

Desarrollo de aleaciones PdNiAu como material novedoso para su empleo en procesos de separación de hidrógeno

Bosko, M. Laura; Dalla Fontana Agustina, Cornaglia, Laura M., Tarditi, Ana M.*

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Facultad de Ingeniería Química), Santiago del Estero 2829, S3000AOM, Santa Fe, Argentina. *atarditi@fiq.unl.edu.ar*

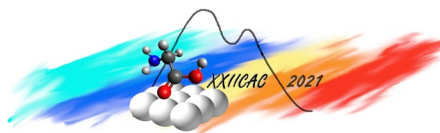
Palabras Claves: membranas compuestas, aleaciones ternarias, permeabilidad de hidrógeno

Resumen

El empleo de deposición auto-catalítica secuencial de los metales puros (Pd, Ni y Au) permitió desarrollar muestras del sistema ternario PdNiAu con distintas composiciones. Las muestras fueron caracterizadas mediante un conjunto de técnicas para determinar la composición volumétrica, superficial, la estructura cristalina y la morfología (XPS; DRX y SEM-EDS). El análisis mediante DRX demostró que el orden de deposición de los metales puros (Ni→Pd→Au o Pd→Ni→Au) afecta significativamente la formación de una fase FCC de composición homogénea. Mediante SEM pudo observarse la formación de películas densas, libres de defectos en las muestras con distinta composición de Ni ($\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1$ -NPSS y $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2$ -NPSS). Con las condiciones de deposición optimizadas, se sintetizó la membrana compuesta $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{64}\text{Au}_7$ -PSS y se evaluaron las propiedades permo-selectivas en función de la temperatura. La membrana presentó una permeabilidad de hidrógeno ligeramente superior que la obtenida con membranas de Pd puro.

Abstract

Using sequential electroless deposition of pure metal, it was possible to develop novel PdNiAu ternary samples of different compositions. To determine their bulk and surface composition, structure, and morphology, the samples were characterized by XPS, XRD, SEM-EDS. XRD-data revealed that the deposition order of the pure metal (Ni→Pd→Au or Pd→Ni→Au) strongly affects the formation of a single and homogeneous FCC alloy phase. By SEM: EDS it was possible to observe the formation of a dense, defect-free layer of different compositions ($\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1$ -NPSS and $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2$ -NPSS). Using the optimized conditions, the $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{64}\text{Au}_7$ -PSS composite membrane was synthesized and their hydrogen permeation properties of pure gases were evaluated as a function of temperature. The membrane exhibited a hydrogen permeability slightly higher than that reported for pure Pd.



Introducción

Con el crecimiento de la población y la industrialización, la demanda energética mundial ha aumentado rápidamente, conduciendo a un incremento acelerado en la utilización de combustibles fósiles. Esta situación ha provocado un marcado deterioro ambiental en las últimas décadas, por lo que la atención se ha focalizado en la búsqueda de energías limpias. En este marco, el hidrógeno se presenta como un candidato atractivo para reemplazar a los combustibles fósiles debido a que no produce emisiones contaminantes al ser utilizado en celdas de combustible de baja temperatura.

