K-H. Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall). *J Membr Sci* 176 (2000) 121-130.
- [35] Kajiwara M, Uemiya S, Kojima T, Kikuchi E. Rhodium and iridium-dispersed porous alumina membranes and their hydrogen permeation properties. *Catal Today* 56 (2000) 83-87.
- [36] Pluym TC, Kodas TT, Wang L-M, Glicksman HD. Silver-palladium alloy particle production by spray pyrolysis. *J Mater Res* 10 (1995) 1661-1673.
- [37] Li ZY, Maeda H, Kusakabe K, Morooka S, Anzai H, Akiyama S..Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method. *J Membr Sci* 78 (1993) 247-254.
- [38] Nam S-E, Lee K-H. A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition *J Membr Sci* 170 (2000) 91-99.
- [39] Nam S-E, Lee S-H, Lee K-H. Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition. *J Membr Sci* 153 (1999) 163-173.
- [40] Mallory GO, Hajdu JB. *Electroless plating: fundamentals and applications*. William Andrew Publishing/Noshes (1990).
- [41] Uemiya S, Sato N, Ando H, Kude Y, Matsuda T, Kikuchi E. Separation of

hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube. *J Membr Sci* 56 (1991) 303–313.

[42] Uemiya S, Matsuda T, Kikuchi E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics. *J Membr Sci* 56 (1991) 315-325.

[43] Tong J, Shirai R, Kashima Y, Matsumura Y. Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 84–89.

[44] Bosko ML, Yepes D, Irusta S, Eloy P, Ruiz P, Lombardo EA, Cornaglia LM, Characterization of Pd–Ag membranes after exposure to hydrogen flux at high temperatures. *J Membr Sci* 306 (2007) 56-65.

[45] Lin W-H, Chang H-F. Characterizations of Pd–Ag membrane prepared by sequential electroless deposition. *Surf Coatings Technol* 194 (2005) 157-166.

[46] Keuler JN, Lorenzen L, Sanderson RD, Prozesky V, Przybylowicz WJ. Characterization of electroless plated palladium–silver alloy membranes. *Thin Solid Films* 347 (1999) 91-98.

[47] Cheng YS, Yeung KL. Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique. *J Membr Sci* 158 (1999) 127-141.

[48] Shu J, Grandjean BPA, Ghali E, Kaliaguine S. Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating. *J Membr Sci* 77 (1993) 181-195.

[49] Brenner JR, Bhagat G, Vasa P. Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes. *Int J Oil Gas and Coal Technology* 1 (2008) 109-125.

[50] Chen H-I, Chu C-Y, Huang T-C. Characterization of PdAg/Al₂O₃ composite membrane by electroless co-deposition. *Thin Solid Films* 460 (2004) 62-71.

[51] Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Niwa S-I, Wakui Y, Mizukami F, Namba T, Suzuki TM. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous alumina tube via simultaneous electroless plating. *J Membr Sci* 247 (2005) 21-27.

[52] Yepes D, Cornaglia LM, Irusta S, Lombardo EA. Different oxides used as diffusion barriers in composite hydrogen permeable membranes. *J Membr Sci* 274 (2006) 92-101.

[53] Huang Y, Dittmeyer R. Preparation and characterization of composite palladium membranes on sinter-metal supports with a ceramic barrier against intermetallic diffusion. *J Membr Sci* 282 (2006) 296-310.

- [54] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd–Ag–Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *J Membr Sci* 306 (2007) 1.
- [55] McKinley DL. Metal alloy for hydrogen separation and purification. US Patent 3,350,845, (1967).
- [56] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Morreale B. The influence of hydrogen sulfide-to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidation of Pd and 70 mol% Pd-Cu membranes. *J Membr Sci* 305 (2007) 77-92.
- [57] Morreale BD, Ciocco MV, Howard BH, Killmeyer RP, Cugini AV, Enick RM. Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium-copper alloys at elevated temperatures. *J Membr Sci* 241 (2004) 219-224.
- [58] Gade SK, Payzant EA, Park HJ, Thoen PM, Way JD. The effects of fabrication and annealing on the structure and hydrogen permeation of Pd–Au binary alloy membranes. *J Membr Sci* 340 (2009) 229-233.
- [59] Tarditi AM, Cornaglia, LM. Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization. *Surf Sci* 605 (2011) 62-71.
- [60] Tarditi AM, Braun F, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Appl Surf Sci* 257 (2011) 6626-6635.
- [61] Ryi S-K, Jong-Soo Park J-S, Kim S-H, Cho S-H, Hwang K-R, Kim D-W, Kim H-G. A new membrane module design with disc geometry for the separation of hydrogen using Pd alloy membranes. *J Membr Sci* 297(2007) 217-225.
- [62] Ryi S-K, Park J-S, Kim S-H, Kim D-W, Moon J-W. Long-term hydrogen permeation tests of Pd–Cu–Ni/PNS with temperature cycles from room temperature to 773 K. *J Membr Sci* 306 (2007) 261-266.
- [63] O'Brien CP, Gellman AJ, Morreale BD, Miller JB. The hydrogen permeability of Pd₄S. *J Membr Sci* 371 (2011) 263-7.
- [64] Coulter KE, Way JD, Gade SK, Chaudhari S, Alptekin GO, DeVoss SJ. Sulfur Tolerant PdAu and PdAuPt Alloy Hydrogen Separation Membranes. *J Membr Sci* 405-406 (2012) 11-9.
- [65] Peters TA, Kaleta T, Stange M, Bredesen R. Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance. *J Membr Sci* 49 (2012) 448-458.
- [66] Mundschau MV, Xie X, Evenson CR, Sammells AF. Dense inorganic membranes

for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration. *Catal Today* 118 (2006) 12-23.

[67] Ling C, Semidey-Flecha L, Sholl DS. First-principles screening of PdCuAg ternary alloys as H₂ purification membranes. *J Membr Sci* 371 (2011) 189-196.

[68] Kamakoti P, Sholl DS. Towards first principles-based identification of ternary alloys for hydrogen purification membranes. *J Membr Sci* 279 (2006) 94-99.

[69] Semidey-Flecha, L, Ling C, Sholl DS. Detailed first-principles models of hydrogen permeation through PdCu-based ternary alloys. *J Membr Sci* 362 (2010) 384-392.

[70] Ockwig NW, Nenoff TM. Membranes for hydrogen separation. *Chem Rev* 107 (2007) 4078-4110.

[71] Paglieri SN, Way JD. Innovations in Palladium Membrane Research. *Separ Purif Rev* 31 (2002) 1-169.

[72] Pizzi D, Worth R, Giacinti Baschetti M, Sarti GC, Noda K. Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium–silver membranes deposited on ceramic supports. *J Membr Sci* 325 (2008) 446-453.

[73] Li A, Liang W, Hughes R. The effect of carbon monoxide and steam on the hydrogen permeability of a Pd/stainless steel membrane. *J Membr Sci* 165 (2000) 135-141.

[74] Nguyen TH, Mori S, Suzuki M. Hydrogen permeance and the effect of H₂O and CO on the permeability of Pd_{0.75}Ag_{0.25} membranes under gas-driven permeation and plasma-driven permeation. *Chem Eng J* 155 (2009) 55-61.

[75] Yun S, Oyama ST. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J Membr Sci* 375 (2011) 28-45.

[76] Morreale BD, Howard BH, Iyoha O, Enick RM, Ling C, Sholl DS. Experimental and computational prediction of the hydrogen transport properties of Pd₄S. *Ind Eng Chem Res* 46 (2007) 6313-9.

[77] Hu R, Gao MC, Doğan ÖN, King P, Widom M. Thermodynamic modeling of the Pd–S system supported by first-principles calculations. *Calphad* 34 (2010) 324-331.

[78] Weibke F, Laar J. Über die niederen Sulfide des Palladiums Das Zustandsdiagramm des Systems Pd–PdS. *Eur. J Inorg Chem* 224 (1935) 49-61.

[79] Taylor RJ. Phase relationships and thermodynamic properties of the Pd-S system. *Metall. Trans B* 16 (1985) 143-148.

[80] Campbell CT. H₂S/Cu(111): A Model Study of Sulfur Poisoning of Water-Gas

Shift Catalysis. Surf Sci 183 (1987) 100-112.

[81] Burke ML, Madix RJ. Hydrogen on Pd (1 0 0) - S: the effect of sulfur on precursor mediated adsorption and desorption. Surf Sci 237 (1990) 1-19.

[82] Forbes JG, Gellman AJ, Dunphy JC, Salmeron M. Imaging of sulfur overlayer structures on the Pd (1 1 1) surface. Surf Sci 279 (1992) 68-78.

[83] Vazquez A, Pedraza F, Fuentes S. Influence of sulfidation on the morphology and hydrodesulfurization activity of palladium particles on silica. J Mol Catal 75 (1992) 63-70.

[84] Feuerriegel U, Klose W, Sloboshanin S, Goebel H, Schaefer JA. Deactivation of a Palladium-Supported Alumina Catalyst by Hydrogen Sulfide during the Oxidation of Methane. Langmuir 10 (1994) 3567-3570.

[85] Gravil PA, Toulhoat H. Hydrogen, sulphur and chlorine co-adsorption on Pd(111): a theoretical study of poisoning and promotion. Surf Sci 430 (1999) 176-191.

[86] Wilke S, Scheffler M. Poisoning of Pd (1 0 0) for the dissociation of H₂: a theoretical study of co-adsorption of hydrogen and sulfur. Surf Sci 329 (1995) 605-610.

[87] Alfonso DR. Initial incorporation of sulfur into the Pd(1 1 1) surface: a theoretical study. Surf Sci 600 (2006) 4508- 4516.

[88] Alfonso DR. First-principles study of sulfur over-layers on Pd(111) surface. Surf Sci 596 (2005) 229- 241.

[89] Alfonso D, Cugini A, Sholl D. Density functional theory studies of sulfur binding on Pd, Cu and Ag and their alloys. Surf Sci 546 (2003) 12-26.

[90] O'Brien CP, Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. The Kinetics of H₂-D₂ Exchange over PdCu Surfaces in the Presence of H₂S. J Phys Chem C116 (2012) 17657-17667.

[91] Bose AC. Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications, Springer, oct 8, 2008 - 334 páginas.

[92] Bartholomew CH, Agrawal PK, Katzer JR. Sulfur poisoning of metals. Adv Catal 31 (1982) 135- 242.

[93] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Morreale B. The influence of hydrogen sulfide-to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidation of Pd and 70 mol% Pd-Cu membranes. J Membr Sci 305 (2007) 77-92.

[94] Morreale BD, Ciocco MV, Howard BH, Killmeyer RP, Cugini AV, Enick RM. Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium-copper alloys at elevated temperatures. *J Membr Sci* 241 (2004) 219-224.

[95] Gade SK, DeVoss SJ, Coulter KE, Paglieri SN, Alptekin GO, Way JD. Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique. *J Membr Sci* 378 (2011) 35-41.

CAPÍTULO 2

Metodología experimental

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Resumen

En este Capítulo se presentan las condiciones experimentales en las que las membranas compuestas fueron sintetizadas, caracterizadas y evaluadas en los sistemas de permeación, con y sin H₂S. En la primera parte se hace una descripción de las especificaciones del soporte utilizado (discos) y las etapas de acondicionamiento. Luego se detallan las etapas de modificación de los discos porosos, activación y la deposición mediante la técnica auto-catalítica de los diferentes metales utilizados (Pd, Ag, Au y Ru). Se presentan las condiciones experimentales y esquema de los equipos utilizados en la evaluación de las propiedades permo-selectivas de membranas de aleaciones binarias y ternarias. Al final de este Capítulo se hace una descripción breve de las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales sintetizados y las condiciones experimentales en las que se realizaron los análisis; difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia dispersiva en energía (EDS) con mapeo elemental, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y XPS en profundidad.

2.2 Sustratos utilizados: especificaciones técnicas y tratamientos previos

Todas las membranas fueron sintetizadas sobre sustratos porosos de acero inoxidable (SS) 316L, y en algunos se utilizaron sustratos no porosos del mismo material con el objetivo de optimizar las condiciones de síntesis. El acero inoxidable 316 L presenta algunas ventajas frente al acero inoxidable 316 como mayor facilidad para soldar (debido a su menor contenido de C, 0,03 frente a 0,08%), mayor fluencia, tensión a la rotura y resistencia a la tracción a altas temperaturas. A continuación se detalla la composición química del SS 316 L: Fe, <0,03% C, 16-18,5% Cr, 10-14% Ni, 2-3% Mo, <2% Mn, <1% Si, <0,045% P, <0,03% S.

Se utilizaron dos proveedores para los sustratos, los sustratos porosos fueron adquiridos de Mott Corporation y los no porosos de Famiq SRL. El método reportado por Mott para la fabricación de las piezas de SS 316 L poroso (Fig. 1) es la sinterización del material particulado, obteniendo materiales con porosidad de grado 0,1 -100 μm . Además de SS 316 L, Mott ofrece otros aceros y aleaciones porosas como Hastelloy, Inconel, Monel y Alloy 20 entre otros.



Figura 1: Diferentes tipos de soportes porosos SS 316 L (www.mottcorp.com)

La porosidad reportada por el fabricante (grado 0,1-100 μm) se calcula a partir de la presión requerida para hacer que el aire alimentado en el material poroso forme

burbujas cuando se sumerge en un líquido de ensayo. El valor se refiere con frecuencia como el "Punto de burbuja" y depende en gran medida de la forma de poros. Mardilovich y colaboradores [1] reportaron la distribución de tamaño de poro para soportes de SS 316 L grado 0,1, 0,2 y 0,5 μm mediante porosimetría por intrusión de mercurio (ver Fig. 2). En la Figura 2 se puede ver que el material poroso de grado 0,1 μm presenta poros en el rango 0,4-5 μm con tamaño medio de 2-3 μm , mientras que el soporte de grado 0,2 μm presenta poros en el rango 0,5-6 μm con tamaño medio de 2-3 μm . En ambos casos se puede observar que el grado del soporte es mucho menor al tamaño de poro medio del mismo (0,1 frente a 2-3 μm para el soporte grado 0,1 μm).

Otra variable importante a tener en cuenta es la temperatura máxima de tratamiento recomendada para los sustratos, la cual varía si el sustrato es o no poroso; mientras que para el SS 316 L no poroso los fabricantes recomiendan no pasar los 860 $^{\circ}\text{C}$, para el mismo acero poroso no se debe pasar los 400 $^{\circ}\text{C}$ en atmosfera oxidante y 482 $^{\circ}\text{C}$ en atmosfera reductora. Esta diferencia de temperatura se debe a que las altas temperaturas en el soporte poroso pueden causar una mayor coalescencia de las partículas de metal, provocando una alteración en la porosidad del material.

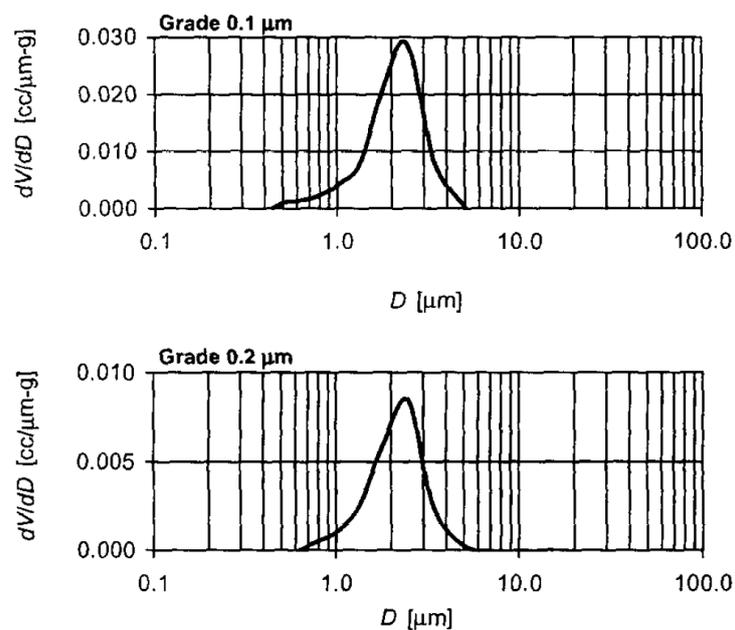


Figura 2: Distribución de tamaño de poro para soportes de SS 316 L grado 0,1 y 0,2 μm [1]

Otro dato relevante reportado por el fabricante de soportes porosos es la permeabilidad de aire y agua en diferentes sustratos en un amplio rango de porosidad. En la Figura 3 se puede observar el caudal de aire a 21 °C en función de la presión para un soporte plano de grado 0,1 μm .

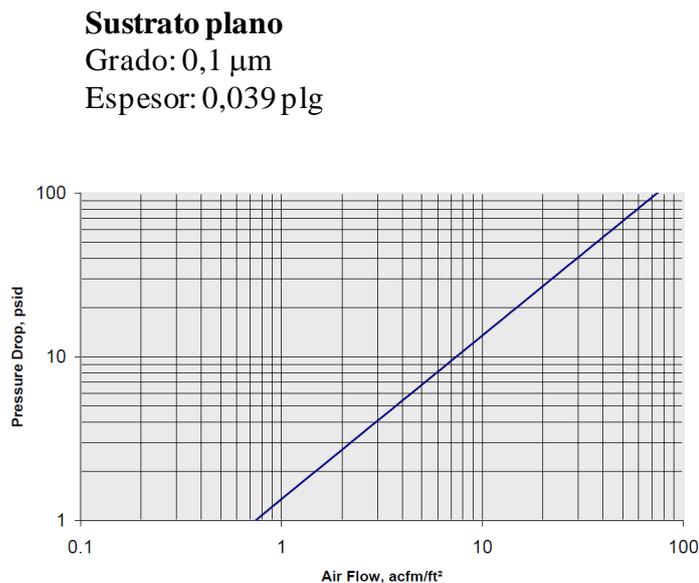


Figura 3: Permeabilidad de aire a 21 °C en un soporte plano poroso SS 316 L de grado 0,1 μm (www.mottcorp.com)

En la Figura 4 se puede observar un esquema con las dimensiones de los soportes utilizados (discos de grado 0,1 μm y discos no porosos).

Previo al acondicionamiento y modificación de los soportes, estos se lavaron empleando una solución alcalina (NaOH, 49,72 g L⁻¹; Na₂CO₃, 65 g L⁻¹; Na₂HPO₄, 16,75 g L⁻¹, Pro-análisis Cicarelli) [2]. El soporte se sumergió en dicha solución, durante 1h en baño ultrasónico, luego se realizaron enjuagues externos e internos con abundante agua desionizada. Finalmente se realizó una inmersión en alcohol isopropílico durante 10 minutos en ultrasonido. La temperatura se mantuvo a 60° C durante todo este procedimiento. Luego, el soporte se secó a 120 °C durante toda la noche y posteriormente se sometió a un tratamiento de oxidación a 500 °C, en mufla

durante 12 h, antes de realizar la modificación del soporte.

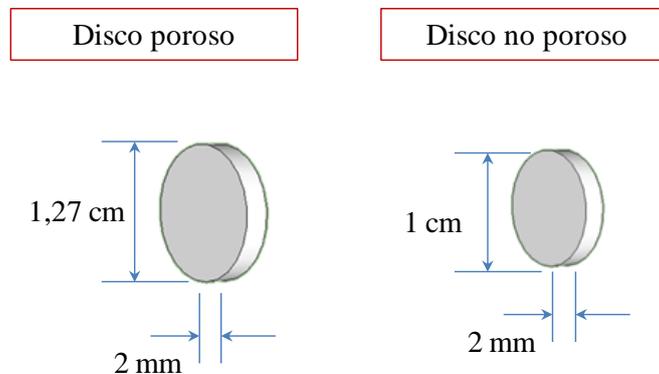


Figura 4: Esquema y dimensiones de los soportes utilizados

2.2.1 Sustratos no porosos

Con el objetivo de estandarizar la rugosidad de los soportes, los discos fueron lijados y pulidos en el siguiente orden: lijas de granulometría 180, 360, 500, 600, 800, 1000, 1200 y finalmente pasta de pulir. Luego de este proceso los discos tenían la apariencia que se puede observar en la Figura 5a. Con el objetivo de aumentar la rugosidad de los soportes y mejorar la adherencia entre el soporte y la película metálica, los discos se trataron durante 5 minutos con una mezcla ácida de HCl (37 wt. % Pro-análisis Cicarelli) y HNO₃ (69 wt. % Pro-análisis Cicarelli) (Relación [HCl]/[HNO₃] = 1,6) [3]. Este tratamiento ácido causa la oxidación y posterior disolución de los metales que componen el disco de 316 L. En las ecuaciones (2-1) y (2-2) se detallan las reacciones que ocurren con el Fe.



Luego de este tratamiento los discos presentaron una apariencia más rugosa, como se puede ver en la Figura 5b. Con el objetivo de generar una capa de óxidos de Fe y Al,

barrera que sirve para disminuir la difusión inter-metálica del Fe hacia la aleación de Pd, los discos fueron tratados térmicamente en una mufla a 500 °C durante 12 horas. La apariencia de los discos luego de la calcinación se puede ver en la Figura 5c.

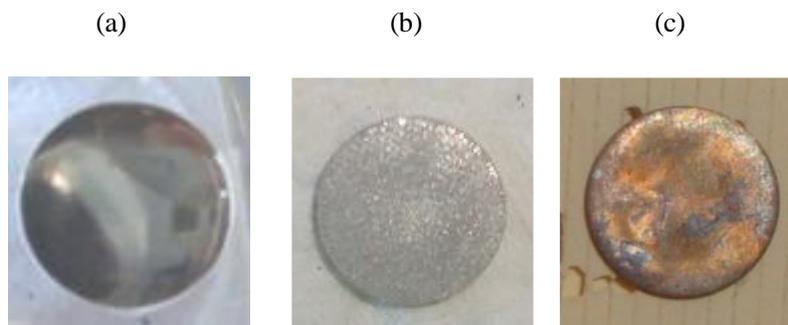


Figura 5: Fotos del disco no poroso (a) pulido, (b) luego del tratamiento con la mezcla HCl/HNO₃ y (c) luego de la calcinación con aire a 500 °C durante 12 horas.

2.2.2 Acondicionamiento y modificación de los soportes porosos

Con el objetivo de evitar la difusión inter-metálica entre los componentes del soporte y la película a depositar y por otro lado, disminuir el tamaño de poro para facilitar la formación de una película continua, la superficie del sustrato fue modificada con Al₂O₃ o ZrO₂. Como una etapa previa a la modificación, todos los soportes fueron tratados térmicamente a 500 °C durante 12 horas en mufla.

El tamaño de los poros del soporte es un parámetro muy importante en la síntesis de membranas metálicas, ya que el espesor mínimo necesario para obtener una membrana selectiva al paso de H₂ depende del tamaño del poro. En el caso de tener un soporte con una distribución de tamaños, como es el caso de nuestro soporte metálico, tendrá importancia el tamaño de poro más grande. Ma y colaboradores reportaron que el espesor mínimo para obtener una película continua es aproximadamente igual a tres veces el tamaño de poro más grande [1]. Estos autores observaron mediante porosimetría por intrusión de Hg un tamaño máximo de poro entre 4-5 μm para un soporte SS 316L grado 0,1 μm.

A continuación se detalla la modificación de los soportes mediante cubrimiento por inmersión, utilizando partículas de Al_2O_3 y de ZrO_2 .

3.

Modificación con Al_2O_3

En esta ruta de modificación del soporte se utilizaron tres suspensiones con partículas pre-activadas de alúmina de mayor a menor tamaño de partícula, con deposiciones intermedias de Pd con el objeto de favorecer la adhesión de la alúmina al sustrato [4]. El orden de inmersión en las suspensiones fue (1), (2) y (3):

4.

- (1) Suspensión $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tamaño 1 μm , 12 g/L)
- (2) Suspensión $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tamaño 1 μm , pH=2, 12 g/l)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tamaño 50 nm, 12 g/L)]
- (3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tamaño 50 nm, 2,5 g/L)

5.

La modificación de los soportes tubulares se realizó aplicando vacío en el interior del soporte al momento de sumergir los sustratos en las suspensiones coloidales, con el objetivo de favorecer la conducción y deposición de las partículas en el interior de los poros.

Las alúminas en polvo se pre-activaron (siembra de núcleos de paladio) mediante el agregado de una solución de SnCl_2 (Cicarelli) en ultrasonido durante unos 10 minutos seguida de la adición de una solución de PdCl_2 (Vega y Camji) durante otros 10 minutos más. Las composiciones de las soluciones de activación se muestran en la Tabla 1. Las suspensiones activadas se filtraron y secaron en estufa a 120°C durante 2 h.

Modificación con ZrO_2

El método de modificación con ZrO_2 es el mismo que el reportado por Tarditi y colaboradores [5]. La modificación con ZrO_2 consistió en sumergir los discos en una suspensión de ZrO_2 aplicando vacío en un lado del disco (Fig. 6). Para la preparación de la suspensión se utilizó una suspensión coloidal de ZrO_2 comercial (Nyacol[®], tamaño de partícula 20 nm) y alcohol polivinílico (PVA) (Aldrich) como agente estabilizante.

La modificación con ZrO_2 se realizó 5 veces, y se hicieron calcinaciones intermedias a 500°C durante 5 horas en mufla entre cada ciclo de deposición.

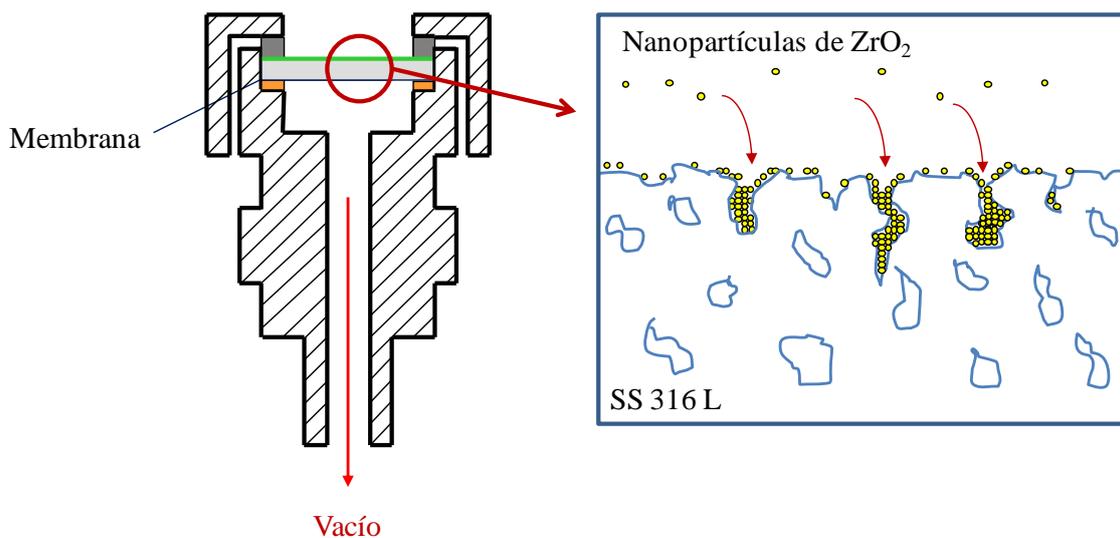


Figura 6: Esquema del dispositivo para aplicar vacío en los discos durante la modificación del soporte y deposición de metales.

2.3 Síntesis de membranas compuestas de Pd y aleaciones de Pd

En esta Tesis se sintetizaron membranas de Pd, PdRu, PdAg, PdRuAg y PdAgAu mediante deposición auto-catalítica sobre sustratos porosos (PSS 316L $0,1\mu\text{m}$) previamente modificados. Para la optimización de la síntesis de la aleación PdRu mediante co-deposición se utilizaron discos no porosos del mismo material. Las películas metálicas se obtuvieron a partir de la deposición auto-catalítica simultánea para la aleación PdRu, y de forma secuencial para las aleaciones PdAg, PdRuAg y PdAgAu. Los materiales sintetizados se trataron térmicamente a temperaturas entre $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ en H_2 , con el objetivo de obtener composiciones homogéneas y formar la aleación correspondiente. Las membranas se evaluaron a altas temperaturas entre $350 - 450^\circ\text{C}$ variando la diferencia de presión a ambos lados de la membrana entre 10 y 100 kPa. Se caracterizaron los soportes y las membranas mediante DRX, XPS, SEM y EDS.

2.3.1 Síntesis de películas de Pd, Ag, Ru y Au

La síntesis de películas metálicas mediante deposición auto-catalítica consta de dos etapas; en la primera etapa denominada activación se depositan núcleos de paladio sobre la superficie del soporte, necesarios para catalizar la reacción de deposición. En la

segunda etapa se produce la deposición metálica propiamente dicha.

Activación

La activación consiste en inmersiones sucesivas del soporte en solución de cloruro estannoso (SnCl_2) y de paladio (PdCl_2) (Tabla 1) con enjuagues con agua desionizada (AD) y HCl (0,1M, la función de este enjuague es prevenir la hidrólisis de los iones Pd^{+2}).

Se realizaron tres ciclos de activación a temperatura ambiente para la síntesis de las membranas. La reacción involucrada se muestra en la Ecuación (2-3).



En la Figura 7 se muestra un esquema completo de un ciclo de activación:

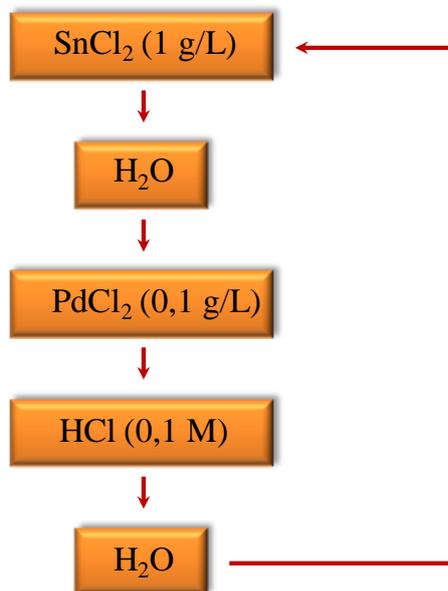


Figura 7: Secuencia de activación

Tabla 1: Composición de las soluciones utilizadas en la activación de los soportes

Componentes y condiciones	Solución SnCl₂	Solución PdCl₂
SnCl ₂ .H ₂ O (g L ⁻¹)	1	-
HCl (37 % en peso) (mL L ⁻¹)	1	1
PdCl ₂ (g L ⁻¹)	-	0,1
Temperatura (°C)	25	25

Detalles experimentales de la síntesis

La deposición metálica se llevó a cabo por inmersión del sustrato activado en la solución que contiene el complejo metálico, la cual se encuentra inmersa en un baño con agua a una determinada temperatura. En la Figura 8 se muestra un esquema del plato calefactor y la disposición de los sustratos durante la síntesis de las membranas. Previa a la inmersión del soporte en la solución de complejo, éste se introdujo en agua destilada unos minutos para alcanzar la temperatura del baño. Luego de la deposición la membrana se secó a 120 °C durante toda la noche. El proceso activación – deposición se realizó hasta que no se detectó el paso de N₂ a través de la membrana. Para corroborar esto, las membranas compuestas se evaluaron en el sistema de permeación a temperatura ambiente con nitrógeno aplicando una diferencia de presión a ambos lados de la membrana igual a 50 kPa. El espesor de las películas metálicas se determinó mediante el método gravimétrico; se tuvo en cuenta la ganancia en peso de la muestra, la densidad del/los metal/es depositado/s y el área depositada.

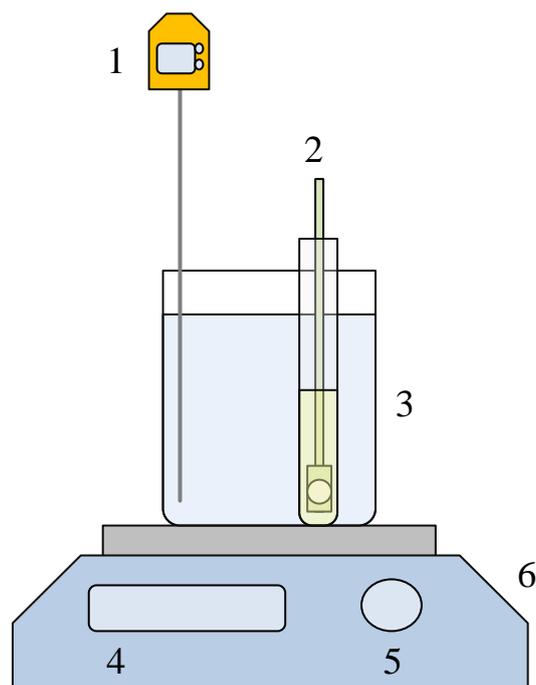


Figura 8: Esquema del plato calefactor utilizado para la síntesis de membranas en discos y soportes tubulares. Detalles de la Figura: 1 – Sensor y controlador de la temperatura del baño, 2 – recipiente para la deposición metálica sobre discos, 3 – Baño con agua calefaccionado, 4 – Visor de la potencia y número de revoluciones, 5 – Selector de potencia y número de revoluciones, 6 – Plato calefactor con agitación.

Preparación de los complejo de Pd y Ag. El complejo de paladio se preparó colocando 3,6 g de PdCl_2 en 650 mL de NH_4OH (28 % en peso, Pro-análisis Cicarelli) formándose de este modo el complejo de color rosado $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$. Luego de la completa disolución de la sal de Pd, se adicionaron 67 g de Na_2EDTA (Pro-análisis Cicarelli) con el objetivo de estabilizar el complejo y se enrasó con agua desionizada (volumen complejo: 1000 mL) para obtener el complejo tetraamin paladio $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Los pasos para la preparación del complejo de plata fueron los mismos que los enunciados anteriormente para el complejo de Pd. Como fuente de Ag se utilizó el precursor AgNO_3 (Pro-análisis Tetrahedron). Estas soluciones se prepararon 24 h antes de su empleo para asegurar que los complejos se hayan estabilizados.

Preparación de complejo de Ru. La solución bimetalica de PdRu se preparó mezclando las soluciones de Pd y Ru, preparados por separado. Se utilizaron dos rutas de síntesis para la co-deposición de PdRu, con y sin NaNO_2 . La diferencia en ambos casos fue la preparación del complejo de Ru. La preparación del complejo de Pd es la misma detallada anteriormente. Para la preparación de 50 mL del complejo de Ru con NaNO_2 (Pro-análisis Cicarelli) se disolvieron 50 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,9 % Alfa Aesar) en 10 mL de H_2O acidificada ($\text{pH} = 2$), luego se agregaron 50 mg de NaNO_2 y finalmente se enrasó con agua desionizada hasta 50 mL. Para La preparación de la solución sin NaNO_2 se disolvieron 50 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de H_2O acidificada ($\text{pH} = 2$). Luego de la completa disolución de esta sal se enrasó con agua desionizada hasta 50 mL. La mezcla de los complejos de Pd y Ru se realizó agregando el complejo de Ru al complejo de Pd.

Preparación del complejo de Au. La preparación del complejo de Au se tomó del trabajo reportado por Tarditi y colaboradores [5]. Los pasos para la preparación del complejo de Au consisten en la disolución de $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) en un volumen de H_2O – por separado se disuelven las sales $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Pro-análisis Cicarelli) y Na_2SO_3 (Pro-análisis Cicarelli) juntas en un volumen de H_2O en sonicador, y la sal $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (Pro-análisis Cicarelli) en un volumen de H_2O a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ – luego se agregan, primero la solución con las sales $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_3 a la solución con la sal de Au, y finalmente la solución de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (agente reductor). La solución se deja 24 horas en reposo antes de su uso. Previo a la síntesis, la solución de complejo de Au se debe acondicionar el pH a 11.

En la Tabla 2 se detallan las concentraciones de todos los componentes de los complejos preparados, así como las temperaturas de síntesis.

Tabla 2. Composiciones de las soluciones de los complejos de Pd, Ag, Au y PdRu (con y sin NaNO₂)

Componentes y condiciones	Sin NaNO ₂		Con NaNO ₂		Pd	Ag	Au
	Pd ^a	Ru ^b	Pd ^a	Ru ^b			
Hidracina Merck (mM) ^d	10/30 ^c		10/30 ^c		10	10	-
28-30% NH ₄ OH (M)	9,8	-	9,8	0,6	9,8	9,8	-
Na ₂ EDTA (g/L)	180	-	180	-	180	180	-
PdCl ₂ (mM)	20,3	-	20,3	-	20,3	-	-
HCl (mM)	-	0,1	-	-	-	-	-
RuCl ₃ .3H ₂ O (mM)	-	3,0	-	3,0	-	-	-
NaNO ₂ (mM)	-	-	-	14,5	-	10	-
AgNO ₃ (mM)	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 H ₂ O (mM)	-	-	-	-	-	-	150
Na ₂ SO ₃ (mM)	-	-	-	-	-	-	170
L-C ₆ H ₈ O ₆ (mM) ^d	-	-	-	-	-	-	340
AuCl ₃ . HCl. 4 H ₂ O (mM)	-	-	-	-	-	-	10,1
pH	11,5-14 ^c		11,5-14 ^c		11,5	11,5	11
Temperatura (°C)	30-80 ^c		50 ^c		50	50	60

^a Composición del complejo de Pd

^b Composición de la solución de Ru

^c Valores en la solución bimetálica de PdRu

^d Agente reductor

Deposición metálica

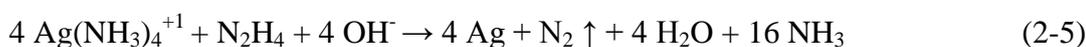
A continuación se detallan las reacciones involucradas en la deposición de los diferentes metales depositados y las composiciones de las soluciones utilizadas. La hidracina se agregó al mismo momento que se introdujeron los soportes activados en la solución conteniendo el complejo metálico, mientras que el agente reductor utilizado en la deposición de Au (L-C₆H₈O₆) se agregó en la preparación del complejo de Au.

Membranas de Pd

En las membranas de paladio la reacción involucrada en la deposición autocatalítica se muestra en la Ecuación (2-4).

*Membranas de PdAg*

Las membranas de PdAg se sintetizaron en forma secuencial, realizando deposiciones alternadas de Pd y Ag. Las reacciones involucradas se muestran en la Ecuación (2-4) y (2-5).



Al igual que el Pd, para que se deposite la Ag es necesario la existencia de núcleos de paladio, debido a que este metal es el catalizador de ambas reacciones. Por lo tanto, siempre es necesario que se hayan realizado activaciones o deposiciones previas de paladio.

Membranas de PdRu

Las deposiciones de PdRu se llevaron a cabo en forma simultánea, utilizando una solución bimetálica de Pd y Ru. La síntesis de membranas bimetálicas se llevo a cabo haciendo activaciones intermedias cada tres ciclos de 1 h de síntesis. Se utilizaron dos rutas de síntesis para las membranas de PdRu; solución bimetálica preparada con y sin NaNO_2 . Las reacciones involucradas se muestran en la Ecuación (2-4), (2-6) y (2-7).

Sin NaNO_2 :



Con NaNO_2 :



Membranas de PdRuAg

Las membranas de PdRuAg se sintetizaron mediante deposiciones alternadas de PdRu (por co-deposición utilizando el complejo sin NaNO₂) y Ag. La síntesis de membranas de PdRuAg se llevo a cabo haciendo tres co-deposiciones de PdRu de 1 hora cada una seguida de una deposición de Ag. Las activaciones se hicieron previas a cada deposición de Ag. Las reacciones involucradas se muestran en la ecuación (2-4), (2-5) y (2-6).

Membranas de PdAgAu

Las membranas de PdAgAu se sintetizaron mediante deposiciones alternadas en el siguiente orden: Pd – Ag – Au. Las activaciones se hicieron antes y después de cada deposición de Au. Las reacciones involucradas se muestran en la ecuación (2-4), (2-5) y (2-8).

**2.4 Tratamientos térmicos y medición de las propiedades permo-selectivas**

Todas las membranas fueron tratadas térmicamente en H₂ entre 500-600 °C con el objetivo de promover la formación de la aleación. Las membranas se calentaron y enfriaron en flujo inerte (N₂) en la alimentación y gas de arrastre (por el lado de permeado), con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 0,5 °C min⁻¹. Cuando la temperatura superó los 300 °C las membranas se alimentaron con H₂ puro. Durante el calentamiento en atmósfera reductora (H₂), se aplicó una diferencia de presión (ΔP) a ambos lados de la membrana igual a 20 kPa. Al alcanzar la temperatura final esta se mantuvo constante durante un determinado periodo de tiempo; dependiendo de la aleación a formar el tiempo de calentamiento isotérmico varió entre 72 – 120 horas.

Las membranas se evaluaron en un reactor tipo brida (Fig. 9) y se calentaron mediante el uso de dos cintas de calentamiento de alta temperatura, marca Cole Parmer. La temperatura se controló con una termocupla tipo K ubicada en el interior del reactor. Esta termocupla se conectó a un controlador y programador de temperatura, marca Novus, modelo 1100, que permitió realizar distintas combinaciones de rampas y

mesetas de temperaturas. Los flujos gaseosos de alimentación y gas de arrastre se controlaron mediante controladores de flujo másico marca Bronkhorst. Para obtener una diferencia de presión a ambos lados de la membrana se utilizó un controlador de presión de marca Bronkhorst. En la Figura 10 se puede ver un esquema completo del sistema de evaluación para membranas soportadas sobre discos. Se puede observar (Fig. 10) que se pueden hacer tratamientos con una mezcla 100 ppm de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Esta mezcla puede utilizarse aplicando presión a ambos lados de la membrana durante un determinado tiempo. Durante las etapas de calentamiento y enfriamiento se utilizó gas de arrastre (N_2).

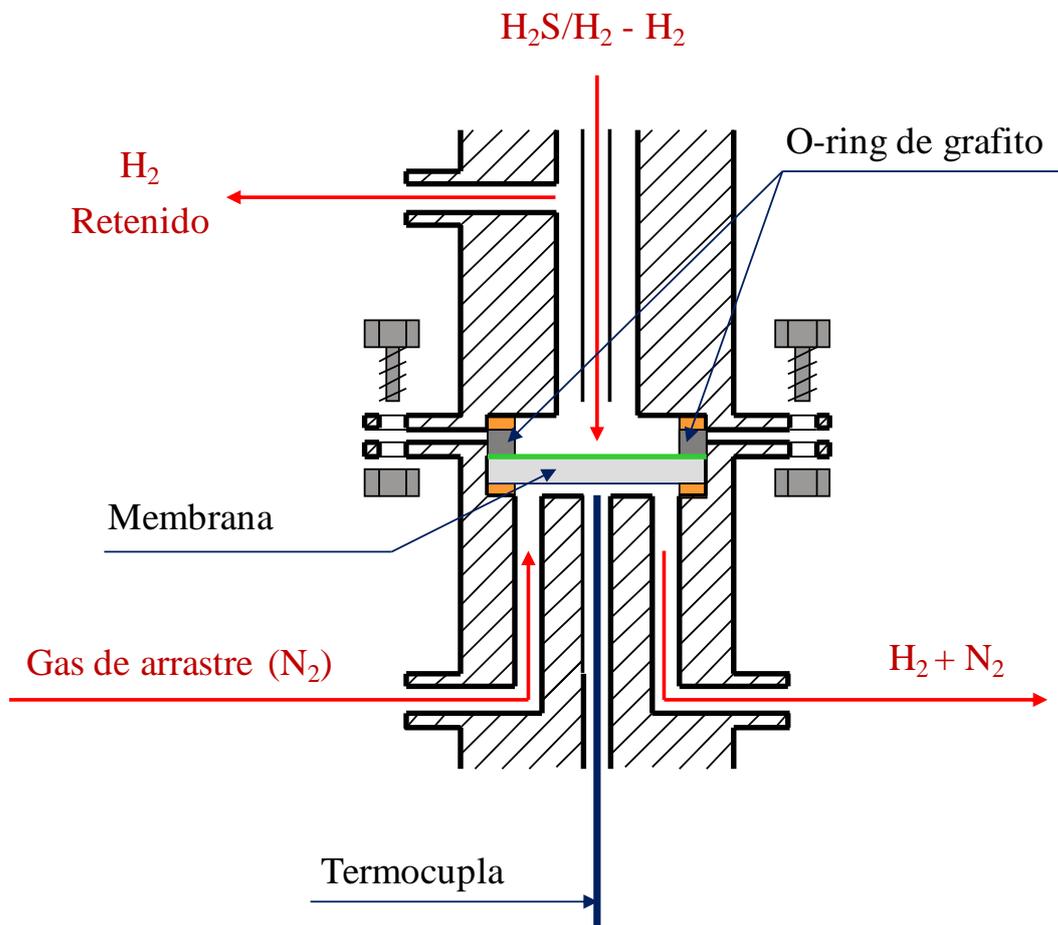


Figura 9: Esquema del permeador para membranas sintetizadas en discos

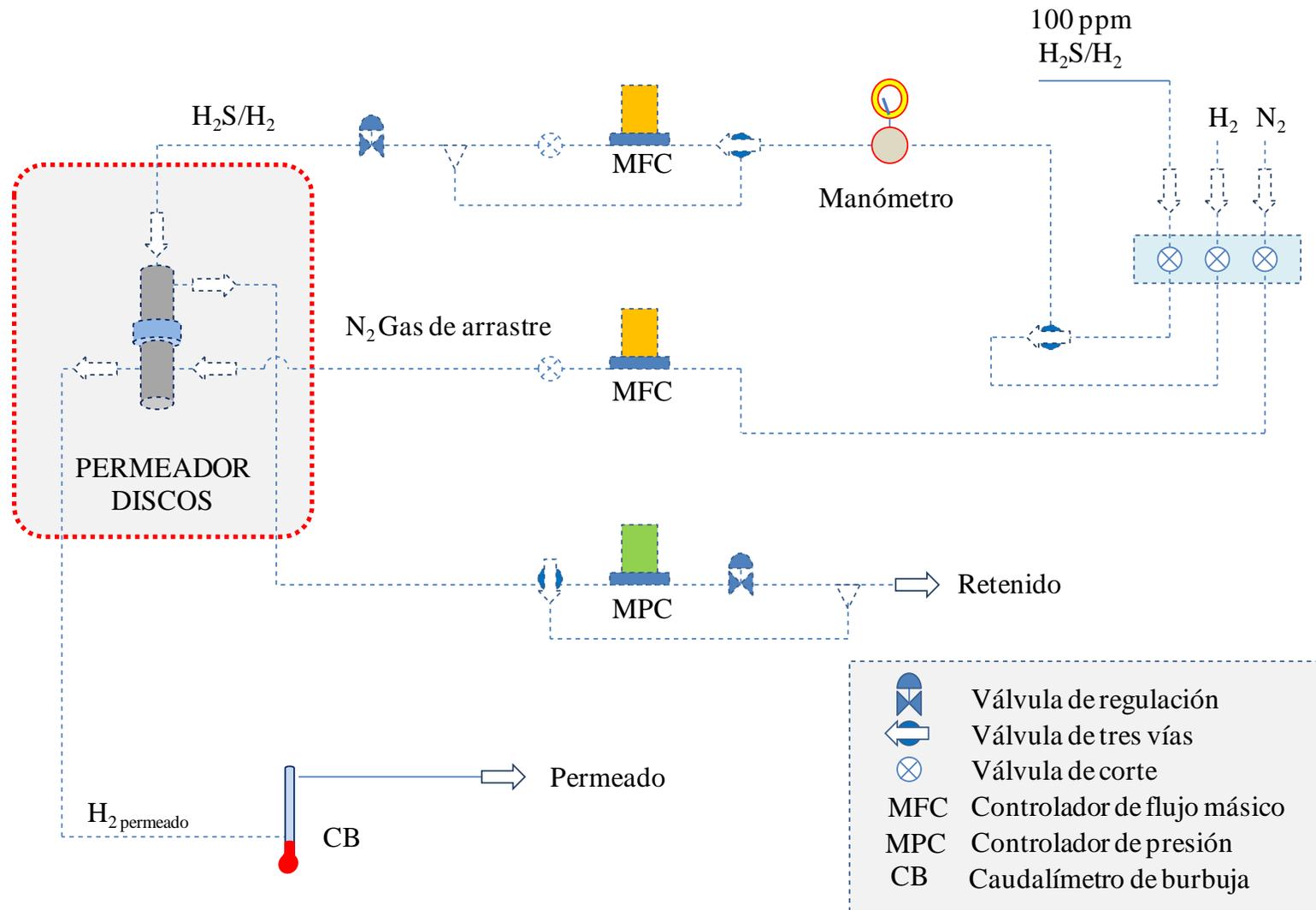


Figura 10: Esquema del sistema de permeación para discos

La estimación de la permeabilidad se calculó con el flujo de H₂ al aplicar un $\Delta P = 100$ kPa a ambos lados de la membrana. En la ecuación (2-9) se representa la ley de Sieverts, la cual establece la relación entre la permeabilidad y el flujo de H₂.

$$Q_{H_2} = \frac{J_{H_2} * L}{(P_{Ret}^{0.5} - P_{Per}^{0.5})} \quad (2-9)$$

Donde:

Q_{H_2} : Permeabilidad de H₂ (mol / m s Pa^{0,5})

J_{H_2} : Flujo de H₂ (mol s⁻¹ m⁻²). Se estima con el caudal de H₂ medido en el permeado ($\Delta P = 100$ kPa) y con el área de la membrana.

L : Espesor de la membrana densa (m). Se estima gravimétricamente teniendo en cuenta las densidades de los elementos y la composición de los mismos en la membrana.

P_{Ret} : Presión del lado del retenido (200 kPa)

P_{Per} : Presión del lado del permeado (100 kPa)

2.5 Tratamientos con H₂S

Con el objetivo de estudiar la resistencia a la formación de sulfuros y la influencia del H₂S en la permeación de H₂ para las diferentes aleaciones preparadas, las muestras fueron evaluadas en presencia de H₂S.

Tratamiento con 1000 ppm H₂S

En una primera etapa se evaluó la resistencia a la formación de sulfuros en membranas de Pd, PdRu, PdRuAg y PdAgAu, exponiendo las muestras a una corriente de 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C durante 3 y 30 horas. Las muestras se colocaron en un reactor de cuarzo (Fig. 11), el cual se calentó con un horno eléctrico marca Thermolyne. En la Figura 12 se muestra un esquema del sistema utilizado para este tratamiento de las muestras. Todos los gases utilizados para la alimentación del reactor (Ar, H₂, 1000 ppm H₂S/H₂) se alimentaron con controladores de flujo másico marca Aalborg, excepto una línea de Ar a alta presión (200 kPa) que se alimentó al reactor para barrer rápidamente

la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ remanente después de cada tratamiento. Las muestras fueron calentadas y enfriadas en Ar con una velocidad de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A la salida de los gases del reactor se conectó un capilar alimentando a un espectrómetro de masa para observar la composición de los gases de salida; esto se hizo para evaluar el tiempo necesario para barrer el H_2S remanente en el reactor.



Figura 11: Foto de las muestras dispuestas en el interior del reactor tubular de cuarzo

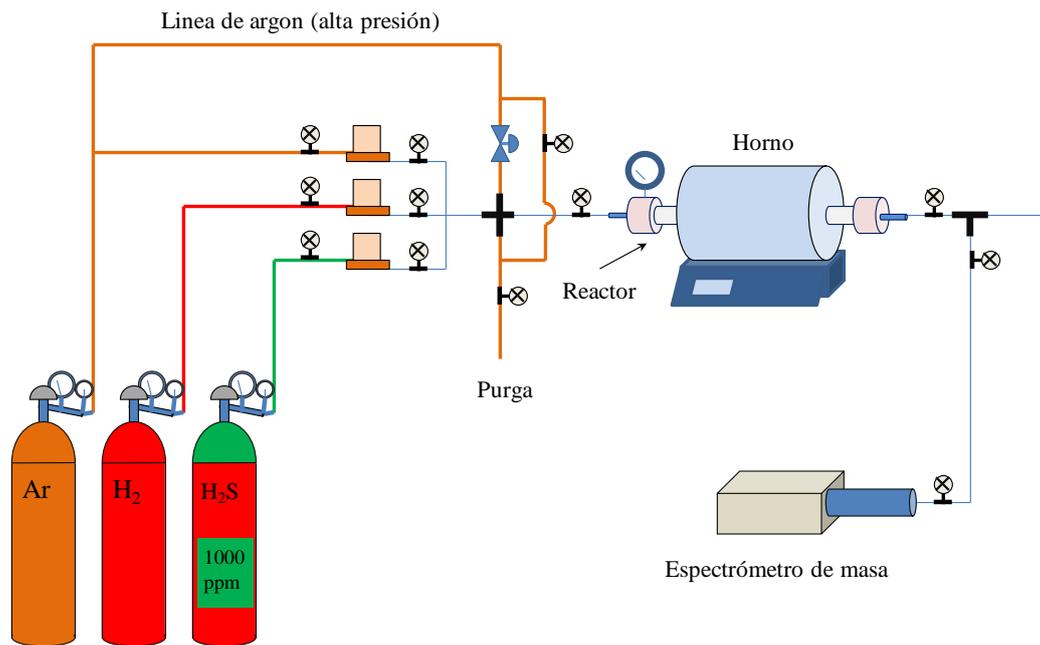


Figura 12: Esquema del sistema utilizado para el tratamiento de las muestras con 1000 ppm de H_2S/H_2 .

Estudio permo-selectivo con 100 ppm H_2S/H_2

En la Figura 10 se puede ver un esquema del sistema utilizado. Una vez evaluadas las propiedades permo-selectivas en H_2 puro de las membranas estudiadas, estas fueron tratadas con 100 ppm de H_2S/H_2 durante 24 horas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando una diferencia de presión a ambos lados de la membrana igual a 50 kPa. Luego del tratamiento con H_2S el reactor fue alimentado con H_2 puro a la misma temperatura y diferencia de presión. Durante ambas etapas de alimentación (H_2S/H_2 y H_2 puro) se midió el flujo de H_2 ; durante la etapa con H_2S se estudió la inhibición en el transporte de H_2 y en la etapa siguiente (H_2 puro) se evaluó la recuperación de la permeación en función del tiempo.

2.6 Caracterización fisicoquímica: técnicas analíticas

Las membranas sintetizadas se caracterizaron mediante diferentes técnicas, descritas a continuación. Los objetivos de la caracterización fueron evaluar cambios morfológicos y estructurales, composiciones volumétricas y superficiales, distribución de los metales y azufre en diferentes zonas de la membrana. La difracción de rayos X

permitió determinar la estructura de los compuestos depositados, como así también determinar las estrategias de tratamiento térmico para lograr la formación de las diferentes aleaciones estudiadas. Para el análisis de la morfología de las membranas compuestas y de los soportes se empleó la técnica microscopia electrónica de barrido. El perfil de concentración de los metales y del compuesto intermedio se analizó por espectroscopia dispersiva en energía. Un complemento muy útil en algunos microscopios electrónicos es el mapeo elemental, lo que genera imágenes con contrastes de colores indicando las zonas donde se encuentra un determinado elemento; esta técnica fue fundamental para estudiar la distribución de los elementos luego de los tratamientos térmicos en las aleaciones. El mapeo elemental resultó muy útil también para observar la distribución de S en la superficie de las muestras luego de los tratamientos con H₂S, lo que indica la formación y ubicación de los sulfuros. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permitió estudiar la superficie de las membranas. En el caso de las muestras tratadas con H₂S se utilizó una variante de esta técnica, XPS en profundidad, la cual permitió evaluar la composición superficial en capas más profundas. A continuación se realizará una breve descripción de cada técnica empleada.

2.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

El fundamento del método de difracción de rayos X, como demostró Laue, radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica [6].

Esta técnica se basa en la dispersión coherente de un haz de rayos X monocromático, con un ángulo de incidencia (θ) al atravesar un cristal, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase, y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio y se reforzarán entre sí produciendo una zona luminosa. Este fenómeno puede describirse mediante la Ley de Bragg, ecuación (2-10), que predice la dirección en la que se produce interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (2-10)$$

n = orden de difracción (n° entero) [adimensional].

λ = longitud de onda de la fuente de rayos X [\AA].

d = distancia interplanar [\AA].

θ = ángulo de incidencia [radianes].

Esta técnica permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que cada sólido cristalino posee un patrón o diagrama de difracción) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medida del tamaño de cristal, determinación de diagramas de fase y otras propiedades, se realizan habitualmente mediante difracción de rayos X.

Los difractogramas de las películas metálicas y de los soportes modificados, que se presentarán en los Capítulos posteriores, se obtuvieron con un instrumento Shimadzu XD-D1, usando una radiación Cu $K\alpha$ a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido fue 1°min^{-1} , en el rango de $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$.

Los difractogramas presentados en el Capítulo 6 fueron obtenidos con un equipo de marca PANalytical X'Pert Pro, con una configuración θ - θ , una fuente de Cu operada a 45 kV y 40 mA, equipado con un detector X'Celerator con monocromador. Los difractogramas fueron obtenidos en el rango $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ con un paso de $0,02^\circ$.

2.6.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución de las superficies. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen [6]. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas.

En un microscopio electrónico de barrido el cañón de electrones emite un haz fino con una determinada aceleración, el cual pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo y es finalmente enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra. En esta interacción la muestra emite electrones de baja energía (electrones secundarios), y los mismos luego son contabilizados mediante el empleo de un detector. La señal emitida procedente del detector se utiliza para modular la intensidad de haz de electrones de un monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor en forma sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen.

Todas las imágenes mostradas en el Capítulo 7 y algunas del Capítulo 4 se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-35C, esta unidad cuenta con un sistema dispersivo en energía, marca EDAX, para los análisis EDS. Con este instrumento se obtuvieron todas las micrografías transversales mostradas en la Tesis.

Las imágenes mostradas en el Capítulo 6 fueron obtenidas con un microscopio de barrido electrónico marca Tescan Vega-3 SEM instrument, operado a 20 kV en modo de alto vacío. El equipo estaba equipado con un detector de rayos X dispersivo en energía de marca Oxford para la detección de la composición puntual así como también para la generación de imágenes de mapeo elemental. Las composiciones fueron obtenidas utilizando el programa de tratamiento de datos provisto por el fabricante.

Todas las imágenes mostradas en el Capítulo 3 y algunas del Capítulo 4 fueron obtenidas con un microscopio de barrido electrónico marca Zeiss FEG-SEM instrument, modelo SUPRA 40, equipado con un detector de rayos X dispersivo en energía de marca (Oxford Instruments).

Para las vistas de sección transversal, las muestras fueron inmersas en resina, cortadas y pulidas. Las muestras se pulieron primeramente con papel de lija al agua de 180, 280, 500, 800 y 1200 (granos). En segundo lugar, se empleó pasta de pulir de ~1 μm y finalmente una suspensión de γ -alúmina (50 nm). Los ciclos de pulidos duraron 5 minutos, entre los mismos fue necesario limpiar las muestras con alcohol etílico en baño ultrasónico 10 minutos. Luego del proceso de pulido, se realizó una limpieza con alcohol isopropílico.

2.6.3 Espectroscopia dispersiva en energía (EDS)

En esta técnica, espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS), un haz de electrones finamente enfocado, a través de una serie de lentes electromagnéticas, incide sobre la muestra en estudio. La energía de este haz es suficiente para excitar los electrones de la muestra, los que dan lugar a la emisión de rayos X con una energía característica de cada elemento. El microanalizador presente en el equipo permite detectar las diversas longitudes de onda y determinar en forma precisa la composición de la muestra. Este método permite llevar a cabo un análisis elemental en forma cualitativa y cuantitativa.

2.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utiliza para caracterizar la composición química en la región cercana de la superficie (~ 1 a 10 nm) de las muestras.

El fundamento de la técnica de XPS se muestra esquemáticamente en la Figura 13. El proceso de fotoemisión involucra la emisión de electrones de la materia como consecuencia de los fotones que han sido absorbidos. Si un electrón de los niveles internos del átomo absorbe la energía de un fotón incidente, este puede ser eyectado al vacío con una energía cinética que puede ser relacionada a la energía de enlace del nivel interno.

El espectrómetro de XPS analiza la energía cinética E_K y mide la distribución de energía de todos los electrones eyectados. Un espectro de emisión típico está constituido por picos de fotoelectrones y de electrones Auger, los cuales escapan a partir de varios niveles en el sólido sin colisiones inelásticas y por un background continuo a partir de los electrones que sufren colisiones inelásticas antes de abandonar la muestra.

Sólo los fotoelectrones en la región cercana a la superficie (~ 1 a 10 nm) tienen suficiente energía cinética para escapar de la muestra [7] sin pérdida de energía. La energía cinética de los fotoelectrones, que se mide mediante un analizador de energía de electrones, está relacionada con la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de acuerdo con:

$$E_k = E_{h\nu} - E_b - \phi \quad (2-11)$$

Donde E_k es la energía cinética del fotoelectrón, $E_{h\nu}$ es la energía incidente del haz de rayos X, E_b es la energía de enlace del electrón, y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro. La energía de enlace de los electrones de los niveles internos es característica del átomo.

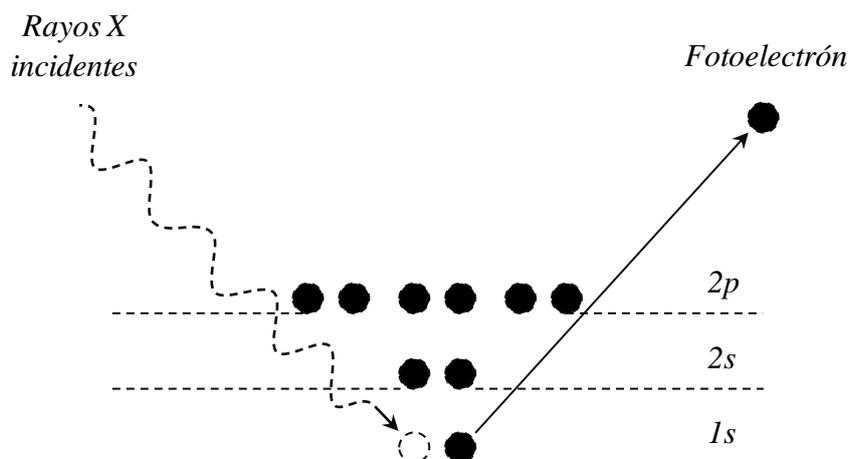


Figura 13: Esquema del proceso de fotoemisión de electrones

Lo importante de esta técnica es que además de ser cualitativa, se pueden hacer determinaciones cuantitativas haciendo algunas suposiciones según la morfología de la muestra. Esta técnica permite obtener información de los elementos presentes en la superficie como así también del estado de oxidación de los mismos. En un espectro de XPS se observan diferentes señales a determinados valores de energía de enlace; mediante el análisis de la posición de cada pico se puede determinar que elementos están presentes en la superficie. A través del análisis de los espectros es posible además, en algunos casos, determinar diferentes especies de un mismo elemento debido a corrimientos que se producen en la energía de enlace del elemento, como por ejemplo poder determinar la presencia de Pd, PdO o Pd₄S.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica de marca Specs, equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al, una fuente de rayos X de Al de radiación monocromática y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150. Los espectros fueron adquiridos utilizando una fuente Al K α de radiación monocromática ($h\nu = 1486,6$ eV) operada a 300 W y 14 kV. Los espectros se obtuvieron en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT) y con una energía de paso de 30 eV. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5×10^{-10} kPa. Los análisis de XPS se realizaron a las membranas evaluadas luego de una reducción en flujo de H₂ (5%) / Ar a 400°C 10 min en la cámara de reacción adosada del instrumento. Las regiones

espectrales correspondientes al Pd 3d, Ru 3d, Ag 3d, Au 4f, Pd 3p, O 1s, Si 2p, Na 1s, Fe 2p y Al 2p se registraron para cada muestra.

XPS en profundidad

Otra variante de la técnica XPS, XPS en profundidad, permite obtener información de la muestra en capas más profundas. El método se basa en erosionar la superficie de la muestra mediante el bombardeo con un haz de iones Ar^+ a una energía determinada e ir midiendo la composición mediante XPS. De esta manera se obtiene una distribución de los elementos presentes en función del tiempo de bombardeo. Si se realiza una calibración de la velocidad de erosión se puede obtener el perfil de concentración en función de la profundidad. Cuanto mayor es la potencia del haz de iones y/o el tiempo de bombardeo mayor será la profundidad decapado. A diferencia de la técnica XPS en ángulo resuelto esta técnica produce una modificación de una parte de la superficie debido al bombardeo con Ar^+ .

En la Figura 14 se muestra un esquema de la disposición de la muestra, el detector y el cañón de iones utilizado para la adquisición de los espectros.

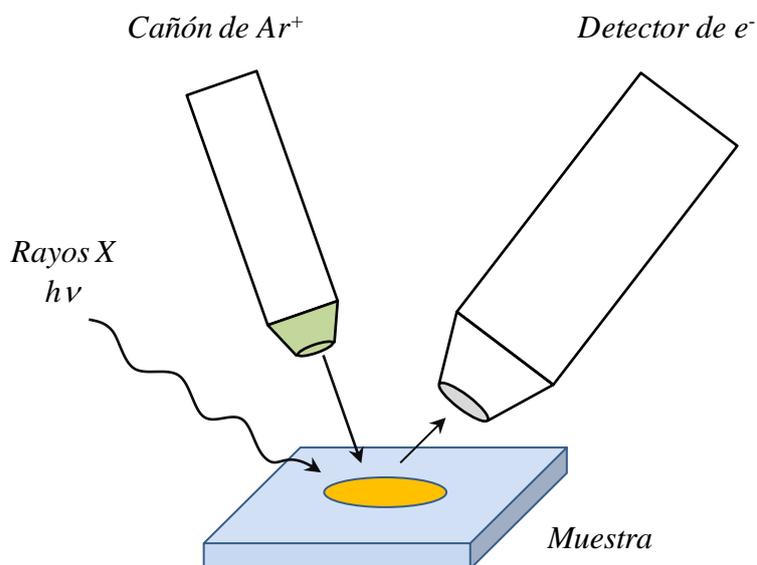


Figura 14: Esquema muestra-detector-cañón de iones en XPS en profundidad

Los análisis de XPS en profundidad fueron utilizados para evaluar la contaminación con S de las muestras tratadas con H₂S. Se utilizó un instrumento ThermoFisher Theta Probe. El instrumento operó con una presión de trabajo igual a 1×10^{-10} kPa; equipado con una fuente monocromática de Al K α . El analizador hemiesférico operó en modo de energía constante del analizador (CAE). El bombardeo de las muestras se realizó con Ar⁺. El cañón de iones operó a 1×10^{-8} kPa, 3 kV y 500 nA, condiciones a las cuales se produce un decapado de 1 nm min^{-1} . En todos los análisis se utilizó un área circular de análisis con diámetro igual a 200 μm .

Los espectros obtenidos en el Capítulo 6 se obtuvieron mediante 10 ciclos de bombardeos de 60 s, seguido de 10 ciclos de 180 s para examinar ~ 50 nm de profundidad. Antes y después de cada ciclo de bombardeo se adquirieron los espectros en las regiones Pd 3d, Ag 3d, C 1s, Au 4f, S 2s, S 2p; las áreas de los picos fueron integrados tomando una línea de base del tipo Shirley. Todas las regiones se adquirieron con una energía de paso igual a 200 eV.

Los espectros obtenidos en el Capítulo 7 se obtuvieron mediante 10 ciclos de bombardeos de 10 s, seguido de 14 pasos de 150 s para examinar ~ 50 nm de profundidad. Antes y después de cada ciclo de bombardeo se adquirieron los espectros en las regiones Pd 3d, Ag 3d, C 1s, Au 4f, S 2s, operando el analizador con una energía de paso igual a 50 eV para la región Pd 3d y 200 eV para las demás regiones; las áreas de los picos fueron integrados tomando una línea de base del tipo Shirley.

Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo a partir de los espectros obtenidos de las regiones antes mencionadas se realizó mediante el uso de programas computacionales brindados por los fabricantes de los dos equipos utilizados en esta Tesis: los espectros obtenidos con el equipo *Specs* fueron procesados con el programa CASA XPS, mientras que los obtenidos con el *ThermoFisher Theta Probe* fueron procesados con el programa Advantage. Sin embargo, es importante mencionar cuales son las variables involucradas en la determinación de la composición a partir de los espectros.

Luego de la adquisición de los espectros, se procedió a la sustracción de la línea de base utilizando el algoritmo de Shirley. La línea de base mediante este método se construye de forma iterativa utilizando áreas A1 y A2 tal como se muestra en la Figura

15. En la Ecuación (2-12) se muestra la intensidad de la línea de base ($S(E)$) en función de las áreas y las intensidades I_1 e I_2 [8].

$$S(E) = I_2 + (I_1 - I_2) \frac{A_2(E)}{(A_2(E) + A_1(E))} \quad (2-12)$$

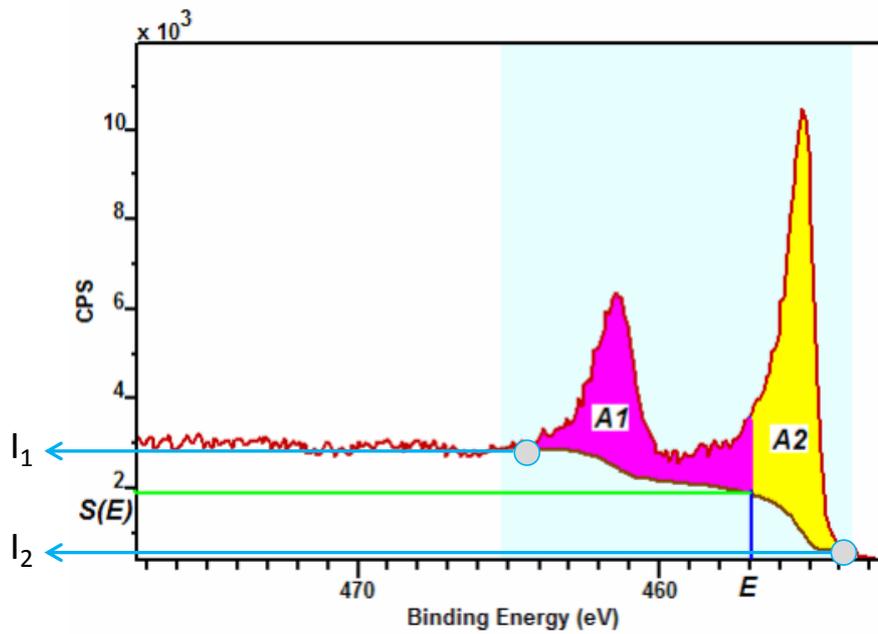


Figura 15: Sustracción de la línea de base tipo Shirley para la región Ti 2p [8]

En la Figura 16 se muestra una representación de la fotoemisión de un electrón en una capa de muestra homogénea.

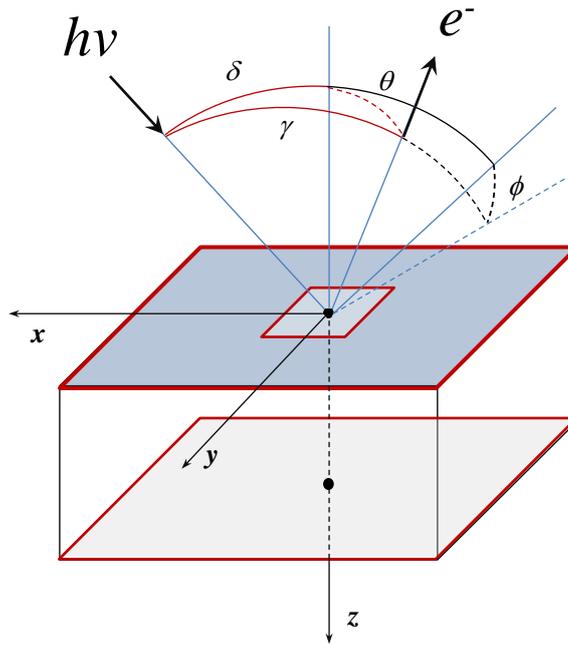


Figura 16: Esquema de la fotoemisión de electrones de una capa de muestra homogénea

El área integrada de la intensidad de un fotoelectrón emitido desde una muestra homogénea de profundidad infinita puede expresarse mediante la Ecuación (2-13) [9]:

$$I_A = \sigma_A^x D(E_k) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_o(xy) T(xy\gamma\phi E_k) * \int_{z=0}^{\infty} N_A(xyz) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M(E_k)\cos\theta}\right] dz dx dy d\phi d\gamma \quad (2-13)$$

Donde:

σ_A^x : Sección de fotoionización del fotoelectrón

$D(E_A)$: Eficiencia de detección

$L_A(\gamma)$: Asimetría angular de la intensidad

$J_o(xy)$: Intensidad de flujo de rayos X

$N_A(xyz)$: Densidad atómica de la especie A

$\lambda_M(E_k)$: Camino libre medio inelástico (Función de la energía cinética)

$T(xy\gamma\phi E_k)$: Transmisión del analizador

Si se integra “z” entre 0 e ∞ para una muestra homogénea de superficie plana, la ecuación (2-13) queda de la siguiente manera:

$$I_A = \sigma_A^x D(E_k) L_A J_o N_A \lambda_M(E_k) \cos\theta G(E_k) \quad (2-14)$$

Donde $G(E_k)$ es el factor instrumental del analizador:

$$G(E_k) = \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} T(xyE_k) dx dy \quad (2-15)$$

Los parámetros instrumentales se pueden agrupar en un factor instrumental:

$$F(E_A) = D(E_k) L_A T(E_k) \quad (2-16)$$

Si se agrupan todos los parámetros en un sólo factor, la Ecuación (2-14) queda de la siguiente manera:

$$N_A = \frac{I_A}{S_A} \quad (2-17)$$

$$S_A = \sigma_A^x D(E_k) L_A J_o \lambda_M(E_k) \cos\theta G(E_k) \quad (2-18)$$

Para determinar el % atómico se puede utilizar la Ecuación (2-17) para obtener:

$$X_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_1^j I_k/S_k} * 100 \quad (2-19)$$

El valor de “ $\lambda_M(E_k)$ ” se puede determinar mediante correlaciones, como la reportada por Seah et al [10]:

$$\lambda_M(E_k) (nm) = \frac{538}{E_k^2} + 0,41 (aE_k)^{1/2} \quad (2-20)$$

Donde " E_k " es la energía cinética del electrón en eV y " a " es el espesor promedio de monocapa en nm.

