

2 Ej. No. 10



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Comportamiento Electroquímico del Sistema Pd - Au

T E S I S

**Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A**

José Alberto González Domínguez

México, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I	INTRODUCCION	... 7
CAPITULO II	REVISION BIBLIOGRAFICA Y FUNDAMENTOS TEORICOS	... 12
	1. Ecuaciones de Difusión	
	1.1 El Proceso de Difusión	... 13
	1.2 Hipótesis Básicas de la Teoría Matemática	... 14
	1.3 Diferentes Tipos de Coeficientes de Difusión	... 15
	1.4 Segunda Ecuación de Difusión	... 17
	1.5 Soluciones de la Segunda Ecuación de Difusión	... 18
	1.6 Métodos de Solución cuando el Coeficiente de Difusión Depende de la Concentración	... 19
	1.7 Dependencia del Coeficiente de Difusión con la Temperatura	... 21
	1.7.1 Tipos de Mecanismo de Difusión	... 22
	1.7.2 Mecanismo por Vacancias	... 23
	1.7.3 Mecanismo Intersticial	... 23
	1.7.4 Mecanismo de Intersticialidad	... 23
	1.7.5 Mecanismo de Intercambio	... 24
	2. Estructura y Propiedades Electrocatalíticas de Aleaciones Pd-Au	
	2.1 Propiedades Generales	... 24
	A. Propiedades Termodinámicas	... 24
	B. Parámetros Cristalográficos	... 26
	C. Ordenamiento	... 26
	D. Propiedades Electrónicas	... 28
	2.2 Preparación de los Catalizadores	... 31
	2.3 Posibles Modelos Teóricos para la Interpretación de las Propiedades Catalíticas y de Adsorción	... 34

	A. Modelo de la Teoría de Bandas	... 34
	B. Modelo de Composición Superficial	... 36
2.4	Propiedades Catalíticas del Sistema Pd-Au	... 41
	A. Quimisorción	... 41
	B. Reacciones del Hidrógeno	... 41
	C. Reacciones del Oxígeno.	... 41
	D. Reacciones de Descomposición	... 42
2.5	Reacciones Electroquímicas	... 42
2.6	Estudios que Muestran Especial Interés en los Cambios en la Composición Superficial en Aleaciones Pd-Au	... 46
3.	Recopilación de Datos Experimentales en el Sistema Pd-Au	
3.1	Introducción	... 51
3.2	Recopilación Bibliográfica	... 52
CAPITULO III	METODO EXPERIMENTAL	... 62
CAPITULO IV	RESULTADOS EXPERIMENTALES	... 65
4.1	Producción de Soluciones Sólidas Pd-Au	... 66
4.2	Deposición de Au sobre Sustratos de Pd	... 71
4.3	Obtención de Curvas Intensidad-Potencial Mediante la Técnica de Voltametría Cíclica	... 74
	a. Electrodo de Au puro	... 80
	b. Electrodo de Pd puro	... 80
	c.1 Electrodo de Pd-Au I	... 80
	c.2 Electrodo de Pd-Au II	... 87
	c.3 Electrodo de Pd-Au III	... 90
	d.1 Solución Sólida con 81% de Au	... 94
	d.2 Solución Sólida con 43% de Au	... 99
4.4	Difracción de Rayos X	... 103

CAPITULO V	DISCUSION DE RESULTADOS	... 108
	5.1 Características Generales	... 109
	5.2 Características de Electrosorción del Sistema Pd-Au...	109
	5.2.1 Electrodo de Pd-Au I	... 109
	5.2.2 Electrodo de Pd-Au II	... 112
	5.2.3 Electrodo de S.S. con 81% de Au	... 114
	5.2.4 Electrodo de S.S. con 43% de Au	... 118
	5.3 Análisis de los Resultados Obtenidos por Difracción de Rayos X	... 120
	5.3.1 Soluciones Sólidas Pd-Au	... 120
	5.3.2 Sistema con Deposición de 1000 Å de Au sobre Pd	... 121
	5.3.3 Sistema con Deposición de 500 Å de Au sobre Pd	... 122
CAPITULO VI	CONCLUSIONES	... 124
	6.1 Diferencias en las Propiedades Electrocatalíticas en los Sistemas Estudiados	... 125
	6.1.1 Soluciones Sólidas Pd-Au	... 125
	6.1.2 Sistemas Pd-Au I y Pd-Au II	... 125
	6.1.3 Comparación entre las S.S. y los Sistemas Formados en Base a Deposición por Sputtering	... 126
	6.2 Estudios de Difracción de Rayos X	... 127
	6.3 Estudios de Difusión	... 128
	6.4 Recomendaciones para Trabajos Futuros	... 129
	6.4.1 Sistemas Formados en Base a Deposición de Au	... 129
	6.4.2 Soluciones Sólidas	... 130
	BIBLIOGRAFIA	... 132

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

Debido a que la catálisis heterogénea es primordialmente un fenómeno superficial, un requisito primario para comprender el comportamiento de los catalizadores sólidos es el conocimiento exacto de su composición química superficial. El que la composición superficial de un catalizador sea ó no la misma que en su seno ha producido serias controversias; hasta hace poco difícilmente cualquier técnica experimental podía dar una respuesta concreta a este hecho. Hace más de un siglo Gibbs (1) predijo que la composición en el equilibrio en la superficie de una aleación podría no necesariamente ser la composición en su seno y además que uno de los componentes podría segregar hacia la superficie. Con el advenimiento de las técnicas experimentales modernas para el análisis de superficies, tales como Espectroscopía de Electrones Auger (AES), Espectroscopía Fotoelectrónica por Rayos X (XPS) ó Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA), Espectrometría de Difusión de Iones (ISS),

Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y Espectroscopía Vibracional, la composición elemental de la capa superficial (hasta de unas pocas capas atómicas) puede ser determinada más ó menos cuantitativamente. Esto representa un tremendo avance sobre la situación de las 3 ó 4 décadas precedentes cuando la quimisorción de gases era prácticamente el único método para probar la naturaleza química de la capa superficial de un catalizador heterogéneo.

Muchos de los estudios recientes en esta área muestran que la composición de la superficie del catalizador en muchos casos puede ser muy diferente de la de su seno. Más interesante para los catalizadores son los cambios que ocurren en su composición química superficial durante los pretratamientos (calcinación, reducción, oxidación, etc.) del catalizador y los que pudiesen ocurrir como una consecuencia de la reacción catalítica misma. Esto sugiere que las especies predominantes observadas en la superficie de un catalizador nuevo en su estado inicial pueden no ser las especies activas mediante las cuales se lleva a cabo la reacción catalítica bajo las condiciones efectivas del proceso. En este aspecto se acostumbra realizar las investigaciones con catalizadores en equilibrio ó usados, las cuales serán más relevantes que las obtenidas sobre catalizadores nuevos, aprovechando que los primeros pueden ser manejados bajo condiciones que no produzcan cambios posteriores en ellos (por ejemplo, los catalizadores metálicos reducidos pueden reoxidarse cuando se exponen al aire). Los cambios de un catalizador nuevo a uno usado pueden revelar también como es que el catalizador se activa y desactiva con el transcurso del tiempo.

El fenómeno de enriquecimiento superficial ha sido estudiado extensivamente en sistemas de catalizadores aleados. Las grandes diferencias entre las actividades de los metales del grupo VIII y del grupo IB han atraído mucha atención, especialmente en los últimos 35 años y la explicación de estas diferencias ha sido estudiada pensando en la manera en la que varía -

la actividad en aleaciones formadas entre pares apropiados de metales. La selección de sistemas de aleación apropiada ha presentado dificultades. La mayoría de los trabajos realizados han sido hechos, naturalmente, con aleaciones que exhiben un intervalo continuo de soluciones sólidas y por lo tanto las aleaciones Pt-Au y Pt-Ag no han sido estudiadas ampliamente dados los intervalos de miscibilidad que presentan. Se ha realizado mucho trabajo con aleaciones Ni-Cu, pero resultados recientes han demostrado la presencia de separación de fases en este sistema y esto ha llamado la atención en la interpretación de trabajos recientes. Los sistemas Pd-Ag y Pd-Au parecen tener miscibilidad completa y consecuentemente, han sido y son objeto de gran interés: Es al sistema Pd-Au que se dirige el presente trabajo.

Además del interés que tiene el sistema Pd-Au como catalizador- hecho que no es meramente académico dada la frecuente mención en la literatura de patentes de catalizadores fabricados en base a este sistema (2-4) - existe la evidencia (5-7) de que tiene aplicaciones en forma de películas delgadas para su uso en circuitos impresos de artículos electrónicos por razones de su conductividad, adherencia y confiabilidad. Dado que en los casos en los cuales el sistema se aplicará en forma de películas delgadas (el espesor de las películas puede ser de 0.1 ó menos) la estabilidad difusional de las películas es de singular importancia, se han realizado estudios sobre difusión de especies en dichas películas.

El presente trabajo pretende estudiar el comportamiento del sistema Pd-Au tanto desde el punto de vista electroquímico como de estabilidad difusional, ya que existe una fuerte relación entre ambos fenómenos. Se estudian tanto soluciones sólidas (no seremos capaces de afirmar que se están estudiando aleaciones debido a causas que se mencionarán en apartados posteriores) Pd-Au, como sistemas en los cuales se depositarán mediante la técnica de Sputtering (técnica de deposición al vacío) capas de Au sobre sustratos de

Pd. Se intentarán dilucidar las propiedades electrocatalíticas que ambos sistemas pudieran poseer. Para tal efecto, se emplearán técnicas potenciotáticas. Asimismo, se tratarán de encontrar las variaciones en la composición química en el seno de los especímenes estudiados y de ser posible, es decir, sí se cuenta con el equipo apropiado, estudiar los cambios superficiales que pudiesen ocurrir.

Ya que el presente trabajo es un compromiso entre la Electroquímica y la Difusión, se tratará de dilucidar tanto el mecanismo como las ecuaciones que rigen al fenómeno de difusión tanto bajo la acción de barridos cíclicos de potencial como de procesos de recocido al aire de acoplamientos bimetalicos Pd-Au. Sin embargo, dadas las limitaciones en el equipo el análisis del proceso de difusión será meramente cualitativo, no restando este hecho la trascendencia que tiene el conocer que especie es la que ha migrado hacia la superficie y que consecuencias produce esto tanto en el comportamiento de los acoplamientos como de las soluciones sólidas.

CAPITULO II

REVISION BIBLIOGRAFICA

Y

FUNDAMENTOS TEORICOS

1. Ecuaciones de Difusión

1.1 El Proceso de Difusión

La difusión es el proceso mediante el cual y como resultado de movimientos moleculares aleatorios, ocurre el transporte de materia de una parte a otra otra del sistema.

La tendencia de las partículas a mezclarse se realiza gracias a la agitación térmica. La transferencia de la sustancia se realiza mediante el movimiento desordenado de las partículas (átomos, iones, moléculas). Este movimiento tiene lugar igualmente en ausencia de la diferencia de concentración, pero en ese caso no tiene carácter orientado y no origina el surgimiento de un flujo de difusión.

El proceso de difusión implica una tendencia del sistema a aumentar la entropía al mezclarse y a nivelar espontáneamente la concentración. La fuerza motriz del proceso de difusión es la diferencia de potenciales químicos en diversos puntos del sistema, sin embargo, casi no se utiliza el concepto de potencial químico: la descripción formal del proceso y el análisis de los meca-

nismos de transferencia es más conveniente hacerlos limitándose a la idea - del gradiente de concentración como única fuerza motriz del proceso.

1.2 Hipótesis Básicas de la Teoría Matemática

Ya que la transferencia de calor por conducción se debe también a movimientos moleculares aleatorios, existe una analogía entre ésta y el proceso de difusión, la cual fue reconocida por Fick (1855), quien fue el primero que dio a la difusión una base cuantitativa. Básicamente adoptó la ecuación matemática de conducción térmica derivada algunos años antes por Fourier (1822). Por lo tanto la teoría matemática de difusión en sustancias isotrópicas, se basa en la hipótesis de que la velocidad de transferencia de sustancia difusora a través de una sección de área unitaria, es proporcional al gradiente de concentración, lo cual queda expresado en la 1a. Ley de Fick:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots 1.1$$

donde F es la velocidad de transferencia por unidad de área, C es la concentración de la sustancia difusora, X la coordenada espacial medida normal a la sección y D es el llamado coeficiente de difusión. El signo negativo de la ecuación anterior surge debido a que la difusión ocurre en la dirección opuesta a la del aumento de concentración.

Debe de enfatizarse que la ecuación 1.1 es consistente en general sólo para un medio isotrópico, en el cual la difusión transcurre sólo en la dirección del eje X y además debe de cumplirse que la concentración de soluto no dependa de las direcciones Y y Z.

El coeficiente de difusión D puede, razonablemente, tomarse como constante, sin embargo, en otros casos depende marcadamente de la concentración.

1.3 Diferentes Tipos de Coeficientes de Difusión

Al poner en contacto dos sustancias (A Y B) que se disuelven ilimitadamente una en la otra en el estado sólido, se forma una mezcla como consecuencia de la difusión mutua de ambos componentes. Designemos el flujo del i -ésimo componente respecto al borde de la muestra inmóvil, en el sistema de coordenadas de laboratorio. Si la difusión transcurre en la dirección del eje X entonces:

$$F_i' = -\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \dots 1.2$$

donde \bar{D} es el coeficiente de difusión mutua.

Si la dimensión del cristal y su densidad no cambian en el curso del experimento, $F_a' = F_b'$ y $dC_A/dx = -dC_B/dx$: en este caso el coeficiente de difusión es el mismo. La magnitud \bar{D} depende: de la movilidad de los componentes, de la interacción entre ellos y de la composición.

La movilidad de cada componente puede caracterizarse por el coeficiente de difusión propio (ó intrínseco) que coincide con el de difusión mutua sólo si son iguales los coeficientes propios de ambos componentes. En el caso contrario cada plano de la región de difusión mutua (en la zona de difusión) se mueve respecto al borde de la muestra en el sistema de coordenadas del laboratorio, en dirección del componente con mayor coeficiente propio: tiene lugar un movimiento de la red como un todo.

Entonces podemos presentar la relación entre los flujos en los sistemas de coordenadas fijo (del laboratorio, F_i') y en movimiento (F_i) como

$$F_i' = F_i + C_i V_k \quad \dots 1.3$$

donde V_k es la velocidad del movimiento de la red, y definir a través del flujo el coeficiente de difusión propio del i -ésimo componente (D_i) respecto al observador en movimiento

$$F_i = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \dots 1.4$$

en ausencia de fuerzas externas, si $D_A = D_B$, $V_k = 0$. Entonces $D = D_A = D_B$.

El coeficiente de difusión propio refleja la movilidad del componente dado de una manera más clara que el coeficiente de difusión mutua, pero a su vez depende de la interacción entre los componentes.

La movilidad del i-ésimo componente puede caracterizarse tanto por los coeficientes propios, como por los coeficientes parciales de difusión (D_{ik}) que se introducen de la manera siguiente:

$$F_i = - \sum_k D_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \quad \dots 1.5$$

y la relación entre los coeficientes propios y parciales es:

$$D_i = D_{ii} + \sum_{k \neq i} D_{ik} \frac{\partial C_k / x}{\partial C_i / x} \quad \dots 1.6$$

En un sistema binario $dC_A/dx = -dC/dx$ y $D_A = D_{AA} - D_{AB}$.

Así pues, si todos los D_{ik} son pequeños, entonces $D_i = D_{ii}$ y por eso muy a menudo los coeficientes propios se diferencian poco de los parciales.

Todos los coeficientes introducidos hasta ahora eran coeficientes de heterodifusión (ó coeficientes químicos de difusión). Más fácil es la interpretación del caso cuando no hay gradiente de concentración ($C_i=0$), y si hay gradiente de concentración de isótopos, concentración de átomos radioactivos (C_i^*), en ese caso:

$$F_i = - D_i^* \frac{\partial C_i^*}{\partial x} \quad \dots 1.7$$

donde D_i^* es el coeficiente de difusión de isótopos. Si los átomos radioactivos son de la misma clase que los no radioactivos, entonces D_i^* es el coeficiente de autodifusión.

1.4 Segunda Ecuación de Difusión

En ausencia de fuentes y sumideros (reacción química, transformación de fase, evaporación y otros) puede considerarse, que la cantidad de sustancia en difusión no cambia, sólo se redistribuye.

La segunda ecuación de Fick describe la variación de la concentración de la sustancia que difunde en el espacio y en el tiempo. Esta ecuación se deduce directamente del balance de masa durante la difusión y la expresión para el flujo.

Si el coeficiente de difusión no depende de las coordenadas y considerando el caso tridimensional, cuando la concentración es función de las tres coordenadas, la segunda ecuación de difusión toma la forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad \dots 1.8$$

ó bien

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad \dots 1.9$$

donde ∇^2 es el operador de Laplace.

Si la difusión es unidimensional, o sea, que el gradiente de concentración es sólo en el eje X, la 2a. Ley de Fick se reduce a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots 1.10$$

En muchos sistemas por ejemplo la interdifusión de metales ó la difusión de vapores orgánicos en sustancias polimerizables, D, depende de la concentración de la sustancia difusora C. En este caso y cuando el medio se considera no homogéneo de forma que D varíe de punto a punto, la ecuación 1.8 se transforma en :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \dots 1.11$$

la cual es la misma que la ecuación 1.8 cuando el coeficiente de difusión es unitario.

1.5 Soluciones de la Segunda Ecuación de Difusión

La segunda ecuación de difusión representa una ecuación diferencial en derivadas parciales, y para resolverla, hay que nombrar las condiciones de frontera que deben de satisfacer la concentración de sustancia que difunde. Estas condiciones se determinan basándose en un análisis de la situación, en la que ocurre la difusión.

Es imprescindible señalar que dentro del cuerpo sólido la concentración es función continua de las coordenadas y del tiempo, su primera derivada de t , primeras y segundas derivadas de X , Y y Z también son continuas. Las suposiciones mencionadas no se refieren a la superficie del cuerpo sólido, ni a la superficie de separación interior y a un instante en que comienza de difusión de la sustancia: en esos puntos y en ese momento, la concentración y sus derivadas pueden ser discontinuas.

La distribución inicial de concentraciones $C(x,y,z,0)$, puede ser arbitraria pero con mayor frecuencia, esa función es constante ó igual a cero. En lo que se refiere a las condiciones de frontera (condiciones en la superficie), por lo común, en los problemas de difusión se dan ó bien la concentración en la superficie $C(0, t)$, ó bien el flujo $(\partial C / \partial x)_{0,t}$. En casos particulares estas magnitudes pueden ser constantes ó iguales a cero.

La ecuación de difusión se resuelve con diferentes métodos (8). Los principales son: el método de separación de variables (Fourier), el cálculo operacional (Laplace-Carson-Heaviside), el método de la fuente (funciones de

Green).

Para la comprensión y aplicación específica de estos métodos se recomienda la consulta a bibliografía especializada del tema (8-10).

1.6 Metodos de Solución Cuando el Coeficiente de Difusión

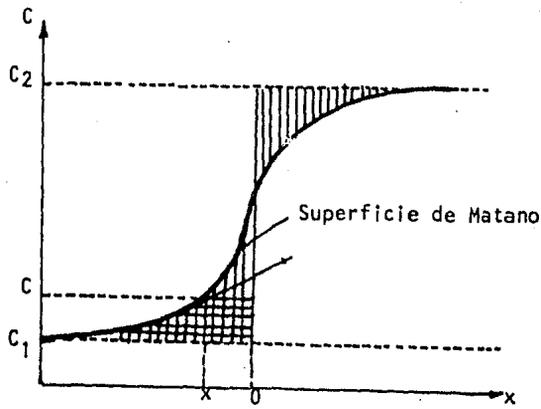
Depende de la Concentración

Un caso de gran interés práctico es aquel en el cual el coeficiente de difusión depende sólo de la concentración de la sustancia difusora. Para encontrar como el coeficiente de difusión depende de la concentración se puede emplear el método de Boltzmann-Matano.

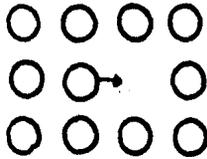
El sentido matemático del método reside en que, si las condiciones iniciales y límite, a las que satisface la ecuación de difusión pueden ser expresadas por $\lambda = x/(t)^{1/2}$, la solución obtenida es también función sólo de $x/(t)^{1/2}$ y es única. Este método permite calcular la relación del coeficiente de difusión mutua $\tilde{D}(C)$ con la concentración utilizando la función $C(x)$ (curva experimental de concentración) en el caso de la distribución inicial continua. En otras palabras las partes constituyentes de la muestra tienen que ser suficientemente grandes para que en los bordes queden zonas "no afectadas" por la difusión. En este caso, cualquier plano de la muestra con una concentración dada, se mueve durante la difusión de manera que su coordenada (x) es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de difusión.

En la Fig. 1.6.1 se presenta la curva de distribución de la concentración de uno de los componentes de la solución sólida, después del recocido para homogeneización de dos muestras semilimitadas: la concentración inicial del componente a la izquierda del límite de separación, al comienzo del experimento era igual a C_1 , a la derecha C_2 ó sea en el intervalo $(-\infty, 0)$ e $(x, 0) = C_1$ y en el intervalo $(0, \infty)$, $C(x, 0) = C_2$. Conforme a la condición de aplicabilidad del método en los extremos de la muestra $(\pm \infty)$ $\partial C / \partial x = 0$ en cualquier instante.

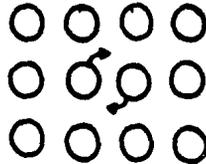
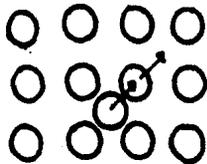
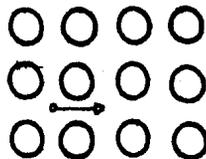
Fig. 1.6.1 El cálculo de $\bar{D}(C)$ por el método de Matano
 ($x=0$ en la superficie de Matano).



Mecanismo de Vacancias



Mecanismo Intersticial



Mecanismo de Intersticialidad Mecanismo de Intercambio

Fig. 1.7.1 Cuatro importantes mecanismos de difusión.

Después de un desarrollo matemático, considerando la existencia de un plano denominado "Superficie de Matano", el cual en general no coincide con el límite de separación inicial ($x=0$) y por el cual pasan cantidades iguales de sustancia en direcciones opuestas, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial C} \bigg|_C \int_{C_1}^{C_2} x dc \quad \dots 1.12$$

en este caso, la coordenada x se toma a partir de la superficie de Matano situada de tal manera que las áreas bajo la curva $C(x)$ a la derecha e izquierda de ese plano (las zonas rayadas verticalmente en la fig. 1.6.1) sean iguales. El valor de $\tilde{D}(C)$ se obtiene por el área medida (en la fig. 1.6.1 esta área esta marcada en cuadrados) y el valor inverso de la tangente a la curva en el punto x . El signo menos en la ecuación 1.12 no debe preocupar, esta claro que $\tilde{D} > 0$ porque siempre:

$$\int_{C_1}^C x dc < 0.$$

El coeficiente $\tilde{D}(C)$ se relaciona con las difusibilidades intrínsecas mediante la segunda ecuación de Darken:

$$\tilde{D}(C) = N_A D_B + N_B D_A \quad \dots 1.13$$

donde N_A y N_B son las fracciones atómicas de A y B respectivamente y D_A y D_B son las difusibilidades propias de A y B respectivamente.

1.7 Dependencia del Coeficiente de Difusión con la Temperatura

Se ha encontrado la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, mostrando la siguiente forma:

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad \dots 1.14$$

donde:

Q = Energía de activación de la difusión (valor constante para un elemento dado).

D_0 = Factor de frecuencia (valor constante)

R = Constante universal de los gases

T = Temperatura absoluta

D_0 = Coeficiente de autodifusión

En esta forma la ecuación puede ser aplicada al estudio de datos experimentales. Los valores determinados experimentalmente de los coeficientes de interdifusión química \tilde{D} , y de las difusibilidades intrínsecas de los componentes D_A y D_B muestran también la misma forma de dependencia con la temperatura. Así, hablando en términos generales, todos los coeficientes de difusión tienden a seguir una ley de activación empírica de manera que para difusión química se tiene:

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp(-Q/RT)$$

$$D_A = D_{A0} \exp(-Q_A/RT)$$

$$D_B = D_{B0} \exp(-Q_B/RT)$$

1.7.1 Tipos de Mecanismo de Difusión

Las magnitudes que entran en las ecuaciones de difusión adquieren sentido físico concreto cuando se conoce el mecanismo de difusión, ó, por lo menos, cuando sobre éste se han hecho algunas suposiciones. Es de notar que la cuestión del modo de translación de los átomos en las redes cristalinas con retículo compacto, no es sencilla. Ya se ha indicado que el tipo fundamental de movimiento que realizan los átomos en los cristales -las pequeñas oscilaciones cerca de la posición de equilibrio- no conllevan a la difusión.

La comprensión actual del problema es debida esencialmente a los trabajos de Ya. I. Frénkel (11) cuyas ideas sobre el papel de los defectos de

la red, particularmente de las vacantes en el proceso de difusión de los átomos, resultarán excepcionalmente fructuosas, dando origen a una clasificación general de los mecanismos de difusión que a continuación se enuncia:

1.7.2 Mecanismo por Vacancias

Se trata de un tipo común de mecanismo de difusión. En el equilibrio termodinámico puede esperarse la presencia de un cierto número de lugares vacantes en la red cristalográfica. Entonces cualesquier átomo vecino a una vacancia puede difundir por medio de un salto hacia la vacancia. El resultado sería un intercambio de posición del átomo y la vacancia.

1.7.3 Mecanismo Intersticial

Es el mecanismo más sencillo de difusión y es también llamado mecanismo intersticial directo. Aquí un átomo intersticial difunde moviéndose directamente de un lugar intersticial a otro, sin causar un movimiento neto de cualquier otro átomo.

1.7.4 Mecanismo de Intersticialidad

Este mecanismo también llamado mecanismo intersticial indirecto muestra diferencias importantes respecto del mecanismo intersticial. Aquí el átomo intersticial se mueve empujando un átomo de la red hacia un sitio intersticial y moviéndose él mismo hacia el sitio de la red. La región centrada sobre un átomo intersticial puede ser llamada una intersticialidad. La localización de la intersticialidad durante un salto elemental en este mecanismo puede moverse hasta el doble de la distancia que pudieran recorrer los átomos individuales por sí mismos.

1.7.5 Mecanismo de Intercambio

Es el más simple de visualizar pero ocurre con poca frecuencia en la práctica y consiste en el movimiento cooperativo de los átomos, pudiendo ser este tipo de intercambio de los tipos simple, cíclico, caudónico (9).

2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS DE ALEACIONES Pd-Au.

2.1 Propiedades Generales

Las aleaciones de Pd con Au forman una serie continua de soluciones sólidas, cúbicas centradas en las caras, sobre el intervalo completo de composición (fig. 2.1.1). Las investigaciones de las variaciones con la composición de la aleación de un amplio rango de propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas han tendido a confirmar la ausencia de cualesquier transformación en el estado sólido (12-15).

A. Propiedades Termódinámicas.

Los calores de formación de aleaciones Pd-Au a 25°C son negativos para todo el intervalo de composición (16), con un valor exotérmico máximo a ~60% de Au*, como se puede ver en la fig. 2.1.2. La dependencia con la composición de los calores de formación de las aleaciones Pd-Au sigue un patrón muy similar al observado en aleaciones Pd-Ag y Pd-Cu (16). La evidencia sugiere que en estos tres sistemas existe un cambio similar en la energía total de Fermi, conforme la banda d del Pd es llenada por los electrones disponibles del metal del grupo IB. No se puede realizar una comparación

* Todas las composiciones de las aleaciones en este trabajo se darán en porcentaje atómico.

Fig.2.1.1 Diagrama de Equilibrio Pd-Au

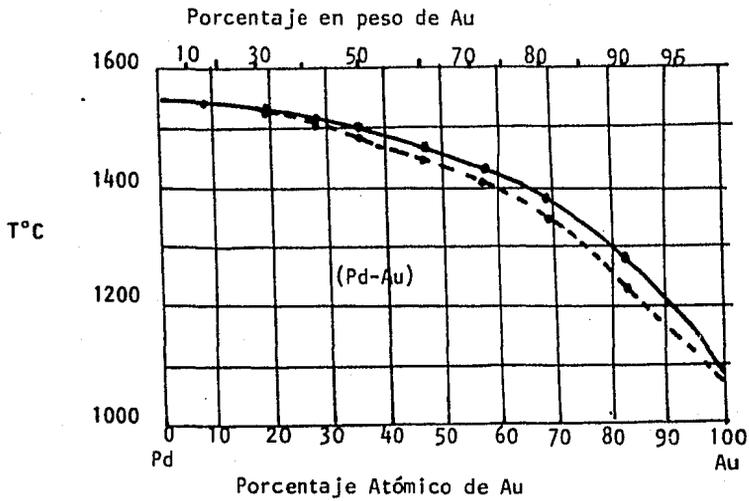
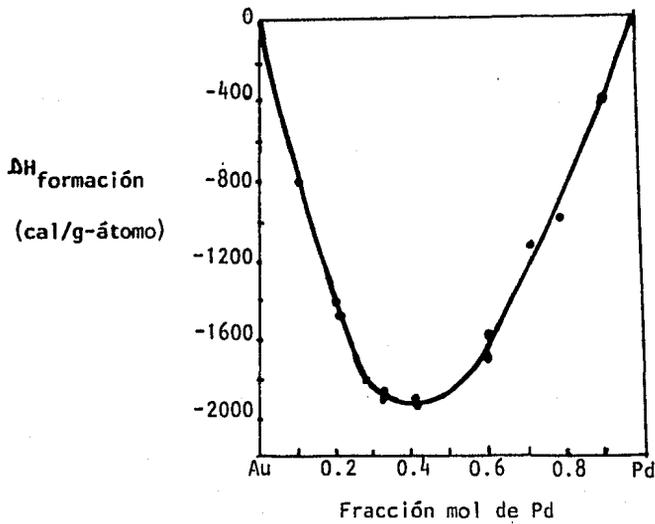


Fig.2.1.2 Calores de Formación de Aleaciones Pd-Au



cuantitativa dada la ausencia de información en las energías relativas de Fermi de los electrones involucrados. Del mismo modo, no es posible relacionar cuantitativamente el aumento observado en la entalpía total y que es de la forma $Pd-Ag < Pd-Au < Pd-Cu$, debido a la ausencia de datos apropiados y de modelos adecuados en forma de dividir las diversas contribuciones energéticas.

B. Parámetros Cristalográficos.

Los parámetros cristalinos de alambres de Pd-Au son a 25°C de 3.8896 Å para Pd puro y 4.0782 Å para Au puro a 20°C (17), con una pequeña desviación de la Ley de Vegard, que tiene lugar a ~60-70% de Au como se muestra en la fig. 2.1.3.

C. Ordenamiento

El hecho de que las entalpías negativas indiquen una atracción para átomos diferentes, sugiere que existe una gran tendencia de ordenamiento en el sistema Pd-Au (16). Este hecho ha sido señalado por algunos investigadores (18-26), atribuyéndosele un ordenamiento de intervalo corto.