El empleo de membranas selectivas a H_2 para la purificación a partir de corrientes gaseosas o su incorporación en reactores de membranas para producción de H_2 es una tecnología que ha cobrado interés [1]. Dentro de los distintos tipos, las membranas metálicas densas son la tecnología dominante gracias a su elevada selectividad y permeabilidad. El mayor inconveniente al uso de membranas de Pd puro es el fenómeno de fragilización. Otra cuestión importante con respecto a estos materiales es su envenenamiento superficial, lo que impacta significativamente en el mecanismo de permeación de este tipo de membranas. Todos estos inconvenientes pueden ser superados a través del empleo de aleaciones de Pd con metales como Ag, Ni, Au y Cu. Recientemente, se ha reportado que membranas basadas en Ni presentan un mejor desempeño, comparadas con Pd puro, en cuanto a su utilización en corrientes que contienen CO y compuestos con S [2]. Tong y colaboradores [3] evidenciaron un efecto positivo al adicionar Ni a membranas de Pd, obteniendo una permeabilidad de H_2 un poco mayor que la de Pd al emplear una membrana de PdNi depositada sobre un soporte capilar de $\alpha-Al_2O_3$ a 500 °C. La incorporación de Ni a este tipo de membranas permitiría una disminución en los costos de síntesis al reemplazar un metal noble por otro más económico como lo es el Ni, sin alterar las propiedades permo-selectivas. En el presente trabajo se desarrollaron aleaciones ternarias del sistema PdNiAu mediante deposición auto-catalítica secuencial sobre soportes de acero inoxidable. Se sintetizó una membrana compuesta sobre disco poroso de acero inoxidable y se evaluaron las propiedades permo-selectivas de gases puros H_2 y N_2 a diferentes temperaturas y diferencias de presión transmembrana.

Experimental

Síntesis de sistemas ternarios PdNiAu

En la etapa de optimización, se prepararon muestras por deposición auto-catalítica secuencial de los metales puros sobre discos no-porosos de acero inoxidable 316 L (NPSS, 10 mm de diámetro). Previo a la deposición metálica, los sustratos fueron acondicionados y modificados con una suspensión coloidal de ZrO_2 empleando el método de inmersión-secado [4]. La composición del baño, tiempo, orden y temperatura de deposición fueron optimizados con el objetivo de obtener películas continuas y homogénea en composición. Para la deposición de Pd y Au, se emplearon las condiciones optimizadas previamente [4, 5], mientras que en el caso de Ni, la composición del baño de síntesis fue optimizada partiendo de las condiciones reportadas en la literatura [6]. Con el objetivo de analizar el efecto de la secuencia de deposición sobre las propiedades fisicoquímicas de las muestras, se estudiaron dos secuencias de deposición diferentes: Pd→Ni→Au, y Ni→Pd→Au.

En cada una de estas secuencias, un ciclo de cada metal consistió de: 3 deposiciones de Ni (60 min cada una), 2 deposiciones de Pd (60 min cada una) y 1 deposición de Au (40 min), respectivamente. Luego de la deposición de los metales, las muestras se calentaron a 500 o 600 °C bajo flujo de N_2 . Una vez alcanzada la temperatura de

Tabla 1. Características de las muestras sintetizadas.

Muestra ^a	Espesor (μm) ^b	Tratamiento térmico
Ni ₄₇ Pd ₅₂ Au ₁ -NPSS ^c	11,1	500 °C/5 d + 600 °C/1 d
Ni ₂₉ Pd ₆₉ Au ₂ -NPSS ^c	7,0	500 °C /5 d
Pd ₂₁ Ni ₇₈ Au ₁ -PSS ^c	12,3	500 °C/5 d + 600 °C/10 d
Ni ₂₉ Pd ₆₄ Au ₇ -PSS ^b	16,1	500 °C/5 d

^a Composición expresada en porcentaje atómico (% at.).

^b El espesor y la composición fueron estimados por el método gravimétrico.

^c Composición determinada por EDS.

tratamiento térmico, se cambió a atmósfera de H_2 para favorecer la difusión inter-metálica e inducir la formación de la aleación. En la Tabla 1 se presentan las características principales de las muestras evaluadas en este trabajo.

La nomenclatura empleada para designar las muestras fue la siguiente: $Pd_aNi_bAu_c-X$ ó $Ni_aPd_bAu_c-X$ (donde a, b y c representan la composición atómica y X la naturaleza del soporte); la posición de Pd y Ni no es arbitraria, sino que cambia de acuerdo a la secuencia de deposición mencionada.