Los valores de sección de fotoionización del fotoelectrón (σ_A^x) se encuentran en tablas y figuras (ver Fig. 17) calculados de forma teórica y experimentalmente [11, 12].

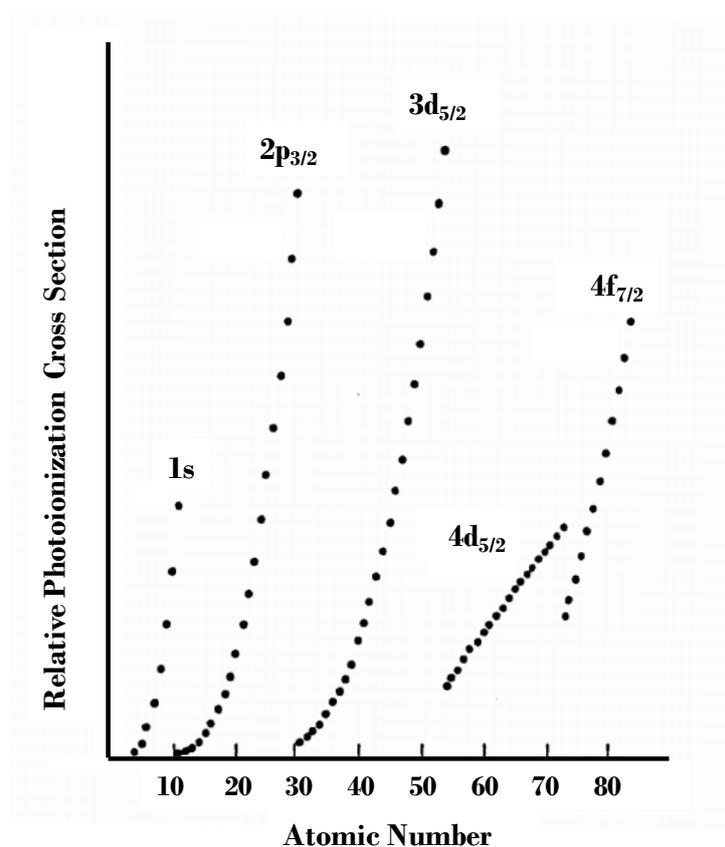


Figura 17: Sección de fotoionización del fotoelectrón vs el número atómico [11]

Bibliografía

- [1] Mardilovich IP, Engwall E, Ma YH. Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes. *Desalination* 144 (2002) 85-89.
- [2] Guazzone F, Engwall EE, Ma YH. Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes. *Catal Today* 118 (2006) 24.
- [3] Li A, Grace JR, Lim CJ. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part I: Pre-treatment of porous stainless steel substrate. *J Membr Sci* 298 (2007) 175-181.
- [4] Bosko LM, Miller JB, Lombardo EA, Gellman A, Cornaglia LM. Surface characterization of Pd-Ag composite membranes after annealing at various temperatures. *J Membr Sci* 369 (2011) 267-276.
- [5] Tarditi A, Gerboni C, Cornaglia L. PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates. *J Membr Sci* 428 (2013) 1-10.
- [6] Faraldos M, Goberna C. Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid), 2002.
- [7] Ertl G, Kuppers J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH 1985.
- [8] Manual del programa para el procesamiento de espectros CASA XPS. http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf
- [9] Briggs D, Seah MP. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990.
- [10] Seah MP, Dench WA. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf Interface Anal* 1 (1979) 2-11.
- [11] Winograd N, Gaarenstroom SW. *Physical Methods in Modern Chemical Analysis: Volume 2*. Academic Press, 1980.
- [12] Saloman EB, Hubbell JH, Scofield JH. X-ray attenuation cross sections for energies 100 eV to 100 keV and elements Z = 1 to Z = 92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 38 (1988) 1-196.

CAPÍTULO 3

*Optimización y caracterización de membranas de
PdRu sintetizadas por co-deposición*

OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS PdRu SINTETIZADAS POR CO-DEPOSICIÓN.

3.1 Resumen

Este estudio presenta un análisis detallado sobre la influencia de diferentes variables en la síntesis de películas metálicas de PdRu sintetizadas mediante deposición auto-catalítica simultánea (co-deposición), utilizando discos no porosos de acero inoxidable 316 L como sustratos. Para la deposición simultánea de Pd y Ru se empleó una solución bimetálica, donde se estudiaron dos soluciones de Ru, una preparada con y otra sin NaNO₂. Para ambas soluciones bimetálicas (con y sin NaNO₂), se estudió la influencia de las variables de síntesis como el pH, la concentración metálica en el complejo, la velocidad de agitación y agente complejante (EDTA) sobre la morfología de la película, la adhesión al sustrato, y la composición de las películas sintetizadas. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante DRX, SEM, XPS y EDS.

Mediante SEM se observó que todas las películas bimetálicas sintetizadas con NaNO₂ presentaron grietas y una baja adherencia. En contraste, las películas de PdRu sintetizadas sin NaNO₂ presentaron buena adherencia y no se detectaron grietas. Sin embargo, los depósitos sintetizados sin NaNO₂ mostraron una morfología muy heterogénea en ausencia de EDTA y al aumentar el pH del complejo por encima de 13. El estudio de la velocidad de agitación reveló que se pueden lograr aumentos considerables en la eficiencia de deposición al aumentar la velocidad de agitación del complejo a 400 rpm.

3.2 Introducción

La síntesis de películas de Ru y de PdRu para su aplicación en membranas para la separación de hidrógeno ha sido poco estudiada [1-6]. Mediante microscopía electrónica de barrido, Gryaznov y colaboradores [3] estudiaron la influencia de la temperatura y la atmósfera de tratamiento en láminas de Pd₉₄Ru₆ de 100 μm de espesor. Los autores reportaron la formación de grietas en películas metálicas tratadas 2 horas a 200 ° C en vacío y en H₂, siendo estas fisuras de 3 a 5 veces más grandes en atmósfera reductora. Gade y colaboradores [4] investigaron la síntesis de membranas compuestas uniformes de PdRu_{4,5-10} por co-deposición. Estos autores reportaron un aumento del 78% en la dureza de la película en comparación con Pd puro utilizando una película de PdRu con 7,2% Ru; todas las membranas mostraron permeabilidad de H₂ similar al Pd puro. Ryi y colaboradores [6] sintetizaron una membrana de Pd con una capa delgada de Ru en la parte superior con el objetivo de estudiar el rendimiento de la membrana. Estos autores informaron un incremento del 40% en la permeabilidad de hidrógeno al utilizar una membrana con baja composición de Ru, en comparación con una membrana de Pd puro. Por otro lado, Ma y colaboradores [5] depositaron una capa de 0,5 μm de Ru como barrera de difusiva entre un soporte metálico y una película de Pd; los autores reportaron una disminución continua en la permeabilidad de hidrógeno en la membrana de Pd debido a la difusión de los metales del soporte de acero inoxidable hacia la membrana. Wang y colaboradores [7] sintetizaron una membrana de Pd₆₉Ag₃₀Ru₁/α-Al₂O₃ por co-deposición auto-catalítica, reportando una permeabilidad de hidrógeno tres veces mayor respecto a una membrana de PdAg y aproximadamente cuatro veces mayor que una membrana de Pd.

Debido a las ventajas en la utilización de la técnica de deposición auto-catalítica en la síntesis de aleaciones binarias y ternarias de Pd, es importante estudiar la influencia de las variables de síntesis sobre la velocidad de deposición, morfología, adherencia y composición de las películas metálicas. Ayturk y Ma [8] analizaron la influencia de la temperatura, agente reductor, concentración metálica, y la velocidad de agitación sobre la cinética de deposición Pd y Ag. Estos autores informaron que la deposición de Pd y Ag se encuentra fuertemente influenciada por la transferencia de masa externa en ausencia de agitación del baño. Yeung y colaboradores [9] investigaron las condiciones adecuadas para la co-deposición de paladio y plata a partir de una solución bimetalica. Los autores estudiaron el efecto de la relación molar Pd/Ag,

hidracina y concentración total de metal sobre la velocidad de deposición y las propiedades de la película tales como la composición y la microestructura. Con el objetivo de sintetizar membranas de PdRu con 0-10 % en peso de rutenio, Gade y colaboradores [4] utilizaron un complejo sin precursores carbonosos para evitar la contaminación de carbono en la película bimetálicas.

Las membranas bimetálicas pueden ser sintetizadas mediante deposición secuencial o simultánea. El tratamiento térmico (temperatura y tiempo) a emplear posterior a la deposición de los metales para obtener la aleación binaria dependerá si la síntesis es secuencial o simultánea. Las películas obtenidas mediante deposición secuencial de dos o más metales necesitan mayores tiempos o temperaturas más altas en comparación con películas obtenidas por co-deposición para lograr composición homogénea y la formación de la aleación. Esto se debe a que a diferencia de la deposición simultánea donde los metales se encuentran homogéneamente mezclados luego de la síntesis, en una película bimetálica obtenida por depósitos intercalados de metales se debe lograr primero la difusión de estos metales para lograr una composición homogénea. Por otra parte, la deposición simultánea presenta ciertas dificultades en la obtención de películas con morfología homogénea y composición deseada.

Un criterio para adoptar la temperatura de tratamiento en una membrana bimetálica es elegir una temperatura intermedia de las temperaturas Tammann de los metales. El Ru presenta una temperatura Tammann mayor que el Pd ($T_{\text{Ru}}^{\text{Tammann}} = 1031$ °C, $T_{\text{Pd}}^{\text{Tammann}} = 641$ °C), por lo que para formar una solución homogénea y formar la aleación a partir de una solución no homogénea de Pd y Ru se necesitarían temperaturas muy altas (> 700 °C). Estas altas temperaturas no son viables cuando se requiere formar una aleación en membranas compuestas sintetizadas por deposición secuencial utilizando acero inoxidable como soporte, ya que la difusión del Fe hacia el Pd produciría una disminución en la permeabilidad; la temperatura Tammann del Fe es 633 °C. Una forma para disminuir la temperatura de tratamiento es mediante la síntesis de membranas de PdRu por co-deposición. De esta manera, en la síntesis se obtiene una película con una distribución homogénea de los elementos Pd y Ru, por lo que se podrán emplear temperaturas menores (400-600 °C) para formar la aleación.

Debido a lo explicado anteriormente, se decidió estudiar la síntesis de películas PdRu mediante la co-deposición de Pd y Ru, utilizando dos rutas de síntesis; se estudiaron dos complejos diferentes, uno con NaNO₂ y otro sin NaNO₂ con el objetivo

de obtener membranas sin defectos y con buena adherencia al sustrato. En ambos casos se estudió la influencia del pH, velocidad de agitación, temperatura de síntesis y la presencia de EDTA sobre la morfología, adherencia y velocidad de deposición de las películas bimetálicas. A continuación se presentan los resultados obtenidos de este estudio.

3.3 Optimización de la síntesis de películas de PdRu

Las películas de PdRu se sintetizaron por deposición auto-catalítica simultánea sobre discos no porosos de acero inoxidable 316L (NPSSD) de 0,9 cm de diámetro y 0,2 cm de espesor. Antes de la síntesis, los discos se pulieron con lijas de granulometría 380, 500, 800, 1000 y 1200 de grano y finalmente con pasta de pulir de 1 μm y una suspensión de alúmina de 50 nm. Después del pulido, los discos se sumergieron en una solución de HCl (37 en peso %) y HNO_3 (69 en peso %) durante 5 minutos con el fin de generar rugosidad superficial [10]. Por último, los soportes se lavaron con una solución alcalina (0,12 M $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 0,6 M Na_2CO_3 y NaOH 1,12 M) utilizando el procedimiento reportado por Ma et al. [11] y se calcinaron 12 horas a 500 °C en mufla. Previo a la deposición de los metales los sustratos se activaron 3 veces utilizando el procedimiento descrito previamente (ver Capítulo 2, sección 2.3.1). Después de la activación, los sustratos se sumergieron en un baño que contiene una solución de Pd y Ru con el objetivo de depositar la película bimetálica. Para la síntesis de estos materiales bimetálicos se utilizaron dos complejos, uno con y otro sin NaNO_2 . En la Tabla 1 se resumen las condiciones de síntesis y concentraciones de los precursores utilizados en las dos rutas de síntesis. En ambos casos, la solución de Pd y Ru utilizada en la co-deposición se obtuvo mediante la mezcla de la solución de Pd con una solución de Ru, manteniendo una concentración total de metal de 10 mMolar en todos los experimentos.

Tabla 1. Condiciones de síntesis y composición de las soluciones iniciales de Pd y Ru.

	Sin NaNO ₂		Con NaNO ₂	
	Pd	Ru	Pd	Ru
Hidracina (mM) ^a	10/30 ^b		10/30 ^b	
28-30% NH ₄ OH (M) ^c	9,8	-	9,8	0,6
Na ₂ EDTA (g/L) ^c	180	-	180	-
PdCl ₂ (mM) ^c	20,3	-	20,3	-
HCl (mM) ^c	-	0,1	-	-
RuCl ₃ .3H ₂ O (mM) ^c	-	3,0	-	3,0
NaNO ₂ (mM) ^c	-	-	-	14,5
pH	11,5-14 ^b		11,5-14 ^b	
Temperatura (°C)	30-80 ^b		50 ^b	

^a Agente reductor^b Valor en la solución bimetálica PdRu^c Composición en las soluciones individuales

Con el objetivo de estudiar el efecto del pH del complejo sobre las películas sintetizadas, se utilizó una solución de NaOH (102 g/L) como modificador del pH. Con el objetivo de obtener una relación entre el pH del complejo y el volumen de NaOH, se añadieron volúmenes al complejo de PdRu y se registró el pH. La agitación del complejo se realizó con un agitador magnético, y se midió en revoluciones por minuto (rpm), llegando hasta 800 rpm. Se estudiaron dos concentraciones de hidracina, 10 mM y 30 mM, estando en exceso en ambos casos en comparación con la concentración total de metal. En la Figura 1 se muestra un esquema con la secuencia de preparación de los complejos utilizados en las dos rutas de síntesis.

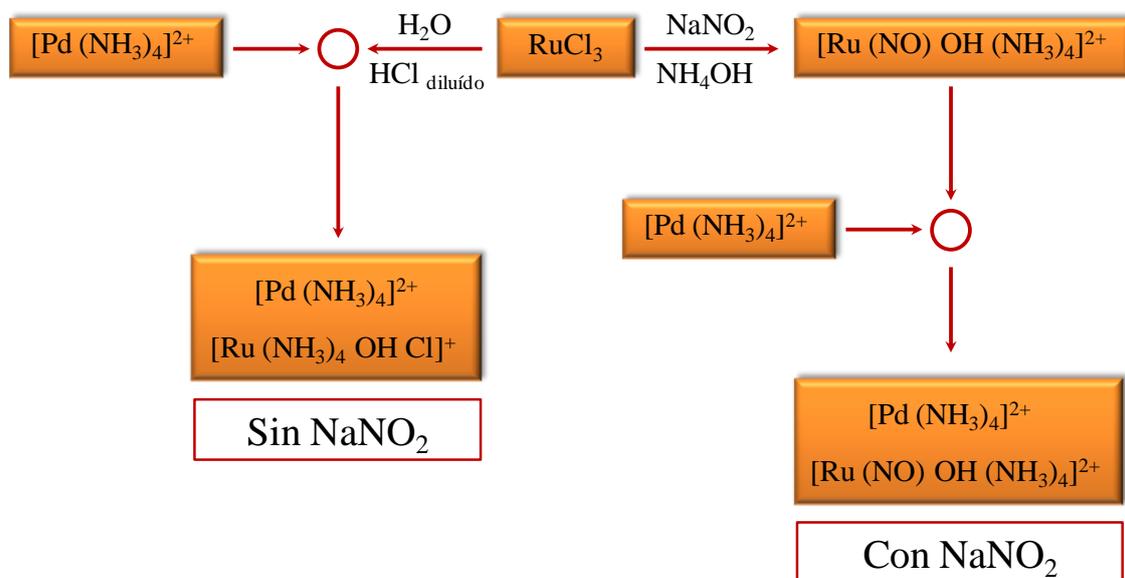
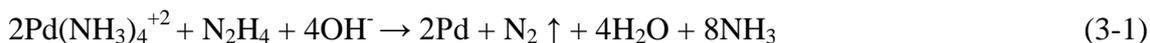


Figura 1: Preparación de los complejos metálicos de Pd [2] y Ru [12] utilizados en las dos rutas de síntesis

Las reacciones redox involucradas en la co-deposición de paladio y rutenio en ambas rutas de síntesis se presentan a continuación:



La Ecuación (3-1) muestra la reacción de reducción del Pd en las dos rutas de síntesis, y las Ecuaciones (3-2) y (3-3) representan las reacciones de reducción del Ru en los complejos preparados sin y con NaNO_2 , respectivamente. Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando una relación volumen de complejo / área de sustrato igual a $5,7 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. El espesor de las películas metálicas se calculó a partir de la ganancia de peso antes y después de la síntesis, teniendo en cuenta la densidad de Pd y Ru.

3.3.1 Complejo con NaNO₂: Efecto del pH y el % de Ru en la solución bimetálica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de la influencia del pH y la concentración relativa de metales en el complejo sobre la adherencia, morfología y composición de la película.

Efecto del pH de la solución sobre la adherencia de las películas de PdRu

Se estudio la influencia del pH de la solución preparada con NaNO₂ sobre la adherencia y velocidad de deposición de la película de PdRu. El pH se varió entre 11 y 13,4, utilizando una solución bimetálica con 5 y 20 % de Ru. El % de Ru refiere al % molar de Ru en la solución de Pd y Ru. En la Figura 2a se puede observar la variación del pH con el agregado de NaOH.

Se observó un aumento en el espesor de la película de PdRu al aumentar el pH del complejo (Fig. 2b). Las experiencias a valores de pH entre 11 y 12 a 50 °C presentaron precipitación parcial de los metales en solución al agregar hidracina. Además, se observó una disminución en la adherencia entre la película metálica y el sustrato y morfologías más heterogéneas (Fig. 3) al disminuir el pH, lo que puede explicar los bajos espesores obtenidos para los dos valores de pH más bajos. En la Figura 3 se pueden ver las micrografías de los depósitos de PdRu obtenidos para los tres valores de pH estudiados, 11, 12 y 13,4. En la micrografía de la muestra sintetizada a pH = 11 se puede ver el sustrato metálico debido al desprendimiento de la película, mientras que la micrografía de la película sintetizada a pH = 12 muestra depósitos de PdRu con morfología heterogénea y crecimiento vertical. La muestra sintetizada a pH = 13,4 presentó una morfología un poco más homogénea que la sintetizada a pH = 12, sin embargo, se pueden observar grietas sobre la superficie de la película bimetálica.

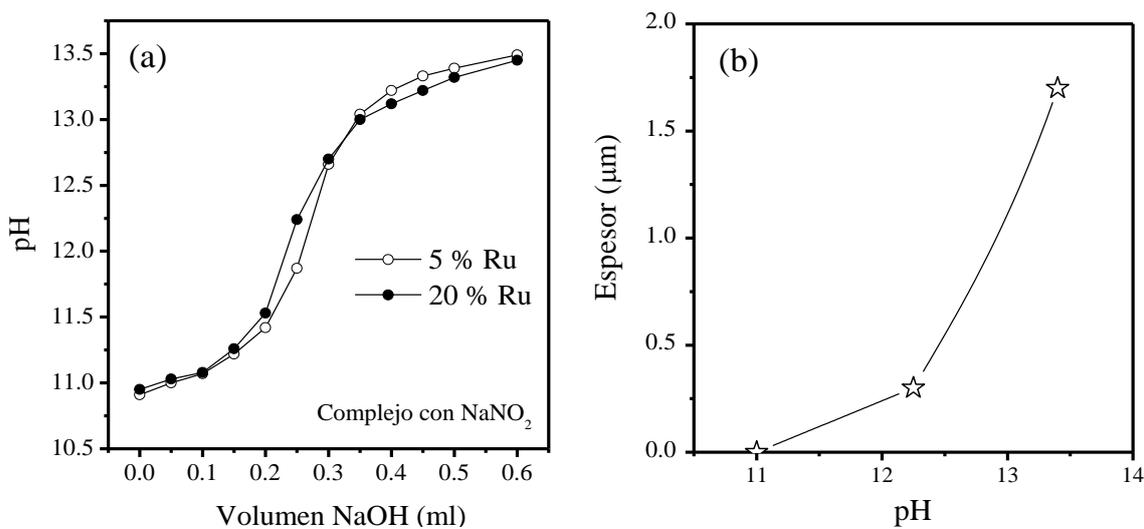


Figura 2: (a) Variación del pH del complejo con el agregado de NaOH y (b) efecto del pH sobre el espesor PdRu. Condiciones de síntesis: $[Pd + Ru] = 10 \text{ mM}$, $[Ru] = 2 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $[N_2H_4] = 30 \text{ mM}$. Tres co-deposiciones de una hora cada una.

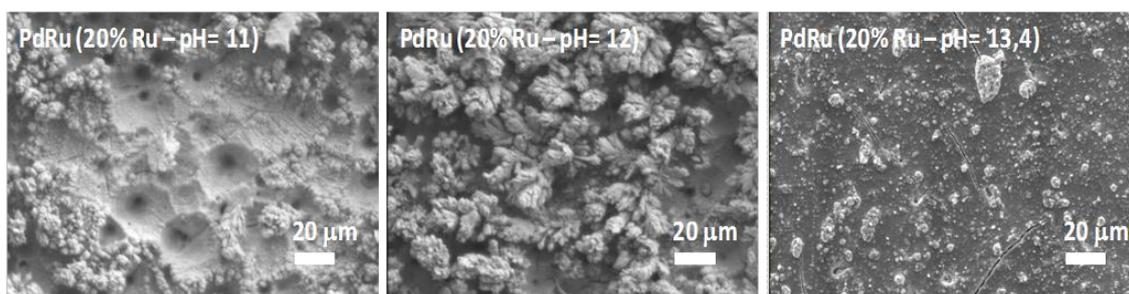


Figura 3: Efecto del pH sobre la morfología de los depósitos PdRu. Condiciones de síntesis: $[Pd + Ru] = 10 \text{ mM}$, $[Ru] = 2 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $[N_2H_4] = 30 \text{ mM}$. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Solución bimetálica con NaNO₂.

Debido a la baja adherencia y heterogeneidad de los depósitos obtenidos a pH 11 y 12, se seleccionó el valor más alto de pH (pH = 13,4) para estudiar el efecto de la concentración relativa de Pd y Ru, manteniendo la concentración metálica total en 10 mM.

Efecto de la concentración de Ru sobre la morfología y la composición de la película.

Se sintetizaron películas de PdRu empleando soluciones bimetálicas con tres composiciones de Ru (5%, 10% y 20 %) con el objetivo de estudiar la influencia de la concentración de Ru sobre la morfología y la composición en el depósito bimetálico.

Todas las películas presentaron grietas superficiales, las cuales cruzan todo el espesor de la membrana como se puede ver en las micrografías transversales tomadas en películas de PdRu sintetizadas con 5 y 20 % y dos ciclos de síntesis (Fig. 4). Además de las grietas, las imágenes transversales de los depósitos de PdRu muestran desprendimiento de la película bimetálica con el sustrato. En la Figura 5 se pueden observar las micrografías de los depósitos obtenidos con 5, 10 y 20 % de Ru en la solución bimetálica

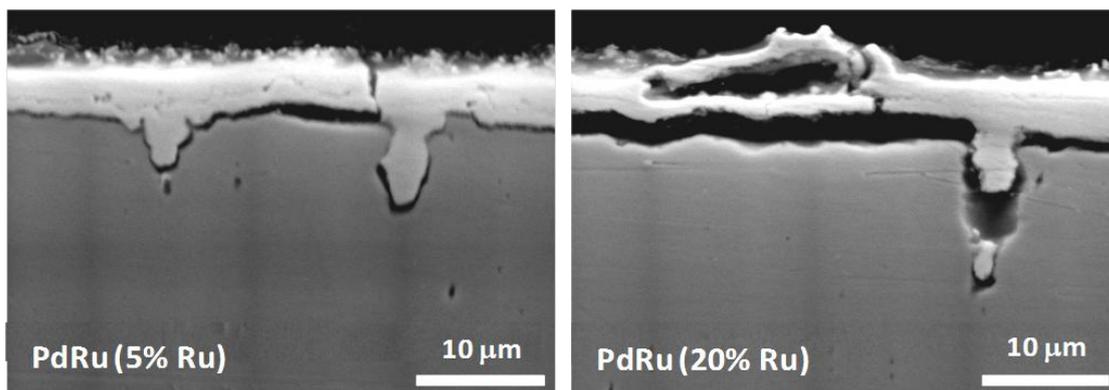


Figura 4: Micrografías transversales de películas de PdRu obtenidas con 5 y 20 % de Ru en la solución bimetálica con NaNO_2 . Condiciones de síntesis: $[\text{Pd} + \text{Ru}] = 10 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 30 \text{ mM}$, $\text{pH}=13,4$. Dos ciclos de tres co-deposiciones de una hora cada una.

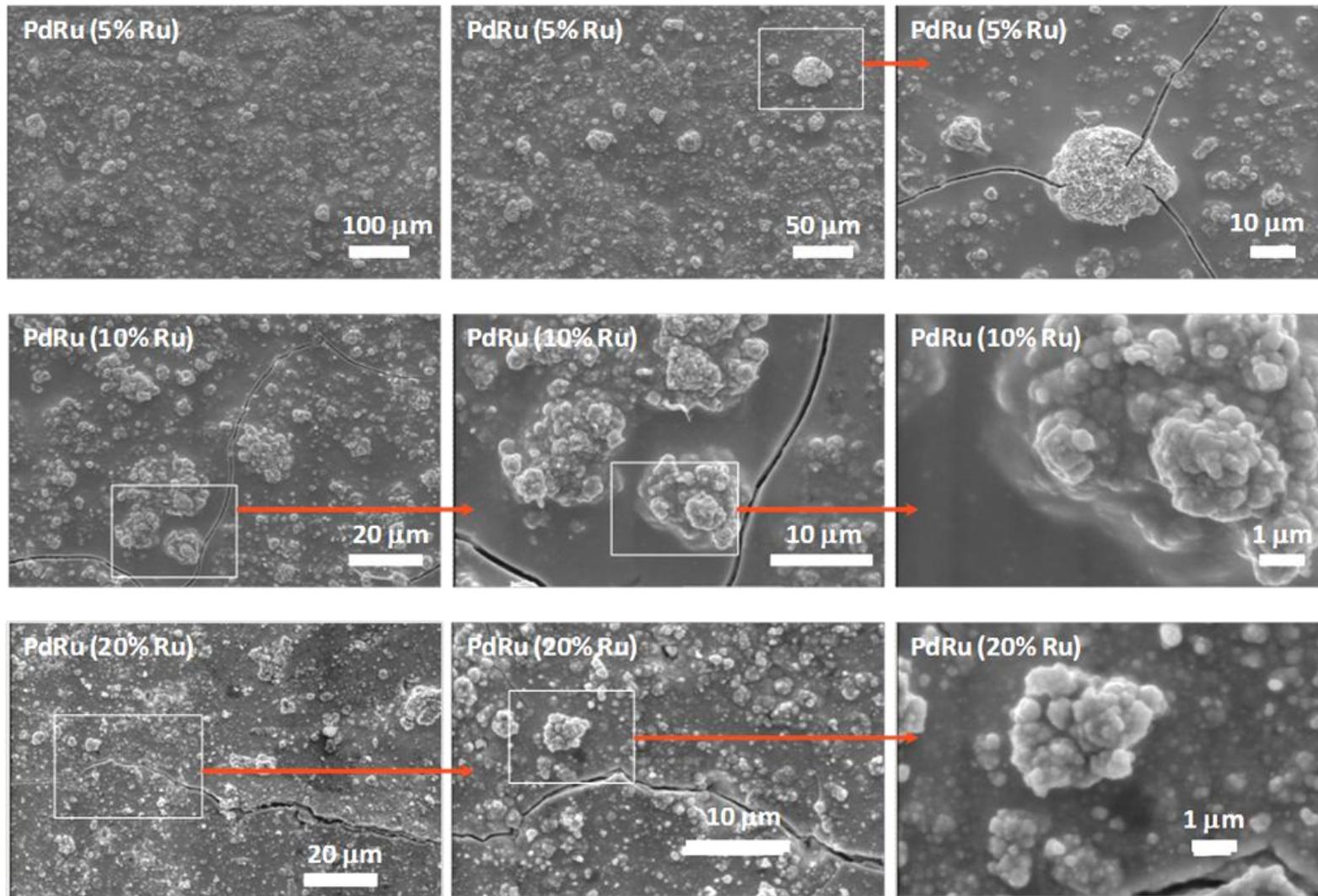


Figura 5: Efecto del % de Ru (5, 10 y 20 %) en la solución bimetálica sobre la morfología de los depósitos PdRu. Condiciones de síntesis: $[Pd + Ru] = 10 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $[N_2H_4] = 30 \text{ mM}$, $pH=13,4$. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Solución bimetálica con $NaNO_2$.

Las grietas se observaron también en películas de PdRu sintetizadas sobre soportes porosos 316 L grado 0,2 μm , por lo que se deduce que las mismas no se forman por la baja adherencia entre el sustrato y la película bimetálica.

Debido a la formación de estas fisuras, las películas metálicas no son aptas para su utilización como membranas para la separación de hidrógeno ya que las grietas permiten el paso de otros gases produciendo una disminución de la selectividad de la membrana.

Los análisis de espectroscopia de energía dispersiva realizados en las muestras sintetizadas con 5, 10 y 20 % de Ru en la solución revelaron una composición mayor de Ru en los depósitos bimetálicos que en la utilizada en la solución de síntesis, como se puede observar en la Figura 6. La Figura 7 muestra una micrografía de la muestras sintetizada con 20 % de Ru en el complejo, donde se pueden observar diferentes valores de composición de Ru obtenidos en zonas con morfología diferente. Las zonas menos rugosas presentan una composición similar a la promedio obtenida en un análisis general de la muestra (cuantificación obtenida utilizando una baja magnificación), mientras que las zonas con morfología globular o más heterogénea mostraron una composición de Ru mayor a la promedio, llegando hasta un 50 % de Ru.

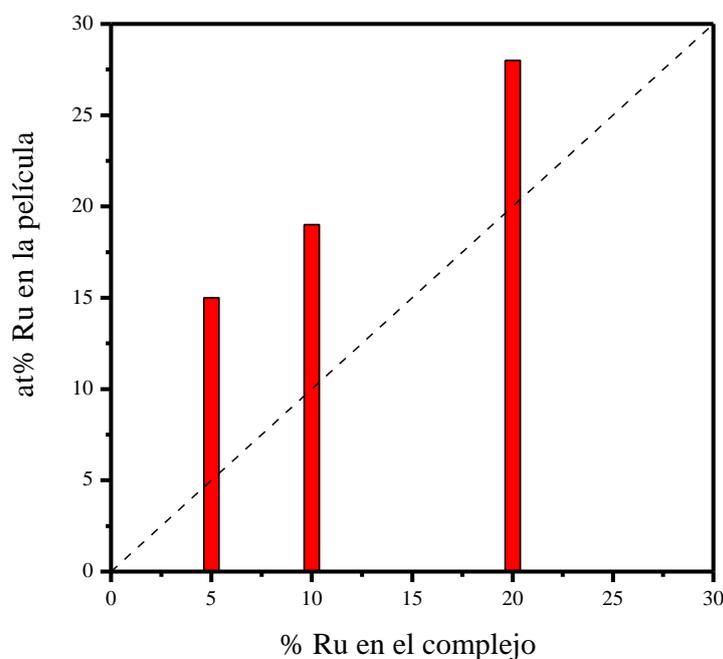


Figura 6: Composición atómica de Ru en las películas bimetálicas obtenidas a partir de una solución bimetálica con NaNO_2 .

Algunos autores han reportado la formación de grietas en películas de Ru puro sintetizado mediante deposición auto-catalítica [13-15]. Chen y colaboradores [13, 14] estudiaron la síntesis de películas de Ru mediante deposición auto-catalítica sobre un sustrato de Si. Los autores reportaron la formación de especies Ru/RuOx en la superficie mediante XPS y la formación de grietas mediante SEM al aumentar el espesor de la película por encima de 250 nm. Estos autores atribuyen la formación de grietas a factores intrínsecos como heterogeneidades micro-estructurales como bordes de grano y vacancias presentes en la mezcla Ru/RuOx. Zheng y colaboradores [15] reportaron la formación de macro-fisuras en películas de Ru sintetizadas por deposición auto-catalítica sobre CdZnTe. Estos autores atribuyen la formación de grietas a la mayor dureza y rigidez (módulo de Young, E) del Ru ($E = 447$ GPa) en comparación con el Au ($E = 79$ GPa), donde no se observaron fisuras.

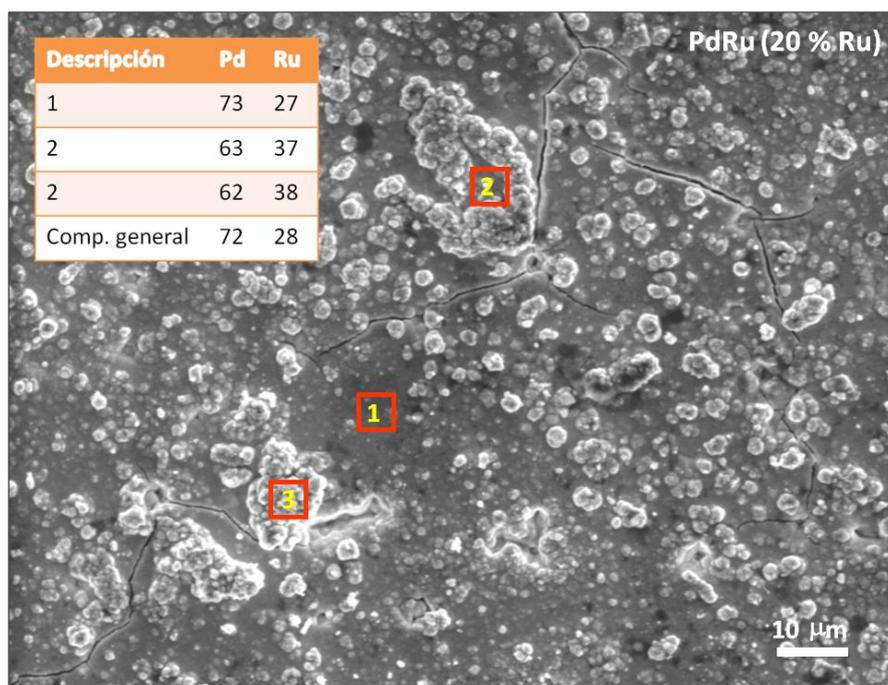


Figura 7: Micrografía superficial de una muestra PdRu obtenida con 20 % de Ru en la solución bimetálica con NaNO_2 . Composición obtenida por EDS en diferentes regiones de la superficie. Condiciones de síntesis: $[\text{Pd} + \text{Ru}] = 10$ mM, $T = 50$ ° C, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 30$ mM, $\text{pH} = 13,4$. Dos ciclos de tres co-deposiciones de una hora cada una.

Teniendo en cuenta que no se detectaron grietas en películas de Pd sintetizadas por el mismo método en condiciones análogas a las películas PdRu, y al observar los resultados reportados en la literatura, se puede inferir que el Ru podría tener una gran influencia en la formación de grietas en las películas de PdRu, aún en depósitos con bajo contenido de Ru (15 at% en la película). Si bien no se midió la dureza de las películas de PdRu obtenidas por co-deposición, se puede suponer que estas películas pueden presentar una mayor dureza en comparación con películas de Pd [4]. En la Tabla 2 se detallan los valores de módulo de Young, dureza Mohs y coeficiente de dilatación térmica lineal para algunos metales puros y el soporte SS 316 L. El módulo de Young del Ru es ~ 3,7 veces mayor que la del Pd, por lo que es posible que la mayor rigidez y dureza del Ru sea la causa de la formación de fisuras.

Tabla 2. Módulo de Young, dureza Mohs y coeficiente de dilatación térmica lineal

Metal	Módulo de Young (GPa)	Dureza Mohs	Coeficiente de dilatación térmica lineal (*10 ⁻⁶ m/ m K)
Au	79	2,5	14,2
Ag	83	2,5	19,5
Cu	110 – 128	3,0	16,6
Pd	121	4,7	11,8
SS 316 L	193	3,8	16,0
Ru	447	6,5	9,1

Otra posible causa en la formación de grietas puede deberse a tensiones originadas durante la síntesis debido a la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación térmica lineal entre el Ru, Pd y el SS 316 L. Se puede observar que el Pd y el Ru poseen un coeficiente notablemente menor en comparación con el soporte SS 316L. Sin embargo, debido a que la síntesis de estos materiales se realiza a 50 °C y luego se enfría a temperatura ambiente, se descarta que esta diferencia de temperatura sea una posible causa en la formación de grietas.

Teniendo en cuenta los resultados reportados por Chen y colaboradores [13], donde los autores justificaron la formación de fisuras debido a micro-tensiones

presentes en la mezcla Ru/RuOx, se analizaron muestras de PdRu mediante XPS con el objetivo de evaluar el estado de oxidación de los metales en la superficie. En la Figura 8 se puede observar el espectro de la zona del Ru 3d antes y después de tratar la muestra en la pre-cámara del instrumento a 400 °C en H₂/Ar durante 10 minutos.

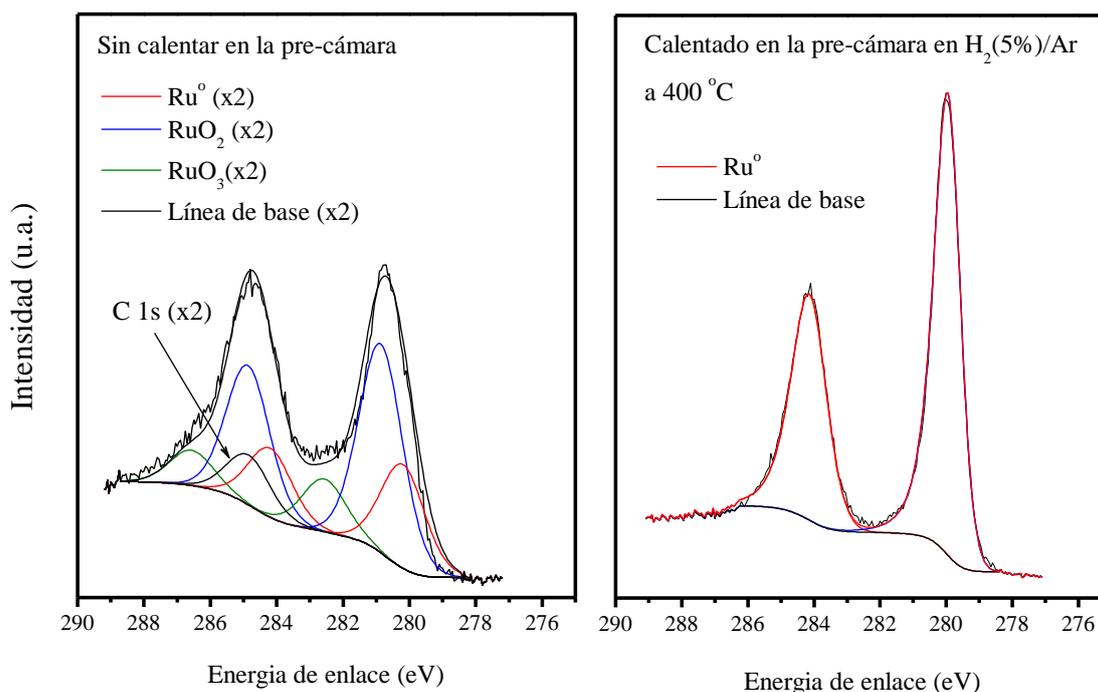


Figura 8: Espectro de XPS de la región 3d del Ru para una muestra PdRu (20 % Ru). Condiciones de síntesis: [Pd + Ru] = 10 mM, T = 50 ° C, [N₂H₄] = 30 mM, pH=13,4. Tres co-deposiciones de una hora cada una.

El ancho de los picos del espectro de la muestra sin calentar sugiere la presencia de más de una especie; ancho a la altura media igual a 1,35 eV frente a 0,95 eV de la muestra tratada en la pre-cámara. Con el propósito de determinar el estado de oxidación de las especies superficiales se realizó un ajuste de curvas del espectro de la muestra no calentada, para lo que se tuvieron en cuenta las siguientes especies con energías de enlace (EE) según las referencias [16-19]: Ru (EE Ru 3d_{5/2}: 280,2 eV), RuO₂ (EE Ru 3d_{5/2}: 280,9 eV), RuO₃ (EE Ru 3d_{5/2}: 282,5 eV), C (EE C 1s: 285,0 eV). El ajuste de curvas muestra la presencia de especies oxidadas de Ru (RuO₂ y RuO₃) en la muestra sin calentar, las que desaparecen luego del tratamiento en H₂, como se puede ver en el espectro de la muestra tratada con H₂. Estos resultados se encuentran en concordancia

con los reportados por Chen y colaboradores [13, 14], donde los autores observaron la presencia de óxidos de Ru y Ru metálico en la superficie de la muestra sintetizada sin tratar en H₂.

Si bien no se muestran los espectros Pd 3d de la muestra sin tratar y tratada en la pre-cámara, la posición de esta región del espectro indicó la presencia de Pd metálico (EE Pd 3d_{5/2} = 335,2 eV), en concordancia con otros autores [20, 21]. Estos resultados demuestran que la muestra no tratada presenta en la superficie Pd metálico y Ru parcialmente oxidado. Por lo tanto, la oxidación del Ru se puede producir durante o después de la síntesis. Si se supone válida la primera hipótesis, se debería detectar RuO_x en la fase volumétrica de la película de PdRu. Los análisis de difracción de rayos X realizados en muestras sintetizadas (ver sección 3.3.3) revelaron la presencia de una sola fase fcc, no observándose la presencia de óxidos de Ru. Este análisis sugiere que parte del Ru presente en la película se oxida en contacto con la atmósfera luego de ser sintetizado. Por lo tanto, como la presencia de especies Ru/RuO_x sólo se encuentran en la superficie, se descarta que este sea la causa en la formación de grietas.

Se puede concluir que la co-deposición de PdRu utilizando NaNO₂ en el complejo permite obtener películas bimetalicas con una morfología heterogénea con agregados que presentan una composición de Ru mayor a la promedio. Las muestras sintetizadas con 5, 10 y 20 % de Ru en solución mostraron una composición volumétrica de Ru mayor a la utilizada en el complejo PdRu. En todas las muestras sintetizadas se detectó la presencia de grietas que conectan todo el espesor de la película, desde el lado en contacto en el sustrato hasta la superficie externa, tal como se observó por microscopía de barrido en cortes transversales de películas. Estas grietas presentan a estos materiales como no aptos para su utilización en membranas para la separación de H₂.

Gade y colaboradores [4] emplearon una solución bimetalica sin NaNO₂ para la síntesis de membranas de PdRu. Los autores reportaron membranas con alta selectividad empleando soluciones con 0-10 % de Ru en el baño. Debido a los resultados obtenidos con NaNO₂, se decidió estudiar la co-deposición de PdRu utilizando una solución bimetalica similar a la reportada por Gade [4] optimizando las condiciones de síntesis.

3.3.2 Complejo sin NaNO₂: Efecto de las variables de síntesis sobre la morfología de la película de PdRu.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de la influencia de las variables de síntesis como temperatura de la solución, pH, concentración del agente reductor, presencia de agente complejante (EDTA), concentración relativa de metales en el complejo y velocidad de agitación sobre la velocidad de deposición, adherencia, morfología y composición de la película.

Efecto del pH del complejo sobre la morfología de las películas de PdRu

La influencia del pH del complejo sobre la morfología y velocidad de deposición de la película de PdRu no se ha reportado previamente. En esta Tesis se estudió el efecto del pH 11,5 y 14, utilizando una solución de NaOH como modificador del pH.

Se observó una disminución en el espesor de la película de PdRu al aumentar el pH a valores mayores que 11,5 (Fig. 9). Esto puede ser debido a la inestabilidad del complejo al aumentar el pH. Las micrografías de la Figura 10 muestran la morfología de la superficie de la película de PdRu obtenidas a pH 11,50, 12,75 y 14, respectivamente. Además de una disminución en el espesor, se observó una disminución en la adherencia entre la película metálica y el sustrato, y morfologías más heterogéneas al incrementar el pH. En la micrografía de la película de PdRu sintetizada a pH = 14 se pueden observar regiones en las que el sustrato no está cubierto, lo que se debe al desprendimiento de película. Debido a estos problemas, se seleccionó el valor más bajo de pH (pH = 11,5) para estudiar el efecto de la velocidad de agitación, concentración de hidracina, la temperatura del complejo, presencia de EDTA y concentración relativa de Pd y Ru. A un pH inferior a 11,5 se puede producir la precipitación de Pd. Yeung y colaboradores [22] estudiaron el efecto de la concentración de hidróxido de amonio sobre la velocidad de deposición de Pd. Estos autores observaron una disminución en la velocidad de deposición al aumentar la concentración de hidróxido de amonio y precipitación volumétrica del Pd al utilizar una baja concentración de esta base.

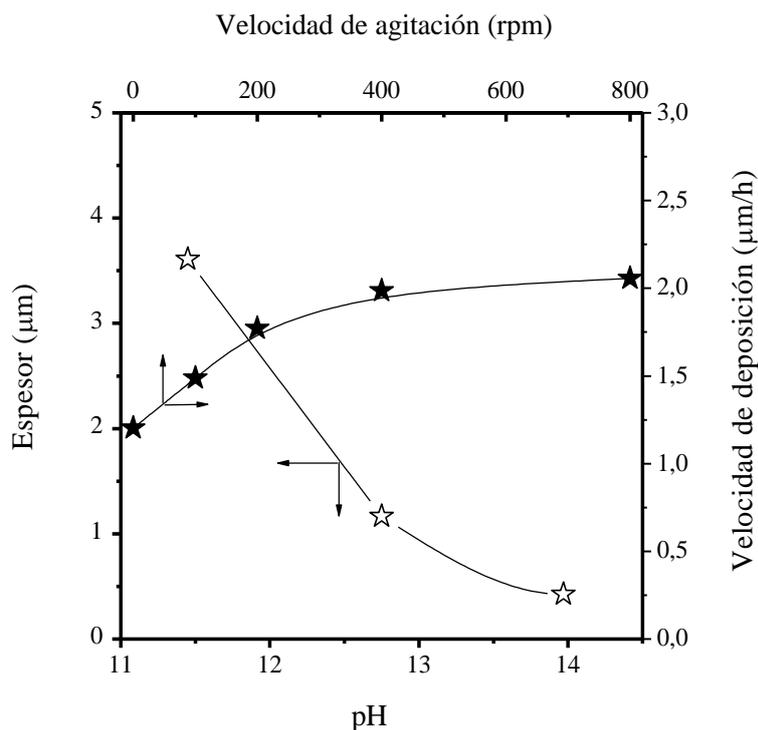


Figura 9: Efecto del pH ($\text{rpm}=0$) y la agitación ($\text{pH}=11,5$) sobre la velocidad de co-deposición. Condiciones de síntesis: $[\text{Pd} + \text{Ru}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Ru}] = 1 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{N}_2\text{H}_4] = 30 \text{ mM}$. Tres co-deposiciones de una hora cada una.

Efecto de la velocidad de agitación sobre la morfología y velocidad de deposición

Con el objetivo de reducir la limitación a la transferencia de masa sobre la cinética de deposición y mejorar la morfología de deposición de películas de PdRu, se realizó la co-deposición de PdRu con agitación de la solución. En la Figura 9 se puede observar la velocidad de deposición medida como espesor obtenido por hora ($\mu\text{m/h}$) en función de la velocidad de agitación (rpm). Los resultados muestran una influencia significativa de la agitación sobre la velocidad de deposición, observando un incremento en la velocidad de deposición desde $1,2 \mu\text{m/h}$ para la síntesis realizada sin agitación hasta $2,05 \mu\text{m/h}$ para la muestra obtenida a 800 rpm . Al observar los resultados, se puede inferir que la deposición de PdRu realizada sin agitación presenta una limitación de transferencia de masa externa, como se evidencia por el aumento en el espesor cuando se aumenta la velocidad de agitación. En la Figura 9 también se puede observar que no se obtuvo un

aumento adicional en la velocidad de deposición al superar la velocidad de agitación por encima de 400 rpm, lo que muestra que por encima de este valor la reacción de reducción de Pd y Ru controlan la velocidad de deposición. Comparando las micrografías de las muestras obtenidas a 200 y 800 rpm (Fig. 11), se observa una disminución en el tamaño y número de poros en la superficie de la película con el aumento de la velocidad de agitación.

Ayturk y colaboradores [8] estudiaron la cinética de deposición de Pd y Ag mediante deposición auto-catalítica utilizando agitación. En la síntesis de películas de Pd, los autores reportaron que a una velocidad de agitación entre 200 y 400 rpm, las micrografías muestran que la deposición de Pd fue notablemente más uniforme comparada con las películas obtenidas sin agitación. Al estudiar la cinética de deposición de la Ag, los autores reportaron que los depósitos de Ag obtenidos a 100 rpm son más uniformes en comparación con los depósitos de Ag obtenidos sin agitación (rpm = 0). Los autores afirman que en presencia de agitación se obtienen depósitos con morfología uniforme debido a un aumento en la velocidad de nucleación [11].

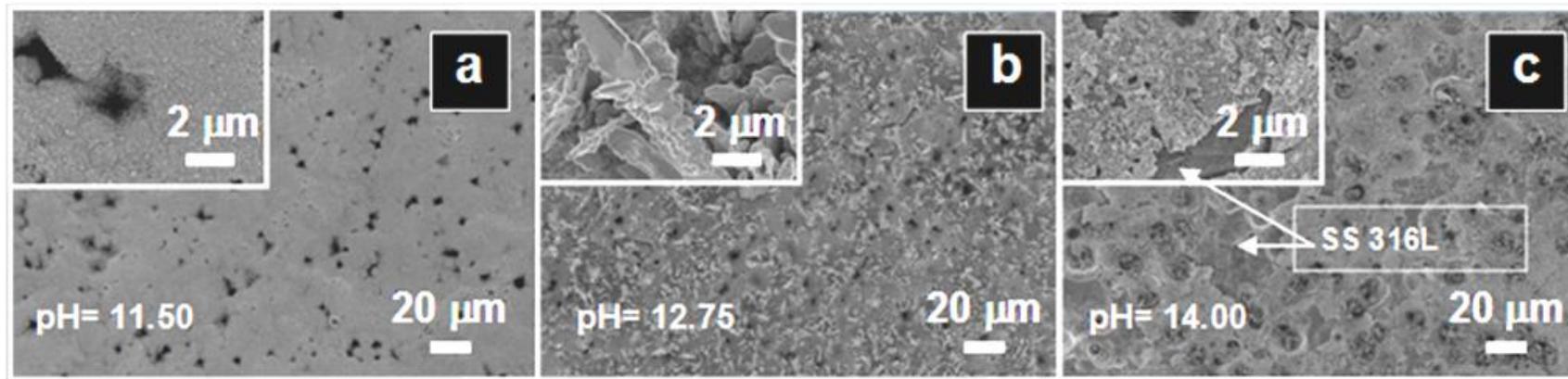


Figura 10: Efecto del pH sobre la morfología de película PdRu: (a) pH = 11,50, (b) pH = 12,75 y (c) pH = 14. Condiciones de síntesis: [Pd + Ru] = 10 mM, [Ru] = 1 mM, T = 50 ° C, [N₂H₄] = 30 mM. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Sin NaNO₂.

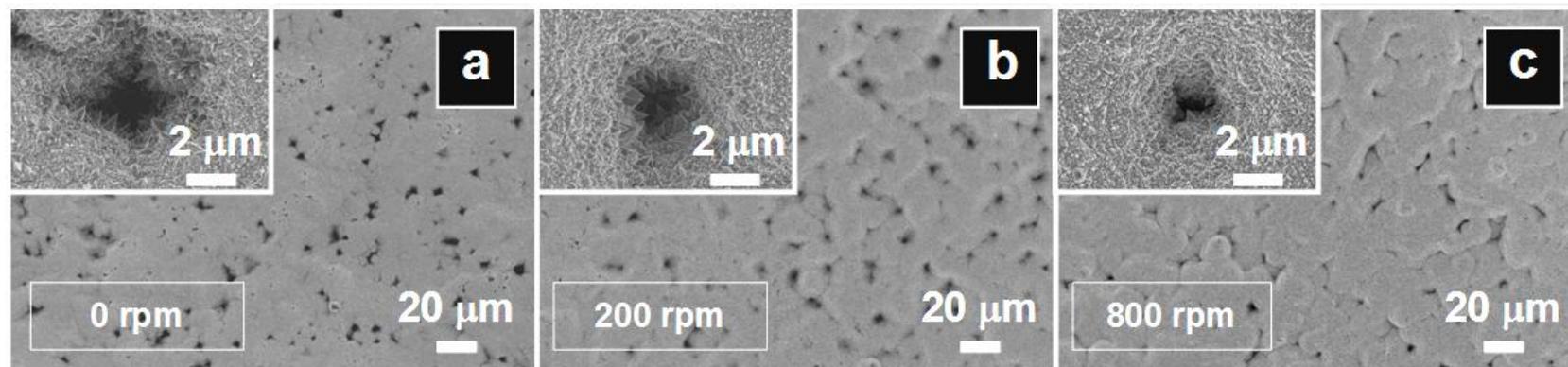


Figura 11: Efecto de la velocidad de agitación sobre la morfología. (a) 0 rpm, (b) 200 rpm y (c) 800 rpm. Condiciones de síntesis: [Pd + Ru] = 10 mM, [Ru] = 1 mM, T = 50 ° C, [N₂H₄] = 30 mM, pH = 11,5. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Sin NaNO₂.

Efecto del EDTA sobre la morfología y velocidad de deposición

Para evitar la contaminación de carbono proveniente del EDTA y mejorar la eficiencia de la síntesis, se realizaron experimentos similares a 50 °C con y sin EDTA, variando la concentración de hidracina. Se emplearon dos concentraciones de Ru en la solución bimetálica ($[Ru] = 1, 2 \text{ mM}$) con el objetivo de estudiar la influencia de este parámetro sobre la composición de la película.

La Figura 12 muestra la velocidad de deposición en ($\mu\text{m/h}$) obtenida para dos concentraciones de hidracina (30 y 10 mM), $[Ru] = 1\text{mM}$, con y sin EDTA. En ambos casos (con y sin EDTA) se observó una disminución en la velocidad de deposición al disminuir la concentración de hidracina, siendo este comportamiento más evidente en ausencia de EDTA. Estos resultados son coincidentes con los reportados en la literatura, donde algunos autores estudiaron la cinética de deposición del Pd en presencia de EDTA y reportaron que la velocidad de deposición de este metal es proporcional a $[\text{N}_2\text{H}_4]^{0,64-0,81}$ [8, 9, 22].

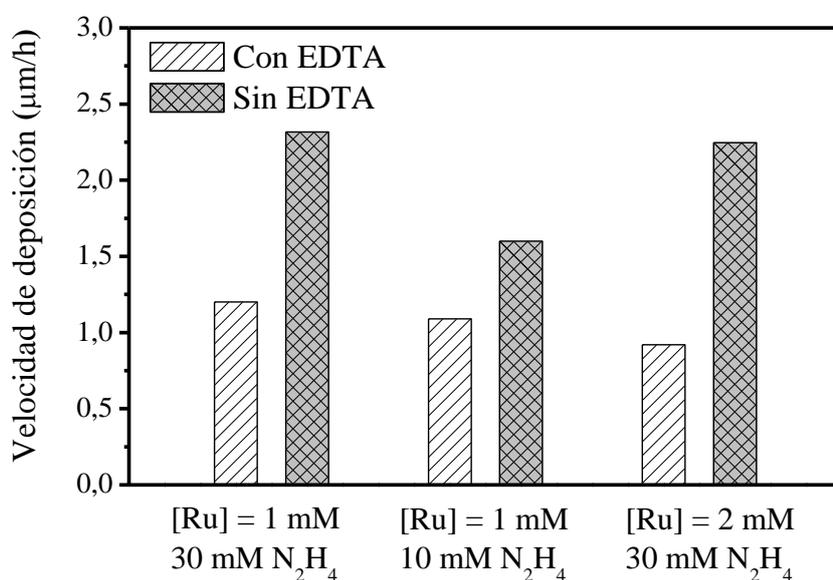


Figura 12: Efecto de $[Ru]$ e $[hidracina]$ sobre el espesor de las muestras de PdRu sintetizados con y sin EDTA. Condiciones de síntesis: $[Ru + Pd] = 10 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ °C}$, $\text{pH} = 11,5$. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Sin NaNO_2 .

Al aumentar la relación $[Ru] / [Pd+Ru]$ de 0,1 a 0,2 en la solución con EDTA, los resultados revelaron una leve disminución de la velocidad de deposición de PdRu. Es decir que al disminuir la concentración de Pd, manteniendo $[Ru+Pd] = 10$ mMolar, disminuye la velocidad de deposición.

Las experiencias realizadas sin EDTA presentaron una evidente mejora en la eficiencia de deposición – velocidad de deposición – debido a que al no agregar EDTA aumenta la concentración de las especies $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ y $[Ru(NH_3)_4OHCl]^+$ libres en la solución, las cuales son los reactivos en las reacciones de reducción del Pd y el Ru [2, 12].

El análisis de las micrografías proporciona información sobre la etapa controlante en la co-deposición (transferencia de masa, la cinética de la reacción o por una combinación de ambos). Morfologías no uniformes, generalmente caracterizadas por un crecimiento vertical, reflejan una clara limitación externa de la transferencia de masa, mientras que morfologías uniformes son características del control químico o mixto [8, 23].

Las Figuras 13a, c y e muestran las micrografías de las películas de PdRu sintetizadas con EDTA y las Figuras 13b, d y f las películas sintetizadas sin EDTA. Todas las muestras obtenidas sin EDTA presentaron morfologías más heterogéneas en comparación con las muestras preparadas con EDTA. Además, las muestras preparadas sin EDTA presentaron grietas, como se muestra en la Figura 13b. Los depósitos PdRu obtenidos sin EDTA con 30 mM hidracina y diferentes concentraciones de Ru (Fig. 13b y f) tienen una morfología dendrítica similar, mientras que la muestra con la menor concentración de hidracina (Fig. 13d) presenta una morfología menos heterogénea, probablemente debido a una menor velocidad de reacción. Comparando las imágenes de SEM de las muestras de PdRu obtenidas sin EDTA y 30 mM de hidracina, se puede deducir que ambas muestras presentan una fuerte limitación de transferencia de masa. Los depósitos de PdRu obtenidos con EDTA presentan una morfología homogénea con ligeras diferencias entre ellos. Se observaron morfologías similares de las muestras sintetizadas con EDTA empleando una concentración de hidracina de 30 mM y 10 mM.

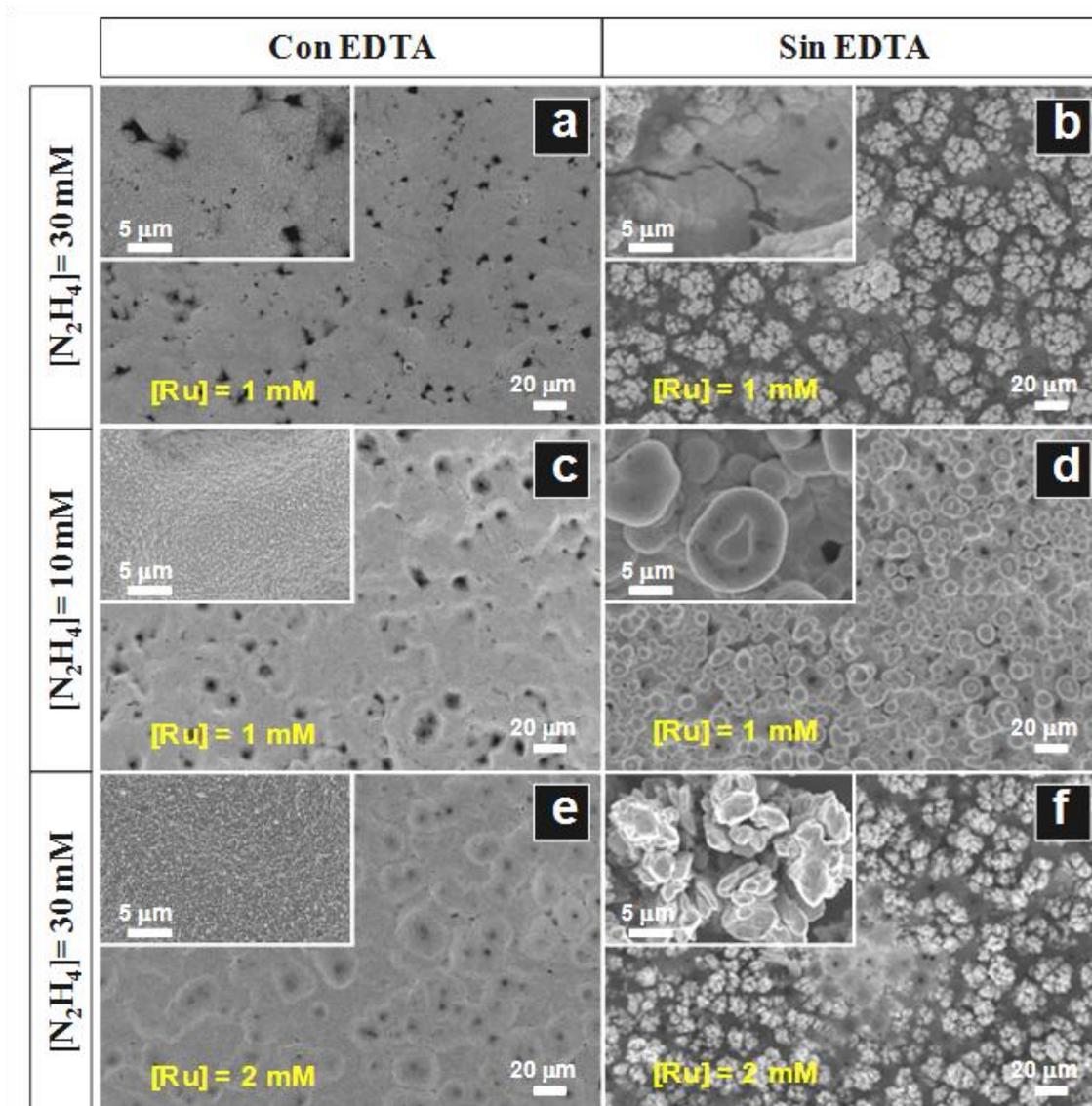


Figura 13: Efecto del Ru y la hidracina sobre la morfología de la película PdRu sintetizado con EDTA (a, c y e) y sin EDTA (b, d y f). Condiciones de síntesis: $[\text{Ru} + \text{Pd}] = 10 \text{ mM}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 11,5$. Tres co-deposiciones de una hora cada una.

Mientras que los resultados reflejan un aumento en la eficiencia de deposición para las muestras sintetizadas sin EDTA, estas presentan grietas (ver Fig. 13b) y morfologías dendríticas (ver Fig. 13b, d y f). Gade y colaboradores [4] estudiaron la síntesis de membranas de PdRu por co-deposición auto-catalítica sin utilizar EDTA en el complejo. A diferencia de los resultados observados en esta Tesis, estos autores [4] reportaron la síntesis de membranas PdRu con buena adherencia al sustrato, alta

selectividad y morfologías homogéneas.

Las micrografías SEM obtenidas con alta magnificación (Fig. 14) obtenidas para las muestras sintetizadas con y sin EDTA permiten determinar si el depósito de los metales está limitado por la transferencia de masa. Las películas metálicas obtenidas sin EDTA presentaron una morfología dendrítica similar, mientras que las muestras obtenidas con EDTA (Fig. 14d, e y f), presentan estructuras metálicas ordenadas como se observa en las micrografías de los poros.

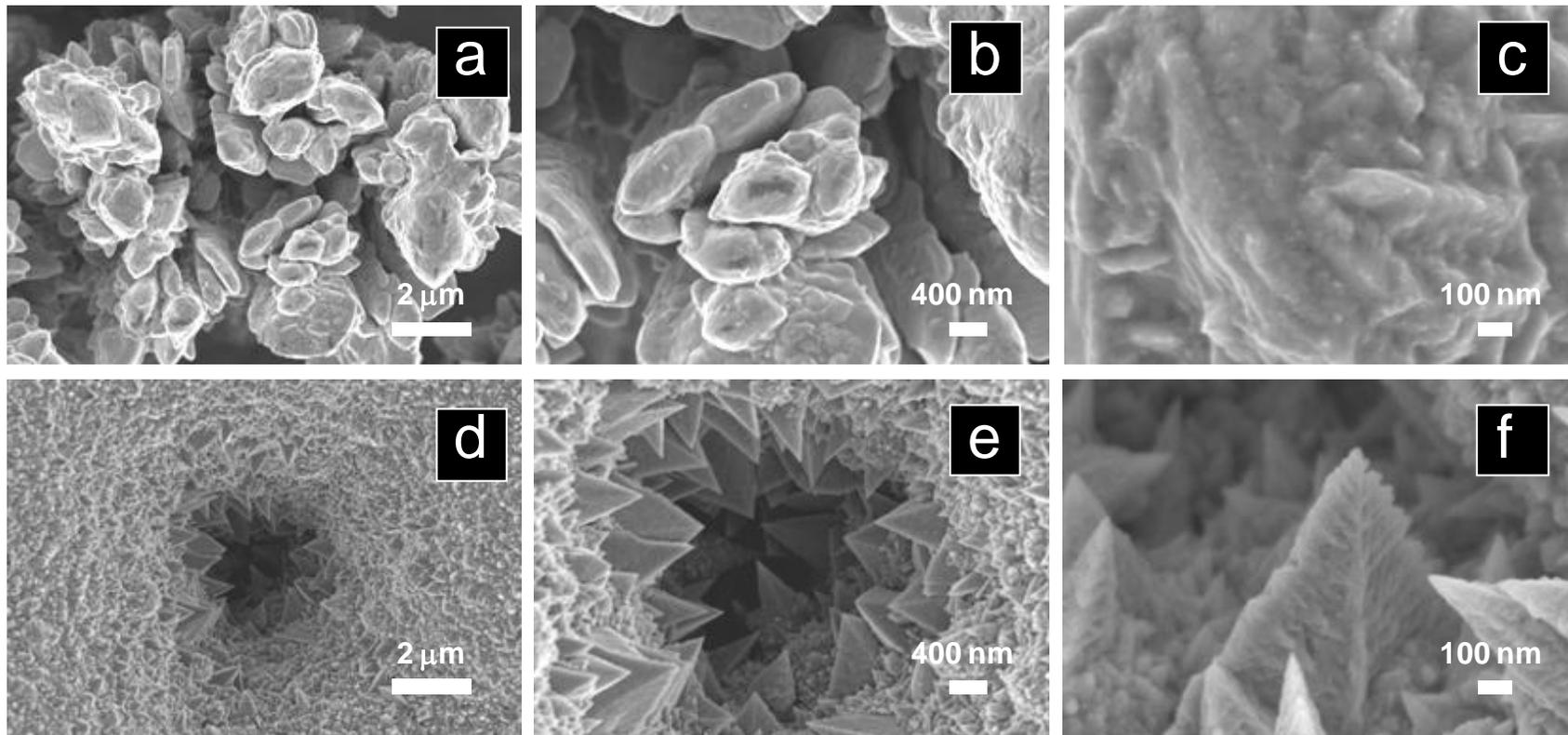


Figura 14: Micrografías SEM con alta magnificación obtenidas para depósitos PdRu. Efecto del EDTA sobre la morfología de las películas PdRu sintetizados sin EDTA (a, b, c) y con EDTA (d, e, f).

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de deposición de PdRu

En este punto se presentan los resultados de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de deposición de PdRu. En la Figura 15 se representa la velocidad de deposición al variar la temperatura de síntesis entre 30 y 80 ° C. Se puede observar que la velocidad de co-deposición de PdRu se encuentra fuertemente influenciada por la temperatura de la solución de Pd y Ru. Un aumento significativo del 100 % en la velocidad de deposición se obtuvo al aumentar la temperatura desde 30 °C hasta 60 °C. Por encima de 60 °C se evidenció disminución de la velocidad de deposición, la que está asociada a la descomposición de la hidracina y a una desestabilización del complejo de PdRu. Estos resultados son concordantes con los reportados por Ayturk y colaboradores [8]. Estos autores reportaron la descomposición de hidracina y la precipitación volumétrica de Pd y Ag a temperaturas mayores que 60 °C, debido a la inestabilidad del complejo.

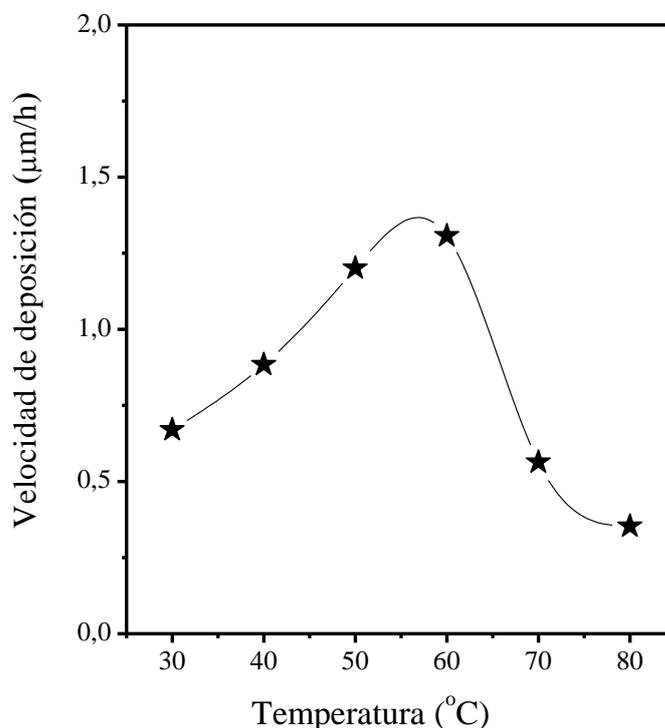


Figura 15: Efecto de la temperatura en el espesor de las muestras PdRu. Condiciones de síntesis: [Ru + Pd] = 10 mM, [N₂H₄] = 30 mM, [Ru] = 1 mM, pH = 11,5. Tres co-deposiciones de una hora cada una.

Efecto de las variables de síntesis sobre la composición volumétrica

Con el objetivo de estudiar el efecto de las variables de síntesis como pH, concentración de Ru e hidracina y presencia de EDTA sobre la composición volumétrica, se analizaron las muestras sintetizadas mediante espectroscopia de rayos X dispersiva en energía. En las páginas 108 – 110 se muestran las micrografías con la zona analizada marcada en color rosa, el correspondiente espectro para cada zona y una tabla donde se detalla el análisis composicional volumétrico.

En la Figura 16 se pueden observar las micrografías y espectros de las muestras sintetizadas a pH 12,75 y 14 con EDTA. La muestra sintetizada a pH 14 muestra zonas no cubiertas por la película de PdRu, como se puede corroborar por la presencia de los elementos que componen el acero inoxidable 316 L del soporte y un bajo contenido de Pd.

No se observaron diferencias apreciables en la composición para las muestras sintetizadas con EDTA sin agitación y a 800 rpm (Fig. 17). En el mismo sentido, no se detectaron diferencias en la composición para muestras sintetizadas con 10 y 20 % Ru en el complejo (Fig. 17).

Las muestras sintetizadas sin EDTA a pH 11,50 mostraron un aumento en la composición de Ru al aumentar la concentración de hidracina y Ru (Fig. 18), además reflejaron contenidos levemente mayores de Ru en comparación con muestras análogas sintetizadas con EDTA.