La deformación plástica en los metales produce generalmente un incremento en la resistividad eléctrica y se conocen pocos casos en los cuales la resistividad disminuya, atribuyéndose este hecho a la presencia de ordenamiento de intervalo corto. Los alambres de Pd-Au muestran una disminución en la resistividad a -196°C en el rango de 40-90% de Au, con la máxima disminución a ~50% de Au, mientras que las composiciones restantes muestran un aumento en la resistividad (27). En contraste, la resistividad de aleaciones Pd-Au no deformadas muestra un máximo a ~40% de Au. Estos resultados fueron interpretados en términos del desplazamiento del nivel de Fermi causado por la tensión presente en la aleación. Esta consideración podría ser factible de no estar presente el ordenamiento de intervalo

Fig. 2.1.3 Desviación en el espaciado reticular de la Ley de Vegard en aleaciones Pd-Au.

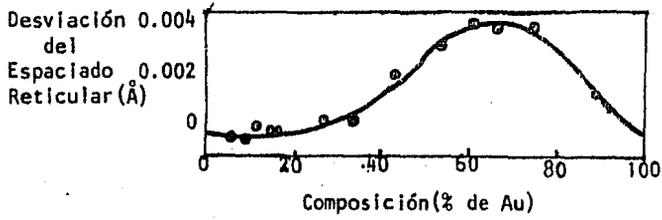
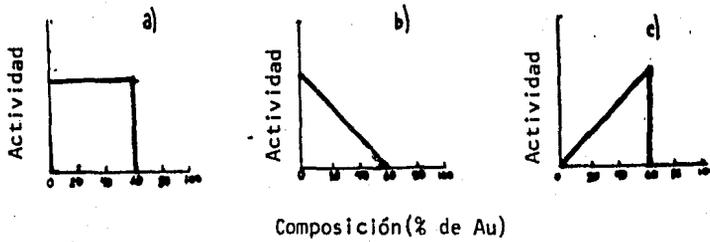


Fig. 2.3.1 Patrones de actividad del modelo de banda simple



corto. Sin embargo, un estudio posterior (21) demostró mediante un análisis por dispersión de Rayos X difusos que ordenamientos de intervalo reducido - estaban presentes en una aleación con 60% de Au. Estos resultados sugieren que éste persiste aún después del trabajado en caliente y del recocido a - altas temperaturas. La presencia de fases ordenadas PdAu_3 y Pd_3Au y no de PdAu ha sido detectada por estudios de difracción de electrones en películas de aleaciones evaporadas, realizado después de calentamiento de 0.5 a 2 hr - (27-29). La temperatura de transformación orden-desorden para aleaciones con 70 a 85% de Au varío desde 750 hasta 850°C con una temperatura máxima para - 80% de Au, y desde 700 hasta 780°C para aleaciones en la región de PdAu_3 , - con una temperatura máxima para 20% de Au. Los resultados indicaron que la estructura PdAu_3 tiene un átomo de Au centrado en cada una de las caras de la celda y un átomo de Pd en cada esquina de la celda unitaria. La difracción de electrones obtenida de las aleaciones Pd_3Au fue muy débil, lo cual indica que el grado de ordenamiento es muy bajo. La estructura del Pd_3Au no fue determinada pero podía esperarse que fuese similar a la estructura del PdAu_3 - con los átomos invertidos. Trabajos mas recientes (29) indicaron que la aleación ordenada PdAu existe, pero mediciones posteriores realizadas con más - precisión fallaron al tratar de detectar cualquier ordenamiento en esta región (30). Se han hecho indicaciones en el sentido de tratar de explicar la gran diferencia en el grado de ordenamiento en las aleaciones Pd_3Au y PdAu_3 , diciendo que el hecho podría ser correlacionado con el llenado de la banda - d, ya que el sistema Pd-Cu muestra las superestructuras PdCu_3 y PdCu pero - no la Pd_3Cu . Es interesante saber que los alambres de Pd-Au usados para determinar los espaciamientos intercrystalinos (17) fueron recocidos al vacío a temperaturas entre 650 y 750°C, las cuales se encuentran debajo de las de transformación orden-desorden y, consecuentemente, las líneas de las superestructuras debieron de haber sido observadas. Similarmente, la ausencia --

de una superestructura detectada por difracción de electrones en una película de 75% Au después de un recocido por 3 hr. a 300°C podría ser atribuible a la demasiado lenta velocidad de ordenamiento a esta temperatura (31).

D. Propiedades Electrónicas.

No se dispone de datos de calor electrónico específico* para aleaciones Pd-Au, pero las susceptibilidades magnéticas de Pd-Ag y Pd-Au son muy similares (32-35) y por lo tanto una estructura de bandas similar puede inferirse para Pd-Au, con la angosta banda 4d cubierta por una ancha banda 6s (36). Se obtuvo la conclusión (36) de que la estructura d^{10} en el átomo del Pd se había convertido en $d^{9.4s.6}$ en el seno del metal, lo que significa que existen 0.6 huecos en la banda d del átomo de Pd. Se propuso un modelo sencillo en el cual los electrones s de los metales del grupo IB disminuían su energía llenando los estados d vacantes del Pd hasta que a ~60% de Au la banda d se llenaba y la aleación se convertía en diamagnética. Conforme la banda d es llenada progresivamente, el nivel de Fermi permanece casi constante, debido a la alta densidad de estados en la banda d pero, en el llenado completo de esta banda, el nivel de Fermi aumenta rápidamente con el incremento en la concentración de Au, dado que la banda s tiene una densidad de estados menor. Una curva aproximada de densidad de estados para Pd-Au fue deducida calculando los calores electrónicos específicos a partir de datos de susceptibilidad magnética (23).

Existe una controversia considerable en lo referente al número de huecos en la banda d del Pd metálico. Las mediciones de susceptibilidad magnética en Pd, Pt y sus aleaciones, indicaron ~ 0.3 huecos en la banda d del Pd en lu-

* El calor específico total se define como la suma del calor específico asociado con la energía vibracional de los átomos y del calor específico electrónico debido a la excitación térmica de los electrones.

gar de 0.6 ó 0.48 (37,38) y esto , fue confirmado en 1965 a través de la aplicación del efecto Hass-Van-Alphen, el cual indicó 0.36 huecos en la banda s lo que significa 0.36 huecos en la banda 4d (39). Este hecho apoyado por cálculos y evidencia experimental, fue confirmado finalmente (40,41).

La aparente discrepancia entre el valor de 0.36 huecos en la banda d y el cambio de comportamiento paramagnético a ~60% de Au fue explicado abandonando el modelo de bandas rígidas en favor del modelo de desplazamiento de bandas, en el cual las bandas s y d retienen su forma original pero, la banda s se mueve a energías inferiores con relación a la banda d durante la combinación, en forma de dar cabida a los electrones extra (38,41-43). Este desplazamiento, se asume como proporcional al contenido del elemento del grupo IB. Se detiene cuando la aleación se convierte en diamagnética.

Una explicación alternativa fue ofrecida (43) en términos del modelo de carga pantalla, en el cual la banda d común no se encuentra uniformemente llena en toda la aleación, sino que sólo en los lugares ocupados por el elemento del grupo IB; entonces un átomo del metal del grupo IB, el cual ha perdido un electrón de valencia, podría tener una carga +e. En base a esto se propuso un modelo en el cual esta carga está apantallada localmente por el electrón de valencia que está siendo usado para llenar los niveles d del átomo IB y también para llenar los niveles d de los átomos de Pd vecino. Así la banda d estará completamente llena cuando haya suficientes átomos del metal IB vecinos a un átomo de Pd dispuesto a llenar su banda d y esto ocurrirá a una composición en la aleación superior a un contenido del metal IB superior al 36%, considerando que el llenado de la banda fuese uniforme. Este tipo de modelo de llenado de la banda d viene apoyado por mediciones ópticas (en base al índice de refracción), en aleaciones de Au y Ag con Pd (31,44) y por estudios con espectroscopía Mossbauer en aleaciones Pd-Au (43). Un modelo similar fue propuesto (45) para aleaciones Pd-Au y Pd-Ag basandose en análisis realizados por espectroscopía Mossbauer (43,46). Dicho estudio indicó

que los electrones s en el Au no dejan los átomos de Au para llenar la banda d del Pd, no existiendo un cambio abrupto en las propiedades de apantallamiento de cargas de los átomos en el punto de llenado de la banda d.

Un estudio reciente realizado con Rayos X (47) indica que para las aleaciones Pd-Au, la banda d es llenada a ~50% de Au y los resultados no pudieron ser interpretados en base al modelo de banda rígida.

Mediciones ópticas (en base al índice de refracción) en aleaciones Pd-Au sugieren que los electrones d del Pd y del Au se encuentran altamente localizados, con un solapamiento para composiciones entre 75 y 100% de Au.

2.2 Preparación de los Catalizadores.

La síntesis química a baja temperatura por medio de hidrazina ó la reducción con borohidruro de sodio ha sido ampliamente reportada para Pd-Au (2-4, 48-54). El borohidruro de sodio produce la reducción inmediata de soluciones acuosas de Pd-Au a temperatura ambiente y la completa aleación ha sido confirmada por difracción de Rayos X. Sin embargo, reportes opuestos reclaman que tanto la adición rápida como la lenta de borohidruro de sodio puede producir una aleación incompleta debido a la más rápida reducción del Au (48, 52, 53). Este método ha sido patentado para la preparación de catalizadores finamente divididos para su uso como electrodos para celdas de combustible pero aún no se ha establecido si existe ó no una aleación completa (4).

La reducción con hidrazina tiene la ventaja sobre el método anterior de que evita la posibilidad de introducir en el catalizador impurezas de boro y sodio, los cuales pueden tener efectos significativos en la actividad catalítica (50,53). La reducción inmediata a temperatura ambiente en disoluciones acuosas de Pd-Au ocurre con la adición de hidrazina(2). Un método patentado demostró que la formación de un hidróxido mixto de Pd-Au producido antes de la reducción con hidrazina seguía dando una aleación, pero si los hidróxidos de Pd y Au se formaban separados y después se mezclaban antes de

la reducción, entonces no se obtenía la aleación (2). Una patente más explícita para la producción de un amplio intervalo de aleaciones de Pd-Au finamente divididas, incluyó una lista de varios agentes reductores los cuales podrían ser usados en pares para producir aleaciones Pd-Au, establecen que la hidrazina es el mejor reactivo para Pd-Au (51).

Los parámetros cristalinos obtenidos por análisis de difracción de Rayos X de las aleaciones Pd-Au preparadas por los dos métodos mencionados anteriormente, fueron determinados encontrándose una diferencia significativa con respecto a los valores esperados, en base a la composición de las sales metálicas empleadas. Se señala además que durante la preparación de los catalizadores no se detectaron pérdidas metálicas (53). La diferencia fue atribuida a la distorsión cristalina y al grado de cristalinidad de las aleaciones finamente divididas. Sin embargo, los parámetros cristalinos de aleaciones Pd-Au preparadas por métodos similares se reportaron como coincidentes con los valores esperados (3).

La deposición de películas de aleaciones Pd-Au ha sido ensayada tanto por evaporación desde una sola fuente como por evaporación de dos fuentes separadas (55-59). El análisis por difracción y fluorescencia de Rayos X se empleó para determinar tanto si la aleación había ocurrido como su composición precisa. Esta se encontró que variaba en alrededor de un 3% en peso sobre el área total de la película.

Laminillas y alambres de aleaciones Pd-Au preparados por métodos metalúrgicos convencionales han sido también empleados. Las aleaciones utilizadas en la determinación de los calores standard de formación de aleaciones Pd-Au (16) fueron preparadas partiendo de Au y Pd con 99.999% de pureza, con las siguientes impurezas presentes en el Pd: 3ppm de Si, 2ppm de Fe, 1ppm de Ca, Cu, Mn y una cantidad en trazas de Ag. Las aleaciones fueron fabricadas por la técnica de fusión al arco en un horno de cobre enfriado por agua; la atmósfera empleada fue una mezcla de gases inertes (He-Ar) y después

de la fusión se sometió la aleación a un proceso de recocido de homogeneización durante una semana a temperaturas cercanas a 1173°K para aleaciones ricas en Au y de 1473°K para aleaciones ricas en Pd. Finalizado el proceso de recocido se templaron los botones de la aleación en agua. Estos fueron laminados hasta obtener una lámina de $1/10$ de pulgada de espesor con un posterior recocido a 1173°K durante 1 semana y fueron posteriormente reducidos a laminillas de 0.004 pulgadas de espesor. Especímenes apropiados de las masas fueron cortados de la laminilla y enrollados dentro de un cilindro de alrededor de 1 pulgada de alto y de $1/8$ de pulgada de diámetro, proporcionandoles un tratamiento final a 1173°K durante 2hr., templando al agua pero sin romper la envoltura de cuarzo. Las composiciones de las aleaciones fueron monitoreadas por pesadas en microbalanza de los elementos Pd y Au durante la preparación de las aleaciones y además las composiciones esperadas fueron verificadas por medio de análisis químico, encontrándose una variación de sólo el 0.5% de la composición esperada.

Catalizadores Soportados:

La consideración más importante en la preparación de cualesquier catalizador soportado es determinar si se forma ó no una verdadera aleación, pero la literatura es muy difusa en ese aspecto y en particular la literatura de patentes, la cual insiste en afirmar que muchos catalizadores Pd-Au no ofrecen ninguna evidencia de aleación. Sin embargo, se han realizado estudios de difracción de Rayos X para confirmar la formación de una aleación de catalizadores Pd-Au soportados en alúmina, los cuales fueron producidos por impregnación con una solución Pd-Au, secado con aire, reducción con hidrógeno a temperaturas hasta de 700°C y evacuación final a 900°C (60). La amplitud de la línea de Rayos X indicó un tamaño de cristallitos de $\sim 400\text{\AA}$. La presencia de una aleación ha sido también confirmada por análisis de Rayos X de catalizadores soportados en piedra pómez preparados por impregnación con

una solución Pd-Au, secado y reducción con hidrazina a temperaturas ambiente ó inferiores. En algunos casos el catalizador reducido fue modificado por tratamiento con una sal de acetatos (63,65,66). Uno de los métodos indica que un catalizador Pd-Au podría ser obtenido por medio de impregnación simultánea con una solución Pd-Au seguida de impregnación con Pd y posterior impregnación de Au (66), lo cual originó de nuevo el surgimiento de la pregunta: acerca de si se había ó no formado una aleación -- completa.

La reducción por hidrógeno ha sido también reportada en la literatura de patentes (67-70). La actividad catalítica de catalizadores Pd-Au soportados en diatomeas, para la hidrogenación selectiva de pequeñas cantidades de acetileno en etileno, se encontró que se mejoraba por medio de tostación selectiva en aire a 350°C del soporte impregnado, con objeto de formar óxidos antes de la reducción en hidrógeno a 400°C (70).

En la mayoría de los casos de preparación de catalizadores soportados Pd-Au, el soporte es impregnado, secado y reducido con hidrógeno ó hidrazina ó bien es calcinado al aire, pero un nuevo método implicó el intercambio de iones del nitrato tetra-amino de Pd con un soporte de cedazo molecular, seguido por impregnación con Au, secado y calcinación en aire (71)

2.3 Posibles Modelos Teóricos para la Interpretación de las Propiedades Catalíticas y de Adsorción

A. Modelo de la Teoría de Bandas

La teoría de bandas simple sugiere que cuando un elemento del grupo VIII es aleado con uno del grupo IB, los átomos llegan a ser indistinguibles. Asumiendo que esta teoría pueda ser aplicable a la superficie de la aleación como a su seno, entonces, la aleación superficial aparecerá como un arreglo de especies adsorbentes de átomos idénticos. Consecuentemente, la concentración

de vacancias por átomo en la banda d decrecerá conforme la concentración del metal del grupo IB aumente, hasta que sea alcanzada una composición crítica de la aleación en la cual sea llenada la banda d. Muchos trabajos con catalizadores aleados han intentado correlacionar el comportamiento catalítico con este modelo, sin embargo, aún existen serias dudas en la interpretación de la teoría de bandas y algunas posibilidades deben de ser consideradas para el sistema Pd-Au:

- i) El modelo de desplazamiento de bandas, en el cual la banda d es llenada a $\sim 60\%$ de Au.
- ii) El modelo de las cargas pantalla, en el cual la banda d siempre es llenada con átomos de Au sobre los átomos de Pd, ocurriendo esto sólo abajo del 60% de Au.

En el primer caso puede existir una banda d común a través de toda la aleación de forma tal que los átomos son indistinguibles, pero ha sido considerado como más probable (72,73) que la banda d se encuentre siempre llena con electrones de Au. Esto implica que el arreglo geométrico de los átomos de Pd con respecto a los átomos de Au en la superficie pudiera ser de importancia dado que los átomos aparecerán diferentes a las especies adsorbentes.

Debe de ser considerada también la disminución en el número de las vacancias de la banda d conforme la banda es llenada, mientras el nivel de la energía de Fermi aumenta sólo ligeramente seguido de un rápido aumento en la energía después del punto de llenado de la banda.

Un punto ulterior, el cual sería de particular importancia para aleaciones soportadas, es la consideración que el tamaño de los cristallitos no ha sido relacionado con las propiedades en el seno del catalizador. Mediciones magnéticas realizadas en Ni indicaron que las propiedades en el seno del metal muestran una disminución para un diámetro de cristallitos de 20 a 40 Å (73). El paramagnetismo de muestras de Pd negro se encontró que disminuía

con la disminución del tamaño de los cristallitos, lo cual sugirió que para cristallitos menores de 160 \AA de diámetro, la estructura se acercaba a la de átomos aislados de Pd (74). Sin embargo, un estudio (75) reportó un aumento en paramagnetismo con la disminución del tamaño de los cristallitos de catalizadores de Pd soportados en sílica, lo cual indicó la presencia de una mayor cantidad de vacancias en la banda d en los átomos superficiales de Pd, con respecto a los de su seno. Se ha sugerido que por debajo de un diámetro de cristallitos de 200 \AA , las aleaciones Ni-Cu, las cuales normalmente muestran separación de fases, podrían existir como una fase simple por debajo de la temperatura crítica (76). De esta forma la interpretación de resultados de catalizadores con cristallitos pequeños debe de ser tratada con precaución.

Sin embargo, cuando estas complicaciones están ausentes, los patrones de actividad esperada en términos del modelo de bandas simple serían como los mostrados en la fig. 2.3.1. Para una reacción que requiere la presencia de huecos en la banda d , la concentración sería esencialmente irrelevante, la actividad se mantendrá constante en las aleaciones ricas en Pd y disminuirá abruptamente hasta 0 en el punto de llenado de la banda (fig. 2.3.1. a).

Si, sin embargo, la concentración de los huecos d es importante, la actividad puede ya sea aumentar ó disminuir con el aumento de la concentración de Au (figs. 2.3.1. b y c). La actividad puede disminuir hasta 0 antes de alcanzar la composición en la cual ocurre el llenado de la banda si es que una concentración mínima específica de huecos en la banda d es requerida para que la reacción pueda ocurrir.

B. Modelo de Composición Superficial.

En contraste con el método anterior donde se pensó que los átomos superficiales tenían las mismas propiedades que los de su seno, este modelo considera sólo los átomos superficiales los cuales pueden ó no tener las mismas pro-

propiedades que los de su seno. En el caso más sencillo, la superficie se considera como un arreglo individual de átomos de Pd y Au y, puesto que la concentración de Pd disminuirá linealmente con el aumento de la concentración de Au, no se espera observar un cambio abrupto en la actividad catalítica conforme cambia el contenido de aleante.

La interpretación de las propiedades superficiales es compleja. Teóricamente, si la ecuación de onda pudiese ser determinada precisamente para el seno del material, entonces, la interrupción de la periodicidad del sistema debida a la superficie podría resultar en nuevas soluciones correspondientes a estados característicos de la superficie y no encontrados en el seno. Se han realizado algunos intentos para la determinación de estos estados superficiales para quimisorción (77-80). Un tratamiento alternativo consiste en considerar las valencias libres de los átomos superficiales debidas a sus bajos números de coordinación (73), y esto ha dado origen a la sugerencia de que orbitales altamente direccionados se proyectan desde la superficie debido a la remoción de orbitales degenerados por la partición del campo cristalino. Sin embargo, este tratamiento ha sido criticado basándose en el hecho de que esta partición es relativamente pequeña, de forma que los orbitales d son descritos más exactamente conforme a una distribución de carga Gaussiana (77). Una teoría de bandas visualizada empleando el modelo de Goodenough (81) sugirió que los electrones colectivos t_{2g} ocupaban una banda metálica relativamente ancha, mientras que los electrones e_g ocupaban bandas angostas localizadas con alta densidad de estados. Esta teoría fue usada (81) para interpretar la actividad máxima presente a ~40% de Au. Los resultados fueron correlacionados con el cambio de entropía en la promoción de un electrón a una banda localizada para la adsorción de un intermediario de la reacción. Esto dio origen a la sugerencia de que este cambio de entropía podría seguir una tendencia similar con la composición de la aleación, como

ocurre con el poder termoeléctrico el cual muestra un mínimo a \sim 50% de Au (82).

Se observa una gran incertidumbre en la interpretación de las propiedades superficiales y la situación se complica aún más dada la considerable evidencia disponible, la cual sugiere que no sólo la composición superficial es diferente de la del seno, sino que también los átomos superficiales son móviles bajo algunas condiciones (83,84). Cuando el sólido total es partido en forma de producir dos superficies nuevas, los átomos se reacomodan para producir el estado con la menor energía. Debido a que el Au tiene una energía superficial menor que la del Pd, es de esperarse un enriquecimiento superficial (87). Sin embargo, esto podría ser contrarrestado por el aumento de energía debido al cambio en el espaciado reticular de la superficie enriquecida con respecto al seno. Una visualización alternativa es que la superficie se estabiliza a sí misma por la formación de un cierto número de defectos (84). La función trabajo de películas evaporadas, las cuales poseían Pd y Au, se encontró que aumentaba generalmente durante el recocido. El valor de equilibrio se encontró a la temperatura de Tamman, la cual es de alrededor de $1/3$ de la del punto de fusión en $^{\circ}\text{K}$ (59). Este resultado sugiere que los átomos superficiales son móviles. El cambio de las funciones trabajo sería entonces atribuible a la remoción de fallas cristalinas y de planos cristalinos inestables. Estudios de Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) en Pd, Au y Ag han indicado que ocurren arreglos superficiales con distintas fases ordenadas y desordenadas existentes sobre intervalos de temperatura bien definidos (84).

Los resultados obtenidos en catalizadores Ni-Cu sugieren que la exposición al hidrógeno a temperaturas inferiores a 100°C puede causar enriquecimiento superficial de Ni (85), puesto que se encontró un aumento en la actividad catalítica. Sin embargo, otros factores fueron involucrados dado que el Ni puro fue envenenado por el tratamiento, y a temperaturas muy altas la canti-

dad de hidrógeno químisorbido podría ser pequeña y consecuentemente el enriquecimiento superficial debería de ser menor.

Un estudio de la oxidación de monóxido de carbono sobre un catalizador soportado en sílica, mostró una disminución significativa en la energía de activación durante un periodo de 5 días, siendo atribuible este hecho a la reordenación estructural del Pd en la forma de complejos del tipo Pd-O, debido a que el monóxido de carbono por si mismo no tuvo efecto alguno (86). Este hecho estuvo de acuerdo con los resultados obtenidos con catalizadores de Pd soportados en alúmina, los cuales mostraron una mayor sinterización en atmósfera de oxígeno que en el vacío (87).

Estudios de LEED han indicado que también en presencia de especies adsorbidas ocurre un reacomodo superficial (84). Esto ha sugerido que los átomos metálicos se encuentran dislocados de sus posiciones normales y que la superficie es reconstruida en arreglos periódicos; sin embargo, mucho trabajo queda por realizar en este campo (84). Debe de recordarse que las impurezas presentes en el seno pueden segregarse hacia la superficie, si esto produce una disminución de la energía superficial. Este efecto ha sido estudiado por AES sobre superficies de Ni (84).

Los resultados anteriores indican que no sólo la superficie puede tener una composición diferente de la de su seno, sino que también la composición y la estructura pueden variar con el transcurso de una reacción ó de un tratamiento. Sin embargo, si el enriquecimiento superficial es un proceso lento ó fácilmente contaminable, su importancia en catálisis puede ser despreciable. Ha sido sugerido que si el enriquecimiento superficial ocurre, entonces puede haber una composición crítica en el seno, en la cual existe un cambio abrupto en la composición superficial y esto podría usarse para explicar el cambio pronunciado en el comportamiento catalítico encontrado a composiciones precisas (90).

La importancia que en la catálisis poseen las propiedades superficiales más que las de su seno, ha sido demostrada para el sistema Ni-Cu (88), en el cual en las aleaciones superficiales $\sim 20\%$ de Ni se encontró que dentro del intervalo de miscibilidad mostraban una quimisorción de hidrogeno muy alta, comparada con la observada en el Cu puro. Este hecho era inesperado en términos de la teoría de bandas, pero se observó además, que la cantidad de hidrógeno quimisorbido era proporcional al contenido de Ni. Sin embargo, el sistema Pd-Au no tiene porque comportarse similarmente y con ese propósito un estudio de la isomerización del neopentano (89) dio origen a la observación de que los átomos de Au son extremadamente sensibles a sus átomos vecinos y consecuentemente muy susceptibles a reacomodos superficiales, debido a la baja-energía requerida (1.1eV) para promover el Au de $5d^{10} 6s^1$ a $5d^9 6s^2$. Así los sistemas Cu-Ni y Pd-Au no pueden visualizarse desde el mismo modelo teórico.

El arreglo geométrico de los átomos superficiales puede ser también de importancia (73,91). Los resultados de la hidrogenación del 2 butadieno sobre alambres de Pd-Au fueron interpretados en términos de la reacción que ocurre en aislamientos de cuatro átomos de Pd(91). Sin embargo, esta condición fue basada en la variación con la composición de la aleación, de la probabilidad que un átomo de Pd tenga en la cara (100) 2,3 ó 4 átomos de Pd como vecinos más cercanos y consecuentemente un cuarteto de átomos de Pd deberían de tener la forma T. De cualquier forma la intuición podría sugerir que esta probabilidad de cuadrado a cuarteto debería de ser considerada. Los intentos para realizar el cálculo de esta probabilidad cuadrado-cuarteto por medio de teorías sencillas es complicado, debido a la incertidumbre inherente del efecto de vecinos adicionales de Pd al cuarteto de átomos de Pd y por lo tanto el valor de tales cálculos se presta a discusión, excepto quizás por la indicación de una tendencia general.

En resumen, la forma más sencilla del modelo de composición superficial mostrará una disminución lineal de la concentración de Pd en la superficie, a través de la serie de aleaciones y además una reacción que ocurra en los sitios del Pd mostrará asimismo una disminución lineal de la actividad con la composición de la aleación. Este simple patrón puede complicarse con el requerimiento de lugares geométricos específicos; además el enriquecimiento superficial y la movilidad pueden también influir. Modelos más complejos (92) implican una combinación de los modelos de banda y superficiales, con un aumento correspondiente en la complejidad de los patrones de actividad.

2.4 Propiedades Catalíticas del Sistema Pd-Au.

Dada la gran cantidad de trabajos realizados con el sistema Pd-Au, se listara sólo el tema y la bibliografía correspondiente, de tal forma que el lector se pueda dar cuenta tanto de las aplicaciones que el sistema posee, como donde encontrar trabajos relacionados con el tema de su interés:

A. Quimisorción

A.1 Quimisorción de monóxido de carbono (47,53,59,92).

A.2 Quimisorción de oxígeno (53,56,93-96).

A.3 Sorción y difusión de hidrógeno (96-125).

B. Reacciones de Hidrógeno

B.1 Recombinación de átomos de hidrógeno (126-128).

B.2 Conversión del para-hidrógeno (80,129).

B.3 Intercambio metano-deuterio (107).

B.4 Hidrogenación del benceno (130).

B.5 Hidrogenación del buta 2-dieno (160).

C. Reacciones de Oxígeno

C.1 Recombinación de átomos de oxígeno (126).

C.2 Oxidación del metano (131).

C.3 Oxidación del etileno (50,53,132,133).

C.4 Oxidación del monóxido de carbono (94,134).

D. Reacciones de Descomposición.

D.1 Acido fórmico (57,135).

D.2 Oxido nitroso (61,136,137).

D.3 Peróxido de hidrógeno (49,52).

2.5 Reacciones Electroquímicas.

Muchos trabajos han sido realizados sobre el sistema Pd-Au, particularmente para su uso en celdas de combustible. Dada la importancia del trabajo realizado por Damjanovic et al (138,139), un resumen del mismo será expuesto a continuación:

Damjanovic et al estudiaron la reducción de oxígeno en electrodos de aleaciones Pd-Au en solución ácida. Observaron por vez primera que el cambio de la pendiente $dV / d \log i$ para la reducción ocurría a una composición exacta de la aleación, la cual podía ser relacionada con el llenado de los orbitales de la banda d en las aleaciones. Dado que el coeficiente $dV / d \log i$ rara vez varía con el cambio de mecanismo de la reacción, los autores concluyen que el cambio de pendiente depende de la estructura electrónica de la aleación. Se observa que el mecanismo de la reducción de oxígeno en un electrodo de Pd en solución ácida se caracteriza por una primera etapa de transferencia de carga, siendo ésta la que controla la velocidad de reacción, bajo condiciones de adsorción de Temkin de Intermediarios de reacción. En los electrodos de Au, cuando éstos no muestran una cobertura significativa de especies que contienen oxígeno en el intervalo de potencial en el cual éste es reducido (138,139), el primer paso también es el que controla la velocidad, pero las condiciones de adsorción son las de Langmuir. La cinética de la reducción de oxígeno en estos dos casos fue muy diferente. En los electrodos de --

Pd, la pendiente de Tafel es $-RT / F$ y la de los electrodos de Au es $-2RT / F$. En adición a estas diferencias, la actividad a por ejemplo 0.8 V (ENH), fue 1000 veces superior en el Pd que en el Au.

Damjanovic et al determinaron para cuatro electrodos de aleaciones Pd-Au de diferentes composiciones, la velocidad de reducción de oxígeno, i , a varios potenciales de electrodo, V . Los electrodos empleados se encontraban en la forma de alambres. En la fig. 2.5.1 se grafican las pendientes de Tafel $dV / d\log i$ contra la composición atómica de las aleaciones. Todas las aleaciones ricas en Pd tuvieron pendientes cercanas a $-RT / F$ tal y como se observaban en el electrodo de Pd. La aleación rica en Au tuvo una pendiente de Tafel de $-2RT / F$, igual que la observada en los electrodos de Au. Así, se observó que el cambio de pendiente ocurría a composiciones de las aleaciones con más del 25% y menos del 50% de Au, es decir, el cambio ocurre en el punto en el cual las vacancias de la banda d son llenadas.