Con el propósito de evaluar las propiedades permo-selectivas, una vez optimizada la composición de Ni (29 % at.) y la secuencia de deposición (Ni→Pd→Au), se preparó una membrana sobre sustrato poroso de acero inoxidable (PSS), aplicando vacío. Para lograr una película de aleación libre de defectos se realizaron dos ciclos de deposición metálica.

Caracterización de las muestras

Se analizó la evolución de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo Empryan PANalytical, operando con una radiación $Cu K\alpha$ a 40 kV y 45 mA. El rango analizado fue $2\theta = 30-80^\circ$, con una velocidad de barrido de 1°min^{-1} . Los datos fueron procesados con el programa X'Pert Highscore program (Malvern Panalytical, UK).

La morfología de las muestras sintetizadas y su composición volumétrica fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), empleando un microscopio FEG Quanta 200F, y una microsonda EDAX acoplada. Los datos fueron procesados con el programa Genesis v6.04.

Las propiedades superficiales de las muestras fueron estudiadas mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), empleando un equipo multitécnica SPECS equipada con un analizador hemisférico PHOIBOS 150 operando en el modo transmisión-analizador (FAT). Los espectros fueron obtenidos con una radiación monocromática $Al K\alpha$ operada a 300 W y 14 kV. El procesamiento de las señales fue realizado con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd., UK).

Evaluación de las propiedades permo-selectivas

Las propiedades de permeación de la membrana compuesta se midieron en un dispositivo de permeación diseñado en nuestro laboratorio [7], en un rango de temperatura de 350-450 °C y aplicando una diferencia de presión a través de la membrana de 10-100 kPa, mientras que el permeado se mantuvo a presión atmosférica. Los caudales de permeado y retenido fueron medidos mediante caudalímetros de burbuja previamente calibrados. El área de permeación de las membranas fue de $0,5 \text{ cm}^2$.

Resultados y discusión

El sistema ternario Ni-Pd-Au presenta miscibilidad completa en un amplio rango de composiciones, como puede observarse en el diagrama ternario que se presenta en la Figura 1. En el diagrama, se localizaron las muestras que han sido estudiadas en este trabajo, cabe destacar que las muestras preparadas tienen una composición tal que se encuentran en la región de miscibilidad del diagrama y se espera que presenten una única fase FCC luego del tratamiento térmico a 500 y 600 °C. Todas las muestras ternarias se analizaron mediante DRX, a fin de determinar las fases cristalinas presentes y analizar su evolución con los tratamientos térmicos. Por otra parte, se empleó la Ley de Vegard [8] para estimar la composición atómica de la aleación, asumiendo una relación atómica teórica Pd/Au de 9.

Los parámetros de red de las aleaciones se determinaron mediante análisis de DRX y aquéllos correspondientes a los elementos puros se

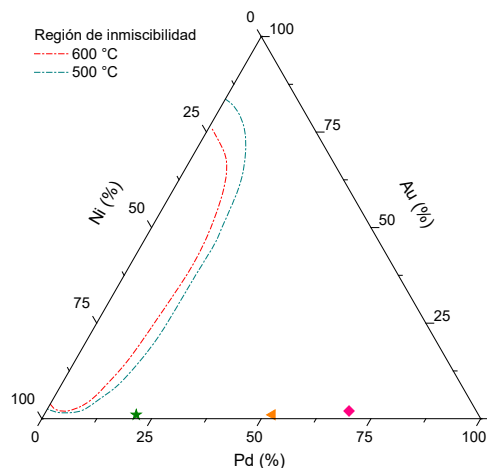


Figura 1. Diagrama ternario del sistema Ni-Pd-Au.