A partir de los resultados de composición volumétrica de las diferentes muestras analizadas, se puede concluir que las condiciones de síntesis no tienen una gran influencia en la composición de los depósitos. Sin embargo, se observaron cambios considerables en la morfología de las películas al variar el pH y al suprimir el EDTA del complejo.

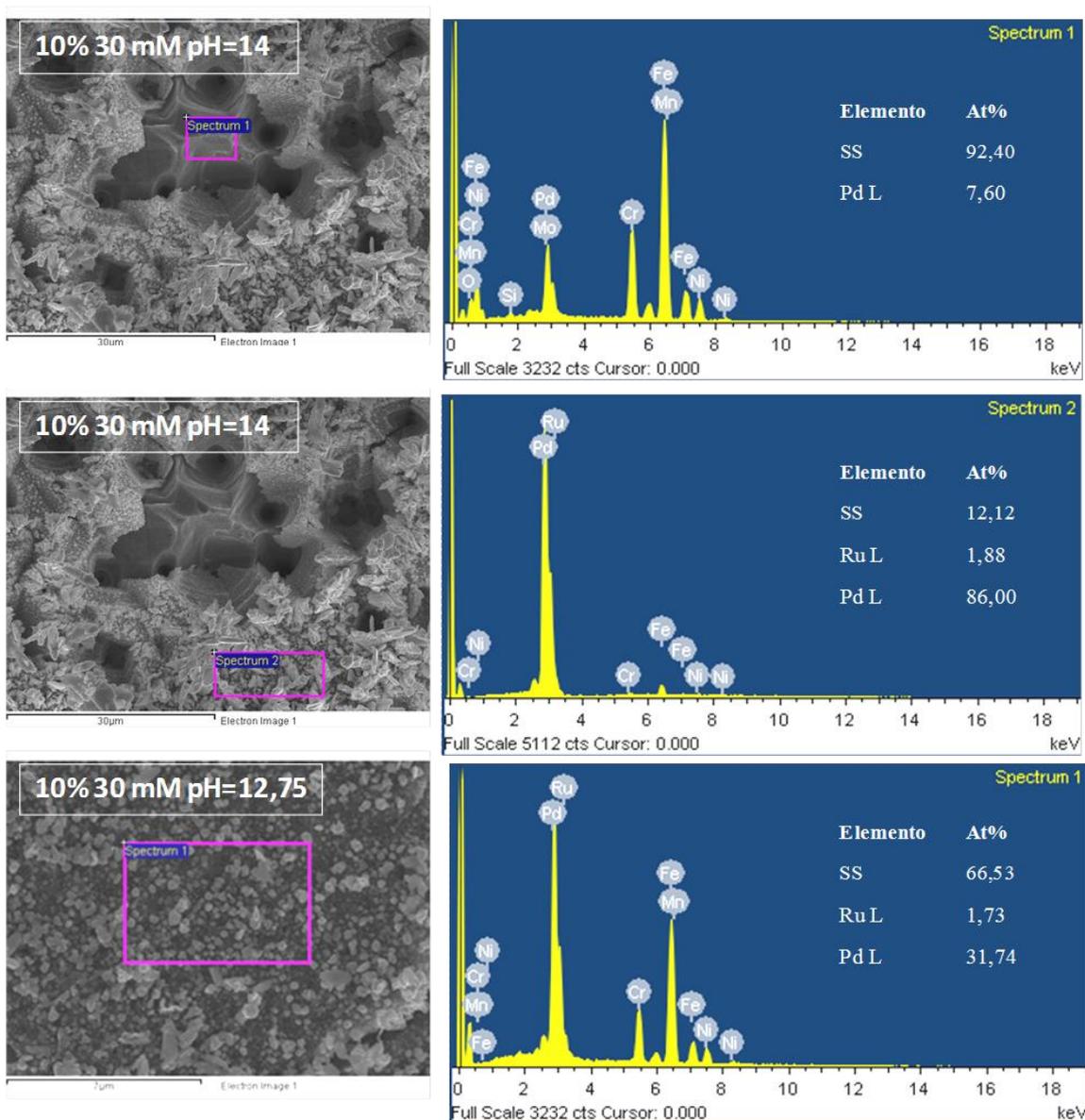


Figura 16: Efecto del pH sobre la composición volumétrica de las muestras PdRu (10 % Ru, 30 mM N_2H_4). Condiciones de síntesis: $[Ru + Pd] = 10$ mM, $[Ru] = 1$ mM. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Sin $NaNO_2$.

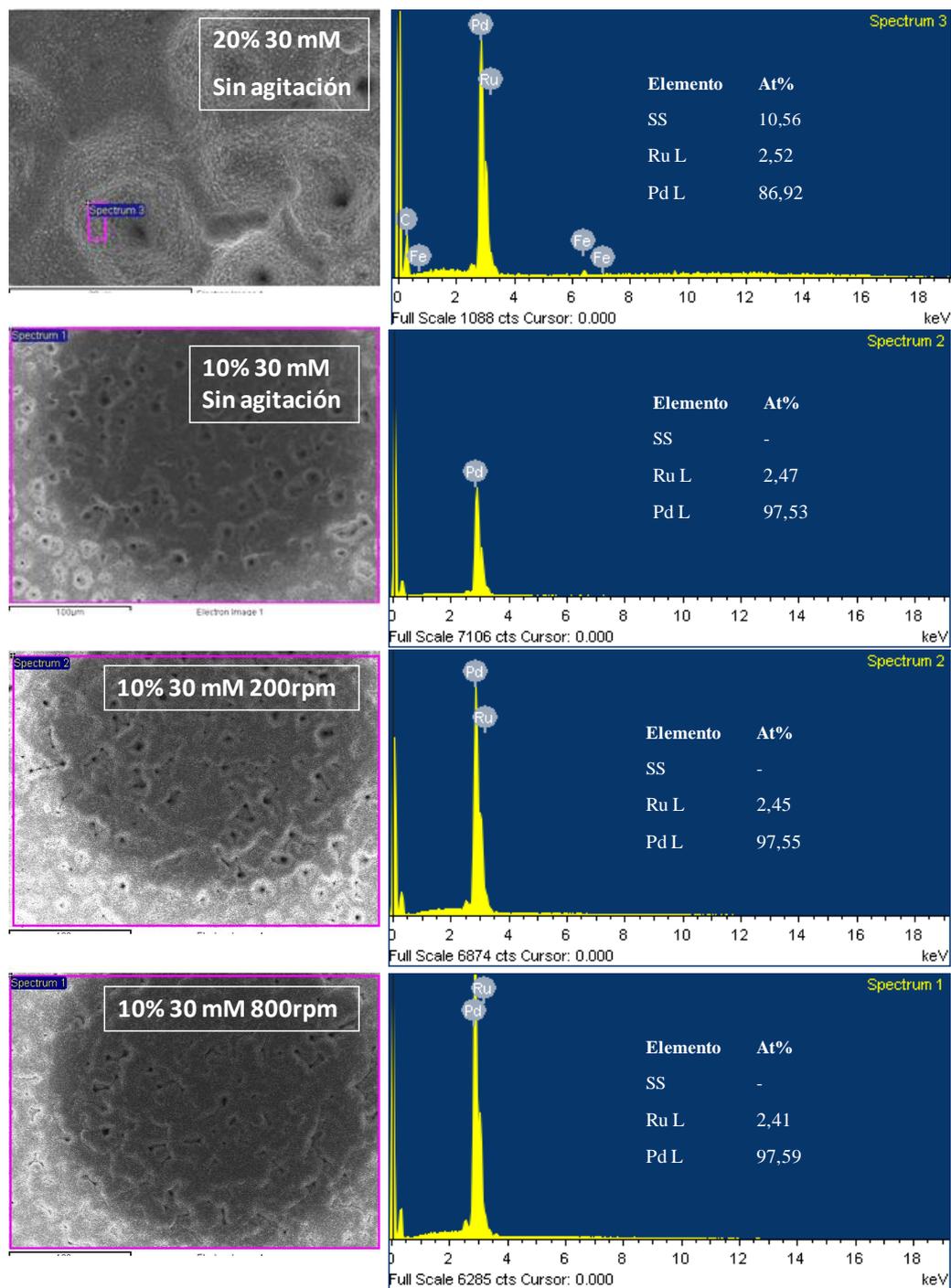


Figura 17: Efecto de [Ru] y la velocidad de agitación sobre la composición volumétrica de las muestras PdRu (10/20 % Ru, 30 mM N_2H_4). Condiciones de síntesis: [Ru + Pd] = 10 mM, pH = 11,50. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Sin $NaNO_2$.

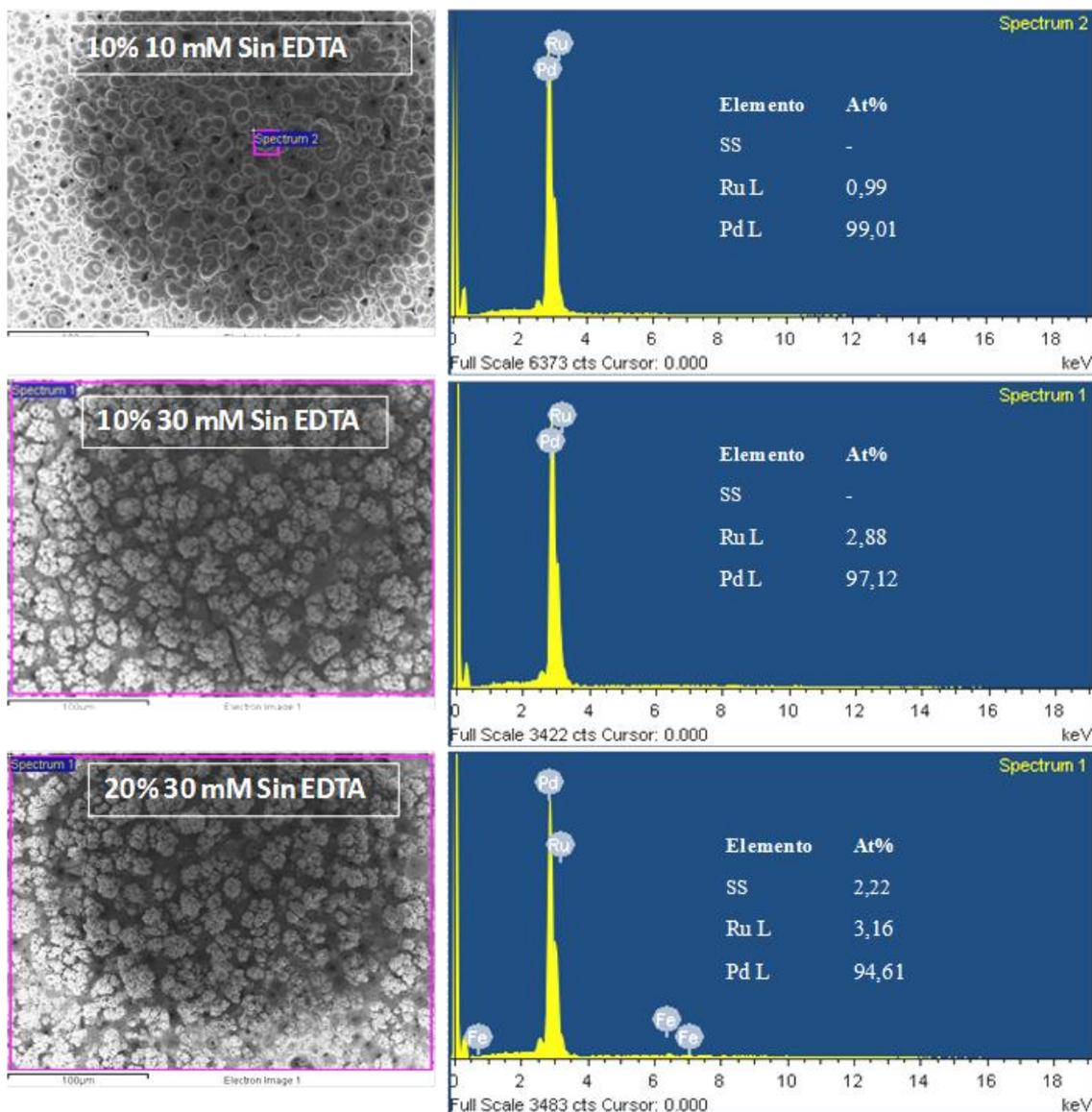


Figura 18: Efecto de [Ru] y la [N₂H₄] sobre la composición volumétrica de las muestras PdRu sintetizadas sin EDTA (10/20 % Ru, 10/30 mM N₂H₄). Condiciones de síntesis: [Ru + Pd] = 10 mM, pH = 11,5. Tres co-deposiciones de una hora cada una. Sin NaNO₂.

3.3.3 Análisis de fases mediante DRX

Las fases metálicas fueron investigadas mediante difracción de rayos X. La Figura 19a muestra los difractogramas de las muestras sintetizadas con y sin NaNO₂ en el complejo luego de tres co-deposiciones de una hora. Se puede observar que los difractogramas de las muestras sintetizadas con y sin NaNO₂ presentan una fase fcc con

picos en la misma posición que el Pd puro. Sin embargo, el difractograma de la muestra sintetizada con NaNO_2 presenta picos más anchos, lo que demuestra que estas muestras presentan dominios cristalinos de menor tamaño que las muestras sintetizadas sin NaNO_2 . Teniendo en cuenta además, que en la muestra de PdRu sintetizada con NaNO_2 sin calentar, no se detectaron picos asociados a la fase hcp (hexagonal close pack) del Ru (27 at% en la película), se puede decir que los difractogramas indicarían la presencia de una sola fase. Algunos autores [24, 25] han reportado la obtención de una aleación a partir de la síntesis simultánea de los elementos que la componen. Bandhari [24] reportó la formación directa de la aleación PdAg mediante la deposición auto-catalítica simultánea de Pd y Ag a $\text{pH} = 1,5$ utilizando KCl como agente complejante y HCHO como agente reductor. Chen y colaboradores [25] también reportaron la formación de la aleación PtRu a partir de la co-deposición de Pt y Ru sobre un catalizador de carbón, donde se detectó el mismo patrón de difracción que el Pt (fcc), con un corrimiento leve en 2θ .

Sin embargo, luego de calentar la muestra sintetizada con NaNO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas se detectó la presencia de otra fase, la cual se puede apreciar por la aparición de un pico en $2\theta = 38,3^\circ$ (ver Fig. 19b) el cual coincide con la posición de uno de los picos de la fase hcp del Ru puro. Si se observa el diagrama de fase del sistema PdRu (ver Fig. 20) se puede ver que con la composición de la muestra sintetizada con NaNO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Pd}_{73}\text{Ru}_{27}$) se obtienen dos fases, una de composición $\text{Pd}_{97}\text{Ru}_3$ y otra de $\text{Pd}_5\text{Ru}_{95}$ (Composición leída de la Figura) [26]. De acuerdo a datos reportados en la literatura [27] la aleación $\text{Pd}_{97}\text{Ru}_3$ posee estructura cristalina fcc con parámetros de red similares al Pd y la aleación $\text{Pd}_5\text{Ru}_{95}$ estructura hcp con parámetros de red similares al Ru [27]. De este análisis se puede concluir que la fase fcc representa una aleación PdRu con alto contenido de Pd y la incipiente fase hcp representa una aleación PdRu con alto contenido de Ru.

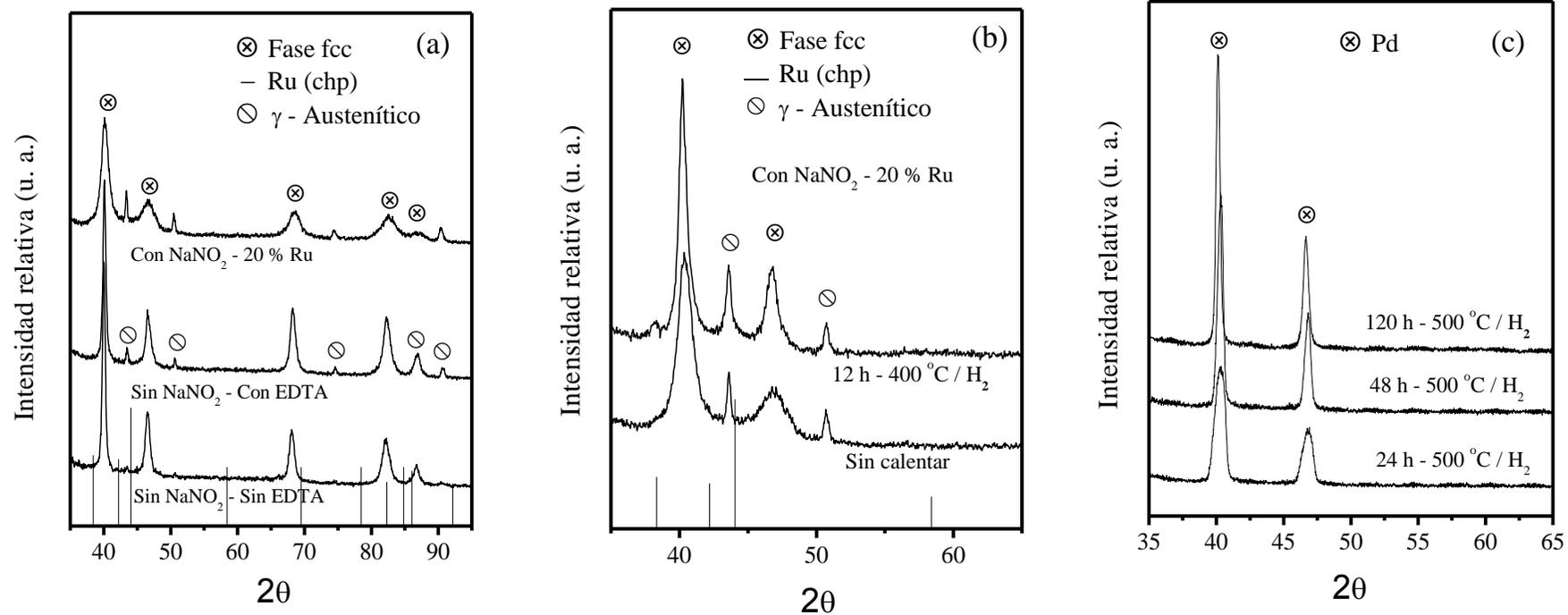


Figura 19: Patrones de difracción de las películas PdRu (a) sintetizadas con (con y sin EDTA) y sin NaNO₂, (b) sintetizada con NaNO₂ antes y después de calentada 12 horas a 400 °C y (c) sintetizada sin NaNO₂ calentada 24, 48 y 120 horas a 500 °C. Condiciones de síntesis: (a) y (b) Tres co-deposiciones de una hora cada una, (c) seis co-deposiciones de una hora cada una

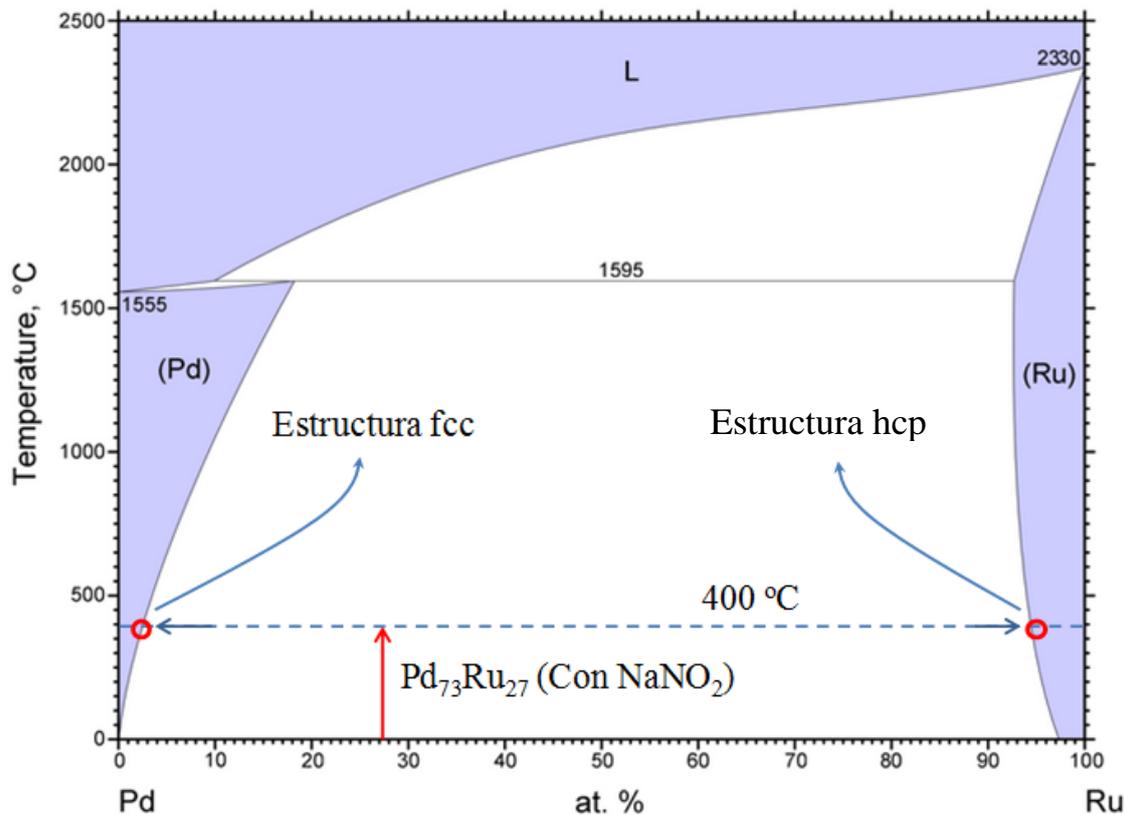


Figura 20: Diagrama de fase PdRu [26]

En los depósitos obtenidos sin NaNO₂ se detectaron patrones de difracción de una fase fcc similar al Pd y los de la fase γ -austenítica del acero inoxidable (soporte). Al igual que en la muestra sintetizada con NaNO₂ (Pd₇₃Ru₂₇) no se detectó la fase hcp del Ru puro.

Una muestra de PdRu sintetizada con seis deposiciones de una hora y sin NaNO₂ en la solución, se calentó en H₂ a 500 °C durante 24 horas, 48 y 120 y se analizó por difracción de rayos X (Fig. 19c) con el objetivo de investigar las fases y la posible formación de la aleación durante el calentamiento. Como se muestra en la Figura 19c sólo se detectó una fase fcc similar al Pd. A diferencia de la muestra Pd₇₃Ru₂₇ calentada a 400 °C, la cual se encuentra en una zona con mezcla de dos fases, la muestra sintetizada sin NaNO₂ de composición Pd₉₈Ru₂ calentada a 500 °C se encuentra en una zona del diagrama de fase con una sola fase rica en Pd (Ver Fig. 20). De acuerdo a este

análisis la muestra sintetizada sin NaNO_2 presenta una sola fase luego de calentarla a $500\text{ }^\circ\text{C}$, con parámetros de fase similares al Pd [27]. El único cambio que se observó en estos difractogramas fue una disminución en el ancho a la altura media de los picos al aumentar el tiempo de calentamiento, lo que indica un aumento del tamaño de dominio cristalino [28, 29].

3.4 Conclusiones

Se estudió la síntesis de películas de PdRu mediante deposición auto-catalítica simultánea utilizando dos soluciones bimetálicas, una con y otra sin NaNO_2 . Las experiencias realizadas con NaNO_2 mostraron películas de PdRu con composiciones de Ru mayor a la utilizada en la solución. Todas las películas de PdRu sintetizadas con NaNO_2 presentaron la formación de grietas en las tres composiciones de Ru estudiadas (5, 10 y 20 % en la solución bimetálica).

Luego se realizó la optimización de la síntesis utilizando una solución bimetálica sin NaNO_2 , donde se estudió la influencia de las variables de síntesis en la co-deposición de películas de PdRu sobre la adherencia con el sustrato, la morfología y la composición superficial y volumétrica. Las experiencias donde se varió el pH del complejo entre 11,50 y 14,00, mostraron películas más delgadas de metal, más heterogéneas y con menor adherencia al aumentar el pH. Las películas sintetizadas sin EDTA en el complejo presentaron una mejora en la eficiencia de la deposición. Sin embargo, los depósitos sintetizados sin EDTA presentaron morfologías heterogéneas, dendríticas y con baja adherencia. El rango de temperatura $50 - 60\text{ }^\circ\text{C}$ fue el óptimo para maximizar la velocidad de deposición. Los depósitos de PdRu sintetizados en esta etapa presentaron una composición de Ru considerablemente menor que en los depósitos sintetizados con NaNO_2 . A diferencia de las muestras sintetizadas con NaNO_2 , las películas sintetizadas sin NaNO_2 no mostraron la formación de grietas, lo que está relacionado en el primer caso con el mayor contenido de Ru presente en los depósitos.

A partir del estudio de la influencia de las variables de la síntesis, se obtuvieron películas de PdRu libres de defectos mediante deposición auto-catalítica simultánea empleando un complejo a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y pH 11,5, alta concentración de hidracina y EDTA como estabilizante. En estas condiciones se sintetizaron películas homogéneas, obteniéndose altas velocidades de deposición y buena adherencia con el sustrato. Estos

resultados son de gran importancia en la síntesis de membranas de PdRu para la purificación de hidrógeno.

Bibliografía

- [1] Okuno K. Application of electroless Ru deposits for electronics materials, *Plating and surface finishing* 77 (1990) 48–52.
- [2] Mallory GO, Hajdu JB. *Electroless Plating - Fundamentals and Applications*. American Electroplaters and Surface Finishers Society, New York, 1990.
- [3] Mishchenko AP, Sarylova ME, Litvinov IA, Bezruk LI, Gryaznov VM. Influence of heat-treatment conditions on formation of pore structure of surface layer of palladium-ruthenium alloy foil. *Russian Chemical Bulletin* 34 (1985) 475-478.
- [4] Gade SK, Keeling MK, Davidson AP, Hatlevik O, Way JD. Palladium-ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6484-6491.
- [5] Pomerantz N, Ma YH. Effect of H₂S on the Performance and Long-Term Stability of Pd/Cu Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4030-4039.
- [6] Ryi S-K, Li A, Lim CJ, Grace JR. Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation. *Int. J. Hydrogen* 36 (2011) 9335–9340.
- [7] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd–Ag–Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *J. Membr. Sci.* 306 (2007) 1–7.
- [8] Ayturk ME, Ma YH. Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths. *J. Membr. Sci.* 330 (2009) 233-245.
- [9] Cheng YS, Yeung KL. Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique. *J. Membr. Sci.* 158 (1999) 127-141.
- [10] Li A, Grace JR, Lim CJ. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part I: Pre-treatment of porous stainless steel substrate. *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 175-181.
- [11] Ma YH, Akis BC, Ayturk ME, Guazzone F, Enqwall EE, Mardilovich IP. Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2936-2945.
- [12] Hyland L. PhD Thesis: Electroless deposition of group eight metal. University of Hull, Inglaterra, 1995.

- [13] Chen J, Wang L, Wu P. Preparation and characterization of ruthenium films via an electroless deposition route. *Thin Solid Films* 518 (2010) 7245–7248.
- [14] Chen J, Huang S, Wu P, Lin P. Electroless deposition of Ru films on Si substrates with surface pretreatments. *Thin Solid Films* 529 (2013) 426–429.
- [15] Zheng Q, Dierre F, Corregidor V, Crocco J, Bensalah H, Plaza JL, Alves, Dieguez E. Electroless deposition of Au, Pt, or Ru metallic layers on CdZnTe. *Thin Solid Films* 525 (2012) 56–63
- [16] Shen JY, Adnot S, Kaliaguine S. An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium. *Appl Surf Sci* 51 (1991) 47-60.
- [17] Mc Evoy J, Gissler W. ESCA Spectra and Electronic Properties of Some Ruthenium Compounds. *Phys. Status Solidi A* 69 (1982) 91-96.
- [18] Kim KS, Winograd N. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces. *J. Catal.* 35 (1974) 66-72.
- [19] Dementjev AP, Maslakov KI. Possibilities of C 1s XPS and N(E) C KVV Auger spectroscopy for identification of inherent peculiarities of diamond growth. *Appl Surf Sci* 253 (2006) 1095-1100.
- [20] Hillebrecht FU, Fuggle JC, Bennett PA, Zolnierrek Z. Electronic structure of Ni and Pd alloys. II. X-ray photoelectron core-level spectra. *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2179-2193
- [21] Hoflund GB, Hagelin HAE, Weaver JF, Salaita GN. ELS and XPS study of Pd/PdO methane oxidation catalysts Original Research Article. *Appl Surf Sci* 205 (2003) 102-112.
- [22] Yeung KL, Christiansen SC, Varma A. Palladium composite membranes by electroless plating technique: Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance. *J. Membr. Sci.* 159 (1999) 107-122.
- [23] Bhandari R, Ma YH. Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology. *J. Membr. Sci.* 334 (2009) 50–63.
- [24] Bhandari R. PhD Thesis: The synthesis of Pd-Ag composite membranes for H₂ separation using electroless plating method. Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Estados Unidos, 2010.
- [25] Zhu J, Su Y, Cheng F, Chen J. Improving the performance of PtRu/C catalysts for methanol oxidation by sensitization and activation treatment. *J Power Sour* 166 (2007) 331–336.

- [26] Gurler R. A computer assessment of the Ru-Rh and Ru-Pd systems. *J. Alloys Compd.* 191 (1993) 31-35.
- [27] Tripathi SN, Bharadwaj SR, Dharwadkar SR. The Pd-Ru System. *J. Phase Equilib.* 14 (1993) 638-642.
- [28] Tarditi AM, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization. *Surf. Sci.* 605 (2011) 62-71.
- [29] Mekonnen W, Arstad B, Klette H, Walmsley JC, Bredesen R, Benvik H, Holmestad R. Microstructural characterization of self-supported 1.6 μm Pd/Ag membranes. *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 337-348.

CAPÍTULO 4

*Síntesis y caracterización de membranas de
aleaciones ternarias*

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE ALEACIONES TERNARIAS

4.1 Resumen

Con el objetivo de desarrollar nuevas membranas compuestas de aleaciones ternarias de Pd, se estudió la deposición de películas de PdRuAg y PdAgAu mediante la técnica deposición auto-catalítica y la formación de las aleaciones homogéneas empleando diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En una primera etapa se sintetizaron películas de PdRuAg con diferentes contenidos de Ag (5, 10 y 20 at%) y se estudió la distribución de los elementos en el espesor de las películas mediante mapeo EDS y la morfología de los depósitos. En una etapa siguiente se sintetizaron dos discos de la aleación PdRuAg.

Los resultados de mapeo elemental mostraron que las tres películas de PdRuAg presentaron una distribución homogénea de los elementos luego del tratamiento en H₂ puro a 500 °C durante 120 horas. Los análisis de SEM mostraron que la película PdRuAg con mayor contenido de Ag (~20 at%) presentó una morfología dendrítica. Luego del tratamiento térmico se pudo detectar la completa formación de la aleación mediante DRX.

En el caso del sistema PdAgAu, se sintetizaron películas con diferentes contenidos de Ag. A diferencia de la aleación PdRuAg, las películas de PdAgAu mostraron la formación incompleta de la aleación luego del tratamiento en H₂ puro a 500 °C durante 120 horas. Luego de un segundo tratamiento en H₂ puro a 600 °C durante 48 horas se observó la completa formación de la aleación PdAgAu. Mediante SEM se observó una mayor influencia de la Ag sobre la morfología de la muestra con ~14 at% de Ag.

4.2 Introducción

El empleo de aleaciones binarias de Pd en membranas compuestas para su aplicación en la purificación de H₂ ha sido muy estudiado con el objetivo de obtener mejores permeabilidades y tolerancia a gases corrosivos como CO y H₂S. Muchos autores han reportado el efecto promotor de la Ag sobre la permeabilidad de H₂ [1, 2]. Sin embargo, esta aleación presenta baja o nula resistencia a la formación de sulfuros al tratarla con pequeñas dosis de H₂S. En contraste con el sistema PdAg, la aleación PdAu con contenidos de Au > 10 at% ha sido reportada como resistente a la formación de sulfuros, mientras que la composición de Au donde se maximiza la permeabilidad se encuentra alrededor del 5 at% [1]. Pocos autores han estudiado la influencia de un tercer metal en aleaciones binarias sobre la permeabilidad y la tolerancia a gases corrosivos [3, 4]. A partir de los resultados reportados sobre las aleaciones PdAg y PdAu, resulta de gran interés estudiar el sistema ternario PdAgAu, el cual combina una aleación binaria con efecto promotor sobre la permeabilidad (PdAg) con otra con alta resistencia a H₂S (PdAu). Otro sistema ternario que ha mostrado una permeabilidad superior a la aleación PdAg es el sistema PdAgRu. Uemiya y colaboradores [2] observaron una permeabilidad tres veces mayor en una membrana Pd₆₉Ag₃₀Ru₁ en comparación con una membrana de PdAg. Sin embargo, en esta aleación (PdAgRu) no se ha reportado la tolerancia a H₂S.

Las membranas se deben tratar térmicamente para formar una aleación determinada y para estudiar sus propiedades permo-selectivas. En el caso de las membranas compuestas (película depositada sobre un soporte) la función principal del soporte es brindar mayor estabilidad mecánica a la película. Sin embargo, durante un tratamiento a alta temperatura es importante seleccionar soportes que posean coeficientes de dilatación térmica similar a los metales que conforman la película metálica. En algunos soportes la difusión de componentes de este hacia la película que ocurre a altas temperaturas puede provocar una disminución de la permeabilidad de la membrana. Debido a esto es necesario emplear agentes modificantes del soporte (Ej: Al₂O₃) que actúen como una barrera difusiva y que mantengan buena adherencia entre en sustrato y la película.

Pocos autores han estudiado la cinética de la reacción sólido - sólido de dos o más fases metálicas para formar una aleación [5, 6]. Sin embargo, se sabe que en los sistemas de películas multicapa, la capa inicial de producto formado en la interfaz de las capas reactivas actúa como una barrera de nucleación y como barrera difusiva. Si bien

un aumento de la temperatura ayuda a superar progresivamente la barrera de nucleación, otros aspectos como la morfología y los puntos de contacto entre las dos fases para formar la aleación pueden afectar de forma apreciable la velocidad de nucleación [5].

El estudio de estrategias para lograr la formación de diferentes aleaciones es un tema de gran interés debido a las importantes aplicaciones de las aleaciones en el campo de la medicina, electrónica y catálisis, entre otros. En la síntesis de membranas, se han reportado numerosos trabajos sobre sistemas binarios como PdAg y PdCu, y en menor medida PdAu y aleaciones ternarias de Pd. Como se mencionó en el Capítulo 3, las estrategias de tratamientos térmicos para obtener una aleación de composición homogénea dependen del método empleado para la síntesis. Las películas sintetizadas mediante deposición secuencial de dos o más metales requerirán mayores temperaturas o tiempos de tratamiento para formar la aleación en comparación con métodos donde se depositen los metales de manera simultánea. En este último caso, las partículas de los metales componentes de la aleación (depositados en forma simultánea) están en contacto íntimo favoreciendo la difusión inter-metálica durante la etapa de formación de la aleación. Por otro lado, en el caso de la deposición secuencial donde los metales se depositan formando capas intercaladas, éstos deben difundir para formar una solución homogénea y luego formar la aleación. Sin embargo, la deposición simultánea de dos o más metales presenta algunos problemas como: control de la composición volumétrica, obtención de morfologías homogéneas y velocidad de deposición controlada.

Pocos autores han estudiado la síntesis de membranas de PdAg mediante deposición auto-catalítica simultánea [7-10]. Algunos de estos autores han reportado la formación de la aleación binaria empleando tratamientos térmicos a 500 °C en H₂; Pacheco Tanaka y colaboradores [10] observaron mediante DRX la formación de la aleación luego de tratar una membrana Pd₈₅Ag₁₅ durante 4 horas a 500 °C. En contraste con estos resultados, membranas de PdAg obtenidas mediante deposición secuencial han requerido temperaturas mayores de 500 °C para formar la aleación [11]. En el caso de películas binarias obtenidas por deposición secuencial es importante tener en cuenta los espesores depositados y la morfología de las mismas.

A diferencia de lo reportado para aleaciones binarias, pocos autores han reportado la síntesis de membranas de aleaciones ternarias mediante deposición secuencial [12, 13]. Tarditi y colaboradores [12] estudiaron la formación de la aleación Pd₇₉Ag₄Cu₁₆ sintetizada mediante deposición auto-catalítica secuencial de Pd-Ag-Cu. Los autores

[12] reportaron la formación de la aleación fcc luego de 162 horas en H₂ a 500 °C. Bredezen y colaboradores [4] reportaron la síntesis de membranas de aleaciones ternarias PdAgX (X: Au, Cu, Mo, Y) mediante deposición simultánea de los metales por magnetron sputtering. Los autores detectaron mediante DRX la fase fcc de las cuatro aleaciones estudiadas luego de la deposición.

A partir de los resultados discutidos sobre la síntesis y formación de películas de aleaciones binarias y ternarias se puede concluir que el tratamiento térmico (temperatura - tiempo) a emplear para formar una aleación binaria o ternaria dependerá de numerosos factores como: método de deposición (secuencial - simultánea), metales depositados (análisis de las temperaturas Tamman), espesores depositados.

Con el objetivo de desarrollar nuevas membranas compuestas de aleaciones ternarias de Pd que combinen una alta permeabilidad al H₂ y tolerancia al H₂S, se estudió la síntesis y formación de las aleaciones PdAgAu y PdAgRu.

En este Capítulo se describen los detalles de la síntesis y de la caracterización fisicoquímica de las diferentes aleaciones investigadas en esta Tesis.

4.3 Acondicionamiento y modificación de los soportes

Membranas de aleaciones ternarias de PdRuAg y PdAgAu fueron sintetizadas sobre discos porosos de acero inoxidable 316 L. En la Figura 1 se pueden observar un esquema de los soportes utilizados (discos grado 0,1 µm y discos no porosos). Previo al lavado con solución alcalina [14], los soportes no porosos fueron pulidos y luego tratados con una mezcla HCl/HNO₃ con el objetivo de aumentar la rugosidad y aumentar la adherencia con las películas metálicas [15].

Los soportes se lavaron empleando una solución alcalina (NaOH, 49,72 g L⁻¹; Na₂CO₃, 65 g L⁻¹; Na₂HPO₄, 16,75 g L⁻¹) y alcohol isopropílico. Luego, estos se secaron a 120 °C durante toda la noche y posteriormente se sometió a un tratamiento de oxidación a 500 °C, en mufla durante 12 h, antes de realizar la modificación del soporte.

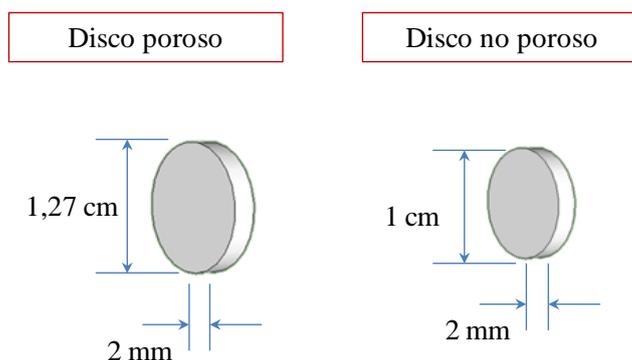


Figura 1: Esquema y dimensiones de los soportes utilizados

En la Tabla 1 se resumen los sustratos utilizados en la síntesis de las aleaciones PdRuAg y PdAgAu. Los discos no porosos (NPSSD) se utilizaron para estudiar la síntesis de la aleación PdRuAg, mientras que los discos porosos (PSSD) se utilizaron para estudiar las propiedades permo-selectivas; los soportes PSSD se utilizaron además para estudiar la tolerancia al H_2S en las dos aleaciones.

Luego del calentamiento en mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas los soportes porosos fueron modificados con el objetivo de evitar la inter-difusión metálica y disminuir el tamaño de poros. Los soportes PSSD fueron modificados con ZrO_2 [16] y Al_2O_3 [17]. Previo a la síntesis de las membranas, todos los sustratos fueron activados según el procedimiento descrito en el Capítulo 2; se depositaron pequeñas partículas de Pd (ver Ecuación 4-1) que actúan como catalizador de las reacciones de deposición metálica. Todas las membranas de aleaciones ternarias fueron calentadas en H_2 puro a $500/600\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos con el objetivo de formar las aleaciones ternarias. Las membranas de aleaciones binarias y ternarias que se utilizaron para evaluar sus propiedades permo-selectivas en H_2 puro y en presencia de H_2S fueron sintetizadas sobre soportes PSSD modificados con ZrO_2 . Mediante la modificación con ZrO_2 — estudiada y optimizada en nuestro grupo de trabajo [16] — se pueden sintetizar membranas con menores espesores manteniendo alta selectividad con mayores flujos de H_2 . En la Figura 2 se muestra un esquema con las etapas de acondicionamiento, modificación y tratamientos térmicos para las membranas de aleaciones ternarias soportadas en sustratos PSSD y NPSSD.



Tabla 1: Soportes utilizados en la síntesis de membranas de aleaciones ternarias

Soporte	Modificador	Aplicación
NPSSD	No modificado	Optimización síntesis PdRu y PdRuAg
PSSD 0,1 μm	Al_2O_3	Tratamiento en 1000 ppm H_2S
PSSD 0,1 μm	ZrO_2	Permeación en H_2 y $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

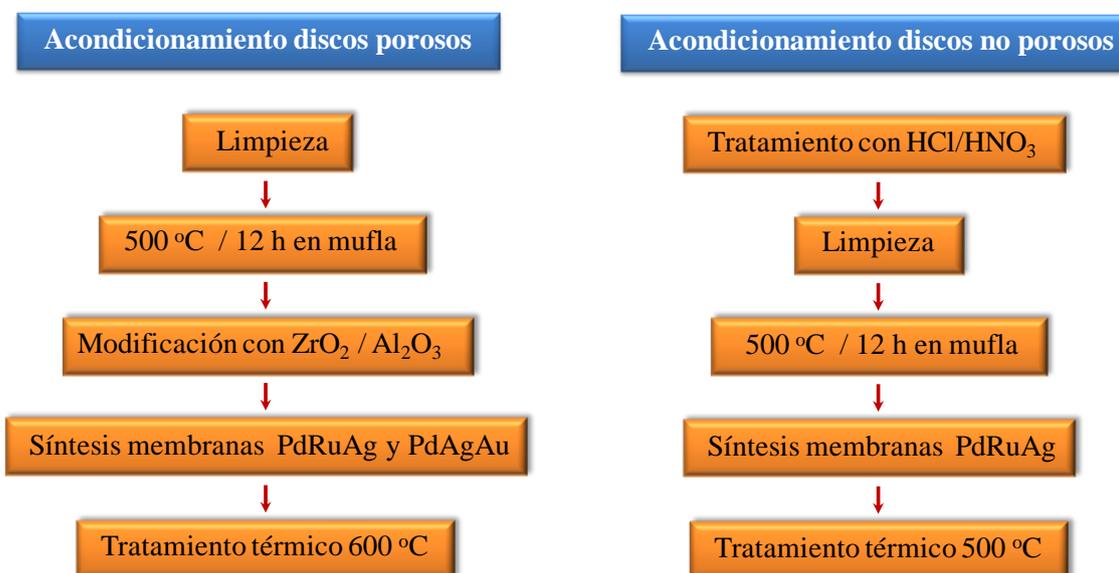


Figura 2: Etapas de acondicionamiento y modificación de los discos porosos y no porosos.

4.4 Síntesis de una membrana Pd₉₀Ag₁₀

Con el propósito de evaluar las propiedades permo-selectivas y compararla con membranas de aleaciones ternarias de PdRuAg y PdAgAu, se sintetizó una membrana Pd₉₀Ag₁₀ mediante deposición auto-catalítica secuencial. A continuación se detallan las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de la misma, siendo la deposición de Ag común en la síntesis de las membranas de aleaciones ternarias (PdRuAg y PdAgAu) sintetizadas y evaluadas en esta Tesis. Los tiempos de deposición de Pd y Ag empleados en la síntesis de esta membrana fueron los mismos que los utilizados en la síntesis de las aleaciones de PdRuAg y PdAgAu.

En la Figura 3 se muestra un esquema de las etapas en la síntesis de la membrana binaria.

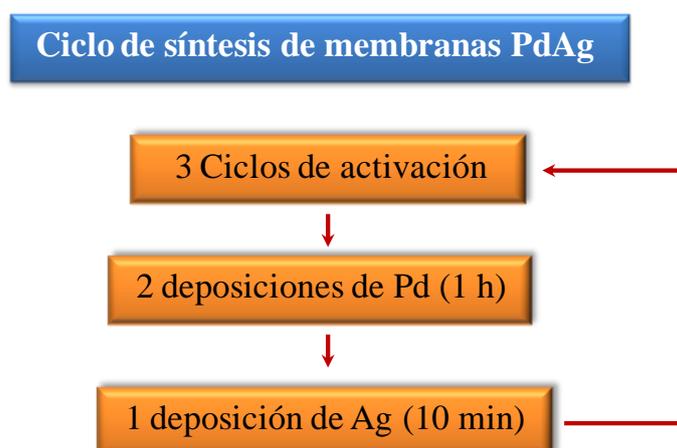
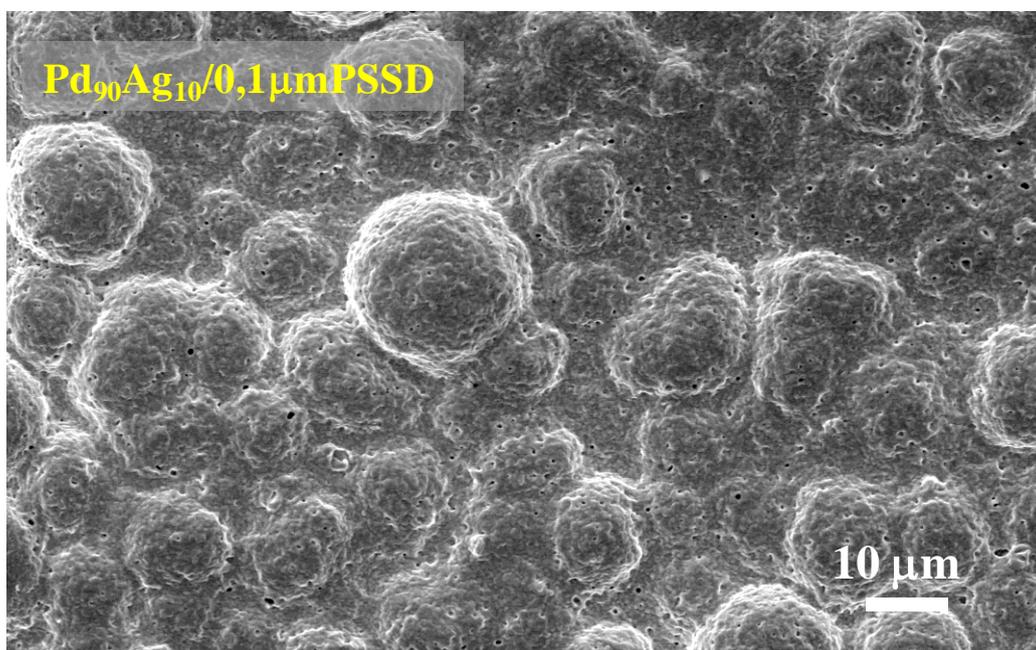


Figura 3: Etapas en la síntesis de películas de PdAg

En la Tabla 2 se resumen las condiciones y composición de las soluciones utilizadas en la síntesis de la membrana. En la Figura 4 se muestra una imagen de la vista superior obtenida por SEM luego de tratar la membrana 72 horas en H₂ a 600 °C. En los Capítulos 5 y 7 se presentan los resultados de la caracterización permo-selectiva en H₂ y en H₂S/H₂, respectivamente.

Tabla 2: Composición de las soluciones de los complejos y condiciones de síntesis

Componentes y condiciones	Pd	Ag
Hidracina (mM) ^a	10	10
28-30% NH ₄ OH (M)	9,8	9,8
Na ₂ EDTA (g/L)	180	180
PdCl ₂ (mM)	20,3	-
AgNO ₃ (mM)	-	10
pH	11,5	11,5
Temperatura (°C)	50	50

^a Agente reductor**Figura 4:** Vista superior obtenida por SEM de la membrana Pd₉₀Ag₁₀.

4.5 Síntesis de membranas de PdRuAg

Estudio de la síntesis y formación de la aleación de películas de PdRuAg

En el Capítulo 3 se estudió la influencia de las variables de la síntesis de películas de PdRu mediante deposición auto-catalítica simultánea y se adoptaron las mejores condiciones para la síntesis de membranas de PdRu. Con el objetivo de desarrollar membranas de aleaciones ternarias de PdRuAg, se estudió la deposición de películas de PdRuAg sobre sustratos no porosos mediante la técnica deposición auto-catalítica. Muchos autores han reportado la naturaleza dendrítica de los depósitos de Ag obtenidos por deposición auto-catalítica [5, 18, 19]. Este tipo de morfología heterogénea puede generar porosidad en la membrana, lo que puede provocar una disminución en la selectividad al H₂. Por este motivo se decidió estudiar la influencia del contenido de Ag sobre la morfología de los depósitos. En la Figura 5 se muestran las etapas en un ciclo de síntesis de películas de PdRuAg soportados sobre NPSSD.

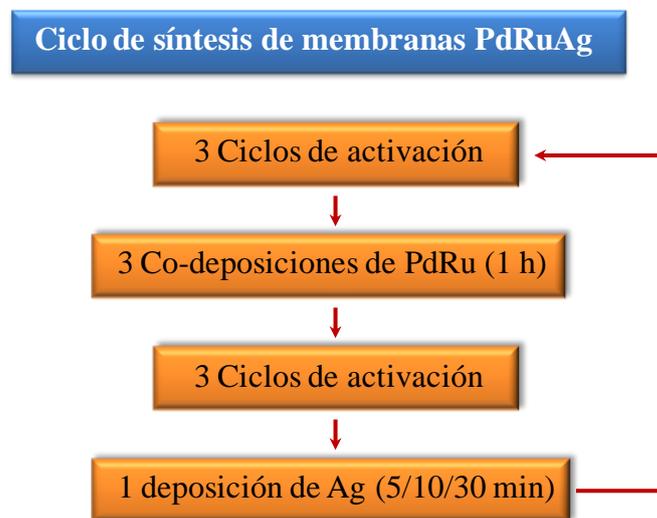


Figura 5: Etapas en la síntesis de películas de PdRuAg

En la Tabla 3 se detallan las condiciones de la síntesis y las concentraciones utilizadas en la solución bi-metálica de PdRu y el complejo de Ag.

Tabla 3: Composición de las soluciones de los complejos y condiciones de síntesis

Componentes y condiciones	PdRu	Ag
Hidracina (mM) ^a	30	10
28-30% NH ₄ OH (M)	4,3	9,8
Na ₂ EDTA (g/L)	80	180
PdCl ₂ (mM)	9	-
HCl (mM)	0,03	-
RuCl ₃ .3H ₂ O (mM)	1	-
AgNO ₃ (mM)	-	10
pH	11,5	11,5
Temperatura (°C)	50	50

^a Agente reductor

Se sintetizaron depósitos de PdRuAg con tres contenidos de Ag diferentes variando el tiempo de deposición de Ag, 5, 10 y 30 minutos. Las películas de PdRuAg se sintetizaron empleando dos ciclos de deposición (ver Fig. 5), alcanzando un espesor ~ 10 μm para las tres películas. Luego de la síntesis, las muestras fueron tratadas térmicamente en H₂ puro a 500 °C durante 120 horas con el objetivo de estudiar la formación de la aleación ternaria. En la Figura 6 se presentan los difractogramas de las muestras ternarias y una muestra Pd₉₈Ru₂ luego del tratamiento térmico. Todas las muestras presentaron la formación de la fase fcc, observándose un corrimiento hacia menores valores de 2θ al aumentar el tiempo de deposición de Ag. Esta observación fue reportada por Vegard [20], donde el autor enunció una regla empírica que establece que el parámetro de red de una aleación binaria puede calcularse a partir de los parámetros de red de los metales puros. Si se tiene una aleación formada por dos elementos, H_xK_{1-x} donde “x” es el % atómico, el parámetro de red de esta aleación se puede calcular según la Ecuación (4-2):

$$a_{HK} = x a_H + (1-x) a_K \quad (4-2)$$

Donde “ a_i ” es el parámetro de red de cada fase cristalina y “ x ” la composición de “H” en la aleación. A partir de esta ecuación, y mediante un análisis de DRX se puede obtener la composición de una aleación.

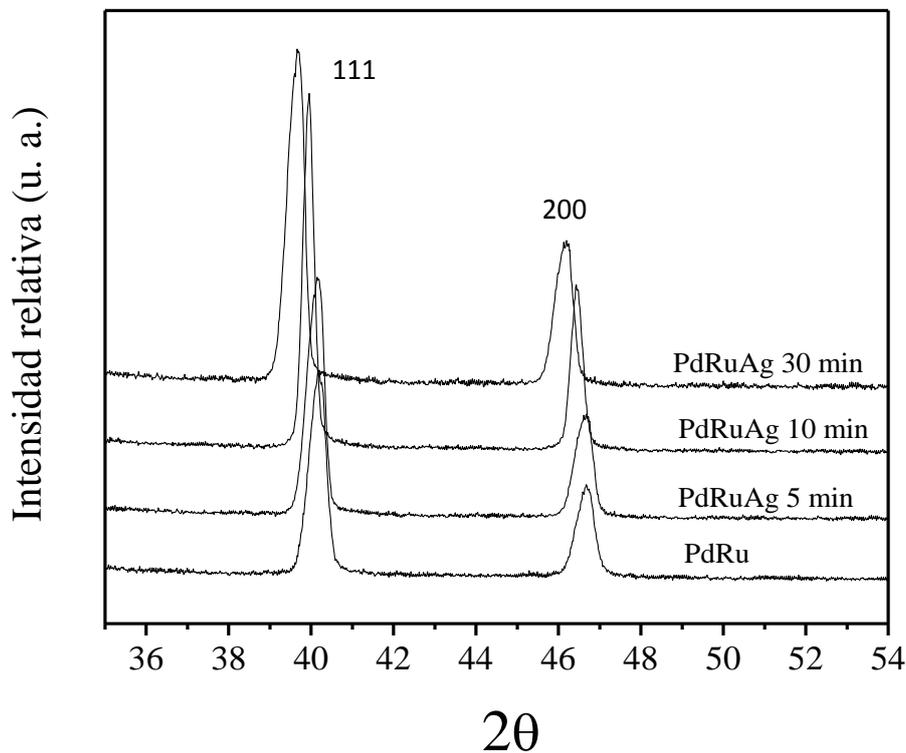


Figura 6: Difractogramas de muestras tratadas 120 horas en H_2 puro a $500^\circ C$ $Pd_{98}Ru_2$ y PdRuAg sintetizadas con 5, 10 y 30 minutos de Ag.

Si bien la ley de Vegard es válida para un sistema binario, se utilizó la Ecuación (4-2) para estimar los parámetros de red de la aleación ternaria PdRuAg debido a que se hizo la suposición de que el sistema binario PdRu se comporta como una fase y la Ag como la otra fase. De los difractogramas obtenidos para las muestras de PdRu y PdRuAg (ver Fig. 6) se puede calcular el parámetro de red para cada aleación a partir de la siguiente ecuación [21]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (4-3)$$

Donde “ d_{hkl} ” es la distancia interatómica entre dos planos cristalinos determinados por los índices de Miller (h,k,l). El parámetro “ d_{hkl} ” se puede obtener con la posición de los picos de cada plano mediante la ecuación de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (4-4)$$

Donde “ λ ” es la longitud de onda de la radiación utilizada (1,54 Å) y “ θ ” es el ángulo de un determinado pico de difracción (hkl). En la Figura 7 se representa el parámetro de red (a) en función de la composición de Ag obtenida por EDS para las muestras Pd₉₈Ru₂ y PdRuAg sintetizadas con 5, 10 y 30 minutos de Ag. El parámetro de red de todas las muestras se determinó utilizando la posición del pico más intenso (1 1 1) mediante las ecuaciones (4-3) y (4-4). Los valores representados en la Figura 7 muestran una baja dispersión respecto a los valores teóricos esperados (línea punteada).

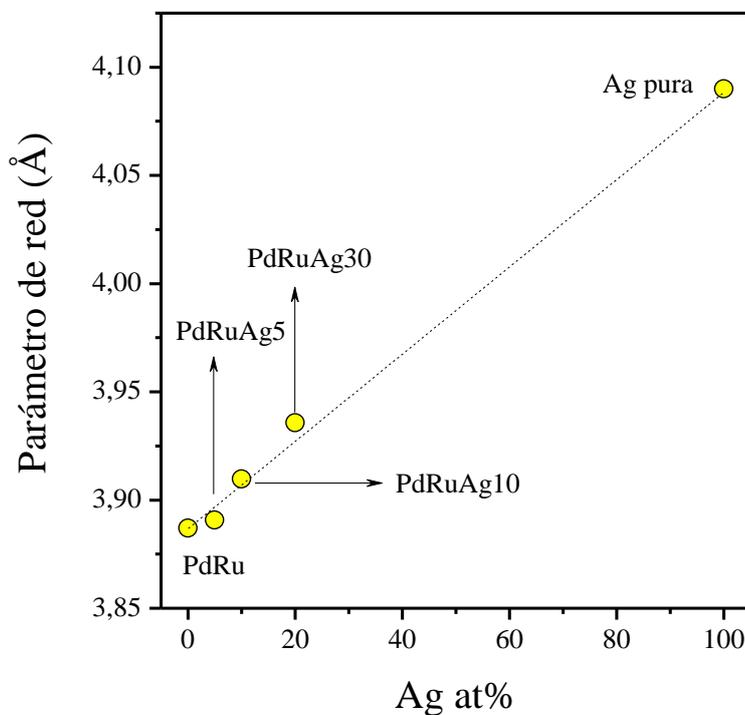


Figura 7: Parámetros de red vs composición de Ag at% obtenida por EDS de las muestras Pd₉₈Ru₂ y PdRuAg sintetizadas con 5, 10 y 30 minutos de Ag.

Uemiya y colaboradores [2] reportaron la formación completa de una aleación $\text{Pd}_{69}\text{Ag}_{30}\text{Ru}_1$ sintetizada mediante deposición simultánea de los tres metales luego de un tratamiento en H_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas.

Varios autores han reportado datos sobre la formación de la aleación PdAg a diferentes temperaturas [5, 22]. Ayturk y colaboradores [5] estudiaron la influencia de la temperatura en la formación de aleaciones $\text{Pd}_{72-76}\text{Ag}_{28-24}$ mediante DRX in situ resuelto en el tiempo utilizando tratamientos isotérmicos a 500 , 550 y $600\text{ }^\circ\text{C}$. Los autores informaron que el tratamiento isotérmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ proporciona energía suficiente para superar barreras de nucleación o de difusión; la velocidad de la formación de aleación a $600\text{ }^\circ\text{C}$ fue significativamente más alta a la obtenida a 500 y $550\text{ }^\circ\text{C}$. Bosko y colaboradores [22] observaron mediante DRX la fase fcc de la aleación PdAg en dos membranas de composición $\text{Pd}_{74}\text{Ag}_{26}$ y $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{30}$ tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 110 horas y a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, respectivamente.

Con el objetivo de estudiar la influencia del contenido de Ag sobre la morfología de los depósitos de PdRuAg se analizaron las muestras tratadas térmicamente mediante SEM y mapeo elemental por EDS. En la Figura 8 se pueden observar las imágenes de la vista superior y la distribución de los elementos en el espesor de las películas de PdRuAg.

Las imágenes obtenidas por SEM de la vista superior (Fig. 8a) de las membranas de PdRuAg mostraron una morfología similar en las muestras sintetizadas con 5 y 10 minutos, mientras que la muestra sintetizada con 30 minutos presentó una morfología más heterogénea. Las películas ternarias fueron obtenidas por deposiciones secuenciales de PdRu y Ag, por lo que es importante observar la distribución de los elementos en el espesor de las muestras luego del tratamiento térmico. Los análisis de mapeo elemental muestran una distribución homogénea de Pd, Ru y Ag en todo el espesor de la muestra.

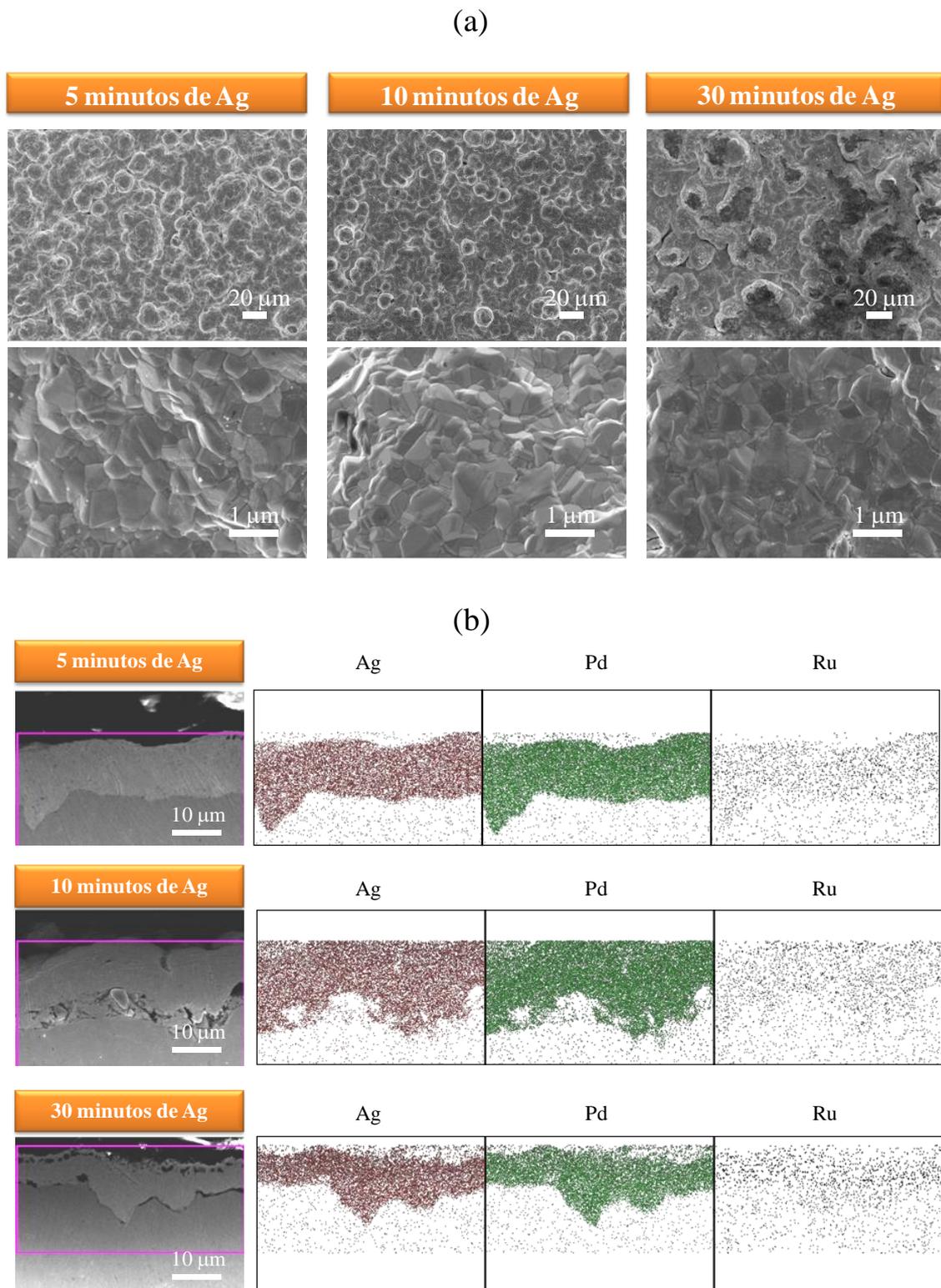


Figura 8: (a) Imágenes de la vista superior obtenida por SEM y (b) mapeo elemental de la sección transversal en películas PdRuAg sintetizadas con 5, 10 y 30 minutos de Ag. Mapeo elemental: Ag, rojo – Pd, verde – Ru, azul.

Si bien la Figura 8b muestra una distribución homogénea de los elementos Pd, Ag y Ru para las tres películas analizadas, es importante determinar la composición de la película en varios puntos del espesor para evaluar si el tratamiento térmico (temperatura - tiempo) fue efectivo para generar una composición homogénea en todo el espesor. En la Figura 9 se puede observar que las películas presentaron una composición homogénea luego del tratamiento térmico, siendo la muestra sintetizada con 10 minutos de Ag la que presentó mayor variación de la composición de Ag a lo largo del espesor. Los resultados de composición promedios obtenidos para las muestras sintetizadas con 5, 10 y 30 minutos de Ag son $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_1\text{Ag}_5$, $\text{Pd}_{98}\text{Ru}_1\text{Ag}_{10}$ y $\text{Pd}_{79}\text{Ru}_1\text{Ag}_{20}$, respectivamente. Debido al constante y bajo contenido de Ru en las tres muestras (~1 at%) no se incluye en las representaciones de contenido en función de la distancia. Como era de esperar y en concordancia con las imágenes obtenidas por SEM de la vista superior (ver Fig. 8a), se puede observar que la muestra con mayor contenido de Ag presenta morfología dendrítica en la parte superior de la película.

Los resultados antes presentados muestran que se pueden obtener películas continuas y densas mediante la síntesis secuencial de PdRu y Ag, con tiempos de síntesis de Ag menores a 30 minutos debido a la formación de depósitos heterogéneos con mayores tiempos de deposición. Otro resultado relevante obtenido en este punto muestra que el tratamiento térmico (500 °C – 120 h) alcanza para obtener una sola fase fcc; debido al bajo contenido de Ru no se puede aseverar la formación de la aleación ternaria mediante el análisis por DRX.

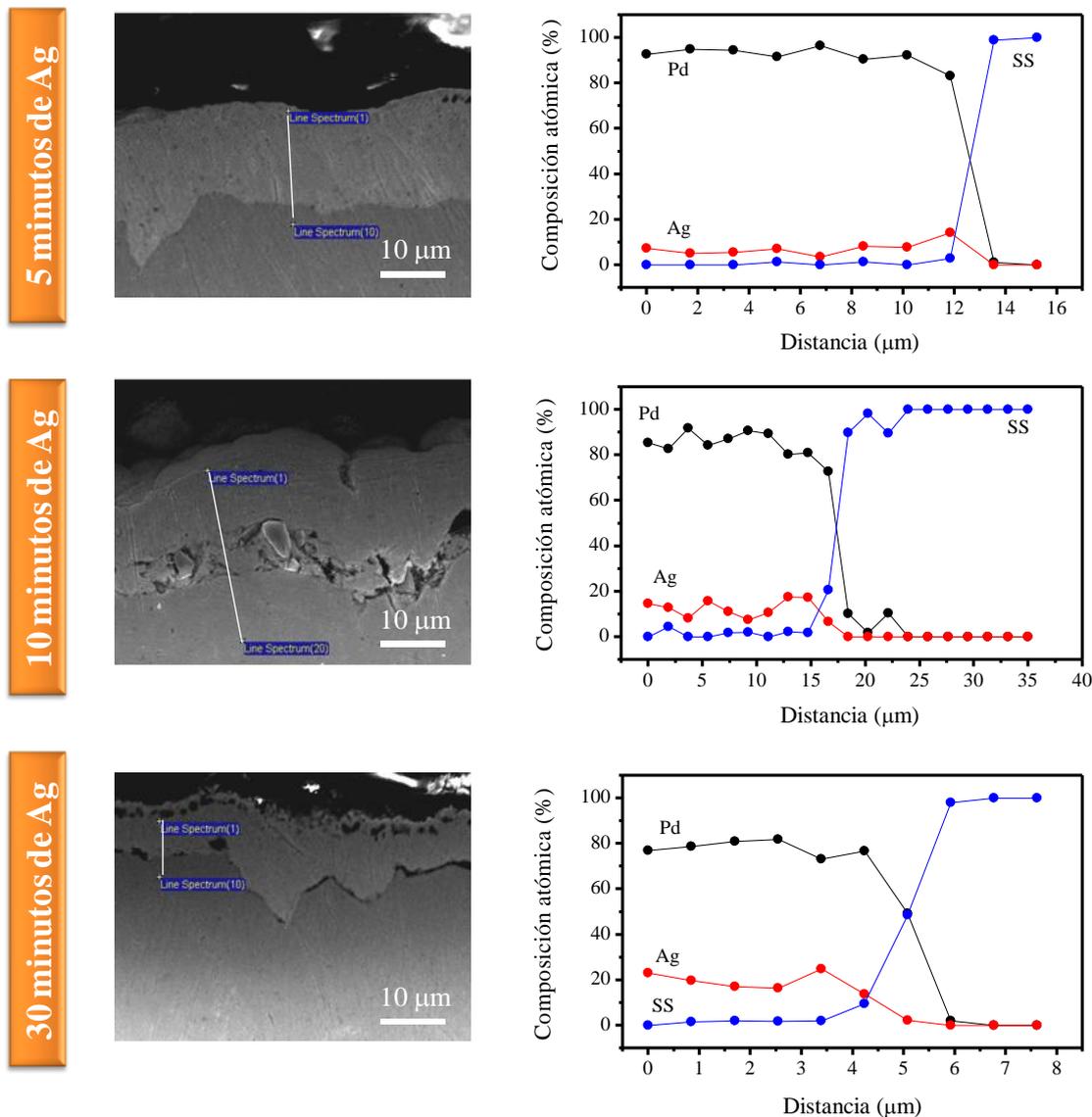


Figura 9: Composición química elemental obtenida por EDS a través del espesor en películas PdRuAg sintetizadas con 5, 10 y 30 minutos de Ag. SS refiere a la suma de los elementos Fe, Ni, Cr y Mo.

Síntesis de membranas compuestas de PdRuAg

Con el objetivo de evaluar las propiedades permo-selectivas y la resistencia a la formación de sulfuros de la aleación PdRuAg, se sintetizaron membranas de PdRuAg sobre discos porosos. Se utilizaron las mismas concentraciones y condiciones mostradas

en la Tabla 3. Luego de la síntesis, las membranas fueron tratadas térmicamente con el objetivo de formar la aleación.

En la siguiente Tabla se detallan todas las membranas de PdRuAg sintetizadas en esta Tesis y los experimentos realizados con las mismas.

Tabla 4: Membranas de PdRuAg sintetizadas en esta Tesis

Membrana	Modificador	Tratamiento térmico	Evaluación - tratamiento
Pd ₉₇ Ru ₁ Ag ₂ /0,1µmPSSD	Al ₂ O ₃	500 °C – 120 h	Tratamiento con 1000 ppm H ₂ S/H ₂
Pd ₉₃ Ru ₁ Ag ₆ /0,1µmPSSD	Al ₂ O ₃	500 °C – 120 h	Tratamiento con 1000 ppm H ₂ S/H ₂
Pd ₉₁ Ru ₁ Ag ₈ /0,1µmPSSD	ZrO ₂	600 °C – 72 h	Permeación de H ₂

La membrana Pd₉₁Ru₁Ag₈/0,1µmPSSD se trató a 600 °C en H₂ durante 72 horas con el propósito de utilizar las mismas condiciones utilizadas para las membranas de PdAgAu previo a la caracterización permo-selectiva.

En la Figura 10 se pueden observar las imágenes obtenidas por SEM de las membranas PdRuAg sintetizadas sobre discos porosos.

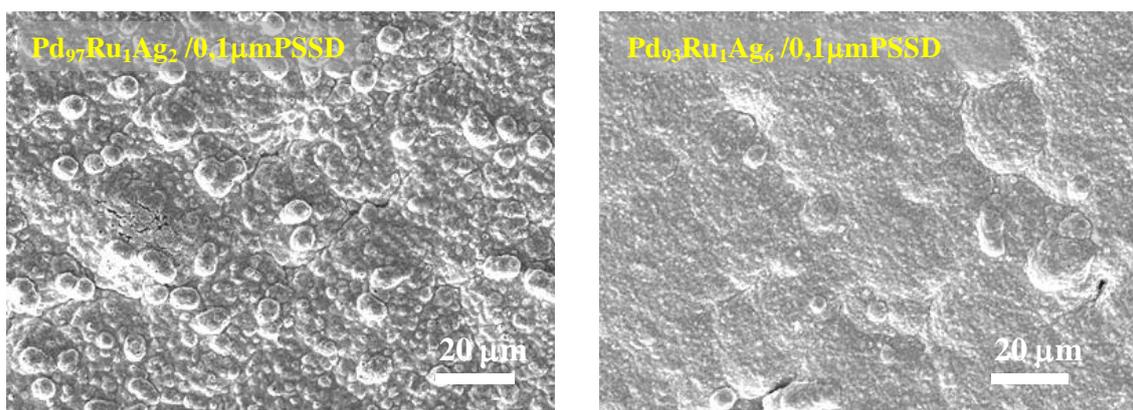


Figura 10: Imagen de la vista superior obtenida por SEM de las membranas $\text{Pd}_{97}\text{Ru}_1\text{Ag}_2/0,1\mu\text{mPSSD}$ y $\text{Pd}_{93}\text{Ru}_1\text{Ag}_6/0,1\mu\text{mPSSD}$ luego de tratarlas 120 horas a 500°C .