Una explicación propuesta por los autores para el cambio de pendiente de Tafel desde $-RT / F$ hasta $-2RT / F$, se basa en que si para la quimisorción de oxígeno ó de las especies que lo contengan en estos dos metales nobles, se requieren vacancias en la banda d (ó bien orbitales parcialmente llenos en el tratamiento de enlace de valencia), entonces existe una cobertura intermedia de las especies que contienen oxígeno en todas las aleaciones con 40% ó más de Pd. El mecanismo para la reducción de oxígeno en las aleaciones ricas en Pd correspondió a un enlace fuerte y dado el alto recubrimiento de la especie O intermedia, se pudo establecer que existían las condiciones de adsorción de Temkin y se estableció también que en el primer paso de transferencia de carga la pendiente de Tafel es $-RT / F$.

A 60% ó más de Au, la adsorción de especies que contenían oxígeno fue muy baja, tal y como se encontró en el Au (139). El mecanismo para la reducción de oxígeno procedió entonces bajo las condiciones de adsorción de Langmuir y para el mismo paso determinante de la velocidad (el de transferencia de car-

Fig. 2.5.1 Gráfica de la pendiente de Tafel vs. la composición atómica de aleaciones Au-Pd.

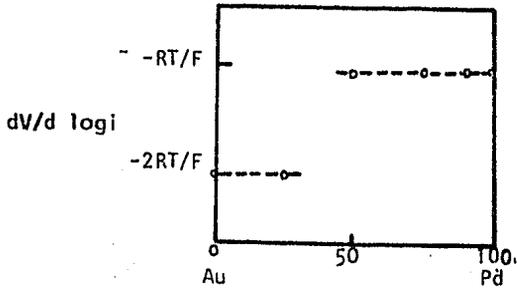
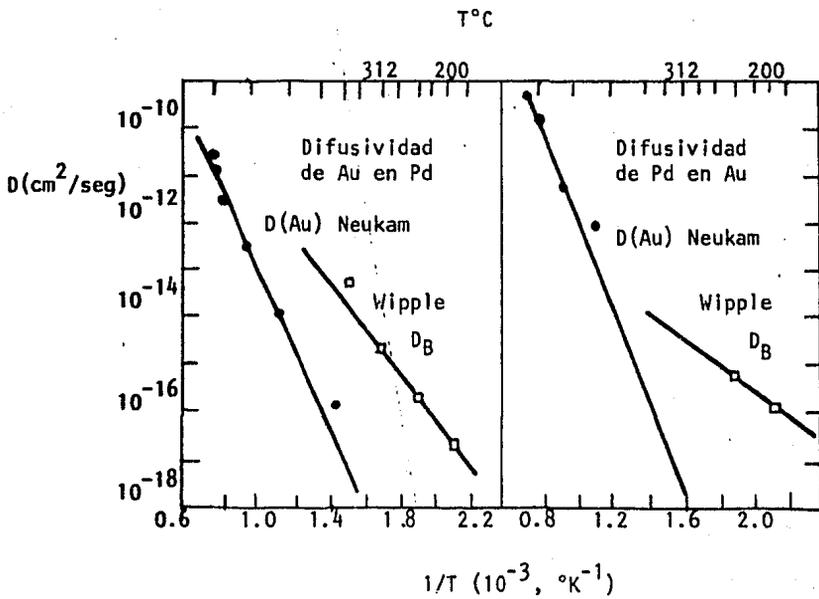


Fig. 3.2.1 Coeficientes de difusión de Au en Pd y Pd en Au.



ga) se encontró que la pendiente de Tafel era $-2RT / F$.

Estudios realizados similares a los efectuados por Damjanovic et al, fueron efectuados por Fishman et al (54,140). Estos autores emplearon aleaciones Pd-Au finamente divididas, químicamente reducidas. Observaron en ellas un cambio en la actividad catalítica a composiciones entre 35 y 40% de Au. Observaron también que en soluciones alcalinas el máximo ocurría a 50% de Au, y ocurría a 35% de Au en laminillas planas de aleación. La diferencia fue atribuida al cambio en la naturaleza del óxido formado entre estos dos tipos de aleaciones. La actividad de esos sistemas disminuyó a valores muy bajos para composiciones entre 70 y 85% de Au, lo cual fue relacionado con la formación de la fase ordenada PdAu₃.

Schuldiner et al (141) estudiaron la evolución electrolítica de hidrógeno en botones de aleaciones Pd-Au. Observaron una rápida disminución de la actividad conforme aumentaba el contenido de Au de 0 a 60%. Esto era seguido de un descenso mucho menor más allá de este punto, lo cual sugirió que esto era de importancia. Sin embargo, Holleck et al (142) no encontraron ninguna evidencia para que ocurriese el cambio de comportamiento en el punto de llenado de la banda d y se sugirió que la discrepancia entre ambos trabajos se podría atribuir al hecho de que Schuldiner et al compararon sus resultados con aleaciones que contenían cantidades constantes de hidrógeno en lugar de haberlas comparado con aleaciones a actividad constante.

Aleaciones Pd-Au reducidas químicamente, las cuales contienen entre 35 y 64% de Au, han sido patentadas para usarse como electrodos (3) asegurándose que éstas son más resistentes que el Pd, al emvenenamiento por trazas de CO. Se sugirió que esta mejora en la resistencia podría ser relacionada con un cambio en las fuerzas de adsorción relativa del CO, hidrógeno y del hidrocarburo empleado como combustible, conforme la banda d era llenada. Así para Pd puro, el CO fuertemente adsorbido podría eliminar los sitios activos. Las aleaciones con 35 a 64% de Au se comportan electroquímicamente extremadamente

bien, pero los electrodos con 75 a 100% de Au no podrían tolerar una alta densidad de corriente y consecuentemente no fueron apropiados.

La hidrogenación de la benzoquinona ha sido estudiada por un método electroquímico en aleaciones de Pd-Au en polvo (108), notándose que la actividad permanece constante entre 0 y 60% de Au, disminuyendo linealmente hasta cero para Au puro.

Debido al gran número de complicaciones presentes, la interpretación por cualesquiera de los modelos simples es muy difícil.

2.6 Estudios que Muestran Especial Interés en los Cambios en la Composición Superficial en Aleaciones Pd-Au

Wood y Wise (143) estudiaron la composición superficial de aleaciones Pd-Au y Pd-Ag en forma de microesferas; para tal efecto emplearon AES, determinando la concentración superficial relativa por mediciones de las líneas Auger apropiadas. Las microesferas fueron preparadas por la técnica de fusión a la flama dinámica y fueron templadas posteriormente. Antes de la inserción dentro del sistema de vacío del AES, los especímenes de Pd-Au fueron calentados a 725°K por alrededor de 15 min. en una corriente de oxígeno puro. Este pretratamiento removió la contaminación por carbón presente en la superficie. Después del calentamiento prolongado en oxígeno (P=1 atm. a 725°K durante 72 hr.) la superficie de la muestra con 80% de Pd se había enriquecido de Pd, pero la aleación que sólo tenía 40% de Pd se había enriquecido de Au. El espécimen que tenía 60% de Pd no mostró un cambio apreciable en su composición. En el caso de la aleación 80Pd / 20Au, el Pd cubrió la superficie hasta una profundidad de al menos 2 capas atómicas; este hecho no sorprendió a los autores en vista de la afinidad del oxígeno con el Pd para formar un óxido estable; estabilidad que fue confirmada por la ineficacia del recocido en el restablecimiento de la aleación.

Jablonsky et al (144) determinaron la composición superficial de aleaciones Pd-Au por medio de AES. Las muestras fueron obtenidas mediante la fusión conjunta de Pd y Au previamente pesados, calculándose en base a ello su composición. Los botones resultantes fueron laminados en frío obteniéndose tiras de aleaciones las cuales fueron pulidas metalográficamente. Después de que se hubo realizado una cuidadosa limpieza y equilibración de las muestras, encontraron que recociendo las muestras durante al menos 1000 seg a 600°K y posterior temple al aire, se aseguraba una equilibración completa en la composición superficial con respecto a la del seno. Así, también encontraron que los principales contaminantes en las muestras eran el S y el P para el caso del Pd y muestras ricas en Pd; éstas parecen originarse desde el seno de la aleación y fueron removidas por medio de Sputtering y calentamiento simultáneo a 600°C; en las aleaciones ricas en Au y en el Au puro encontraron trazas de carbón y oxígeno, las cuales fueron fácilmente removidas por Sputtering a temperatura ambiente. El Sputtering empleado fue en base al bombardeo de Ar^+ sobre las superficies durante tiempos entre 1000 y 3000 seg y una presión de Ar de 5×10^{-5} torr. Los autores encontraron un enriquecimiento significativo de Au en la superficie, especialmente en la región rica en Pd. Dicha composición superficial se desvía considerablemente de los valores esperados por la teoría de soluciones regulares, especialmente en el caso de aleaciones ricas en Pd. Este enriquecimiento de Au tampoco puede ser justificado por la teoría de esfuerzos en la red dado que, la diferencia en el tamaño de los átomos es pequeña (menor del 5%), tampoco puede ser atribuible al proceso de temple ya que la perturbación causada debería de ser mínima, debido a que el proceso de equilibrio debajo de 600°C es relativamente lento, comparado con la velocidad de temple (de 600 a 400°C en 25 seg) y a que no hay evidencia para que exista una relación para una dependencia de la temperatura de las relaciones de intensidad de los picos Auger con la temperatura de temple.

El parámetro de solución regular, Ω , para la aleación Pd-Au tiene un alto

valor negativo (-620 cal/mol) y debería de esperarse consecuentemente, una fuerte tendencia al ordenamiento; sin embargo no se ha encontrado ordenamiento de largo intervalo en el seno de las aleaciones (145).

Somorjai et al concluyen que tomando en cuenta que de existir ordenamiento de corto intervalo en las aleaciones estudiadas por ellos, la teoría de soluciones regulares no predice cambios significativos en la composición superficial, de forma tal que la discrepancia entre la teoría de soluciones regulares y su experimento no se debe al ordenamiento en la aleación Pd-Au. Jablonsky et al comparan sus valores con los obtenidos por Wood y Wise (143) y explican que las diferencias entre ambos se pueden deber a :

- 1) Wood y Wise no tomaron en cuenta las atenuaciones de los electrones Auger.
- 2) Diferente geometría de la muestra.

Hilaire et al. (146) estudiaron la interacción de oxígeno e hidrógeno con aleaciones Pd-Au de tres diferentes concentraciones. Para ello emplearon AES y Espectroscopía Fotoelectrónica (XPS). Las aleaciones fueron preparadas por fusión a alta temperatura y fueron fabricadas en forma circular y aproximadamente 1cm. de diámetro. Las composiciones en el seno de las aleaciones fueron analizadas por medio de difracción y fluorescencia de Rayos X. Estudiaron aleaciones con 3 composiciones diferentes, a saber, 60, 22 y 13% de Pd. Para el equilibrio en las composiciones se llevaron las muestras a un bombardeo con iones Ar^+ (por -- Sputtering) durante un tiempo de 5 a 10 min, seguido esto de un recocido a 600°C (durante 15 min) y temple posterior a temperatura ambiente. Para el cálculo de las concentraciones se empleó en el AES la altura relativa entre pico y pico y en XPS se midió por pesada del área relativa de los picos. Además consideraron el problema de atenuación de los picos Auger dada la presencia de oxígeno: en Au y Pd puros esta atenuación es muy -

baja, de alrededor del 10% y es casi la misma en ambos metales, por lo que pudo ser despreciada cuando se encontraron pequeñas cantidades de oxígeno en la superficie. Cuando el óxido de Pd se forma, los picos del Pd fueron reducidos por un factor de 1.8, mientras que los picos del Au no fueron -- afectados. Se podría pensar que esto minimizaba la concentración de Pd, -- sin embargo dado que la densidad del PdO es 1.7 veces menor que la del Pd metálico no tiene sentido el introducir un coeficiente de atenuación en sus cálculos y no lo hicieron.

La interacción de oxígeno con las 3 aleaciones fue estudiada (146) en un amplio intervalo de presiones (10^{-6} a 1 atm) y temperaturas (25 a 600°C) Los resultados Auger obtenidos son:

; temperatura ambiente no se detectó adsorción. La interacción del oxígeno con la aleación de 60% de Pd fue notoria a 300°C aprovechando que la presión de oxígeno no era muy baja ya que no hubo adsorción a 10^{-4} torr sino que hasta que fue alcanzada una presión de 1 torr y a esa temperatura, una cantidad apreciable de oxígeno fue quimisorbido. La adsorción de oxígeno siempre resultó en una segregación superficial de Pd alcanzándose concentraciones superficiales de 90% o más, siendo máximo el enriquecimiento para temperaturas entre 500 y 600°C y presiones de oxígeno de 1 torr ó más. Se encontró una relación definida entre la cantidad de oxígeno quimisorbida en la superficie y la segregación superficial del Pd, tanto a altas como a bajas temperaturas. Sin embargo a 700°C la cantidad de oxígeno en la superficie fue menor que la obtenida entre 300 y 500°C y no se detectó enriquecimiento superficial. Calentamientos prolongados hasta 800°C después de experimentar a 700°C (pero no a temperaturas inferiores) resultaron en un aumento de la cantidad de oxígeno en la superficie sin modificación de la composición superficial. El oxígeno desapareció después de calentar entre 800 y 850°C.

La quimisorción de oxígeno en la aleación con 13% de Pd fue mucho más difícil ya que sólo fue posible en un corto intervalo de temperatura (500- a 600°C), cuando la presión era de unas cuantas torr. La cantidad de oxígeno en la superficie fue pequeña y el enriquecimiento superficial de Pd poco significativo, pero reproducible y de sólo un 4%.

Los valores obtenidos por AES y XPS para las 3 aleaciones se encuentran en concordancia con los valores obtenidos en el seno de las aleaciones, esto es para las aleaciones sometidas al proceso de equilibrio (146).

Para las aleaciones sometidas a corrientes de O_2 se llegó a las siguientes conclusiones (146):

Aleación con 60% de Pd:

Los efectos más drámaticos tuvieron lugar en un corto intervalo de temperatura (entre 500 y 700°C), cuando la presión de oxígeno era de al menos 1 torr y los tiempos suficientemente largos, se pudieron alcanzar concentraciones superficiales de hasta un 90% de Pd y aún 100 % de Pd cuando se trabajó con presión atmosférica de oxígeno. No es sorprendente que sea el Pd y no el Au quien migra a la superficie dado que el enlace Pd-O se espera que sea más fácilmente formado que el enlace Au-O dadas las condiciones experimentales del presente trabajo. El examen del espectro XPS reveló tendencias interesantes. Las modificaciones de la banda de conducción fueron una clara indicación de que había ocurrido una oxidación real en la superficie, además se detectó que el óxido se formaba preferencialmente en la superficie. La oxidación fue total con 1 atm de O_2 a 540°C.

Aleación con 22% de Pd:

Se encontró una función casi lineal entre la concentración superficial de Pd y el contenido de oxígeno en la superficie. Sin embargo, a 700°C el oxígeno se quimisorbe en la superficie, pero no ocurrió una segregación superficial. Debe de recordarse que a esta temperatura, el Pd puro no interactúa con el oxígeno. Sin embargo, la quimisorción de oxígeno se torna impor-

tante en este intervalo de temperatura (hasta 800°C) y se sabe además - (146) que estos fenómenos son capaces de explicar el enlace de quimisorción, el cual explicaría la no ocurrencia de segregación del Pd. Se piensa que es el Au y no el Pd el que participa del enlace de quimisorción, mientras tanto algo de oxígeno se disuelve en la matriz y un calentamiento posterior de la aleación conlleva a un aumento en la concentración superficial de oxígeno.

Aleación con 13% de Pd:

La interacción de esta aleación con oxígeno, fue estudiada en un amplio intervalo de temperatura (25 a 600°C) y fue muy débil. El único experimento positivo fue la fijación de una pequeña cantidad de oxígeno en la superficie a 520°C con un muy modesto enriquecimiento de Pd.

Hilaire et al concluye en que parece existir un umbral en las aleaciones Pd-Au en las concentraciones de Pd (alrededor del 15%) debajo del cual no son posibles ni la oxidación ni la quimisorción.

3. RECOPIACION DE DATOS EXPERIMENTALES DE DIFUSION EN EL SISTEMA Pd-Au.

3.1 Introducción.

La estabilidad difusional de películas delgadas y aleaciones Pd-Au es un factor crítico en la determinación de la duración esperada de muchos artículos electrónicos (5,6), asimismo en la determinación de las propiedades electrocatalíticas.

La gran dispersión de valores de coeficientes de interdifusión medidos a composiciones idénticas pero bajo condiciones diferentes, tanto de preparación de las aleaciones como de variaciones en el espesor de las películas, indican la necesidad de técnicas formales para realizar 'in situ' mediciones no destructivas de coeficientes de interdifusión. La técnica de

difracción por Rayos X es particularmente atractiva ya que puede proveer información tanto en lo que se refiere a la composición como a la estructura. Asimismo, avances recientes en técnicas como AES, Retrodispersión de Iones Rutheford (RBS) y SIMS, permiten ahora la medición de perfiles de concentración en profundidad en películas delgadas (147).

La presente recopilación abarca métodos y resultados diferentes para obtener coeficientes de interdifusión en el sistema Pd-Au. Se observa en ella una cierta homogeneidad en la forma de realizar los experimentos y es una compilación de valores encontrados en la literatura en los últimos 10 años.

3.2 Recopilación Bibliográfica.

Metals Handbook (148) reporta valores de coeficientes de difusión a 70°F de Au en Pd y Pd en Au los cuales son respectivamente de 4×10^{-26} y $2 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{día}$. Se observa que el coeficiente de difusión D del Au en Pd es a 70°F el doble del de Pd en Au, lo cual corrobora a priori los trabajos realizados por Kirkendall (149) quien afirma que el elemento con menor punto de fusión en un acoplamiento bimetálico, difunde con mayor rapidez.

Fogel'son et al (150) estudiaron la difusión de Pd y Pt en Au, utilizando el método de difracción por Rayos X. Su procedimiento experimental para la determinación del coeficiente de difusión fue el de depositar capas delgadas de metal difusor en una placa de Au de 200µm de espesor. -- Para ello emplearon el método de deposición al vacío (Sputtering). Las películas depositadas de Pd tenían un espesor de 0.09-0.52 y 0.07-0.3µm de espesor. La placa de Au fue precalentada a 600°C para evitar que la película depositada se desprendiese. De esta forma obtuvieron valores de D para Pd y Pt en Au a temperaturas entre 700 y 1000°C para diversos tiempos de recocido. Las curvas calculadas de D vs. temperatura son como sigue:

Para Pd:

$$D = (0.076_{-0.022}^{+0.048}) \exp \frac{-(46600 \pm 950)}{RT} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Para Pt:

$$D = (0.095_{-0.032}^{+0.048}) \exp \frac{-(48100 \pm 900)}{RT} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Jost (151) reporta los valores de D del Pd en Au (aleaciones con 17.1% de Pd) a 727 y 970°C que son respectivamente de 5.8×10^{-12} y 3.2×10^{-10} cm^2/seg . empleando el método de difracción por Rayos X. Jost también estableció la variación del coeficiente de difusión del Pd en Au vs. temperatura para aleaciones con 17.1% de Pd:

$$D = 1.13 \times 10^{-3} \exp \frac{(-37400/RT)}{\text{cm}^2/\text{seg}}$$

ecuación que es válida en el rango de temperaturas de 727 a 970°C.

En la aplicación a procesos electrocatalíticos es importante determinar el coeficiente de difusión del H en aleaciones Au-Pd, lo cual fue realizado por Maestas y Flanagan (152) usando mediciones electroquímicas (en base al método de adelanto de tiempo) y mediciones de H tomado en un aparato tipo Sievers a presión constante (monitoreando los cambios en el volumen del gas). Sus datos fueron determinados para una serie de aleaciones Au-Pd en el intervalo de temperatura de 0 a 112°C a pequeños contenidos de hidrógeno donde dicho elemento se comporta idealmente. Un contenido de Au de aproximadamente 20% tuvo poco efecto en el coeficiente de difusión no cambiando con respecto al del Pd puro. Para contenidos de Au superiores al 20% los valores de D declinan logarítmicamente con el contenido de Au hasta alcanzar un valor de $D = 7.4 \times 10^{-10}$ cm^2/seg a 37°C para la aleación Au-Pd con 55.7% de Au, la cual tuvo el máximo contenido de Au de las aleaciones investigadas (tabla 3.1)

Tabla 3.1 Difusión de H en aleaciones Au-Pd en el rango de temperatura de 0 a 112°C

Aleación (% de Au)	D a 37°C (cm ² /seg)	D ₀ (cm ² /seg)	Q (kcal/mol)
Pd(ref.153)	3.6×10^{-7}	4.0×10^{-3}	5.75
18.8	3.5×10^{-7}	-	-
26.56	1.7×10^{-7}	-	-
35.1	2.7×10^{-8}	-	-
44.7	3.7×10^{-9}	6×10^{-4}	7.26
55.7	7.4×10^{-10}	-	-
55.7	9.4×10^{-10}	4.8×10^{-4}	8.68
Au (ref.154)	5.91×10^{-8}	5.6×10^{-4}	5.64

Palatnik et al (155) estudiaron la difusión en aleaciones binarias de películas delgadas de Pd-Au y otros sistemas. Encontraron un mecanismo de relajación de los esfuerzos de compresión, dada la transición de secciones individuales de la película del estado bidimensional al estado tridimensional y a un aumento de la superficie de las películas dada la presencia de pequeños tubérculos. En el sistema Pd-Au el aumento en tubérculos fue observado en la zona de difusión de la película de Au. La difusión fue caracterizada junto con los gradientes de concentración, por factores tales como gradientes de microesfuerzos, frecuentemente importantes y con cambios de signo a lo largo de la zona de difusión, a lo largo de los estados estructural y subestructural de las películas y de las condiciones de su preparación.

Hall et al (156) estudiaron la interdifusión en películas delgadas del sistema Ti/Pd/Au, recocidos al aire en el intervalo de 175 a 300°C, usando AES y RBS empleando también mediciones eléctricas y difracción por Rayos X para determinar los perfiles de concentración. Encontraron que los perfiles de composición del Pd en Au están caracterizados por:

- a) Perfiles de concentración en la zona de interfase Pd-Au en función de la función error complementaria.
- b) Las concentraciones de Pd en Au son esencialmente independientes de la profundidad para la mayor parte del espesor remanente de Au.
- c) Debido a la difusión superficial se forma una capa de Pd de aproximadamente 10 a 20 Å.

No encontraron (156) interdifusión de Ti dentro del Pd ó del Au y observaron que las concentraciones de Pd pueden aumentar hasta un 20% dependiendo del tiempo y temperatura de recocido. Los métodos de resistividad fueron empleados para estudiar la interdifusión, dada su alta sensibilidad a pequeñas longitudes de difusión, permitiendo la medición de coeficientes de difusión a bajas temperaturas en tiempos razonables. Obtuvieron coeficientes de difusión de Pd en las fronteras de grano del Au que fueron aproximadamente de 10^{-11} y 10^{-13} cm^2/seg a 300 y 175°C respectivamente. La energía de activación para la difusión en las fronteras de grano fue de 0.87 eV. Los resultados indican que la difusión en las fronteras de grano es inferior en la película de Pd que en la de Au.

El mismo sistema estudiado por Hall et al fue investigado por Poate et al (157) empleando RBS. Realizaron recocidos al aire y al vacío entre 200 y 490°C y las velocidades de interdifusión fueron correlacionadas con la estructura de los defectos usando modelos de difusión aumentada por los defectos. Encontraron que la interdifusión en los acoplamientos Pd-Au y Au-Pd se encuentra dominada por difusión de defectos para temperaturas menores de 400°C. Los perfiles de interdifusión de Au en Pd fueron analizados por el método de Wipple(158) dando una energía de activación de fronteras de grano igual a 0.9 eV. Los perfiles de Au en Pd tuvieron formas características de competición entre fronteras de grano y difusión reticular. Sin embargo, los perfiles de interdifusión de Pd en Au son esencialmente planos, indicando que el Pd se encuentra difundiendo a lo largo de las fronteras de grano con gran rapidez comparada con la difusión

reticular. Analizaron estos perfiles de concentración plana con su modelo de difusión reticular asistida por fronteras de grano y mostraron, con ayuda del modelo de Smoluchowsky (159) que altas densidades de dislocaciones (10^{12} cm^{-2}) eran necesarias para explicar la concentración observada de Pd. Encontraron que la cantidad de Pd interdifundido en Au es mucho mayor que la de Au en Pd y observaron que los perfiles de interdifusión no son muy sensibles a la atmósfera de recocido (vacío ó aire). Un ligero aumento en la cantidad de material interdifundido encontrado en los recocidos al aire se pensó como debido a la inhibición del crecimiento de grano durante el recocido. Asimismo comparan sus resultados con los obtenidos por Neukam (160) el cual determinó el coeficiente de difusión química para acoplamiento Pd-Au a alta temperatura (fig. 3.2.1).

Murakami et al (161) aplicaron la técnica de difracción por Rayos X desarrollada por Houska et al (162-164), al estudio de la interdifusión en películas de Au-Pd (59.2% de Au) de $3.3 \mu\text{m}$ de espesor a una temperatura de 350°C . La técnica consistió en comparar la intensidad de las líneas obtenidas por análisis de Rayos X vs. las calculadas, a partir de perfiles de concentración supuestos. Se muestran los cambios en la intensidad de las líneas de Rayos X durante diferentes tiempos de recocido a 350°C (fig. 3.2.2). Asimismo se muestran las intensidades integradas de Rayos X comparando las intensidades medidas con las calculadas, encontrándose que el método matemático empleado es excelente ya que reproduce con una alta correlación las intensidades medidas (fig. 3.2.3). Dado que encontraron que el Pd difunde mucho más rápido en el Au que el Au en el Pd, una ecuación de difusión no lineal con un coeficiente de difusión fuertemente dependiente de la concentración debería de usarse. Siendo esta parte del problema muy apropiada para el análisis de Boltzmann-Matano, este método fue empleado para los recocidos de 240 y 280 min. Observaron que conforme el tiempo de recocido aumenta, la amplitud de la zona de difusión aumentó y la condición de acoplamiento infinito no puede ser mante-

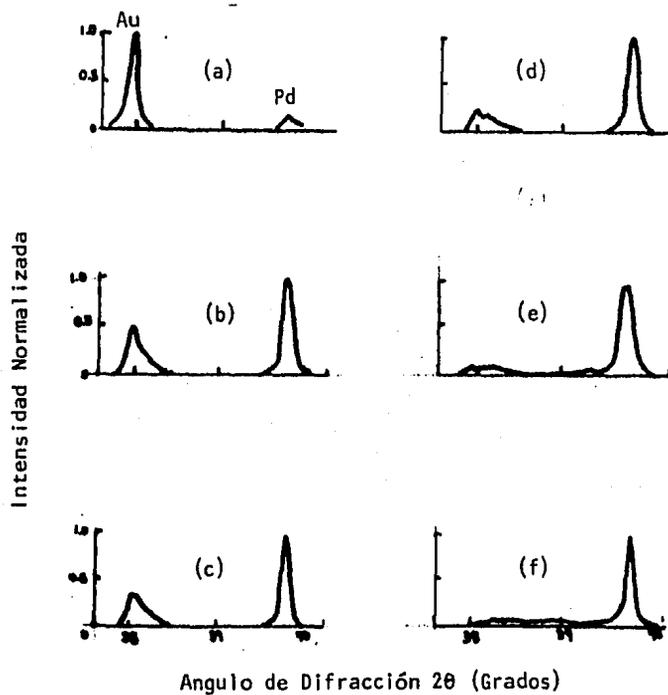


Fig. 3.2.2 Cambios en las Intensidades de las bandas de Rayos X durante recocidos a 350°C . Todas las intensidades en cada figura estan normalizadas a la unidad para el pico más alto. Los difrac_otogramas fueron tomados después de: a) La deposición b) 120 min c) 240 min d) 480 min e) 1150 min f) 3140 min de recocido.

Fig. 3.2.3 Intensidades integradas de Rayos X a) para un espécimen recocido por 240 min y b) perfil de concentración simulado.

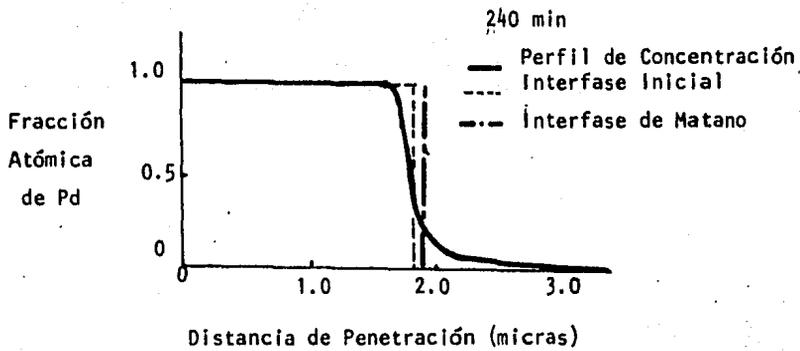
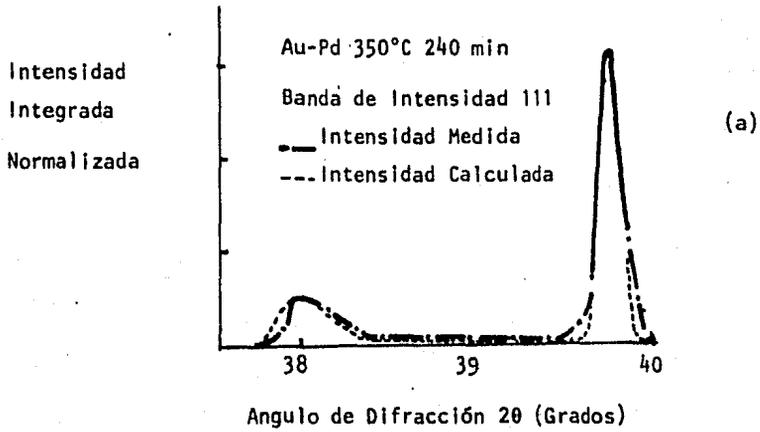


Fig. 3.2.4 Coeficientes de interdifusión obtenidos de los perfiles de concentración de especímenes recocidos por 240 ó 480 min.