obtuvieron a partir de datos de literatura [8]. La muestra Pd₂₁Ni₇₈Au₁-PSS preparada siguiendo la secuencia de deposición Pd→Ni→Au, con 1 ciclo de Pd, 2 de Ni y 1 de Au, se sometió a diferentes tratamientos térmicos en flujo de H₂ a 500 y 600 °C durante 5 y 10 días, respectivamente (Fig. 2.a), para promover la formación de la aleación. Sin embargo, bajo esas condiciones, no se formó una única fase FCC, probablemente debido al alto contenido de Ni (78 % at.). Por otra parte, como puede verse en la Fig. 2a, se observaron varias fases; la primera contribución localizada a 39,2° se asoció a una fase rica en Au; la siguiente se asignó a una fase rica en Pd (40,7°); y las dos señales restantes, más intensas, atribuidas a fases ricas en Ni, ubicadas a 42,5° y 43,1°. Debido a la presencia de diversas fases es importante notar que el contenido de Ni determinado por EDS no fue representativo de la muestra en toda su extensión, por lo que cada una de estas fases presentaría diferentes composiciones atómicas.

En la Figura 2.b se muestran los patrones de difracción de las muestras preparadas mediante la segunda secuencia de deposición Ni→Pd→Au. El difractograma de la muestra Ni₄₇Pd₅₂Au₁-NPSS (dos ciclos de deposición de Ni) (Fig. 2.b.1) luego de tratamiento térmico en flujo de H₂ durante 5 días a 500 °C seguido de un día a 600 °C evidenció la formación completa de la aleación; mostrando la señal principal (111) a 2θ=41,5° asociado a una composición atómica de Ni estimada mediante la Ley de Vegard de 40 at. %. Por otra parte, observando que esta muestra se sintetizó con la misma cantidad de deposiciones y tiempo de deposición para cada metal que la muestra Pd₂₁Ni₇₈Au₁-PSS; puede decirse que el empleo de la secuencia Ni→Pd→Au garantizó la formación de una única fase ternaria FCC; a diferencia de la secuencia Pd→Ni→Au donde varias fases fueron identificadas incluso luego de 10 días en H₂ a 600 °C.

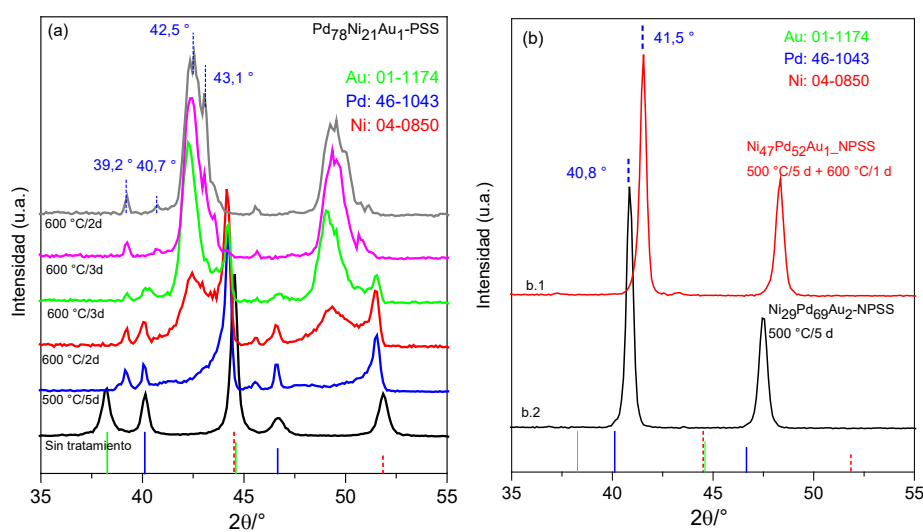


Figura 2. Patrones de difracción de las muestras Pd₂₁Ni₇₈Au₁-PSS (a); Ni₄₇Pd₅₂Au₁-NPSS (b.1) y Ni₂₉Pd₆₉Au₂-NPSS (b.2) luego de someterse a diferentes tratamientos térmicos en H₂.