4.6 Síntesis de membranas compuestas de PdAgAu

En el Capítulo 1 se discutieron trabajos donde se reportan aleaciones con mayor permeabilidad que el Pd puro y aleaciones con mayor tolerancia a agentes contaminantes como el H_2S . De este estudio comparativo se propuso a la aleación PdAgAu como una aleación con propiedades potenciales – no reportada hasta el momento – respecto a la permeabilidad de H_2 y a la tolerancia al H_2S . La aleación PdAgAu combina una aleación con alta permeabilidad (PdAg) con otra con alta tolerancia al H_2S (PdAu).

Por estos motivos se sintetizaron membranas de PdAgAu sobre discos porosos con el objetivo de evaluar las propiedades permo-selectivas en H_2 puro y mezclas $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, y estudiar la resistencia a la formación de sulfuros en condiciones de tratamiento severas. En la Figura 11 se muestran las etapas en un ciclo de síntesis de membranas de PdAgAu soportados sobre PSSD.

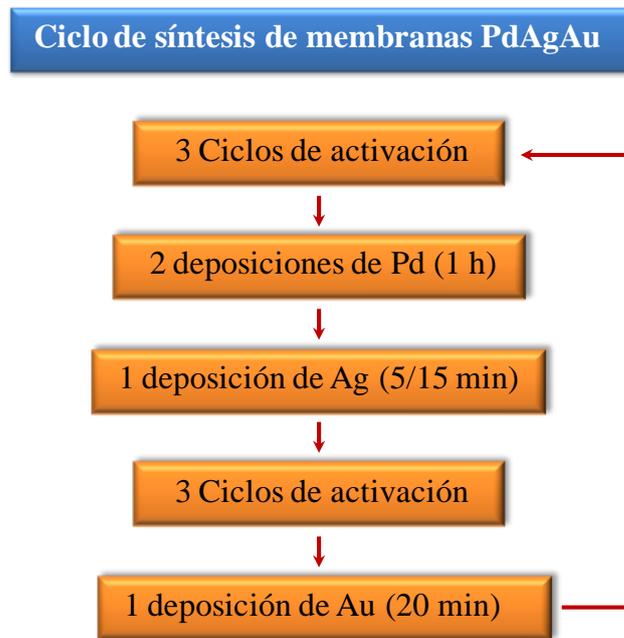


Figura 11: Etapas en la síntesis de membranas de PdAgAu

En las Tablas 5 y 6 se detallan las condiciones de la síntesis y las concentraciones utilizadas en los complejos metálicos y se describen las evaluaciones-tratamientos realizados en todas las membranas de PdAgAu sintetizadas en esta Tesis.

Tabla 5: Composición de las soluciones de los complejos y condiciones de síntesis

Componentes y condiciones	Pd	Ag	Au
Hidracina (mM) ^a	10	10	-
28-30% NH ₄ OH (M)	9,8	9,8	-
Na ₂ EDTA (g/L)	180	180	-
PdCl ₂ (mM)	20,3	-	-
AgNO ₃ (mM)	-	10	-
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O (mM)	-	-	150
Na ₂ SO ₃ (mM)	-	-	170
C ₆ H ₈ O ₆ (mM)	-	-	340
AuCl ₃ · HCl · 4 H ₂ O (mM)	-	-	10,1
pH	11,5	11,5	11
Temperatura (°C)	50	50	60

^a Agente reductor**Tabla 6:** Membranas de PdAgAu sintetizadas

Membrana	Modificador	Evaluación - tratamiento
Pd ₈₃ Ag ₂ Au ₁₅ /0,1µmPSSD	Al ₂ O ₃	Tratamiento con 1000 ppm H ₂ S/H ₂
Pd ₇₄ Ag ₁₄ Au ₁₂ /0,1µmPSSD	Al ₂ O ₃	Tratamiento con 1000 ppm H ₂ S/H ₂
Pd ₇₈ Ag ₉ Au ₁₃ /0,1µmPSSD	ZrO ₂	Permeación de H ₂ en H ₂ puro y con 100 ppm H ₂ S/H ₂
Pd ₇₅ Ag ₁₆ Au ₉ /0,1µmPSSD	ZrO ₂	Permeación de H ₂ en H ₂ puro y con 100 ppm H ₂ S/H ₂

En la Figura 12 se pueden observar los difractogramas de las membranas Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ antes y después de tratarlas 120 horas en H₂ puro a 500 °C y luego 48 horas en H₂ puro a 600 °C.

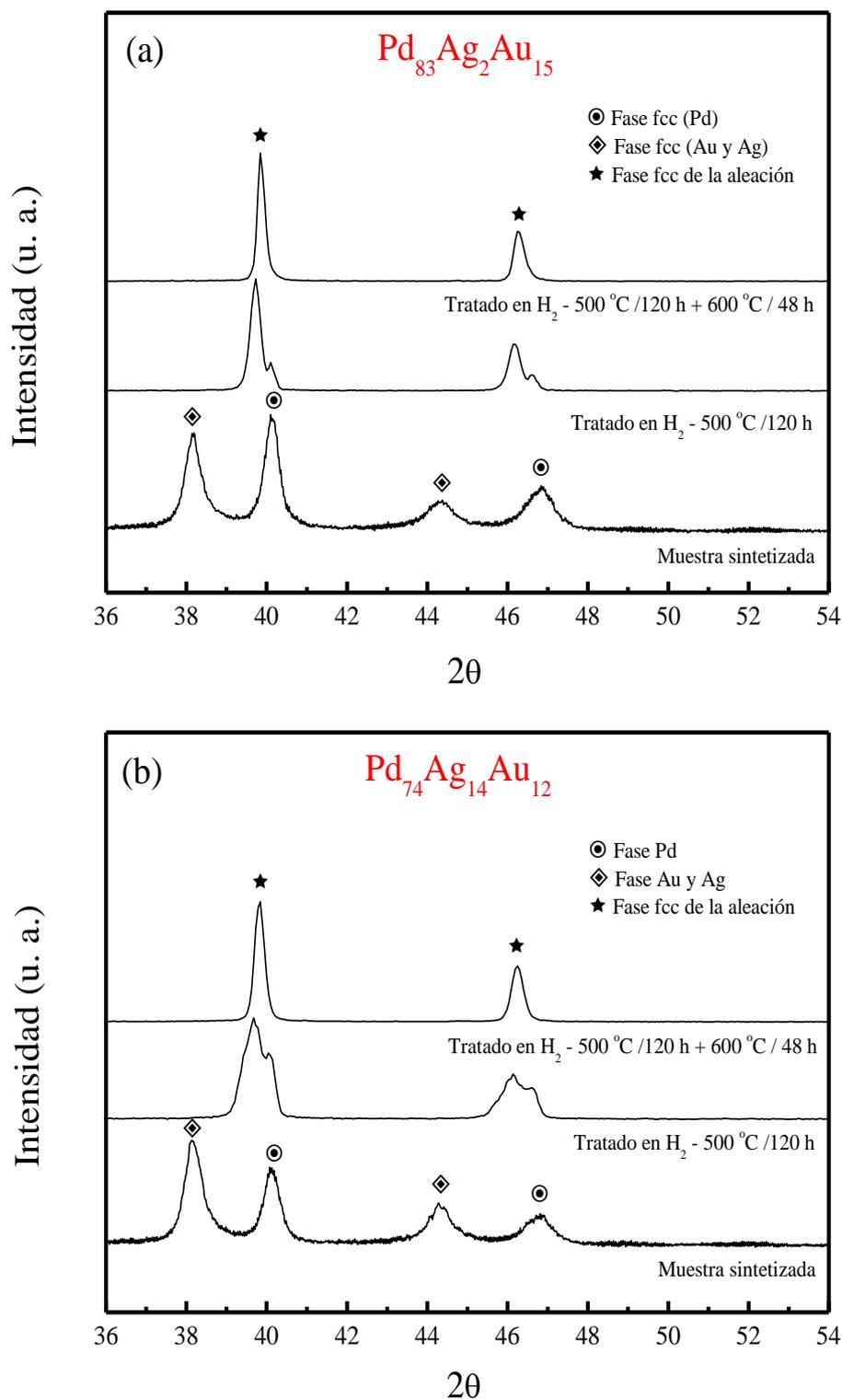


Figura 12: Difractogramas de las membranas $\text{Pd}_{83}\text{Ag}_2\text{Au}_{15}$ y $\text{Pd}_{74}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{12}$ antes y después de tratarlas 120 horas en H_2 puro a 500 °C y luego 48 horas en H_2 puro a 600°C.

Los difractogramas de ambas muestras después del primer ciclo de calentamiento (500 °C / 120 h) presentaron un patrón de DRX asociado a la fase fcc de la aleación ternaria y otro patrón asociado a la fase fcc del Pd puro. Este resultado observado en ambas muestras, revela que a diferencia de la aleación PdRuAg, la aleación PdAgAu no se alcanza a formar en estas condiciones. Por esto, ambas muestras fueron nuevamente tratadas en H₂ puro a 600 °C durante 48 horas. Los difractogramas de ambas muestras luego de este segundo tratamiento presentaron un sólo patrón de difracción asociado a la fase fcc de la aleación PdAgAu. Debido a que la Ag y el Au tienen fase fcc y presentan el pico más intenso en la misma posición ($2\theta \approx 38^\circ$), se puede emplear la Ecuación (4-2) para determinar la composición de Pd o (Ag + Au).

Dos membranas de composición Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ (ver Figura 13) tratadas en H₂ puro a 600 °C durante 72 horas, mostraron un patrón de DRX asignado a la fase fcc de la aleación ternaria.

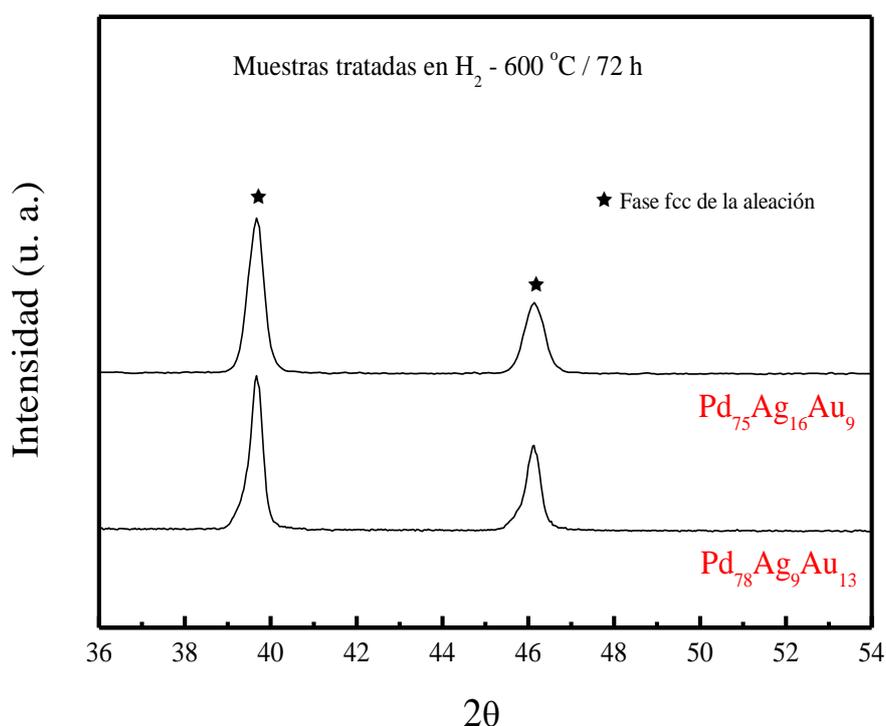


Figura 13: Difractogramas de las membranas Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ después de tratarlas 72 horas en H₂ puro a 600 °C.

Bosko y colaboradores [22, 11] estudiaron la influencia del tiempo de deposición secuencial en la formación de la aleación PdAg; una membrana Pd₇₃Ag₂₇ fue sintetizada con deposiciones de 1,5 horas de Pd y 1 hora de Ag y otra membrana Pd₇₄Ag₂₆ fue sintetizada con deposiciones de 40 minutos de Pd y Ag. Los autores reportaron [22, 11] la formación de la aleación en la aleación con ciclos de 40 minutos de síntesis luego de tratar la membrana a 500 °C durante 110 horas, mientras que se detectó la formación incompleta de la aleación Pd₇₃Ag₂₇, aun después de tratarla 220 horas a la misma temperatura. Chen y colaboradores [23] estudiaron la formación de la aleación Pd_{95,3}Au_{4,7} en H₂ a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento. Los autores mostraron que se requieren más de 96 horas a 500 °C o más de 24 horas a 550 °C para formar la aleación binaria. En concordancia con nuestros resultados los autores reportaron que la temperatura tiene una mayor influencia que el tiempo de tratamiento en la formación de la aleación PdAu. En otro trabajo, Goldbach y colaboradores [24] estudiaron la formación de la aleación Pd₉₂Au₈ mediante tratamientos en H₂ a 500, 550 y 600 °C durante diferentes intervalos de tiempo. Los autores reportaron que la formación de la aleación PdAu a 500 °C es un proceso lento, no observándose la formación de la aleación aún después de 500 horas, mientras que la muestra tratada a 600 °C, durante 50 horas mostró una sola fase fcc asociada a la aleación PdAu. Es importante mencionar que en este trabajo [24] los autores no reportan datos acerca de los tiempos de deposición o los espesores obtenidos para el Pd y el Au en cada ciclo de deposición. Tarditi y colaboradores [16] también estudiaron la formación de una aleación Pd₉₁Au₉ a 500 °C. En contraste con los resultados reportados por Goldbach [24], estos autores reportaron la formación de la aleación PdAu después de tratar las películas durante 120 horas [16]. La diferencia encontrada en estos dos trabajos [24, 16] permite inferir que la aleación reportada por Tarditi fue sintetizada empleando ciclos de deposición secuencial más cortos que los utilizados por Goldbach. Ma y colaboradores [5] estudiaron el efecto de la morfología de los depósitos metálicos en la formación de la aleación. Mediante estudios de difracción de rayos X a alta temperatura resuelto en tiempo analizaron la nucleación y cinética de crecimiento de la aleación PdAg a 500, 550 y 600 °C. Comparando la morfología de las membranas luego del tratamiento térmico, se concluyó que el crecimiento de la fase de la aleación PdAg estuvo gobernado por la morfología de las películas depositadas. La presencia dominante de dendritas de Ag afectó sustancialmente el área de contacto de la interfase entre las capas

de Pd y de Ag. La presencia de defectos e imperfecciones en la morfología podría también tener un efecto importante en los procesos de crecimiento y nucleación y consecuentemente en la formación de la fase de la aleación Pd-Ag.

Teniendo en cuenta que la temperatura Tamman de la Ag y el Au son similares (Ag: 344 °C; Au: 396 °C) y menor que la del Pd (Pd: 641 °C), se puede suponer que la Ag y el Au tienen velocidades de difusión similares durante el tratamiento térmico. A partir de esta suposición y de los resultados discutidos sobre la influencia de diferentes tratamientos en la formación de la aleación PdAg y PdAu, se puede inferir que el tiempo requerido para la formación de una aleación, a partir de una síntesis secuencial, se encuentra fuertemente influenciado por los espesores depositados de cada metal y por la morfología o superficie de contacto entre dos capas sucesivas. Se ha reportado que la morfología dendrítica de los depósitos de Ag disminuye considerablemente la velocidad de nucleación [5].

Con el objetivo de analizar la influencia de los espesores en la formación de la aleación de una forma gráfica, en la Figura 14 se representa una vista de perfil de un ciclo de síntesis para las muestras ternarias Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ y la membrana Pd₉₁A₉ reportada por Tarditi [16]. Los espesores de Pd, Ag y Au se encuentran representados en escala. Las tres membranas mostradas en la Figura 14 fueron tratadas a 500 °C durante 120 horas, formándose la aleación sólo en la membrana binaria. Al observar el espesor de Ag + Au en las ternarias se puede ver que es mayor que el espesor de Au en la binaria, lo que indica que es más la cantidad de Au y Ag que debe difundir hacia el Pd y este hacia las fases Au y Ag, por lo que ambas ternarias necesitarían tiempos de tratamiento más largos que la membrana binaria para lograr una composición homogénea y la aleación. Además de mayores espesores, los análisis de SEM muestran que la membrana Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ presenta una morfología heterogénea con poros (ver Fig. 15). Estos poros causan una disminución del área de contacto entre las capas metálicas lo que provoca una menor velocidad de nucleación. A partir de este razonamiento se puede deducir que la membrana Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ requerirá un mayor tiempo que la membrana Pd₈₃Ag₂Au₁₅ para formar la aleación, lo que se puede corroborar mediante el análisis de los difractogramas de ambas muestras a luego de tratarlas a 500 °C durante 120 horas (Fig. 12a y b).

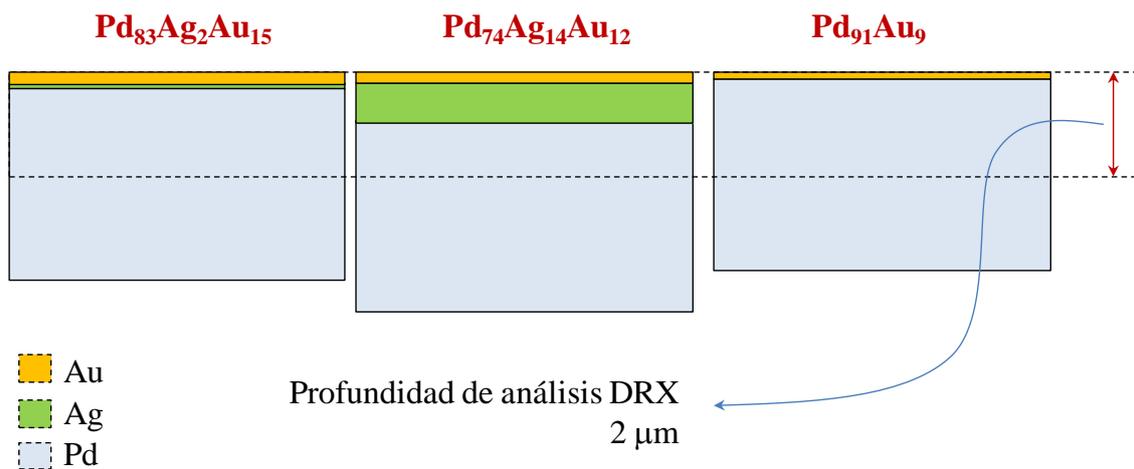


Figura 14: Representación de los espesores de Pd, Ag y Au después de la deposición secuencial en las membranas Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ y Pd₉₁Au₉ [16].

Todas las membranas PdAgAu fueron analizadas por SEM con el objetivo de estudiar la morfología de las muestras luego de los tratamientos térmicos. En la Figura 15 se pueden observar las imágenes de la vista superior obtenida por SEM de las membranas Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ después de tratarlas 120 horas en H₂ puro a 500 °C y luego 48 horas en H₂ puro a 600 °C. Ambas membranas presentaron diferencias notables en su morfología, como se puede observar por la presencia de poros superficiales en la membrana con mayor contenido de Ag lo cual puede estar relacionado con el crecimiento dendrítico de la Ag [16]. Durante el tratamiento térmico, la difusión del Au que se encuentra en regiones no cubiertas entre la capa de Au y Ag, puede generar la formación de poros superficiales. Estos datos están en concordancia con los resultados de DRX de las muestras tratadas a 500 °C (Fig. 12); al disminuir el área de contacto entre las capas metálicas se necesitaran mayores tiempos de tratamiento para lograr una composición homogénea y la formación de la aleación.

En la Figura 16 se pueden observar las imágenes de la vista superior obtenida por SEM de las membranas Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ después de tratarlas 72 horas en H₂ puro a 600 °C. La muestra con mayor contenido de Ag presenta ciertos agregados superficiales; en estas zonas se detectó por EDS un mayor contenido de Ag que el promedio de la muestra.

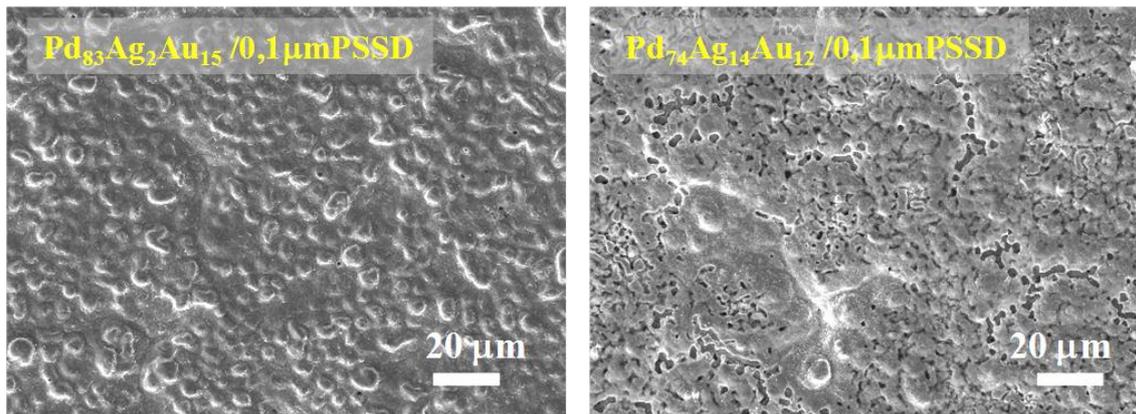


Figura 15: Imágenes de la vista superior de las membranas $\text{Pd}_{83}\text{Ag}_2\text{Au}_{15}$ y $\text{Pd}_{74}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{12}$ después de tratarlas 120 horas en H_2 puro a $500\ ^\circ\text{C}$ y luego 48 horas en H_2 puro a $600\ ^\circ\text{C}$.

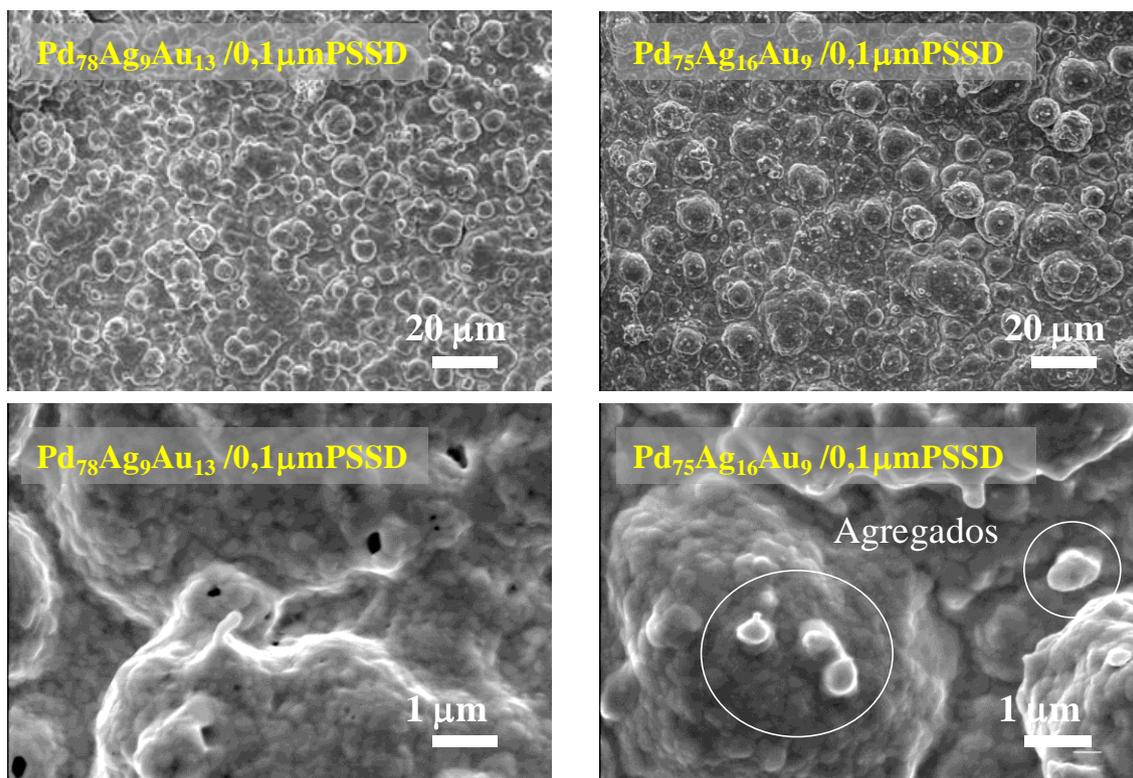


Figura 16: Imágenes de la vista superior de las membranas $\text{Pd}_{78}\text{Ag}_9\text{Au}_{13}$ y $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{16}\text{Au}_9$ después de tratarlas 72 horas en H_2 puro a $600\ ^\circ\text{C}$.

Con el objetivo de estudiar la distribución de los elementos en el espesor de las muestras $\text{Pd}_{78}\text{Ag}_9\text{Au}_{13}$ y $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{16}\text{Au}_9$ después de tratarlas 72 horas en H_2 puro a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se analizaron mediante EDS varios puntos intermedios en el espesor de la aleación. En la Figura 17 se muestran las imágenes obtenidas por SEM con las zonas analizadas y los perfiles de composición de los elementos en el espesor. Ambas membranas presentaron una distribución homogénea en todo el espesor. La capa de ZrO_2 actuó de forma efectiva como barrera difusiva ya que no se detectaron elementos que componen el soporte (Fe, Ni, Cr, Mo).

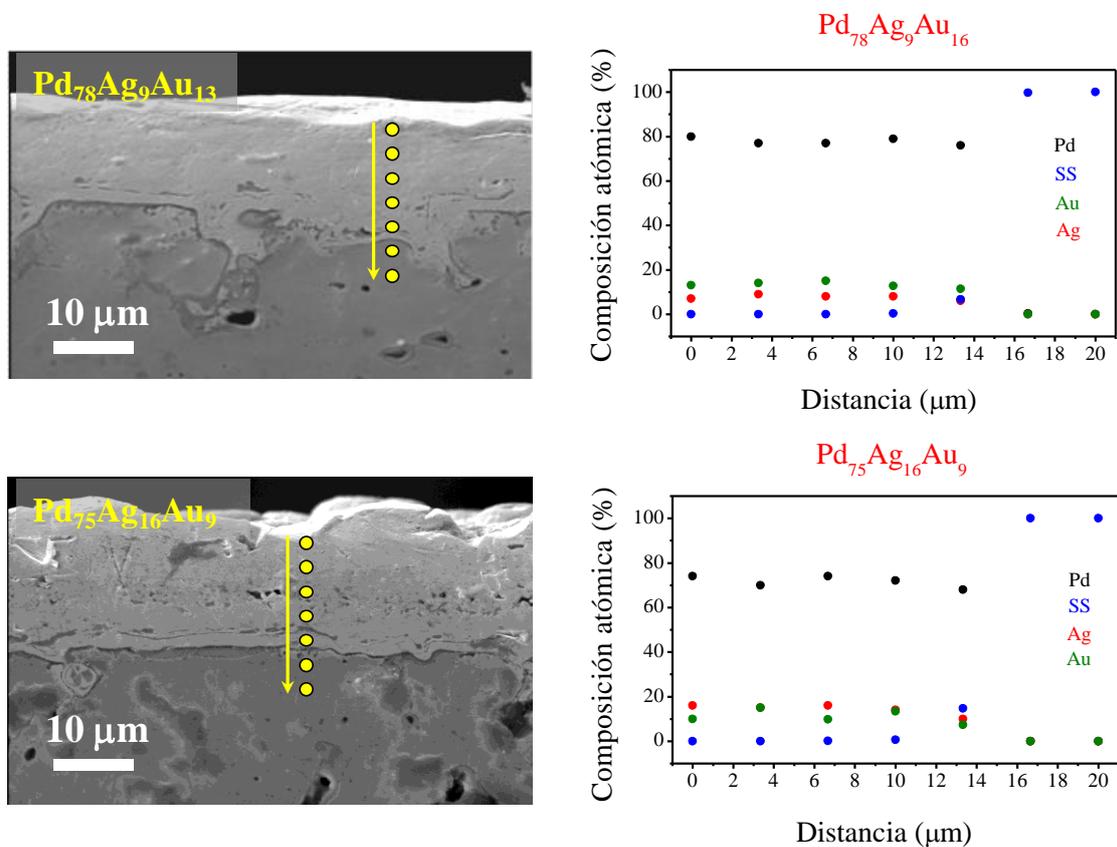


Figura 17: Imágenes de la vista transversal obtenida por SEM y composición química elemental obtenida por EDS en las membranas $\text{Pd}_{78}\text{Ag}_9\text{Au}_{13}$ y $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{16}\text{Au}_9$ después de tratarlas 72 horas en H_2 puro a $600\text{ }^\circ\text{C}$. SS refiere a la suma de los elementos Fe, Ni, Cr y Mo.

4.7 Conclusiones

Se sintetizaron membranas de aleaciones ternarias PdRuAg y PdAgAu con diferentes contenidos de Ag mediante la técnica deposición auto-catalítica. Las películas de PdRuAg con diferentes contenidos de Ag (5, 10 y 20 at%) sintetizadas sobre discos no porosos presentaron una distribución homogénea de los elementos en el espesor luego de un tratamiento térmico en H₂ puro a 500 °C durante 120 horas. Mediante SEM se observó una morfología heterogénea en la muestra con mayor contenido de Ag. En las tres muestras se detectó una sola fase fcc mediante DRX luego del tratamiento térmico.

Dos membranas de composición Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ fueron sintetizadas y tratadas térmicamente en H₂ puro a 500 °C durante 120 horas. En ambas membranas se detectaron dos fases fcc mediante DRX, lo que demuestra la formación incompleta de la aleación. Luego de un segundo tratamiento térmico en H₂ puro a 600 °C durante 48 horas se observó una sola fase fcc correspondiente a la aleación PdAgAu. Las imágenes superficiales obtenidas por SEM de estas dos muestras luego de los dos tratamientos térmicos mostraron una morfología heterogénea con poros superficiales en la muestra Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂. Otras dos membranas de composición Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ fueron tratadas 72 horas en H₂ puro a 600 °C. Ambas membranas mostraron una sola fase fcc mediante DRX, correspondiente a la aleación PdAgAu. Los análisis de EDS realizados en varios puntos sobre el espesor de las membranas Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ confirmaron una distribución homogénea de Pd, Ag y Au.

Los análisis de DRX y EDS permitieron determinar los tratamientos térmicos necesarios para obtener membranas de composición homogénea. Se sintetizaron membranas de aleaciones ternarias de PdRuAg y PdAgAu mediante deposición auto-catalítica empleando complejos de PdRu, Pd, Ag y Au.

Bibliografía

- [1] McKinley DL. Metal alloy for hydrogen separation and purification. US Patent 3,350,845, (1967).
- [2] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd–Ag–Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *J Membr Sci* 306 (2007) 1-7.
- [3] Coulter KE, Way JD, Gade SK, Chaudhari S, Alptekin GO, DeVoss SJ. Sulfur Tolerant PdAu and PdAuPt Alloy Hydrogen Separation Membranes. *J Membr Sci* 405-406 (2012) 11-9.
- [4] Peters TA, Kaleta T, Stange M, Bredesen R. Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance. *J Membr Sci* 49 (2012) 448-458.
- [5] Ayturk ME, Payzant EA, Speakman SA, Ma YH. Isothermal nucleation and growth kinetics of Pd/Ag alloy phase via in situ time-resolved high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) analysis. *J Membr Sci* 316 (2008) 97-111.
- [6] Kim S, Kim K, Kacynski RM, Acher RD, Yoon S, Anderson TJ, Payzant EA, Li SS. Reaction kinetics of CuInSe₂ thin films grown from bilayer InSe/CuSe precursors. *J Vac Sci Technol A* 23 (2) (2005) 310-315.
- [7] Shu J, Grandjean BPA, Ghali E, Kaliaguine S. Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating. *J Membr Sci* 77 (1993) 181-195.
- [8] Brenner JR, Bhagat G, Vasa P. Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes. *Int J Oil Gas and Coal Technology* 1 (2008) 109-125.
- [9] Chen H-I, Chu C-Y, Huang T-C. Characterization of PdAg/Al₂O₃ composite membrane by electroless co-deposition. *Thin Solid Films* 460 (2004) 62-71.
- [10] Pacheco Tanaka DA, Llosa Tanco MA, Niwa S-I, Wakui Y, Mizukami F, Namba T, Suzuki TM. Preparation of palladium and silver alloy membrane on a porous alumina tube via simultaneous electroless plating. *J Membr Sci* 247 (2005) 21-27.
- [11] Bosko ML, Múnera JF, Lombardo EA, Cornaglia LM. Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd–Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support. *J Membr Sci* 364 (2010) 17-26.
- [12] Tarditi AM, Cornaglia, LM. Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization. *Surf Sci* 605 (2011) 62-71.

- [13] Tarditi AM, Braun F, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Appl Surf Sci* 257 (2011) 6626-6635.
- [14] Guazzone F, Engwall EE, Ma YH. Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes. *Catal Today* 118 (2006) 24-31.
- [15] Li A, Grace JR, Lim CJ. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part I: Pre-treatment of porous stainless steel substrate. *J Membr Sci* 298 (2007) 175-181.
- [16] Tarditi A, Gerboni C, Cornaglia L. PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates. *J Membr Sci* 428 (2013) 1-10.
- [17] Bosko LM, Miller JB, Lombardo EA, Gellman A, Cornaglia LM. Surface characterization of Pd–Ag composite membranes after annealing at various temperatures. *J Membr Sci* 369 (2011) 267-276.
- [18] Ayturk ME, Ma YH. Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths. *J Membr Sci* 330 (2009) 233-245.
- [19] Bhandari R, Ma YH. Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology. *J Membr Sci* 334 (2009) 50 – 63.
- [20] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5:17, 1921.
- [21] Elements of X-Ray Diffraction. Cullity BD, Stock SR. Prentice Hall; 3 edition (2001).
- [22] Bosko ML, Lombardo EA, Cornaglia LM. The effect of electroless plating time on the morphology, alloy formation and H₂ transport properties of PdAg composite membranes. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 4068-4078.
- [23] Chen CH, Ma YH. The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane. *J Membr Sci* 362 (2010) 535-544.
- [24] Shi L, Goldbach A, Zeng G, Xu H. Preparation and performance of thin-layered PdAu/ceramic composite membranes. *Int J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4201-4208.

CAPÍTULO 5

*Estudio de las propiedades permo-selectivas en
membranas de aleaciones binarias y ternarias de Pd*

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES PERMO-SELECTIVAS EN MEMBRANAS DE ALEACIONES BINARIAS Y TERNARIAS DE Pd

5.1 Resumen

Con el objetivo de estudiar la influencia de los elementos Ru, Ag y Au en aleaciones binarias y ternarias de Pd sobre la permeación de H₂, se evaluaron las propiedades permo-selectivas en membranas de Pd, PdAg, PdRu, PdRuAg, PdAu y PdAgAu entre 350 y 450 °C. Las membranas fueron sintetizadas mediante deposición auto-catalítica, utilizando discos porosos de acero inoxidable 316 L grado 0,1 μm. Pevio a la medición, todas las membranas fueron tratadas térmicamente con el objetivo de obtener composiciones homogéneas y formar la correspondiente aleación.

Los resultados obtenidos de la caracterización permo-selectiva revelaron una mayor permeabilidad de la membrana de PdRuAg en comparación con la binaria de PdRu. Además, la membrana de PdAg presentó la mayor permeabilidad en comparación con las otras (Pd, PdRu, PdAgAu y PdRuAg) en todo el rango de temperatura evaluado. Sin embargo, una membrana ternaria de PdAgAu mostró una mayor permeabilidad que la membrana de Pd. En ninguna las membranas evaluadas se detectó el paso de N₂ a través de las mismas, aún a altos valores de ΔP (200 kPa).

5.2 Introducción

El Pd es uno de los metales más utilizados en la fabricación de membranas metálicas densas debido a su alta solubilidad de H₂ y sus propiedades como catalizador de la disociación de este gas. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, este metal en presencia de H₂ presenta una transición de fases α - β del hidruro a temperaturas menores de 300 °C, lo que puede causar defectos en la red cristalina y la formación de grietas. Con el objetivo de evitar estos inconvenientes y obtener mayores permeabilidades de H₂ se han estudiado diferentes aleaciones binarias y ternarias de Pd.

Aleaciones binarias de PdAg y PdCu han sido ampliamente estudiadas con este objetivo [1-4], mientras que se han reportado algunos datos de permeabilidad en aleaciones ternarias, como PdRuAg, PdAgCu y PdCuNi [5-8]. Numerosos trabajos han mostrado el efecto promotor de la Ag sobre la permeabilidad [1, 2, 9, 10]. Este efecto del agregado de Ag se ha reportado en aleaciones ternarias de PdAgCu. Tarditi et al. [6] reportaron una aleación Pd₆₈Ag₇Cu₂₅ con una permeabilidad dos veces mayor que una aleación Pd₆₇Cu₃₃. La permeabilidad en la aleación PdCu depende de su estructura cristalina, que dependiendo de la composición y de la temperatura puede ser fcc o bcc. Se ha reportado que solamente la aleación PdCu bcc presenta una permeabilidad superior al Pd [4]. Sin embargo, la aleación fcc ha mostrado mayor tolerancia a agentes contaminantes como el H₂S [4]. Varios autores han reportado datos de permeación de H₂ en membranas de PdAu [11-13]; los trabajos muestran que la permeabilidad de la aleación PdAu es dependiente de la composición, encontrándose el rango óptimo entre 5-10 at % Au, con permeabilidades levemente superiores al Pd. Con el mismo propósito, se han publicado algunos valores de permeabilidad en membranas ternarias [5-8, 14]. Uemiya y colaboradores [5] observaron una permeabilidad tres veces mayor para una membrana ternaria Pd₆₉Ag₃₀Ru₁ en comparación con una membrana de Pd. Coulter y colaboradores [14] reportaron permeabilidades para la aleación ternaria Pd₈₈Au₆Pt₆ en el rango 0,12-1,40 x 10⁻⁸ mol s⁻¹ m⁻² Pa^{-0,5} a 400 °C. En un trabajo reciente, Bredesen y colaboradores [7] publicaron resultados de la caracterización permo-selectiva en membranas ternarias PdAg-X₃₋₄ (X: Au, Cu, Y, Mo). Todas las membranas ternarias presentaron permeabilidades menores que una membrana de PdAg, en el siguiente orden: Y > Au > Cu > Mo.

De acuerdo a los resultados publicados en la literatura se puede observar que las aleaciones ternarias formadas por una binaria PdX y Ag presentan propiedades permo-

selectivas promisorias, debido al efecto promotor de la Ag sobre la permeabilidad.

Con el objetivo de estudiar el efecto del Ru, Ag y Au en aleaciones binarias y ternarias de Pd sobre la permeación de H₂ se midieron las propiedades permo-selectivas en membranas de Pd, PdRu, PdAg, PdRuAg y PdAgAu a diferentes temperaturas. A continuación se muestran los resultados de la caracterización permo-selectiva de las membranas descritas en los Capítulos 3 y 4.

5.3 Propiedades permo-selectivas en membranas de aleaciones binarias y ternarias de Pd.

Se sintetizaron membranas binarias y ternarias de Pd mediante deposición autocatalítica sobre soportes de acero inoxidable 316 L grado 0,1 μm con el objetivo de evaluar las propiedades permo-selectivas a diferentes temperaturas. Se utilizaron discos modificados con ZrO₂. Luego de la síntesis, todas las membranas se trataron térmicamente a 600 °C con el objetivo de obtener una composición homogénea a través del espesor y formar la aleación. Finalmente, se evaluó la permeación de H₂ puro en el rango de temperatura 350-450 °C, y se aplicó una diferencia de presión a ambos lados de la membrana (ΔP) de 10-100 kPa.

Las membranas de PdRu se sintetizaron mediante la deposición simultánea de Pd y Ru utilizando una solución bimetalica, mientras que las membranas de PdAg, PdRuAg y PdAgAu se sintetizaron mediante la deposición secuencial; en el caso de la ternaria PdRuAg se realizaron ciclos de PdRu mediante co-deposición y luego deposiciones de Ag.

Las membranas se evaluaron en un reactor tipo brida y se calentaron mediante el uso de dos cintas de calentamiento de alta temperatura (Cole Parmer[®]). La temperatura del reactor se controló con una termocupla ubicada por debajo del disco. Los caudales de alimentación y gas de arrastre se controlaron mediante controladores de flujo másico. Para obtener una diferencia de presión a ambos lados de la membrana se utilizó un controlador de presión ubicado en el retenido. Durante etapas de calentamiento, tratamiento térmico isotérmico y enfriamiento se utilizó gas de arrastre (N₂).

A continuación se detallan los tratamientos térmicos empleados en las membranas y los resultados de permeación de H₂ a diferentes temperaturas.

5.3.1 Membranas de Pd, PdAg, PdRu, PdRuAg, PdAgAu.

A continuación se detallan los resultados de la caracterización permo-selectiva obtenida en membranas de Pd, PdRu, PdAg, PdRuAg y PdAgAu. Se realizaron ciclos de síntesis hasta no detectar el paso de N_2 a través de las membranas aplicando un $\Delta P = 100$ kPa. Los espesores obtenidos para las membranas de Pd, PdAg, PdAgAu fueron de ~ 14 μm , 16,5 μm para la membrana de PdRu y 18 μm para la membrana PdRuAg. Mediante análisis de EDS se estimaron las composiciones atómicas de las membranas: $Pd_{98}Ru_2$, $Pd_{91}Ru_1Ag_8$, $Pd_{90}Ag_{10}$, $Pd_{78}Ag_9Au_{13}$ y $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$.

Luego de la síntesis, todas las membranas fueron tratadas térmicamente con el objetivo de formar la aleación y obtener composiciones homogéneas. Excepto la membrana de Pd, todas las membranas se calentaron a 600 °C durante 72-80 horas. Durante esta etapa se midió el flujo de H_2 aplicando un $\Delta P = 20$ kPa, con el objetivo de observar la evolución de la permeación de H_2 en las membranas. En la Figura 1 se puede ver el perfil de calentamiento y en la Figura 2 la evolución del flujo de H_2 para todas las membranas estudiadas.

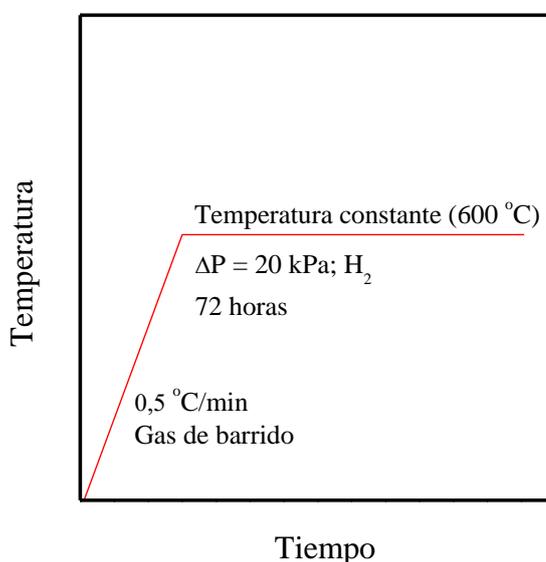


Figura 1: Temperatura ($\Delta P = 20$ kPa, $T = 600$ °C) en función del tiempo durante la etapa de tratamiento térmico.

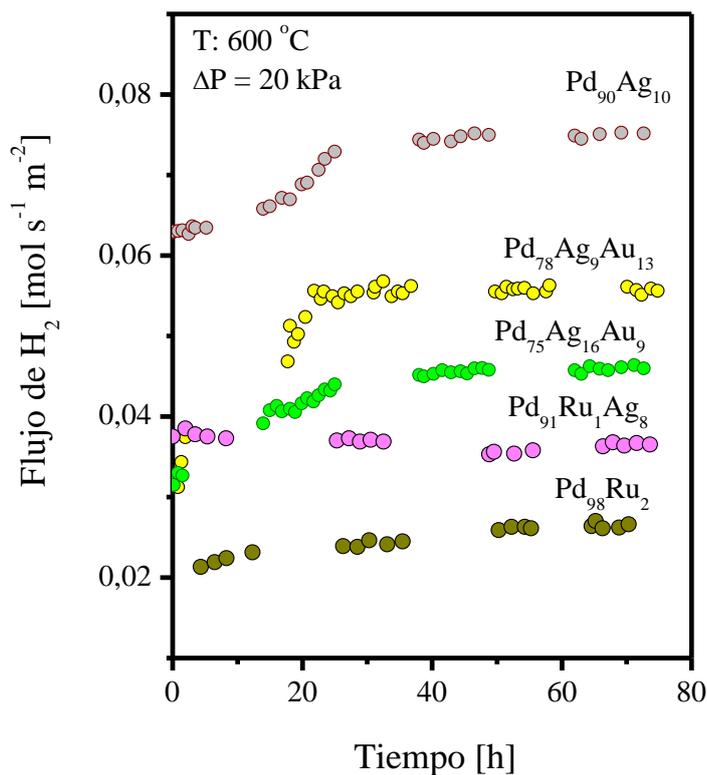


Figura 2: Flujo de H₂ ($\Delta P = 20$ kPa, $T = 600$ °C) a través de las membranas en función del tiempo durante la etapa de tratamiento térmico.

Excepto la membrana de Pd₉₁Ru₁Ag₈, todas las membranas sintetizadas mostraron un aumento en la permeación de H₂ durante el tratamiento a 600 °C (ver Fig. 2), llegando a valores constantes a partir de las ~ 30 horas de tratamiento. La variación observada en la permeación de H₂ durante el tratamiento térmico se debe al cambio de la composición superficial y volumétrica que se produce por la difusión inter-metálica de los elementos que componen la membrana. En la Fig. 3 se muestra una representación simplificada de la variación de la composición en el espesor de una membrana de PdAgAu, PdAg y PdRuAg en función del tiempo de tratamiento térmico. La estabilización del flujo de H₂ observada para las membranas a 600 °C se debe a que no se producen más variaciones en la composición superficial y volumétrica de la membrana, lo que se muestra en el estado C de la Fig. 3.

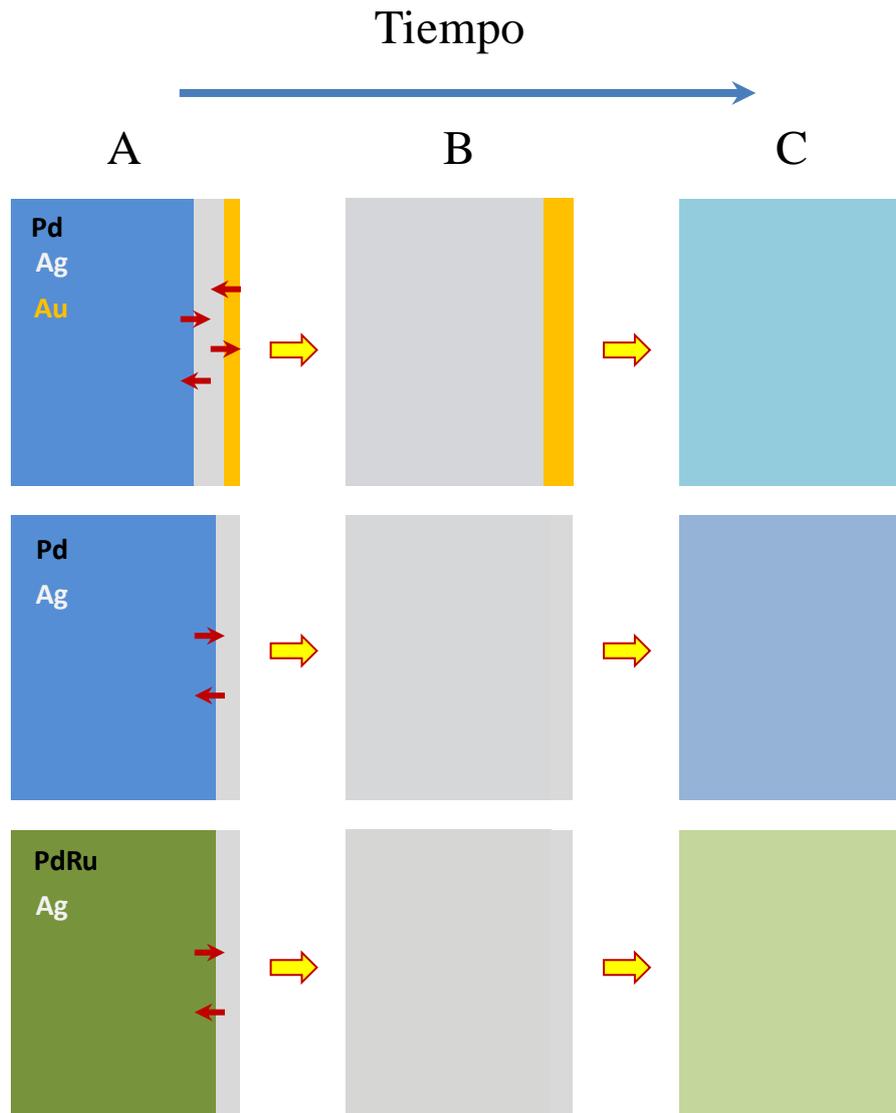


Figura 3: Representación a escala de la distribución de los elementos en una membrana de PdAgAu, PdAg y PdRuAg durante la etapa de tratamiento térmico a alta temperatura.

Luego de la estabilización de la permeación de H_2 se estudiaron las propiedades permo-selectivas de todas las membranas sintetizadas entre 350 y 450 °C. La Figura 4 muestra el flujo de hidrógeno en función de $(P_{Ret}^{0,5} - P_{Per}^{0,5})$ para las membranas de Pd, Pd₉₈Ru₂, Pd₉₁Ru₁Ag₈, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉. En la Ecuación (5-1) se representa la ley de Sieverts, la cual establece la relación entre el flujo de H_2 y $(P_{Ret}^{0,5} - P_{Per}^{0,5})$.

$$J_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{L} (P_{Ret}^{0,5} - P_{Per}^{0,5}) \quad (5-1)$$

Donde:

J_{H_2} : Flujo de H₂ (mol s⁻¹ m⁻²)

Q_{H_2} : Permeabilidad de H₂ (mol / m s Pa^{0,5})

L : Espesor de la membrana densa (m)

P_{Ret} : Presión del lado del retenido (Pa)

P_{Per} : Presión del lado del permeado (Pa)

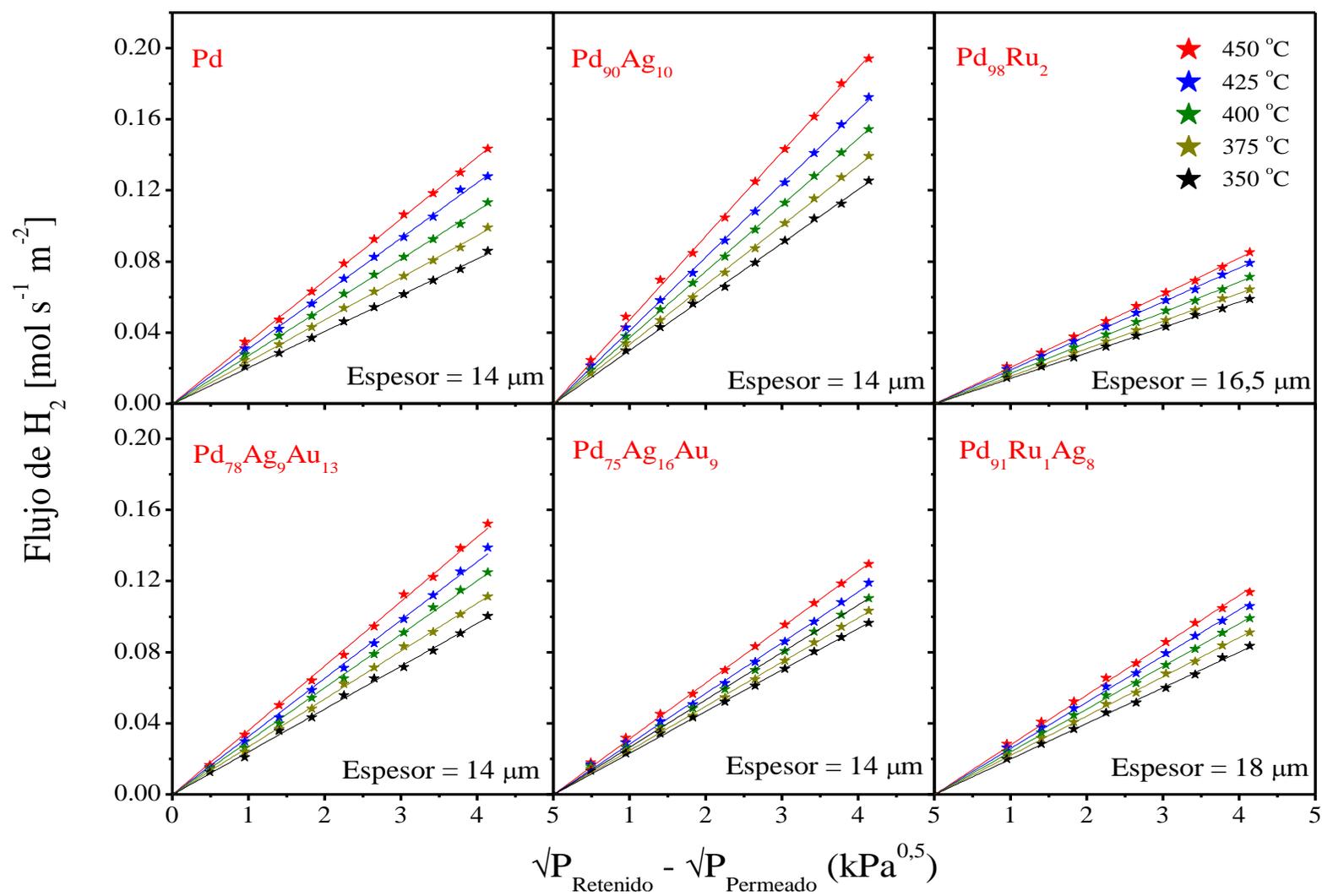


Figura 4: Flujo de H₂ a través de las membranas Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₈Ru₂, Pd₇₈Ag₉Au₁₃, Pd₇₅Ag₁₆Au₉ y Pd₉₁Ru₁Ag₈ en función de la diferencia de presión entre el retenido y el permeado entre 350 y 450 °C.

En la Figura 4 se puede observar que todas las membranas presentan un comportamiento lineal, lo que indica que el mecanismo de solución-difusión (Ley de Sieverts) es el mecanismo controlante en la permeación de H_2 . La membrana de $Pd_{90}Ag_{10}$ presentó el mayor flujo de H_2 en todo el rango de temperatura. No se detectó flujo de N_2 en ninguna de las membranas estudiadas.

Con el objetivo de comparar las permeabilidades de todas las membranas, se graficaron para todas las temperaturas evaluadas (Fig. 5). Los resultados muestran que la membrana $Pd_{78}Ag_9Au_{13}$ presenta una permeabilidad levemente superior a las membranas de Pd y $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$. Al comparar las dos membranas con contenido similar de Ag ($Pd_{78}Ag_9Au_{13}$ y $Pd_{90}Ag_{10}$), se puede observar que la membrana ternaria presenta una permeabilidad menor, lo que indica que el agregado de Au en la aleación binaria PdAg disminuye la permeabilidad de H_2 .

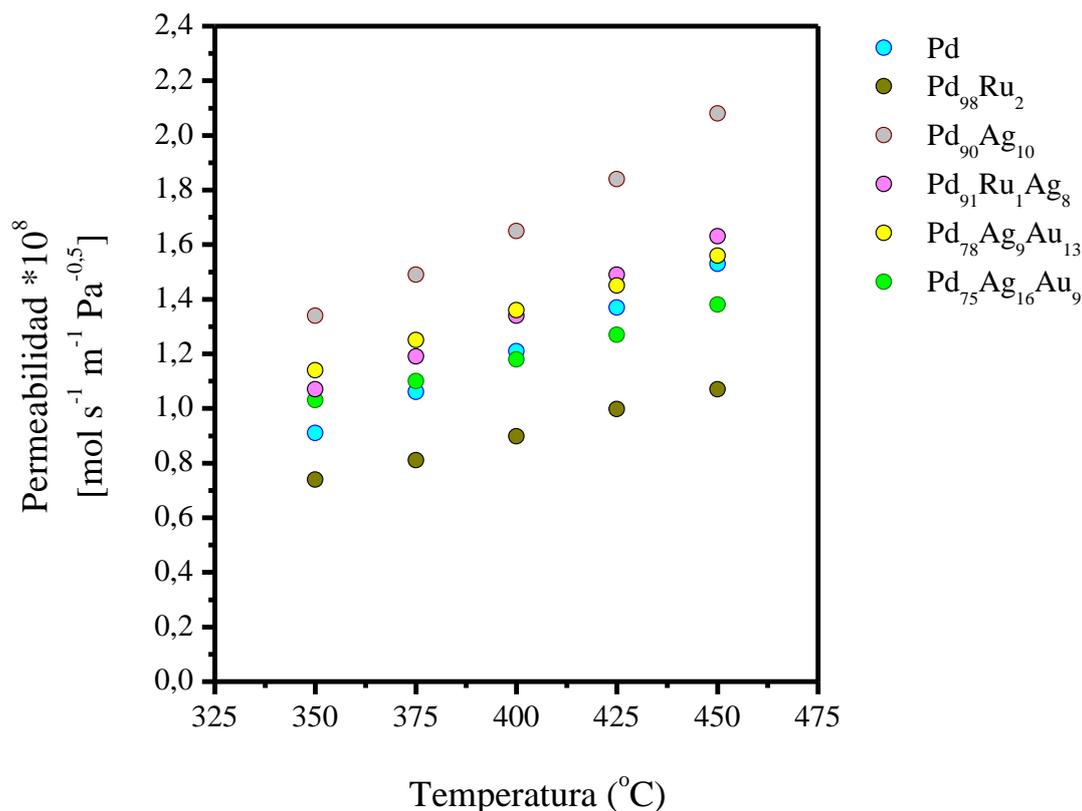


Figura 5: Permeabilidad de H_2 de todas las membranas para cada temperatura de evaluación.

En la Figura 6 se muestra la linealización de la representación de Arrhenius ($\ln Q_{H_2}$ vs $1/T$) para todas membranas estudiadas. Teniendo en cuenta la expresión de la permeabilidad en función de la temperatura (Ecuación 5-2), se aplica “logaritmo natural” a ambos lados de la ecuación para obtener la expresión que se muestra en la Ecuación (5-3). Se linealizaron los datos experimentales con una recta de pendiente “ E_a/R ” (Ecuación 5-2), y se estimaron los valores de energía de activación que aparecen en la Figura 6. En todas las membranas se observó una baja dispersión de los datos experimentales en comparación con la recta obtenida. Las energías de activación obtenidas para las membranas fueron similares a otras reportadas en la literatura [1, 15-19].

$$Q_H = Q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5-2)$$

$$\ln Q_H = \ln Q_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5-3)$$

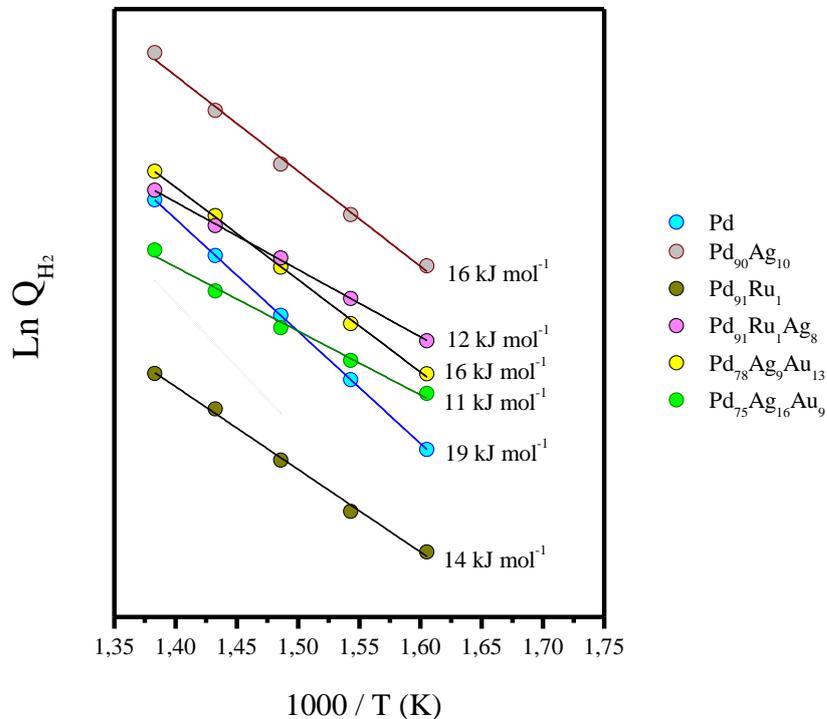


Figura 6: Linealización de la representación de Arrhenius para las membranas de Pd, Pd₉₈Ru₂, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Ru₁Ag₈, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉

Discusión sobre resultados de permeación de H₂ reportados en la literatura

En el Capítulo 1 se enunció el mecanismo de solución-difusión, el cual establece que el transporte de H₂ a través de una membrana ocurre en las siguientes etapas: 1° adsorción disociativa sobre la superficie de la membrana ($H_2 \rightarrow 2 H_{ad}$), 2° disolución y difusión de H a través de la fase metálica y 3° desorción asociativa ($2 H_{ad} \rightarrow H_2$). En membranas sin defectos con espesores mayores a 10 μm , la etapa que controla el transporte de H a través de la membrana es la etapa de solución-difusión ($Q_H = S_H D_H$). Por lo tanto, una aleación que aumente la solubilidad de H, conducirá a un aumento de la permeabilidad, siempre que no se produzca una disminución importante del parámetro difusión. En este sentido, algunos autores han relacionado la permeabilidad de H₂ en diferentes aleaciones de Pd con el tamaño de la red cristalina de la aleación [20, 21]. Es decir, si se forma una aleación binaria PdX, tal que X tenga un radio atómico mayor al Pd, se producirá un aumento de la distancia inter-atómica promedio entre dos átomos metálicos adyacentes, provocando un aumento de la solubilidad de H. Sin embargo, trabajos experimentales y teóricos mostraron que las aleaciones presentan un rango óptimo donde se maximiza la solubilidad de H [22, 23]. Del mismo modo, la variación en la concentración de un elemento de la aleación puede afectar también la difusión.

Oyama y colaboradores [20] relacionaron la variación de la permeabilidad en diferentes aleaciones binarias y ternarias de Pd con la distancia inter-atómica promedio. Los autores [20] mostraron que al combinar el Pd con metales de mayor radio atómico como Au, Y, y Ag se obtienen aleaciones con permeabilidades mayores al Pd.

Bredesen y colaboradores [21] evaluaron la permeación de H₂ en membranas binarias Pd₉₅X₅ y ternarias Pd₇₃Cu₂₆X₁ (X: Cu, Au, Ag, Ta, Ru, Y, Nb, Mo). Los autores [16] observaron un aumento de la permeabilidad al aumentar el tamaño de la celda unidad de fase fcc de la aleación. En otro trabajo, los autores estudiaron las propiedades permo-selectivas de membranas ternarias Pd₇₅Ag₂₁X₄ (X: Au, Cu, Mo, Y) [7]. A diferencia de la tendencia observada en las membranas Pd₇₃Cu₂₆X₁, las aleaciones Pd₇₅Ag₂₁X₄ presentaron permeabilidades menores a las esperadas de acuerdo a las dimensiones de la celda unidad para las aleaciones estudiadas. Los autores [7] justificaron esta diferencia observada en las membranas Pd₇₅Ag₂₁X₄ en base a limitaciones superficiales causada por mayores flujos de permeación.

Sholl y colaboradores [24] utilizaron cálculos teóricos basados en DFT (por sus

siglas en inglés *Density Functional Theory*) para estimar la solubilidad, difusividad y permeabilidad de H intersticial en aleaciones de Pd₉₆M₄ y Pd₇₀Cu₂₆M₄ (M: Ag, Au, Pt, Rh, Cu, Pd y Ni) entre 327-927 °C. El estudio realizado sobre las aleaciones Pd₉₆M₄ reveló que los elementos Au y Ag son los que más aumentan la solubilidad en comparación con el Pd puro y los otros elementos. Los autores reportaron que los elementos Ag y Au producen una expansión de la red cristalina y un aumento de la solubilidad mientras que en el caso del Cu, que produce una contracción, se observó una disminución de la solubilidad. Sin embargo, esta relación no se cumplió para otros metales como el Ni y el Pt, donde los autores atribuyeron este comportamiento a interacciones entre el H intersticial y M. Los resultados de permeabilidad mostraron que la aleación binaria con Ag es la única que presenta mayor permeabilidad que el Pd en todo el rango de temperatura. Los resultados de solubilidad obtenidos para las aleaciones ternarias Pd₇₀Cu₂₆M₄ mostraron que todos los elementos aumentan la solubilidad y producen una expansión de la red cristalina en comparación con la aleación Pd₇₀Cu₃₀. Los valores de permeabilidad obtenidos para las ternarias revelaron que todos los elementos producen un aumento de la permeabilidad en comparación con la Pd₇₀Cu₃₀, siendo las aleaciones Pd₇₀Cu₂₆Au₄ y Pd₇₄Cu₂₆ las que presentaron los valores más altos.

Con el objetivo de analizar y comparar los datos de permeación de H₂ obtenidos en esta Tesis con diferentes aleaciones reportadas en la literatura, en la Tabla 1 se muestran las permeabilidades de H₂ de diferentes membranas binarias y ternarias de Pd a diferentes temperaturas. Además, en la Figura 7 se pueden observar valores de permeabilidad de H₂ a diferentes temperaturas para membranas obtenidas en esta Tesis y otras reportadas en la literatura.

Algunos autores [25, 26] han reportado membranas de PdRu con permeabilidades mayores en comparación con la membrana de PdRu sintetizada en esta Tesis ($6,7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$). Way y colaboradores [26] reportaron una permeabilidad de $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ para una membrana de Pd₉₀Ru₁₀ sintetizada por co-deposición utilizando un complejo sin carbono con el objetivo de reducir la contaminación de carbono en la película de aleación. La menor permeabilidad de hidrógeno de nuestra membrana en comparación con otras membranas de PdRu reportadas en la literatura, se podría deber a la contaminación con carbono proveniente del EDTA del complejo de síntesis.

Como era de esperar, el agregado de Ag a la membrana de PdRu reveló un aumento ~ 40 % en la permeabilidad. Al comparar la membrana ternaria Pd₉₁Ru₁Ag₈ con otras ternarias PdAgX (ver Figura 7) con contenidos mayores de Ag (21-27 at%), se puede observar que esta presenta una permeabilidad superior a las ternarias PdAg-Y, Au, Cu y Mo. Se puede observar además que la membrana Pd₉₁Ru₁Ag₈ presenta una menor permeabilidad que la membrana Pd₉₀Ag₁₀, siendo esta diferencia mayor al aumentar temperatura. A diferencia del trabajo reportado por Uemiya y colaboradores [5], donde los autores observaron una permeabilidad para una membrana de Pd₆₉Ag₃₀Ru₁ >> Pd₇₀Ag₃₀, los resultados obtenidos en esta Tesis revelaron que el agregado de Ru en pequeñas cantidades disminuye la permeabilidad de la binaria Pd₉₀Ag₁₀.

De la representación de las permeabilidades para membranas de aleaciones binarias (Fig. 7) se puede ver que las membranas de aleación PdAg presentan permeabilidades mayores que las membranas de las aleaciones PdAu y PdRu.

Respecto a las dos membranas de PdAgAu, estas presentaron permeabilidades inferiores a la binaria Pd₉₀Ag₁₀ (Fig. 7). Al comparar las membranas de PdAgAu con otras ternarias se puede observar que estas presentan permeabilidades levemente superiores a membranas de Pd₆₉Ag₂₇Y₄ [7] y Pd₈₇Au₇Pt₆ [14], incrementándose esta diferencia con las membranas de Pd₇₅Ag₂₂Au₃ [7], Pd₈₅Ag₁₁Cu₄ [7], Pd₇₆Ag₂₁Mo₃ [7] y Pd₇₆Ag₈Cu₂₅ [6].

Los resultados obtenidos en este Capítulo revelaron que el agregado de Ag a la aleación PdAu produce un aumento de la permeabilidad. Además, todas las membranas evaluadas presentaron una alta selectividad hacia H₂, lo que revela en el caso de las aleaciones ternarias que la síntesis secuencial sobre soportes porosos modificados con ZrO₂ es un camino apto para fabricar membranas de aleaciones ternarias y utilizarlas para la obtención de H₂ ultra puro. Este requerimiento de pureza (99,999 %) es necesario para su uso en celdas de combustibles de baja temperatura, ya que de lo contrario, impurezas como el CO (> 10 ppm) disminuirían la vida útil de los electrodos de la celda de combustible.

Tabla 1: Permeabilidad de H₂ en membranas binarias y ternarias de Pd a diferentes temperaturas.

Referencia	Membrana (at %)	Permeabilidad (mol s ⁻¹ m ⁻¹ Pa ^{-0,5})	T (°C)	Espesor (µm)	Selectividad
Li [32]	Pd	1,1x10 ⁻⁸	450	5	∞
Uemiya [5]	Pd	1,0 x10 ⁻⁸	500	6	∞
Tesis	Pd	1,5x10 ⁻⁸	450	14	a
Way [26]	Pd _{95,3} Ru _{4,7}	1,1x10 ⁻⁸	400	1,9	18000
Nam [28]	Pd _{94,2} Ru _{5,8}	1,1x10 ⁻⁸	500	100	-
Tesis	Pd ₉₈ Ru ₂	9,0x10 ⁻⁹	400	16,5	a
Tarditi [29]	Pd ₆₇ Cu ₃₃ (fcc)	1,3x10 ⁻⁹	450	26	-
Morreale [4]	Pd ₇₀ Cu ₃₀ (fcc)	7,0x10 ⁻¹⁰	400	100	-
O'Brien [30]	Pd ₄₇ Cu ₅₃ (bcc)	1,3x10 ⁻⁸	350	25	∞
Bhandari [31]	Pd ₈₀ Ag ₂₀	1,65x10 ⁻⁸	400	9,4	380
McKinley [32]	Pd ₇₃ Ag ₂₇	1,9x10 ⁻⁸	350	23	-
Tesis	Pd ₉₀ Ag ₁₀	1,6x10 ⁻⁸	400	14	a
McKinley [32]	Pd ₇₄ Au ₂₆	5,1x10 ⁻⁹	350	22,5	-
Gade [33]	Pd ₈₈ Au ₁₂	1,0x10 ⁻⁸	400	25	> 600
Ma [11]	Pd _{94,5} Au _{5,5}	3,5x10 ⁻⁹	500	18,1	88
Tarditi [13]	Pd ₉₁ Au ₉	1,0x10 ⁻⁸	400	10	> 10,000
Coulter [14]	Pd ₈₇ Au ₇ Pt ₆	1,0x10 ⁻⁸	400	25	> 600
Uemiya [5]	Pd ₆₉ Ag ₃₀ Ru ₁	3,0x10 ⁻⁸	400	15	-
Tarditi [6]	Pd ₆₇ Ag ₈ Cu ₂₅	5,4x10 ⁻⁹	450	24	> 10,000
Bredesen [7]	Pd ₈₅ Ag ₁₁ Cu ₄	7,8x10 ⁻⁹	400	2,2	> 10,000
Bredesen [7]	Pd ₆₉ Ag ₂₇ Y ₄	1,1x10 ⁻⁸	400	2,4	> 10,000
Bredesen [7]	Pd ₇₆ Ag ₂₁ Mo ₃	5,0x10 ⁻⁹	400	2,3	> 10,000
Bredesen [7]	Pd ₇₅ Ag ₂₂ Au ₃	8,5x10 ⁻⁹	400	1,9	> 10,000
Ryi [8]	Pd ₈₂ Cu ₇ Ni ₁₁	6,4x10 ⁻¹⁰	400	4	∞
Tesis	Pd ₉₁ Ru ₁ Ag ₈	1,3x10 ⁻⁸	400	18	a
Tesis	Pd ₇₈ Ag ₉ Au ₁₃	1,4x10 ⁻⁸	400	14	a
Tesis	Pd ₇₅ Ag ₁₆ Au ₉	1,2x10 ⁻⁸	400	14	a

a: No se detectó flujo de N₂ a través de la membrana aplicando un ΔP = 200 kPa

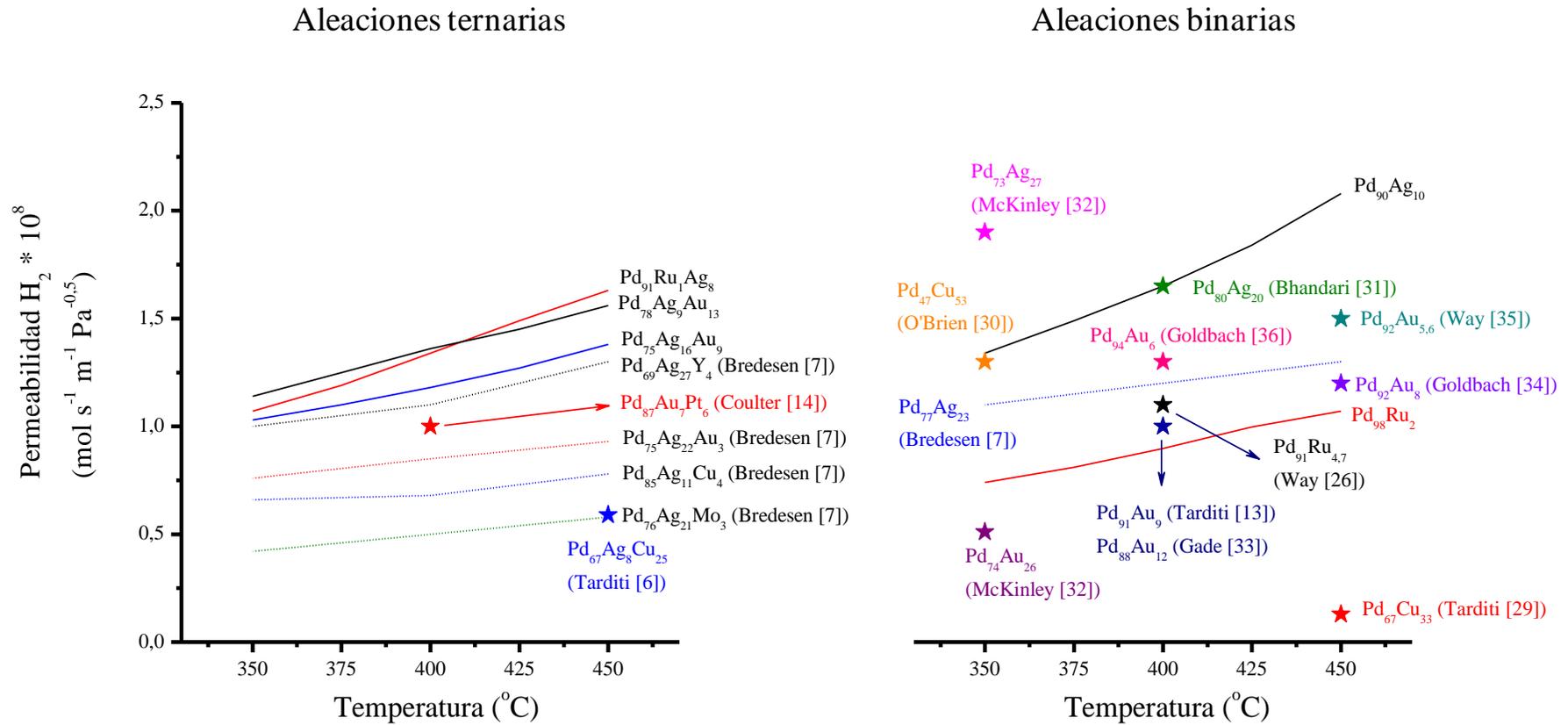


Figura 7: Permeabilidad de H_2 en membranas binarias y ternarias a diferentes temperaturas obtenidas en esta Tesis y reportadas en la literatura

5.4 Conclusiones

Se sintetizaron membranas soportadas sobre discos porosos de Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ mediante deposición auto-catalítica. Previo a la caracterización de las propiedades permo-selectivas, todas las membranas fueron tratadas en H₂ puro a 600 °C durante 72 horas con el objetivo obtener una distribución homogénea de los metales y formar la aleación. En todas las membranas se cuantificó la permeación de H₂ entre 350 y 450 °C, aplicando una diferencia de presión a ambos lados de la membrana entre 10-100 kPa.