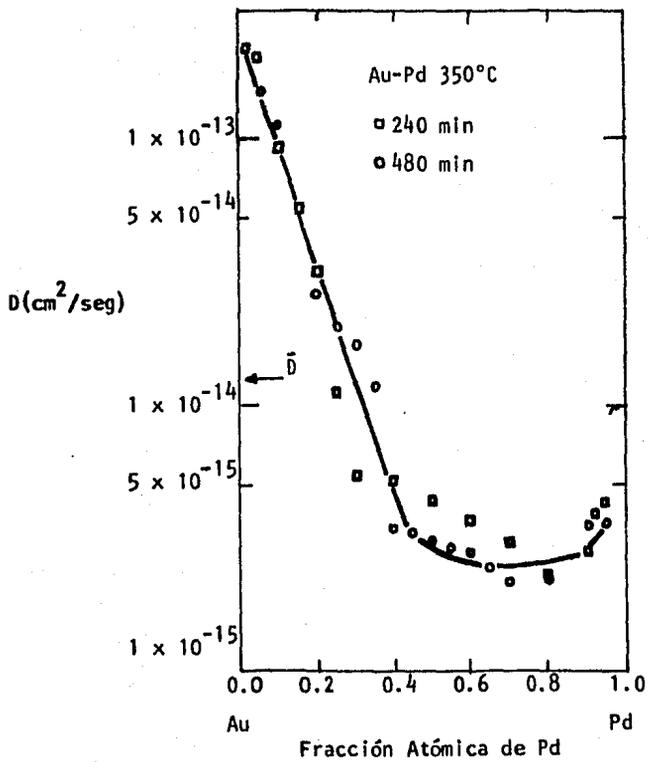
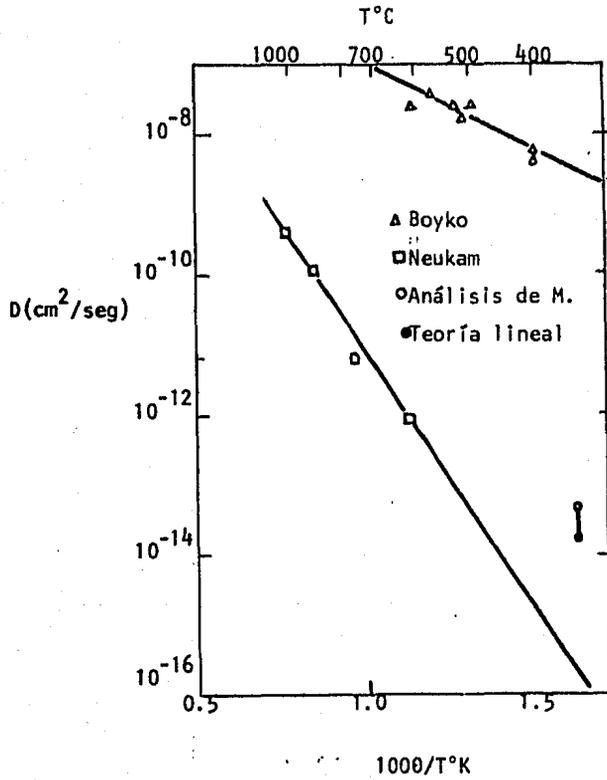


Fig. 3.2.5 Coeficientes de interdifusión vs. el inverso de la temperatura.



nida; sin embargo, dado que ahora porciones substanciales de la película bi-metálica tienen concentraciones que se desvían muy poco de la del promedio - es permisible y como una aproximación, linearizar la ecuación de difusión usando un coeficiente de difusión independiente de la concentración. La difusión lineal pudo entonces ser analizada por metodos standard de Fourier, aplicando este método para recocidos entre 1150 y 3140 min.

Diversos valores de coeficientes de interdifusión \bar{D} obtenidos por Murakami et al (161) están representados gráficamente en función del inverso de la temperatura (fig. 3.2.5). Los valores reportados por Neukam (160) para mediciones a alta temperatura en aleaciones Au-Pd con 17% de Pd y los valores reportados por Boyko et al (165) para películas extremadamente delgadas (100-150 Å) de muestras Au-Pd ricas en Pd, se comparan con los valores obtenidos por Murakami et al (fig. 3.2.5), los dos círculos aislados son sus puntos: el círculo vacío corresponde al valor de \bar{D} obtenido del análisis de Matano a 17% de Pd; el círculo lleno corresponde al valor promedio de \bar{D} obtenido del análisis de difusión lineal en las últimas etapas de envejecimiento. La comparación de los valores de \bar{D} obtenidos por el presente método con respecto a los valores publicados para el sistema Au-Pd, mostró diferencias significativas, las cuales fueron atribuidas a las diferentes imperfecciones de las estructuras encontradas debidas a los diferentes métodos de preparación empleados. Los resultados obtenidos difieren de aquellos obtenidos en películas mucho mas delgadas, lo cual es razonable para películas que tengan buena epitaxialidad. Demostraron(161) el valor del método de difracción de Rayos X desarrollado por Houska et al, el cual fue válido para películas de algunos micrones de espesor en el sistema de solubilidad completa Au-Pd. Murakami et al también proponen que la técnica debería de ser aplicable para un amplio margen de espesores de películas, si se pueden obtener las intensidades de los Rayos X difractadas con una exactitud razonable, además proponen dicho método para probar la estabilidad difusional de artículos eléctricos de espesor pequeño.

C A P I T U L O I I I

M E T O D O E X P E R I M E N T A L

Una descripción detallada de las condiciones y características principales de cada una de las etapas del desarrollo experimental del proyecto, se proporcionara en el siguiente capítulo, por considerarse de mayor relevancia en el presente apartado, resumir solo las diversas etapas de que constó el proceso experimental, de forma tal de tener una visión amplia y en conjunto del mismo.

1) Preparación de soluciones sólidas Pd-Au de diferentes composiciones - con los objetivos de:

- a) Ser empleadas como electrodos de trabajo.
- b) Proponer un método para la formación de soluciones sólidas Pd-Au.

2) Deposición de Au sobre sustratos de Pd, con los siguientes objetivos:

- a) Ser usados como electrodos de trabajo.
- b) Estudiar el fenómeno de interdifusión en acoplamientos Pd-Au.
- c) Comparar las características existentes entre las soluciones sólidas formadas y los sistemas formados en base a deposición.

3) Obtención de curvas intensidad-potencial mediante la técnica de voltametría cíclica, con los objetivos:

a) Estudiar las características de electroadsorción y desorción de los - electrodos previamente formados.

b) Estudiar posibles cambios que pudiese ocasionar el proceso de voltametría cíclica sobre los electrodos de trabajo.

4) Estudio por medio de difracción de Rayos X de los diferentes especimenes estudiados.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Producción de Soluciones Sólidas Pd-Au.

Objetivo:

Producir soluciones sólidas de Pd-Au de diversas concentraciones atómicas con el propósito de fabricar electrodos de trabajo para investigaciones posteriores.

Material Empleado:

Vidrio de cuarzo (tubo de 5cm de diametro, 1m de largo y 3 mm de espesor).

Navecillas de cerámica.

Horno de resistencias de carburo de tungsteno (Vontamp No. 3400, Cia. Dieter).

Gas argón.

Varillas de acero (para la extracción de las navcillas).

Balanza analítica.

Placa de asbesto.

Au y Pd en laminillas.

Procedimiento:

En base a cálculos previos de tal forma de tener los porcentajes atómicos deseados para el desarrollo del proyecto, se pesaron cantidades variables de

de Au y Pd las cuales se listan a continuación:

No. de muestra	a)Au(gr)	b)Pd(gr)	c)Total(gr)	%atómico de Au	%wt de Au
1	0.7655	0.1140	0.8795	78.39	66.20
2	0.5000	0.2000	0.7000	71.41	57.42
3	0.3500	0.4500	0.8000	43.75	29.58
4	0.1352	-	0.1352	100.0	100.0
1+2+4=5	1.4007	0.3140	1.7147	81.68	70.67

$$\%wt \text{ de Au} = \frac{a}{b} \times 100 \quad \%atómico \text{ de Au} = \frac{0.54 \times \%wt \text{ Au}}{100 - 0.46 \times \%wt \text{ Au}}$$

Se elevó la temperatura del horno a 1300°C, proceso que duró 5 días debido a que el horno se encontraba nuevo y se trataba de evitar un choque térmico excesivo en las resistencias. El horno regularmente se usa para la determinación de C y S en aceros.

Dado que se tenía conocimiento de las temperaturas de fusión de los componentes puros Pd y Au eran respectivamente de 1541 y 1064°C, se pensó que era necesario para llevar a cabo la fusión, alcanzar la temperatura de fusión del Pd. Sin embargo, dado que la temperatura de fusión de la aleación caía -- por debajo de esos valores y tomando en cuenta la poca cantidad de muestra -- a fundir, se consideró que esa temperatura sería suficiente para fundir la -- muestra 1 de acuerdo con el diagrama de equilibrio Pd-Au. Para las demás -- muestras sería necesario aumentar la temperatura gradualmente de acuerdo -- con el diagrama de equilibrio.

Otro factor a considerar era que se reportaba en la literatura que el -- Pd formaba el PdO a 700°C y muy bajas presiones de O₂, por lo que sí se realizaba la fusión en la atmósfera natural, la oxidación del Pd en PdO ocurriría fácilmente. Es por eso que durante el proceso de fusión se trabajó -- con una atmósfera inerte, de tal suerte de evitar al máximo la presencia de O₂, para lo cual se hizo pasar una corriente constante de argón gaseoso a --

través del tubo de cuarzo durante el proceso de fusión de la aleación.

Normalmente el horno usa cilindros refractarios para el proceso de determinación de C y S, la muestra a determinarse dichos elementos se coloca en una navecilla de cerámica y se introduce al horno procediéndose a la determinación de los elementos antes citados. Dada la no disponibilidad de dichos -- cilindros refractarios, se pensó en emplear un vidrio cilíndrico de cuarzo de las dimensiones antes citadas. Uno de los parámetros cualitativos para determinar que el vidrio era realmente de cuarzo, fue su birrefringencia, la cual se observaba a simple vista. El tubo de cuarzo fue introducido cuando el horno se encontraba a temperatura ambiente, esto es para evitar choques térmicos. No se esperaba ninguna transformación alótopica del cuarzo por tratarse de sílice vitreo el cual era de alta pureza y en base a esto se le consideró una temperatura de fusión de 1710°C, la cual satisfacía ampliamente el intervalo de temperatura requerido.

Sin embargo, cuando la temperatura apenas superaba los 1000°C se observó que el tubo de cuarzo se empezó a pandear en su parte intermedia (o sea donde el valor de la temperatura en el horno alcanza su valor máximo) y a medida que la temperatura aumentaba se observaba que el pandeamiento se incrementaba, pese a esto, se siguió aumentando la temperatura ya que se consideró que el pandeamiento no iba a ser lo suficientemente pronunciado como para dañar las paredes del horno, hecho que se confirmó posteriormente. El pandeamiento observado se atribuyó principalmente a efectos de impurezas presentes en el tubo de cuarzo, las cuales disminuyeron considerablemente la temperatura de reblandecimiento del mismo.

El tubo de cuarzo estaba provisto de un tapón en cada uno de sus extremos a efecto de poder pasar una corriente de argón durante el proceso de fusión. La corriente de Ar que atravesaba el tubo se descargaba en un vaso de precipitados conteniendo agua.

Preparado el equipo de la manera descrita anteriormente, se procedió a la fusión de la primera muestra. Dado que las laminillas de Pd eran mas -- gruesas que las de Au, se recubrió manualmente el Pd con Au. Acto seguido se introdujo la muestra dentro de la navecilla la cual a su vez se colocó dentro del tubo de cuarzo y se impulsó lentamente (para evitar choque térmico en la navecilla) hacia el centro del horno con la varilla de acero. La temperatura en esos momentos era de 1300 °C y como algo detuvo el movimiento de la navecilla cuando ya se encontraba cerca del centro del horno se extrajo para tratar de observar que era lo que impedía su desplazamiento. Cuando se extrajo la navecilla se observó que ésta se había roto y -- que se había formado el botón de la aleación, signo que nos demostraba -- que la aleación se había formado, como todo lo anterior ocurrió en unos - pocos segundos no hubo tiempo de inyectar argón al proceso.

El botón formado era de color amarillo dado el alto porcentaje de Au en la muestra. Sin embargo, existían algunas dudas de que realmente se hubiese formado una aleación, dado que el tiempo de fusión fué corto y de -- que la temperatura de fusión del Pd era muy superior a la lograda hasta - el momento, además se temía la formación del PdO el cual tenia alta facti**l** bilidad de formación dada la alta cantidad de O₂ existente durante la fusión. Se pensó, sin embargo, como era la idea original, de que dada la po**l** ca cantidad de Pd a fundir, no era necesario alcanzar la temperatura de - fusión del mismo, sino con solo rebasar la temperatura de fusión de la so**l** ución solida sería suficiente, hecho que fue verificado experimentalmente, ya que la temperatura necesaria para la formación de la aleación fue solo un poco superior a la reportada en el diagrama Pd-Au para la composi**i** ción indicada.

Después de que se observó la formación del botón, éste se introdujo -

de nuevo en otra navecilla al horno y esta vez si se impulsó hasta el centro del mismo. Hecho lo anterior, se hizo pasar una corriente de Ar a través del tubo de cuarzo durante aproximadamente 5 min. Lo anterior se llevó a efecto con el propósito de lograr una homogeneización en la composición de la aleación recién formada. Transcurrido este tiempo, se desconectó la corriente de Ar y se extrajo la navecilla, no observándose cambios macroscópicos apreciables en la aleación.

Es importante hacer notar que lo ideal hubiese sido mantener la corriente de Ar durante todo el proceso para evitar la formación de algún óxido de Pd, pero dadas las características del equipo, esto no fue posible y el proceso de inyección de gas fue intermitente.

Dado que la producción de la primera solución sólida (s.s.) había tenido éxito se procedió a elevar la temperatura del horno a 1350°C, para la fusión de la segunda muestra con la cual se siguió el mismo procedimiento:

- Introducción de la navecilla hacia el centro del horno.
- Inyección de Ar con un tiempo de permanencia de 10 min a la temperatura indicada.
- Desconexión de la corriente de Ar y extracción de la navecilla.

Después de seguirse el procedimiento antes indicado, se observó que la fusión no se había efectuado exitosamente ya que el botón no se había formado. Sin embargo, el Au ya no recubría al Pd por lo que se pensó que éste -- había difundido hacia él.

Se elevó entonces, aún más la temperatura, esto es hasta 1425°C y se aprovechó para introducir las demás muestras y observar en cual de ellas se formaban los botones, partiendo desde Au puro (muestra 4) hasta la muestra con sólo 43.75% de Au. Entonces se colocaron las muestras en orden ascendente de contenido atómico de Au y separadas entre sí alrededor de 1 cm.

Se introdujo la navecilla al horno siguiendo el procedimiento descrito

anteriormente, teniéndose ahora como resultado la formación de un botón que abarcaba las muestras 1, 2 y 4 las cuales se habían unido formando un solo botón de color plateado y la muestra 3 se comportó como lo había hecho la muestra 2 anteriormente: el Au ya no recubría al Pd y se consideró que éste había difundido hacia el Pd; sin embargo, no se había formado la aleación esperada.

Se aumentó entonces la temperatura del horno hasta 1475°C y se introdujo de nuevo la muestra 3 con la esperanza de que se formase la aleación, sin embargo aún con un tiempo de permanencia mayor (15 min) ésta no se formó.

Ya no se aumentó más la temperatura del horno, dado que el tubo de cuarzo en el cual se estaba llevando a cabo la experiencia, se había pandeado demasiado y se temía que se pudiese fundir y adherirse a las paredes del horno, y por otro lado se consideró que sería interesante estudiar el sistema formado en esta incipiente aleación formada en la muestra 5.

Resultados

Se obtuvieron dos botones de soluciones sólidas Pd-Au de composiciones atómicas aproximadas de 43 y 81% de Au, los cuales fueron laminados en frío hasta obtener laminillas de aproximadamente $3/20$ mm de espesor. Ambas laminas tenían la misma apariencia (color plateado), sin embargo después de darles un tratamiento de recocido a 600°C durante 20 min con posterior temple al aire, se observó que la s.s. que contenía 43% de Au se cubrió de un color azul-violáceo mientras que la otra conservó su color original.

Las laminillas formadas fueron cortadas en rectángulos de aproximadamente $1 \times 0.7 \times 0.015$ cm.

4.2 Deposición de Au sobre Sustratos de Pd

Objetivos:

- 1) Obtener electrodos de trabajo en los cuales se tenga una capa de Au

de aproximadamente 500 \AA sobre un sustrato de Pd.

2) Obtener una capa de Au de aproximadamente 1000 \AA sobre un sustrato de Pd con el objeto de estudiar la interdifusión en dicho acoplamiento.

Introducción:

En el presente trabajo se empleó la técnica de deposición conocida por Sputtering ó técnica de deposición al vacío. En dicha técnica se crea una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo, constituido este último por una placa del metal a depositar. La cámara en la cual se lleva a cabo el proceso se llena con gas argón a una presión que varía desde 0.05 hasta 0.2 mbar de tal forma que los iones de gas entre los dos electrodos se aceleran en la dirección del cátodo, chocan contra éste y "arrancan" átomos del metal (por ejemplo de una placa de Au). Debido a las repetidas colisiones con las moléculas del gas, los átomos del metal arrancado son deflectados muchas veces, como resultado se observa un plasma difuso de átomos de metal, el cual se deposita en la superficie anódica donde se coloca la muestra a recubrir. De esta forma los átomos del metal alcanzan la placa en todas direcciones, depositándose sobre la misma una capa delgada de metal de una buena conductancia, aún en el caso de superficies muy rugosas.

El espesor de la capa es función de la corriente de emisión aplicada, del tiempo de Sputtering y de la distancia entre el ánodo y el cátodo, los cuales son parámetros fácilmente controlables.

Material Empleado:

Equipo de Sputtering (Balzers SCD 020).

Gas argón.

Bomba Pfeiffer.

Sustratos de Pd:

a) Electrodo de Pd de superficie 1 cm^2 montado en un armazón de re--

sina Araldit D.

b) Lámina de Pd de superficie 1 cm^2 y de espesor aproximadamente de 1 mm.

Procedimiento:

La técnica de operación del equipo Balzers es la siguiente:

1) Colocar el sustrato de Pd en el portamuestras situado dentro de la cámara de vacío del equipo.

2) Cerrar la cámara y escoger los parámetros necesarios para la deposición de la cantidad deseada de Au, en base a gráficas proporcionadas por el fabricante y que fueron:

- a) Distancia entre cátodo-muestra.
- b) Tiempo de Sputtering.
- c) Intensidad de corriente requerida.

3) Hacer el vacío en la cámara mediante la bomba Pfeiffer hasta -- obtener una presión de 0.1 mbar.

4) Dejar entrar la corriente de Ar hasta que una presión de 0.05 mbar sea alcanzada.

5) Iniciar el proceso de Sputtering; presionando "Start" en el equipo, el proceso terminará automáticamente.

6) Ventear la cámara desconectando la bomba y presionando "Mains" -- para permitir la entrada de aire.

7) Durante todo el proceso se hace pasar agua por el equipo para evitar un sobrecalentamiento del mismo.

Siguiendo la anterior técnica se escogieron los siguientes parámetros para la deposición de 500 \AA de Au:

- Distancia entre muestra y cátodo de aproximadamente 30 mm.
- Tiempo de Sputtering de aproximadamente 1.10 min.
- Intensidad de corriente requerida de aproximadamente 35 mA (lo que

equivalía a una diferencia de potencial de 220 V).

Para la deposición de 1000 Å de Au la única variable que cambio fue el tiempo de Sputtering el cual fue de 2,25 min. La deposición de los 500 Å de Au se realizó sobre del electrodo de Pd montado en el armazón de resina mientras que la deposición de los 1000 Å de Au se efectuó en la lámina rectangular de Pd.

Resultados:

Se obtuvieron capas de Au sobre sustratos de Pd las cuales se esperaba que tuviesen un espesor de aproximadamente 500 y 1000 Å, las cuales a primera vista mostraron buena adherencia a los sustratos y regularidad en su espesor.

4.3. Obtención de Curvas Intensidad-Potencial Mediante la Técnica de Voltametría Cíclica.

Introducción:

Para la determinación de las curvas intensidad-potencial se opera generalmente imponiendo un potencial al electrodo sobre el cual va a producirse la reacción electroquímica, es decir, el electrodo llamado de trabajo. Después de un régimen transitorio relativamente corto, la corriente se estabiliza en un valor constante ó ligeramente fluctuante si el régimen de agitación no es perfectamente regular. Después se lleva a cabo la medida de la intensidad (con ayuda de un miliamperímetro ó de un microamperímetro), se varía el potencial y se hace una nueva medida de la intensidad de corriente, estableciéndose punto a punto la curva $i=f(E)$. Puede operarse automáticamente haciendo variar el potencial del electrodo de trabajo y registrándose la intensidad de corriente i , a condición de que la variación de potencial E se lleve a cabo de una forma lo suficientemente lenta para que la corriente registrada corresponda a un ré-

gimen estacionario.

El potencial se aplica al electrodo de trabajo con respecto a otro electrodo cuyo potencial permanece constante, y que es por lo tanto un electrodo de referencia.

El montaje potencioestático comporta el empleo de 3 electrodos, que son: Un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar también llamado contraelectrodo, efectuandose la electrólisis entre los electrodos de trabajo y el auxiliar. El de referencia se emplea para conocer el valor del potencial del electrodo de trabajo no circulando por él ninguna corriente. La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia es estabilizada automáticamente gracias al potencioestado, para lo cual dicho aparato electrónico ordena al generador eléctrico que contiene en su interior, la imposición de la tensión necesaria entre el electrodo de trabajo y el de referencia para que dicha estabilización tenga lugar.

Objetivo:

Obtener curvas intensidad-potencial mediante la técnica de voltametría cíclica (variación lineal cíclica del potencial) a diferentes velocidades de barrido para diferentes electrodos en diferentes electrolitos y para diferentes tiempos de barrido del potencial.

Material Empleado:

Potencioestado-Galvanostato PAR-173 acoplado a un programador universal PAR-175 y a un registrador X-Y Houston modelo RE-0073.

Celda de 3 electrodos:

El recipiente consistía de un matraz de 1 litro de capacidad, con 5 bocas, 4 de las cuales se utilizaban para introducir los 3 electrodos descritos anteriormente (esta celda emplea 2 contraelectrodos de grafito con el fin de mantener simétricas las líneas de corriente y el gradiente de poten-

cial en la solución), la quinta boca era un burbujeador con punta porosa situado frente al electrodo de referencia y por medio del cual se introducía N_2 en la solución para desplazar el O_2 existente en ella. El compartimiento del electrodo de trabajo está separado mediante vidrio poroso del compartimiento de los contraelectrodos (figura 4.3.1).

Solución de H_2SO_4 1M (preparada con R.A. JVC con 95-97% de H_2SO_4).

Solución de $HClO_4$ 1M (preparada con R.A. Baker con 70-72% de $HClO_4$).

Agua bidestilada.

Electrodos de trabajo:

a) Au puro.- Lámina del metal montada en un armazón de resina, de tal forma que sólo se observaba una cara de 0.0314 cm^2 .

b) Pd puro.- Lámina del metal pulido metalográficamente (empleando alúmina hasta de 0.05μ), montado en un armazón de resina, de tal forma que sólo se observaba una cara de 1 cm^2 .

c) Pd recubierto de Au.- Lámina de Pd montada en resina y posteriormente recubierta de Au (500 \AA), se emplearon electrodos recién depositados de Au - (Pd-Au I) y electrodos con deposición de Au realizada meses atrás (Pd-Au II).

d) Soluciones sólidas Pd-Au.- Láminas de las s.s. conteniendo aproximadamente 43 y 81% atómico de Au, de espesor $3/20 \text{ mm}$ y de 0.7 cm^2 de área por lado.

e) Electrodo de Pt platinizado empleado para suspender las laminillas de las s.s. Pd-Au en el electrolito.

Procedimiento:

El montaje potencioestático empleado se muestra en un diagrama de bloques en la fig. 4.3.2.

Todas las experiencias fueron realizadas a temperatura ambiente (aproximadamente a $25^\circ C$), en solución sin agitación y en la cual se burbujeara N_2 gaseoso antes de cada una de las experiencias con el objeto de desplazar el

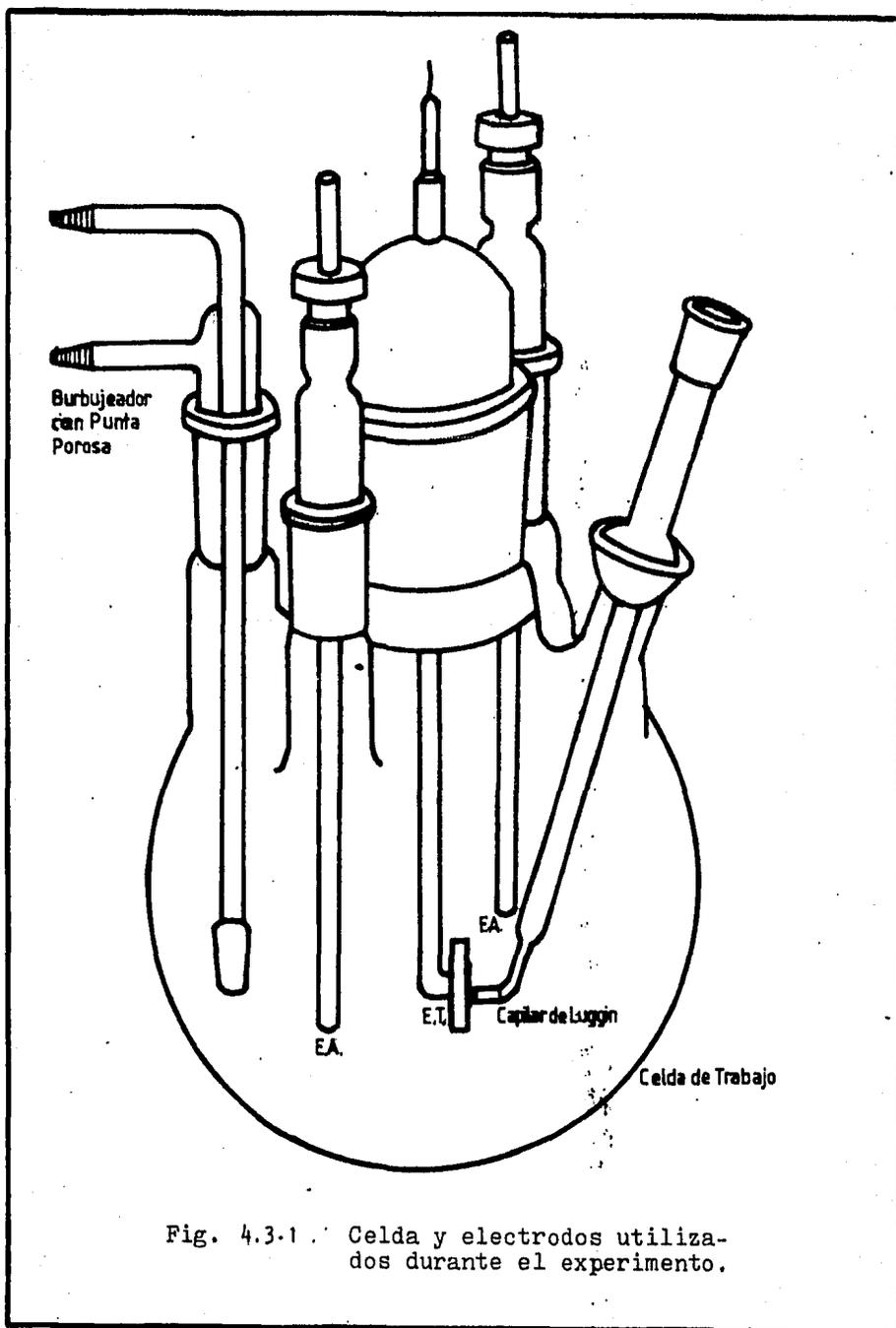


Fig. 4.3.1. Celda y electrodos utilizados durante el experimento.

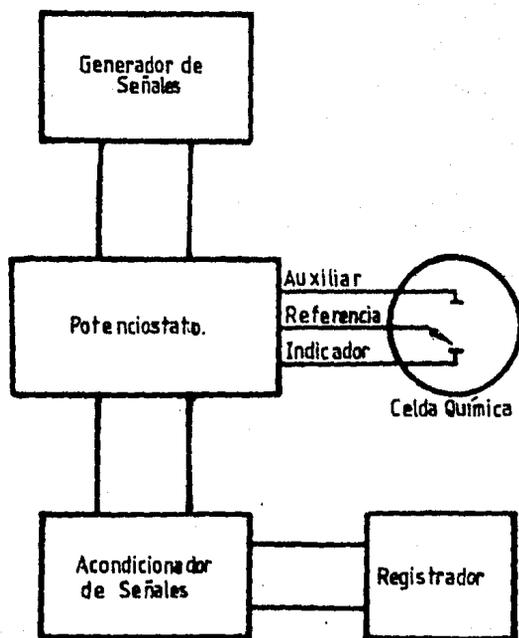


Fig. 4.3.2 Instrumental Electroquímico Generalizado.

O_2 que pudiese existir en el electrolito.

En todos los casos el electrodo de referencia fue el de calomelanos saturado y todos los potenciales (a menos que se especifique lo contrario) en este trabajo seran referidos a dicho electrodo.

Los electrolitos empleados ($HClO_4$ y H_2SO_4) fueron reactivos analíticos, empleándose para el aforo de los mismos con objeto de obtener soluciones 1M agua bidestilada, para tratar de impedir al máximo la presencia de iones ajenos que pudiesen interferir durante el proceso electrodoico. Las soluciones empleadas en cada voltaamperograma fueron disoluciones nuevas que sólo se empleaban para el experimento en cuestión.

En todos los casos el barrido de potencial fue un barrido triangular. La velocidad de dicho barrido se seleccionaba en el programador, así también como el intervalo de potencial en el cual se deseaba trabajar y que en general fue de 0.1 a 1.3 V, escogiéndose el límite inferior en 100 mV para evitar la adsorción de H en los electrodos.

El graficador empleado tenía fijos los límites en el eje de las X, pudiéndose trabajar sólo entre los límites de 0 a 1.5 V, los límites en el eje de las Y eran variables entre 1, 10, 100 μA y 1, 10, 100 mA, escogiéndose se el límite adecuado de acuerdo de obtener la máxima sensibilidad que el equipo pudiese proporcionar.

En los casos en los cuales se estudiaba el comportamiento de los electrodos de Au puro, Pd puro, Pd-Au I y Pd-Au II, éstos se introducían completamente en el electrolito por lo que el área geométrica era la de los electrodos, pero en el caso de las s.s. éstas se introducían sólo aproximadamente hasta la mitad, para evitar interferencia debidas al soporte de Pt-platinizado. En este caso el área geométrica total aproximada fue de 0.7 cm^2 ya que se mostraban las dos caras del electrodo.

A continuación se describirán los voltaamperogramas obtenidos y se especifican las condiciones en las cuales fueron obtenidos:

a) Electrodo de Au puro:

Fue sometido a barrido cíclico de potencial entre 0.1 y 1.3 V a una velocidad de barrido de 40 mV/seg (se escogió esta velocidad sólo para fines comparativos) en medio HClO_4 1M, la escala en el eje de las Y en el graficador fue de 1mA.

Se obtuvo el Voltaamperograma mostrado en la figura 4.3.3 en el cual se observa un aumento exponencial de la corriente el cual se inicia a altos potenciales anódicos (cerca de 1V), se observa también la presencia de un pico de desorción durante el proceso catódico a un potencial cercano a 0.9 V.

Se observó una estabilización del sistema después de aproximadamente 15 ciclos, por lo que el proceso se detuvo después de 20 ciclos.

b) Electrodo de Pd puro:

Se sometió a barridos cíclicos de potencial a velocidades de barrido de 40 y 80 mV/seg entre potenciales de 0.1 a 1.3 V, el electrolito empleado fue HClO_4 1M, la escala en el eje de las Y en el graficador fue de 1 mA. Se obtuvo el voltaamperograma mostrado en la figura 4.3.4.