Para la muestra Ni₂₉Pd₇₀Au₁-NPSS (un ciclo de deposición de Ni), con un tratamiento moderado se formó completamente la aleación (Fig. 2.b.2), observándose reflexiones asociadas a una única fase de estructura FCC. La señal principal (111) se localizó a 40,8° y presentó una composición de Ni, estimada mediante la Ley de Vegard de 21 at. %, valor ligeramente menor al determinado mediante EDS (29 at. %). Finalmente, comparando los difractogramas (b.2) y (b.1) es posible observar un corrimiento de la señal principal desde 40,8° a 41,5° para las muestras Ni₂₉Pd₇₀Au₁-NPSS y Ni₄₇Pd₅₂Au₁-NPSS; respectivamente. Este corrimiento está asociado con el incremento de la composición atómica de Ni desde 29 at. % a 47 at. %, la composición de Ni fue controlada con el número de deposiciones de Ni empleadas en cada muestra, iguales a 3 y 6; respectivamente.

La morfología de las muestras fue analizada por SEM. La Fig. 3 muestra las micrográficas SEM de la superficie de los sistemas ternarios Pd₂₁Ni₇₈Au₁-PSS (a), Ni₄₇Pd₅₂Au₁-NPSS (b) y Ni₂₉Pd₆₉Au₂-NPSS

(c). En la muestra $\text{Pd}_{21}\text{Ni}_{78}\text{Au}_1\text{-PSS}$ (Fig. 3a) se observa la presencia de 2 zonas con diferente morfología; una con apariencia de tipo coliflor (característica de las membranas en base a Pd sintetizadas mediante deposición auto-catalítica), y otra altamente porosa. A partir de la composición volumétrica (determinada por EDS, Fig 3a), se aprecia que la zona con morfología de tipo coliflor tiene un elevado contenido de Ni. Por otro lado, se reportó una reducción en el contenido de Ni en las áreas altamente porosas. En el caso de las otras dos muestras (Fig. 3b y c), se observa la microestructura globular típica de las muestras sintetizadas por deposición auto-catalítica. A partir de la observación de las micrografías, se aprecia que las membranas son compactas y libres de defectos. A partir del análisis mediante EDS realizado en distintas zonas de la muestra, se puede concluir que estas membranas presentan una composición homogénea en volumen.

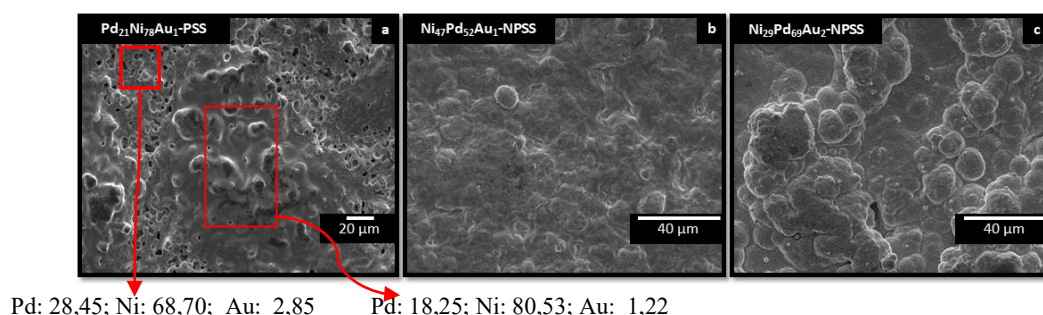


Figura 3. Micrografías SEM de las muestras preparadas: $\text{Pd}_{21}\text{Ni}_{78}\text{Au}_1\text{-PSS}$ (a), $\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1\text{-NPSS}$ (b) y $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2\text{-NPSS}$ luego del tratamiento térmico para formación de la aleación.