Los resultados obtenidos de la caracterización permo-selectiva realizados en las membranas que contienen Ru revelaron una mayor permeabilidad de la membrana de Pd₉₁Ru₁Ag₈ en comparación con la binaria Pd₉₈Ru₂. Este resultado puede estar relacionado con el efecto promotor de la Ag sobre la permeación de H₂, reportado por muchos investigadores. Sin embargo, la membrana de Pd₉₁Ru₁Ag₈ presentó una permeabilidad considerablemente menor que una membrana Pd₆₉Ag₃₀Ru₁ reportada por Uemiya y colaboradores [5] ($8,1 \times 10^{-9}$ frente a $3,7 \times 10^{-8}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0,5} a 450 °C).

La evaluación de la permeación de H₂ también reveló el efecto promotor de la Ag, como se observó por la mayor permeabilidad obtenida para las membranas ternarias de PdAgAu en comparación con membranas PdAu con contenido similar de Au reportadas en la literatura. Además, la membrana de Pd₉₀Ag₁₀ presentó la mayor permeabilidad en comparación con las otras (Pd, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉).

Bibliografía

- [1] Brenner JR, Bhagat G, Vasa P. Hydrogen purification with palladium and palladium alloys on porous stainless steel membranes. *Int J Oil Gas and Coal Technology* 1 (2008) 109-125.
- [2] Chen H-I, Chu C-Y, Huang T-C. Characterization of PdAg/Al₂O₃ composite membrane by electroless co-deposition. *Thin Solid Films* 460 (2004) 62-71.
- [3] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Morreale B. The influence of hydrogen sulfide-to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidation of Pd and 70 mol% Pd-Cu membranes. *J Membr Sci* 305 (2007) 77-92.
- [4] Morreale BD, Ciocco MV, Howard BH, Killmeyer RP, Cugini AV, Enick RM. Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium-copper alloys at elevated temperatures. *J Membr Sci* 241 (2004) 219-224.
- [5] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd-Ag-Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *J Membr Sci* 306 (2007) 1-7.
- [6] Tarditi AM, Cornaglia, LM. Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization. *Surf Sci* 605 (2011) 62-71.
- [7] Peters TA, Kaleta T, Stange M, Bredesen R. Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance. *J Membr Sci* 49 (2012) 448-458.
- [8] Ryi SK, Park JS, Kim SH, Cho SH, Kim DW, Um KY. Characterization of Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane prepared by magnetron sputtering and Cu-reflow on porous nickel support for hydrogen separation. *Sep Purif Tech* 50 (2006) 82-91.
- [9] Shu J, Adnot A, Grandjean BPA, Kaliaguine S. Structurally stable composite Pd Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier. *Thin Solid Films* 286 (1996) 72-79.
- [10] Yeung KL, Vhristiansen SC, Varma A. Palladium composite membranes by electroless plating technique: Relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance. *J Membr Sci* 159 (1999) 107-122.
- [11] Chen CH, Ma YH. The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane. *J Membr Sci* 362 (2010) 535-544.
- [12] Shi L, Goldbach A, Zeng G, Xu H. Preparation and performance of thin-layered

- PdAu/ceramic composite membranes. *Int J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4201-4208.
- [13] Tarditi A, Gerboni C, Cornaglia L. PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates. *J Membr Sci* 428 (2013) 1-10.
- [14] Coulter KE, Way JD, Gade SK, Chaudhari S, Alptekin GO, DeVoss SJ. Sulfur Tolerant PdAu and PdAuPt Alloy Hydrogen Separation Membranes. *J Membr Sci* 405-406 (2012) 11-9.
- [15] Mardilovich IP, She Y, Ma YH, Rei MH. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, *AIChE Journal* 44 (1998) 310–322.
- [16] Rothenberger KS. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *J Membr Sci* 212 (2003) 87–97.
- [17] Foletto EL, Wirbitzki da Silveira JV, Jahn SL. Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen permeation. *latin american applied research* 38 (2008) 79-84.
- [18] Tong J, Su L, Kashima Y, Shirai R, Suda H, Matsumura Y. Simultaneously depositing Pd–Ag thin membrane on asymmetric porous stainless steel tube and application to produce hydrogen from steam reforming of methane. *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 648-655.
- [19] Zhang K, Wei X, Rui Z, Li Y, Lin YS. Effect of metal-support interface on hydrogen permeation through palladium membranes. *AIChE Journal* 55 (2009) 630-639.
- [20] Yun S, Oyama ST. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J Membr Sci* 375 (2011) 28-45.
- [21] Peters TA, Kaleta T, Stange M, Bredesen R. Development of thin binary and ternary Pd-based alloy membranes for use in hydrogen production. *J Membr Sci* 383 (2011) 124-134.
- [22] Gade SK, Payzant EA, Park HJ, Thoen PM, Way JD. The effects of fabrication and annealing on the structure and hydrogen permeation of Pd–Au binary alloy membranes. *J Membr Sci* 340 (2009) 227–233.
- [23] Sonwane CG, Wilcox J, Hua Ma YH. Solubility of Hydrogen in PdAg and PdAu Binary Alloys Using Density Functional Theory. *J Phys Chem B* 110 (2006) 24549-24558.
- [24] Semidey-Flecha L, Ling C, Sholl DS. Detailed first-principles models of hydrogen permeation through PdCu-based ternary alloys. *J Membr Sci* 362 (2012) 384-392.

- [25] Shin-Kun Ryi, A. Li, C.J. Lim, J.R. Grace, Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation, *Int. J. Hydrogen Energy*, In Press.
- [26] Gade SK, Keeling MK, Davidson AP, Hatlevik O, Way JD. Palladium-ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition, *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 6484-6491.
- [27] Li A, Grace JR, Lim CJ. Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate: Part II. Preparation of membranes by electroless plating and characterization. *J Membr Sci* 306 (2007) 159-165.
- [28] Nam SW, Yoon SP, Ha HY, Hong S, Maganyuk AP. Methane steam reforming in a Pd-Ru Membrane Reactor. *Korean J Chem Eng* 17 (2000) 288-291.
- [29] Tarditi AM, Braun F, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Appl Surf Sci* 257 (2011) 6626-6635.
- [30] O'Brien CP, Howard BH, Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd₄₇Cu₅₃ membranes by H₂S at 350 °C. *J Membr Sci* 349 (2010) 380-384.
- [31] Bhandari R., Ma YH. Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology. *J Membr Sci* 334 (2009) 50-63.
- [32] McKinley DL. Metal alloy for hydrogen separation and purification. US Patent 3,350,845, (1967).
- [33] Gade SK, DeVoss SJ, Coulter KE, Paglieri SN, Alptekin GO, Way JD. Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique. *J Membr Sci* 378 (2011) 35-41.
- [34] Shi L, Goldbach A, Xu H. High-flux H₂ separation membranes from (Pd/Au)_n nanolayers. *Int J Hydrog Energy* 36 (2011) 2281-2284.
- [35] Gade SK, Coulter KE, Way JD. Effects of fabrication technique upon material properties and permeation characteristics of palladium–gold alloy membranes for hydrogen separations. *Gold Bull* 43 (2010) 287–297.
- [36] Shi L, Goldbach A, Zeng G, Xu H. Preparation and performance of thin-layered PdAu/ceramic composite membranes *Int J Hydrog Energy* 35 (2010) 4201-4208.

CAPÍTULO 6

*Estudio de la formación de sulfuros en aleaciones
binarias y ternarias de Pd*

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE SULFUROS EN ALEACIONES BINARIAS Y TERNARIAS DE Pd

6.1 Resumen

Con el objetivo de estudiar la resistencia a la corrosión por H₂S, una membrana de Pd auto-soportada y las membranas compuestas binarias de PdRu y ternarias de PdRuAg y PdAgAu se trataron en un reactor de flujo en una corriente de 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C, por períodos de 3 y 30 horas. Previo al tratamiento con H₂S, los materiales sintetizados fueron tratados térmicamente con el objetivo de favorecer la formación de la aleación. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónica, mapeo elemental y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en profundidad con el objetivo de estudiar posibles cambios estructurales, morfológicos y la contaminación superficial con S.

Los resultados mostraron que las aleaciones ternarias de PdAgAu no formaron sulfuros volumétricos bajo estas condiciones, a diferencia de la muestra de referencia de Pd y las membranas de PdRu y PdRuAg. La alta resistencia a la corrosión en las membranas de PdAgAu puede estar vinculada a la alta resistencia del Au.

6.2 Introducción

La superficie del Pd es activa para la disociación de hidrógeno molecular y los átomos de hidrógeno difunden fácilmente a través de la red cristalina del Pd, lo que permite obtener una alta selectividad en la permeación de hidrógeno [1-6]. Sin embargo, la exposición a H₂S, un componente común presente en el metano y en el gas de síntesis proveniente de derivados fósiles, puede comprometer la permeabilidad de la membrana debido a la formación de sulfuros metálicos (M_xS) en el volumen o en la superficie [7].

La exposición de Pd a mezclas gaseosas conteniendo H₂S ha sido objeto de estudio de varias publicaciones en el campo de la Catálisis y de las membranas metálicas [8-12]. Los datos reportados en la literatura muestran la formación de sulfuros en un amplio intervalo de concentraciones de H₂S (3,5 - 1000 ppm) y temperaturas (350 a 827 °C), siendo el Pd₄S el sulfuro que más se ha reportado. El Pd₄S tiene una permeabilidad de hidrógeno de aproximadamente un orden de magnitud inferior al Pd [7, 8]. Con el objetivo de evitar la formación de Pd₄S, se han estudiado aleaciones de Pd con una mayor resistencia a la formación de compuestos sulfurados [5, 9-15]. La aleación PdCu ha sido ampliamente estudiada en un rango de temperaturas y concentraciones de H₂S por su tolerancia al azufre [16-18]. La formación de especies M_xS a escala volumétrica de la aleación PdCu por la exposición a H₂S no sólo depende de la composición de la aleación, sino también de la temperatura de exposición y la composición del gas corrosivo; las aleaciones de PdCu no forman compuestos sulfurados en condiciones en las que este es inestable [18]. Por lo tanto, a temperaturas elevadas (generalmente > 630 °C), las aleaciones de PdCu con 30-50% de Cu son completamente inertes frente al H₂S, incluso en altas concentraciones de H₂S como 1000 ppm [18]. A temperaturas más bajas se forman compuestos M_xS superficiales, lo que causa la desactivación de la superficie para la etapa de disociación de H₂ [16-18].

Las aleaciones de PdAu también han sido estudiadas por su tolerancia al azufre [10, 14, 15]. Se ha reportado la formación de sulfuros en aleaciones con bajo contenido de Au (4-7%) en condiciones de exposición suaves (400 °C y 20 ppm de H₂S), mientras que las aleaciones con mayor contenido de Au (> 20%) han mostrado alta tolerancia al azufre a 350 °C, incluso luego de ser expuestas a 66000 ppm de H₂S (condiciones severas) [10]. Además, varios autores han reportado que la aleación PdAu tiene una permeabilidad mayor que las membranas de la aleación PdCu [19-22]. En ambientes limpios, la aleación PdAg ha mostrado una mayor permeabilidad que membranas de

PdAu, PdCu e incluso Pd puro. Sin embargo, en presencia de H₂S, la aleación PdAg se corroe rápidamente como el Pd [5, 10].

Si bien se han reportado algunos trabajos sobre membranas binarias y ternarias con Ru [23-25], no se han publicado reportes sobre la influencia del H₂S en la permeabilidad de H₂ o en la formación de compuestos M_xS. Sin embargo, en el área de la Catálisis, Ryu y colaboradores [26] estudiaron el agregado de Ru en catalizadores de Pd – tratados con H₂S – para la oxidación de metano; se evaluó la actividad catalítica antes y después de tratar los materiales con 100 ppm de H₂S/aire a 500 °C durante 5 horas. Los autores observaron una importante desactivación para el catalizador de Pd, mientras que catalizadores Pd/Ru (33 y 45 at% de Ru teniendo en cuenta sólo los dos metales) se desactivaron levemente en comparación con los catalizadores no tratados en H₂S. Los autores atribuyen esta mejoría al efecto promotor del Ru para aumentar la dispersión del Pd y a la alta tolerancia al H₂S.

Con el objetivo de estudiar la formación de compuestos de azufre superficiales y/o volumétricos en aleaciones de PdRu, PdRuAg y PdAgAu, estas se trataron con H₂S en condiciones severas y se caracterizaron mediante DRX, SEM, EDS, mapeo de rayos X y XPS en profundidad.

6.3 Estudio de la formación de sulfuros metálicos en aleaciones de PdRu, PdRuAg y PdAgAu.

En esta sección se presentan los detalles experimentales y los resultados de la caracterización morfológica, estructural y superficial de una película de Pd y membranas compuestas de PdRu, PdRuAg y PdAgAu depositadas sobre discos porosos SS 316 L 0,1 µm modificados con Al₂O₃, luego de ser expuestas a H₂S en condiciones severas, muy favorables para la formación de compuestos sulfurados.

Se estudiaron las fases cristalinas y la morfología de las aleaciones antes y después del tratamiento con 1000 ppm de H₂S/H₂. Además, se estudió la contaminación superficial de las muestras de Pd, Pd₉₃Ru₁Ag₆, Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en profundidad luego de 3 y 30 horas de tratamiento con H₂S a 350 °C.

Para saber cuándo una condición de tratamiento con H₂S es suave o severa es necesario saber en qué condiciones se favorece la formación de compuestos M_xS para un determinado metal. En tal caso, es necesario contar con datos termodinámicos para

poder estimar en que rango de temperatura y concentración de H_2S está favorecida la formación de un sulfuro. A continuación se analiza el caso de la formación de Pd_4S .

En la Ecuación (6-1) se representa la reacción de formación de Pd_4S y en la Ecuación (6-2) la funcionalidad del ΔG_0 con la temperatura para el sistema Pd- Pd_4S en equilibrio.



$$\Delta G_0 = + RT \ln \left(\frac{a_{Pd}^4 P_{H_2S}}{a_{Pd_4S} P_{H_2}} \right) \quad (6-2)$$

Donde, R es la constante universal de los gases en J/mol K, T es la temperatura en K, a_i es la actividad, y P_{H_2S} y P_{H_2} las presiones parciales en atm de H_2S y H_2 , respectivamente. Si se consideran al Pd puro y Pd_4S como inmiscibles, la actividad de ambos será igual a 1. A partir de estas suposiciones y con los datos de ΔG_0 de la reacción (6-1) en función de la temperatura (ver Fig. 1a), calculados a partir de los Diagramas de Ellingham [27] (Capítulo1, Fig. 8), es posible mediante la Ecuación (6-2) obtener la relación H_2S/H_2 de equilibrio para formar Pd_4S ; los datos de H_2S/H_2 se pueden convertir a ppm de H_2S (ver Fig. 1b).

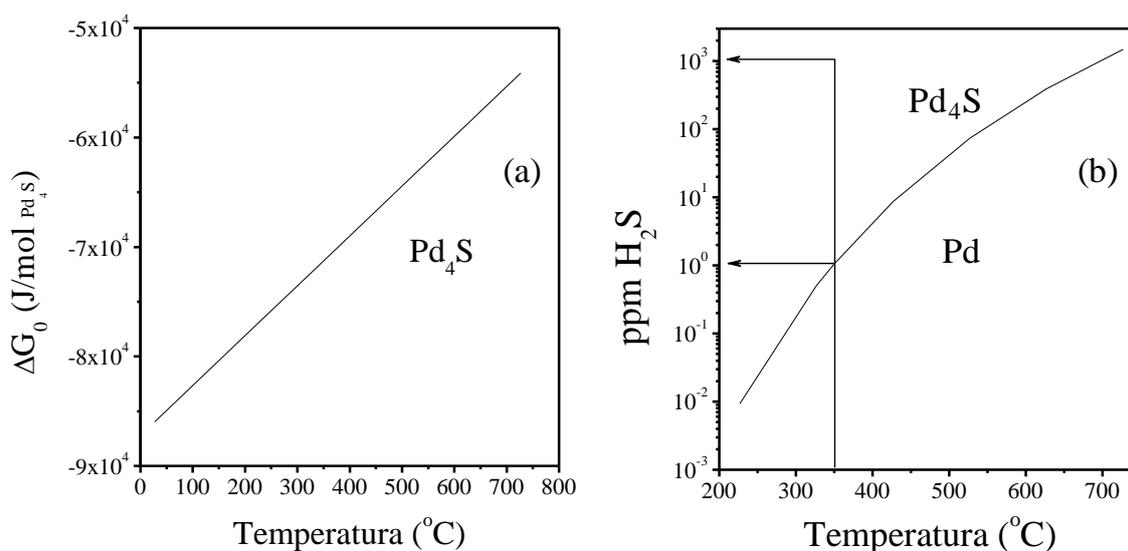


Figura 1: (a) Energía libre de formación de Gibbs en función de la temperatura para el Pd_4S (Ecuación 6-1) - (b) Concentración de equilibrio de H_2S en ppm en función de la temperatura para formar Pd_4S .

De la Fig. 1b se puede extraer la concentración mínima para formar Pd₄S a 350°C, lo que da un valor igual a ~ 1 ppm de H₂S. En la Figura 1b se encuentra representada la concentración de H₂S utilizada para tratar las muestras (1000 ppm), lo que muestra una concentración 3 órdenes de magnitud mayor a la necesaria para formar Pd₄S.

6.3.1 Detalles experimentales

Diferentes aleaciones de Pd de composición Pd₉₈Ru₂, Pd₉₇Ru₁Ag₂, Pd₉₃Ru₁Ag₆, Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ fueron sintetizadas sobre discos porosos de SS 316 L grado 0,1 μm.

Previo a la deposición de los metales, los soportes fueron modificados con Al₂O₃ con el objetivo de disminuir la difusión inter-metálica de los metales del soporte hacia la aleación de Pd. Luego de la modificación de los sustratos, se sintetizaron las diferentes aleaciones. En la Figura 2 se puede observar un esquema con las etapas de acondicionamiento y modificación de los sustratos y las etapas de síntesis de las diferentes aleaciones.

Luego de la síntesis de las muestras, estas fueron tratadas térmicamente con el objetivo de formar las aleaciones correspondientes y caracterizadas mediante DRX, SEM y mapeo elemental por EDS. Con el objetivo de comparar la influencia de los diferentes elementos minoritarios (Ru, Ag y Au) sobre la tolerancia al H₂S, se utilizó una película auto-soportada de Pd (Alfa Aesar[®], 25 μm de espesor, Pureza 99,9 %) como referencia, la cual se trató en el mismo reactor que las aleaciones sintetizadas con 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C durante 3 horas y luego durante 27 horas más. Con el propósito de evaluar la posible formación de sulfuros volumétricos y superficiales, luego de cada tratamiento con H₂S/H₂, las muestras fueron caracterizadas mediante DRX, SEM, mapeo elemental por EDS y XPS en profundidad. En la Figura 3 se puede observar un esquema con las etapas de tratamiento en H₂S/H₂ y caracterización.

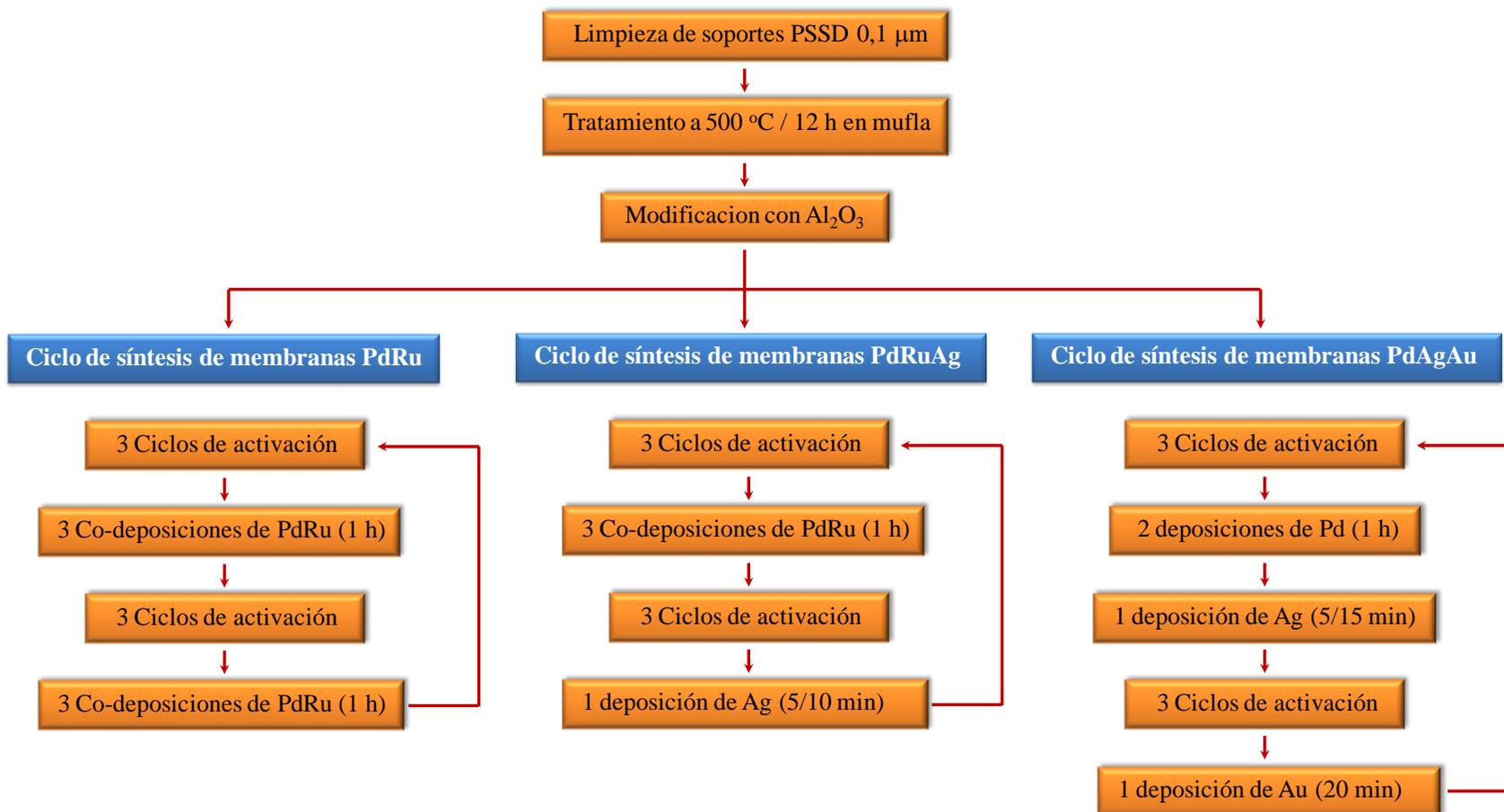


Figura 2: Etapas de acondicionamiento, modificación de los soportes PSSD y síntesis de películas de PdRu, PdRuAg y PdAgAu.

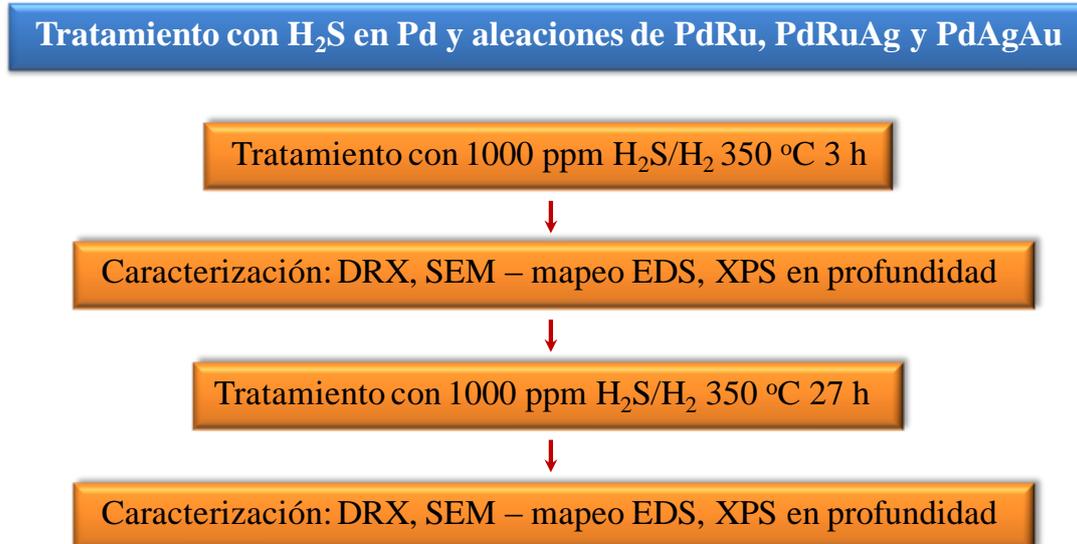


Figura 3: Etapas de tratamiento y caracterización de las muestras expuestas a H₂S

6.3.2 Análisis de las fases formadas en las aleaciones expuestas a 1000 ppm de H₂S/H₂

Se estudiaron las fases mediante difracción de rayos X de una película de Pd auto-soportada de 25 μm de espesor y las aleaciones PdRu, PdRuAg y PdAgAu antes y después del tratamiento con 1000 ppm de H₂S/H₂ durante 3 y 30 horas a 350°C. Los resultados se muestran en las Figuras 4, 5 y 6. Los patrones de DRX de la muestra de referencia de Pd y la aleación Pd₉₈Ru₂, analizadas antes del tratamiento con H₂S (Figuras 4a y 4b), presentaron los picos de difracción de la fase fcc ($2\theta = 40,12^\circ$, $46,62^\circ$, $68,12^\circ$).

En la Figura 4a se puede observar que las intensidades relativas de los planos (111), (200) y (220) de la película auto-soportada de Pd sin tratar son diferentes a los observados para las aleaciones binarias y ternarias mostradas en las Figuras 4b, 5 y 6. La orientación preferencial de los cristales de Pd con planos de difracción (220) se debe al giro de los granos durante la deformación plástica que se produce en el proceso de laminado en frío que se le hace a la película de Pd [28]. Kulovits y colaboradores [29] investigaron el efecto del proceso laminado en frío en películas de Ni nanocristalino con fase fcc obtenido por electrodeposición. Los autores [29] observaron un aumento considerable en la intensidad del plano (220) al incrementar la deformación de los depósitos de Ni, mientras que los planos (111) y (200) mantuvieron la misma

intensidad. Way y colaboradores [28] estudiaron mediante DRX las fases de dos membranas auto-soportadas de PdAu (5-6 at% Au) sintetizadas mediante pulverización por magnetrón y laminado en frío. Los autores observaron la misma fase fcc para ambas membranas, sin embargo el difractograma de la aleación sintetizada mediante pulverización por magnetrón presentó un pico (111) con mayor intensidad que el (200) mientras que la aleación sintetizada por laminado en frío presentó un comportamiento opuesto. Si bien este resultado observado en la membrana PdAu sintetizada mediante laminado en frío es similar a la película de Pd (ver Fig. 4a), luego de las experiencias de permeación (200 - 500 °C), los autores [28] observaron una inversión en la relación de intensidades (intensidad (111) > intensidad (200)), lo que se atribuyó a un reordenamiento más aleatorio de los granos que ocurre durante la caracterización permo-selectiva.

En el caso de las muestras de PdRuAg tratadas a 500 °C durante 120 horas en H₂ (Figuras 5a y 5b) los patrones de difracción también presentaron los picos característicos de una fase fcc. Las aleaciones ternarias PdAgAu analizadas (Figuras 6a y 6b) se trataron térmicamente a 500 °C durante 120 horas y luego a 600 °C durante 48 horas observándose la formación completa de la fase fcc de la aleación.

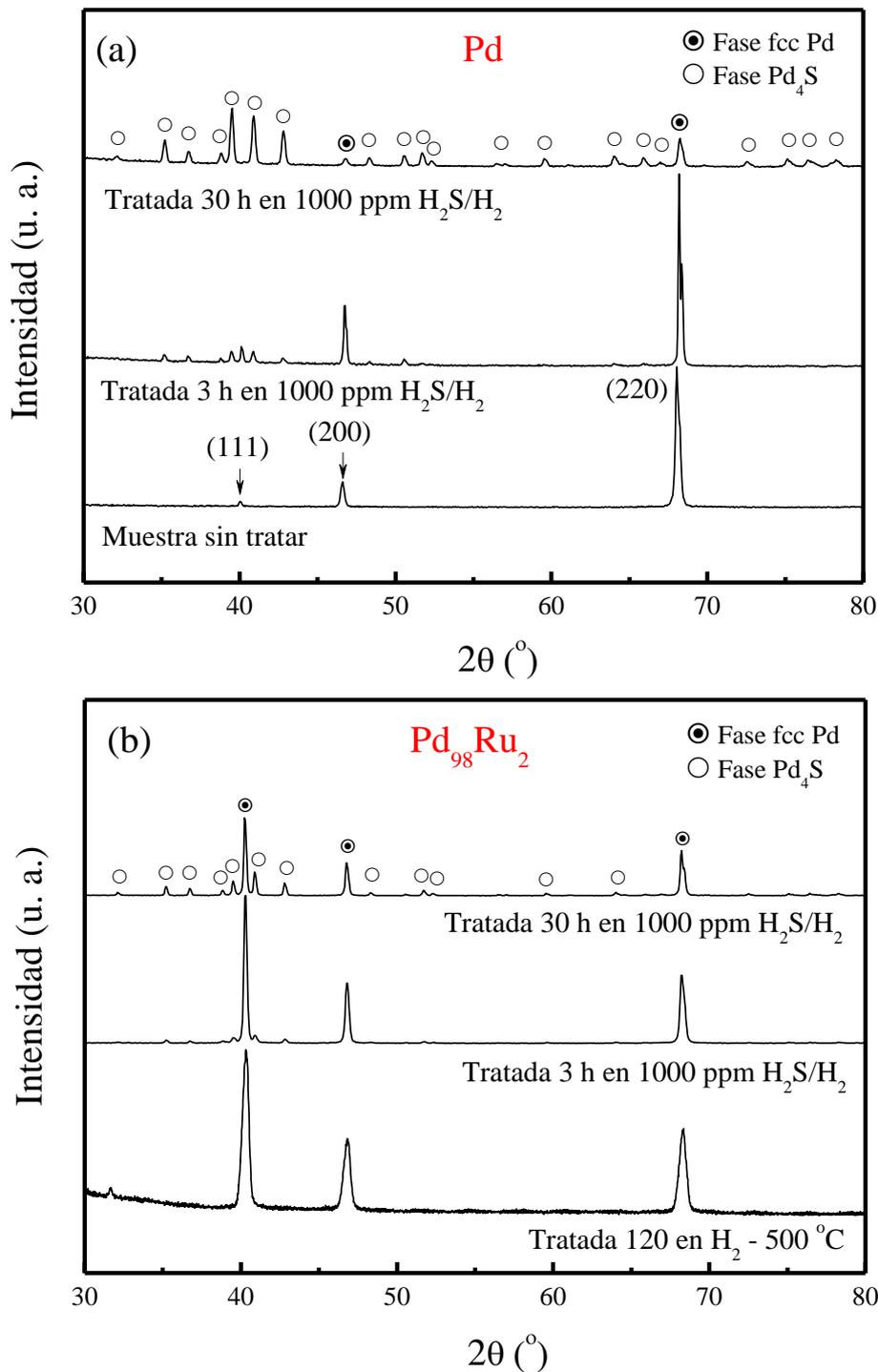


Figura 4: Patrones de difracción de (a) una película auto-soportada de Pd y (b) una membrana Pd₉₈Ru₂ antes del tratamiento con H₂S y luego de 3 y 30 horas de exposición. Condiciones del tratamiento: [H₂S]=1000 ppm, tiempo: 3-30 horas, Temperatura: 350°C.

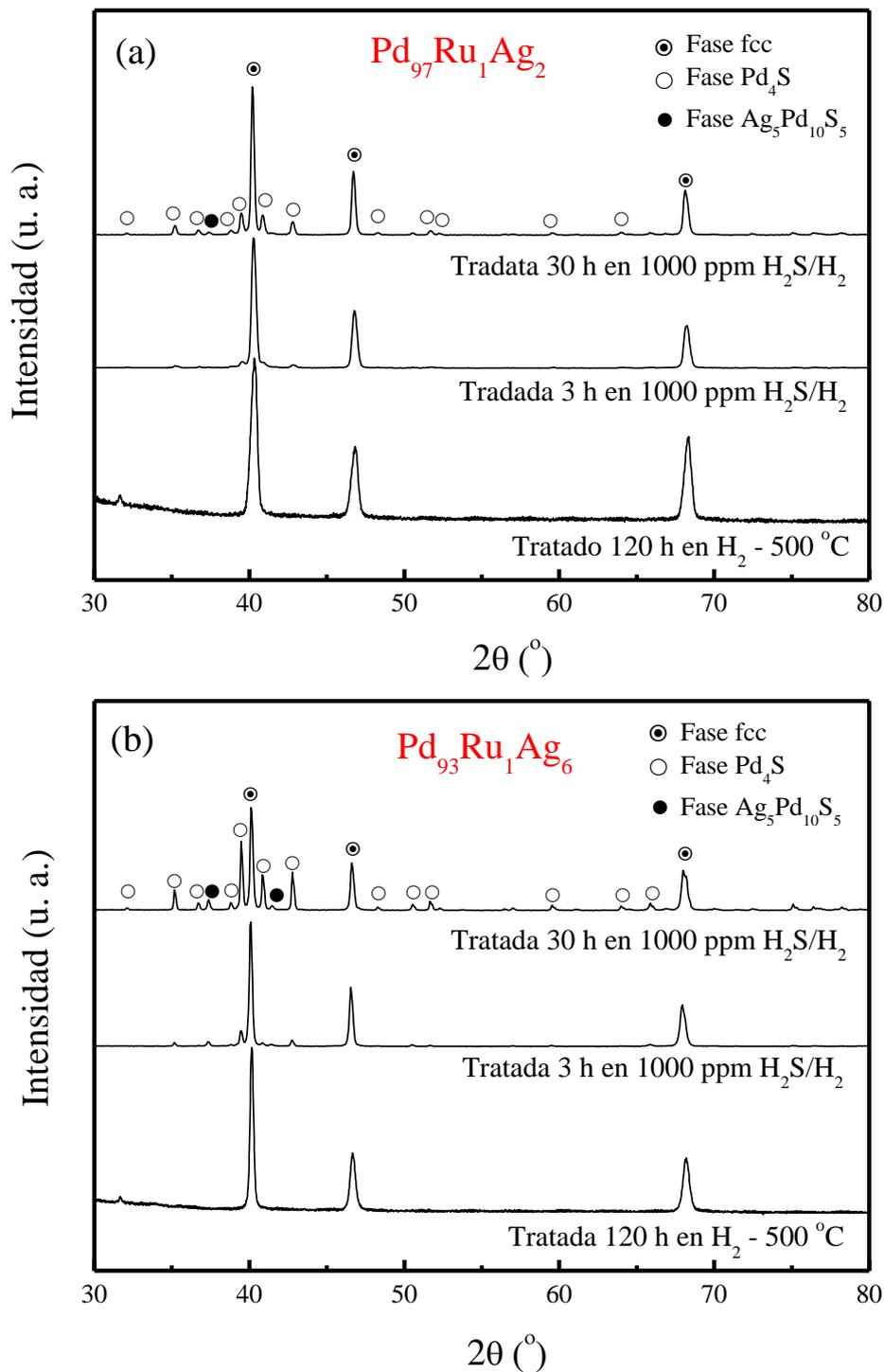


Figura 5: Patrones de difracción de (a) una membrana $\text{Pd}_{97}\text{Ru}_1\text{Ag}_2$ y (b) una membrana $\text{Pd}_{93}\text{Ru}_1\text{Ag}_6$ antes del tratamiento con H_2S y luego de 3 y 30 horas de exposición. Condiciones del tratamiento: $[\text{H}_2\text{S}]=1000$ ppm, tiempo: 3-30 horas, Temperatura: 350 $^\circ\text{C}$.

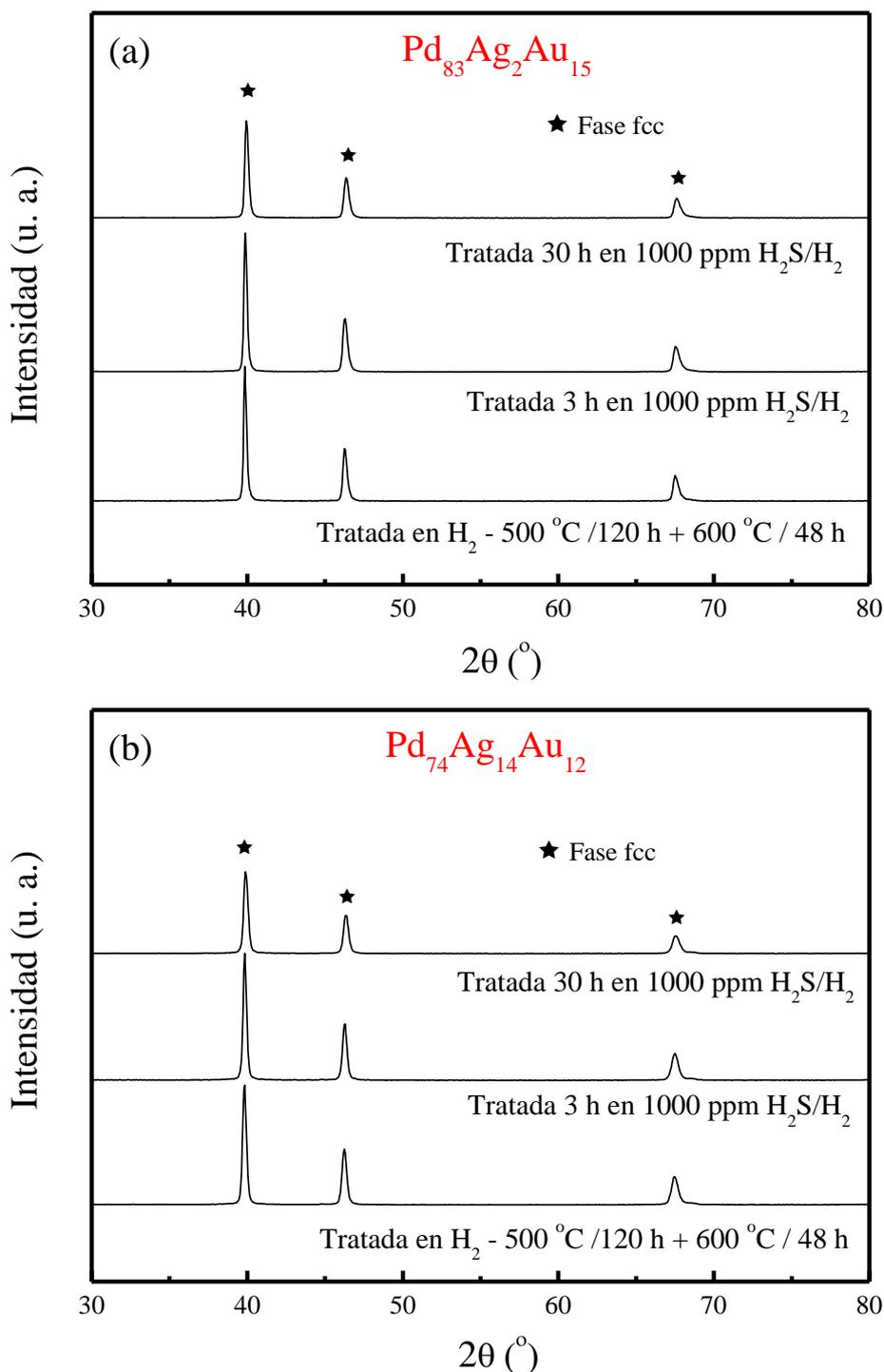


Figura 6: Patrones de difracción de (a) una membrana $\text{Pd}_{83}\text{Ag}_2\text{Au}_{15}$ y (b) una membrana $\text{Pd}_{74}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{12}$ antes y después del tratamiento térmico en H_2 puro y antes y después del tratamiento con H_2S . Condiciones del tratamiento: $[\text{H}_2\text{S}] = 1000\text{ ppm}$, tiempo: 3-30 horas, Temperatura: 350°C .

Después del tratamiento térmico realizado en todas las membranas para formar las aleaciones y la película de Pd fueron tratadas en 1000 ppm de H_2S a $350\text{ }^\circ C$ durante 3, y luego 30 horas. En la Figura 4a se pueden observar los patrones de difracción para la muestra referencia de Pd, donde se evidencia un crecimiento de los picos asociados al Pd_4S al aumentar el tiempo de exposición con H_2S . El patrón de difracción de la lámina de Pd expuesta 30 horas (Figura 4a) revela una fase Pd_4S (JCPDS Card # 73-1387) mayoritaria en comparación con la fase Pd. En el mismo sentido, la muestra $Pd_{98}Ru_2$ presentó la formación incipiente de Pd_4S luego de 3 horas de exposición, aumentando la intensidad de los picos asociados a este compuesto al aumentar el tiempo de exposición a 30 horas. Si bien no se detectaron sulfuros de Ru, no se descarta la formación de estos debido a que la baja composición de este metal en la membrana dificulta la detección de los compuestos de Ru mediante esta técnica. Sin embargo, un trabajo reportado en la literatura reveló un efecto promotor del Ru sobre la tolerancia a H_2S ; Ryu y colaboradores [26] reportaron una menor desactivación en catalizadores Pd/Ru en comparación con catalizadores de Pd tratados con 100 ppm $H_2S/Aire$. Al igual que la muestra de $Pd_{98}Ru_2$, ambas aleaciones de PdRuAg presentaron la formación de sulfuros volumétricos, aumentando la intensidad de los picos asociados a las fases con azufre al aumentar el tiempo de exposición. Las aleaciones de PdRuAg mostraron la formación de un sulfuro mixto de Pd y Ag, $Ag_5Pd_{10}S_5$ (JCPDS Card # 27-1156), siendo mayor la intensidad de los picos de este sulfuro en la muestra con mayor contenido de Ag.

En contraste con todas las muestras analizadas hasta el momento, las aleaciones de PdAgAu sólo mostraron la fase fcc de la aleación ternaria, antes y después de 30 horas de exposición, como se muestra en la Figura 6a y 6b, sin evidencia de la formación de alguna fase cristalina de azufre. En la Figura 7 se muestran los difractogramas de todas las películas tratadas 30 horas con 1000 ppm de H_2S/H_2 ; puede observarse que la película de Pd presentó los picos más intensos asociados al Pd_4S en relación a la fase fcc de Pd, mientras que las aleaciones PdAgAu no formaron fases cristalinas con azufre.

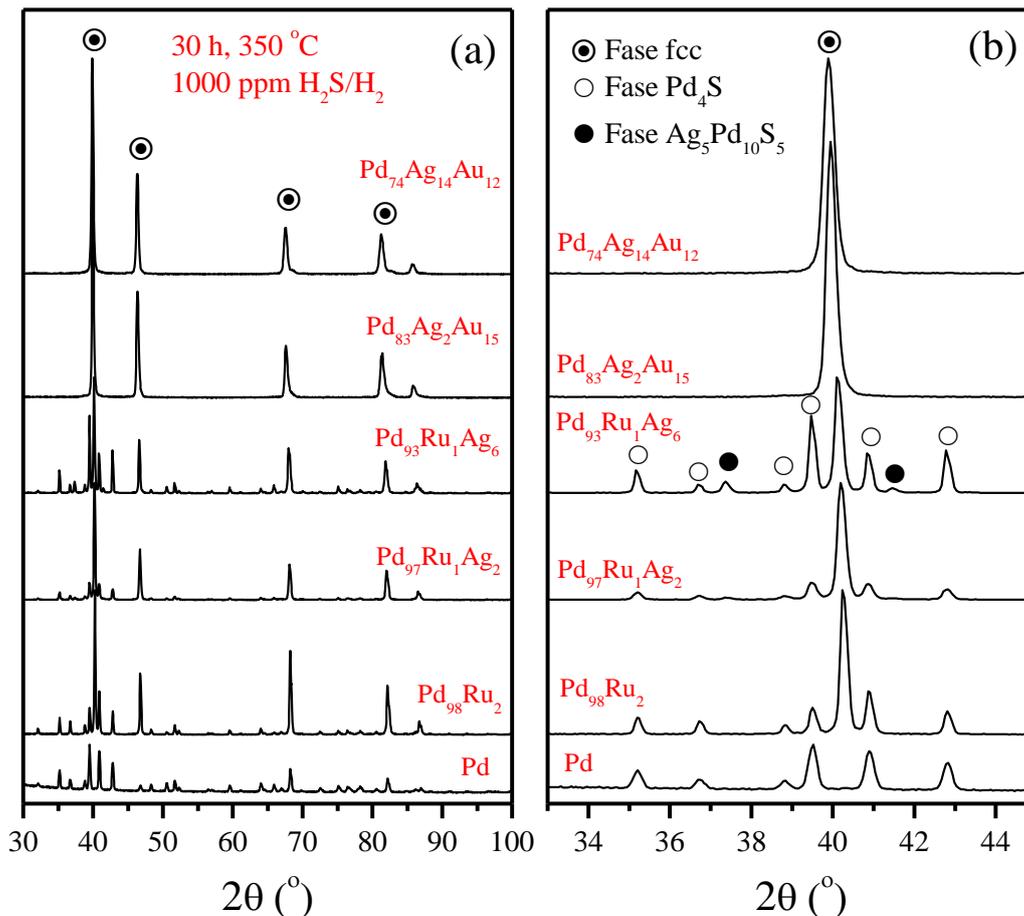


Figura 7: (a) Patrones de difracción y (b) zona ampliada en el rango $33 - 45^\circ$ de todas las muestras tratadas 30 horas con H_2S . Condiciones del tratamiento: $[\text{H}_2\text{S}] = 1000$ ppm, tiempo: 30 horas, Temperatura: 350°C .

6.3.3 Caracterización morfológica de todas las muestras antes y después del tratamiento con 1000 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$

La película de Pd, las aleaciones binarias y las aleaciones ternarias de Pd se caracterizaron por SEM y mapeo elemental por EDS antes y después de la exposición con H_2S . En la Figura 8 se pueden observar las micrografías y mapeo elemental de los elementos que componen las muestras binarias y ternarias (Pd, Ru, Au y Ag) antes del tratamiento con H_2S . Se puede ver que la distribución de los elementos Pd, Ru, Au y Ag es homogénea en todas las muestras después del tratamiento térmico en H_2 puro.

En la Figura 9 y 10 se pueden observar las imágenes obtenidas por SEM, el mapeo elemental de S y la superposición de las imágenes en las muestras Pd, $\text{Pd}_{98}\text{Ru}_2$,

$\text{Pd}_{97}\text{Ru}_1\text{Ag}_2$ y $\text{Pd}_{93}\text{Ru}_1\text{Ag}_6$, luego de 3 y 30 horas de tratamiento con H_2S , respectivamente. No se muestra el mapeo elemental de S para las muestras ternarias de PdAgAu debido a que no presentaron ninguna señal de S, indicando la no formación de compuestos M_xS a escala volumétrica aún después de 30 horas tratadas con 1000 ppm de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. El mapeo de S luego de 3 horas de tratamiento reveló que las muestras de Pd y la de PdRu presentan en ciertas zonas agregados ricos en azufre, mientras que otras zonas no revelan la presencia de S. En contraste, las muestras de PdRuAg mostraron una distribución de S más homogénea en toda la superficie, luego de 3 y 30 horas de tratamiento. Luego de 30 horas de tratamiento la muestra de Pd presentó un cubrimiento total de S, como se puede ver en la Figura 10, mientras que la muestra de $\text{Pd}_{98}\text{Ru}_2$ mostró características parecidas a la muestra tratada 3 horas. La distribución de S en las muestras de PdRuAg mostró características similares a las tratadas 3 horas; cubrimiento con S de manera homogénea en toda la superficie de la zona analizada.

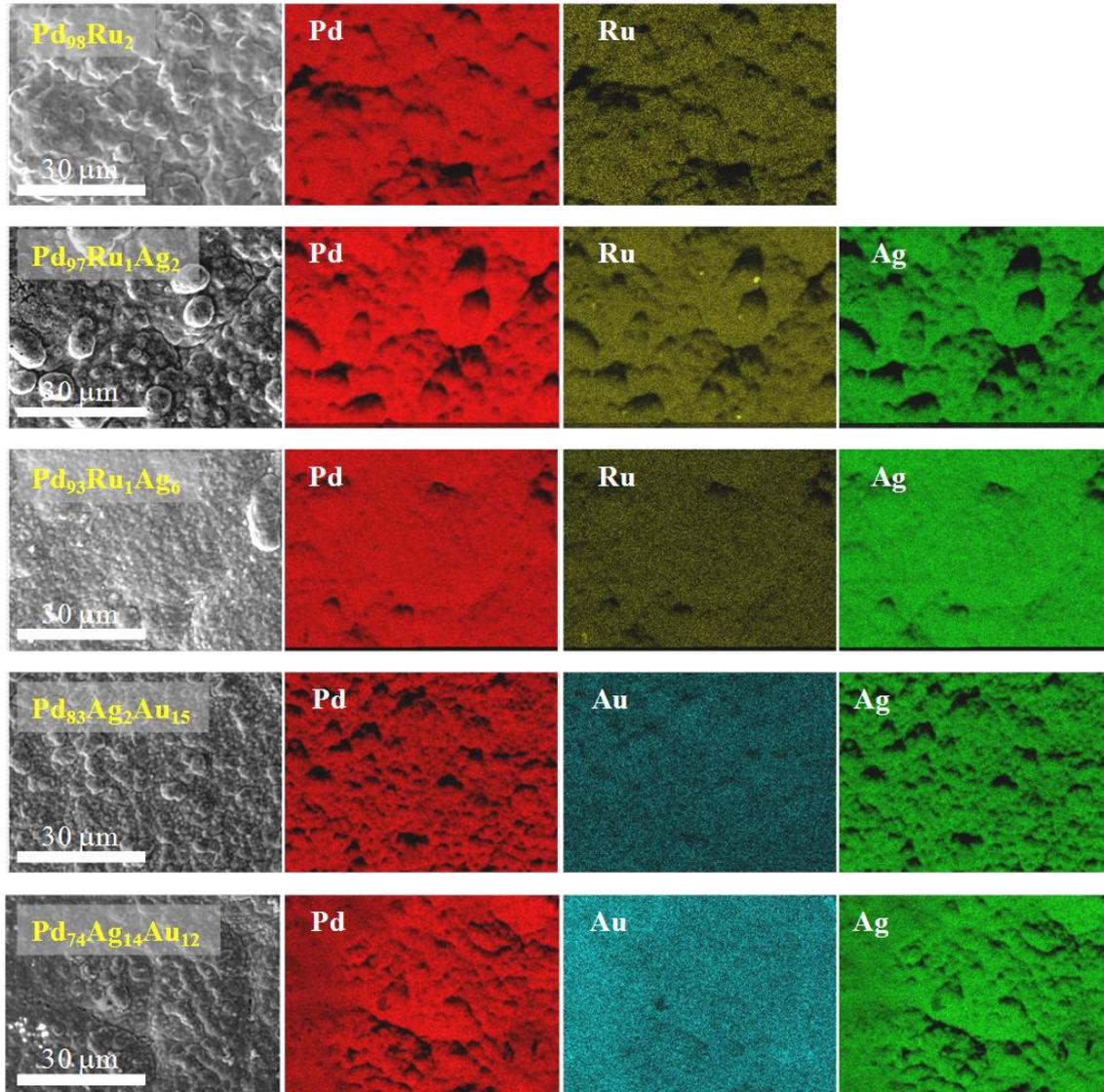


Figura 8: Micrografías SEM y mapeo elemental de las muestras $Pd_{98}Ru_2$, $Pd_{97}Ru_1Ag_2$, $Pd_{93}Ru_1Ag_6$, $Pd_{83}Ag_2Au_{15}$ y $Pd_{74}Ag_{14}Au_{12}$ antes del tratamiento con H_2S ; Pd: rojo, Ru: amarillo, Au: celeste, Ag: verde.

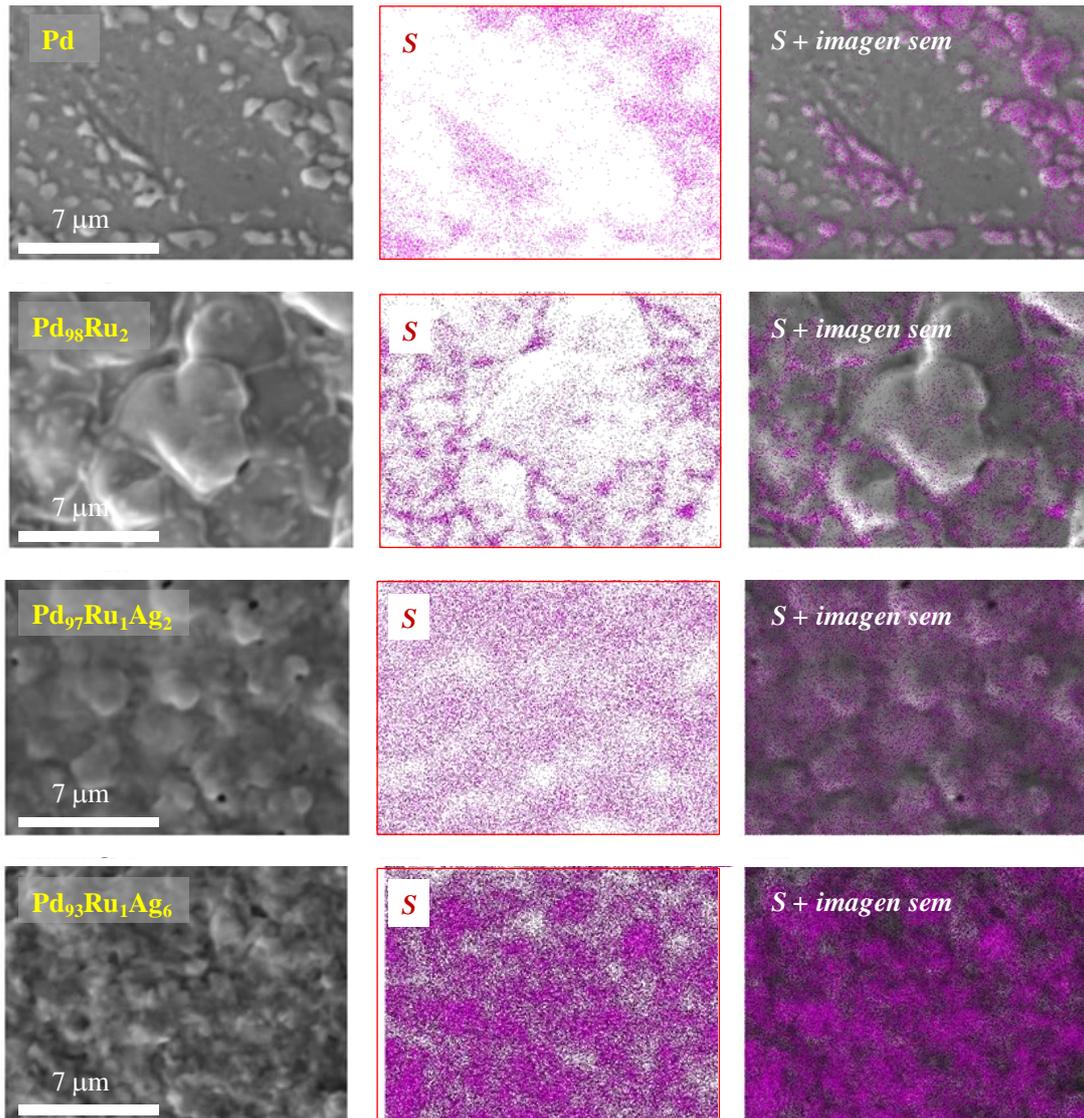


Figura 9: Micrografía superficial y mapeo elemental de azufre de las muestras Pd, Pd₉₈Ru₂, Pd₉₇Ru₁Ag₂ y Pd₉₃Ru₁Ag₆ luego de 3 horas de exposición con H₂S; S: violeta. Condiciones de tratamiento con H₂S: [H₂S]=1000 ppm, tiempo: 3 horas, Temperatura: 350 °C.

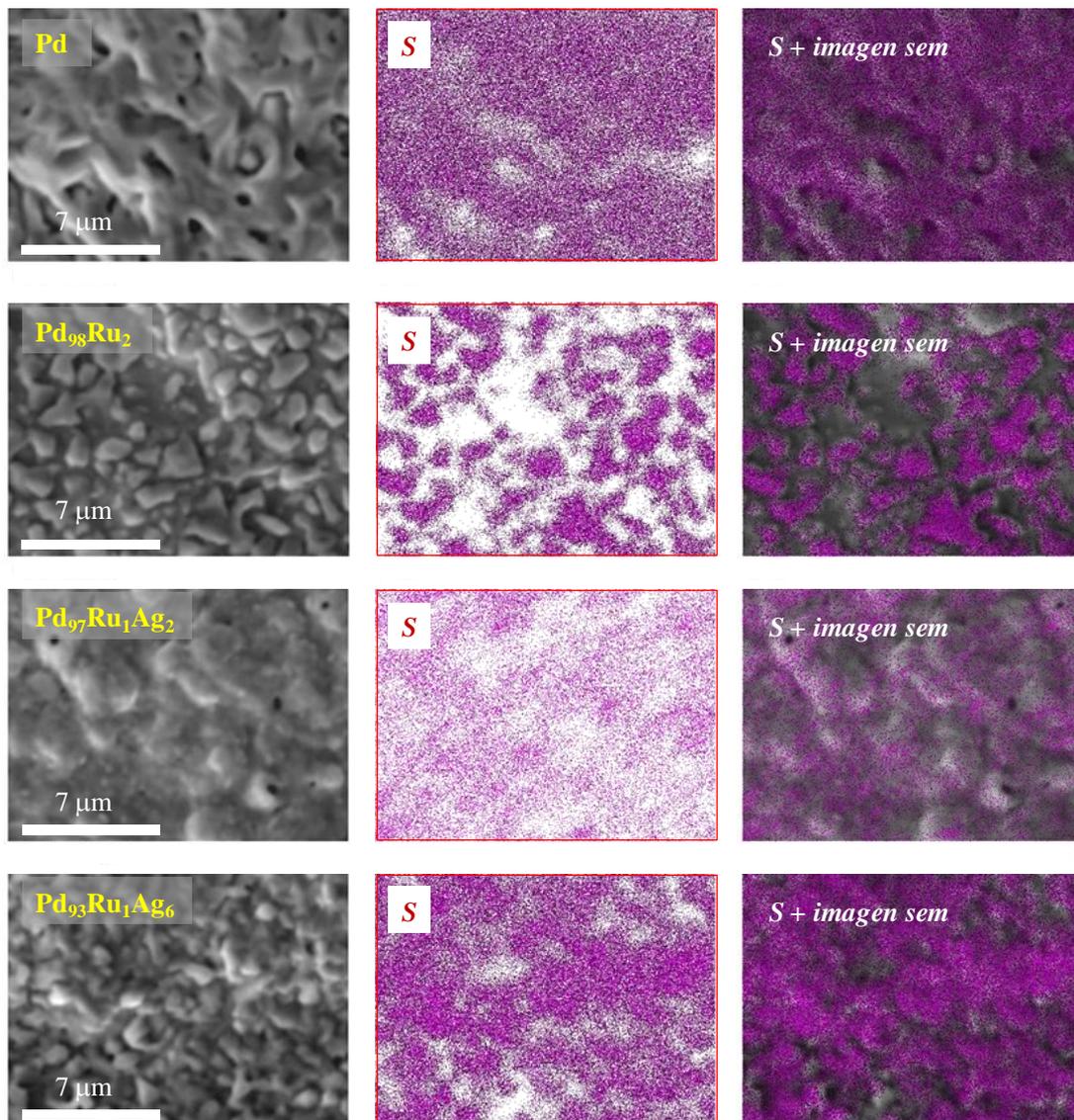


Figura 10: Micrografía superficial y mapeo elemental de azufre de las muestras Pd, Pd₉₈Ru₂, Pd₉₇Ru₁Ag₂ y Pd₉₃Ru₁Ag₆ luego de 30 horas de exposición con H₂S; S: violeta. Condiciones de tratamiento con H₂S: [H₂S]=1000 ppm, tiempo: 30 horas, Temperatura: 350 °C.

Las imágenes de SEM y mapeo de S obtenida para las muestras tratadas 3 y 30 horas en H₂S, Figuras 9 y 10, mostraron un cambio de morfología en el siguiente orden Pd > Pd₉₃Ru₁Ag₆ ~ Pd₉₈Ru₂ > Pd₉₇Ru₁Ag₂.

La Figura 11 muestra las micrografías de todas las muestras antes de tratarlas con H₂S, y las mismas después de 3 y 30 horas de exposición con 1000 ppm de H₂S. Después de 3 horas, la micrografía de la lámina de Pd reveló la aparición de agregados superficiales discretos, luego de 30 horas se observó una morfología completamente diferente. La caracterización por EDS de esta muestra tratada 30 horas (Fig. 12) reveló la estequiometría Pd₄S, lo que permite asignar el cambio en la morfología a la formación de Pd₄S. La muestra de Pd₉₈Ru₂ presentó un cambio de morfología similar a la muestra de Pd, siendo evidente el cambio de morfología después de 3 horas. La aleación Pd₉₃Ru₁Ag₆ no presentó cambios significativos en la morfología hasta después de 30 horas de exposición. La muestra Pd₉₇Ru₁Ag₂ presentó cambios leves de morfología aun después de 30 horas.

En contraste con las muestras de Pd, Pd₉₈Ru₂ y ambas PdRuAg, las muestras ternarias de PdAgAu exhibieron un cambio leve de la morfología luego de la exposición con H₂S. La micrografía de la muestra Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ mostró poros pequeños en la superficie, lo que puede estar relacionado con el contenido relativamente alto de Ag en la muestra; la morfología dendrítica de los depósitos de plata ha sido reportado en la literatura [30, 31]. Mediante análisis por EDS, no se detectó la presencia de S en las muestras de PdAgAu luego de 3 y 30 horas de exposición. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados de DRX, SEM y análisis de mapeo elemental de S, las aleaciones PdAgAu no presentan la formación de sulfuros volumétricos luego del tratamiento severo con H₂S.

En la Figura 12 se muestra el contenido de S (at%) para todas las películas analizadas luego de 3 y 30 horas de tratamiento con 1000 ppm de H₂S/H₂. La muestra de Pd presentó el contenido de S más alto en comparación con las otras muestras analizadas. Como se puede ver en la Figura 12, la aleación Pd₉₇Ru₁Ag₂ presentó mayor resistencia a la corrosión que las muestras de Pd, Pd₉₈Ru₂ y Pd₉₃Ru₁Ag₆. Esto es coincidente con el leve cambio de morfología y la menor intensidad en los picos de DRX asociados a Pd₄S observados aun después de 30 horas de tratamiento con H₂S.

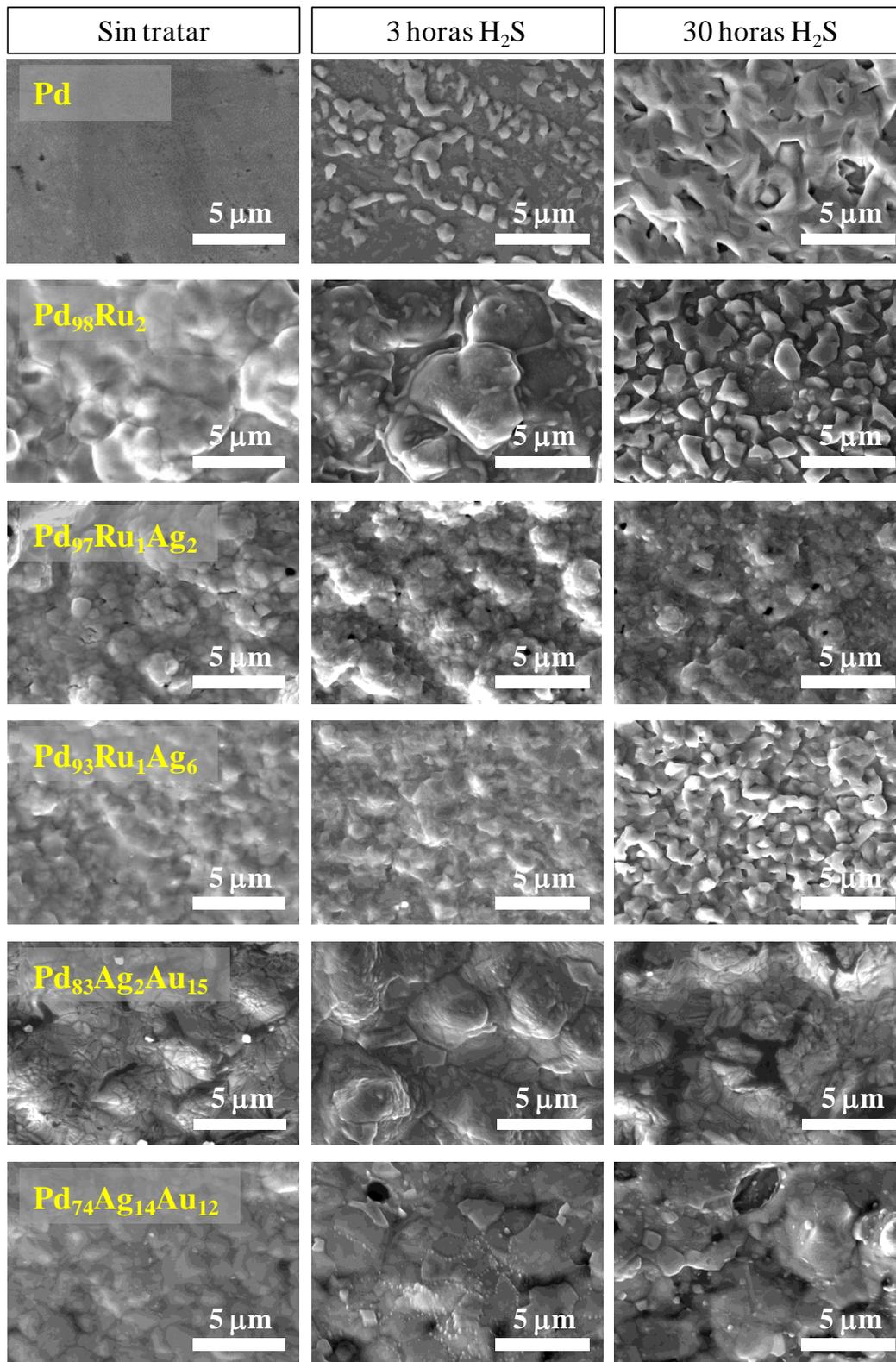


Figura 11: Micrografía superficial de las muestras Pd, Pd₉₈Ru₂, Pd₉₇Ru₁Ag₂, Pd₉₃Ru₁Ag₆, Pd₈₃Ag₂Au₁₅, Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ luego de 3 y 30 horas de exposición con H₂S. Condiciones de tratamiento con H₂S: [H₂S]=1000 ppm, Temperatura: 350 °C.

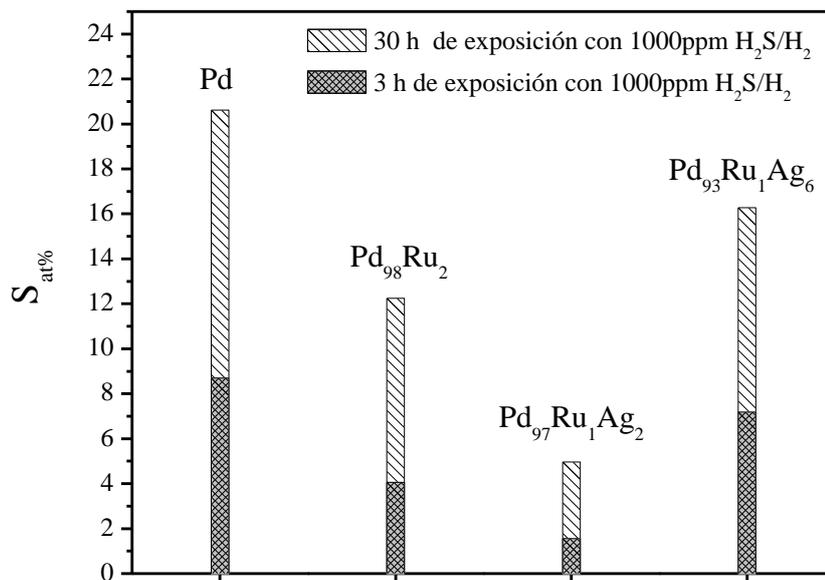


Figura 12: Composición atómica de S obtenida por EDS para las muestras de Pd, Pd₉₈Ru₂, Pd₉₇Ru₁Ag₂ y Pd₉₃Ru₁Ag₆ tratadas 3 y 30 horas con 1000 ppm H₂S. Condiciones de tratamiento con H₂S: [H₂S]=1000 ppm, tiempo: 3 / 30 horas, Temperatura: 350 °C.

Estudios sobre la formación de sulfuros metálicos reportados en la literatura

En la Tabla 1 se resumen algunos resultados publicados en la literatura relacionados con el efecto del H₂S sobre el Pd, aleaciones de PdAg, PdAu y aleaciones ternarias en un amplio rango de temperatura y composición de H₂S. Varios autores han utilizado el análisis por DRX para identificar la formación de M_xS volumétricos en membranas de Pd y PdAg expuestas a H₂S en concentraciones relativamente bajas [5, 10, 11, 17 - 19, 32]. Consistente con los resultados de la muestra de referencia de Pd, O'Brien et al. [16] reportaron la conversión completa de una lámina de Pd a Pd₄S luego de ser expuesta a 1000 ppm de H₂S a 350 °C durante 6 horas. Mundschau y colaboradores también observaron el patrón de difracción del Pd₄S en una lámina de Pd tratada con 20 ppm de H₂S a 320 °C durante 115 horas [5]. Estos autores también reportaron la formación de la fase Ag₅Pd₁₀S₅ tras exponer una aleación Pd₇₅Ag₂₅ a 10 ppm de H₂S a 320 °C durante 65 horas.