Se observa un aumento casi lineal, de baja pendiente, de la intensidad conforme el potencial anódico aumenta, proceso que se acentúa con el aumento de la velocidad de barrido y que se inicia a potenciales anódicos cercanos a 0.7 V. El proceso catódico presenta un solo pico a potenciales cercanos a -- 0.44 V desplazándose hacia potenciales mas catódicos conforme la velocidad de barrido aumenta.

Se observó una alta estabilidad del sistema por lo que las curvas mostradas son las obtenidas después de 10 ciclos, mismo período que duró el experimento.

c.1) Electrodo de Pd-Au I:

Este electrodo fue sometido a procesos de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido de potencial: 40, 80 y 160 mV/seg, en un intervalo de potencial de 0.1 a 1.3 V en medio HClO_4 1M, la escala en el eje de las

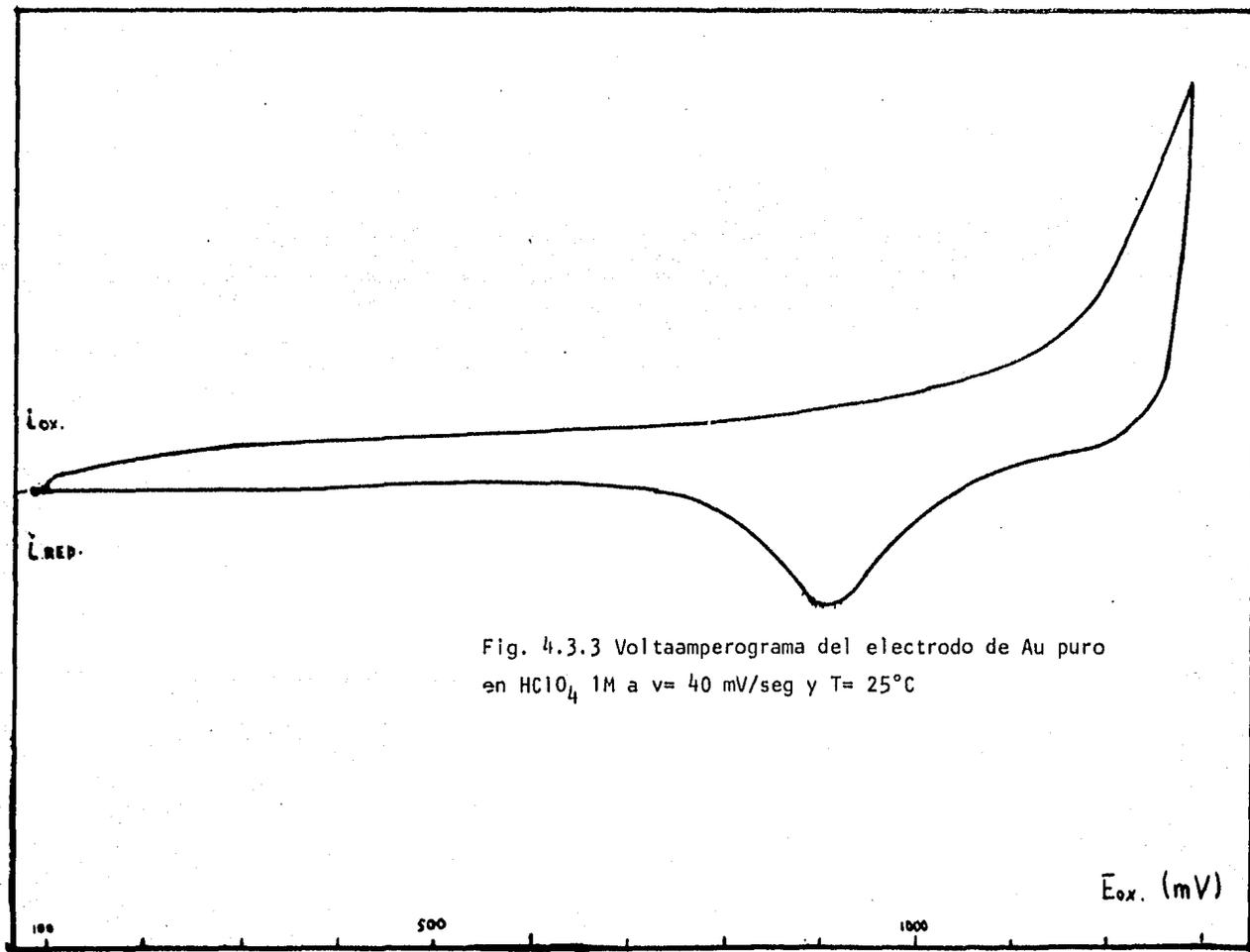


Fig. 4.3.3 Voltaamperograma del electrodo de Au puro en HClO_4 1M a $v = 40$ mV/seg y $T = 25^\circ\text{C}$

Fig. 4.3.4

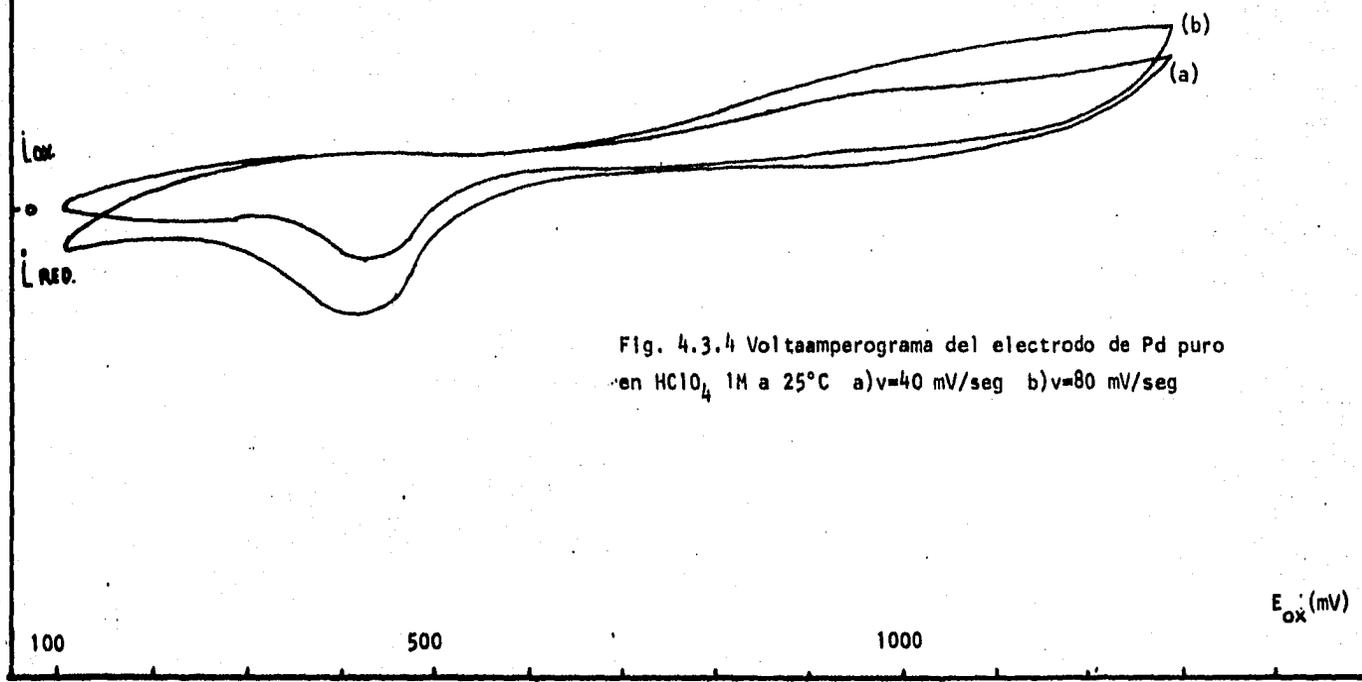


Fig. 4.3.4 Voltaamperograma del electrodo de Pd puro en $HClO_4$ 1M a $25^\circ C$ a) $v=40$ mV/seg b) $v=80$ mV/seg

E_{ox} (mV)

Y en el graficador fue de 1 mA. El voltaamperograma obtenido se muestra en la figura 4.3.5.

Se observó que el sistema es altamente estable ya que no hubo una variación significativa en las líneas de intensidad-potencial. En el voltaamperograma se observa una zona común presente a potenciales anódicos de 0.6 V y la cual evoluciona haciéndose más acentuada a altas velocidades de barrido, se nota que esta zona aumenta exponencialmente conforme se alcanzan altos potenciales anódicos. Durante el barrido catódico se observa que se insinúa la formación de un pico cercano a 1.0 V pero no se pudo demostrar su presencia dadas las limitaciones del equipo de graficación de poseer - escala fija en el eje de las X. Se observa la presencia de picos catódicos bien definidos a un potencial cercano a 0.43 V, el desplazamiento del potencial del pico con el aumento de la velocidad de barrido fue pequeño y se nota un desplazamiento del mismo hacia potenciales más catódicos.

Se integraron los picos catódicos en base a un método gráfico (mediante la aproximación de la regla de Simpson para intervalos discretos) - usándose una calculadora programable Texas Instruments 59 empleando el - programa de biblioteca No. 9 incluido en el Software de la calculadora. La integración de dichos picos permitió conocer la cantidad de electricidad involucrada en el proceso y como dato adicional directo se obtuvo, - también gráficamente la intensidad del pico catódico. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Velocidad de Barrido V(mV/seg)	Cantidad de Electricidad Involucrada $Q(C)/cm^2$	Intensidad del pico catódico $I_p (\mu A)/cm^2$
160	1.9115×10^{-4}	314.71
80	1.8942×10^{-4}	165.29
40	1.8320×10^{-4}	88.29

Partiendo de estos datos se procedió a graficar $Q(\mu C)$ vs $V(mV/seg)$,

$Q(\mu C)$ vs. $I_p(\mu A)$ e $I_p(\mu A)$ vs. $V^{1/2}$ ($mV^{1/2}/seg^{1/2}$), gráfica que se muestra en la fig. 4.3.6.

Asimismo se ajustaron las curvas mediante técnicas estadísticas de regresión lineal mediante un programa aplicable a este efecto (166) y empleado en la misma calculadora programable, obteniéndose los siguientes modelos con sus coeficientes de correlación y sus ecuaciones respectivas:

1) $Q(C) = f(V(mV/seg))$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	0.875	$Q=1.8235 \times 10^{-4} + 5.9875 \times 10^{-8} V$
Exponencial	0.873	$Q=1.824 \times 10^{-4} \exp(3.197 \times 10^{-4} V)$
Logarítmico	0.951	$Q=1.6279 \times 10^{-4} + 5.7345 \ln V$
* De Potencia	0.950	$Q=1.643 \times 10^{-4} V^{0.03064}$

2) $Q(C) = f(I_p(\mu A))$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	0.879	$Q=1.819 \times 10^{-4} + 3.191 \times 10^{-8} I_p$
Exponencial	0.877	$Q=1.819 \times 10^{-4} \exp(1.704 \times 10^{-4} I_p)$
Logarítmico	0.948	$Q=1.560 \times 10^{-4} + 6.239 \times 10^{-6} \ln I_p$
* De Potencia	0.947	$Q=1.584 \times 10^{-4} I_p^{0.0334}$

3) $I_p(\mu A) = f(V^{1/2}(mV^{1/2}/seg^{1/2}))$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	0.996	$I_p = -144.61 + 36.18 V^{1/2}$
* Exponencial	0.996	$I_p = 26.02 \exp(0.199 V^{1/2})$
Logarítmico	0.983	$I_p = -526.45 + 326.73 \ln V^{1/2}$
* De Potencia	1.000	$I_p = 2.985 (V^{1/2})^{1.835}$

* Modelos considerados como los más aceptables.

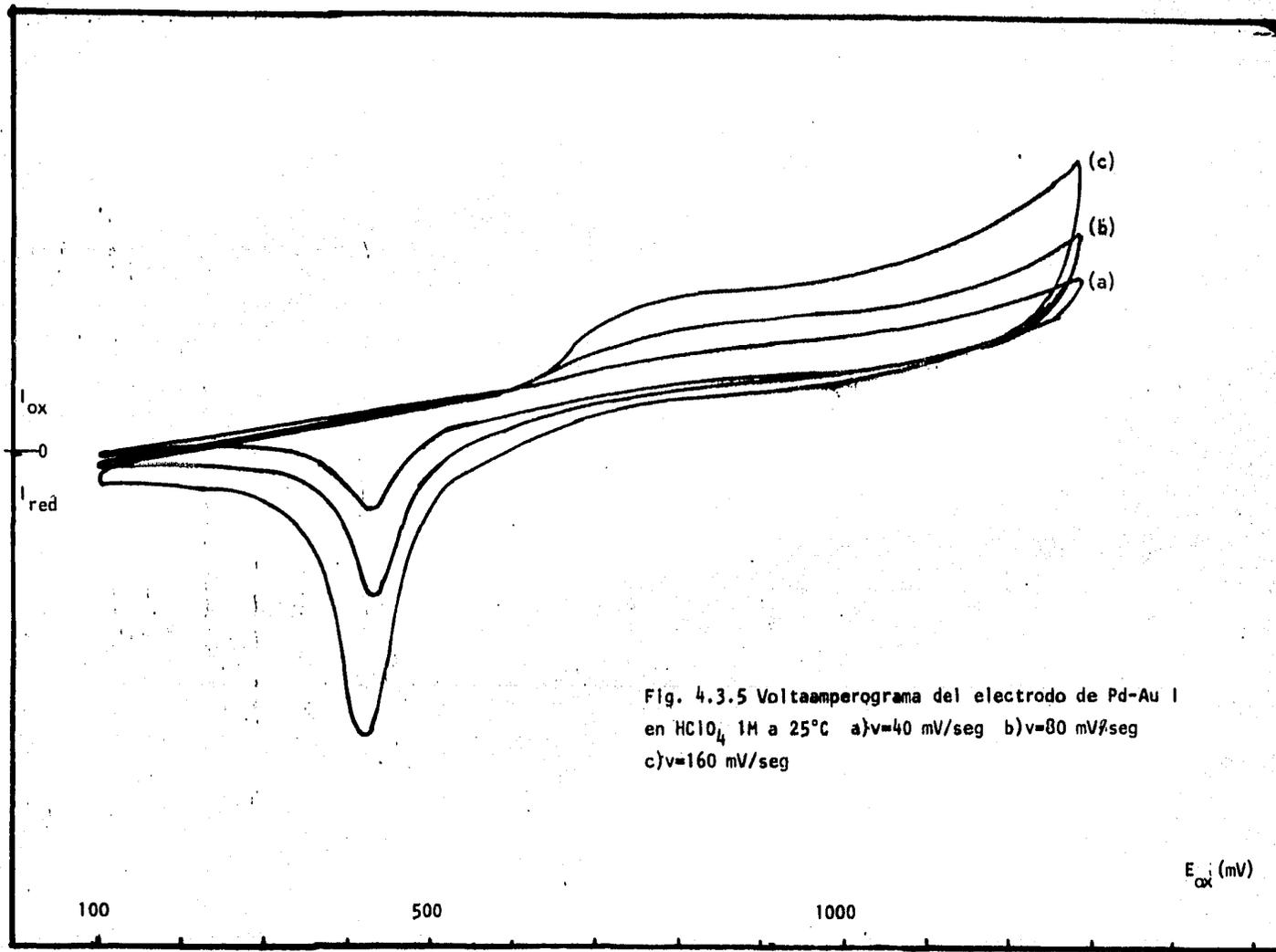


Fig. 4.3.5 Voltaamperograma del electrodo de Pd-Au I
en $HClO_4$ 1M a $25^\circ C$ a) $v=40$ mV/seg b) $v=80$ mV/seg
c) $v=160$ mV/seg

E_{ox} (mV)

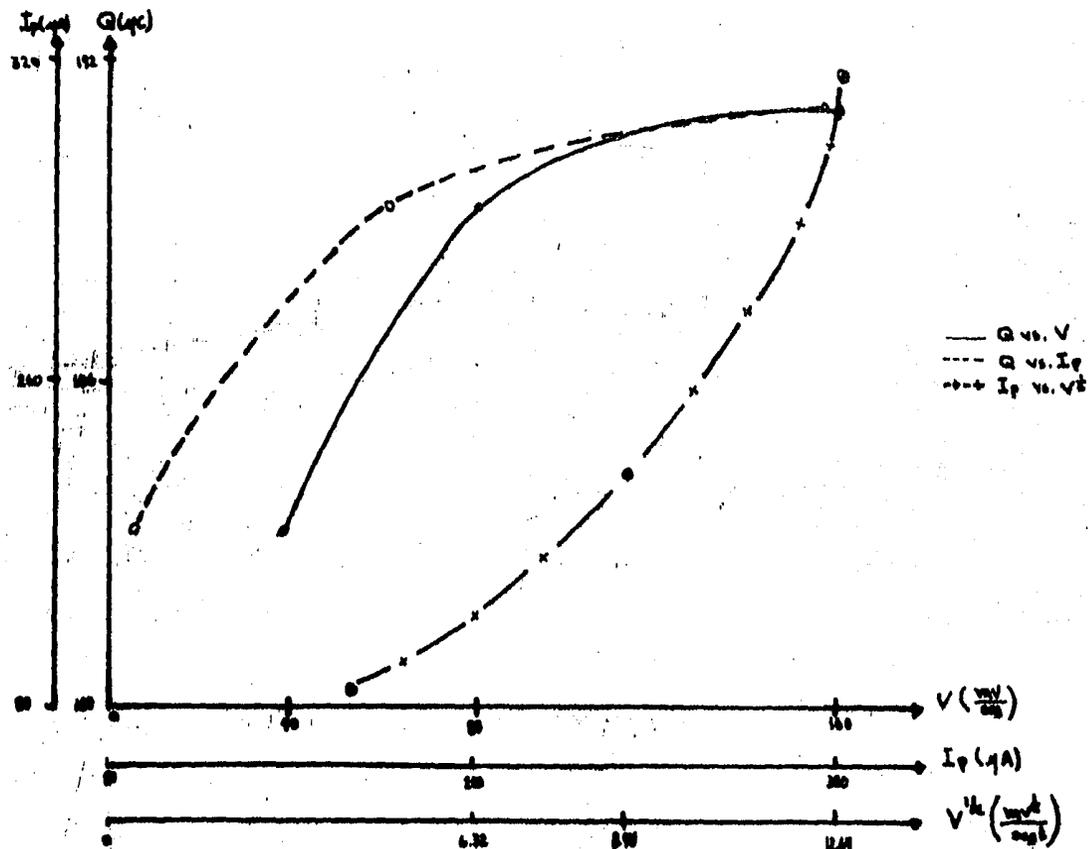


Fig. 4.3.6 Variación de diferentes parámetros electroquímicos obtenidos de la fig. 4.3.5

c.2) Electrodo de Pd-Au 11:

El electrodo fue sometido a procesos de voltametría cíclica para diferentes velocidades de barrido: 40, 80, 160 y 320 mV/seg, entre un intervalo de potencial de 0.1 a 1.3 V en medio H_2SO_4 1M, la escala en el eje de las Y en el gráfico fue de 1 mA. El voltaamperograma obtenido se muestra en la fig. 4.3.7.

Se observó una alta estabilidad del sistema. En el voltaamperograma se nota la presencia de un pico anódico el cual se inicia a potenciales cercanos a 0.55 V, dicho pico se hace más acentuado conforme aumenta la velocidad de barrido y se observa que su crecimiento a 360 mV/seg con respecto al potencial anódico es exponencial. Se observa durante el barrido catódico que a potenciales cercanos a 0.9 V se insinúa una meseta que no pudo ser desarrollada por limitaciones del equipo. Se observa a potenciales cercanos a 0.45 V la presencia de un pico catódico que aumenta de tamaño y que se desplaza hacia potenciales más catódicos conforme aumenta la velocidad de barrido.

De la misma manera que en el caso anterior (c.1) se realizó la integración gráfica de los picos catódicos, obteniéndose los resultados siguientes:

Velocidad de Barrido V(mV/seg)	Cantidad de Electricidad Involucrada Q(C)/cm ²	Intensidad del pico catódico I _p (A)/cm ²
320	1.3153×10^{-4}	382.33
160	1.0848×10^{-4}	205.87
80	1.1832×10^{-4}	117.64
40	1.5822×10^{-4}	76.47

Partiendo de estos datos se procedió a graficar Q(μC) vs. V(mV/seg), - Q(μC) vs. I_p(μA) é I_p(μA) vs. $V^{1/2}$ (mV^{1/2}/seg^{1/2}), gráfica que se muestra en la fig. 4.3.8.

Los modelos matemáticos obtenidos para cada una de las relaciones anteriores fueron los siguientes:

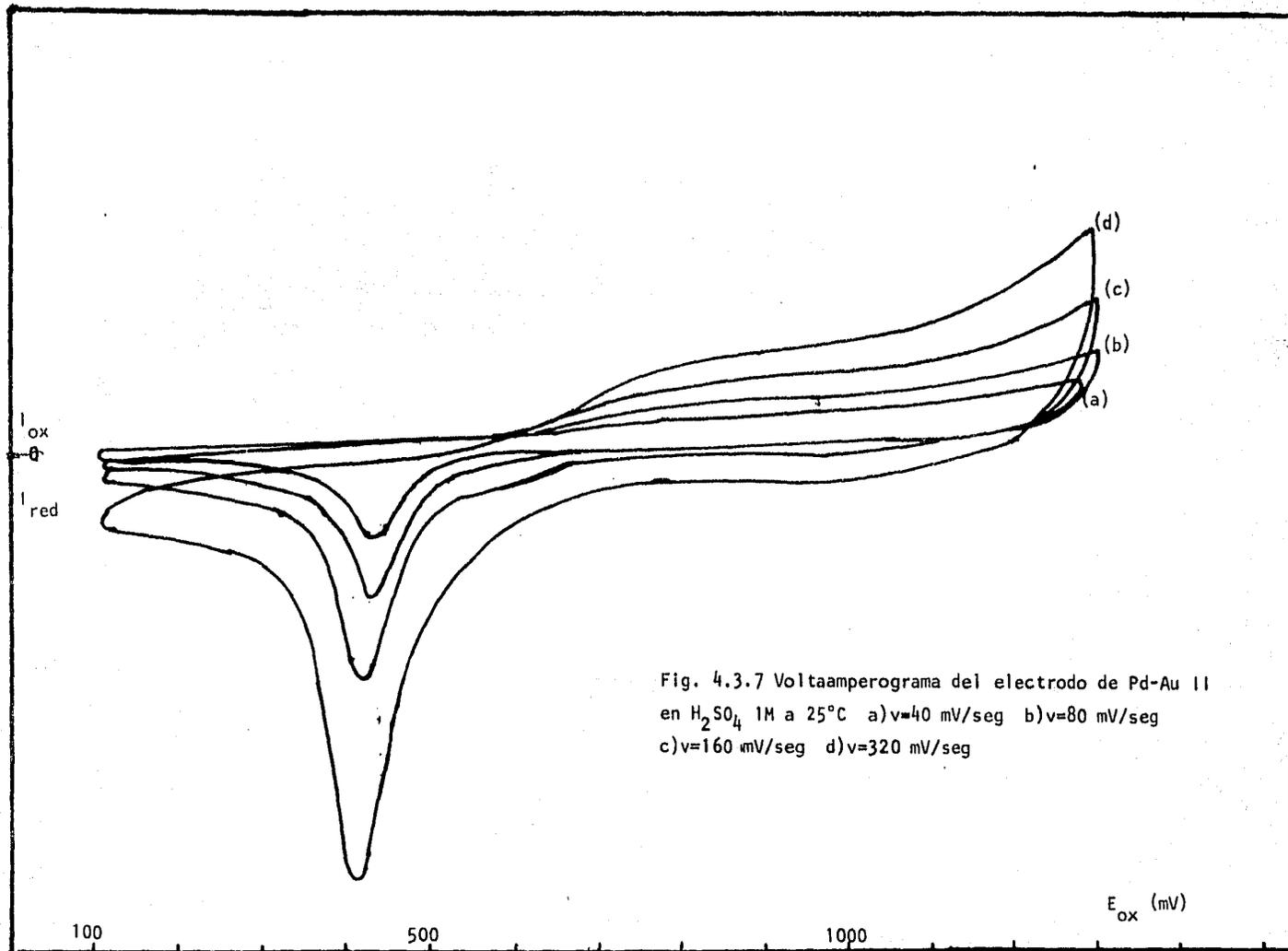


Fig. 4.3.7 Voltaamperograma del electrodo de Pd-Au II en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$ a) $v=40$ mV/seg b) $v=80$ mV/seg c) $v=160$ mV/seg d) $v=320$ mV/seg

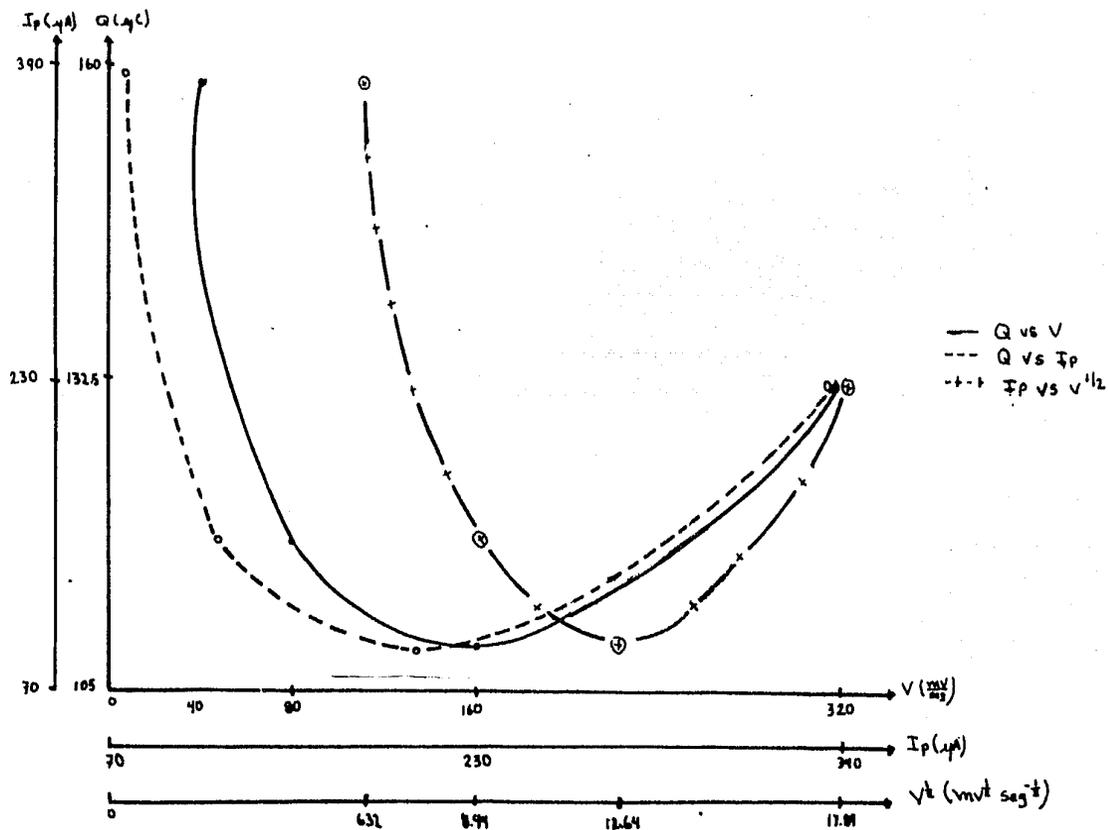


Fig.4.3.8 Variación de diferentes parámetros electroquímicos obtenidos de la fig.4.3.7

$$1) Q(C) = f(V(\text{mV}/\text{seg}))$$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	-0.2798	$Q=1.3645 \times 10^{-4} - 4.8733 \times 10^{-8} V$
Exponencial	-0.2458	$Q=1.3418 \times 10^{-4} \exp(-3.226 \times 10^{-4} V)$
* Logáritmico	-0.5382	$Q=1.9047 \times 10^{-4} - 1.2971 \times 10^{-5} \ln V$
De Potencia	-0.5093	$Q=1.9797 \times 10^{-4} V^{-0.092}$

$$2) Q(C) = f(I_p(\mu A))$$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	-0.272	$Q=1.376 \times 10^{-4} - 4.320 \times 10^{-8} I_p$
Exponencial	-0.238	$Q=1.352 \times 10^{-4} \exp(-2.849 \times 10^{-4} I_p)$
* Logáritmico	-0.471	$Q=2.033 \times 10^{-4} - 1.456 \ln I_p$
De Potencia	-0.442	$Q=2.159 \times 10^{-4} I_p^{-0.103}$

$$3) I_p(\mu A) = f(V^{1/2}(\text{mV}^{1/2}/\text{seg}^{1/2}))$$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	0.990	$I_p = -111.127 + 26.783 V^{1/2}$
* Exponencial	0.997	$I_p = 33.312 \exp(0.1387 V^{1/2})$
Logáritmico	0.957	$I_p = -490.57 + 290.22 \ln V^{1/2}$
* De Potencia	0.997	$I_p = 4.133 (V^{1/2})^{1.555}$

*Modelos considerados como mas aceptables

c.3) Electrodo de Pd-Au II:

Mediante un sólo barrido de potencial a 40 mV/seg el electrodo fue polarizado a potenciales desde 1.3 hasta 1.8 V en medio HClO_4 1M. El proceso de polarización consistió en someter al electrodo a potenciales más anódicos - incrementando el potencial de polarización en 0.1 V cada vez, el tiempo de polarización fue de 0 seg. La escala de intensidad en el gráfico se si-

túo en 1 mA. El voltaamperograma obtenido se muestra en la fig. 4.3.9.

Se observa en el voltaamperograma un aumento casi exponencial de la corriente conforme aumenta el potencial anódico, encontrándose una meseta de intensidad a potencial anódico cercano a 0.9 V, evolucionando poco después hasta la obtención del mayor pico anódico. Durante el proceso catódico se observa la presencia de un pico bien definido a potenciales cercanos a 0.95 V y que se desplaza hacia potenciales más catódicos conforme aumenta el potencial de polarización. Se observa también otro pico catódico de mucho mayor magnitud que el primero y que se presenta a potenciales cercanos a 0.42 V el cual se desplaza hacia potenciales más catódicos conforme se incrementa el potencial de polarización, dichos picos presentan varias ondulaciones. Se realizó la integración gráfica de los picos catódicos presentes a 0.42 V, obteniéndose los siguientes resultados:

Potencial de Polarización E(volts)	Cantidad de Electricidad Involucrada Q(C)/cm ²	Intensidad del pico Catódico Ip(μA)/cm ²
1.8	1.1123 X 10 ⁻³	270.57
1.7	9.1654 X 10 ⁻⁴	258.81
1.6	4.4037 X 10 ⁻⁴	152.92
1.5	2.3355 X 10 ⁻⁴	117.64
1.4	2.1349 X 10 ⁻⁴	105.88
1.3	1.8320 X 10 ⁻⁴	88.24

A partir de los resultados anteriores se procedió a graficar Q(μC) vs. E(volts), dicha gráfica se muestra en la fig. 4.3.10.