La composición superficial de las muestras fue analizada mediante XPS luego de un tratamiento en $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar} - 400^\circ\text{C}$, durante 10 minutos en la cámara de pre-tratamientos del espectrómetro. Luego del tratamiento en atmósfera conteniendo H_2 , pudo observarse que, la señal correspondiente a Ni $2p_{3/2}$ se ubicó a $852,2 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$, mostrando que en las muestras $\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1\text{-NPSS}$ y $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2\text{-NPSS}$, no se observan especies de Ni oxidado en la superficie. En el caso del Pd, no se evidenció un corrimiento significativo de las señales correspondientes a Pd $3d_{5/2}$ y Au $4f_{7/2}$ con respecto al Pd metálico ($EE=335,1 \pm 0,1 \text{ eV}$) y Au ($EE=84,0 \pm 0,1 \text{ eV}$), respectivamente. En la Fig. 4 se presenta el cambio de composición entre la superficie (XPS) y la composición atómica volumétrica (EDS) para las muestras $\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1\text{-NPSS}$ y $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2\text{-NPSS}$ luego del tratamiento en atmósfera reductora a 400°C . La composición atómica superficial de la muestra $\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1\text{-NPSS}$ luego del tratamiento térmico fue de 31,0% Pd, 67,0% Ni y 2,0 % Au, mostrando una marcada segregación de Ni hacia la superficie con respecto a la composición volumétrica determinada por EDS (Pd, Ni, Au). Por otro lado, la muestra $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2\text{-NPSS}$ presentó segregación de Pd hacia la superficie (composición atómica superficial 81,6% Pd, 15,6% Ni y 2,8 % Au).

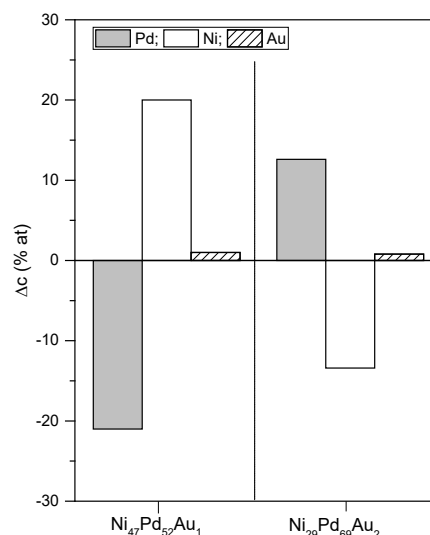


Figura 4. Variación entre la composición superficial y la volumétrica para las muestras $\text{Ni}_{47}\text{Pd}_{52}\text{Au}_1\text{-NPSS}$ y $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2\text{-NPSS}$.

Propiedades permo-selectivas, resultados preliminares.

Se evaluó el flujo de permeación de hidrógeno y nitrógeno puro a través de la membrana $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{64}\text{Au}_7\text{-PSS}$, los experimentos se realizaron en el rango entre 350°C y 450°C , variando la diferencia de presión

a través de la membrana entre 10 y 100 kPa. En todas las experiencias, la presión del lado de permeado se mantuvo a presión atmosférica. En la Figura 5 se presenta el flujo molar de hidrógeno como función de $\Delta(P^{0.5})$, donde puede observarse un comportamiento lineal a las tres temperaturas evaluadas. Este comportamiento está de acuerdo con el mecanismo de solución-difusión observado en este tipo de membranas. El flujo de nitrógeno estuvo por debajo del límite de detección del caudalímetro de burbuja. La membrana presentó una permeabilidad de $1,50 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ a 400 °C, similar a la reportada para membranas de Pd puro sintetizadas. Este comportamiento podría relacionarse con la segregación de Pd hacia la superficie observado en la muestra $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{69}\text{Au}_2\text{-NPSS}$ (Figura 5), la cual fue sintetizada siguiendo la misma secuencia de deposición. Para una membrana de PdNi depositada sobre soportes capilares de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se ha reportado una permeabilidad de $1,92 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ a 500 °C, la cual resultó levemente superior a la de Pd puro sintetizada sobre el mismo tipo de soportes ($1,28 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$) [3]. Si bien en la literatura se encuentran datos de membranas en base a aleaciones de Pd conteniendo Ni, todas contienen como tercer elemento Cu o Ag [10], hasta el momento no se han reportado datos considerando aleaciones PdNiAu. En este trabajo se reportan por primera vez, valores de permeación de hidrógeno a través de membranas de aleaciones PdNiAu. El agregado de Ni como segundo componente en aleaciones basadas en Pd nos permitió obtener membranas con permeabilidades de hidrógeno levemente superiores que las obtenidas en membranas de Pd puro. Es de esperarse que la presencia de Au como componente minoritario, mejore la resistencia química de las membranas en presencia de gases como CO, H₂S.