Si bien no se ha estudiado tan extensamente como el Cu, se ha reportado que el Au presenta un efecto promotor en la resistencia a la corrosión por H₂S. Ma y Chen [14], no observaron la formación de sulfuros tras la exposición de una aleación de Pd_{94,5}Au_{5,5} con 54,8 ppm de H₂S a 400 °C durante 24 horas. McKinley informó que una aleación de Pd₇₄Au₂₆ mantuvo el brillo metálico tras el tratamiento con H₂S (en H₂) en concentraciones tan altas como 66000 ppm a 350 °C [10]. A diferencia de los resultados reportados por Chen et al. [14] y McKinley [10], Coulter et al. [30] y Gade et al. [15] detectaron la formación de Pd₄S mediante DRX en aleaciones binarias y ternarias con bajo contenido de Au (6-7 at%) que fueron expuestas a 20 ppm de H₂S contenido en una mezcla de H₂, H₂O, CO₂, y CO a 400 °C; estos componentes pueden influir en la formación de sulfuro. Bredesen y colaboradores [31] también estudiaron el efecto del H₂S en aleaciones ternarias (Pd₇₅Ag₂₂Au₃, Pd₇₆Ag₂₁Mo₃, Pd₆₉Ag₂₇Y₄, Pd₈₅Ag₁₁Cu₄). Estos autores [31] observaron la formación de compuestos M_xS volumétricos en la aleación ternaria con Cu por DRX y la pérdida considerable del brillo metálico de la aleación Pd₆₉Ag₂₇Y₄ luego de tratar las muestras con 20 ppm de H₂S a 450 °C durante 75 horas. Las aleaciones ternarias PdAgAu sintetizadas en esta Tesis no reaccionaron para formar fases de azufre volumétricas en condiciones de exposición más severas que las que causan la corrosión de las aleaciones de PdAg, proporcionando evidencia clara del efecto promotor del Au en impartir tolerancia de azufre para la aleación PdAg.

Tabla 1. Resumen de los resultados de la literatura relacionados con el efecto del H₂S sobre Pd, aleaciones de PdAg, PdAu y aleaciones ternarias a varias temperaturas.

Referencia	Composición (Mol %)	Temperatura (°C)/ Tiempo de exposición (h)	Alimentación	Resultado experimento. Sulfuro detectado.
McKinley [10]	Pd	350 / 144	4,5 ppm H ₂ S/H ₂	Pérdida del brillo metálico
Mundschau [5]	Pd	320 / 120	20 ppm H ₂ S/60% H ₂ -He	Pd ₄ S volumétrico
O'Brien [16]	Pd	350 / 6	1000 ppm H ₂ S/10% He-H ₂	Pd ₄ S volumétrico
Esta Tesis	Pd	350 / 3	1000 ppm H ₂ S/H ₂	Pd ₄ S volumétrico
Mundschau [5]	Pd ₇₅ Ag ₂₅	320 / 65	10 ppm H ₂ S/80% H ₂ -He	Pd ₄ S y Ag ₅ Pd ₁₀ S ₅ volumétricos
McKinley [10]	Pd ₇₃ Ag ₂₇	350 / 48	3,5 ppm H ₂ S/H ₂	Pérdida del brillo metálico
Esta Tesis	Pd ₉₈ Ru ₁	350 / 30	1000 ppm H ₂ S/H ₂	Pd ₄ S volumétrico
McKinley [10]	Pd ₇₄ Au ₂₆	350 / 6	66000 ppm H ₂ S in H ₂	Mantuvo el brillo metálico
Gade [15]	Pd ₉₄ Au ₆	400 / 80	20 ppm H ₂ S/50% H ₂ / 29% H ₂ O/19% CO ₂ /1% CO	Pd ₄ S y Pd _{2,8} S volumétrico
Ma [14]	Pd _{94,5} Au _{5,5}	400 / 24	54,8 ppm H ₂ S/H ₂	No se detectaron M _x S
Coulter [30]	Pd ₈₆ Au ₇ Pt ₇	400 / 100	20 ppmv H ₂ S/50% H ₂ / 29% H ₂ O/19% CO ₂ /1% CO	Pd ₄ S volumétrico
Bredesen [31]	Pd ₈₅ Ag ₁₁ Cu ₄	450 / 75	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	Pd ₄ S volumétrico
Bredesen [31]	Pd ₆₉ Ag ₂₇ Y ₄	450 / 75	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	Pérdida del brillo metálico
Bredesen [31]	Pd ₇₆ Ag ₂₁ Mo ₃	450 / 75	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	Alta contaminación superficial con S
Bredesen [31]	Pd ₇₅ Ag ₂₂ Au ₃	450 / 75	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	Leve contaminación superficial con S
Esta Tesis	Pd ₇₄ Ag ₁₄ Au ₁₂	350 / 30	1000 ppm H ₂ S/H ₂	No se detectaron M _x S volumétricos
Esta Tesis	Pd ₈₃ Ag ₂ Au ₁₅	350 / 30	1000 ppm H ₂ S/H ₂	No se detectaron M _x S volumétricos
Esta Tesis	Pd ₉₇ Ru ₁ Ag ₂	350 / 30	1000 ppm H ₂ S/H ₂	Pd ₄ S y Ag ₅ Pd ₁₀ S ₅ volumétricos
Esta Tesis	Pd ₉₃ Ru ₁ Ag ₆	350 / 30	1000 ppm H ₂ S/H ₂	Pd ₄ S y Ag ₅ Pd ₁₀ S ₅ volumétricos

6.3.4 Estudio de la contaminación superficial de S mediante XPS en profundidad

Los análisis de DRX, EDS y mapeo elemental confirmaron la formación de sulfuros volumétricos en las muestras de Pd, PdRu y PdRuAg. Mediante estos análisis no se detectaron sulfuros volumétricos en las aleaciones de PdAgAu. Sin embargo, se ha reportado que la formación de especies M_xS superficiales (\sim nm) puede inhibir la disociación de H_2 causando una disminución casi total de la permeabilidad [16]. Estos antecedentes revelan la importancia de estudiar la composición de las especies superficiales de las películas tratadas con H_2S con el objetivo de correlacionar la permeabilidad de H_2 en presencia de H_2S con la formación de especies sulfuradas superficiales. Con este propósito, se analizaron mediante XPS en profundidad las muestras Pd, Pd₉₃Ru₁Ag₆, Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ tratadas 3 y 30 horas con H_2S en un reactor de flujo con 1000 ppm H_2S/H_2 ; durante las etapas de calentamiento y enfriamiento las muestras se trataron el flujo de Argón.

Los espectros de XPS de las películas tratadas en H_2S se midieron antes y después de bombardeos sucesivos con Ar^+ ; primero se realizaron 10 bombardeos de 60 segundos cada uno, seguidos de 10 bombardeos de 180 segundos cada uno. Para el bombardeo con Ar^+ y análisis de la muestra tratada 30 horas se eligió una región diferente a la utilizada para el análisis de la muestra tratada 3 horas. En la Figura 13 se puede observar una micrografía de la muestra de Pd tratada 3 horas con 1000 ppm H_2S/H_2 luego del bombardeo con Ar^+ . Se eligió un diámetro del área circular de análisis igual a 200 μm .

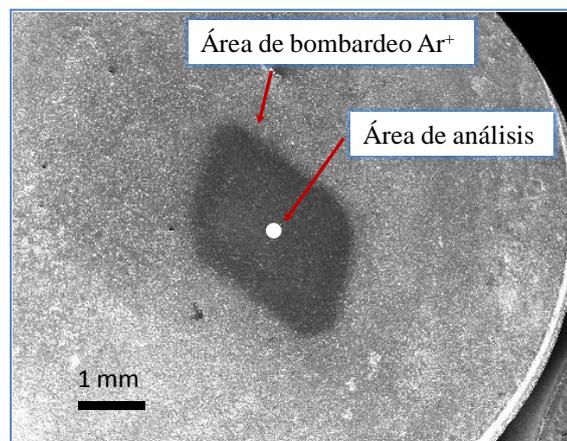


Figura 13: Imagen SEM de la membrana de Pd tratada 3 horas en 1000 ppm H_2S/H_2 y bombardeada con Ar^+ .

El cañón de iones operó a 1×10^{-8} kPa, 3 kV y 500 nA con un área de bombardeo de 2x2 mm, condiciones a las cuales se produce un decaído de 1 nm min^{-1} . Se midieron los espectros correspondientes al Pd 3d, Ag 3d, Ru 3d, C 1s, Au 4f, S 2p y S 2s, utilizando una energía de paso igual a 200 eV en todas las regiones analizadas. En la Figura 14 se puede ver un esquema con las etapas de análisis y los dos ciclos de bombardeos con Ar^+ utilizados.

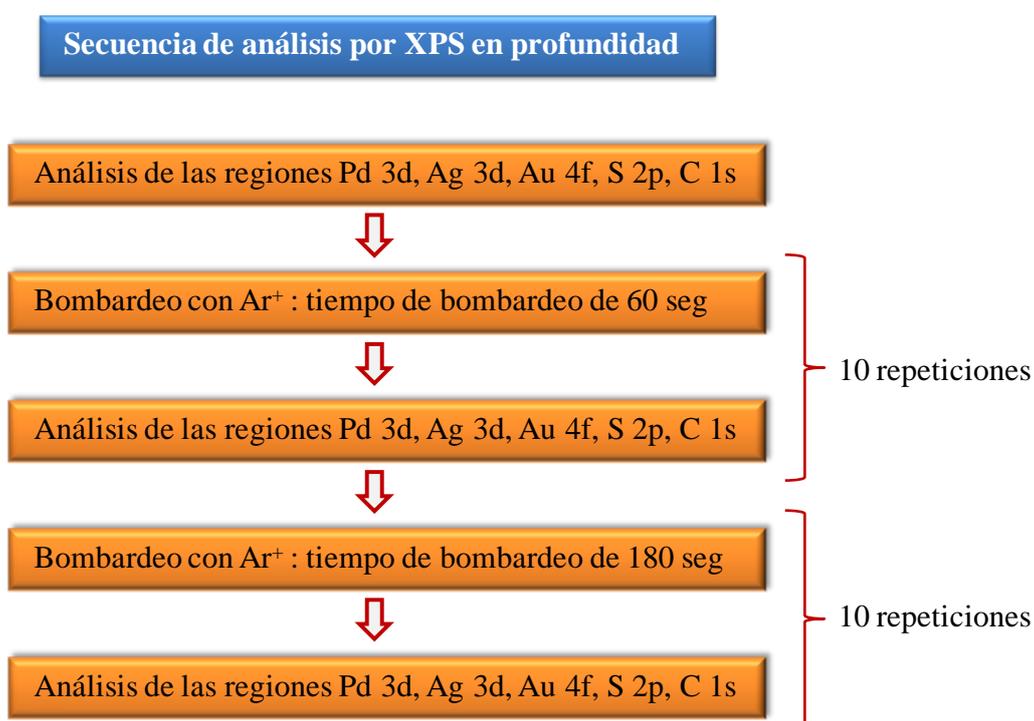


Figura 14: Secuencia de análisis por XPS en profundidad para las muestras tratadas 3 y 30 horas en 1000 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Evaluación del contenido de S luego de 3 horas de tratamiento con H_2S

En la Figura 15 se muestran los espectros de las regiones de Pd 3d y S 2p de la muestra de Pd representados en una gráfica tipo cascada y en dos dimensiones (2D) antes y después de los sucesivos bombardeos con Ar^+ . Al observar la Figura 15 se puede ver que la intensidad de los perfiles en la región S 2p disminuye hasta un valor constante mientras que los picos de la región de Pd 3d aumentan hasta un valor

constante. Un comportamiento similar se observó en los perfiles de las regiones de Pd 3d y S 2p para la muestra Pd₉₃Ru₁Ag₆ (Fig. 16), mientras que en los espectros de la región de Ag 3d se observó una leve disminución en la intensidad de los picos. Debido a que el pico del Ru 3d se superpone con el pico del C 1s, y teniendo en cuenta que este último posee una intensidad mucho mayor a la del Ru los espectros no se muestran en la Figura 16. Todas las muestras presentaron contaminación con C, desapareciendo luego de ~ 10 nm de profundidad de análisis, como se corroboró mediante el análisis de la región C 1s.

En las Figuras 17 y 18 se pueden observar los perfiles de las regiones Pd 3d, Ag 3d, Au 4f y S 2p de las muestras Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ y Pd₈₃Ag₂Au₁₅, respectivamente. En ambas aleaciones ternarias PdAgAu se observó un comportamiento similar en todas las regiones analizadas; los perfiles de las regiones Pd 3d, Ag 3d y Au 4f presentaron un aumento en la intensidad de los picos, mientras que las señales de baja intensidad de la región S 2p mostraron una disminución hasta desaparecer en ambas muestras.

En todas las muestras se observaron dos picos bien separados en la región S 2p (~163 eV y ~169 eV), que corresponden a energías de enlace de especies de S formando sulfuros (~163 eV) y compuestos SO_x (~169 eV) como sulfatos y sulfitos [33-36]. Para la determinación del contenido de S se consideró el pico localizado en ~163 eV (S 2p) el cual contiene las señales 2p_{3/2} y 2p_{1/2}.

Todas las muestras analizadas presentaron un pico en la región S 2p ubicado en ~169 eV, en el siguiente orden de intensidad Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ > Pd₈₃Ag₂Au₁₅ > Pd > Pd₉₃Ru₁Ag₆. La formación de especies SO_x, las cuales desaparecen en los primeros 5 nm de profundidad de análisis, se puede atribuir a la oxidación parcial de los sulfuros superficiales que ocurre por la exposición de las muestras a la atmósfera. Al observar los espectros de la región S 2p representada en las Figuras 15 – 18 se puede ver que la composición de especies SO_x resultó menor en las muestras donde se detectaron sulfuros volumétricos (Pd y Pd₉₃Ru₁Ag₆). Este resultado podría explicarse considerando que en la superficie de Pd₄S (volumétrico) existe una menor concentración de especies S adsorbidas capaces de oxidarse en comparación con una superficie donde no se forman sulfuros volumétricos (Muestras de PdAgAu). Este resultado es concordante con un estudio realizado por Saleh [37], donde el autor a partir de resultados experimentales determinó que la adsorción de H₂S sobre la superficie de un sulfuro de Pd se encuentra menos favorecida que la adsorción en Pd puro debido a una mayor energía de

activación.

Para la determinación del contenido de Pd se consideró el pico del Pd 3d_{3/2}, ya que la señal Pd 3d_{5/2} se superpone con el pico Au 4d_{5/2}. Para la Ag se tuvo en cuenta la intensidad de los dos picos asociados a la Ag 3d. En el caso del Au sólo se consideró la señal del Au 4f_{7/2}, ya que el Au 4f_{5/2} presenta una superposición con el Pd 4s.

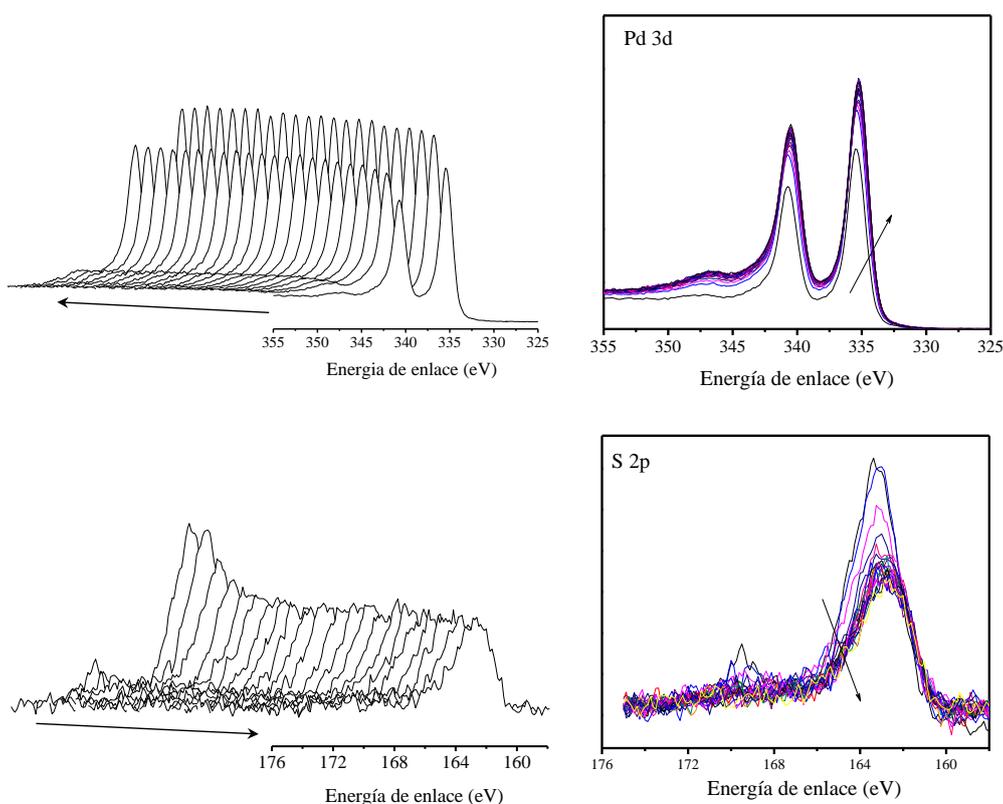


Figura 15: Regiones de Pd 3d y S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestra Pd tratada 3 h con 1000 ppm H₂S/H₂. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

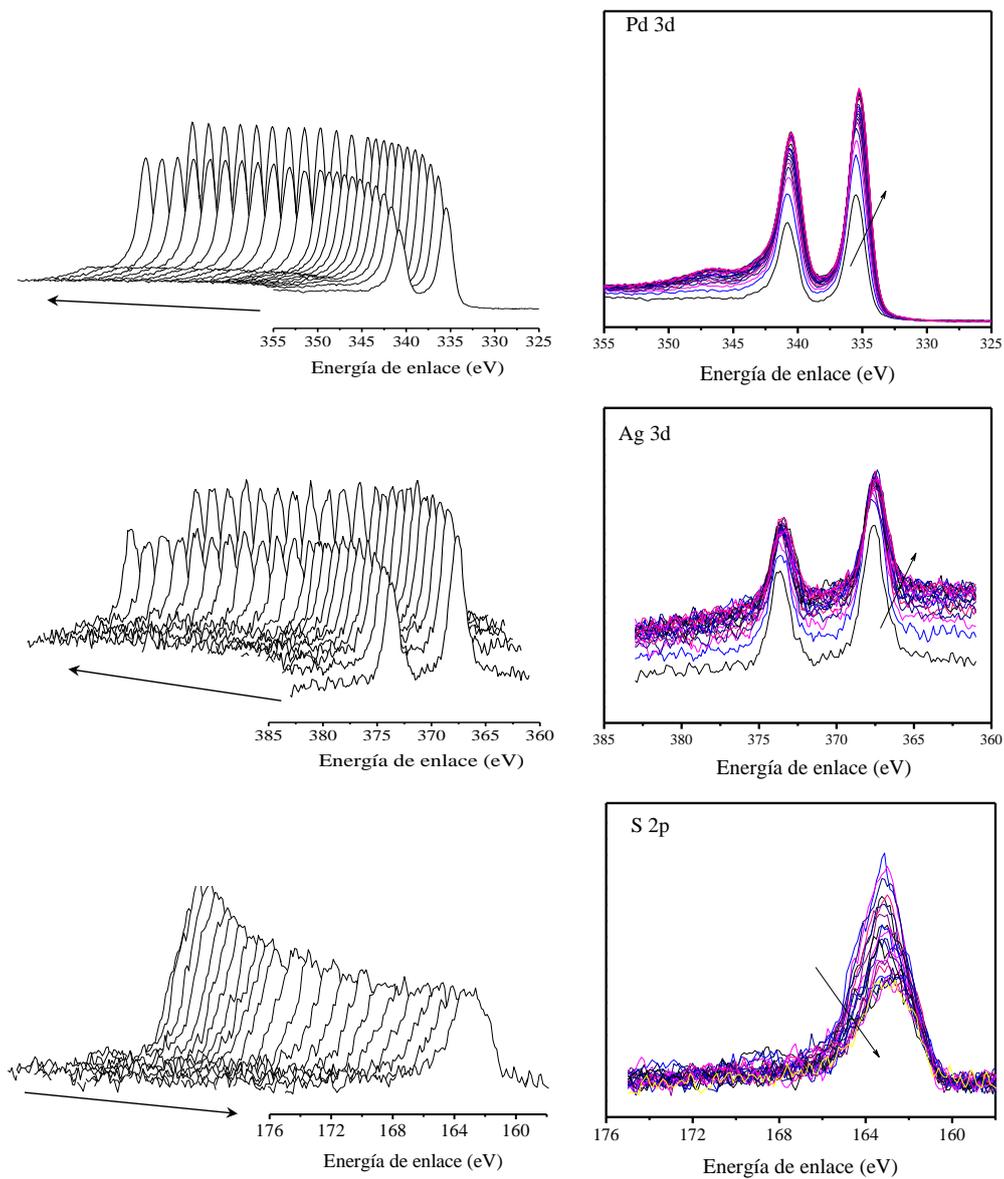


Figura 16: Regiones Pd 3d, Ag 3d y S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestra $\text{Pd}_{93}\text{Ru}_1\text{Ag}_6$ tratada 3 h con 1000 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

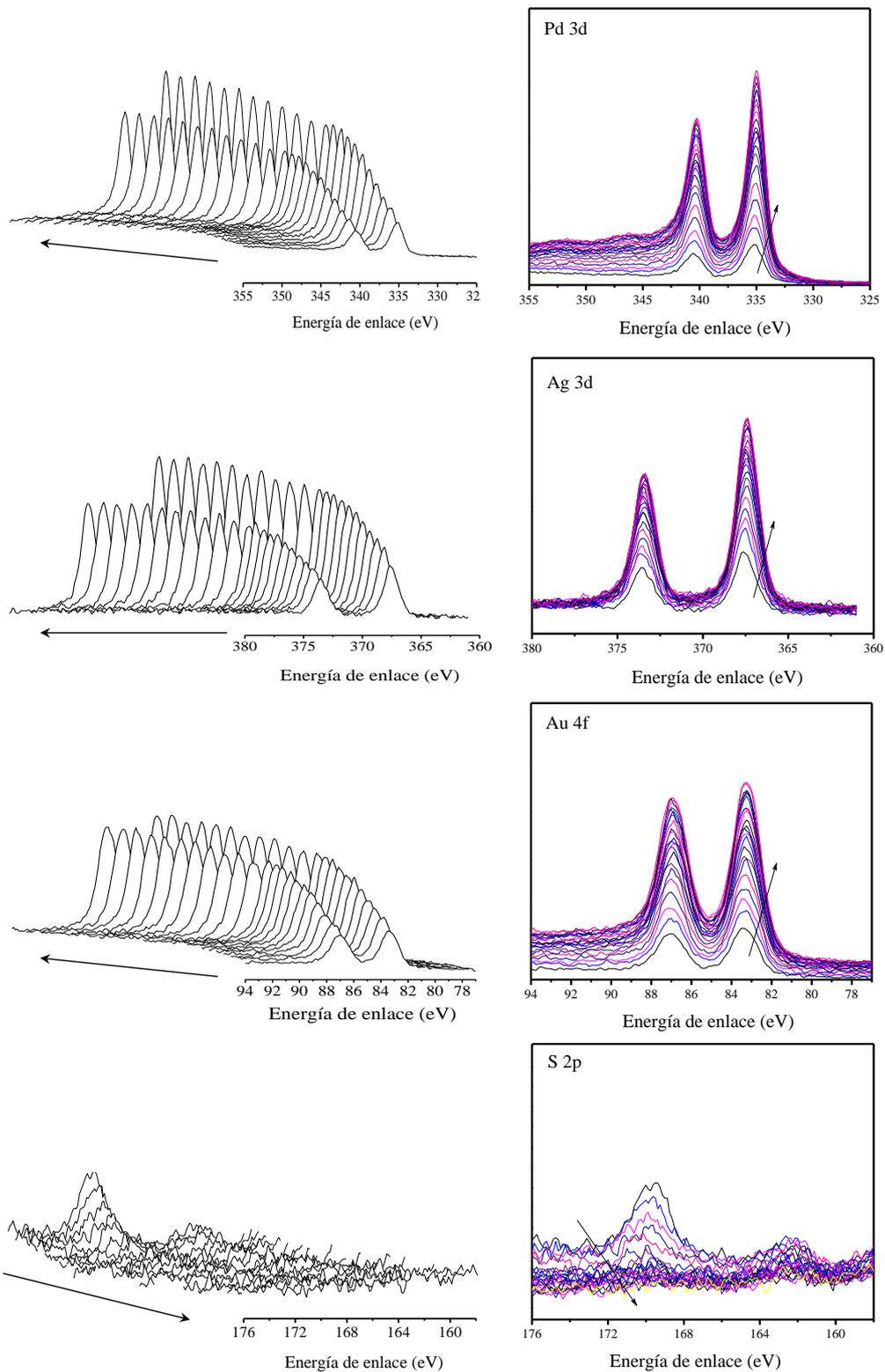


Figura 17: Regiones Pd 3d, Ag 3d, Au 4f y S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestra Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ tratada 3 h con 1000 ppm H₂S/H₂. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

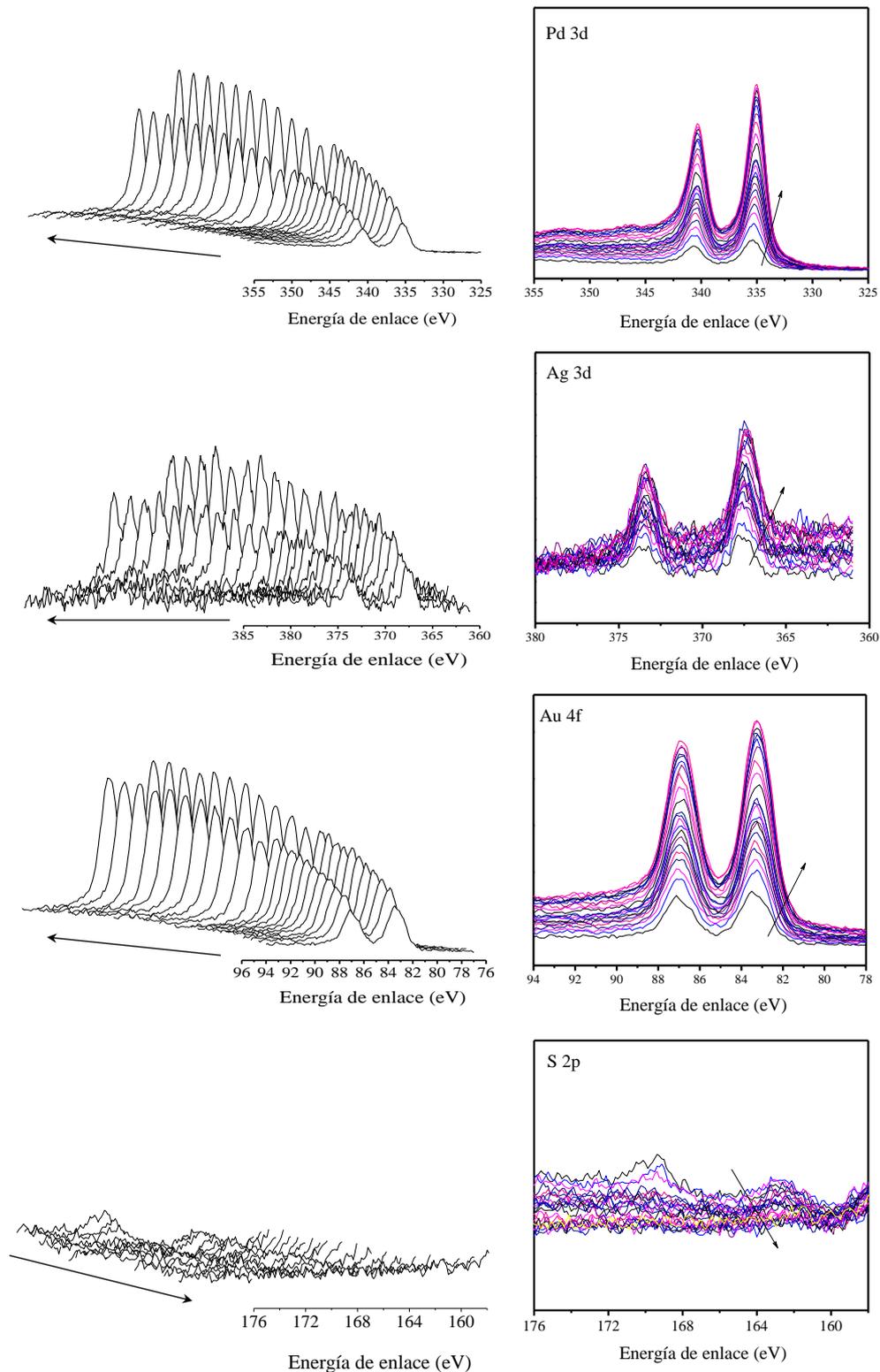


Figura 18: Regiones Pd 3d, Ag 3d, Au 4f y S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestra Pd₈₃Ag₂Au₁₅ tratada 3 h con 1000 ppm H₂S/H₂. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

Se procesaron los espectros mostrados anteriormente y se calcularon (Avantage[®]) las composiciones atómicas de Pd, Ag, Au y S en función del tiempo de bombardeo (s) / profundidad (nm), las cuales se representan en la Figura 19. La película de Pd y la aleación Pd₉₃Ru₁Ag₆ presentaron un importante contenido de azufre (S > 10 at%) durante toda la profundidad de análisis ~ 40 nm, como se muestra en la Figura 19. Por el contrario, los perfiles en profundidad de ambas aleaciones PdAgAu mostraron señales muy débiles de S en la superficie más externa (tiempo de bombardeo = 0), las que desaparecieron antes de que la profundidad análisis alcanzó ~ 10 nm.

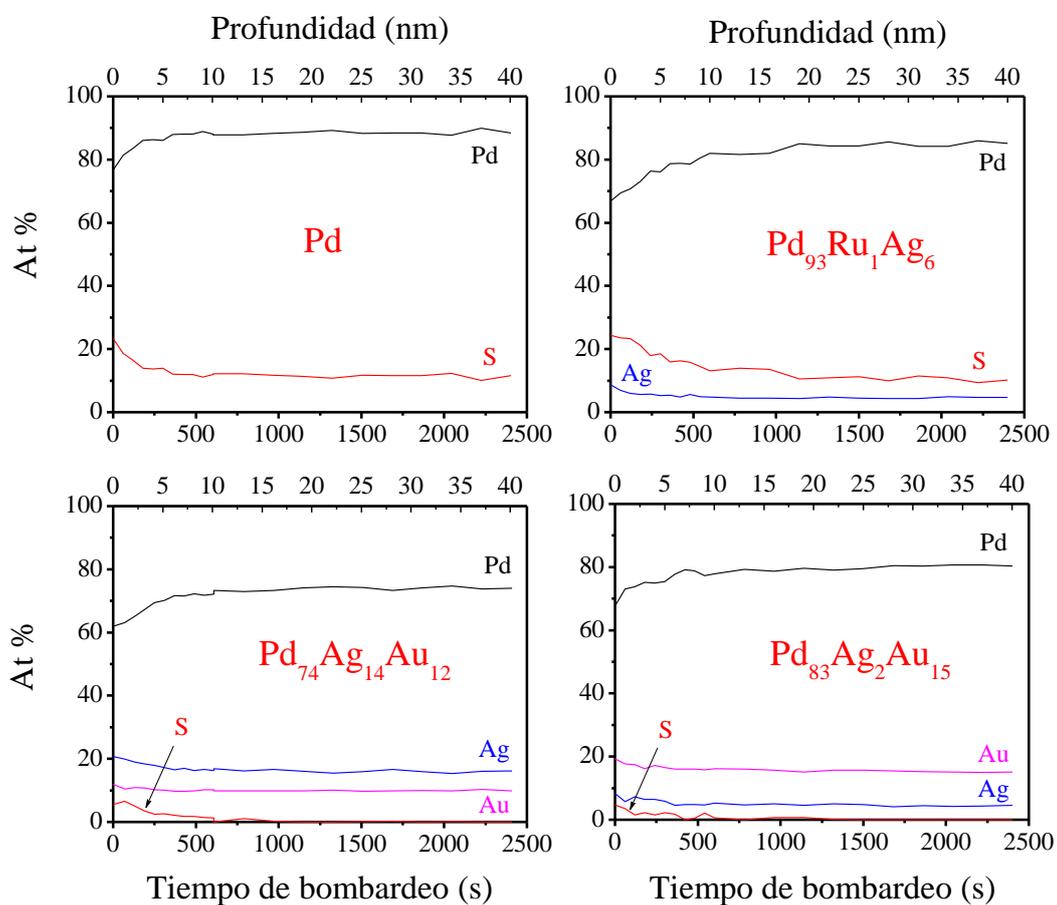


Figura 19: Perfiles de composición atómica para las muestras de Pd, Pd₉₃Ru₁Ag₆, Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ tratadas 3 h con 1000 ppm H₂S/H₂. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

Evaluación del contenido de S luego de 30 horas de tratamiento con H₂S

Luego del tratamiento por 3 horas con H₂S, las aleaciones PdAgAu no sólo presentaron una alta resistencia a la formación de MxS a escala volumétrica, lo que se corroboró por SEM, mapeo elemental y DRX, sino que mostraron una baja contaminación con S en la superficie. Debido a esto, se decidió analizar la contaminación de S en la superficie de la aleación PdAgAu luego de tratarla 30 horas con 1000 ppm de H₂S/H₂. En la Figura 20 se pueden observar los perfiles de composición atómica para los elementos Pd, Ag, Au y S en función del tiempo de bombardeo (s) / profundidad (nm) obtenido para ambas muestras de PdAgAu. Al comparar los perfiles de S después de 3 y 30 horas de tratamiento para las aleaciones PdAgAu se puede observar que presentaron el mismo comportamiento obtenido luego de 3 horas de tratamiento; las señales del S 2p desaparecen luego de bombardear la superficie hasta una profundidad ~ 10 nm. Este resultado muestra que mientras el Pd y las aleaciones PdRu y PdRuAg aumentan el contenido volumétrico de S al aumentar el tiempo de exposición con S, la aleación PdAgAu sólo presentó una leve contaminación superficial con S.

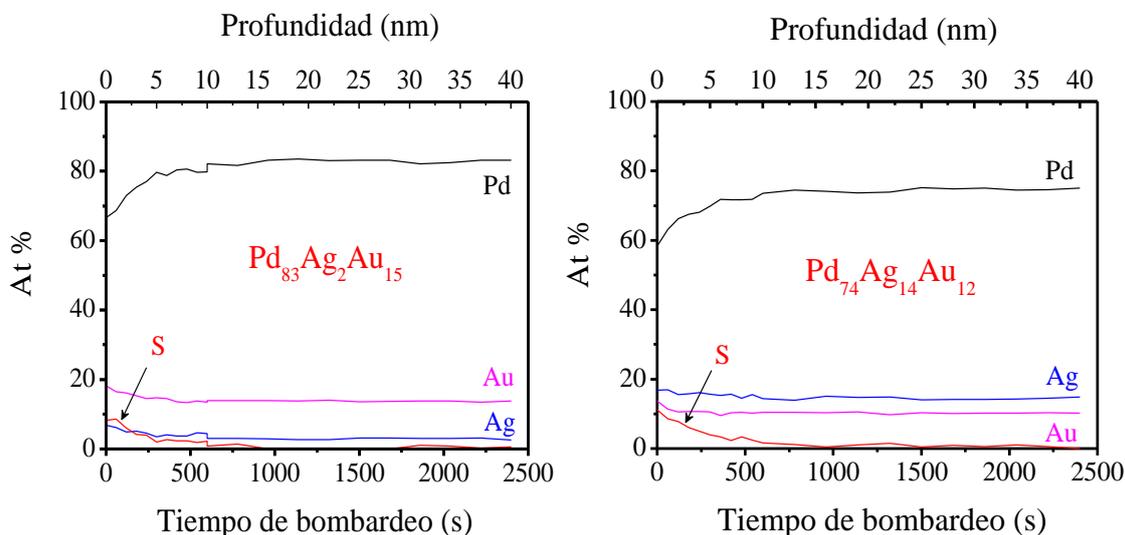


Figura 20: Perfiles de composición atómica para las muestras de Pd₈₃Ag₂Au₁₅ y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ tratadas 30 h con 1000 ppm H₂S/H₂. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

Bredesen y colaboradores [31] evaluaron la contaminación superficial de S en aleaciones de PdAg-X₃₋₄ (X: Cu, Mo, Au, Y) tratadas con 20 ppm H₂S/H₂ durante 500 horas a 450 °C. Excepto la aleación Pd₇₅Ag₂₂Au₃, la cual mostró la eliminación total del S superficial en los primeros segundos de bombardeo con Ar⁺, todas las aleaciones ternarias presentaron contaminación con S en toda la profundidad de análisis evaluada (100 nm). O'Brien et al. [16] determinaron la composición superficial de S mediante XPS en profundidad en una membrana de Pd y de Pd₄₇Cu₅₃ después de tratarlas con 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C durante 6 horas. Los análisis de XPS en profundidad reportado por estos autores [16] revelaron un contenido de azufre igual a 20 at% (Pd₄S) a lo largo del perfil de profundidad para la muestra de Pd, mientras que la aleación Pd₄₇Cu₅₃ mostró una composición de S igual a 30 at% en la capa más externa de la superficie la cual disminuyó a cero en los primeros 3 nm de profundidad de análisis.

Los perfiles de composición de los metales de las aleaciones PdAgAu (Pd, Ag y Au solamente; no se muestra el perfil de S) después de 30 horas de exposición con H₂S se muestran en la Figura 21. En ambas aleaciones se puede observar una mayor concentración de Ag y Au en la superficie más externa (tiempo de bombardeo = 0) respecto a la composición volumétrica. El grado de segregación de Au en la superficie de la aleación Pd₈₃Ag₂Au₁₅ (composición en la superficie más externa: Pd₆₇Ag₇Au₁₉; relación composición de Au superficie / volumen = 19/15 = 1,27) es similar al de la muestra Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ (composición en la superficie más externa: Pd₅₇Ag₁₇Au₁₄; relación composición de Au superficie / volumen = 14/12 = 1,17). Algunos investigadores han observado experimentalmente la segregación superficial de Au en aleaciones de PdAu [38-41]. Swartzfager y colaboradores [38] informaron una composición superficial de Au igual a 52% (% atómico) en una aleación de Pd₈₀Au₂₀ sintetizada por fusión a partir de Au y Pd de alta pureza en un horno de inducción al vacío y calentados a 600 °C, mientras que Piccolo y colaboradores [39] reportaron concentraciones de Au cercanas a 75% y 85% en las capas superiores de los planos (1 1 1) y (1 0 1) de una aleación de Pd₇₀Au₃₀ tratada térmicamente a 450 °C. Un enriquecimiento similar sobre la superficie, atribuida a la segregación superficial de Au, fue reportado por Goodman y colaboradores [40] en una aleación Pd-Au (1:1) soportada sobre Mo (1 1 0) calentada a 527 °C. Li et al. [41] estudiaron la segregación superficial de Au de una aleación Au / Pd (1 1 1) mediante LEED y LEIS.

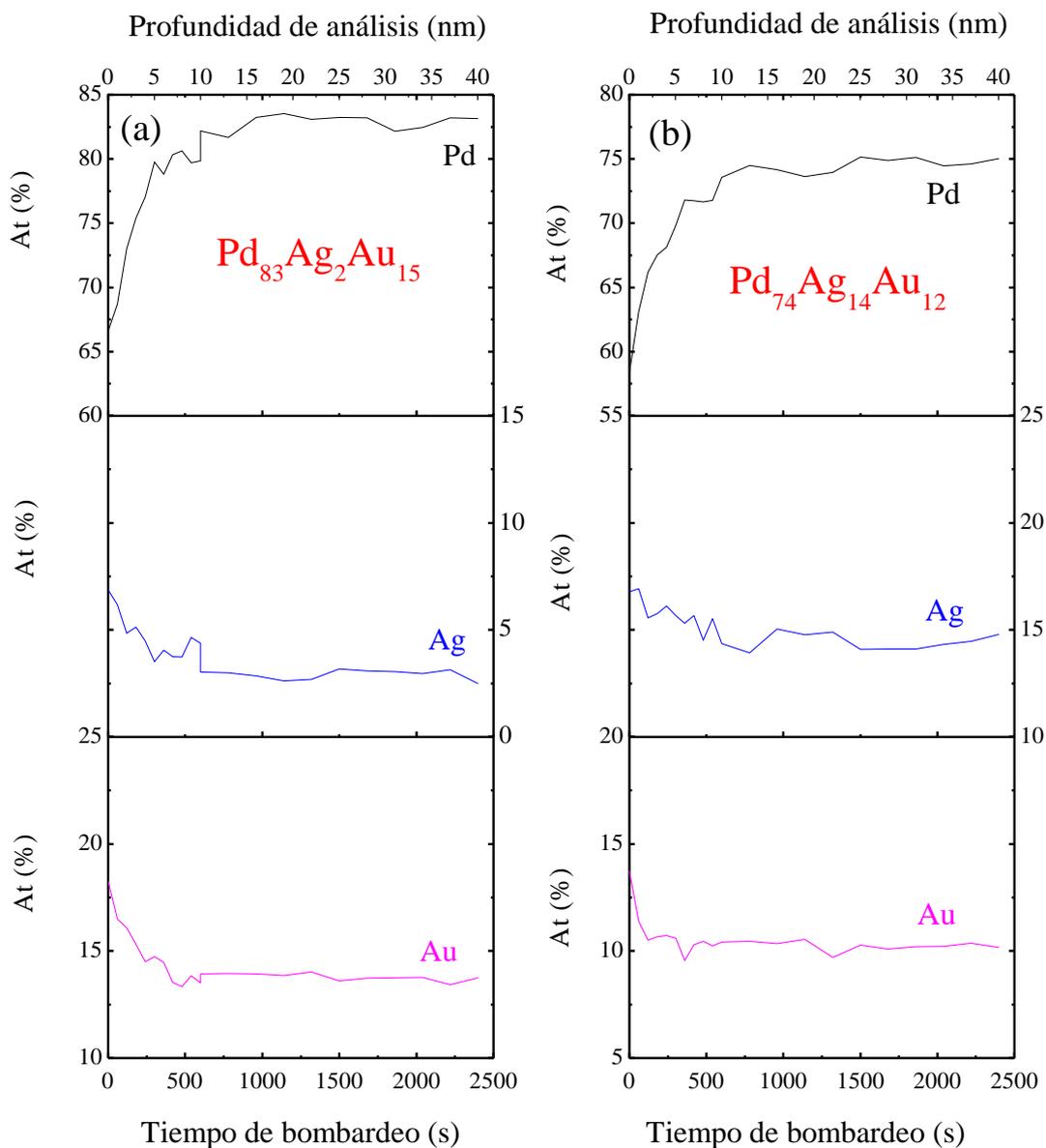


Figura 21: Perfiles de composición atómica para las muestras de $\text{Pd}_{83}\text{Ag}_2\text{Au}_{15}$ (a) y $\text{Pd}_{74}\text{Ag}_{14}\text{Au}_{12}$ (b) tratadas 30 h con 1000 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos bombardeo de 60 s cada uno. Segundo: 10 ciclos de bombardeo de 180 s cada uno.

En el párrafo anterior se enunciaron antecedentes donde se ha reportado la segregación de Au en aleaciones de PdAu, llegando a ser en algunos casos la composición superficial más de dos veces la composición volumétrica [39]. En un trabajo reciente, Løvvik et al [42] estudiaron mediante cálculos basados en DFT la segregación de un tercer metal (TM) en aleaciones $Pd_{11}Ag_3TM_2$ (TM: metales de los periodos 4, 5 y 6 de la tabla periódica) en vacío. Los autores estudiaron además la energía de adsorción entre el S (0,25 monocapas) y la aleación ternaria. Los resultados mostraron que los metales que segregan hacia la superficie en una aleación ternaria $Pd_{11}Ag_3TM_2$ son: La, Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Tl, Pb y Bi, mientras que los elementos que disminuyen la fuerza de adsorción S-PdAgTM son: Mn, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, y el Bi. Los resultados mostrados en la Fig. 21 (segregación de Au y Ag hacia la superficie) coinciden con los reportados en el trabajo citado anteriormente, además el enriquecimiento de Au y Ag en la superficie es consistente con las energías superficiales de los componentes puros: Ag (1,2-1,4 J/m²), Au (1,63 J/m²), Pd (2,05 J/m²) [43, 44]. Sin embargo, es importante diferenciar las condiciones de tratamiento de las aleaciones ternarias; las muestras caracterizadas en esta Tesis fueron tratadas en H₂ puro y luego en 1000 ppm H₂S/H₂ mientras que en el trabajo se modelaron planos (1 1 1) de fase fcc del Pd en vacío. Trabajos reportados en la literatura han mostrado mediante resultados teóricos y experimentales que algunos adsorbatos (atmósfera) pueden cambiar la composición superficial de una aleación [42, 45-49]. Løvvik y Opalka [45] estudiaron mediante cálculos basados en DFT la influencia del H en la segregación de una aleación de PdAg (1 1 1). Los autores observaron que la aleación expuesta al vacío presenta una mayor composición superficial de Ag respecto a la volumétrica, mientras que en presencia de H (0,25 monocapas) se observa un comportamiento opuesto, la composición superficial de Pd es mayor a la volumétrica. Los autores atribuyen este cambio a la mayor fuerza del enlace H-Pd en comparación con el enlace H-Ag. Tarditi et al [46] estudiaron mediante XPS el efecto del contenido de H sobre la composición superficial de una aleación Pd₇₅Ag₂₅. En concordancia con los resultados reportados por Løvvik y Opalka [45], los autores reportaron un aumento del contenido de Ag al disminuir el contenido de H.

Debido a la mayor resistencia del Au a formar sulfuros volumétricos (ver Fig. 22) en comparación con la Ag y el Pd, es deseable obtener membranas de aleaciones con % Au-superficial > % Au-volumétrico, tal como se observó en las aleaciones Pd₈₃Ag₂Au₁₅

y Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ tratadas 3 y 30 h con 1000 ppm H₂S/H₂.

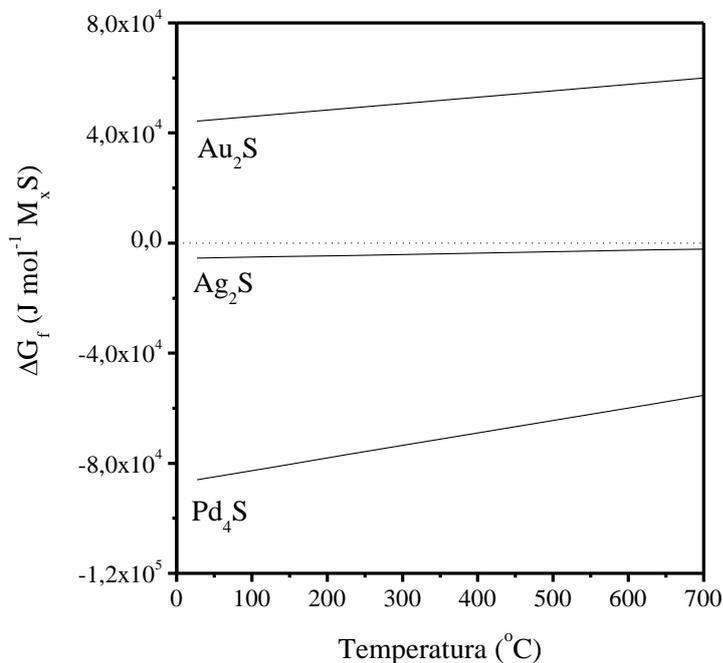


Figura 22: Energía libre de Gibbs de formación del sulfuro metálico a partir del metal puro y H₂S en función de la temperatura por mol de producto formado; Au₂S, Ag₂S y Pd₄S [27, 50, 51].

Teniendo en cuenta que se pueden producir cambios en la composición superficial de una aleación dependiendo de la atmósfera de tratamiento, se decidió estudiar mediante XPS la composición de una aleación de Pd₉₂Ag₂Au₆ tratada en las mismas condiciones que se determinan las propiedades permo-selectivas (tratada 72 h en H₂ puro a 600 °C). En la Figura 23 se pueden observar los espectros de las regiones Pd 3d, Ag 3d y Au 4f; se adquirieron sucesivos espectros bombardeando la superficie de la muestra (Tiempo total de bombardeo: 3600 s) con un cañón de iones (Ar⁺). Los espectros fueron adquiridos con el equipo multi-técnica SPECS.

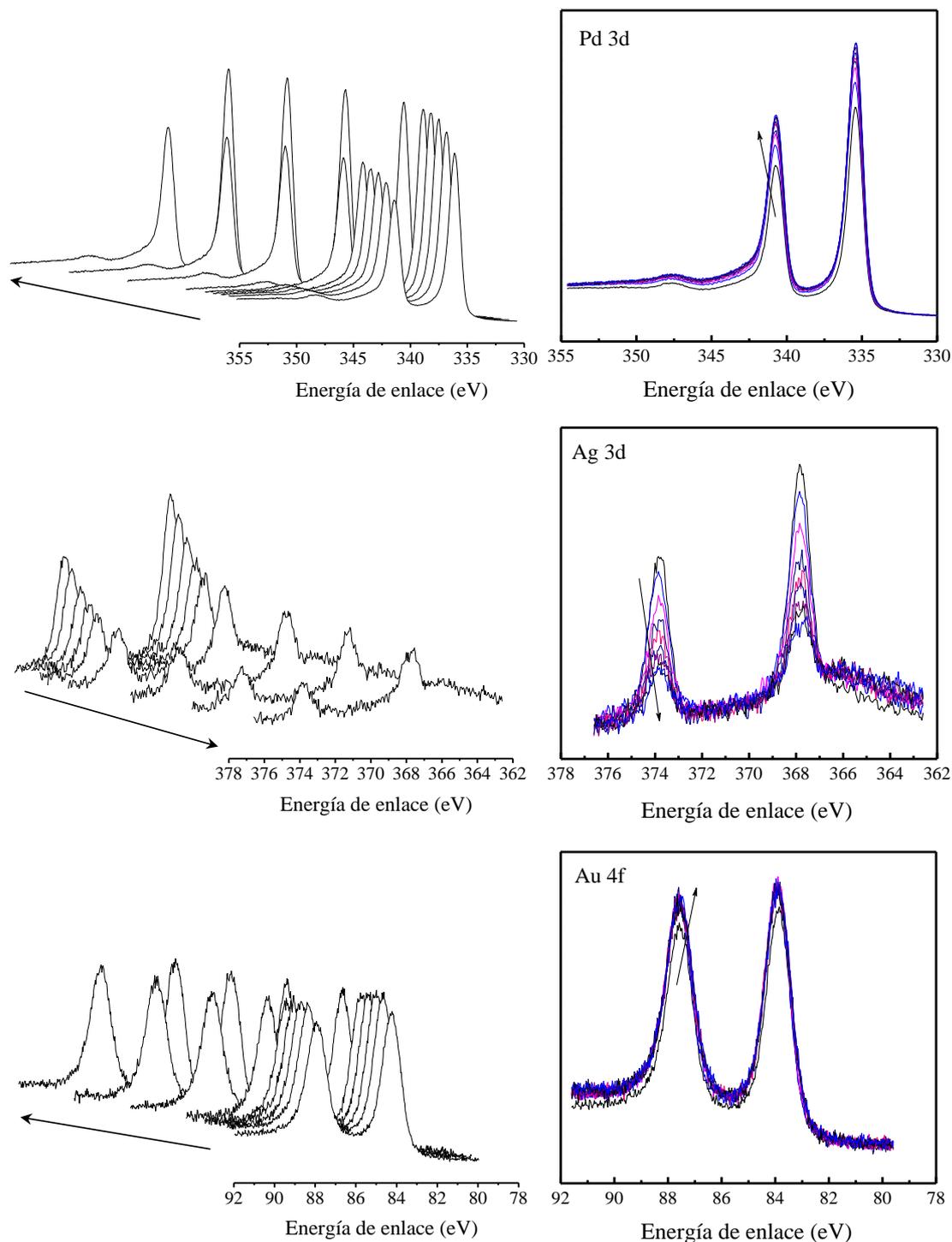


Figura 23: Regiones Pd 3d, Ag 3d y Au 4f adquiridas mediante XPS de la aleación de Pd₉₂Ag₂Au₆ tratada 72 h en H₂ puro a 600 °C. Condiciones de análisis: 5 ciclos de bombardeo de 120 s cada uno, 1 ciclo de 300 s y 3 ciclos de bombardeo de 900 s cada uno.

Los espectros mostrados en la Fig. 23 se procesaron con el programa CASA XPS para obtener la composición en función del tiempo de bombardeo; las regiones utilizadas fueron Pd 3d_{3/2}, Ag 3d_{5/2} y Au 4f_{7/2}. En la Figura 24a se representan los perfiles de composición atómica para los elementos Pd, Ag y Au en función del tiempo de bombardeo (s) obtenido para una muestra de Pd₉₂Ag₂Au₆ tratada a 600 °C 72 h en H₂ puro. Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con los diferentes tratamientos, en la Fig. 24b se representan los perfiles de composición de la aleación de Pd₈₃Ag₂Au₁₅ tratada primero en H₂ puro y luego 30 h en 1000 ppm de H₂S/H₂ (Pd, Ag y Au solamente; sin incluir el S en el cálculo). En ambas muestras se observó segregación superficial de Ag, mientras que no se observaron cambios en la composición de Au en función del tiempo de bombardeo para la muestra Pd₉₂Ag₂Au₆ tratada en H₂ puro. Los resultados muestran que luego del tratamiento con 1000 ppm H₂S/H₂ se produce un incremento en la composición superficial de Au, siendo mayor a la composición volumétrica. Este resultado es de gran relevancia, ya que un incremento de la composición superficial de Au aumenta la resistencia a la formación de sulfuros.

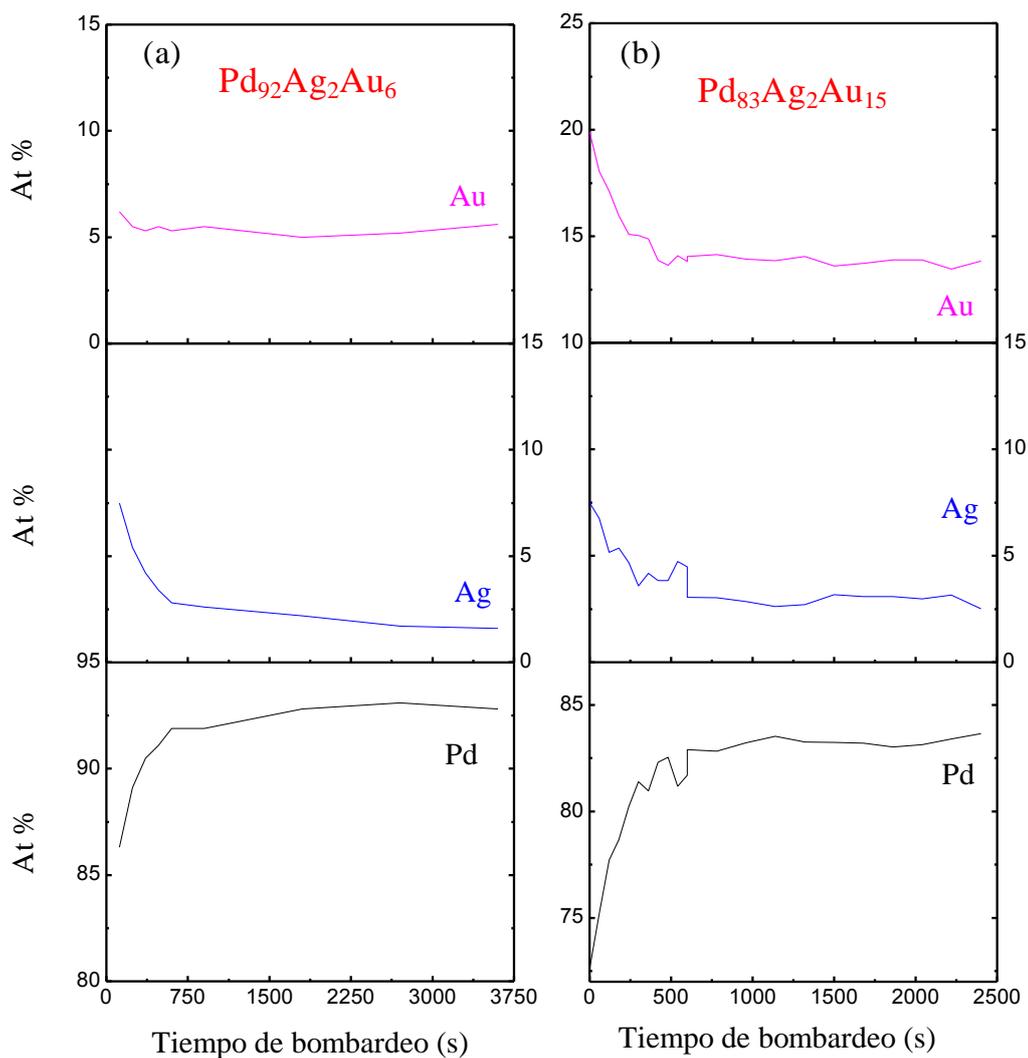


Figura 24: Perfiles de composición atómica para (a) una muestra de $Pd_{92}Ag_2Au_6$ tratada 72 h en H_2 puro y (b) una aleación de $Pd_{83}Ag_2Au_{15}$ tratada 30 h con 1000 ppm H_2S/H_2 .

Como se describió anteriormente, el agregado de Au al Pd a partir de una determinada composición mejora su resistencia a la corrosión volumétrica por H_2S ; en esta Tesis se obtuvieron resultados que muestran que el Au también imparte resistencia a la corrosión a la aleación PdAg. En presencia de una alta concentración de H_2S , el Au segrega hacia la superficie de la aleación ternaria PdAgAu; una mayor concentración superficial de Au disminuye la reactividad de la superficie de la aleación con el H_2S .

6.4 Conclusiones

Una película auto-soportada de Pd y las aleaciones de Pd₉₈Ru₂, Pd₉₇Ru₁Ag₂, Pd₉₃Ru₁Ag₆, Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ y Pd₈₃Ag₂Au₁₅ sintetizadas mediante deposición auto-catalítica sobre sustratos porosos de SS 316 L, fueron tratadas con 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C durante 3 y 30 horas. Como era de esperar, la muestra de Pd reaccionó con el H₂S para formar Pd₄S en las primeras 3 horas de exposición con H₂S. Un comportamiento similar se observó en las muestras de Pd₉₈Ru₂ y ambas de PdRuAg, detectándose además la fase Ag₅Pd₁₀S₅ en las muestras de PdRuAg. En contraste, ninguna de las dos muestras PdAgAu presentaron la formación de sulfuros a escala volumétrica, lo cual se confirmó mediante análisis post-exposición por DRX, EDS, SEM y mapeo de rayos X. Los resultados de composición volumétrica obtenidos mediante EDS revelaron el siguiente orden de contaminación con S en ambos periodos de tratamiento: Pd > Pd₉₃Ru₁Ag₆ ≈ Pd₉₈Ru₁ > Pd₉₇Ru₁Ag₂ > PdAgAu (nulo). La contaminación superficial con azufre de las muestras de Pd, Pd₉₃Ru₁Ag₆ y ambas aleaciones PdAgAu tratadas 3 horas fue estudiada mediante XPS en profundidad. Consistente con los resultados de la caracterización volumétrica, los perfiles de composición de S en función del tiempo de bombardeo de las muestras de Pd y Pd₉₃Ru₁Ag₆ expuestas 3 horas con 1000 ppm de H₂S/H₂ mostraron concentraciones significativas de S (~ 10 % en ambas muestras) en toda la profundidad de análisis, ~ 40 nm. En contraste, los perfiles de contenido de S de las aleaciones PdAgAu sólo mostraron señales débiles de S en la superficie más externa (tiempo de bombardeo = 0), las que desaparecieron a una profundidad de ~ 10 nm. Luego de 30 horas de exposición con H₂S, las muestras de PdAgAu presentaron perfiles de composición de S similar a los obtenidos luego de 3 horas de exposición. Los análisis de la composición superficial en función de la profundidad revelaron una significativa segregación de Ag y Au en la superficie de la aleación. La ubicación preferencial de Au en la superficie de la aleación podría estar relacionada con la alta resistencia a la formación de sulfuros volumétricos.

En este Capítulo se pone de manifiesto la alta resistencia de la aleación PdAgAu a la corrosión por H₂S. Además, en el Capítulo 5 se mostró que la aleación ternaria PdAgAu presentó una mayor permeabilidad en comparación con membranas de Pd y PdAu reportadas en literatura. Teniendo en cuenta estos resultados, se sugiere que la fabricación de una membrana de aleación ternaria basada en el agregado de Au a una aleación PdAg de alta permeabilidad, podría ser una estrategia eficaz para obtener una

membrana con alta permeabilidad y alta tolerancia al H₂S.

Bibliografía

- [1] Barbieri G, Brunetti A, Granato T, Bernardo P, Drioli E. Engineering evaluations of a catalytic membrane reactor for the water gas shift reaction. *Ind Eng Chem Res* 44 (2005) 7676-7683.
- [2] Criscuoli A, Basile A, Drioli E. An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catal Today* 56 (2000) 53-64.
- [3] Kikuchi E. Membrane reactor application to hydrogen production. *Catal Today* 56 (2000) 97-101.
- [4] Elkina IB, Meldon JH. Hydrogen transport in palladium membranes. *Desalination* 147 (2002) 445-448.
- [5] Mundschau MV, Xie X, Evenson CR, Sammells AF. Dense inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration. *Catal Today* 118 (2006) 12-23.
- [6] Thoen PM, Roa F, Way JD. High flux palladium copper composite membrane for hydrogen separations. *Desalination* 193 (2006) 224-229.
- [7] O'Brien CP, Gellman AJ, Morreale BD, Miller JB. The hydrogen permeability of Pd₄S. *J Membr Sci* 371 (2011) 263-267.
- [8] Morreale BD, Howard BH, Iyoha O, Enick RM, Ling C, Sholl DS. Experimental and computational prediction of the hydrogen transport properties of Pd₄S. *Ind Eng Chem Res* 46 (2007) 6313-6319.
- [9] Morreale BD. The influence of H₂S on Palladium and Palladium-Copper alloy membranes. PhD Chemical Engineering, University of Pittsburgh (2006).
- [10] McKinley DL. Metal alloy for hydrogen separation and purification. US Patent 3,350,845 (1967).
- [11] Kamakoti P, Morreale BD, Ciocco MV, Howard BH, Killmeyer RP, Cugini AV, et al. Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes. *Science* 307 (2005) 569-73.
- [12] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Howard B, Ciocco M, Morreale B. H₂ production from simulated coal syngas containing H₂S in multi-tubular Pd and 80wt% Pd-20 wt% Cu membrane reactors at 1173 K. *J Membr Sci* 306 (2007) 103-115.
- [13] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Morreale B. The influence of hydrogen sulfide to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidization of Pd and 70 mol% Pd-Cu

membranes. *J Membr Sci* 305 (2007) 77-92.

[14] Chen C-H, Ma YH. The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane. *J Membr Sci* 362 (2010) 535-544.

[15] Gade SK, DeVoss SJ, Coulter KE, Paglieri SN, Alptekin GO, Way JD. Palladium-gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: effect of alloy content and fabrication technique. *J Membr Sci* 378 (2011) 35-41.

[16] O'Brien CP, Howard BH, Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd₄₇Cu₅₃ membranes by H₂S at 350 °C. *J Membr Sci* 349 (2010) 380-384.

[17] Kulprathipanja A, Alptekin G, Falconer J, Way JD. Pd and PdCu membranes: inhibition of H₂ permeation by H₂S. *J Membr Sci* 254 (2005) 49-62.

[18] Gryaznov V. Metal-containing membranes for the production of ultrapure hydrogen and the recovery of hydrogen isotopes. *Sep Purif Methods* 29 (2009) 171-187.

[19] Sonwane CG, Wilcox J, Ma YH. Achieving optimum hydrogen permeability in PdAg and PdAu alloys. *J Chem Phys* 125 (2006) 184714-184723.

[20] Sonwane CG, Wilcox J, Ma YH. Solubility of hydrogen in PdAg and PdAu binary alloys using density functional theory. *J Phys Chem B* 110 (2006) 24549-24558.

[21] Gade SK, Payzant EA, Park HJ, Thoen PM, Way JD. The effects of fabrication and annealing on the structure and hydrogen permeation of PdAu binary alloy membranes. *J Membr Sci* 340 (2009) 227-233.

[22] Ma YH, Akis BC, Ayturk ME, Guazzone F, Enqwall EE, Mardilovich IP. Characterization of intermetallic diffusion barrier and alloy formation for Pd/Cu and Pd/Ag porous stainless steel composite membranes. *Ind Eng Chem Res* 43 (2004) 2936-2945.

[23] Gade SK, Keeling MK, Davidson AP, Hatlevik O, Way JD. Palladium-ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009) 6484-6491.

[24] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd-Ag-Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *J Membr Sci* 306 (2007) 1-7.

[25] Mishchenko AP, Sarylova ME, Litvinov IA, Bezruk LI, Gryaznov VM. Influence of heat-treatment conditions on formation of pore structure of surface layer of palladium-ruthenium alloy foil. *Russ Chem B+* 34 (1985) 475-478.

- [26] Ryu CK, Ryoo MW, Ryu IS, Kang SK. Catalytic combustion of methane over supported bimetallic palladium catalysts: Effects of Ru or Rh addition. *Catal Today* 47 (1999) 141-147.
- [27] Taylor JR. Phase relationships and thermodynamic properties of the Pd-S system. *Metall Mat Transact B* 16 (1985) 143-148.
- [28] Gade SK, Coulter KE, Douglas Way J. Effects of fabrication technique upon material properties and permeation characteristics of palladium-gold alloy membranes for hydrogen separations. *Gold bull* 43 (2010) 287-297.
- [29] Kulovits A, Mao SX, Wiezorek JMK. Microstructural changes of nanocrystalline nickel during cold rolling *Acta Materialia* 56 (2008) 4836-4845.
- [30] Coulter KE, Way JD, Gade SK, Chaudhari S, Alptekin GO, DeVoss SJ, et al. Sulfur tolerant PdAu and PdAuPt alloy hydrogen separation membranes. *J Membr Sci* 405-406 (2012) 11-19.
- [31] Peters TA, Kaleta T, Stange M, Bredesen R. Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance. *J Membr Sci* 49 (2012) 448-458.
- [32] Ahmed S, Lee SHD, Papadias DD. Analysis of trace impurities in hydrogen: enrichment of impurities using a H₂ selective permeation membrane. *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 12480-12490.
- [33] Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. The effect of adsorbed sulfur on surface segregation in a polycrystalline Pd₇₀Cu₃₀ alloy. *Surf Sci* 602 (2008) 1819-1825.
- [34] Demoisson F, Mullet M, Humbert B. Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: Solution species and surface chemistry. *J Colloid Interface Sci* 316 (2007) 531-540.
- [35] Kim MR, Woo SI. Poisoning effect of SO₂ on the catalytic activity of Au/TiO₂ investigated with XPS and in situ FT-IR. *Appl Catal A* 299 (2006) 52-57.
- [36] Xu W, Ni J, Zhang Q, Feng F, Xiang Y, Li X. Tailoring supported palladium sulfide catalysts through H₂-assisted sulfidation with H₂S. *J Mater Chem A* (2013) 12811-12817.
- [37] Saleh JM. Interaction of sulfur compounds with palladium. *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970) 242-250.
- [38] Swartzfager DG, Ziemecki SB, Kelley MJ. Differential sputtering and surface segregation: the role of enhanced diffusion. *J Vacuum Sci Technol* 19 (1981) 185-91.
- [39] Piccolo L, Piednoir A, Bertolini J. PdAu single-crystal surfaces: segregation

properties and catalytic activity in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene. *Surf Sci* 592 (2005) 169-181.

[40] Yi C-W, Luo K, Wei T, Goodman DW. The composition and structure of PdAu surfaces. *J Phys Chem B* 109 (2005) 18535-18540.

[41] Li Z, Furlong O, Calaza F, Burkholder L, Poon HC, Saldin D, et al. Surface segregation of gold for Au/Pd (1 1 1) alloys measured by low-energy electron diffraction and low-energy ion scattering. *Surf Sci* 602 (2008) 1084-1091.

[42] Løvvik OM, Peters TA, Bredesen R. First-principles calculations on sulfur interacting with ternary Pd-Ag-transition metal alloy membrane alloys. *J Membr Sci* 453 (2014) 525-531.

[43] Liu D, Lian JS, Jiang Q. Surface energy and electronic structures of Ag quasicrystal clusters. *J Phys Chem C* 113 (2009) 1168-1170.

[44] Ding Y, Fan F, Tian Z, Wang ZL. Atomic structure of Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles. *J Am Chem Soc* 132 (2012) 12480-12486.

[45] Løvvik OM, Opalka SM. Reversed surface segregation in palladium-silver alloys due to hydrogen adsorption. *Surf Sci* 602 (2008) 2840-2844.

[46] Tarditi AM, Bosko ML, Cornaglia LM. Alloying and surface composition of model Pd-Ag films synthesized by electroless deposition. *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 6020-6029.

[47] Piccolo L. *Surface Studies of Catalysis by Metals: Nanosize and Alloying Effects Nanoalloys, Engineering Materials*. Springer-Verlag London 2012.

[48] Herron JA, Mavrikakis M. On the composition of bimetallic near-surface alloys in the presence of oxygen and carbon monoxide. *Catal Commun* (2013).

[49] Hirsimäki M, Lampimäki M, Lahtonen K, Chorkendorff I, Valden M. Investigation of the role of oxygen induced segregation of Cu during Cu₂O formation on Cu{100}, Ag/Cu{100} and Cu(Ag) alloy. *Surf Sci* 583 (2005) 157-165.

[50] Barton MD. The Ag-Au-S system. *Econ Geol* 75 (1980) 303-316.

[51] Bouchard D, Baleb CW. Measurement of the standard molar Gibbs free energy of formation of Ag₂S using Ag+β-alumina solid electrolyte. *J Chem Thermodyn* 27 (1995) 383-390.

CAPÍTULO 7

*Efecto del H₂S sobre la permeación de H₂ en
membranas de Pd, PdAg, PdAu y PdAgAu*

EFFECTO DEL H₂S SOBRE LA PERMEACION DE H₂ EN MEMBRANAS DE Pd, PdAg, PdAu y PdAgAu

7.1 Resumen

Se estudió el efecto del azufre sobre el transporte de hidrógeno en las membranas Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ evaluando la permeación de H₂ en función del tiempo al alimentar una mezcla H₂S/H₂. Las membranas fueron expuestas a 100 ppm H₂S/H₂ a 400 °C durante 24 horas y luego tratadas en H₂ puro, utilizando una presión trans-membrana de 50 kPa. La estructura, la morfología y la composición volumétrica y superficial de las muestras tratadas con H₂S se analizaron mediante DRX, SEM, EDS y XPS en profundidad.

Todas las membranas presentaron inhibición parcial en el transporte de H₂ cuando se alimentó H₂S/H₂ en el permeador. Luego de un tratamiento y posterior en H₂ puro, se observó una recuperación parcial de la permeabilidad de H₂. La membrana ternaria Pd₇₈Ag₉Au₁₃ mostró la mayor recuperación y permeabilidad después de ambos tratamientos, $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$. Los análisis de DRX y EDS revelaron la formación de Pd₄S a escala volumétrica solamente en las membranas de Pd y Pd₉₀Ag₁₀. Mediante XPS en profundidad se detectó contaminación con S a nivel superficial en la membrana Pd₇₅Ag₁₆Au₉.