Se realizaron las curvas de ajuste por regresión lineal de las relaciones: Q(μC) vs. E(volts), Ip(μA) vs. E(volts) y Q(μC) vs. Ip(μA), las cuales se muestran a continuación:

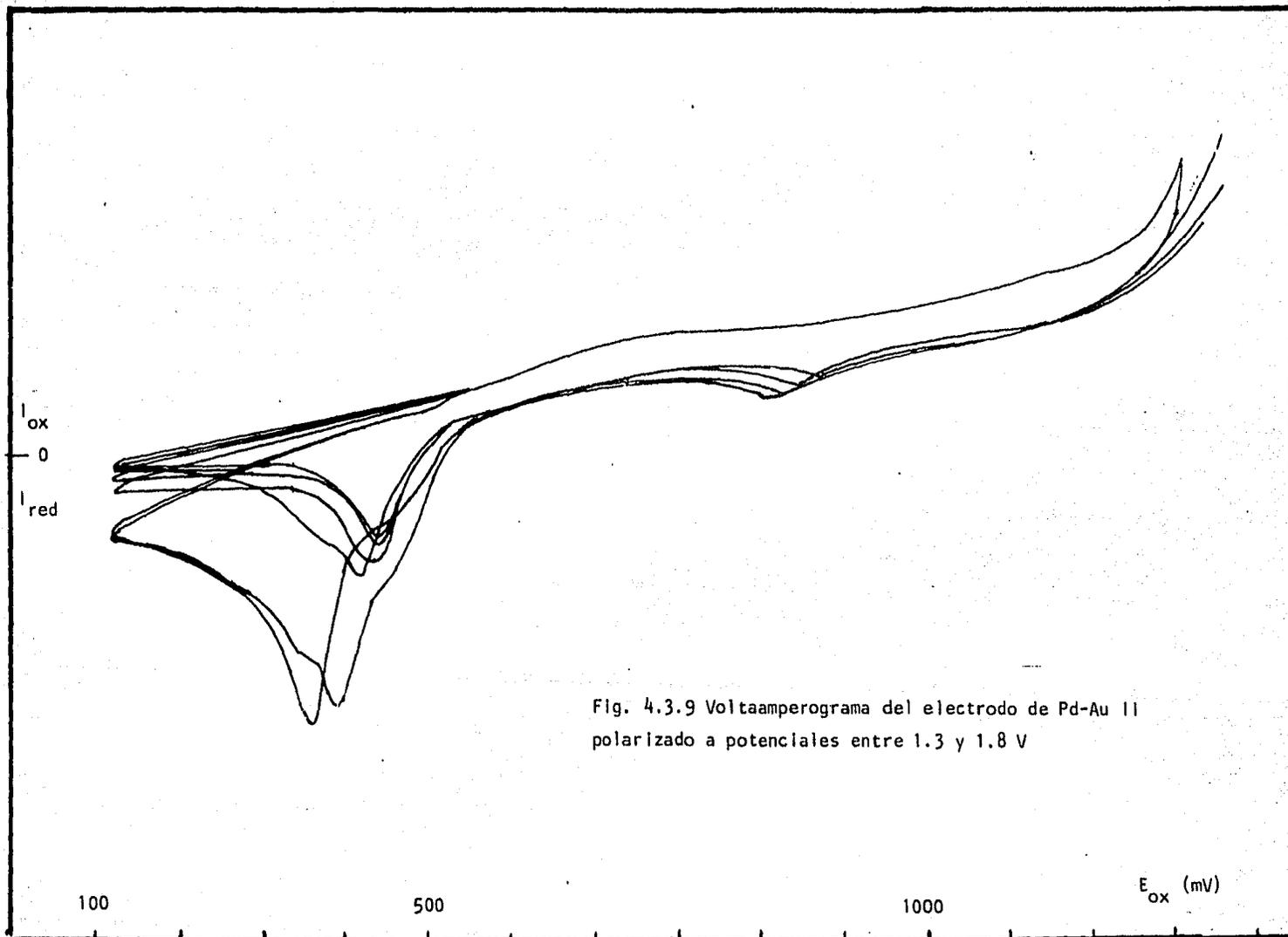


Fig. 4.3.9 Voltaamperograma del electrodo de Pd-Au II polarizado a potenciales entre 1.3 y 1.8 V

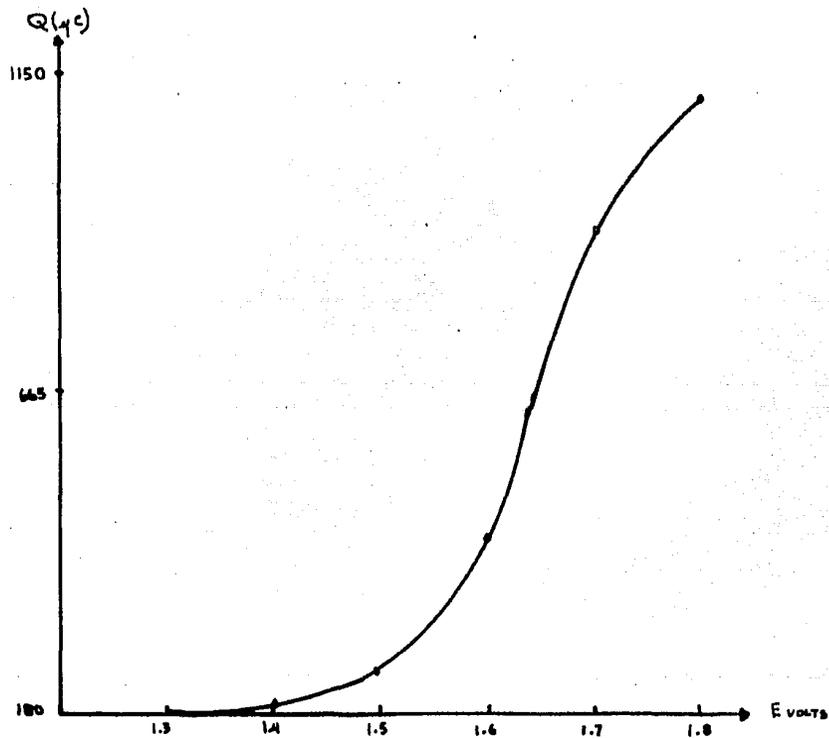


Fig. 4.3.10 Obtención de la cantidad de electricidad requerida para la desorción de una monocapa de oxígeno

1) $Q(C) = f(E(\text{volts}))$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
recta	0.928	$Q = -2.5664 \times 10^{-3} + 1.989 \times 10^{-3} E$
* Exponencial	0.962	$Q = 8.036 \times 10^{-7} \exp(4.007 E)$
Logarítmico	0.912	$Q = -7.814 \times 10^{-4} + 3.003 \ln E$
De Potencia	0.952	$Q = 2.8701 \times 10^{-5} E^{6.0972}$

2) $I_p(\mu A) = f(E(\text{volts}))$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
Recta	0.943	$I_p = -456.86 + 401.63 E$
* Exponencial	0.971	$I_p = 3.4262 \exp(2.442 E)$
Logarítmico	0.932	$I_p = -97.89 + 610.0 \ln E$
De potencia	0.964	$I_p = 30,10 E^{3.7294}$

3) $Q(C) = f(I_p(\mu A))$

Modelo	Coefficiente de correlación	Ecuación de la curva
* Recta	0.992	$Q = -3.0988 \times 10^{-4} + 4.989 \times 10^{-6} I_p$
* Exponencial	0.990	$Q = 8.0433 \times 10^{-5} \exp(9.683 \times 10^{-3} I_p)$
Logarítmico	0.974	$Q = -3.647 \times 10^{-3} + 8.3 \times 10^{-4} \ln I_p$
* De potencia	0.993	$Q = 1.0475 \times 10^{-7} I_p^{1.6443}$

* Modelos considerados como los más aceptables.

d.1) Solución Sólida Pd-Au con 81% de Au:

El electrodo fue sometido a 3 barridos cíclicos de potencial en el orden y condiciones siguientes:

- Barrido entre 0.1 y 1.3 V durante 60 ciclos a 40 mV/seg.
- Barrido entre 0.9 y 1.3 V durante 30 ciclos a 120 mV/seg.
- Barrido entre 0.1 y 1.3 V durante 30 ciclos a 30 mV/seg.

Los barridos fueron realizados en la misma solución de H_2SO_4 1M e inmediatamente que acababa un ciclo de barridos se realizaba el otro. En todos los casos la intensidad en el eje de las Y se fijó en el graficador en 10 μA . Se

encontró que el potencial de reposo al inicio del proceso fue de 0.36 V el cual aumentó hasta 0.40 V en el mismo inicio.

El voltaamperograma mostrado en la fig. 4.3.11 corresponde al primer barrido de potencial. El primer ciclo fue muy importante ya que mostró un cambio muy significativo con respecto al segundo, esto es en la parte anódica donde hubo una disminución apreciable en el área del pico anódico del primer al segundo ciclo. El proceso de disminución continuo tal y como lo muestra la figura, se observa que dicho proceso se inicia a potencial anódico cercano a 0.8 V, mostrando durante los primeros ciclos de barrido la presencia de una meseta que tiende a desaparecer conforme aumenta el número de ciclos. El barrido catódico muestra la presencia de dos picos, uno de ellos a 0.35 V y otro cercano a 0.9 V, el primero de ellos casi desapareció después de los 60 ciclos, el segundo también disminuyó notándose un desplazamiento en la intensidad de dicho pico hacia potenciales más catódicos.

El segundo barrido de potencial se muestra en la fig. 4.3.12. Se observo que durante los primeros ciclos hubo una disminución en el área del pico anódico, con una estabilización obtenida después de 10 ciclos. Se observa en el proceso anódico un aumento exponencial de la corriente observandose una pequeña meseta a potenciales anódicos entre 0.9 y 1.1 V. El barrido catódico muestra como en todos los casos anteriores un rápido decremento exponencial de la corriente, el cual en este caso específico continuo hasta alcanzar el límite inferior del barrido.

El tercer barrido de potencial se muestra en la fig. 4.3.13. Se observó que durante los primeros ciclos hubo una disminución del área del pico anódico obteniéndose la estabilización del sistema después de 10 ciclos. La disminución del área del pico anódico fue más notoria del primer al segundo barrido. y durante el aumento del número de ciclos una meseta se hizo más notoria entre potenciales anódicos de 0.6 y 1.1 V a partir de los cuales el aumento de corriente fue exponencial hasta alcanzar la máxima intensidad anódica. El ba-

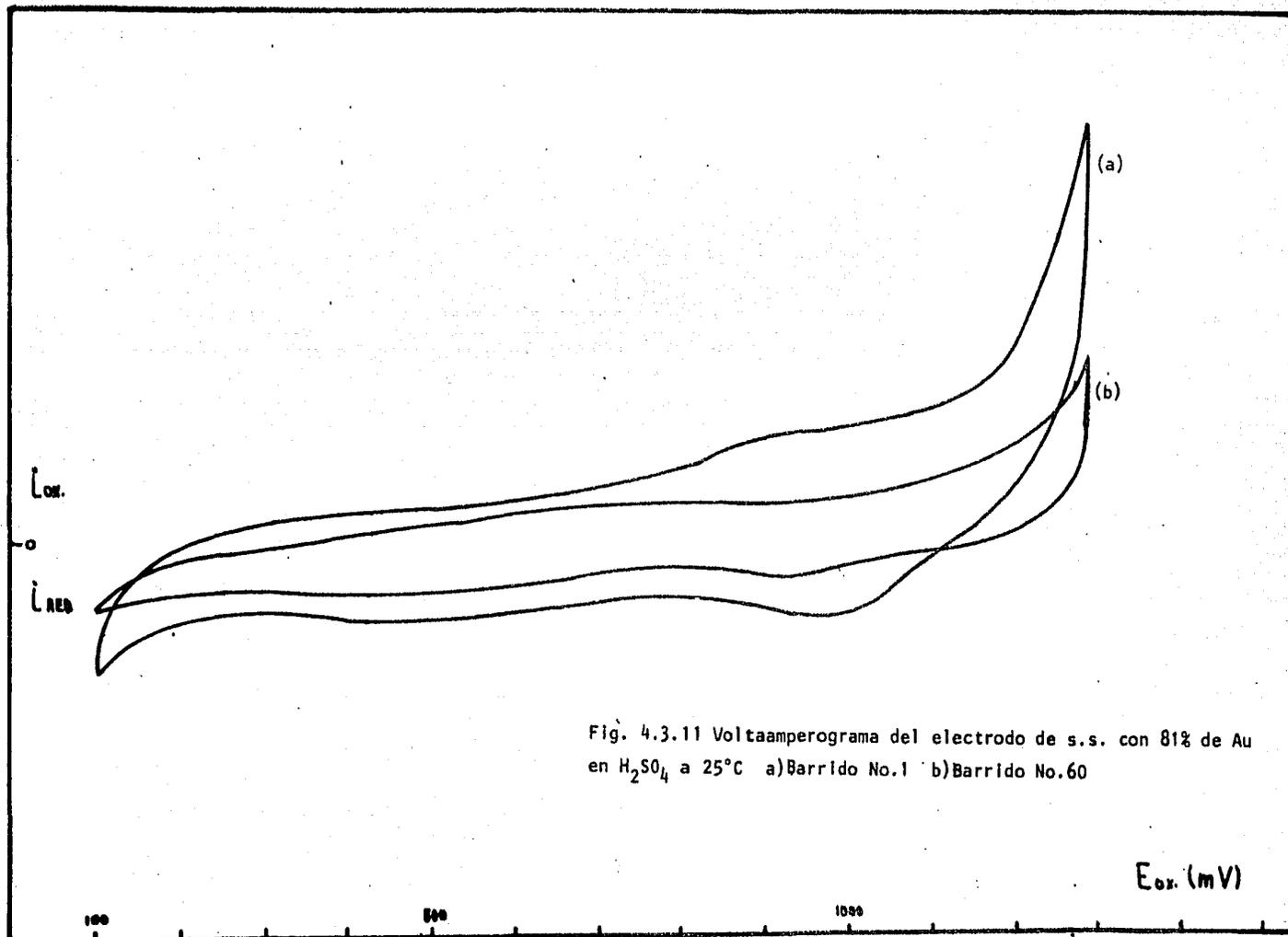


Fig. 4.3.11 Voltaamperograma del electrodo de s.s. con 81% de Au en H_2SO_4 a $25^\circ C$ a) Barrido No.1 b) Barrido No.60

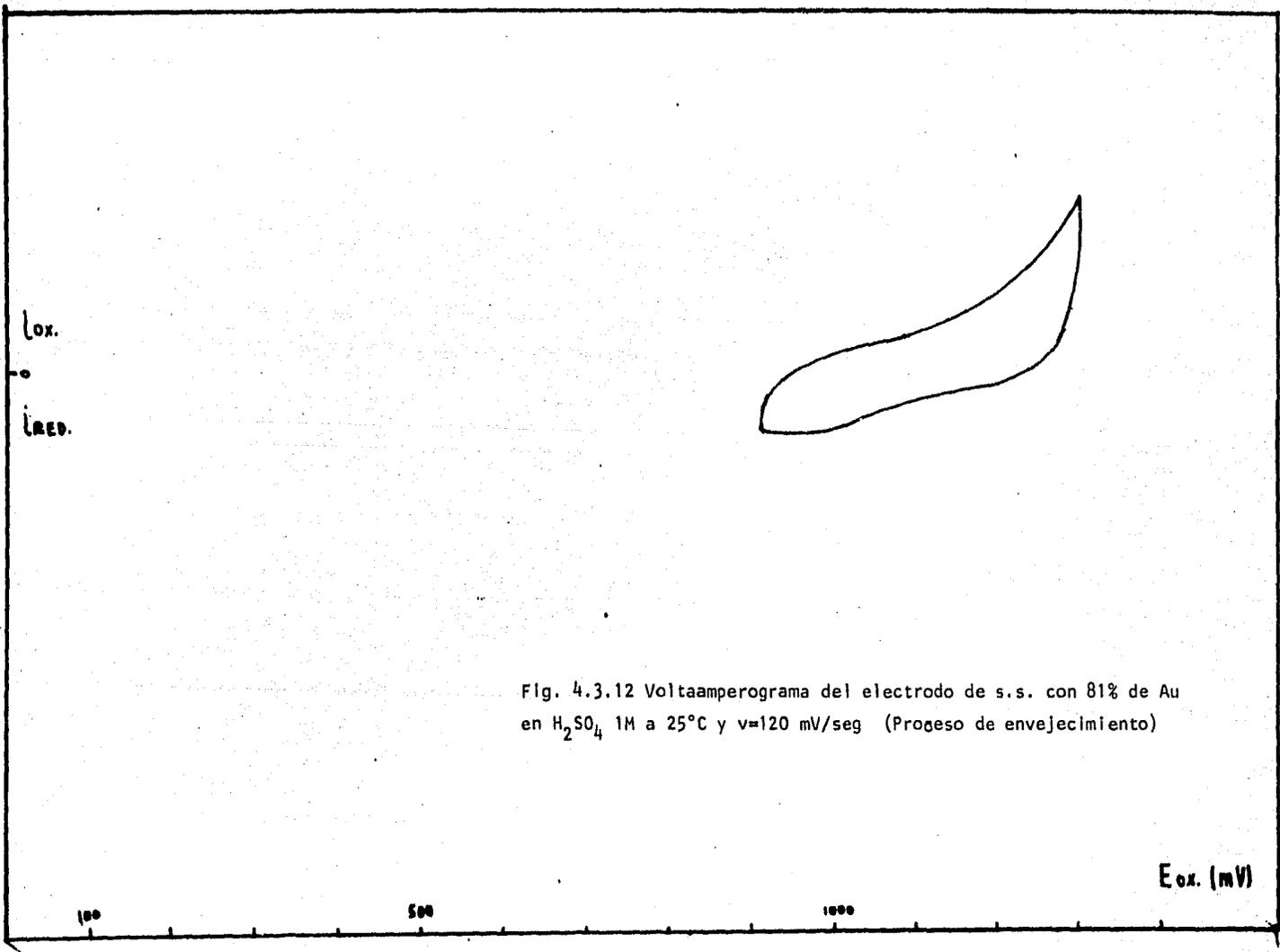


Fig. 4.3.12 Voltaamperograma del electrodo de s.s. con 81% de Au en H₂SO₄ 1M a 25°C y v=120 mV/seg (Proceso de envejecimiento)

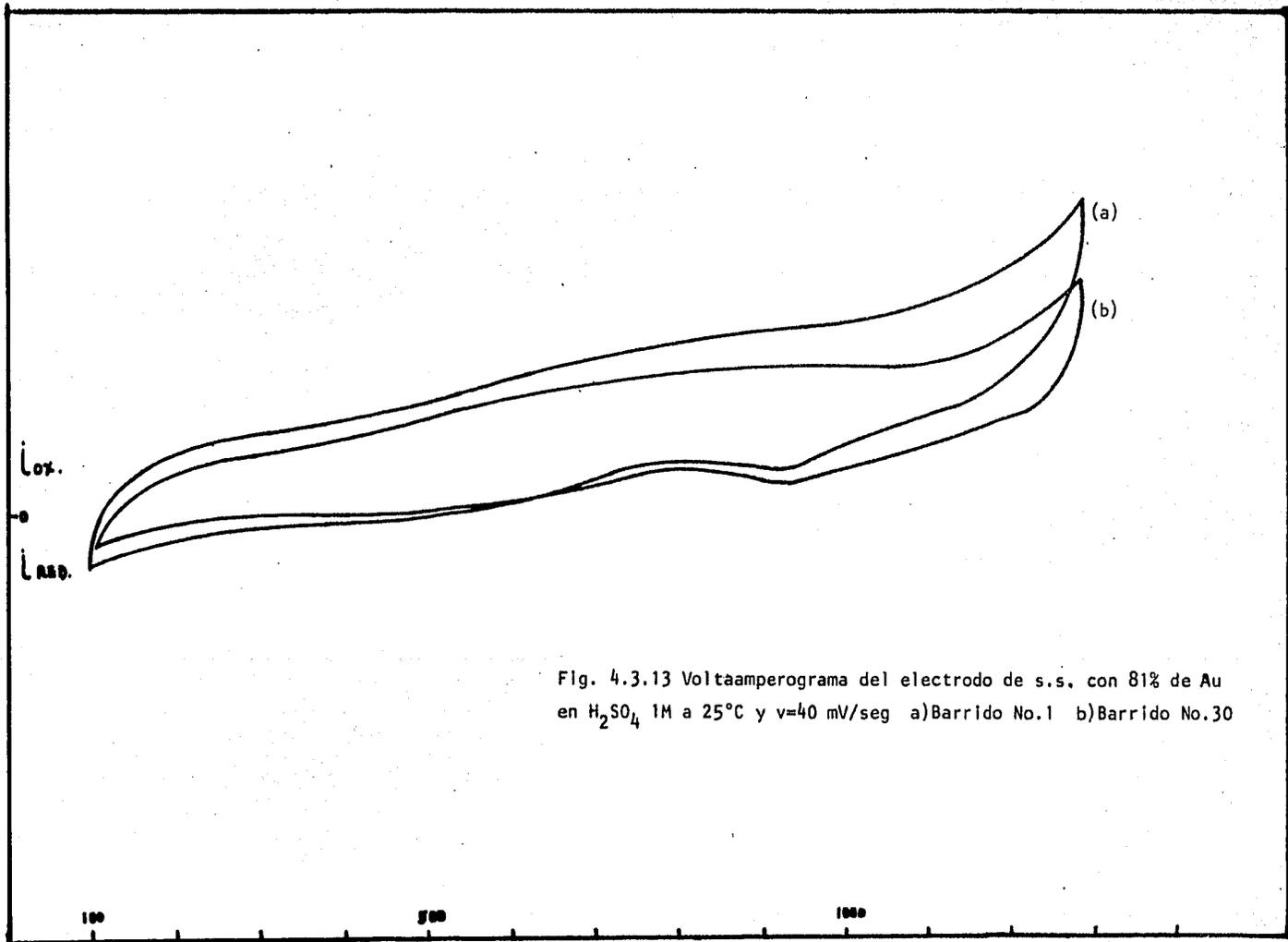


Fig. 4.3.13 Voltaamperograma del electrodo de s.s. con 81% de Au en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$ y $v=40$ mV/seg a) Barrido No.1 b) Barrido No.30

ruido catódico revela la presencia de un pico catódico a potenciales cercanos a 0.95 V y que aumenta conforme aumenta el número de ciclos, a potenciales -- mas catódicos se observa sólo una disminución lineal de baja pendiente de la electricidad involucrada en el proceso de desorción con respecto al potencial.

d.2) Solución Sólida Pd-Au con 43% de Au:

Se realizaron 3 barridos cíclicos de potencial en el orden e intervalo de potencial siguientes:

- a) Barrido entre 0.1 y 1.3 V durante 60 ciclos a 40 mV/seg.
- b) Barrido entre 0.9 y 1.3 V durante 30 ciclos a 120 mV/seg.
- c) Barrido entre 0.1 y 1.3 V durante 30 ciclos a 40 mV/seg.

Los barridos fueron realizados en forma continua en una solución 1M de -- H_2SO_4 . En todos los casos la escala del graficador fue fijada en 10 μ A. Se encontró que el potencial de reposo al inicio del proceso fue de 0.5 V.

El voltaamperograma mostrado en la fig. 4.3.14 muestra el primer ciclo de barrido de potencial se observa durante el proceso anódico un desplazamiento -- muy pronunciado del voltaamperograma con respecto de la intensidad la cual se desplaza hasta intensidades altamente reductoras. Después de esto el barrido -- anódico muestra durante el primer ciclo un aumento lineal de alta pendiente con un cambio de pendiente a una menos pronunciada y de forma casi exponencial ---- aproximadamente a 0.6 V, después de dicho cambio, se encontró en el transcurso del proceso de ciclado una disminución apreciable del área del pico anódico obtenido a partir de 0.6 V. Durante el barrido catódico se observa una disminución exponencial de la corriente mostrando mesetas bien definidas a 0.8, 0.55 y 0.3V, las cuales tienden a desaparecer excepto la primera que se hace más acentuada -- pero disminuyendo de intensidad conforme aumenta el número de ciclos; se observa un cambio brusco de pendiente a potenciales cercanos a 0.95 V. La estabilidad del sistema fue alcanzada después de 40 ciclos.

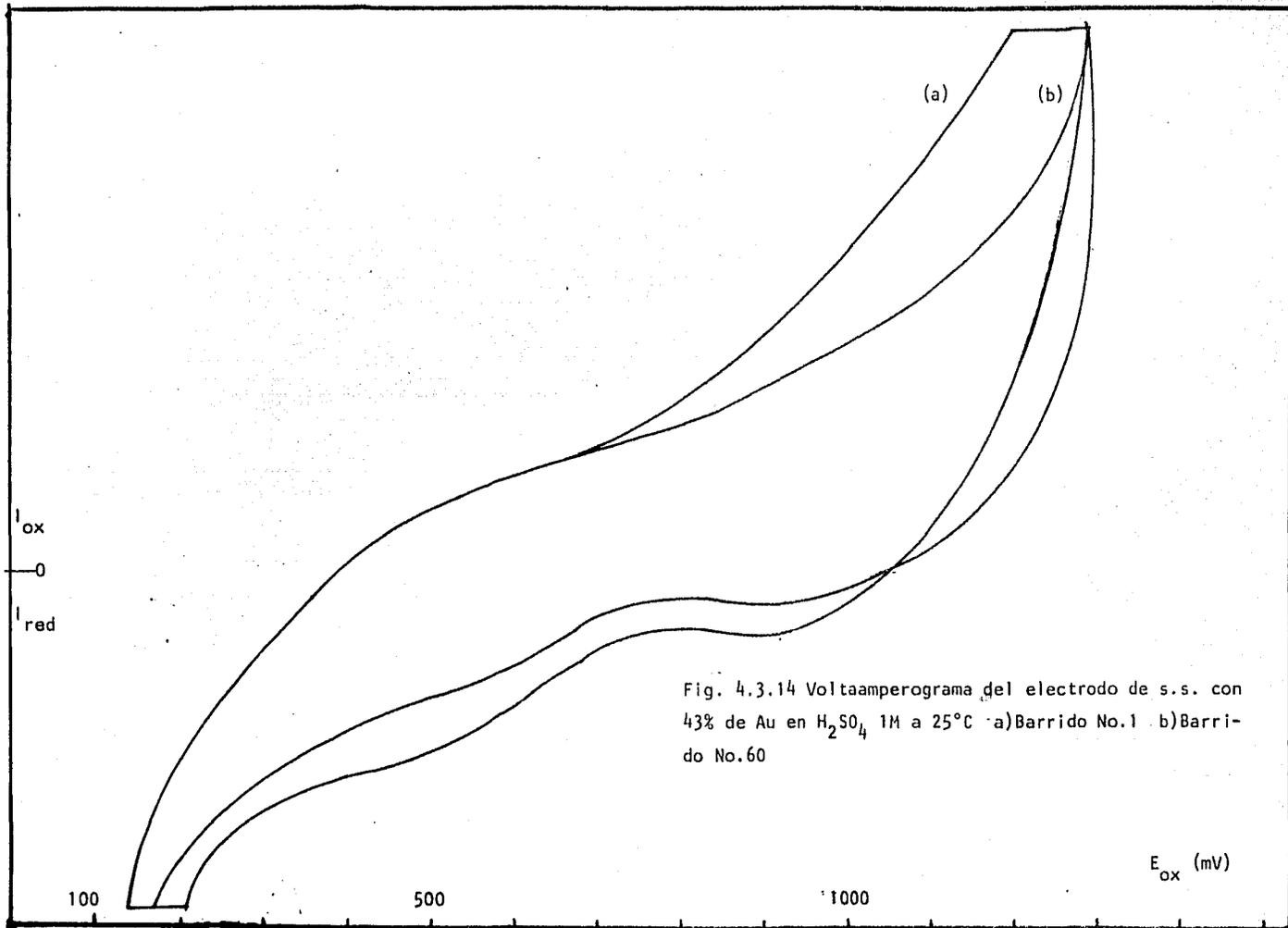


Fig. 4.3.14 Voltaamperograma del electrodo de s.s. con 43% de Au en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$ a) Barrido No.1 b) Barrido No.60

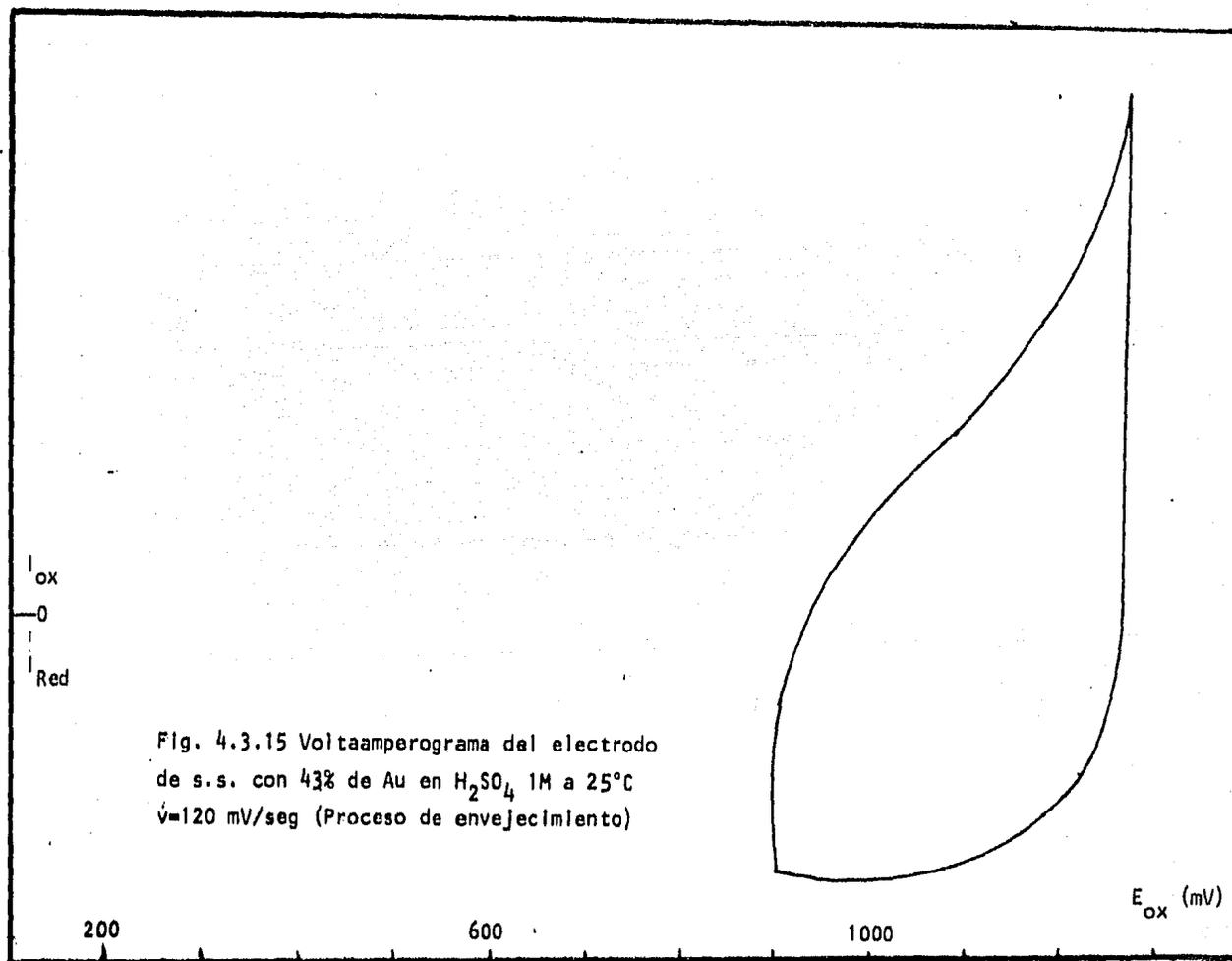


Fig. 4.3.15 Voltaamperograma del electrodo de s.s. con 43% de Au en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$
 $v=120$ mV/seg (Proceso de envejecimiento)