Conclusiones

Mediante el empleo de deposición auto-catalítica secuencial se desarrollaron exitosamente aleaciones ternarias del sistema PdNiAu sobre soportes de acero inoxidable. Variando la secuencia de deposición y el número de ciclos de Ni, fue posible obtener una aleación homogénea con estructura FCC a 500 °C siguiendo la secuencia de deposición Ni→Pd→Au.

La membrana compuesta $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{64}\text{Au}_7\text{-PSS}$ presentó una permeabilidad de hidrógeno levemente superior comparada con una membrana de Pd puro, lo cual puede estar relacionado con el enriquecimiento superficial de Pd en atmósfera de hidrógeno observado por XPS. Estos resultados son promisorios para su aplicación en procesos de purificación de hidrógeno.

Referencias

- [1] T. Y., Amiri, K., Ghasemzageh, A. Iulianelli A., Chem. Eng. Process. 157 (2020) 108148-108161.
- [2] M. Wang, Y. Zhou, X. Tan, J. Gao, S. Liu, J Memb Sci, 575 (2019) 89-97.
- [3] H. Lu, L. Zhu, W. Wang, W. Yang, J. Tong, Int J Hydrogen Energy, 40 (2015) 3548-3556.
- [4] A.M. Tarditi, C. Gerboni, L. Cornaglia, J. Membr. Sci. 428 (2013) 1-10.
- [5] F. Braun, J.B. Miller, A.J. Gellman, A.M. Tarditi, B. Fleutot, P. Kondratyuk, L.M. Cornaglia, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 18547-18555.
- [6] M. Pujari, A. Agarwal, R. Uppaluri, A. Verma, Appl. Surf. Sci. 305 (2014) 658-664.
- [7] Dalla Fontana, N. Sirini, L.M. Cornaglia, A.M. Tarditi, J. Membr. Sci. 563 (2018) 351-359.
- [8] M.L Bosko, A. Dalla Fontana, A., A. Tarditi, L.M. Cornaglia, Int J Hydrogen Energy, 46 (2021) 15572-194.
- [9] F. Pişkin, T. Öztürk, J. Membr. Sci. 524 (2017) 631-636.
- [10] J.J. Conde, M. Maroño, J.M. Sánchez-Hervás, Sep and Purif Rev. 46 (2017) 152-177.

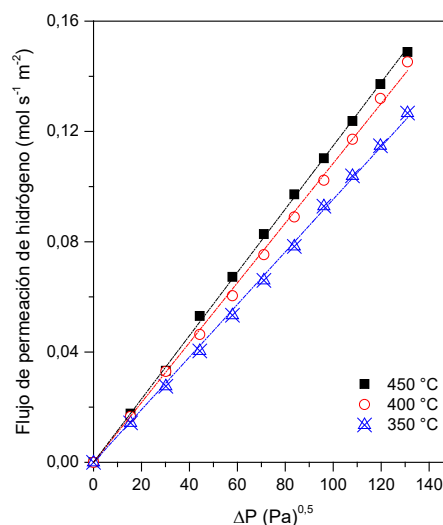


Figura 5. Flujo de H₂ en función de $\Delta(P^{0.5})$ para la membrana $\text{Ni}_{29}\text{Pd}_{64}\text{Au}_7\text{-PSS}$.