7.2 Introducción

Es muy conocido que el Pd y la aleación PdAg expuestas a H₂S forman sulfuros a escala volumétrica incluso a concentraciones bajas (H₂S ≥ 3,5 ppm) en un amplio rango de temperatura (350 a 827 °C) [1, 2]. El producto de la corrosión Pd₄S reduce drásticamente la permeabilidad de hidrógeno y puede causar la ruptura de la membrana [3, 4]. Con el objetivo de aumentar la tolerancia al azufre, el Pd ha sido aleado con otros componentes [1, 5-10]. Varios autores han reportado estudios sobre la tolerancia al azufre en aleaciones de PdCu, en una amplia gama de composición (60 ≥ %Cu ≥ 30), temperaturas y concentraciones de H₂S [11-14]. O'Brien y colaboradores [11] estudiaron la permeación de H₂ a través una aleación Pd₄₇Cu₅₃ en presencia de 1000 ppm H₂S/H₂ a 350 °C. Estos autores observaron una disminución total de la permeabilidad H₂ para la aleación Pd₄₇Cu₅₃ después de los primeros minutos de la exposición con H₂S. Si bien no se detectaron sulfuros volumétricos en esta aleación, la contaminación con S en las primeras capas de la superficie, detectada por XPS en profundidad, causó la desactivación total de los sitios metálicos que catalizan la disociación del H₂. Kulprathipanja y colaboradores [12] estudiaron la inhibición de la permeación de H₂ por H₂S en membranas de PdCu. Los autores observaron la formación de grietas superficiales y poros en una película de Pd₄₇Cu₅₃ expuesta a 500 ppm de H₂S a 450 °C. Morreale y colaboradores [8] estudiaron y verificaron las condiciones límites en las cuales el Pd y una aleación de Pd₇₀Cu₃₀ son resistentes a la formación de sulfuros volumétricos entre 320 y 900 °C. Todos estos resultados revelan que la corrosión volumétrica en aleaciones PdCu por exposición con H₂S no sólo depende de la composición de la aleación, sino que también es fuertemente dependiente de las variables de tratamiento tales como temperatura y composición de H₂S.

Otro metal que se ha estudiado con el objetivo de obtener membranas binarias de Pd con una mayor tolerancia al H₂S es el Au [2, 9, 10]. McKinley [2] reportó la recuperación total del flujo de H₂ para una membrana Pd₇₄Au₂₆ luego de tratarla con 66000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C durante 6 horas. Sin embargo, se ha reportado la formación de sulfuros volumétricos en las aleaciones PdAu de baja composición de Au (4-7 at%) en condiciones de exposición suaves (400 °C y 20 ppm de H₂S).

Algunas membranas de aleaciones binarias evaluadas en hidrógeno puro que presentan una mayor permeabilidad en comparación con el Pd, en presencia de H₂S han mostrado una disminución irreversible en el flujo de H₂ debido a la formación de

sulfuros superficiales ó volumétricos. Un desafío importante es el desarrollo de aleaciones de paladio con alta tolerancia al azufre y alta permeabilidad. Con este propósito se han estudiado membranas de aleaciones ternarias basadas en Pd para su aplicación en la purificación de hidrógeno; publicaciones recientes han estudiado la adición de un tercer componente en aleaciones binarias de Pd con el fin de obtener membranas con alta permeabilidad en presencia de H₂S/H₂ [15-17].

En el Capítulo 5 se compararon las propiedades permo-selectivas medidas en H₂ puro de la aleación PdAgAu con aleaciones de PdAg y PdAu. Los resultados obtenidos revelaron que el agregado de Ag a la aleación PdAu aumenta la permeabilidad de H₂. Con el objetivo de evaluar la tolerancia al H₂S, en el Capítulo 6 se estudió la formación de sulfuros superficiales y volumétricos en una muestra de Pd puro, y aleaciones de PdRu, PdAgRu y PdAgAu, las cuales fueron tratadas con 1000 ppm de H₂S/H₂. Las muestras caracterizadas mediante DRX, SEM, EDS-mapeo elemental y XPS en profundidad luego de ser tratadas durante 30 horas en 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C revelaron la formación de sulfuros volumétricos en todas las muestras salvo en las de PdAgAu, en estas últimas sólo se detectó contaminación superficial con S. Debido a los resultados promisorios presentados en los Capítulos 5 y 6, se estudió el transporte de hidrógeno en presencia de H₂S y luego en atmósfera de H₂ puro para evaluar la recuperación de la permeación de H₂ en membranas de Pd, PdAu, PdAg y dos ternarias de PdAgAu.

7.3 Propiedades permo-selectivas en presencia de H₂S/H₂

Con el objetivo de estudiar el efecto del H₂S sobre el transporte de H₂ a través de membranas de aleaciones binarias y ternarias de Pd, se sintetizaron las membranas compuestas de Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ mediante deposición auto-catalítica secuencial sobre sustratos porosos SS 316 L modificados con ZrO₂ y se trataron térmicamente con el objetivo de formar las aleaciones. Luego, estas se trataron en una corriente de 100 ppm H₂S en H₂ a 400 °C y una presión trans-membrana de 50 kPa durante 24 horas. Después del tratamiento con H₂S, el permeador se alimentó con hidrógeno puro a la misma temperatura y presión trans-membrana, con el fin de estudiar la evolución del flujo de H₂. Durante ambas etapas (H₂S/H₂ e H₂ puro), se midió la evolución del flujo de hidrógeno a través de la membrana. El permeador utilizado fue el mismo que se utilizó para estudiar las propiedades permo-selectivas en H₂ puro.

La Figura 1 muestra el flujo relativo o adimensional (J/J^0) de las membranas evaluadas en función del tiempo durante la primera (100 ppm H₂S/H₂) y segunda (H₂) etapa. El flujo relativo está definido como la relación entre el flujo de H₂ en cualquier momento de la experiencia (J) y el flujo de H₂ antes del tratamiento con H₂S (J^0).

El perfil de flujo adimensional o de la permeabilidad de H₂ en función del tiempo para una membrana alimentada con una mezcla H₂S/H₂ y luego con H₂ puro presenta el siguiente comportamiento: (i) disminución parcial abrupta de la permeación de H₂ al alimentar H₂S/H₂, (ii) estabilización o disminución lenta de la permeación de H₂ luego de las primeras horas en presencia de H₂S/H₂, (iii) aumento parcial del flujo de H₂ al alimentar H₂ puro nuevamente al reactor hasta obtener un valor estable del flujo de H₂.

Como se puede observar en la Figura 1, durante la primera etapa, el flujo de hidrógeno disminuyó dentro de las primeras 2-3 horas de exposición con H₂S. Esta disminución puede ser causada por una combinación de fenómenos que pueden ocurrir en la aleación: bloqueo superficial de sitios donde se disocia el H₂, desactivación de la superficie, sulfuración superficial y volumétrica [3, 8, 11, 12, 16]. Al flujo adimensional después de 24 horas de exposición a H₂S se lo denomina flujo residual relativo.

Durante esta etapa todas las membranas presentaron inhibición parcial en el transporte de H₂ en presencia de H₂S. La membrana de Pd mostró el flujo residual relativo más bajo (0,15) y la membrana Pd₉₁Au₉, el más alto (0,40). El flujo residual relativo de las membranas después de 24 horas tratadas con H₂S presentó el siguiente orden: Pd₉₁Au₉ > Pd₇₈Ag₉Au₁₃ > Pd₇₅Ag₁₆Au₉ > Pd₉₀Ag₁₀ > Pd. Una ampliación de la Figura 1 en las primeras 24 horas se presenta en la Figura 2.

Durante la segunda etapa, el H₂S se suprimió de la alimentación y se estudió la recuperación del flujo de hidrógeno en hidrógeno puro. Se observaron dos comportamientos durante esta etapa; las membranas en las que se ha reportado la formación de sulfuros a escala volumétrica (Pd, Pd₉₀Ag₁₀) mostraron sólo una rápida (2 horas) recuperación parcial del flujo de H₂ para luego alcanzar un valor constante. Mientras que, las membranas con una alta resistencia a la formación de sulfuros (Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃, Pd₇₅Ag₁₆Au₉) mostraron una rápida recuperación parcial al inicio de la segunda etapa, seguida de un período de recuperación lenta que tardó más de 40 horas en alcanzar un flujo estable. Todas las membranas presentaron recuperación parcial del flujo H₂ después de más de 80 horas en H₂ puro, en el siguiente orden Pd₉₁Au₉ ≈ Pd₇₈Ag₉Au₁₃ (0,80) > Pd₇₅Ag₁₆Au₉ (0,65) > Pd₉₀Ag₁₀ (0,33) > Pd (0,18).

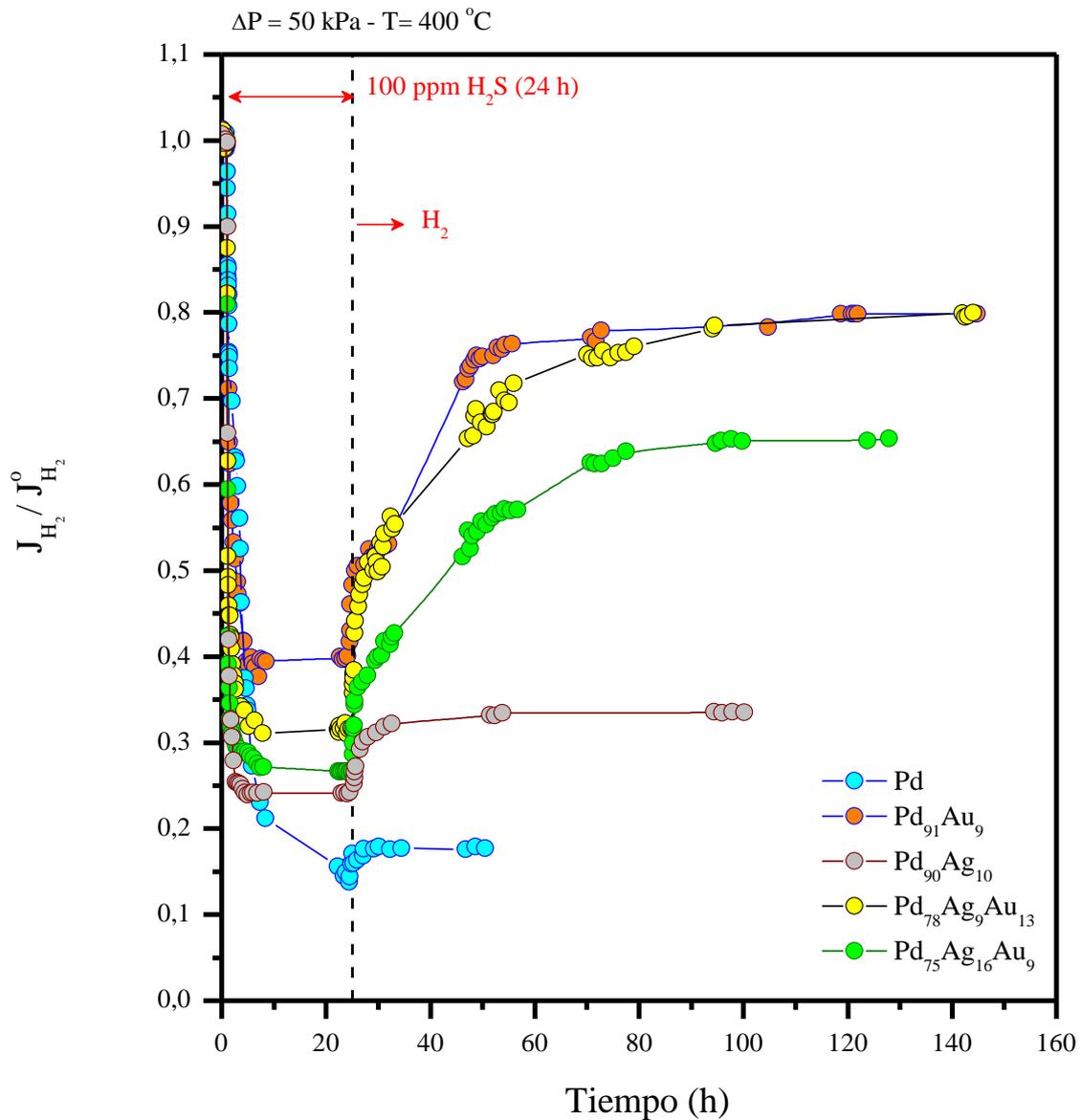


Figura 1: Flujo relativo de H_2 (J/J^0) en función del tiempo para las membranas de Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Ag₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ durante la etapa de H_2S/H_2 y H_2 puro. Condiciones de tratamiento con H_2S : $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100 \text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50 \text{ kPa}$.

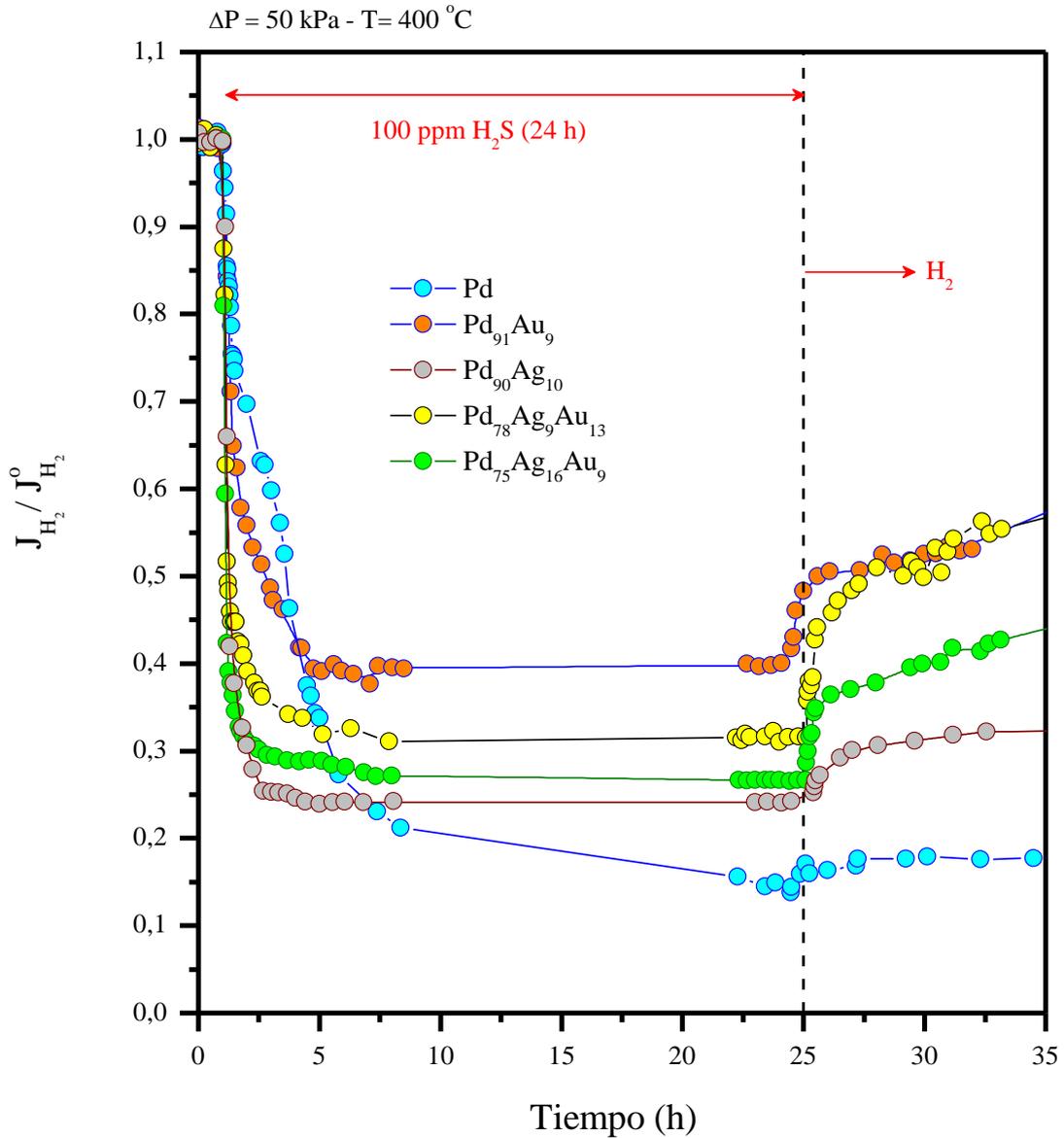


Figura 2: Flujo relativo de H_2 (J/J^0) en función del tiempo para las membranas de Pd, $Pd_{90}Ag_{10}$, $Pd_{91}Au_9$, $Pd_{78}Ag_9Au_{13}$ y $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ durante el tratamiento con H_2S/H_2 . Condiciones de tratamiento con H_2S : $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100 \text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50 \text{ kPa}$.

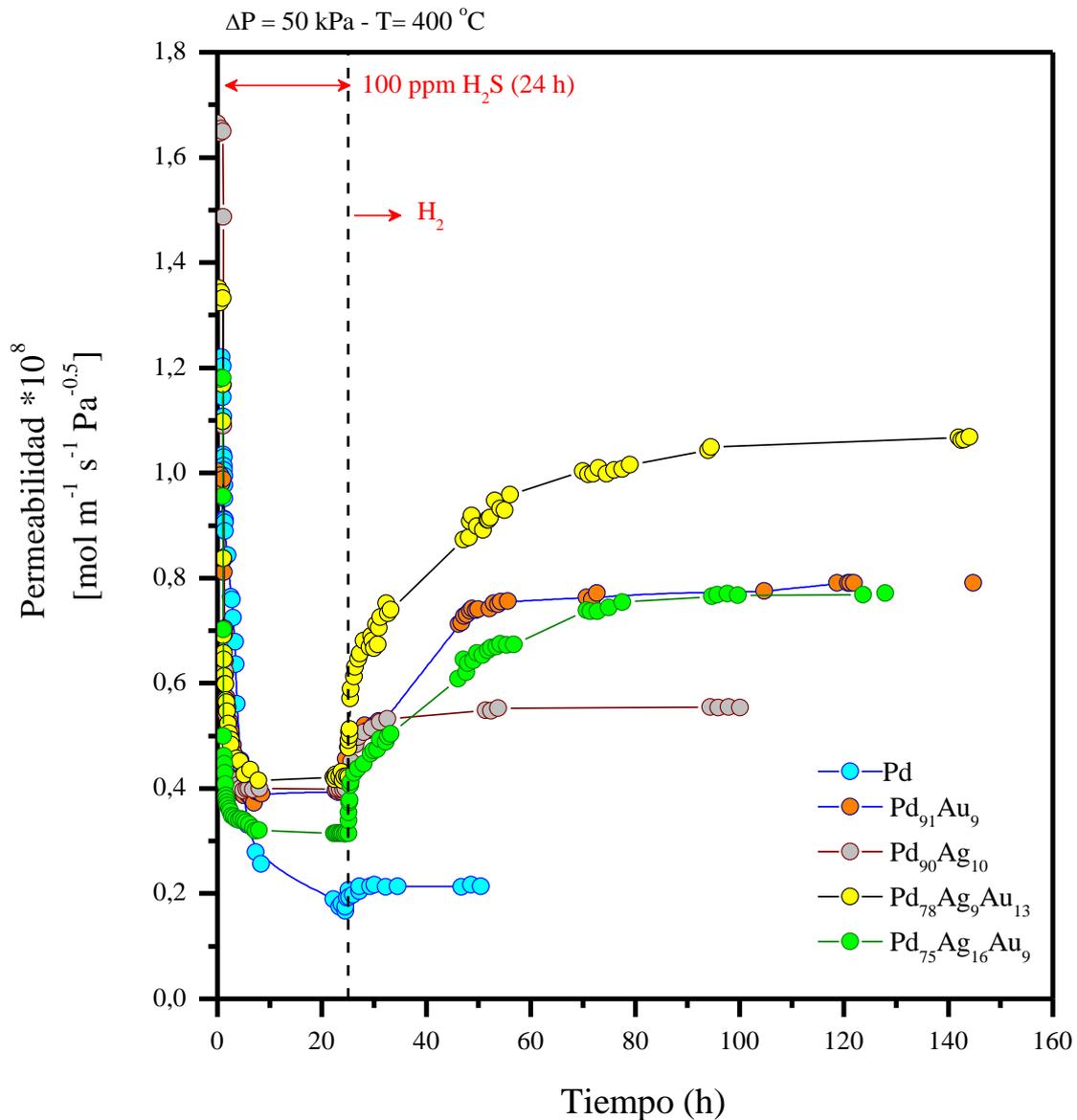


Figura 3: Permeabilidad en función del tiempo para las membranas de Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ durante la etapa de H₂S/H₂ y H₂ puro. Condiciones de tratamiento con H₂S: T = 400 °C, [H₂S] = 100 ppm, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50 \text{ kPa}$.

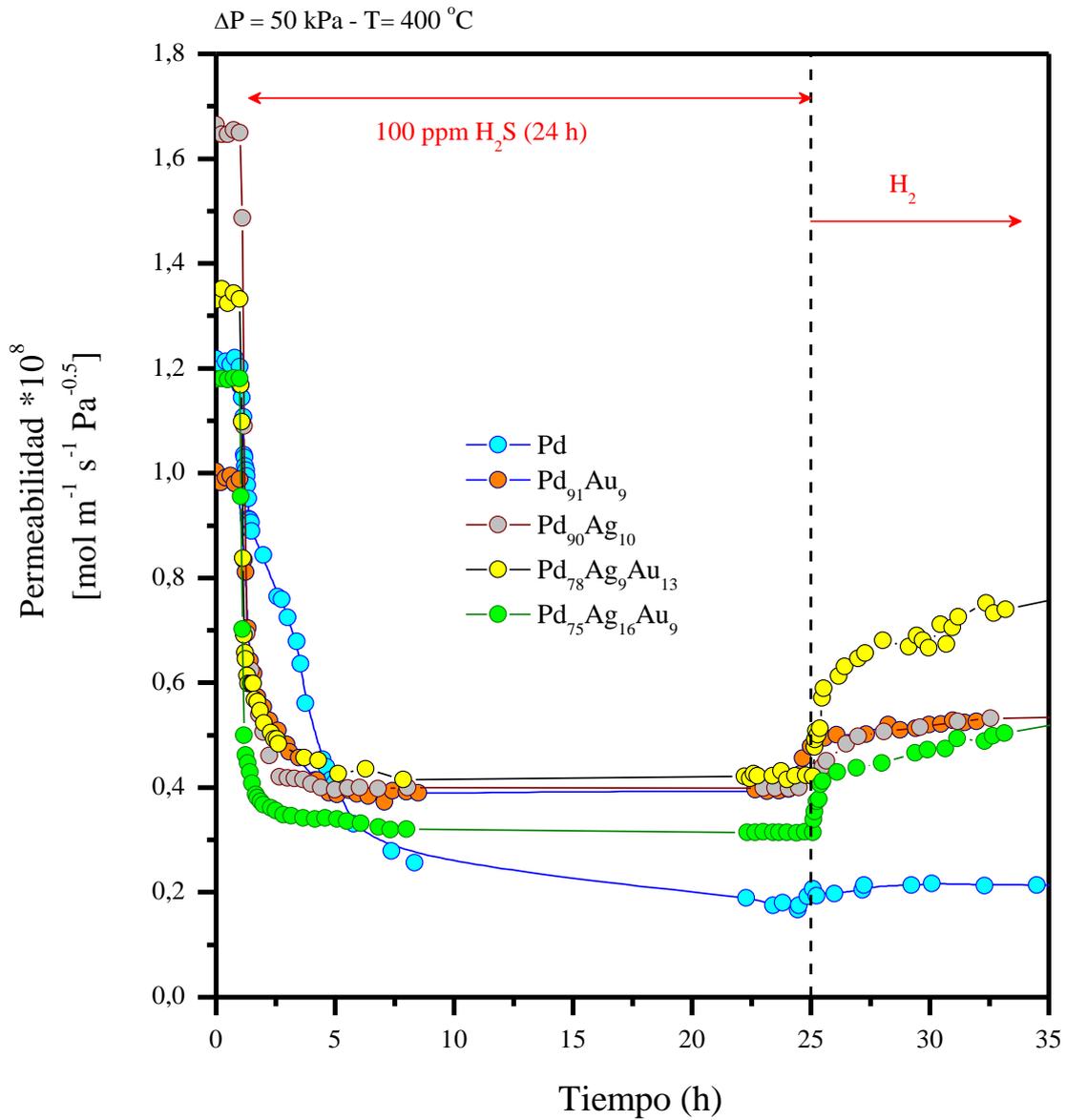


Figura 4: Permeabilidad en función del tiempo para las membranas de Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ durante el tratamiento con H₂S/H₂. Condiciones de tratamiento con H₂S: T = 400 °C, [H₂S] = 100 ppm, tiempo = 24 horas, ΔP = 50 kPa.

Previo a la exposición con H₂S/H₂ las membranas de Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ presentaron permeabilidades mayores ($1,3 \times 10^{-8}$, $1,2 \times 10^{-8}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0,5} respectivamente) a la membrana de Pd₉₁Au₉ ($1,1 \times 10^{-8}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0,5}) y menor a la membrana de Pd₉₀Ag₁₀ ($1,6 \times 10^{-8}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0,5}). Estos resultados muestran que mediante el agregado de Ag a una aleación PdAu se puede obtener una membrana ternaria con mayor permeabilidad que la binaria PdAu.

Los perfiles de permeabilidad en función del tiempo durante el tratamiento con H₂S y durante la etapa de recuperación del flujo de H₂ se representan en la Figura 3 y 4. La membrana de la aleación Pd₇₈Ag₉Au₁₃ presentó la permeabilidad más alta después de la recuperación del flujo a 400 °C en hidrógeno puro, $1,1 \times 10^{-8}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0,5}. Las membranas de Pd₉₁Au₉ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ mostraron permeabilidades similares entre sí después de 80 horas en hidrógeno puro, $\sim 8,0 \times 10^{-9}$ mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0,5}. Estos resultados muestran que la aleación Pd₇₈Ag₉Au₁₃ presentó una mayor permeabilidad que la membrana Pd₉₁Au₉ antes y después del tratamiento de H₂S.

Con el objetivo de explicar los fenómenos observados en la permeación de H₂ durante el tratamiento en H₂S/H₂ y la etapa siguiente en H₂ puro, en la Figura 5 se representan las evoluciones típicas de flujo relativo de hidrógeno en función del tiempo para una membrana resistente a la formación de sulfuros volumétricos (M1) y otra no resistente (M2). En ambas membranas se puede observar una disminución abrupta en el flujo de H₂ al alimentar H₂S; en el caso de la membrana resistente (M1) esta disminución puede deberse a un bloqueo superficial de los sitios que catalizan la disociación de H₂, mientras que en la membrana no resistente (M2) se debe además a la formación de una capa de sulfuro volumétrico que actúa como barrera en la permeación de H₂. Luego de un determinado tiempo se alimenta H₂ puro al permeador observando un aumento brusco en el flujo, lo cual está relacionado con la desorción de S débilmente adsorbido; esta desorción de S libera sitios que catalizan la disociación de H₂. Se puede observar que luego de este aumento en el flujo, la permeación de H₂ en M2 permanece constante mientras que en M1 el flujo relativo aumenta lentamente hasta un valor constante. Se puede inferir que la recuperación lenta en M1 se debe a la desorción de S más fuertemente adsorbido. Este aumento asintótico en el flujo se puede relacionar con la variación en la fuerza de interacción metal-azufre (M-S) en la superficie metálica de acuerdo a los resultados teóricos reportados por Alfonso [18]. Este autor [18] encontró mediante estudios DFT que la interacción M-S aumenta al disminuir el cubrimiento con

S y al aumentar el cubrimiento con S, aumentan las fuerzas repulsivas entre los S adsorbidos lo que causa una interacción M-S más débil. Al observar el perfil de M2, se puede inferir también que sólo existe interacción débil entre el S y la superficie. La recuperación de la permeación de H_2 puede ser parcial o total. Si la recuperación es parcial significa que quedan especies S adsorbidas fuertemente en la superficie.

De acuerdo a la explicación anterior y a los resultados observados en las aleaciones evaluadas se puede decir que las membranas de Pd y $Pd_{90}Ag_{10}$ se corresponden con la curva típica de M2, mientras que en las membranas de $Pd_{91}Au_9$, $Pd_{78}Ag_9Au_{13}$ y $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ se observó un comportamiento similar a M1.

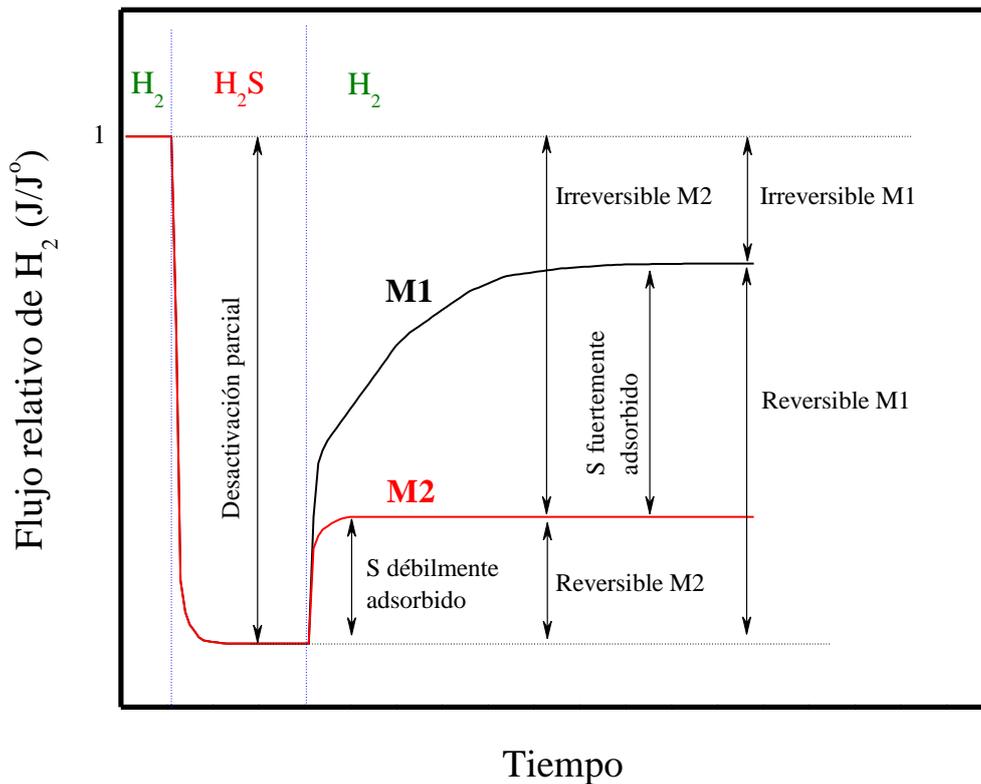


Figura 5: Representación de la evolución del flujo relativo de H_2 en función del tiempo en una membrana resistente a la formación de sulfuros volumétricos (M1) y otra no resistente (M2).

A partir de los resultados de permeación de H₂ a través de la membrana de Pd durante el tratamiento con H₂S/H₂ es posible estimar de forma teórica el espesor de la fase sulfurada. Para realizar este cálculo se harán las siguientes suposiciones: el sulfuro formado es Pd₄S, el espesor de la membrana y el área de permeación no cambian durante el tratamiento con H₂S/H₂. En la Figura 6 se muestra un esquema de la membrana con las variables de presión y espesor representadas en la misma.

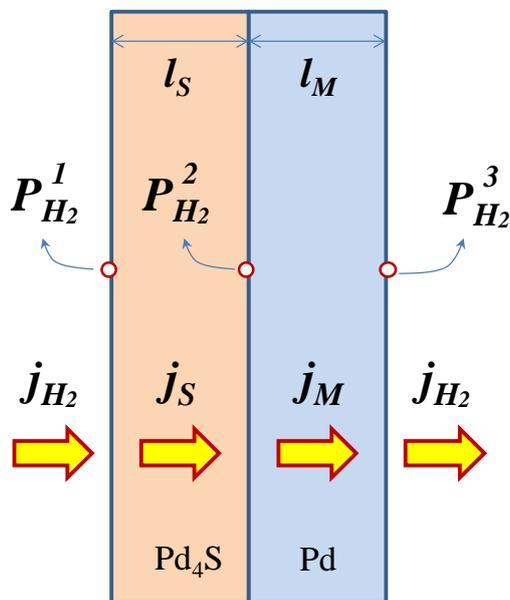


Figura 6: Esquema de una membrana de Pd formada por una capa de Pd₄S.

En las ecuaciones (7-1) y (7-2) se representa mediante la ley de Sieverts el flujo de H₂ a través de la fase de Pd₄S y a través de la fase de Pd.

$$J_S = \frac{Pe_S \left(\sqrt{P_{H_2}^1} - \sqrt{P_{H_2}^2} \right)}{l_S} \quad (7-1)$$

$$J_M = \frac{Pe_M \left(\sqrt{P_{H_2}^2} - \sqrt{P_{H_2}^3} \right)}{l_M} \quad (7-2)$$

Donde:

J_M : es el flujo de H₂ a través de la fase metálica

J_S : es el flujo de H₂ a través de la fase sulfurada

Pe_M : Permeabilidad de H₂ en la fase metálica

Pe_S : Permeabilidad de H₂ en la fase sulfurada

l_M : Espesor de Pd

l_S : Espesor de Pd₄S

Al observar el esquema de la Figura 6 se puede ver que el flujo de H₂ en Pd y Pd₄S es el mismo ($J_S = J_M = J$). Si se suman las ecuaciones (7-1) y (7-2) y se reemplaza " l_M " por " $l - l_S$ ", donde " l " es el espesor total de la membrana, puede obtenerse el espesor de la capa de Pd₄S en función del flujo de H₂.

$$l_S = \frac{\left(\sqrt{P_{H_2}^1} - \sqrt{P_{H_2}^3} \right) - \frac{l \cdot J}{Pe_M}}{\left(\frac{J}{Pe_S} - \frac{J}{Pe_M} \right)} \quad (7-3)$$

Datos:

Pe_M : Determinada en H₂ puro ($1,2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$)

Pe_S : Extraída de la referencia [19]

$P_{H_2}^1$: 150 kPa

$P_{H_2}^3$: 100 kPa

l : 14 μm

En la Figura 7 se representa el flujo de H₂ a través de la membrana de Pd y el espesor de Pd₄S estimado a partir de la Ecuación (7-3) en función del tiempo durante el tratamiento con 100 ppm de H₂S/H₂ a 400 °C. En la Fig. 7 se puede ver que el espesor estimado de Pd₄S aumenta hasta ~5 μm luego de tratar la membrana de Pd con 100 ppm de H₂S/H₂ durante 24 horas a 400 °C.

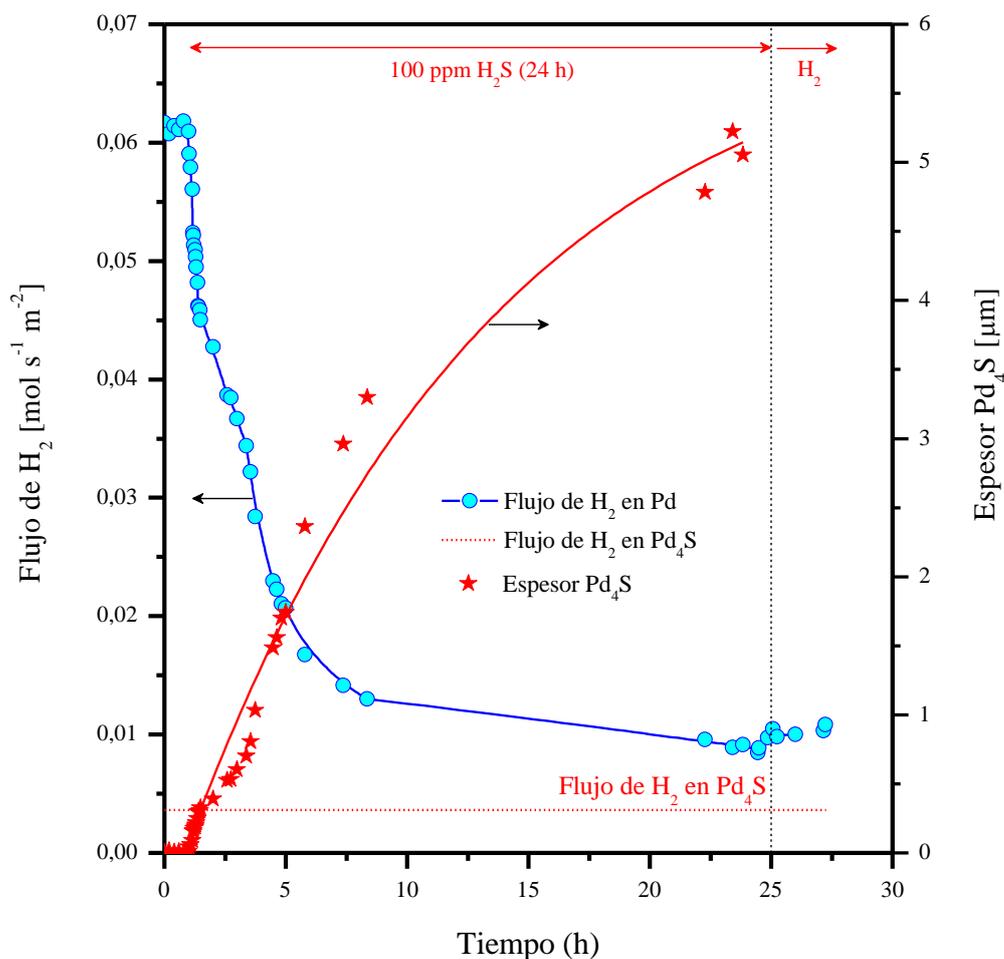


Figura 7: Flujo de H₂ (J) en función del tiempo para la membrana de Pd, flujo teórico de H₂ para una membrana de Pd₄S del mismo espesor que la membrana de Pd y espesor de Pd₄S calculado a partir de la Ecuación (7-3) en función del tiempo. Condiciones de tratamiento con H₂S: T = 400 °C, [H₂S] = 100 ppm, tiempo = 24 horas, ΔP = 50 kPa.

Con el propósito de corroborar el espesor de la capa de Pd₄S y compararlo con el determinado mediante la Ecuación (7-3), se analizó mediante SEM y EDS el espesor de la membrana de Pd. En la Figura 8 se puede ver una imagen del espesor de la membrana de Pd. Los resultados obtenidos por EDS revelaron que sólo se detectó S en una profundidad cercana a 1 μm, notablemente menor a los 5 μm obtenidos a partir de los datos de permeación. Esta diferencia observada entre el valor calculado y el determinado por EDS puede deberse a un fenómeno superficial, donde el H₂S o el S adsorbidos disminuyen la cantidad de sitios activos y por lo tanto la cantidad de H₂

adsorbido. En términos de la Ecuación (7-3) sería equivalente a tener una menor presión de H_2 en el lado del retenido ($P_{H_2}^1$), lo que va a dar un valor de espesor menor.

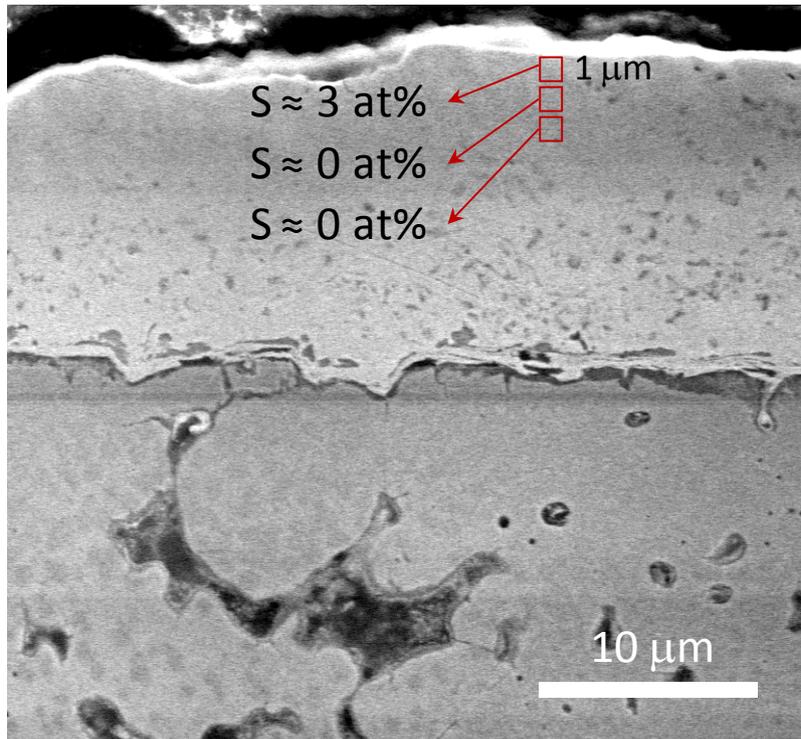


Figura 8: Micrografía SEM y análisis por EDS de la membrana de Pd. Tratamiento con H_2S : $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100\text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50\text{ kPa}$.

Con el fin de resumir los resultados obtenidos sobre la caracterización permselectiva antes, después de exponer las membranas con 100 ppm de H_2S/H_2 durante 24 horas y después del tratamiento en H_2 puro durante más de 60 horas, se representaron las permeabilidades de cada membrana en la Figura 9. Al observar los valores graficados en las columnas rojas se puede inferir que la membrana ternaria $Pd_{78}Ag_9Au_{13}$ presentó la mejor performance luego del tratamiento con H_2S y posterior tratamiento en H_2 puro.

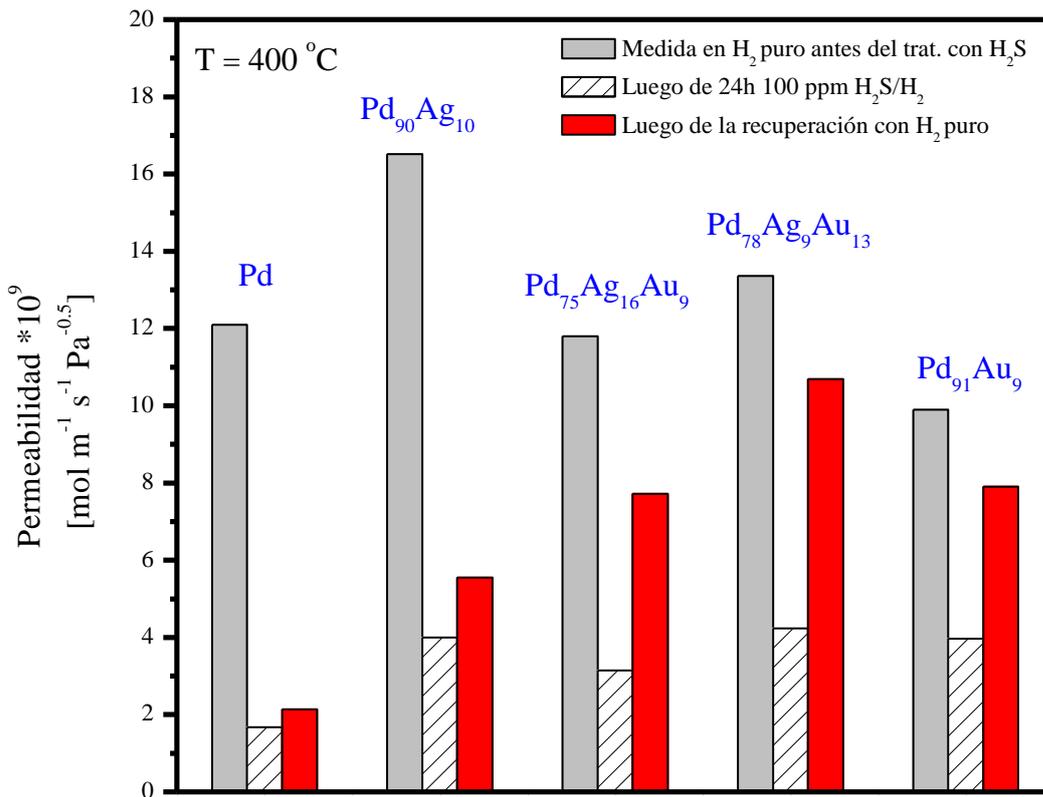


Figura 9: Permeabilidad de H₂ a través de las membranas medida antes y después de 24 horas de tratamiento con H₂S y después de la recuperación en H₂ puro. Tratamiento con H₂S: T = 400 °C, [H₂S] = 100 ppm, tiempo = 24 horas, ΔP = 50 kPa.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los resultados publicados en la literatura sobre la influencia del H₂S en la permeación de H₂ a varias temperaturas en membranas de Pd, y aleaciones binarias y ternarias de Pd.

Muchos autores han reportado la corrosión y disminución de la permeabilidad en membranas de Pd y PdAg expuestas a H₂S [4, 5]. McKinley [2] observó que la permeabilidad de una lámina de Pd expuesta a 4,5 ppm de H₂S a 350 °C disminuyó rápidamente hasta un 40% de su permeabilidad inicial, y luego lentamente hasta llegar por debajo del 30% después de 3 días de exposición. Este autor también estudió el transporte de H₂ en una aleación de Pd₇₃Ag₂₇ expuesta a 3,5 ppm de H₂S a 350 °C. La evaluación del transporte de H₂ en presencia de H₂S reveló que la permeabilidad de la aleación se redujo a cero y la observación visual mostró una aleación ligeramente opaca y dañada después de la exposición con H₂S. En contraste con los resultados reportados

por McKinley, las membranas de Pd y PdAg evaluadas en esta Tesis presentaron el 18% y 33% de la permeación inicial luego de la etapa de recuperación en H₂ puro, respectivamente. Además, la membrana de Pd₉₀Ag₁₀ mostró un mayor flujo residual luego de 24 horas en presencia de 100 ppm de H₂S y una mayor recuperación del flujo de H₂ en comparación con la membrana de Pd. Mundschau y colaboradores [1] evaluaron la permeabilidad de H₂ en una membrana de Pd y Pd₇₅Ag₂₅ en presencia de 20 ppm de H₂S a 320 °C. Los autores observaron una rápida pérdida de la permeación en ambas membranas al introducir H₂S en la alimentación. Mientras que en la membrana de Pd₇₅Ag₂₅ se observó una disminución total de la permeación después de 40 horas, la membrana de Pd retuvo el 30 % de su permeación inicial, aun después de 120 horas de exposición.

Tabla 1: Efecto del H₂S en el transporte de H₂ en membranas de Pd, aleaciones binarias y ternarias a varias temperaturas.

Membrana (at %) (Met. de síntesis)	Temperatura (°C)/ Tiempo de exp. (h)	Permeabilidad ^a (mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ^{-0,5})	Tratamiento en H ₂ S	Resultados luego de la exposición con H ₂ S	Referencia
Pd (NR)	320 / 120	8,0x10 ⁻⁹	20 ppm H ₂ S/60% H ₂ -He	30 % del flujo H ₂ inicial luego de 120 h en H ₂ S	[1]
Pd (CW)	350 / 6	1,3 x10 ⁻⁸	1000 ppm H ₂ S/10% He-H ₂	10 % del flujo H ₂ inicial luego de 6 h en H ₂ S	[11]
Pd (ELP)	400 / 24	1,2 x10 ⁻⁸	100 ppm H ₂ S in H ₂	15 % del flujo H ₂ inicial luego de 24 h en H ₂ S	Esta Tesis
Pd ₇₅ Ag ₂₅ (NR)	320 / 65	1,8x10 ⁻⁸	10 ppm H ₂ S/80% H ₂ -He	Inhibición total de la permeación de H ₂	[1]
Pd ₇₃ Ag ₂₇ (NR)	350 / 48	1,9x10 ⁻⁸	3.5 ppm H ₂ S en H ₂	Inhibición total de la permeación de H ₂	[2]
Pd ₉₀ Ag ₁₀ (ELP)	400 / 24	1,6x10 ⁻⁸	100 ppm H ₂ S en H ₂	33 % del flujo H ₂ inicial luego de 24 h en H ₂ S	Esta Tesis
Pd ₇₄ Au ₂₆ (NR)	350 / 6	5,1x10 ⁻⁹	66,000 ppm H ₂ S en H ₂	100 % de recuperación del flujo H ₂ y alta selectividad	[2]
Pd ₈₈ Au ₁₂ (CW)	400 / 100	1,0x10 ⁻⁸	20 ppm H ₂ S/50% H ₂ /	60 % del flujo inicial de H ₂ luego de 100 h en H ₂ S	[10]
Pd ₉₄ Au ₆ (MS)	400 / 80	1,1x10 ⁻⁸	29%H ₂ O/19%CO ₂ /1%CO	Disminución de la selectividad	[10]
Pd _{94,5} Au _{5,5} (ELP)	500 / 4	4,7x10 ⁻⁹	54.8 ppm H ₂ S en H ₂	65 % de recuperación del flujo H ₂	[9]
Pd ₉₁ Au ₉ (ELP)	400 / 24	1,1x10 ⁻⁸	100 ppm H ₂ S en H ₂	80 % de recuperación del flujo H ₂ y alta selectividad	Esta Tesis
Pd ₈₇ Au ₇ Pt ₆ (MS)	400 / 100	1,0x10 ⁻⁸	20 ppm H ₂ S/50% H ₂ /	Formación de Pd ₄ S y disminución de la selectividad	[17]
Pd ₈₉ Au ₅ Pt ₆ (MS)	400 / 82	6,1x10 ⁻⁹	29%H ₂ O/19%CO ₂ /1%CO	100 % de recuperación del flujo H ₂ y menor selectividad	[17]
Pd ₈₅ Ag ₁₁ Cu ₄ (MS)	400 / 1	5,4x10 ⁻⁹	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	5 % del flujo inicial de H ₂ luego de 1 h en H ₂ S	[16]
Pd ₆₉ Ag ₂₇ Y ₄ (MS)	400 / 1	7,8x10 ⁻⁹	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	8 % del flujo inicial de H ₂ luego de 1 h en H ₂ S	[16]
Pd ₇₆ Ag ₂₁ Mo ₃ (MS)	400 / 1	1,1x10 ⁻⁸	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	4 % del flujo inicial de H ₂ luego de 1 h en H ₂ S	[16]
Pd ₇₅ Ag ₂₂ Au ₃ (MS)	400 / 1	5,0x10 ⁻⁹	20 ppm H ₂ S/90% H ₂ -N ₂	15 % del flujo inicial de H ₂ luego de 1 h en H ₂ S	[16]
Pd ₇₈ Ag ₉ Au ₁₃ (ELP)	400 / 24	1,3x10 ⁻⁸	100 ppm H ₂ S en H ₂	80 % de recuperación del flujo H ₂ y alta selectividad	Esta Tesis
Pd ₇₅ Ag ₁₆ Au ₉ (ELP)	400 / 24	1,2x10 ⁻⁸	100 ppm H ₂ S en H ₂	65 % de recuperación del flujo H ₂ y alta selectividad	Esta Tesis

^a Permeabilidad medida en H₂ puro antes del tratamiento en H₂S.

NR: No reportado; ELP: Electroless Plating; MS: Magnetron Sputtering; CW: Cold working.

La tolerancia al azufre en aleaciones de PdAu no ha sido ampliamente reportada en la literatura [2, 9, 10]. La mayoría de los esfuerzos para mejorar la tolerancia al azufre se han centrado en aleaciones de PdCu, probablemente debido al menor costo de este metal en comparación con el oro. Sin embargo, varios autores han informado que la aleación PdAu tiene una permeabilidad mayor que las membranas de aleación PdCu [20-22]. Además, las aleaciones de PdAu también han mostrado una mayor tolerancia al azufre en comparación con otras aleaciones a base de Pd. McKinley y colaboradores [2] estudiaron el transporte de hidrógeno a través de una membrana de aleación Pd₇₄Au₂₆ a 350 °C expuestas a diferentes concentraciones de H₂S, 4,3, 20,6 y 66000 ppm. Los autores observaron una disminución del 20% del flujo en presencia de 4,3 ppm de H₂S, mientras que una disminución del 55% se observó para la misma membrana en presencia de 20,6 ppm de H₂S después de 144 horas. El mismo experimento realizado con 66000 ppm de H₂S mostró una pérdida casi completa de la permeabilidad. Sin embargo, después de 6 horas de exposición y posterior tratamiento con H₂ puro, se observó una recuperación total del flujo de hidrógeno. Ma y colaboradores [9] investigaron el efecto de 54,8 ppm de H₂S en el rendimiento de una membrana de Pd_{94,5}Au_{5,5}. La aleación binaria mostró resistencia a la formación de sulfuros volumétricos en el rango de temperatura de 350-500 °C. Los autores informaron además que la disminución de la permeación de H₂ de la aleación Pd_{94,5}Au_{5,5} durante la exposición con H₂S se debe principalmente al bloqueo de sitios superficiales causado por la adsorción disociativa del H₂S. Estos autores también reportaron que la recuperación del flujo de hidrógeno después de 4 horas de exposición con H₂S aumentó conforme aumentó la temperatura.

De una manera menos extensa en comparación con membranas binarias de PdCu y PdAu, se han estudiado membranas ternarias de PdAgX (X: Au, Cu, Mo, Y) y PdAuPt con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión por H₂S [15-17]. Coulter y colaboradores [17] estudiaron la inhibición del transporte de hidrógeno en aleaciones de Pd_{94,5}Au_{5,5} y Pd₉₀₋₈₆Au₇Pt₃₋₇ expuestas a gas de síntesis con 20 ppm y 75 ppm de H₂S a 400 °C. Estos autores [17] reportaron una mayor permeabilidad de la membrana Pd_{94,5}Au_{5,5} respecto a una membrana ternaria PdAuPt con igual contenido de oro, en experimentos realizados con hidrógeno puro. En presencia de gas de síntesis con 20 ppm de H₂S, los autores observaron comportamientos disimiles obtenidos para membranas de PdAuPt de igual composición (Pd₈₆Au₇Pt₇). En un primer caso, para una

membrana de Pd₈₆Au₇Pt₇ tratada 100 horas en una corriente de 50% H₂/29% H₂O/19% CO₂/1% CO con 20 ppm de H₂S, los autores [17] reportaron una disminución importante de la selectividad luego de 100 horas de tratamiento, lo que atribuyeron a la formación de Pd₄S, detectado por DRX. En otro caso, para una membrana de igual composición tratada 70 horas en la misma corriente gaseosa, los autores reportaron una completa recuperación de la permeabilidad luego de suprimir el H₂S de la corriente gaseosa y una disminución de la selectividad. Además, los experimentos de permeación realizados en membranas de PdAuPt mostraron permeabilidades de H₂ en presencia de gas de síntesis con 75 ppm de H₂S en el rango $1,0\text{-}2,5 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ [17]. Bredesen y colaboradores [16] también estudiaron el efecto del H₂S sobre el transporte de H₂ a través de membranas ternarias PdAgX (X: Au, Cu, Mo, Y). Los autores [16] observaron una disminución del flujo de H₂ en todas las membranas al alimentar 20 ppm de H₂S/H₂ durante 1 hora a 450 °C; la membrana Pd₇₅Ag₂₂Au₃ mostró el mayor valor de flujo residual en presencia de H₂S ($J/J^0 = 0,15$) en comparación con las otras membranas ternarias de Cu, Y y Mo ($0,08 > J/J^0 > 0,04$). De acuerdo con nuestros resultados, los primeros reportados sobre la tolerancia de la aleación PdAgAu al H₂S [15], Bredesen y colaboradores [16] informaron que la membrana Pd₇₅Ag₂₂Au₃ preparada por pulverización catódica con magnetrón presentó el mejor rendimiento en presencia de 20 ppm H₂S/H₂ a 450 °C en comparación con una membrana de Pd₇₇Ag₂₃. Los autores [16] atribuyen la mayor tolerancia de la membrana Pd₇₅Ag₂₂Au₃ en comparación con la membrana Pd₇₇Ag₂₃ al agregado de Au, el cual reduce la formación de Pd₄S sobre la superficie de la membrana.

7.4 Análisis de las fases formadas luego del tratamiento con H₂S

Todas las muestras tratadas con 100 ppm H₂S/H₂ (Concentración 10 veces menor a la utilizada en el Cap. 6) fueron analizadas mediante DRX en el rango 30 - 80° luego del tratamiento con H₂S con el objetivo de estudiar la posible formación de sulfuros metálicos a escala volumétrica. Los patrones de DRX de las aleaciones binarias y ternarias presentaron la fase fcc (Fig. 10), lo que indica que el tratamiento térmico en H₂ puro a 600 °C durante 72 horas, antes de tratarlas con H₂S permitió formar las aleaciones.

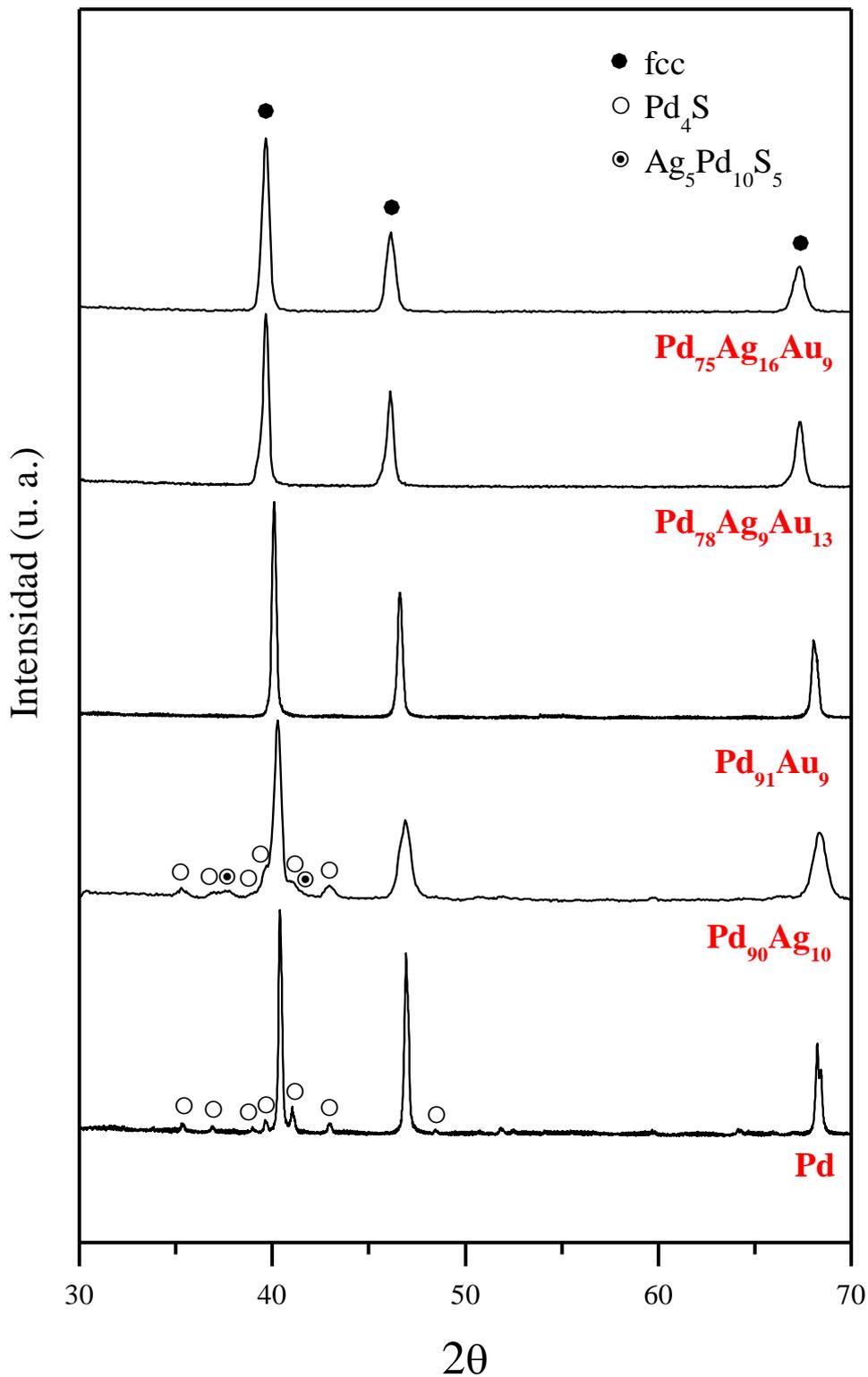


Figura 10: Patrones de difracción de todas las muestras después de 24 horas de tratamiento con H_2S y después de la recuperación en H_2 puro. Tratamiento con H_2S : $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100\text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50\text{ kPa}$.

Las membranas de Pd y Pd₉₀Ag₁₀ presentaron una clara evidencia de la formación de sulfuros volumétricos. El patrón de DRX de la membrana de Pd expuesta durante 24 horas revela conversión parcial a Pd₄S. Consistente con los resultados de la muestra de referencia de Pd, O'Brien y colaboradores [11] reportaron sólo el patrón de difracción del Pd₄S, luego de tratar una lámina de Pd con una alta concentración de H₂S (1000 ppm) a 350 °C durante 6 horas. Mundschau y colaboradores también observaron el patrón de DRX del Pd₄S en una lámina de Pd tratada con 20 ppm de H₂S a 320 °C durante 115 horas [1]. De acuerdo con publicaciones anteriores [1, 16], la aleación Pd₉₀Ag₁₀ mostró evidencia de un sulfuro mixto de Pd y Ag, Ag₅Pd₁₀S₅. En contraste, las aleaciones de Pd₉₁Au₉ y ambas de PdAgAu sólo presentaron fase de fcc, antes y después de 24 horas de exposición.

Varios autores han estudiado el efecto de Au en aleaciones PdAu con el fin de mejorar la tolerancia al azufre. Ma y colaboradores [9], no observaron la formación de sulfuros volumétricos tras la exposición de una aleación de Pd_{94,5}Au_{5,5} con 54,8 ppm de H₂S a 400 °C durante 24 horas. Sin embargo, mediante difracción de rayos X, se detectó Pd₄S en aleaciones binarias y ternarias de Au como PdAu y PdAuPt con bajo contenido de Au (6-7 at%) que fueron expuestas a 20 ppm de H₂S en una mezcla de gases (H₂, H₂O, CO₂, y CO) a 400 °C [10, 17].

En una publicación reciente, Bredesen y colaboradores [16] estudiaron la formación de sulfuros volumétricos mediante DRX en una serie de membranas ternarias (Pd₇₅Ag₂₂Au₃, Pd₆₉Ag₂₇Y₄, Pd₇₆Ag₂₁Mo₃, Pd₈₅Ag₁₁Cu₄) expuestas a 20 ppm de H₂S, a 450 °C durante 75 horas. Estos autores [16] detectaron la formación de sulfuros en la aleación Pd₈₅Ag₁₁Cu₄, mientras que no se observaron productos de la corrosión en los patrones de DRX de las membranas Pd₇₅Ag₂₂Au₃, Pd₇₆Ag₂₁Mo₃ y Pd₆₉Ag₂₇Y₄. En una publicación anterior [15] (ver Capítulo 6 sección 6.3.2), reportamos los patrones de DRX de dos aleaciones ternarias (Pd₇₄Ag₁₄Au₁₂ y Pd₈₄Ag₂Au₁₄) antes y después de la exposición con 1000 ppm H₂S/H₂ durante 30 horas a 350 °C. En las aleaciones ternarias no se formaron sulfuros volumétricos en condiciones de exposición aún más severas que las que causan la corrosión de las aleaciones de PdAg, proporcionando evidencia clara del efecto del Au al impartir tolerancia de azufre en la aleación PdAg.

7.5 Caracterización morfológica de las membranas luego del tratamiento con H_2S

Todas las membranas se analizaron mediante SEM y EDS con el fin de estudiar su morfología y composición volumétrica después de la exposición con H_2S/H_2 . La aleación $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ presentó ciertos agregados sobre la superficie, por lo que se decidió obtener una imagen SEM analizando los electrones retrodispersados (Fig. 11); este modo de adquisición de la imagen presenta un contraste de color asociado a diferencias en la composición elemental (número atómico), por lo que se puede ver la distribución de los elementos. Debido a que no se observaron diferencias en el contraste de color entre los agregados y la superficie, Figura 8b, se descartó que estos agregados sean productos de la corrosión ($N_{ro} \text{ atómico S} < N_{ro} \text{ atómico Pd, Ag, Au}$), por lo que esta morfología heterogénea puede estar relacionada con el mayor contenido de Ag [15, 23, 24].

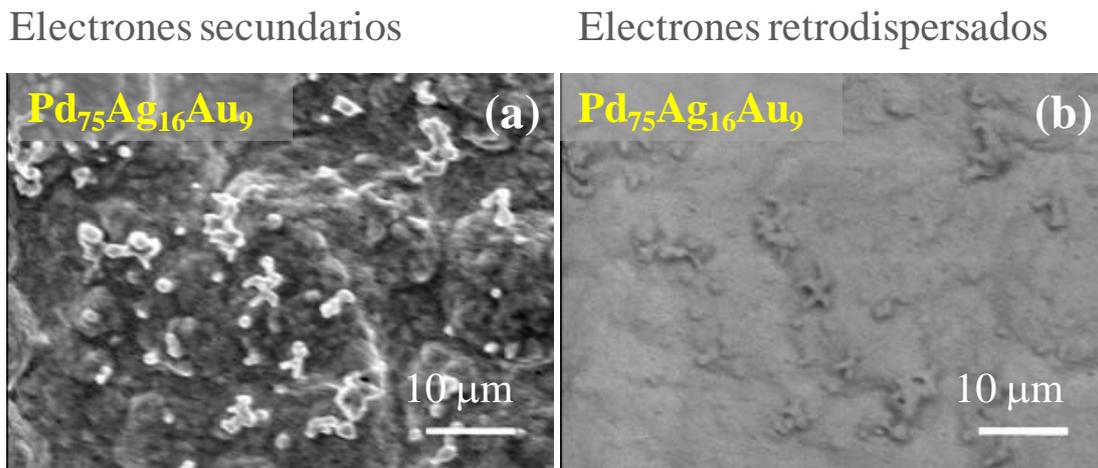


Figura 11: Micrografías SEM obtenidas mediante análisis de (a) los electrones secundarios y (b) de los electrones retrodispersados de la membrana $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ después de 24 horas de tratamiento con H_2S y después de la recuperación en H_2 puro. Tratamiento con H_2S : $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100 \text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50 \text{ kPa}$.

En la Figura 12 se pueden ver las micrografías de la vista superior obtenidas por SEM de las membranas en dos magnificaciones. Como era de esperar, la membrana de Pd mostró una morfología heterogénea similar a la reportada para el Pd_4S [1, 4, 5, 15].

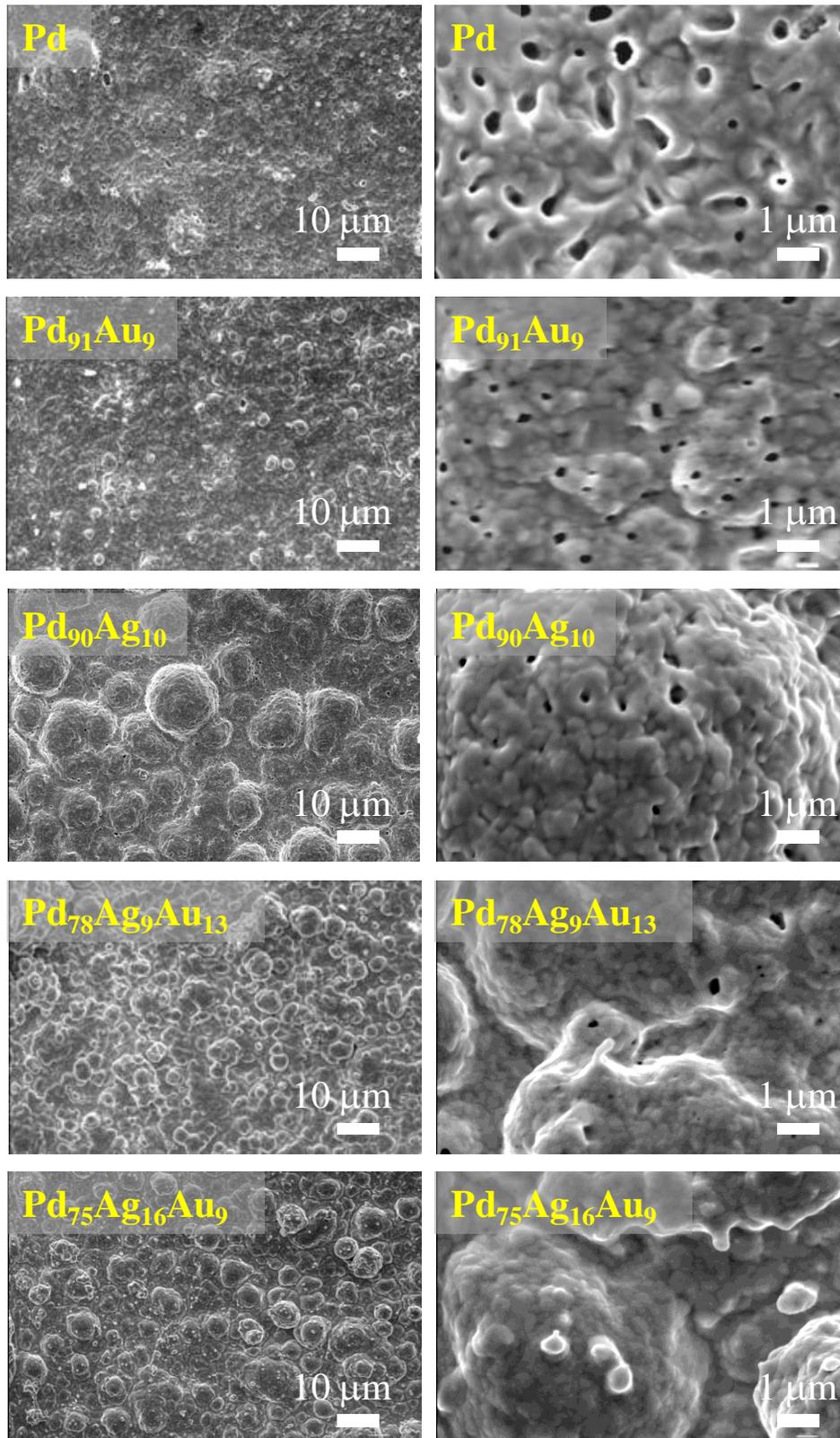


Figura 12: Micrografías de todas las muestras después de 24 horas de tratamiento con H_2S y después de la recuperación en H_2 puro. Tratamiento con H_2S : $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100\text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50\text{ kPa}$.

Si bien la membrana $Pd_{90}Ag_{10}$ presentó una morfología diferente a la membrana de Pd tratada con 100 ppm de H_2S (Pd_4S), el análisis de EDS reveló contaminación volumétrica con S (Fig. 13). Las membranas de Pd y $Pd_{90}Ag_{10}$ presentaron una composición de azufre de 3,5% y 1,8%, respectivamente. A diferencia de las membranas de Pd y $Pd_{90}Ag_{10}$, en las membranas de $Pd_{91}Au_9$ y ambas ternarias $PdAgAu$ no se detectó la presencia de azufre mediante EDS.

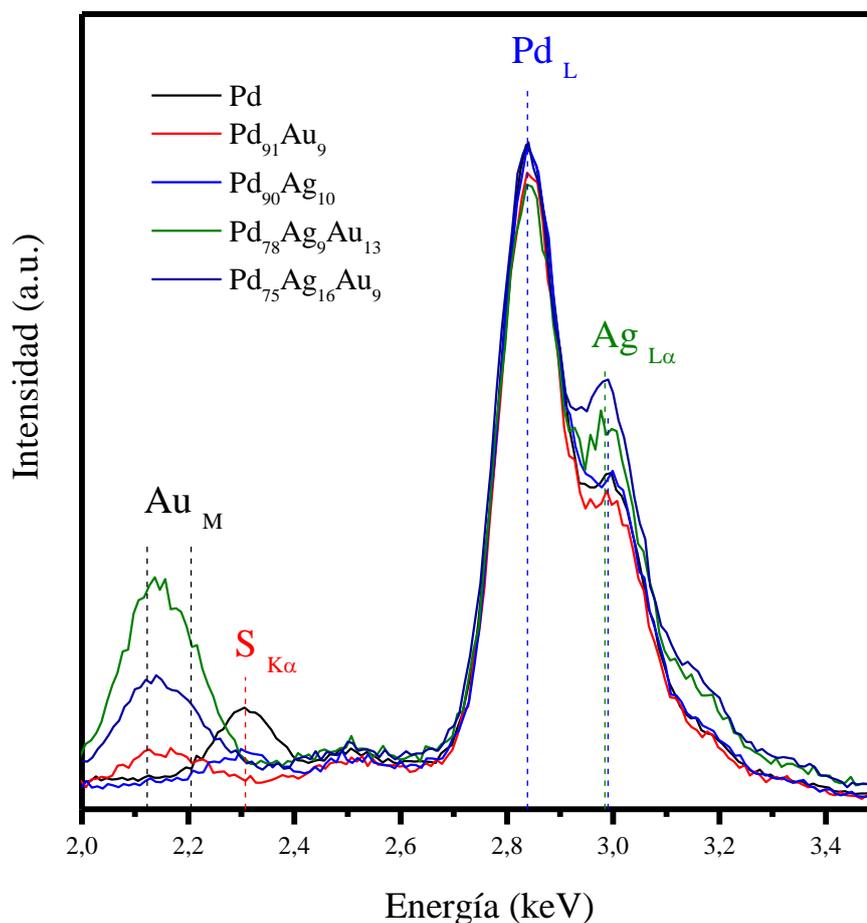


Figura 13: Espectros de EDS de todas las muestras después de 24 horas de tratamiento con H_2S y después de la recuperación en H_2 puro. Tratamiento con H_2S : $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2S] = 100\text{ ppm}$, tiempo = 24 horas, $\Delta P = 50\text{ kPa}$.