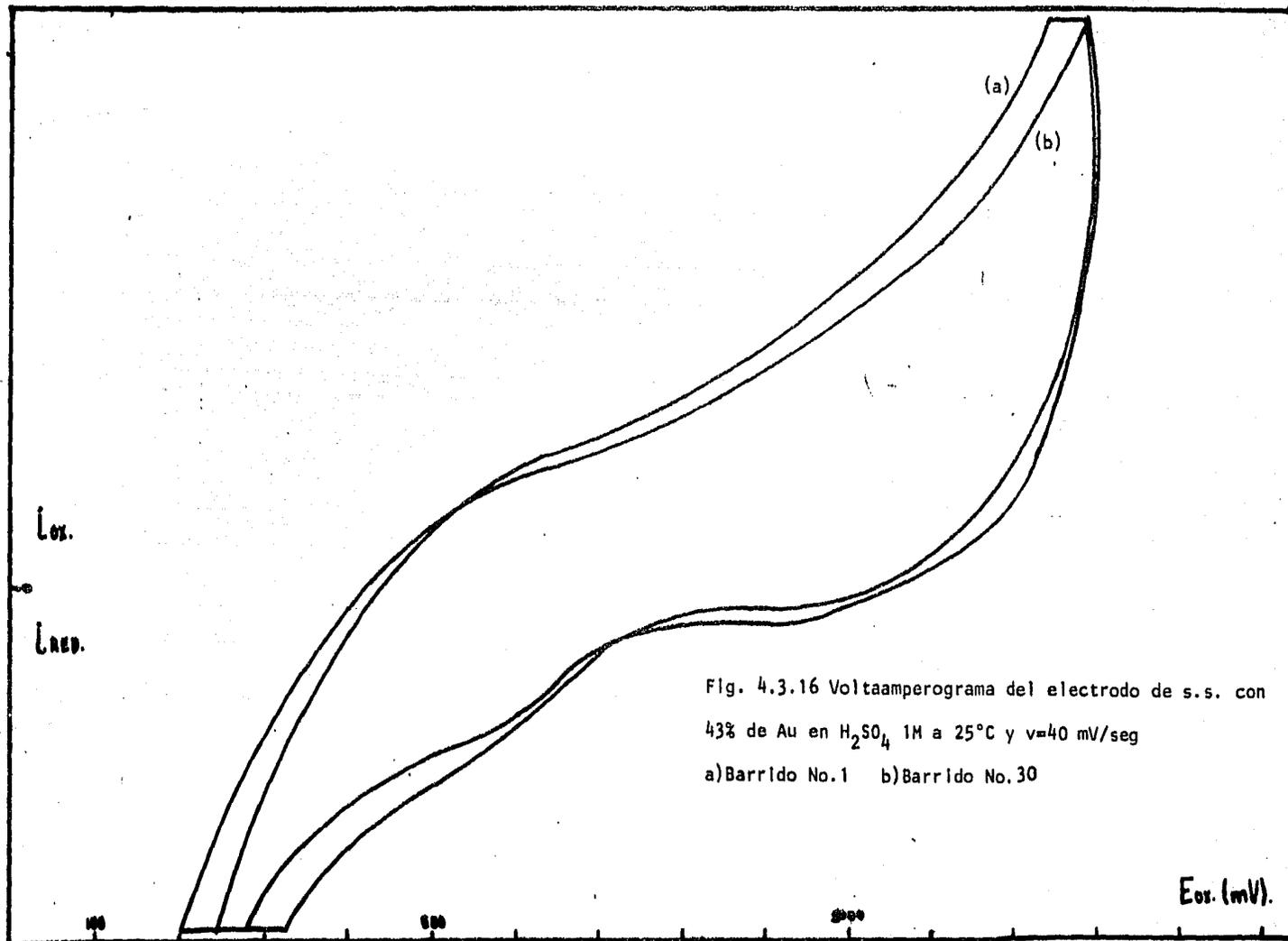


Fig. 4.3.16 Voltaamperograma del electrodo de s.s. con 43% de Au en H_2SO_4 1M a $25^\circ C$ y $v=40$ mV/seg
a) Barrido No.1 b) Barrido No.30

El segundo barrido de potencial se gráfica en la fig. 4.3.15 la cual muestra el voltaamperograma obtenido. Durante el barrido anódico se nota una disminución de la intensidad de corriente inicial, seguido de un aumento exponencial de la corriente conforme el potencial anódico aumenta, encontrándose una ligera disminución del área del pico anódico conforme el número de ciclos aumentaba. El barrido catódico muestra una disminución de la corriente típicamente exponencial, mostrando a potenciales entre 0.9 y 1.1 V la presencia de una meseta.

El voltaamperograma obtenido del tercer barrido de potencial se muestra en la fig. 4.3.16. Se observó que el sistema se estabilizó durante los primeros 15 ciclos. Se observa una disminución pronunciada en la intensidad con respecto al origen inicialmente marcado. Durante el barrido anódico se observa un cambio de pendiente a potenciales cercanos a 0.7 V encontrándose después de este punto un crecimiento exponencial de la corriente con respecto al potencial. Se observó una ligera disminución del área del pico anódico conforme el número de ciclos aumentaba. El barrido catódico muestra la disminución exponencial de la corriente hasta alcanzar potenciales de 0.9 V en donde una meseta bien definida aparece entre 0.7 y 0.9 V, después se observa una disminución de la corriente y la presencia de una meseta que sólo se insinúa a potenciales cercanos a 0.5 V y que tendió a disminuir conforme el número de ciclos aumentó.

4.4 Difracción de Rayos X

Objetivo:

Encontrar las diferencias estructurales de los sistemas estudiados en el presente trabajo.

Procedimiento:

Todos los difractogramas de Rayos X fueron obtenidos en el Laboratorio de Rayos X de la División de Estudios de Posgrado de la Fac. de Química de la U.N.A.M.

Los difractogramas obtenidos cuya representación gráfica simplificada se muestra en las figs. 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3, fueron los siguientes:

a) Solución sólida con 81% de Au.- Difractograma tomado después de 1 día de haber sido realizado el recocido de la laminilla a 600°C durante 15 min con subsecuente temple al aire.

b) Solución sólida con 43% de Au.- Difractograma tomado después de 1 día de haber sido realizado el tratamiento térmico de recocido de la laminilla a la temperatura de 600°C durante 15 min con subsecuente temple al aire.

c) Sustrato de Pd con deposición de 1000 Å de Au.-El difractograma fue tomado 48 hrs. después de realizada la deposición del Au.

d) Sustrato de Pd con deposición de 1000 Å Au.-Mismo espécimen analizado en el inciso c pero al cual se le realizó un tratamiento térmico de recocido a la temperatura de 350°C durante 4 hrs. con subsecuente temple al aire, el difractograma fue tomado 24 hrs. después de realizado dicho proceso.

e) Sustrato de Pd con deposición de 500 Å de Au.-Difractograma tomado 24 hrs. después de realizada la deposición del Au.

f) Sustrato de Pd con deposición de 500 Å de Au.-Difractograma tomado meses después de realizada la deposición del Au.

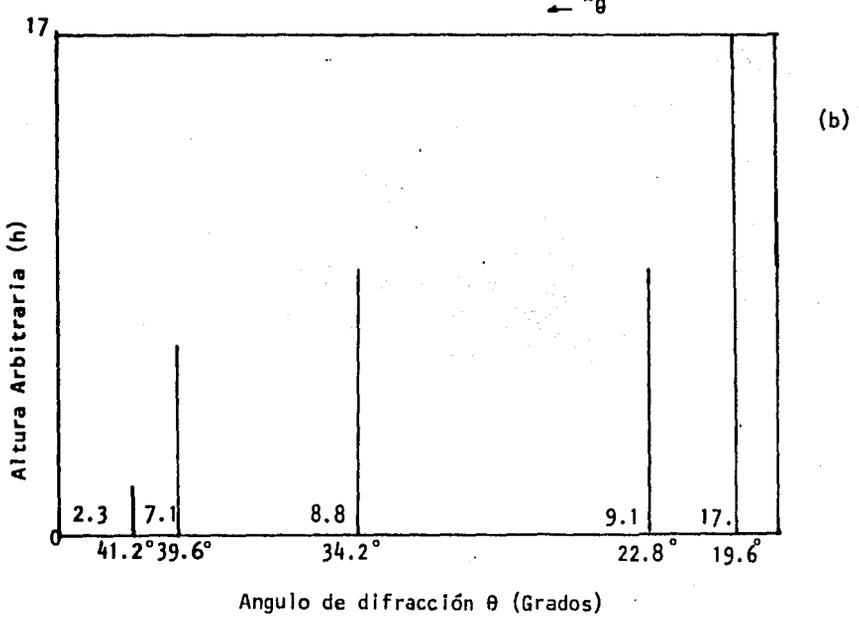
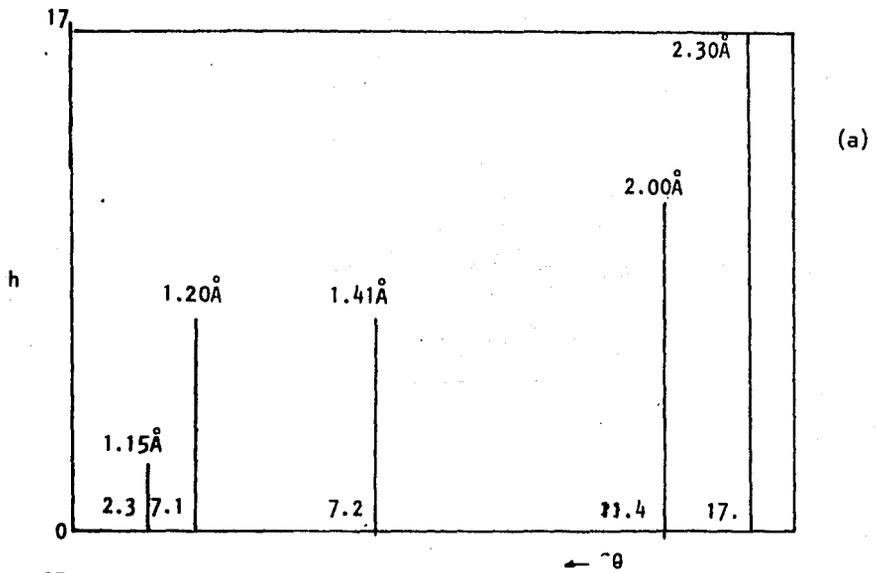


Fig.4.4.1 Difractogramas simplificados de s.s. Pd-Au, realizados 1 día después del proceso de recocido a 600°C durante 15 min a) 81% de Au b) 43% de Au

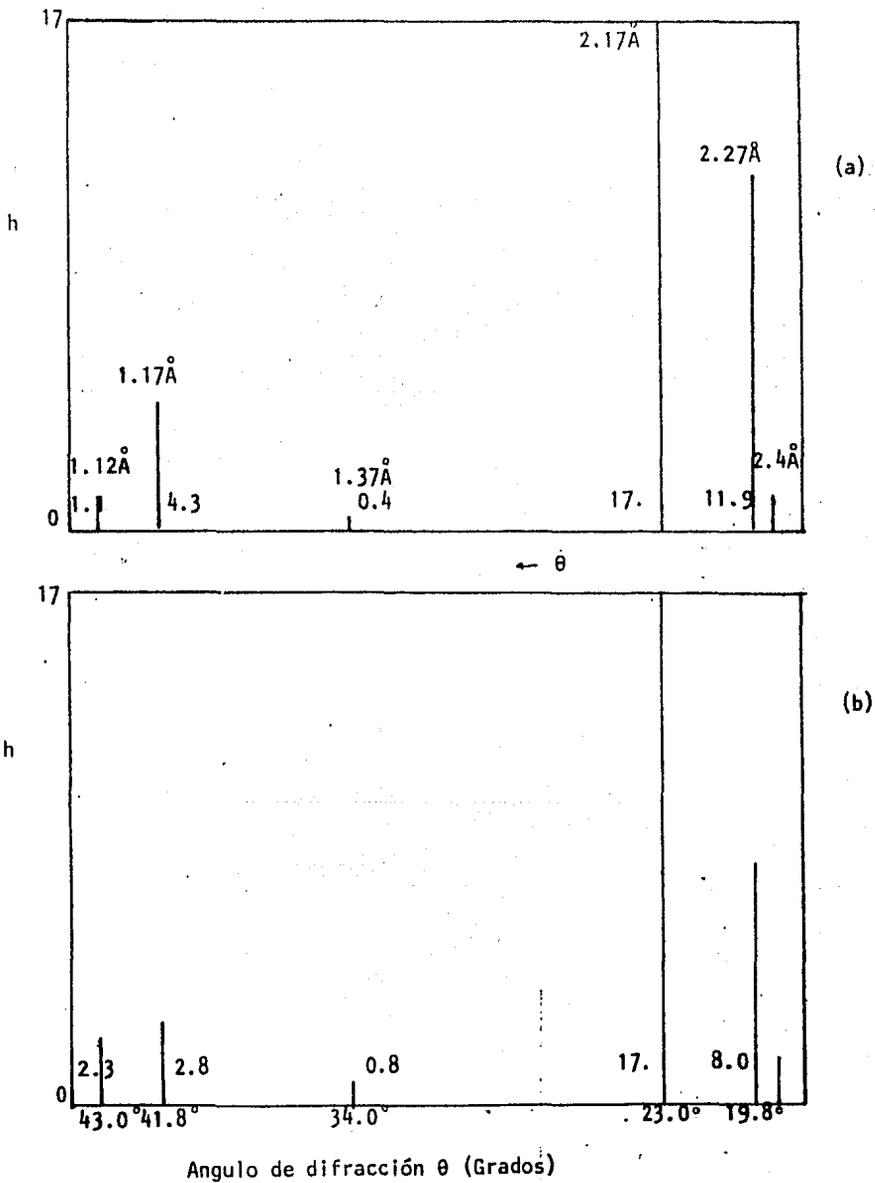


Fig. 4.4.2 Difractogramas simplificados de la placa de Pd con deposición de 1000Å de Au, realizados: a) Antes y b) Después del recocido a 350°C durante 240' min.

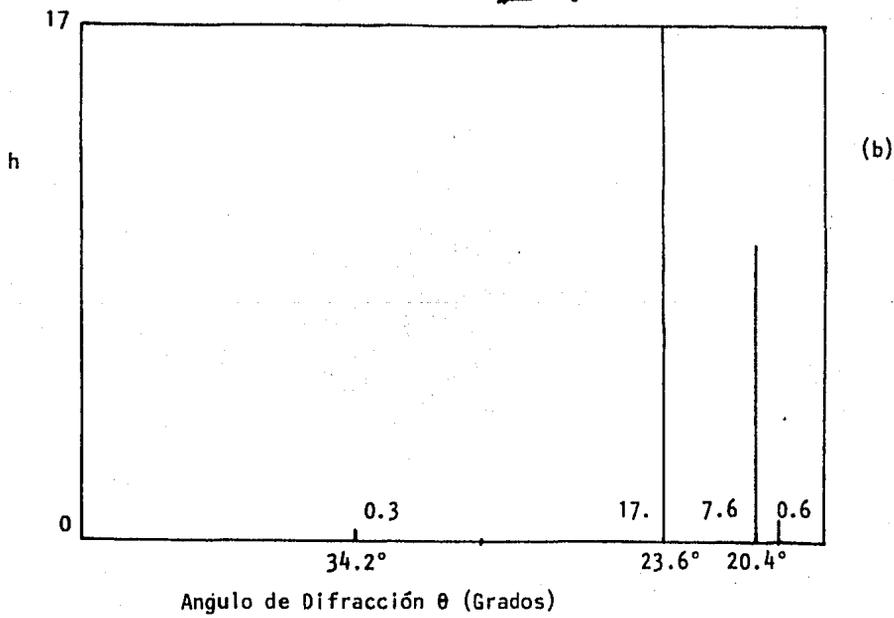
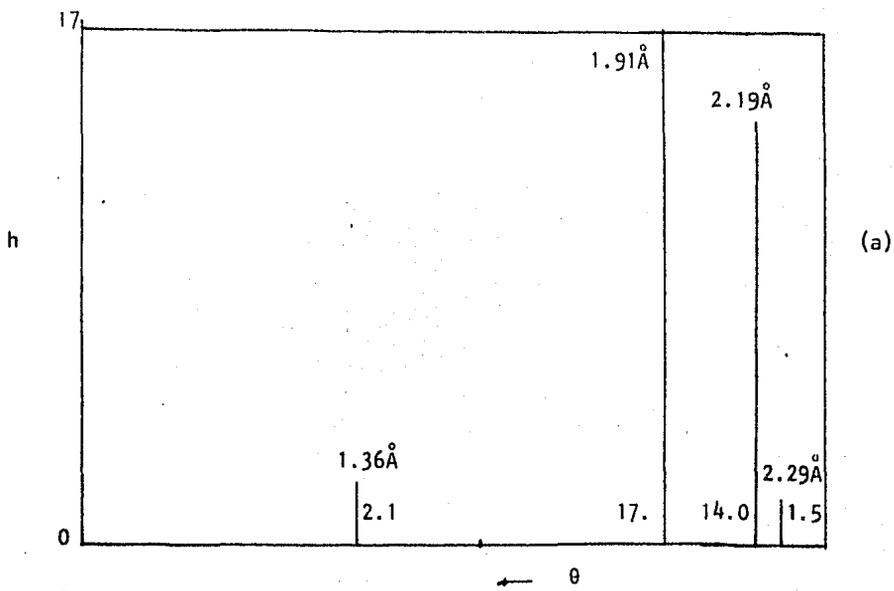


Fig.4.4.3 Difractogramas simplificados de la placa de Pd con deposición de 500Å de Au, realizados a) 1 día después de la deposición b) meses después de la deposición.

C A P I T U L O V

D I S C U S I O N D E R E S U L T A D O S

5.1 Características Generales.

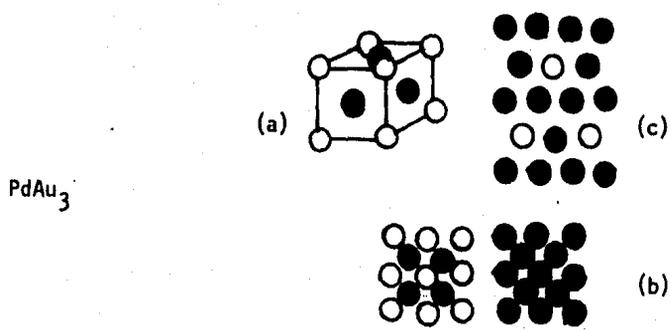
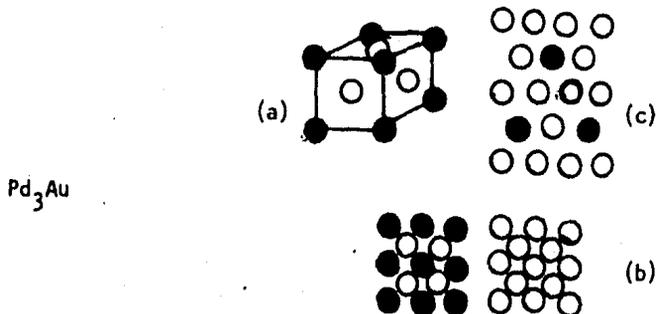
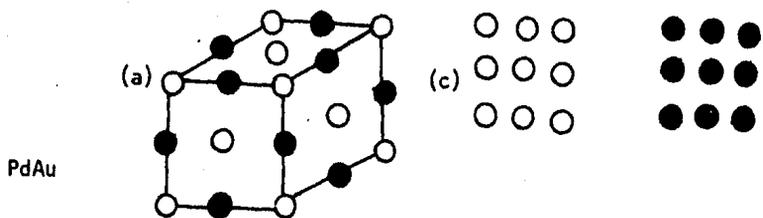
La presente discusión se realizara en base en tomar como dada la existencia de diferentes acomodos de los átomos en los diferentes sistemas estudiados. La literatura reporta la existencia de la estructura desordenada PdAu (29,30) y de las estructuras ordenadas Pd₃Au y PdAu₃ (27-29). Las estructuras cristalinas esperadas de cada una de ellas se presentan en la fig.5.1.1. El porcentaje atómico esperado de Au en cada una de ellas sería para PdAu del 53%, para Pd₃Au del 25% y para PdAu₃ del 75%.

5.2 Características de Electrosorción del Sistema Pd-Au.

5.2.1 Electrodo de Pd-Au 1.

El voltaamperograma mostrado en la fig. 4.4.5 podría ser explicado en términos de la existencia de una capa superficial de distribución atómica heterogénea, altamente desordenada pero muy estable de átomos de Pd y Au, esto último notorio especialmente por la alta reproducibilidad de las curvas intensidad - potencial obtenidas. El desarrollo en el aumento de la áreas anódicas y catódicas observado conforme se aumentaba la velocidad de barrido debería de pen -

Fig. 5.1.1 a) Estructuras cristalinas probables b) Planos (100)
 c) Planos (111), \circ Pd \bullet Au



sarse como debido en gran parte exclusivamente al Pd dado el potencial de desorción observado y que corresponde al del Pd puro, se podría pensar en una ligera adsorción de hidrógeno a potenciales catódicos menores de 0.3 V, esto apreciable dada la disminución en el potencial en el cual la adsorción de oxígeno comienza y que es de alrededor de 0.3 V anódicos: También debería considerarse el hecho de que el potencial de los picos catódicos se desplaza hacia potenciales más catódicos, como debido a que se aumenta la irreversibilidad del proceso conforme aumenta la velocidad de barrido, favoreciéndose la formación del óxido de Pd. Se observa un aumento apreciable en la intensidad del pico catódico con respecto al del Pd puro, sin embargo, se observa que el proceso de desorción ocurre más rápidamente. Se podría pensar que el Au actúa en este caso como un diluyente que activa al Pd produciendo su migración a la superficie y la mejora de sus propiedades de adsorción - desorción de oxígeno.

La gráfica mostrada en la fig. 4.3.6 nos revela que la variación de la cantidad de electricidad involucrada en el proceso de desorción aumenta con el incremento de la velocidad de barrido y al mismo tiempo con el aumento de intensidad del pico catódico, el aumento es más significativo entre 40 y 80 mV/seg para el primer caso y 80 y 185 μ A en el segundo. Ambos hechos podrían atribuirse a que dado que el electrodo se constituía de una capa de Au recién depositada sobre Pd, existía una gran dificultad para que los átomos de Pd migrasen hacia la superficie y adsorbiesen oxígeno fácilmente. Los átomos de Pd que existían previamente en la superficie y los que han migrado se encuentran altamente activados dada la alta cantidad de Au presente y se podría pensar que son los encargados del proceso total. Se podría inclusive pensar que el área real de adsorción - desorción de oxígeno es muy pequeña comparada con el área geométrica del electrodo dadas las condiciones del proceso. La curva de intensidad de pico catódico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido podría ser explicada bajo los mismos términos.

5.2.2 Electrodo de Pd-Au II

El voltaamperograma mostrado en la fig. 4.3.7 muestra características de adsorción - desorción muy similares al anterior (fig. 4.3.5), sin embargo, la gráfica mostrada en la fig 4.3.8 la cual representa las características reales del proceso, muestra diferencias significativas con respecto a la fig. 4.3.6. Para la explicación de este comportamiento es necesario - hacer notar que se ha dado más tiempo para la interdifusión de átomos de Au y de Pd y la presencia de una mayor cantidad de átomos superficiales de Pd sería de esperarse, hecho que se observa dada la menor cantidad de electricidad involucrada en el proceso de desorción aún cuando las áreas anódicas de cada uno de los sistemas parecen ser similares, además la velocidad con la que el oxígeno se desorbe es ligeramente superior.

Es probable también que aunque existan mayor cantidad de átomos de Pd en la superficie éstos no sean tan activos como en el caso de los que migran en el electrodo de Pd-Au I, hecho que puede ser explicable en base a los modelos de actividad presentados en la fig. 2.3.1 específicamente el c, dado que en el caso del Pd-Au I la cantidad de Au es superior que en el presente caso se esperaría una actividad superior del electrodo, sin embargo, al aumentar la cantidad de Pd la actividad del electrodo disminuye. En el caso del electrodo de Pd-Au II este hecho viene compensado con la mayor cantidad de átomos de Pd que han arriado a la superficie.

La gráfica de la fig. 4.3.8 muestra para la curva Q vs. V un punto de inflexión, presente éste a 160 mV/seg y que podría ser muy significativo ya que es un punto clave en el cual varían considerablemente las características del sistema, pudiendose pensar que ha ocurrido un empobrecimiento superficial de Pd aumentando la actividad del electrodo, esto también basandose en el modelo anterior. Otra alternativa sería considerar que el sistema se comporta en lo que a propiedades de desorción se refiere, con las mismas características -

tanto a altas como a bajas velocidades de barrido y un punto de simetría a 160 mV/seg podría tomarse en cuenta.

El aumento observado en altas velocidades de barrido de la intensidad del pico catódico con respecto al sistema Pd-Au I se puede deber a una mayor cantidad de oxígeno adsorbido. Este hecho es de tomarse en cuenta ya que el sistema a una velocidad de barrido de 160 mV/seg muestra una menor área anódica pero una mayor área catódica con respecto del sistema Pd-Au I, esto nos indica que en ese punto específico ha ocurrido un cambio substancial en las características superficiales del electrodo. Las otras curvas (Q vs. I_p ó I_p vs. $V^{1/2}$) también son atribuibles a la influencia que el proceso de difusión a temperatura ambiente ha producido en el electrodo de trabajo.

El hecho de que el área real* del electrodo sea mucho menor que el área geométrica viene apoyado por resultados experimentales de adsorción de oxígeno en metales nobles realizados por Rao et al (167) el cual muestra la siguiente tabla:

Metal	Cobertura observada de oxígeno ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Cobertura calculada de una monocapa de oxígeno ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Fracción de la superficie cubierta con oxígeno	No. de elec.d desapareados por átomo
Pd	110	510	0.22	0.55
Au	45	530	0.03	0

La meseta que se presenta a potenciales anódicos mayores de 0.6 V ha sido asociada con la adsorción de una monocapa de oxígeno (168); en base a esto se propone un método (168) para la determinación experimental de la cantidad de electricidad requerida para la formación de una monocapa de oxígeno, el cual consiste en polarizar el electrodo a potenciales anódicos y encontrar la variación de la cantidad de electricidad involucrada en el proceso de desorción de la monocapa de oxígeno. El voltaamperograma obtenido se muestra en la fig.4.3.9 y la gráfica de los resultados obtenidos se muestra en la fig.4.3.10. Dicha -

* Area real significa el área de adsorción - desorción de oxígeno.

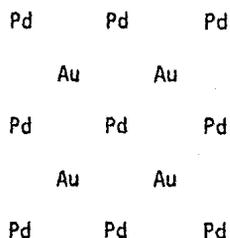
gráfica muestra una meseta a $180 \mu\text{C}$ aproximadamente y en un intervalo de 1.3 a 1.5 volts no hay variación apreciable de dicho valor por lo que éste puede ser tomado como la cantidad de electricidad requerida para desorber una monocapa de oxígeno en la superficie (168) por lo que la fracción de la superficie cubierta por oxígeno sería 0.35, cantidad superior a la obtenida para el Pd puro, por lo que se comprueba que el Au activa al Pd. En el caso del Pd-Au I no se realizó el experimento de polarización pero dadas las características del voltamperograma obtenido se esperaría que la fracción de la superficie cubierta con oxígeno fuese sólo un poco menor que la observada para el caso Pd-Au II.

Se puede concluir que la acción del Au en el presente caso es sólo de diluyente el cual activa considerablemente al Pd, probablemente debido al llenado de su banda d, dado que se observa que el fenómeno de adsorción viene fuertemente influenciado por el número de electrones d desapareados. Un llenado completo de la banda d del Pd no es esperado, dadas las propiedades de electrosorción mostradas por ambos sistemas. Se podría pensar en una mayor migración de Pd hacia la superficie conforme la velocidad de barrido aumenta, debido al aumento de energía requerida para la desorción de oxígeno, ya que siguiendo el modelo de actividad inicial del electrodo ésta ha disminuido con la presencia de Au y además debido al hecho de que la intensidad de inicio y fin de desorción se desplaza hacia intensidades más reductoras debido probablemente a que al final del proceso de desorción ha ocurrido la adsorción de hidrógeno en el electrodo dada la alta afinidad existente entre el Pd y el hidrógeno.

5.2.3 Electrodo de Solución Sólida con 81% de Au

El voltamperograma mostrado en la fig. 4.3.11 muestra que después de 60 ciclos de barrido se ha obtenido la estabilidad del sistema. Por el contenido de Au podría pensarse que de existir una estructura ordenada en la s.s. ésta sería la de PdAu_3 . Para efectos de poder mostrar que es lo que está sucediendo en el electrodo en el transcurso de los barridos de potencial se propone la

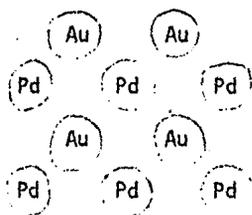
existencia de PdAu₃ en la s.s. y considerando la cara (100) de dicha estructura, se tendría una simplificación de la misma de la siguiente forma:



donde por los símbolos de los elementos se desea representar átomos de los mismos. Después del primer barrido de potencial y dadas las características que éste presenta con respecto a los subsecuentes, se puede pensar que ha ocurrido un cambio substancial en la superficie del electrodo debido a la mayor cantidad de Au presente sería de esperarse que éste superficialmente ocupase una mayor área que el Pd y debido a que el Au es más noble que el Pd una disolución del Pd superficial sería de esperarse, aumentando al mismo tiempo el área superficial total del electrodo. Por lo tanto y apoyandonos en el desplazamiento observado en el área anódica del voltamperograma de la fig.4.3.11 se da como un hecho la disolución del Pd superficial la cual pudo haberse -- realizado gradualmente. El proceso total de voltametría cíclica pudo haber -- consistido de las siguientes etapas:

a) Entre 0.9 y 1.3 V anódicos.

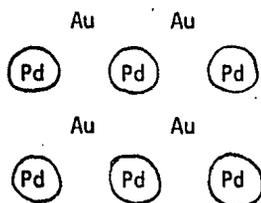
En esta fase se podría esperar la total adsorción de oxígeno de los átomos de Pd y Au presentes en la estructura e inclusive la formación de algún óxido de Pd, quedando la estructura, sin considerar esta última posibilidad de la forma siguiente:



donde los círculos alrededor de los átomos indican la adsorción de oxígeno por cada uno de ellos.