7.6 Estudio de la contaminación superficial de H₂S mediante XPS en profundidad

Con el objetivo de correlacionar los resultados de permeación de H₂ durante el tratamiento con H₂S/H₂ con la contaminación superficial con S, se analizaron mediante XPS en profundidad dos membranas (Pd₇₅Ag₁₆Au₉ y Pd₉₀Ag₁₀), las cuales fueron tratadas previamente con la misma mezcla gaseosa utilizada en las experiencias de permeación (100 ppm H₂S/H₂) a 350 °C durante 24 horas. Luego del análisis las muestras fueron tratadas a 400 °C en H₂ puro durante 24 horas y analizadas nuevamente mediante XPS en profundidad; el propósito de este segundo análisis fue estudiar cómo se modifica la composición superficial de S durante el tratamiento posterior con H₂ puro, y correlacionar estos resultados con los resultados de permeación de H₂ en la etapa de recuperación en H₂ puro.

Los espectros de XPS de las películas tratadas en H₂S se midieron antes y después de bombardeos sucesivos con Ar⁺; primero se realizaron 10 bombardeos de 10 segundos cada uno, seguidos de 14 bombardeos de 150 segundos cada uno. Para el bombardeo con Ar⁺ y análisis de la muestra tratada posteriormente en H₂ se eligió una región de análisis diferente a la utilizada en la muestra tratada con H₂S/H₂. Se eligió un diámetro del área circular de análisis igual a 200 μm.

El cañón de iones operó a 1×10^{-8} kPa, 3 kV y 500 nA con un área de bombardeo de 2x2 mm, condiciones a las cuales se produce un decapado de 1 nm min⁻¹. Se midieron los espectros correspondientes al Pd 3d, Ag 3d, C 1s, Au 4f y S 2s, operando el analizador con una energía de paso igual a 50 eV para la región Pd 3d y 200 eV para las demás regiones. El objetivo de utilizar una menor energía de paso en el caso de la región Pd 3d (50 eV) fue aumentar la resolución del espectro para poder detectar la formación de especies Pd-S. En la Figura 14 se puede ver un esquema con las etapas de tratamiento en H₂S/H₂ y H₂ puro, y las etapas de análisis con los dos ciclos de bombardeos utilizados.

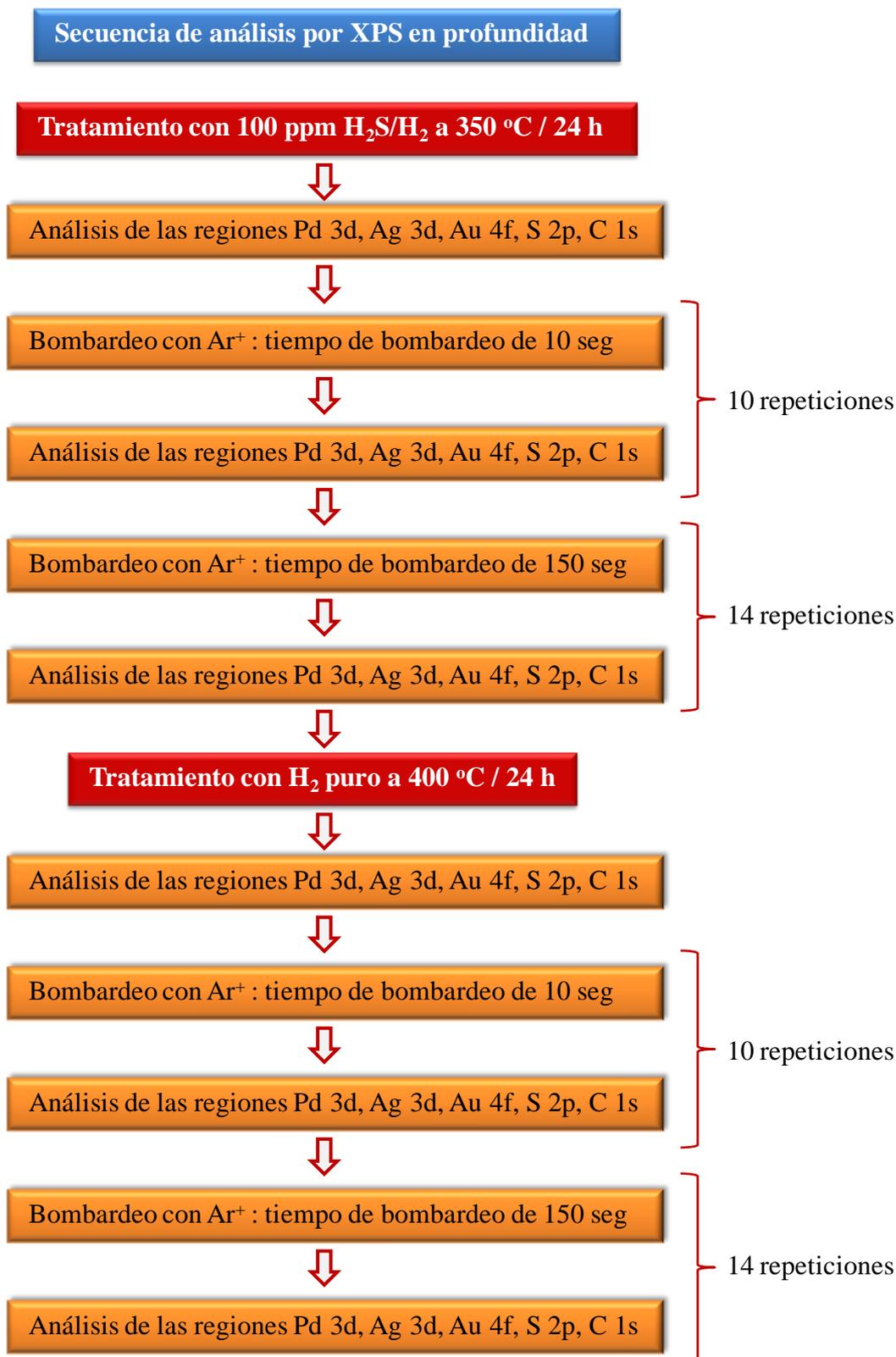


Figura 14: Secuencia de análisis por XPS en profundidad para las muestras tratadas con 100 ppm H_2S/H_2 a 350 °C durante 24 horas y luego con H_2 puro a 400 °C durante 24 horas.

XPS en profundidad luego del tratamiento en H₂S/H₂

En la Figura 15 se muestran los espectros de la región Pd 3d, Ag 3d y S 2p de la muestra de Pd₉₀Ag₁₀ representados en una gráfica tipo cascada y en dos dimensiones (2D) antes y después de bombardear la muestra con Ar⁺ sucesivas veces. Al observar la Figura 14 se puede ver que la intensidad de los perfiles en la región S 2p disminuye hasta un valor constante mientras que los picos de la región Pd 3d aumentan hasta un valor constante. Por otro lado, en la región Ag 3d no se observó un cambio considerable en la intensidad de los picos. Respecto a la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉, se observó un aumento de intensidad de los picos de la región Pd 3d y Au 4f (Fig. 16), mientras que se detectaron señales de baja intensidad en la región S 2p las que desaparecieron luego de los primeros bombardeos con Ar⁺. Todas las muestras presentaron contaminación con C, desapareciendo luego de ~ 10 nm de profundidad de análisis, como se corroboró mediante el análisis de la región de C 1s. En ambas muestras se observaron dos picos bien separados en la región S 2p a ~163 eV y ~169 eV, los que corresponden a especies de S formando sulfuros (~163 eV) y compuestos SO_x (~169 eV) como sulfatos y sulfitos [25-27]. Para la determinación del contenido de S se consideró el pico localizado en ~163 eV (S 2p) el cual contiene las señales 2p_{3/2} y 2p_{1/2}.

Para la determinación del contenido de Pd se consideró el pico Pd 3d_{3/2}, ya que la señal Pd 3d_{5/2} se superpone con el pico Au 4d_{5/2}. Para la Ag se tuvo en cuenta la intensidad de los dos picos asociados a la Ag 3d. En el caso del Au sólo se consideró la señal del pico Au 4f_{7/2}, ya que el pico Au 4f_{5/2} presenta una superposición con el Pd 4s.

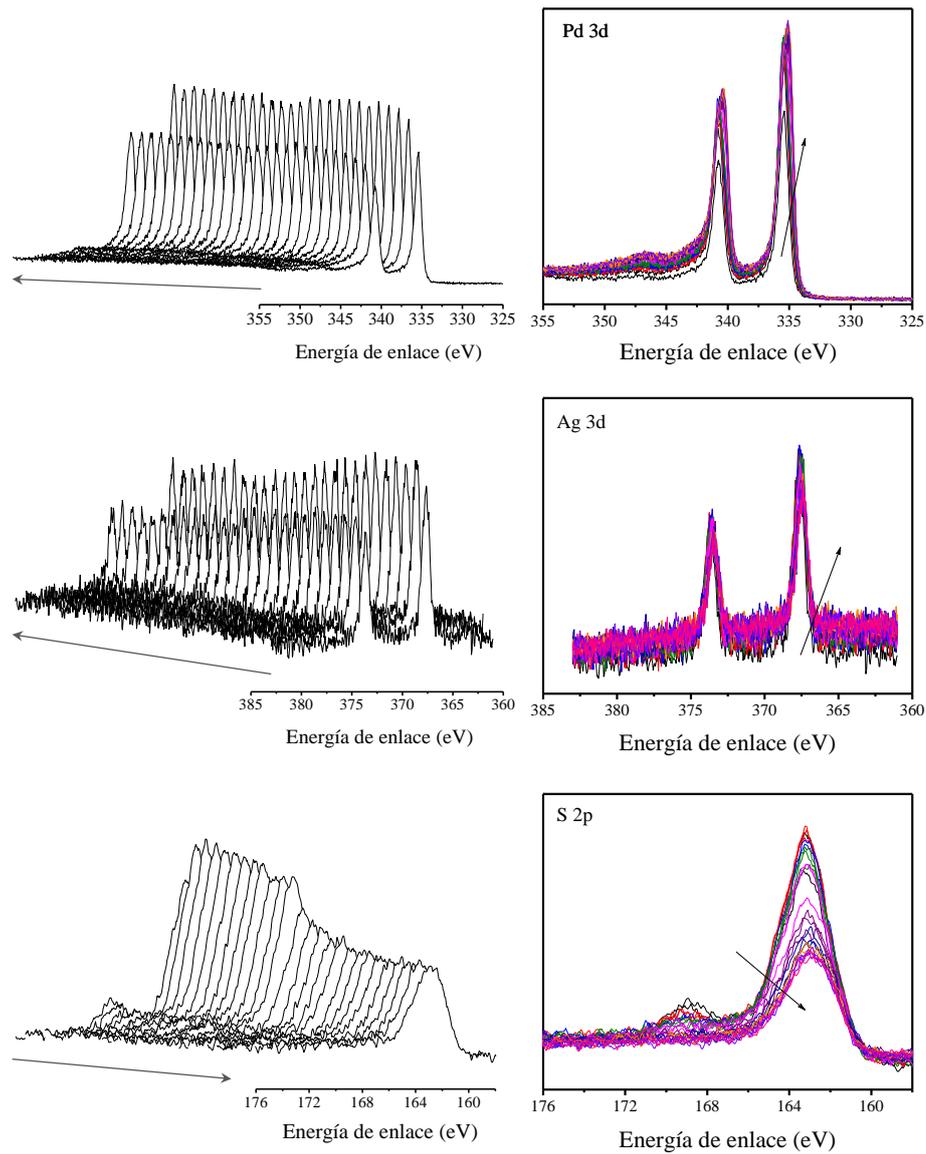


Figura 15: Regiones Pd 3d, Ag 3d y S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestra $Pd_{90}Ag_{10}$ tratada 24 h con 100 ppm H_2S/H_2 a 350 °C. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 10 s cada uno. Segundo: 14 ciclos de bombardeo de 150 s cada uno.

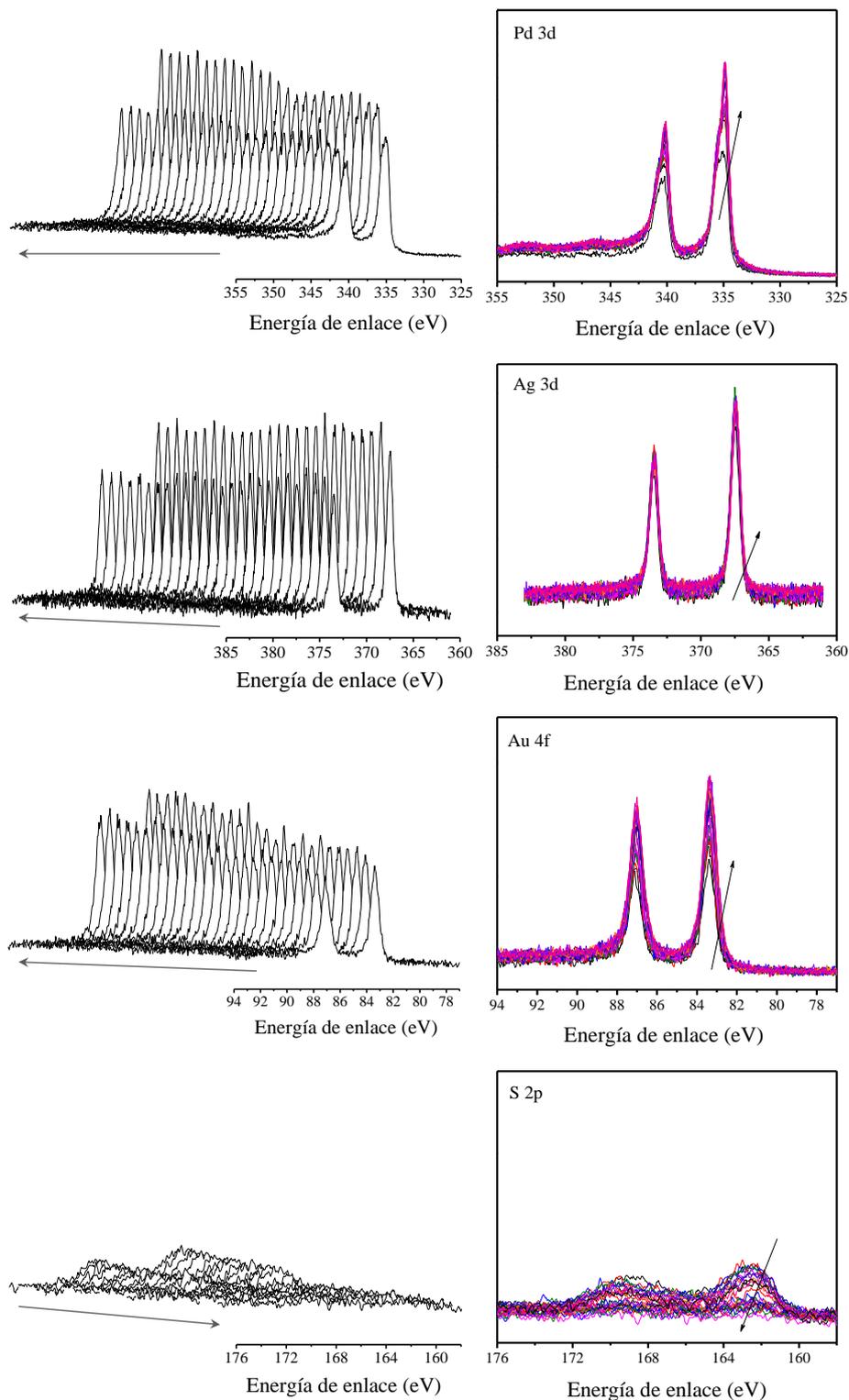


Figura 16: Regiones Pd 3d, Ag 3d, Au 4f y S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestra $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ tratada 24 h con 100 ppm H_2S/H_2 a 350 °C. Condiciones de análisis: primero: 10 ciclos de bombardeo de 10 s cada uno. Segundo: 14 ciclos de bombardeo de 150 s cada uno.

Se procesaron los espectros mostrados anteriormente y se calcularon (Avantage[®]) las composiciones atómicas de Pd, Ag, Au y S en función del tiempo de bombardeo (s) / profundidad (nm), las cuales se representan en la Figura 17. Para la determinación del contenido de S se consideró el pico localizado a 163 eV, característico de S en compuestos sulfurados [25, 26]. La aleación $Pd_{90}Ag_{10}$ presentó un importante contenido de azufre ($S > 10$ at%) durante todo el experimento hasta una profundidad de ~ 40 nm, como se muestra en la Figura 17. Por el contrario, el perfil en profundidad de la aleación $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ mostró sólo una señal muy débil de S en la superficie más externa (Tiempo de bombardeo = 0), la que desapareció antes de que la profundidad de análisis alcanzara ~ 10 nm. A diferencia de las aleaciones de PdAgAu tratadas con 1000 ppm H_2S/H_2 , la muestra $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ tratada con 100 ppm H_2S/H_2 no presentó segregación superficial de Au. Estos resultados indicarían que la segregación de Au se origina en presencia de una alta concentración de H_2S .

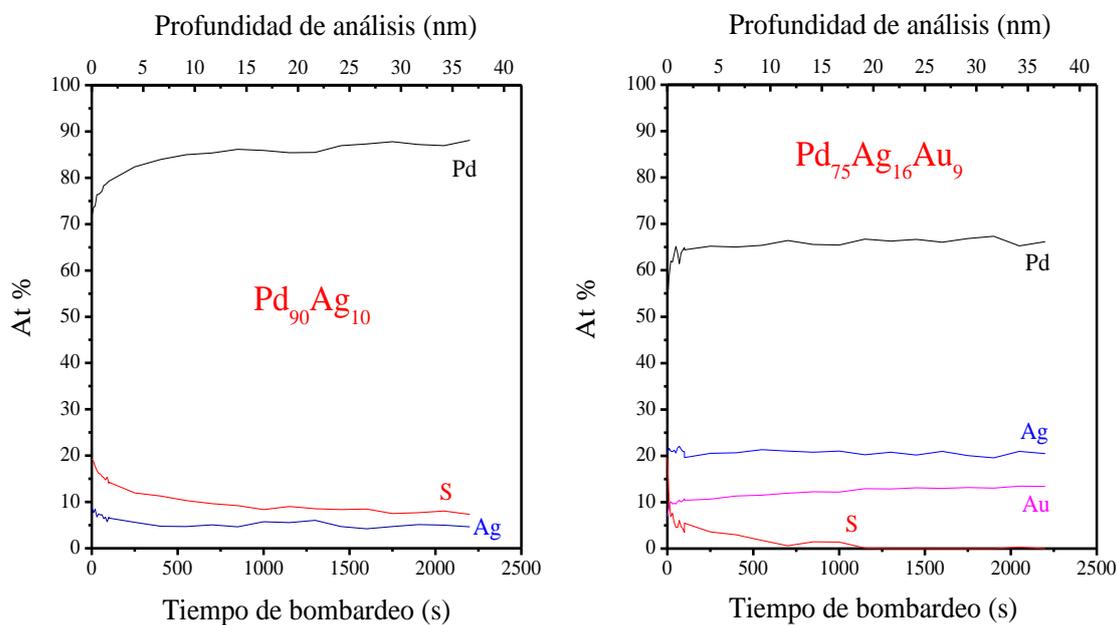


Figura 17: Perfiles de composición atómica superficial determinada mediante XPS para las muestras $Pd_{90}Ag_{10}$ y $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ tratadas con 100 ppm H_2S/H_2 durante 24 horas a 350 °C. Condiciones de tratamientos: primero: 10 ciclos de bombardeo de 10 s cada uno. Segundo: 14 ciclos de bombardeo de 150 s cada uno.

O'Brien y colaboradores [13] estudiaron la inhibición en el transporte de H₂ en membranas de Pd y Pd₄₇Cu₅₃ en presencia de altas concentraciones de H₂S (1000 ppm) a 350 °C. Estos autores observaron una disminución parcial abrupta y luego más lenta en el flujo de H₂ para la membrana de Pd, mientras que la membrana Pd₄₇Cu₅₃ presentó una disminución total en los primeros minutos de exposición. Los autores evaluaron la contaminación superficial con S mediante XPS en profundidad, detectando S en las primeras capas de la muestra Pd₄₇Cu₅₃, lo que reveló que el H₂S produce un bloqueo total de los sitios metálicos. En un trabajo reciente, Bredesen y colaboradores [16] estudiaron el efecto del H₂S sobre la permeación de H₂ en membranas ternarias PdAg-X₃₋₄ (X: Cu, Mo, Au, Y). Estos autores reportaron que la membrana que presentó el mejor performance en presencia de 20 ppm de H₂S/H₂, Pd₇₅Ag₂₂Au₃, sólo presentaba contaminación superficial con S en las primeras capas de la superficie luego de ser tratada 500 horas con 20 ppm de H₂S a 450 °C.

XPS en profundidad luego del tratamiento en H₂S/H₂ y posterior en H₂ puro

Luego del análisis de las muestras Pd₇₅Ag₁₆Au₉ y Pd₉₀Ag₁₀ tratadas 24 horas en 100 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C, estas se calentaron en un reactor de flujo en una corriente de H₂ puro durante 24 horas y se analizaron nuevamente mediante XPS en profundidad con el objetivo de correlacionar la composición superficial de S luego del tratamiento en H₂ puro con la permeabilidad de H₂ en la etapa de recuperación. En la Figura 18 se pueden observar los espectros S 2p de ambas muestras después del tratamiento en H₂S/H₂ y luego de tratarlas en H₂ puro a 350 °C durante 24 horas. Se puede observar que ambas muestras presentaron una disminución en la intensidad de los picos de la región S 2p al tratarlas en H₂ – siendo la intensidad del Pd 3d similar antes y después del tratamiento en H₂ – lo que demuestra que el tratamiento en H₂ puro disminuye la contaminación superficial de S. Esta disminución en el contenido superficial de S explica la recuperación parcial de la permeación de H₂ (ver sección 7.3) que se observó en muestras de PdAg y PdAgAu de composición similar a las analizadas en esta sección. Al disminuir el contenido de S en la superficie más sitios estarán disponibles para disociar el H₂ y favorecer el transporte del mismo a través de las aleaciones.

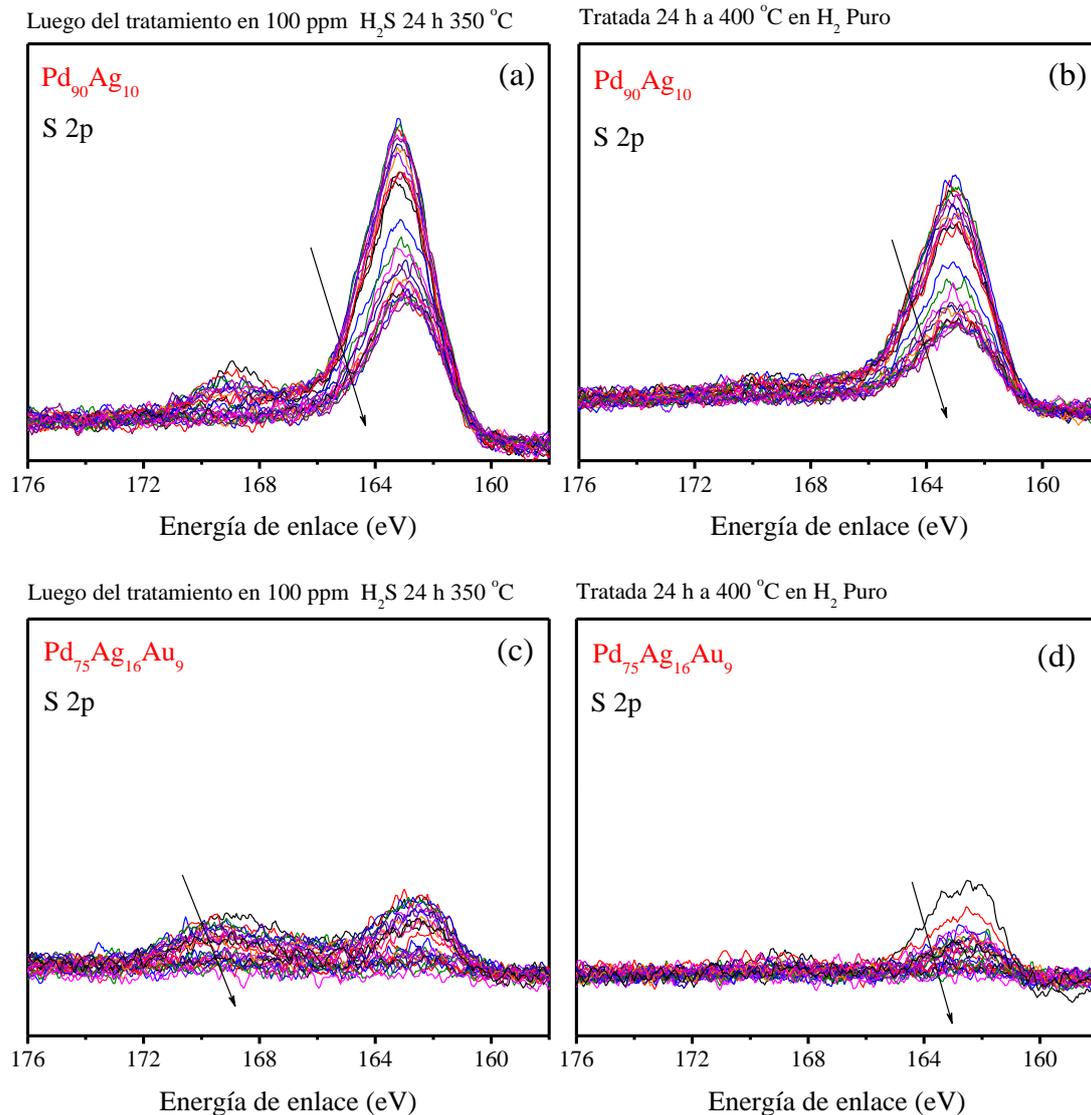


Figura 18: Regiones S 2p adquiridas mediante XPS en profundidad de la muestras $Pd_{90}Ag_{10}$ y $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ (a, c) tratadas 24 h con 100 ppm H_2S/H_2 a 350 °C y (b, d) luego de tratarlas en H_2 puro a 400 °C durante 24 h.

Tratamiento de los espectros y análisis cualitativo de las especies superficiales.

Hasta el momento se han presentado los resultados de XPS en profundidad como una herramienta para analizar cuantitativamente las especies superficiales de las muestras tratadas en H_2S . Esta técnica, permite además, detectar diferentes especies de un mismo elemento, o un mismo elemento formando aleaciones diferentes [14, 28]. Tarditi et al. [14, 28] analizaron mediante XPS las regiones Pd 3d, Cu 2p y Ag 3d de

una aleación PdAgCu y las compararon con muestras de referencias de Pd, Cu y Ag. Estos autores observaron diferencias en las regiones de los espectros asociados a los elementos de la aleación PdAgCu respecto a los elementos puros; una disminución en el ancho a la altura media de los picos de la región Pd 3d en comparación con la muestra de Pd puro, mientras que en las regiones Cu 2p y Ag 3d se detectó un corrimiento a menores energías de enlace.

Con el objetivo de estudiar la naturaleza de las especies superficiales se analizaron las regiones de los espectros de Pd, Ag y Au de las dos aleaciones tratadas en H₂S (Pd₇₅Ag₁₆Au₉ y Pd₉₀Ag₁₀). Del análisis de la región del Pd 3d, después del tratamiento en H₂S y luego del tratamiento en H₂ puro, se observaron cambios en la forma de los picos al bombardear la muestra con Ar⁺; estos cambios fueron diferentes en las dos muestras analizadas.

En la Figura 19 se pueden observar los espectros de la región Pd 3d obtenidos para las aleaciones Pd₇₅Ag₁₆Au₉ y Pd₉₀Ag₁₀ tratadas en H₂S. En las representaciones donde sólo se muestra la región Pd 3d_{3/2} se puede ver con más claridad los cambios que van desarrollando en los espectros para ambas muestras al aumentar el tiempo de bombardeo con Ar⁺ (ver sentido de la flecha). El primer espectro (superficie más externa) de la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ presenta un hombro lo que sugiere la presencia de dos o más especies de Pd, mientras que en la muestra Pd₉₀Ag₁₀ se observó un pico más simétrico donde el máximo se va corriendo hacia menores valores de energía de enlace. El ancho a la altura media (FWHM) puede indicar la presencia de diferentes compuestos de un mismo elemento. A simple vista, se puede observar (Fig. 19), que para la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ el FWHM disminuye con el tiempo de bombardeo, mientras que para la muestra Pd₉₀Ag₁₀ el FWHM aumenta. Esto se corroboró graficando el FWHM de ambas aleaciones en función del tiempo de bombardeo (Avantage[®]). En la Figura 20 se representa el FWHM para las regiones Pd 3d_{3/2}, Ag 3d_{5/2} y Au 4f_{7/2} en función del tiempo de bombardeo para ambas muestras. Al observar esta Figura se puede ver que los picos de las regiones Ag 3d_{5/2} y Au 4f_{7/2} de la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ no presentaron cambios en el FWHM, mientras que se observó una gran dispersión en el pico de la región Ag 3d_{5/2} de la muestra Pd₉₀Ag₁₀.

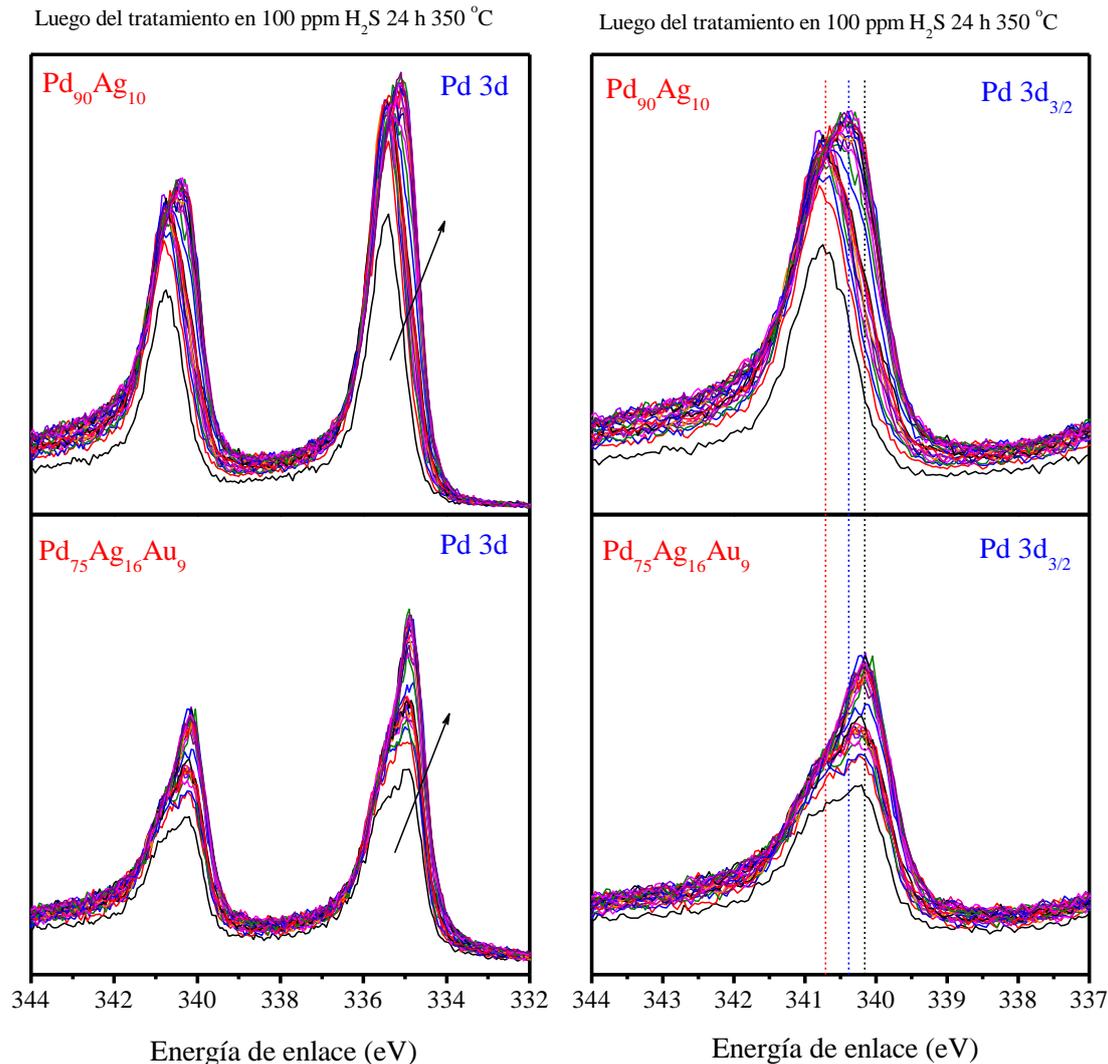


Figura 19: Regiones Pd 3d adquiridas mediante XPS en profundidad de las muestras luego de tratarlas 24 h con 100 ppm H_2S/H_2 a 350 °C.

En la región Pd $3d_{3/2}$ de la muestra $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ mostrada en la Fig. 19 se puede observar que la contribución del pico posicionado en $\sim 340,8$ eV disminuye al aumentar el tiempo de bombardeo con Ar^+ . Esta contribución puede estar asociada a la formación de especies PdO_x , la que se forman en la superficie más externa por la exposición de la muestra a la atmósfera [29, 30]. Cornaglia y colaboradores [29] observaron mediante XPS en profundidad la formación de especies PdO_x sobre la superficie de membranas de $Pd_{74-70}Ag_{26-30}$; los autores reportaron una doble contribución para la región Pd 3d (Pd $3d_{5/2}$: 335,1 asignada a la aleación y 335,7 eV asignada a la especie PdO_x). Estos autores

[29] reportaron la desaparición del pico localizado en 335,7 eV (PdO_x) luego de bombardear la muestra 50 segundos con Ar^+ . Luego del tratamiento en H_2S/H_2 , la muestra $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ se trató 24 horas en H_2 puro a 400 °C, luego fue transferida a la cámara de ultra alto vacío en forma inmediata y se analizó mediante XPS en profundidad. En la Figura 21a se puede ver que los primeros espectros de la región Pd $3d_{3/2}$ de la muestra $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ después del tratamiento en H_2 puro presentan una doble contribución similar a los espectros obtenidos en la muestra tratada en H_2S/H_2 ; esta observación es concordante con la disminución del FWHM de la región Pd $3d_{3/2}$ al bombardear la superficie de la muestra con Ar^+ (Fig. 21b). Estos resultados descartarían la asignación del pico posicionado en ~340,8 eV a la especie PdO_x debido a que no desapareció luego del tratamiento en atmósfera reductora (H_2 puro).

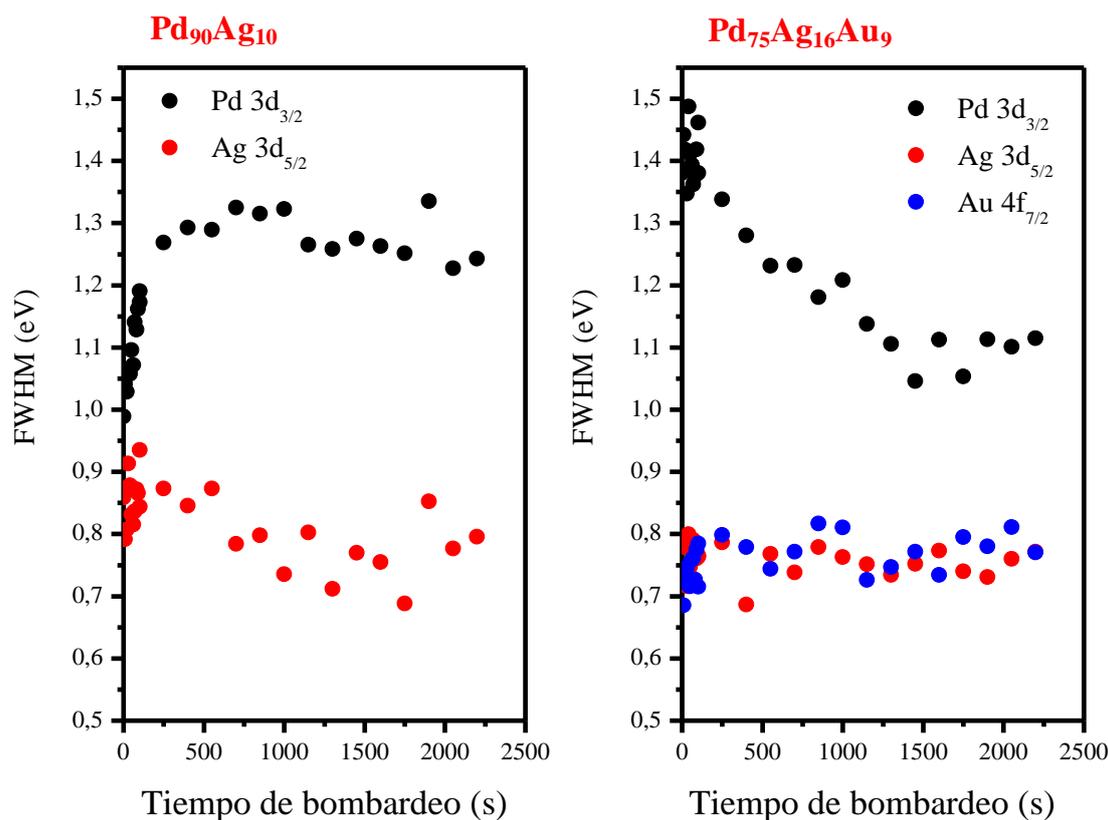


Figura 20: FWHM de las regiones Pd $3d_{3/2}$, Ag $3d_{5/2}$ y Au $4f_{7/2}$ en función del tiempo de bombardeo para las muestras $Pd_{75}Ag_{16}Au_9$ y $Pd_{90}Ag_{10}$ luego de tratarlas 24 h con 100 ppm H_2S/H_2 a 350 °C.

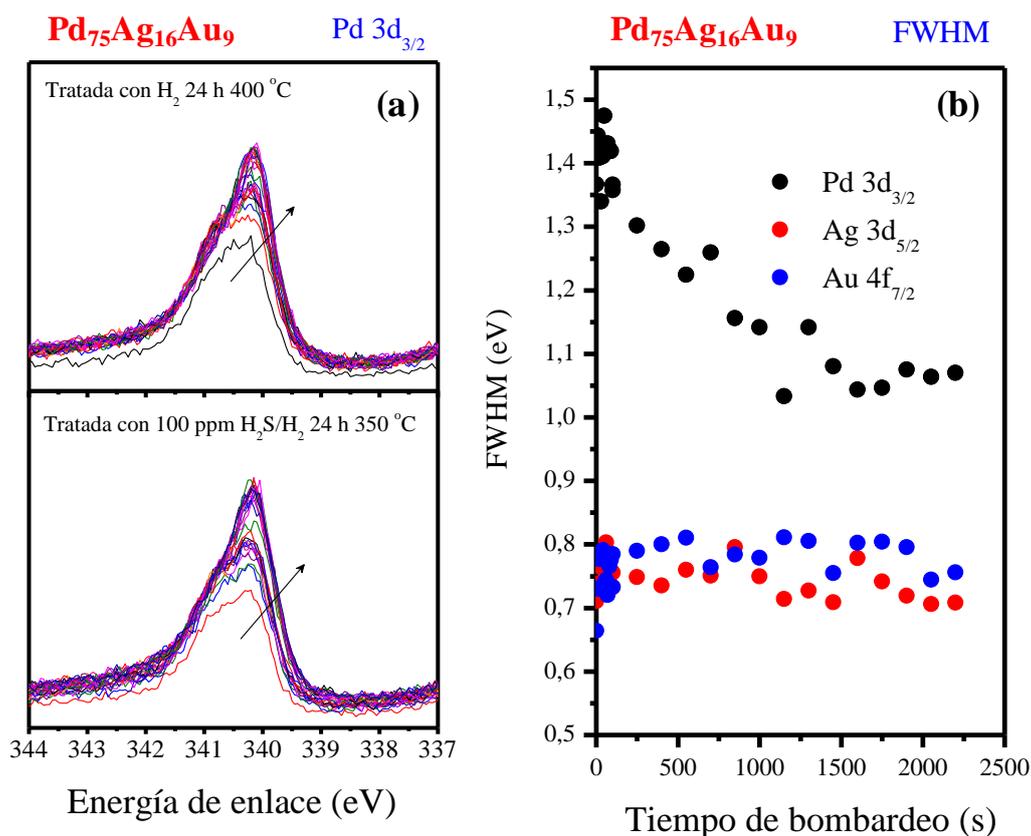


Figura 21: (a) Región Pd 3d_{3/2} adquirida mediante XPS en profundidad para la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ tratada 24 h con 100 ppm H₂S/H₂ a 350 °C y luego en H₂ puro 24 h a 400 °C. (b) FWHM de las regiones Pd 3d_{3/2}, Ag 3d_{5/2} y Au 4f_{7/2} en función del tiempo de bombardeo para la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ luego de tratarla 24 h con 100 ppm H₂S/H₂ a 350 °C y posteriormente en H₂ puro 24 h a 400 °C..

La doble contribución observada en la región Pd 3d_{3/2} y la disminución del FWHM con el tiempo de bombardeo para la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ sugiere la presencia de más de una especie de Pd; el pico localizado en ~340,8 eV desaparece al bombardear la superficie con Ar⁺. Teniendo en cuenta que se descartó la formación de especies PdO_x, la contribución del pico posicionado en ~340,8 eV de la región Pd 3d_{3/2} puede estar asociado a especies Pd-S, las que permanecen luego del tratamiento en H₂ puro a 400 °C (Fig. 21a).

Algunas aleaciones, como así también la variación en la composición de un determinado elemento, pueden producir corrimientos y cambios evidentes en el FWHM

en comparación con los metales puros [14, 28]. El corrimiento aparente del máximo y el aumento del FWHM con el tiempo de bombardeo de la región Pd 3d_{3/2} de la muestra Pd₉₀Ag₁₀ podría estar relacionado, tanto a la variación de la composición superficial de Pd (ver Fig. 17), como a la presencia de especies sulfuradas. Bosko et al. [30] analizaron la composición superficial mediante XPS de dos membranas de PdAg (Pd₇₇Ag₂₃ y Pd₆₈Ag₃₂). Los autores [30] reportaron una concentración superficial de Pd considerablemente menor en comparación con la composición volumétrica (57,1 % para la membrana Pd₇₇Ag₂₃ y 50,6 % Pd₆₈Ag₃₂). Sin embargo, al comparar ambas muestras, los autores no reportaron cambios en el FWHM ni en la posición de los picos de las regiones Pd 3d_{5/2} y Ag 3d_{5/2}.

Con el objetivo de interpretar los cambios observados en el FWHM de la región Pd 3d_{3/2} para las muestras de PdAg y PdAgAu y relacionarlo con los resultados de contaminación superficial de S, se realizó un ajuste de curvas en la región Pd 3d_{3/2}. Para el ajuste de curvas (Avantage[®]) se tuvieron en cuenta dos especies de Pd, una metálica asociada a la aleación (Pd-M) y otra a mayor energía de enlace asociada a la fase sulfurada (Pd-S); se consideró una posición fija de ambos picos Pd-M y Pd-S para cada aleación. El ajuste de curvas se obtuvo aplicando una diferencia de energía ~ 0,7 eV entre ambos picos [31]. En la Figura 22 se pueden ver las representaciones del tipo 2D y en cascada de las regiones Pd 3d_{3/2} asociadas a las dos especies de Pd. Además, se representa la composición atómica de Pd, Ag, Au y S en función del tiempo de bombardeo.

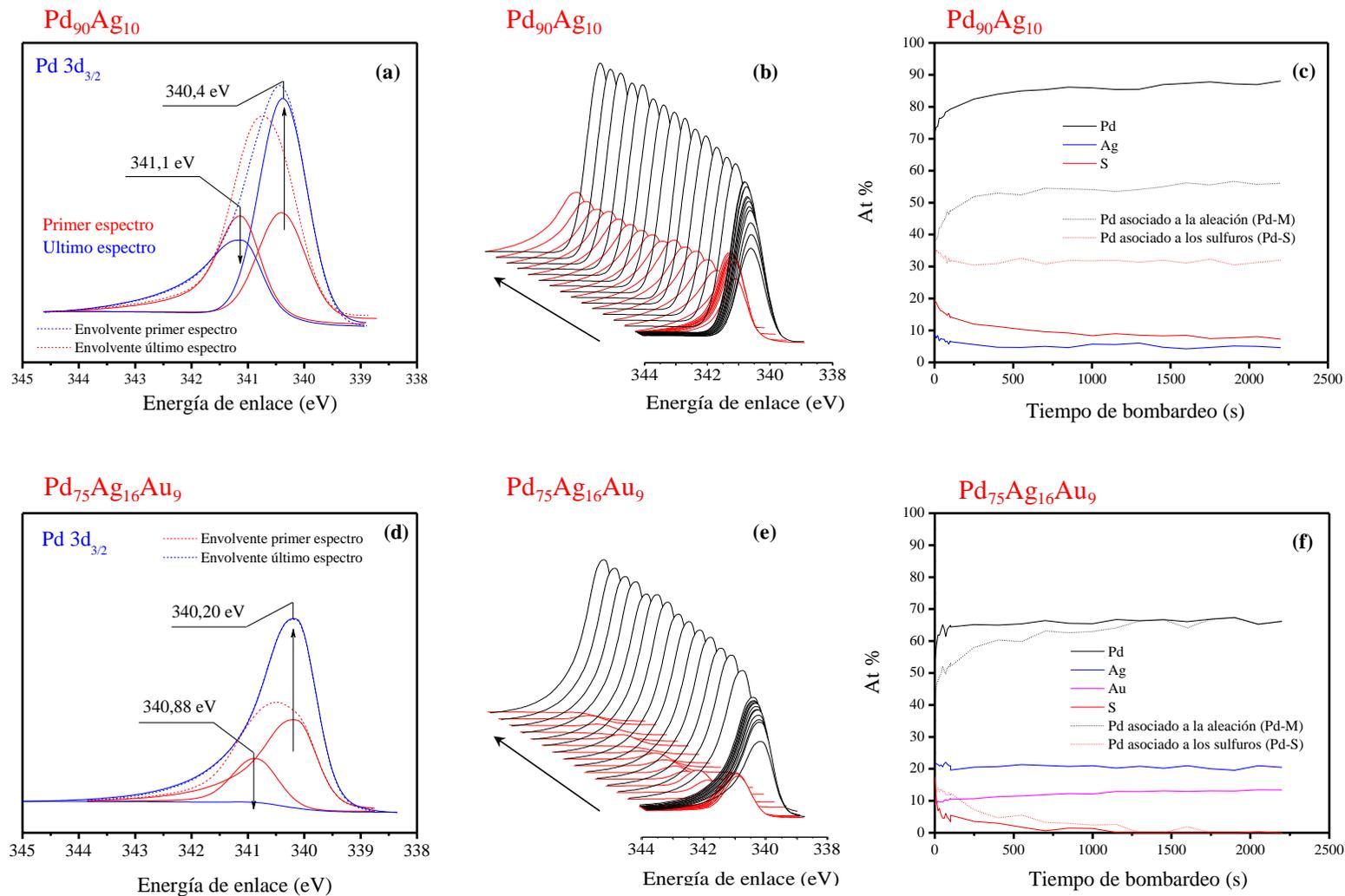


Figura 22: Representaciones 2D y en cascada del ajuste de curvas para la región Pd $3d_{3/2}$ en función del tiempo de bombardeo para las muestras (a, b) $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$ y (d, e) $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{16}\text{Au}_9$ luego de tratarlas 24 h con 100 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 350 °C. Representación de la composición atómica de Pd, Pd-M, Pd-S, Ag, Au y S en función del tiempo de bombardeo para las muestras (c) $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}$ y (f) $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{16}\text{Au}_9$.

Del ajuste de curvas realizado para la región Pd $3d_{3/2}$ para las muestras Pd₉₀Ag₁₀ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ se obtuvieron los espectros que se muestran en una representación tipo cascada en la Figuras 22b y e, respectivamente. Antes de bombardear la muestra Pd₉₀Ag₁₀ (Fig. 22a), se puede observar que los picos Pd-M (EE = 340,4 eV) y Pd-S (EE = 341,1 eV) presentan intensidades similares. Al aumentar el tiempo de bombardeo, la intensidad del pico Pd-M aumenta rápidamente hasta estabilizarse, mientras que el pico Pd-S disminuye parcialmente. A los perfiles de composición de Pd, Ag y S de la muestra Pd₉₀Ag₁₀, (ver Fig. 22c) se agregaron los perfiles de Pd-M (---) y Pd-S (----) (%Pd = % Pd-M + % Pd-S) en función del tiempo de bombardeo. Al observar los perfiles de Pd-S y S (Fig. 22c) se puede ver que ambos presentan un comportamiento similar: disminuyen en los primeros 200 segundos de bombardeo y luego permanecen constantes.

Los primeros espectros obtenidos para la muestra Pd₇₅Ag₁₆Au₉ (Fig. 22d) mostraron una especie Pd-M (EE = 340,2 eV) con una intensidad levemente mayor que la especie Pd-S (EE = 340,88 eV). De forma similar a lo observado para la muestra Pd₉₀Ag₁₀, la intensidad de la especie Pd-M aumentó rápidamente hasta estabilizarse. Sin embargo, el pico de Pd-S de la aleación ternaria disminuyó con el tiempo de bombardeo hasta desaparecer. Los perfiles de composición en función del tiempo de bombardeo representado en la Fig. 22f muestran un comportamiento similar entre el Pd-S y el S; la intensidad de ambos picos disminuyen hasta desaparecer.

Los espectros obtenidos a partir del ajuste de curvas de la región Pd $3d_{3/2}$ de las muestras Pd₉₀Ag₁₀ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ suponiendo dos especies de Pd (Pd asociado a la aleación y a la fase sulfurada) permiten explicar los cambios observados en la composición de S y en el FWHM.

Estos resultados de caracterización superficial complementan y ayudan a interpretar los cambios que se observaron en el transporte de H_2 en presencia de H_2S y luego en presencia de H_2 puro. En las aleaciones PdAgAu, donde no se observó la formación de sulfuros volumétricos, la contaminación superficial con S sugiere que la inhibición parcial que se produce al alimentar H_2S se debe al bloqueo de sitios metálicos que catalizan la disociación del H_2 . Además, mediante el tratamiento de los espectros de XPS se pudo determinar que una fracción del Pd de la aleación interacciona con el S. Luego del tratamiento en H_2 puro, el aumento que se observó en la permeación de H_2 puede correlacionarse con el menor contenido de S superficial, observado mediante

XPS.

7.7 Conclusiones

Una serie de membranas – Pd, Pd₉₀Ag₁₀, Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ – sintetizadas por deposición auto-catalítica secuencial se trataron con 100 ppm de H₂S a 400 °C durante 24 horas, con el objetivo de estudiar el transporte de H₂ en presencia de H₂S. Luego del tratamiento en H₂S, las membranas fueron tratadas a la misma temperatura en H₂ puro con el objetivo de estudiar la reversibilidad de la permeación. Como era de esperar, las membranas de Pd y Pd₉₀Ag₁₀ reaccionaron con H₂S para formar Pd₄S. Sin embargo, la aleación Pd₉₀Ag₁₀ presentó una menor inhibición en la permeación de hidrógeno y una mejor recuperación en presencia de H₂ puro. En contraste, las aleaciones Pd₉₁Au₉, Pd₇₈Ag₉Au₁₃ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ no mostraron evidencia de la formación de sulfuros volumétricos, lo que se corroboró por análisis de DRX, EDS y SEM. En cuanto a la evaluación de la permeación en presencia de H₂S, todas las membranas presentaron inhibición parcial de la permeación de hidrógeno. En términos relativos la aleación Pd₉₁Au₉ presentó el flujo relativo residual más alto (~ 0,40) luego de 24 horas de exposición con 100 ppm de H₂S y la membrana de Pd el menor (~ 0,15). Durante la etapa posterior al tratamiento con H₂ puro, las membranas Pd₉₁Au₉ y Pd₇₈Ag₉Au₁₃ mostraron la mejor recuperación en términos relativos después de 75 horas tratadas en hidrógeno puro ($J/J^0 = 0,80$), sin embargo la aleación ternaria Pd₇₈Ag₉Au₁₃ fue la que presentó la mayor permeabilidad, $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$.

Los análisis de XPS en profundidad realizado en dos membranas de composición Pd₉₀Ag₁₀ y Pd₇₅Ag₁₆Au₉ tratadas 24 horas a 350 °C con 100 ppm de H₂S y luego 24 horas en H₂ puro a 400 °C ayudan a interpretar los resultados de permeación en presencia de H₂S. Luego del tratamiento con H₂S la aleación ternaria Pd₇₅Ag₁₆Au₉ sólo presentó contaminación con S a nivel superficial (~ 15 nm de profundidad); esta contaminación con S inhibe parcialmente los sitios que catalizan la disociación del H₂, causando una disminución en la permeación de H₂. De acuerdo con el aumento de flujo de H₂ que se observó en las membranas tratadas en H₂ puro, mediante XPS se observó una disminución en el contenido de S en ambas muestras.

En este Capítulo se pone de manifiesto que la adición de Au a la aleación PdAg de alta permeabilidad proporciona una aleación ternaria PdAgAu que reduce al mínimo la pérdida permanente del flujo de H₂ asociado con la exposición de H₂S mediante la

prevención de la formación de sulfuros volumétricos.

Bibliografía

- [1] Mundschau MV, Xie X, Evenson CR, Sammells AF. Dense inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration. *Catal Today* 118 (2006) 12-23.
- [2] McKinley DL. Metal alloy for hydrogen separation and purification. US Patent 3,350,845, (1967).
- [3] O'Brien CP, Gellman AJ, Morreale BD, Miller JB. The hydrogen permeability of Pd₄S. *J Membr Sci* 371 (2011) 263-267.
- [4] Morreale BD, Howard BH, Iyoha O, Enick RM, Ling C, Sholl DS. Experimental and computational prediction of the hydrogen transport properties of Pd₄S. *Ind Eng Chem Res* 46 (2007) 6313-6319.
- [5] Morreale BD. The Influence of H₂S on Palladium and Palladium–Copper Alloy Membranes. Chemical Engineering, vol. Doctor of Philosophy, University of Pittsburgh (2006).
- [6] Kamakoti P, Morreale BD, Ciocco MV, Howard BH, Killmeyer RP, Cugini AV, et al. Prediction of hydrogen flux through sulfur-tolerant binary alloy membranes. *Science* 307 (2005) 569-573.
- [7] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Howard B, Ciocco M, Morreale B. H₂ production from simulated coal syngas containing H₂S in multi-tubular Pd and 80wt% Pd–20 wt% Cu membrane reactors at 1173 K. *J Membr Sci* 306 (2007) 103-115.
- [8] Iyoha O, Enick R, Killmeyer R, Morreale B. The influence of hydrogen sulfide to-hydrogen partial pressure ratio on the sulfidization of Pd and 70 mol% Pd–Cu membranes. *J Membr Sci* 305 (2007) 77-92.
- [9] Chen C-H, Ma YH. The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane. *J Membr Sci* 362 (2010) 535-544.
- [10] Gade SK, DeVoss SJ, K.E. Coulter, S.N. Paglieri, G.O. Alptekin, J.D. Way. Palladium–gold membranes in mixed gas streams with hydrogen sulfide: Effect of alloy content and fabrication technique. *J Membr Sci* 378 (2011) 35-41.
- [11] O'Brien CP, Howard BH, Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd₄₇Cu₅₃ membranes by H₂S at 350 °C. *J Membr Sci* 349 (2010) 380-384.
- [12] Kulprathipanja A, Alptekin G, Falconer J, Way JD. Pd and Pd–Cu membranes: inhibition of H₂ permeation by H₂S. *J Membr Sci* 254 (2005) 49-62.

- [13] Wang L, Yoshiie R, Uemiya S. Fabrication of novel Pd–Ag–Ru/Al₂O₃ ternary alloy composite membrane with remarkably enhanced H₂ permeability. *J Membr Sci* 306 (2007) 1-7.
- [14] Tarditi AM, Braun F, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Appl Surf Sci* 257 (2011) 6626-6635.
- [15] Braun F, Miller JB, Gellman AJ, Tarditi AM, Fleutot B, Kondratyuk P, et al. PdAgAu alloy with high resistance to corrosion by H₂S. *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 18547-18555.
- [16] Peters TA, Kaleta T, Stange M, Bredesen R. Development of ternary Pd-Ag-TM alloy membranes with improved sulphur tolerance. *J Membr Sci* 49 (2012) 448-458.
- [17] Coulter KE, Way JD, Gade SK, Chaudhari S, Alptekin GO, DeVoss SJ. Sulfur Tolerant PdAu and PdAuPt Alloy Hydrogen Separation Membranes. *J Membr Sci* 405-406 (2012) 11-19.
- [18] Alfonso DR. First-principles study of sulfur overlayers on Pd (1 1 1) surface. *Surf Sci* 596 (2005) 229-241.
- [19] O'Brien CP, Gellman AJ, Morreale BD, Miller JB . The hydrogen permeability of Pd₄S. *J Membr Sci* 371 (2011) 263-267.
- [20] Gryaznov V. Metal-containing membranes for the production of ultrapure hydrogen and the recovery of hydrogen isotopes. *Sep Purif Methods* 29 (2000) 171-187.
- [21] Sonwane CG, Wilcox J, Ma YH. Achieving optimum hydrogen permeability in PdAg and PdAu alloys. *J Chem Phys* 125 (2006) 184714-184723.
- [22] Sonwane CG, Wilcox J, Ma YH. Solubility of hydrogen in PdAg and PdAu binary alloys using density functional theory. *J Phys Chem B* 110 (2006) 24549-24558.
- [23] Ayturk ME, Payzant EA, Speakman SA, Ma YH. Isothermal nucleation and growth kinetics of Pd/Ag alloy phase via in situ time-resolved high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) analysis. *J Membr Sci* 316 (2008) 97-111.
- [24] Bosko LM, Lombardo EA, Cornaglia LM. The effect of electroless plating time on the morphology, alloy formation and H₂ transport properties of PdAg composite membranes. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 4068-4078.
- [25] Miller JB, Morreale BD, Gellman AJ. The effect of adsorbed sulfur on surface segregation in a polycrystalline Pd₇₀Cu₃₀ alloy. *Surf Sci* 602 (2008) 1819-1825.
- [26] Demoisson F, Mullet M, Humbert B. Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: Solution species and surface chemistry. *J Colloid Interface Sci*

316 (2007) 531-540.

[27] Kim MR, Woo SI. Poisoning effect of SO₂ on the catalytic activity of Au/TiO₂ investigated with XPS and in situ FT-IR. *Appl Catal A* 299 (2006) 52-57.

[28] Tarditi AM, Cornaglia LM. Novel PdAgCu ternary alloy as promising materials for hydrogen separation membranes: Synthesis and characterization. *Surf Science* 605 (2011) 62-71.

[29] Tarditi AM, Bosko ML, Cornaglia LM. Alloying and surface composition of model Pd-Ag films synthesized by electroless deposition. *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 6020-6029.

[30] Bosko ML, Miller JB, Lombardo EA, Gellman AJ, Cornaglia LM. Surface characterization of Pd-Ag composite membranes after annealing at various temperatures. *J Membr Sci* 369 (2011) 267-276.

[31] Hu G, Nitze F, Sharifi T, Barzegar H, Wagberg T. Self-assembled palladium nanocrystals on helical carbon nanofibers as enhanced electrocatalysts for electro-oxidation of small molecules. *J Mater Chem* 22 (2012) 8541-8548.

CAPÍTULO 8

Conclusiones y perspectivas futuras

8.1 Conclusiones generales

Se estudió la síntesis de películas PdRu mediante deposición auto-catalítica simultánea utilizando dos complejos, uno con y otro sin NaNO₂. Todas las películas de PdRu sintetizadas con NaNO₂ presentaron la formación de grietas en las tres composiciones de Ru estudiadas (5, 10 y 20 %).

A partir del estudio de la influencia de las variables de la síntesis utilizando el complejo de Ru preparado sin NaNO₂, se obtuvieron películas de PdRu libres de defectos mediante deposición auto-catalítica simultánea empleando un complejo a 50°C y pH 11,5, alta concentración de hidracina y EDTA como estabilizante. En estas condiciones se sintetizaron películas homogéneas, obteniéndose altas tasas de deposición y buena adherencia con el sustrato.

Luego de la optimización de la síntesis de membranas de PdRu se sintetizaron membranas ternarias PdRuAg con diferentes contenidos de Ag mediante la deposición secuencial de PdRu y Ag. Los análisis de DRX y EDS permitieron determinar los tratamientos térmicos necesarios para obtener membranas de composición homogénea. Las muestras de la aleación ternaria PdRuAg mostraron la formación de la aleación y una distribución homogénea de los elementos en el espesor luego de calentarlas durante 120 horas a 500 °C.

Se sintetizaron además membranas de aleaciones ternarias de PdAgAu mediante deposición secuencial, para formar la aleación fue necesario tratar las muestras a 600 °C durante 72 horas.

Se investigaron las propiedades permo-selectivas en membranas de Pd, PdRu, PdAg, PdRuAg, y PdAgAu. En todas las membranas se cuantificó la permeación de H₂ entre 350 y 450 °C, aplicando una diferencia de presión a ambos lados de la membrana entre 10-100 kPa.

Los resultados obtenidos de la caracterización permo-selectiva realizados revelaron que si bien la membrana de PdAg fue la que presentó la mayor permeabilidad, las membranas PdAgAu presentaron mayor permeabilidad que el Pd, en el siguiente orden PdAg > PdAgAu ≈ PdRuAg > Pd > PdRu.

Se estudió la resistencia a la formación de sulfuros en muestras de Pd y aleaciones de PdRu, PdRuAg y PdAgAu. Las muestras fueron tratadas con 1000 ppm de H₂S/H₂ a 350 °C durante 3 y 30 horas. Los resultados de DRX y EDS mostraron que las muestras de Pd, PdRu y PdRuAg reaccionaron con el H₂S para formar Pd₄S en las primeras 3 horas de exposición con H₂S, detectándose además la fase Ag₅Pd₁₀S₅ en la aleación de PdRuAg. En contraste, ninguna de las muestras de PdAgAu presentó la formación de sulfuros a escala volumétrica, lo cual se confirmó mediante análisis post-exposición por DRX y EDS. Los perfiles de contenido de S de las aleaciones PdAgAu obtenidos por XPS en profundidad sólo mostraron señales débiles de S en la superficie mas externa (tiempo de bombardeo = 0), las que desaparecieron a una profundidad de ~ 10 nm.

Se investigó el transporte de H₂ en presencia de H₂S, exponiendo una serie de membranas – Pd, PdAg, PdAu, PdAgAu – a 100 ppm de H₂S/H₂ a 400 °C durante 24 horas aplicando un $\Delta P = 50$ kPa y luego se alimentó H₂ puro nuevamente a la misma temperatura e igual ΔP . Durante el tratamiento con H₂S/H₂ todas las membranas presentaron una disminución en la permeabilidad, en el siguiente orden: PdAu > PdAgAu > PdAg > Pd. Luego de suprimir el H₂S de la alimentación, excepto la membrana de Pd, todas las membranas mostraron una recuperación parcial de la permeabilidad. La membrana Pd₇₈Ag₉Au₁₃ fue la que presentó la mayor permeabilidad luego del tratamiento con H₂S y la mayor recuperación en H₂ puro.

En esta Tesis se desarrolló una aleación novedosa de PdAgAu para ser utilizada como membrana en la purificación de H₂, con una permeabilidad mayor que el Pd y que la aleación PdAu, y con una alta resistencia al H₂S. Estos resultados muestran la potencialidad de esta aleación para su aplicación en la purificación de H₂ a partir de mezclas con gases contaminantes y/o corrosivos como el H₂S.

Los resultados obtenidos en esta Tesis permitieron publicar tres trabajos en revistas internacionales, los que se detallan a continuación:

[1] Fernando Braun, Ana M. Tarditi, Laura M. Cornaglia. Optimization and characterization of electroless co-deposited PdRu membranes: Effect of the plating variables on morphology. *Journal of Membrane Science* 382 (2011) 252-261.

[2] Fernando Braun, James B. Miller, Andrew J. Gellman, Ana M. Tarditi, Benoit Fleutot, Petro Kondratyuk, Laura M. Cornaglia. PdAgAu alloy with high resistance to corrosion by H₂S. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 18547-18555.

[3] Fernando Braun, Ana M. Tarditi, James B. Miller, Laura M. Cornaglia. Pd-based binary and ternary alloy membranes: Morphological and perm-selective characterization in the presence of H₂S. *Journal of Membrane Science* 450 (2014) 299-307.

8.2 Perspectivas futuras

A partir de los resultados mostrados en la Tesis y las conclusiones generales se ha propuesto realizar actividades futuras para completar este trabajo, las cuales se mencionan a continuación.

Sintetizar membranas de aleaciones binarias y ternarias utilizando soportes cerámicos con el objetivo disminuir el espesor de la membranas por debajo de 8-10 μm , manteniendo altos valores de selectividad. Mediante esta disminución en el espesor se lograrán mayores flujos de H₂.

Evaluar las membranas compuestas de PdAg y PdAgAu en presencia de mezclas, con el objetivo de estudiar el efecto de otros gases como CO, CO₂, CH₄ y H₂O sobre la permeación de hidrógeno y la selectividad de las membranas.

Emplear membranas tipo discos y tubulares de PdAgAu en un reactor de membrana. Se propone estudiar las reacciones de reformado de metano y etanol, empleando catalizadores activos y estables con el objetivo de evaluar la durabilidad y estabilidad de las membranas. En nuestro grupo de investigación se han estudiado numerosos catalizadores para ambas reacciones.

APÉNDICE A

Mecanismos generales de permeación

A.1 Mecanismos generales de permeación

El transporte de masa de los gases en las membranas compuestas de paladio y sus aleaciones se producen por tres mecanismos: difusión-solución (ley de Sievert), Knudsen y viscoso. El mecanismo difusión-solución es propio de la difusión del hidrógeno en forma atómica a través de la película metálica. Los mecanismos Knudsen y viscoso existen en el soporte poroso y en la película de Pd, sólo si existen defectos (poros) que se interconecten a ambos lados de la misma. A continuación se describirá un modelo general para un sistema poroso (Dusty gas) que contempla estos mecanismos y sus casos particulares (Knudsen y viscoso). Luego se describirá detalladamente el mecanismo de solución-difusión para la difusión de H₂ en la película densa.

Modelo dusty gas (DGM)

Es mundialmente aceptado que la difusión de gases en un medio poroso, para un gran rango de tamaños de poros, puede ser en forma sencilla expresada empleando el modelo de dusty Gas [1, 2]. Este modelo se basa en la combinación de las ecuaciones de Stefan-Maxwell y la transferencia de materia en sólidos porosos [3, 4]. La principal ecuación de este modelo es capaz de predecir el flujo molar en un sistema multicomponente (n componentes).

$$-\frac{P}{RT} \nabla x_i - \frac{x_i}{RT} \left(1 + \frac{B_0^e}{D_{K,i}^e \eta} p \right) \nabla P = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j J_i^{sp} - x_i J_j^{sp}}{D_{ij}^e} + \frac{J_i^{sp}}{D_{K,i}^e}, \quad i = 1, n \quad (\text{A-1})$$

$$D_{K,i}^e = \frac{4}{3} k_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (\text{A-2})$$

$$D_{ij}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (\text{A-3})$$

$$B_0^e = \frac{d_p^2}{8} \quad (\text{A-4})$$

$$k_0^e = \frac{8 B_0^e}{d_p} \quad (\text{A-5})$$

J_i^{sp} = flujo molar del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

P = presión [Pa].

x_i = fracción molar del componente i [adimensional].

η = viscosidad [Pa s].

B_0^e = constante de permeabilidad [m^2].

k_0^e = parámetro Knudsen [m].

D_{ij}^e = coeficiente de difusión binaria [$m^2 s^{-1}$].

$D_{K,i}^e$ = coeficiente de difusión Knudsen [$m^2 s^{-1}$].

dp = diámetro de poro [m].

T = temperatura [K].

R = constante universal de los gases [$8,314 J mol^{-1} K^{-1}$].

M_i = peso molecular del componente i [$g mol^{-1}$].

ε = porosidad del medio [adimensional].

τ = tortuosidad [adimensional].

Tres mecanismos de transporte se contemplan en este modelo [1]:

Difusión molecular.

Difusión Knudsen.

Flujo viscoso.

El lado izquierdo de la Ecuación (1-1) cuantifica las fuerzas impulsoras formadas por la presión parcial y la diferencia de presión total a través del medio poroso. El primer término en el lado derecho tiene en cuenta interacciones entre las moléculas en fase gas. El segundo término considera la resistencia entre las moléculas en la fase gas y el sólido. El coeficiente de difusión binaria puede estimarse empleando la ecuación de Chapman- Enskog [5]. Los tres parámetros de la membrana del modelo DGM, son el parámetro Knudsen, la constante de permeabilidad y la relación entre la porosidad y la tortuosidad ε/τ . Estos parámetros se determinan experimentalmente. Si un gas simple difunde, con un perfil de presión lineal a través del sistema poroso, el modelo de dusty Gas puede reducirse a la siguiente expresión:

$$J_i^{sp} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{4}{3} k_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} + \frac{B_0^e}{\eta_i} \right) \nabla P \quad (A-6)$$

Antes de mostrar los casos límites de transporte de este modelo: difusión Knudsen y flujo viscoso, es importante definir un parámetro útil asociado al flujo del gas i que es la permeanza, en las siguientes líneas se muestra su expresión.

Mecanismo Knudsen

La difusión Knudsen se manifiesta cuando el tamaño de los poros es del orden de la trayectoria media libre de la molécula que difunde. La expresión que representa la permeación cuando este mecanismo predomina, considerando geometría plana, se muestra en la Ecuación (A-7).

$$J_i^{K,sp}(T) = \alpha_i^{sp}(T) \cdot \Delta P \quad (\text{A-7})$$

$$\Delta P = P_a - P_b \quad (\text{A-8})$$

$$\alpha_i^{sp}(T) = \frac{2}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{\varepsilon \mu_K d_p}{L_{sus} \sqrt{RTM_i}} \quad (\text{A-9})$$

$$\mu_K = \frac{1}{(\tau \cdot \theta_K)} \cong \frac{1}{\tau} \quad (\text{A-10})$$

$J_i^{K,sp}(T)$ = flujo molar Knudsen del componente i en el sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

$\alpha_i^{sp}(T)$ = coeficiente Knudsen del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$].

ΔP = diferencia de presión aplicada [Pa].

P_a = presión aguas arriba [Pa].

P_b = presión aguas abajo [Pa].

μ_K = factor geométrico para la difusión Knudsen [adimensional] [6].

θ_K = factor de reflexión [adimensional], función de la rugosidad de las paredes del poro, en superficies lisas $\theta_K = 1$ [6].

L_{sus} = espesor del sustrato [m].

Mecanismo viscoso (Poiseuille)

La difusión Poiseuille (viscosa ó “bulk”) se produce cuando el gas actúa como un líquido continuo con un gradiente de presión, y las colisiones molécula-molécula

dominan sobre las colisiones con las paredes. La difusión viscosa se manifiesta cuando el tamaño de poros es mayor que la distancia media recorrida por las moléculas. Habitualmente, lo que se observa es una contribución mixta de ambos mecanismos. Para este mecanismo de difusión, en la Ecuación (1-11) se muestra la expresión que la representa.

$$J_i^{V,sp}(T) = \beta_x^{sp}(T) \hat{P} \cdot \Delta P \quad (\text{A-11})$$

$$\hat{P} = \frac{P_a + P_b}{2} \quad (\text{A-12})$$

$$\beta_i^{sp}(T) = \frac{1}{32} \frac{\varepsilon \mu_v d_p^2}{L_{subs} \eta_i(T) RT} \quad (\text{A-13})$$

$$\mu_v = \frac{1}{\tau} \quad (\text{A-14})$$

$J_i^{V,sp}(T)$ = flujo molar viscoso del componente i en el sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

$\beta_i^{sp}(T)$ = coeficiente viscoso del componente i en un sistema poroso (sp) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-2}$].

\hat{P} = presión media [Pa].

μ_v = factor geométrico para la difusión viscosa [adimensional] [6].

$\eta_i(T)$ = viscosidad cinemática del componente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

Bibliografía

- [1] Thomas S, Schäfer R, Caro J, A. Seidel-Morgenstern, Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers, *Catal Today* 67 (2001) 205-216.
- [2] Mason EA, Malinauskas AP. *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-gas Model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [3] Schramm O, Seidel-Morgenstern A. Comparing porous and dense membranes for the application in membrane reactors. *Chem Eng Sci* 54 (1999) 1447-1453.
- [4] Basile A, Gallucci F, Tosti S. *Membrane Science and Technology*, Capítulo 8 “Synthesis, Characterization, and applications of palladium membranes”, Editorial: Elsevier, Editores: R. Malada & M. Menendez, 2008.
- [5] Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. *The Properties of Gases and Liquids*, Editorial: McGraw Hill, New York, 1987.
- [6] Mardilovich IP, She Y, Ma YH, Rei M-H. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support, *AIChE J.* 44 (1998) 310-322.