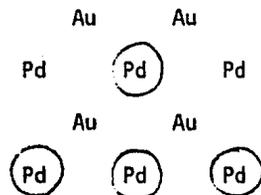
b) Entre 1.3 y 0.9 V en dirección catódica:

La total desorción de oxígeno de los átomos de Au ocurre en esta etapa - dada la presencia de un pico de desorción a potencial semejante al que presenta el electrodo de Au puro en condiciones similares, de esta forma la estructura podría resultar de la siguiente manera:



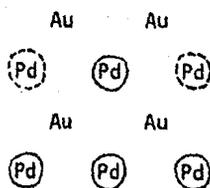
c) Entre 0.9 y 0.3 V en dirección catódica:

Se inicia la desorción total del oxígeno del Pd la cual no ocurre aprecia- blemente debido a que no se observa significativamente la presencia de un pico de desorción a potenciales a los cuales ocurrió en el Pd puro, por lo que se esperaba que sólo unos cuantos átomos del Pd hayan desorbido el oxígeno que- dando una estructura del tipo siguiente:



d) Entre 0.3 y 0.1V en dirección catódica:

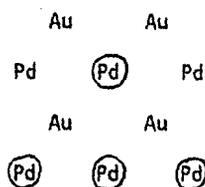
Se observa la presencia del pico de adsorción de hidrógeno lo cual comprueba la existencia de Pd superficial el cual muestra una afinidad inusitada por el hidrógeno debido probablemente al llenado de la banda d del Pd, la estructura esperada sería la siguiente:



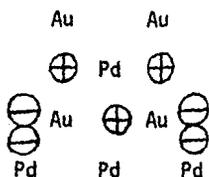
donde la línea punteada alrededor del Pd indica adsorción de hidrógeno por el Pd.

a) Entre 0.1 y 0.2 V anódicos.

Ocurre la desorción total (dado lo pronunciado del pico) del hidrógeno adsorbido y la estructura probable sería:



Después de estas etapas y conforme el número de ciclos aumenta, simultánea a la disolución de Pd podría ocurrir tanto la quimisorción de oxígeno en la estructura reticular como la formación de peróxidos en el Pd, por lo que al final de los 60 ciclos la estructura probable sería:



donde los círculos \oplus significan oxígeno quimisorbido y los círculos \ominus significan cada uno de ellos oxígeno y unidos representan la presencia de peróxidos en el sistema.

Siguiendo el modelo se observa que después de 60 ciclos el único causante del proceso de adsorción - desorción sería el Au el cual por encontrarse en muy bajas concentraciones superficiales muestra muy pocas características de electroadsorción. El último ciclo de barrido del potencial se parece vagamente al del Au puro, recordando la escala de intensidad en que ambos fueron registrados nos -

damos cuenta que existe una relación de 100 a 1 entre ambos y el pensar que al final sea el Au el único responsable del proceso no es tan arriesgado si consideramos la poca cantidad de elemento que se encuentra en la superficie.

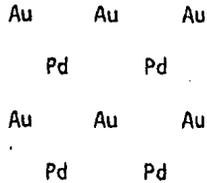
El proceso de envejecimiento mostrado en la fig. 4.3.12 pudo producir la destrucción de los peróxidos formados de forma tal que quedasen átomos de Pd listos para adsorber de nuevo oxígeno, hecho que se demuestra en la fig. 4.3.13 en la cual se observó una nueva disolución del Pd (probablemente debido a la alta velocidad de barrido aplicada hubo también una migración de átomos de Pd hacia la superficie) y una inestabilidad del sistema con respecto al mostrado en la fig. 4.3.11 seguramente debida a la contaminación del electrolito posiblemente por el Pd disuelto en la misma. El voltaamperograma obtenido después del envejecimiento y pasados 30 ciclos muestra la estabilidad -- mostrada anteriormente, sin embargo, no se encuentra en el mismo intervalo de intensidad sino que esta ha sido mas oxidante, haciendose mas notorio el pico de desorción de oxígeno por el Au.

Se concluye que el llenado completo de las vacancias d del Pd esperable a estas composiciones de Au produce propiedades electrocatalíticas poco deseables dado que el electrodo resultante del proceso de ciclado carece de picos de desorción y el de adsorción es muy pequeño. Esto hace pensar que el oxígeno se quimisorbe ya que no se desorbe, aunado esto al hecho de la casi desaparición del pico de adsorción del hidrógeno conforme el número de ciclos - aumenta, lo cual comprueba el hecho de la disolución superficial de Pd y la probable formación de peróxidos sobre del Pd.

5.2.4 Electrodo de Solución Sólida con 43% de Au.

A esta composición de Au el llenado completo de las vacancias d del Pd no es de esperarse. La estructura posible dada la composición química de la s.s. sería la de Pd_3Au ó la de PdAu. Dadas las características de formación de la s.s. se podría considerar como válido el modelo de teoría de bandas. Se con-

sidera un arreglo individual de átomos idénticos de Pd y Au, considerando que al inicio del experimento la posible estructura superficial existente es la de Pd₃Au y mostrando la cara(100):



Para la explicación del voltaamperograma obtenido (fig. 4.3.14) se divide el proceso en varias etapas:

a) Entre 0.5 y 1.3 V anódicos.

Ocurre la adsorción total de oxígeno tanto en el Au como en el Pd observándose que es un proceso altamente activado dada la alta cantidad de oxígeno adsorbido.

b) entre 1.3 y 0.1 V en dirección catódica.

La desorción del oxígeno ocurre a un potencial anódico entre 1.1 y 0.8 V, iniciándose inmediatamente después y entre 0.8 y 0.4 V la desorción del oxígeno presente en el Pd. Entre 0.4 y 0.1 V la adsorción del hidrógeno por el Pd toma lugar, observándose también que dicho proceso se encuentra altamente activado por la presencia de Au.

c) Entre 0.1 y 0.5 V anódicos.

Ocurre la completa desorción del hidrógeno por el Pd.

Conjuntamente a la etapa a) ocurre con el transcurso del ciclado una disolución superficial de Pd ya que se nota una disminución en el área del pico anódico.

Después del proceso de envejecimiento mostrado en la fig. 4.3.15 se observa en el siguiente proceso(fig. 4.3.16) una alta estabilidad del sistema no produciéndose variaciones significativas del voltaamperograma obtenido con respecto del último del 1er. ciclo de barridos. Es interesante hacer notar que durante el proceso de envejecimiento se observa muy claramente que después de o-

currir la desorción del oxígeno del Au y durante el barrido anódico, una etapa en la cual existe un intervalo de tiempo a un potencial de 0.9 V en el cual no hay adsorción de oxígeno en el electrodo, probablemente causada por el transporte de oxígeno al electrodo.

Se concluye que el presente sistema muestra características de electroadsorción no observadas previamente y además es muy diferente al observado en el caso de la s.s. con 81% de Au hecho que confirma los resultados obtenidos por Damjanovic et al (138) en el sentido en el cual ocurre un cambio abrupto en el valor de la pendiente de Tafel para composiciones superiores al 50% de Au. El comportamiento observado corrobora el porque se han patentado aleaciones Pd-Au en el intervalo de 35 a 64% de Au para ser usadas como electrodos (3) ya que, como queda demostrado en el presente trabajo las aleaciones con mayor contenido de Au no presentan propiedades electrocatalíticas considerables.

5.3. Análisis de los Resultados Obtenidos por Difracción de Rayos X.

5.3.1 Soluciones Sólidas Pd-Au.

Para realizar la discusión del difractograma simplificado mostrado en la fig. 4.4.1 a continuación se listaran los espaciados reticulares ($d\text{\AA}$) de los elementos puros Au y Pd y de los observados en las s.s. :

Au	Pd	s.s. Pd-Au
2.36	2.25	2.30
2.04	1.95	2.00
1.44	1.38	1.41
1.23	1.17	1.20
1.18	1.12	1.15

Se observa que los espaciados reticulares de las s.s. caen exactamente entre los reportados para el Au y Pd puros, por lo que se podría pensar que se ha formado una nueva estructura cristalina en las s.s. debido al aumento en el espaciado reticular de las mismas con respecto al del Pd puro, hecho que es apreciable da-

do que los átomos de Au tienen un mayor radio atómico que los de Pd y su presencia en la red cristalina hará que aumente el espaciado reticular. La reproducibilidad en el ángulo de difracción presentado por ambas s.s. podría ser el signo que nos indique que ambas poseen la misma estructura cristalina pudiendo ser ésta la de Pd_3Au (para la s.s. con 43% de Au) y PdAu_3 (para la s.s. con 81% de Au).

En el difractograma se observa la disminución en la intensidad del pico presente a 22.8° y entonces éste se podría asociar con el contenido de Au en las s.s., aunque su disminución se podría deber también a factores estructurales, de la misma forma, el pico presente a 34.2° se podría asociar con el contenido de Pd.

5.3.2 Sistema con Deposición de 1000 Å de Au sobre Pd.

El difractograma simplificado mostrado en la fig. 4.4.2 nos muestra el espécimen antes y después de haberle sido efectuado el tratamiento térmico de recocido. Se observa la disminución en la altura de los picos presentes a 19.8° y 43° y el aumento de los presentes a 19° , 34° y 43° . La disminución en la intensidad de los picos se podría pensar en cuestión de la disminución de Au en el espécimen y el aumento observado en el segundo caso podría ser asociado con el aumento de Pd en zonas donde antes había mayor contenido de Au.

Es de hacer notar que el análisis por Rayos X proporciona información de lo que ocurre en el seno del espécimen (del orden de micras de profundidad) y no de los cambios superficiales que han ocurrido, más importante entonces, es la comparación entre las características de difracción observadas en las s.s. y la presente muestra, observándose una congruencia entre ambos sistemas, en el sentido en que los ángulos bajo los cuales se presentan las máximas difracciones son muy parecidos. Este hecho nos revela la posibilidad de que ambos sistemas presenten al menos una estructura cristalina similar y que la existencia de una s.s. en el presente caso sería de esperarse, lo cual no es sorprendente dada la gran miscibilidad que ambos componentes presentan en todo el intervalo de composiciones.

Otro hecho de relevancia es el de considerar que después de un recocido un ordenamiento de la superficie pudo haber ocurrido, ya que como se sabe, el proceso de Sputtering mediante el cual el Au fue depositado, desordena e inclusive provoca tensiones en la superficie, por lo tanto, es de esperarse que la estructura superficial obtenida después del recocido sea una en la cual haya menos tensiones y más orden, en el sentido de existir un mayor equilibrio termodinámico entre los átomos de Pd y Au.

Murakami et al (161) proponen para el presente caso (recocido a 350°C durante 240 min en películas Pd-Au) la utilización de la ecuación de Boltzmann-Matano, sin embargo, para poder determinar mediante dicho método el coeficiente de interdifusión sería necesario conocer el perfil de concentraciones de Au y Pd en la muestra. Desgraciadamente la técnica de difracción de Rayos X no es una herramienta útil para ese propósito y consecuentemente el perfil de concentraciones no pudo ser obtenido.

5.3.3 Sistema con Deposición de 500Å de Au sobre Pd.

Se observó similitud entre este sistema y el anterior en el sentido en el cual se presentan a ángulos de difracción similares las máximas intensidades de pico. La no existencia de intensidades de difracción a ángulos de 41.8 y 43° nos hace pensar que éstos son debidos al contenido de Au el cual es menor en este sistema (500 Å) que en el anterior (1000 Å). Se nota además una coincidencia en el ángulo de difracción de los dos picos de intensidad máxima.

En el difractograma obtenido después de varios meses de haberse realizado la deposición de Au se observa una clara disminución en la intensidad de los picos presentes a 19.4, 20.4 y 34.2° los cuales como en el apartado anterior se podrían asociar con la disminución de Au en el espécimen, aunque como se dijo anteriormente, también podrían ser debidos a cambios estructurales que la muestra haya sufrido.

Dado que los espaciados reticulares encontrados no se acercan a los observa

dos en el caso de las s.s. una estructura cristalina similar no es de esperarse que exista en el presente caso.

C A P I T U L O V I

C O N C L U S I O N E S

6.1 Diferencias en las Propiedades Electrocatalíticas en los Sistemas Estudiados.

6.1.1 Soluciones Sólidas Pd-Au.

Una disminución significativa de las propiedades electrocatalíticas ocurre con el llenado completo de las vacancias d del Pd, lo cual se observa claramente en los voltaamperogramas obtenidos para la s.s. con 81% de Au; sin embargo, la s.s. con 43% de Au en la cual no es esperado un llenado completo de las vacancias d del Pd, muestra una actividad electrocatalítica considerable tanto en lo que se refiere al fenómeno de adsorción - desorción de oxígeno como al de hidrógeno, fenómeno este último que se encuentra ampliamente favorecido por la presencia de esa cantidad de Au.

6.1.2 Sistemas Pd-Au I y Pd-Au II.

Las diferencias en las características de adsorción - desorción mostradas en ambos sistemas no son a primera vista, muy diferentes, tal y como lo demuestran los voltaamperogramas obtenidos; sin embargo, la diferencia entre ambos sistemas se hace presente en el análisis de las gráficas de las diferentes variables involucradas en el proceso. Observando la gráfica mostrada en la fig.

4.3.8 notamos que el sistema Pd-Au II muestra una disminución en la cantidad de electricidad necesaria para la desorción de oxígeno, contrario a lo que ocurre en el caso del electrodo de Pd-Au I en el que se observa en la gráfica de la fig. 4.3.6 un aumento de la cantidad de electricidad requerida para realizar el proceso de desorción conforme se incrementa la velocidad de barrido de potencial.

6.1.3 Comparación entre las S.S. y los Sistemas Formados en base a Deposición por Sputtering.

En ambos sistemas se acepta que el modelo de teoría de bandas se puede aplicar (para una explicación de dicho modelo ver sección 2.3.1) estando de acuerdo en los postulados del mismo, exceptuando el que se refiere a que los átomos superficiales posean las mismas características que los del seno del espécimen, ya que ambos sistemas muestran que ha ocurrido un cambio superficial. Este hecho se manifiesta por las características de los voltaamperogramas obtenidos en el caso de las s.s. y en base a la técnica de formación de los sistemas Pd-Au I y Pd-Au II, en donde las características superficiales son muy diferentes de las de su seno en el cual se espera observar una cantidad de Pd mucho mayor que en la superficie.

El patrón de actividad que mejor explica el comportamiento del cambio abrupto en las propiedades electrocatalíticas de las s.s. es el mostrado en la fig. 2.3.1.b ya que se observó una disminución casi hasta de cero en las propiedades electrocatalíticas de la s.s. con 81% de Au con respecto de la s.s. con 43% de Au en la cual se observan propiedades de electrosorción apreciables. Para el caso de los sistemas Pd-Au I y Pd-Au II el patrón de actividad sería el mostrado en la fig. 2.3.1.c en donde se muestra que aumentando el contenido de Au se tiene una mayor actividad del Pd presente.

Se podría afirmar cualitativamente que los sistemas formados en base a deposición por Sputtering y específicamente el Pd-Au II, presentan mejores pro-

propiedades electrocatalíticas que las s.s.. Sin bien dicha comparación es meramente cualitativa nos permite, sin embargo, proponer de entre los sistemas estudiados al Pd-Au II a una velocidad de barrido de potencial de 160 mV/seg como el que mejores propiedades electrocatalíticas mostró. Es de notar el hecho de que los sistemas formados en base a deposición por Sputtering fueron estudiados en HClO_4 1M mientras que las s.s. fueron estudiadas en H_2SO_4 1M lo cual podría considerarse de relevancia, pero trabajos realizados (171) en sistemas formados en base a deposición por Sputtering y sometidos a procesos de voltametría cíclica en H_2SO_4 1M muestran características muy similares a los aquí obtenidos, por lo tanto y con fines meramente comparativos se pueden comparar ambos sistemas sin ninguna preocupación debida a este hecho.

La migración de átomos de Pd a la superficie durante el proceso de barrido cíclico del potencial en los electrodos de Pd-Au I y Pd-Au II se podría dar como un hecho avalado por trabajos realizados anteriormente(171). En dichos sistemas, se empleó la técnica de AES para determinar las especies existentes en la superficie del electrodo después del proceso de voltametría cíclica. En las s.s. probablemente debido al hecho de que éstas se encuentren más compactadas por el proceso mismo de su formación, la migración se puede hacer más difícil y por lo tanto no se espera que sea tan significativa como la esperada en el caso del Pd-Au I y Pd-Au II.

6.2 Estudios de Difracción de Rayos X.

La esperada quimisorción de oxígeno en la s.s. con 81% de Au no fue factible de ser estudiada por medio de estudios de difracción de Rayos X, sin embargo, su estudio por otras técnicas (ESCA y AES) sería deseable como un medio de comprobar el modelo propuesto.

La similitud existente en los difractogramas de las s.s. y de los sistemas formados en base a deposición recocidos ó envejecidos nos hace pensar en el he-

cho de que ambos sistemas se podrían considerar como poseedores de estructuras cristalinas similares y por lo tanto, la formación de s.s. partiendo de sistemas formados en base a deposición con subsecuentes recocidos a altas temperaturas (350°C ó más) durante tiempos largos (48 hrs. ó más) podría usarse como método alternativo de producción de s.s..

Se nota que en el caso de los difractogramas de las s.s. al no existir variaciones en los ángulos de difracción no se esperaría la presencia de variaciones estructurales y por lo tanto el método de producción de las mismas produce s.s. con características reproducibles y estructuras cristalinas similares. Se propone entonces dicha técnica como medio eficaz de producción de s.s. Pd-Au. La comparación de los difractogramas obtenidos con otros sistemas de aleación similares no fue posible por no estar disponible la ficha de difracción del sistema Pd-Au. El comprobar por otro medio si la composición química de las s.s. era la esperada no se hizo necesario en este caso dadas las características del proceso en el cual las s.s. fueron formadas.

En esta parte es importante hacer mención al hecho de que en este trabajo se llama soluciones sólidas y no aleaciones a los sistemas obtenidos por la técnica de fusión a altas temperaturas en atmósfera de argón, debido a que una fusión como tal de los elementos base no tuvo lugar, pero si se llegó a alcanzar aunque incipientemente, la temperatura de liquidus de la s.s. con la composición química esperada tal y como se explica en apartados anteriores. Por lo tanto, ya que no se llegó a fundir completamente la mezcla metálica se optó por llamar al sistema formado 'solución sólida', diferenciándolo de una aleación en que una fusión de los componentes base sí se ha alcanzado.

6.3. Estudios de Difusión.

Un estudio como tal del proceso de difusión no pudo ser realizado dadas las limitaciones que la técnica de Rayos X posee, sin embargo, el estudio bibliográfico efectuado podría servir como plataforma para estudios subse-

cuentes en el sistema Pd-Au. Es importante hacer notar que en el estudio del proceso de voltametría cíclica ocurre una migración de los átomos de Pd hacia la superficie y que durante el proceso de envejecimiento a temperatura ambiente del acoplamiento Pd-Au ha ocurrido una interdifusión de átomos de Pd y Au causando una mejora considerable en las propiedades electrocatalíticas. Basandonos en el hecho de que las estructuras probables serían cúbicas centradas en las caras y tomando en cuenta lo que la literatura menciona -- (9,10.) sobre mecanismos de difusión en este tipo de estructuras cristalinas se propone el mecanismo de vacancias como el más probable.

6.4 Recomendaciones para Trabajos Futuros.

6.4.1 Sistemas Formados en Base a Deposición de Au.

a) Utilizar el espécimen que ha sido recocido y estudiar sus propiedades electrocatalíticas mediante el proceso de voltametría cíclica.

b) En sistemas con deposición reciente de Au aumentar la velocidad de barrido del potencial hasta 320 mV/seg y observar si un aumento de la cantidad de electricidad involucrada en el proceso de desorción ocurre, en caso contrario, se podría pensar que, efectivamente, el punto a 160 mV/seg es un punto crítico en el cual la migración de átomos de Pd hacia la superficie se hace más significativa.

c) Idem que b) pero con cantidades inferiores a los 500 Å de Au sobre Pd, estudiando el proceso desde bajas velocidades de barrido del potencial y esperando encontrar una mejora en las propiedades electrocatalíticas dado que una difusión efectiva de átomos de Pd ha sido simulada. El objetivo sería el de encontrar la mínima deposición de Au que reproducesse los resultados obtenidos en el sistema Pd-Au II de tal forma de obtener las mismas propiedades electrocatalíticas ó inclusive tratar de mejorarlas y al mismo tiempo ahorrar Au.

d) Mediante el empleo de AES estudiar los especímenes antes y después de

su empleo como electrodos de trabajo, con el objetivo de estudiar el fenómeno de migración-difusión que se presenta en los mismos, tratando de que dicho estudio sea semicuantitativo para tratar de encontrar las ecuaciones de difusión que lo rigen.

6.4.2 Soluciones Sólidas.

a) Obtener mediante deposición de Au sobre sustratos de Pd, soluciones sólidas mediante recocidos a diferentes temperaturas y tiempos de dichos acoplamientos. Tales s.s. obtenidas deberán de reproducir los resultados obtenidos en el proceso de voltametría cíclica y también los difractogramas obtenidos; entonces se podrá proponer otra técnica de formación de s.s. Pd-Au. Simultaneamente y con el objeto de estudiar el proceso de difusión se pueden realizar análisis de AES antes y después del proceso de recocido.

b) Determinar mediante ESCA los parámetros de red de las s.s. usadas en el presente trabajo y en trabajos posteriores, con objeto de ser empleados como medio de comparación entre nuestro trabajo y el que otros investigadores realizan.

c) Someter a mayores velocidades de barrido las s.s. calculando la cantidad de energía requerida para la adsorción de oxígeno y buscando un punto crítico en el cual se tengan las mejores propiedades de adsorción, para este efecto y para evitar la probable adsorción de hidrógeno se recomienda trabajar a potenciales entre 0.5 y 1.3 V para s.s. con cantidades inferiores al 50% de Au.

d) Emplear s.s. con diferentes contenidos de Au tratando de encontrar en que punto existe un cambio abrupto en las propiedades electrocatalíticas del sistema, para tal efecto se recomienda trabajar con contenidos de Au entre 35 y 70%.

d) Realizar estudios metalográficos de los especímenes empleados como electrodos de trabajo antes y después de efectuar el tratamiento de voltametría cíclica, tratando de encontrar cambios estructurales macroscópicos y microscópicos que pudiesen haber ocurrido durante el proceso.

B I B L I O G R A F I A

- (1) J.W.Gibbs-Trans.Conn.Acad.Arts.Sci.,3,108(1875/76),5,343(1877/78).
- (2) Lessona Corp.,U.S.Patent 3,427,153(1969).
- (3) Lessona Corp.,British Patent 1,187,282(1970).
- (4) Esso Research and Engineering Co.,British Patent 1,047,933(1966).
- (5) J.S.Fisher and P.M.Hall-Proc.IEEE,59,1418(1971).
- (6) J.M.Morabito,J.H.Thomas and N.G.Lesh-Proc.IEEE Trans.Parts,Hybrids,
Packag.,11,253(1975).
- (7) Handbook of Thin Film technology-R.E.Joynson,Mc Graw Hill,New York,1970.
- (8) Mathematics of Diffusion-J.Crank,Oxford U.P.,London,1956.
- (9) Difusión en Metales-B.S.Bokshtein,Ed. Mir,Moscú,1980.
- (10) Diffusion-W.Jost,3a.ed.,Academic Press Inc.,New York,1960.
- (11) Introducción a la Teoría de los Metales-Ya.I.Frenkel,Ed.Mir,Moscú,1958.
- (12) Constitution of Binary Alloys- M.Hansen,Mc Graw Hill, New York,1958.
- (13) Gold.Recovery Properties and Applications-E.M.Wise,Van Nostrand,New York,
1964.
- (14) Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys,W.B.
Pearson,Pergamon Press, New York,1958.

- (15) Palladium. Recovery, Properties and Uses-E.M.Wise,Academic Press,New York,1968.
- (16) J.B.Darby-Acta Met.,14,265(1966).
- (17) A.Maeland and T.B.Flanagan-Can. J. Phys.,42,2364(1964).
- (18) G.Borelius-Ann. Phys.,53,615(1917).
- (19) The Platinum Metals and Their Alloys-R.F.Vines,International Nickel Co., New York,1941.
- (20) W.Koster and T.Halpern-Z. Metallk.,52,821(1961).
- (21) W.D.Copeland and M.E.Nicholson-Acta Met.,12,321(1964).
- (22) V.I.Iveronova and A.A.Katsnel'son-Kristallografiya,9,557(1964).
- (23) M.J.Kim and W.F.Flanagan-Acta Met.,15,747,753(1967).
- (24) U.Devi,C.N.Rao and K.K.Rao-Acta Met.,13,44(1965).
- (25) W.Lin-Dissertation Abstr. Int.B,30,3678(1970).
- (26) Chiou-tse-Dissertation Abstr. Int.B,32,2746(1970).
- (27) W.Lin,J.E.Spruiell and R.O.Williams-J. Appl. Cryst.,3,297(1970).
- (28) H.J.Logre,J.Jackson,J.C.Anderson and F.R.N.Nabarro-Acta Met.,9,707(1961).
- (29) A.Nagasawa-J. Phys. Soc. Japan,19,2344(1964).
- (30) A.Nagasawa,Y.Matsuo and J.Kakinoki-J. Phys. Soc. Japan,20,1881(1965).
- (31) H.P.Miers,L.Wallden and A.Karlson-Phil. Mag.,18,725(1968).
- (32) E.Voght-Ann. Phys.,14,1(1932).
- (33) B.Svensson-Ann. Phys.,14,699(1932).
- (34) E.W.Pugh and F.M.Ryan-Phys. Rev.,111,1038(1958).
- (35) F.E.Hoare,J.C.Matthews and J.C.Walling-Proc. Roy. Soc. Serv.A,216,502(1953).
- (36) The Theory of the Properties of Metals and Alloys-N.F.Mott and A.Jones, Oxford Univ. Press,London,1936.
- (37) M.Shimizu-J. Phys. Soc. Japan,16,1114(1961).
- (38) M.Shimizu and K.A.Katsuki-J. Phys. Soc. Japan,19,1135(1964).
- (39) J.J.Villemin and M.G.Priestley-Phys. Rev. Lett.,14,307(1965).
- (40) F.M.Meuller and M.G.Priestley-Phys. Rev.,148,638(1966).

- (41) H.Kimura,A.Katsuki and M.Shimizu-J. Phys. Soc. Japan,21,307(1966).
- (42) J.S.Dudgale and A.M.Guénault-Phyl. Mag.,13,503(1966).
- (43) G.Longwoth-J. Phys. C.,3,581(1970).
- (44) Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys-F.Abelés,
North Holland,Amsterdam,1966.
- (45) H.Montgomery,G.P.Pells and E.M.Wray-Proc. Roy. Soc. Ser.A,301,261(1967).
- (46) L.D.Roberts,R.L.Becker,F.E.Obenshaim and J.O.Thompson-Phys. Rev.,137A,
895(1965).
- (47) J.Eggs and K.Ulmer-Z. Phys.,213,293(1968).
- (48) E.L.Holt-Nature,203,857(1964).
- (49) D.W.McKee-J. Phys. Chem.,70,525(1966).
- (50) H.R. Gerberich and W.Keith-Nature,213,1120(1967).
- (51) E.I. du Pont de Memours and Co.,U.S. Patent 3,390,981(1968).
- (52) D.W.McKee-J. Catal.,14,355(1969).
- (53) H.R.Gerberich,N.W.Cant and W.Keith-J.Catal.,16,204(1970).
- (54) J.H.Fishman-Deuxime Journées Internationales d'etudes des piles á Combustible,
Comptes Rendues,Bruxelles,1967.
- (55) R.L.Moss-The Chemical Engineer,CE114(1966).
- (56) S.J.Stephens-Natl. Symp. Vacuum Technol. Trans.,4,34(1957).
- (57) J.K.A.Clarke and E.A.Rafter-Z. Phys. Chem.,Neue Folge,67,169(1969).
- (58) D.R.Rossington and R.B.Runk,J. Catal.,7,365(1967)
- (59) R.Bowman-Electron Emission Surface Compositon and Adsorption Phenomena of Me
tals and Alloys,Thesis,University of Leiden,1970.
- (60) R.M.Sancier and S.H.Inami-J. Catal.,11,135(1968).
- (61) B.J.Joke,J.J.Rooney,R.B.Wells and G.R.Wilson-Discussions Faraday Soc.,41,
223(1966).
- (62) C.Horrex,R.B.Moyes and R.C.Squire-Proceedings of the Fourth International
Congress on Catalysis,Moscow,1968.
- (63) Knapsack Aktiengesellschaft,British Patents 1,103,125(1968);1,107,495(1968);

- 1,235,632(1971);U.S.Patent 3,432,544(1969).
- (64) B.P.Chemicals(U.K.)Ltd.,British Patent 1,177,515(1970).
- (65) Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,British Patent 1,216,500(1970).
- (66) Knapsack Aktiengesellschaft,British Patent 1.161,972(1969).
- (67) ICI Ltd.,U.S.Patent 3,361,533(1968).
- (68) Phillips Petroleum Co.,U.S. Patent 2,911,357(1959).
- (69) Shell Internationale Research Maatschappij N.V.,British Patent 940,710(1963).
- (70) The Dow Chemical Co.,U.S.Patent 2,802,889(1957).
- (71) Cevron Research Co.,U.S.Patent 3,576,736(1971).
- (72) N.F.Mott-Advanc. Phys. 13,325(1964).
- (73) D.A.Dowden-Institute of Petroleum Simposium on Chimisorption and Catalysis,
October 29-30,London,1970.
- (74) H.Kubicka-J. Catal.,5,39(1966).
- (75) L.H.Reyerson and A.Solvakken-Solid Surfaces and the Gas-Solid Interface,
Advances In Chemistry Series No. 33,American Chemical Society,Washington,
D.C.,1961,p.86.
- (76) R.Van.Hardeveld and A. Van Montfoort-Surface Sci.,4,396(1966).
- (77) L.Jansen-in Molecular Process on Solid Surfaces(E.Drauglis,R.D.Gretz and
R.I.Jafee,eds.),McGraw Hill,London,(1969),p.49.
- (78) T.B.Grimley,Ref.77,p.299.
- (79) Ad Van Der Avoird-Surface Sci.,18,159(1969).
- (80) D.H.Ewns-Phys. Rev.,178,1123(1969).
- (81) H.Wise,J. Catal.,10,69(1968).
- (82) A.M.Guénault,N.S.Lawson and J.Northfield-Phil. Mag,B,38,567(1978).
- (83) A.A.Holscher and W.M.H.Sachtler,Ref.74,p.317.
- (84) R.M.Latanision-U.S.Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.,1971,No.722013.
- (85) W.Keith-J. Catal.,6,314(1966).
- (86) R.F.Baddour and F.J.Rice-J. Phys. Chem.,68,420(1964).
- (87) D.G.Manly and F.J.Rice-J. Phys. Chem.,68,420(1964).

- (88) W.M.H.Sachtler and P.van Der Plank-Surface Sci.,18,62(1962)
- (89) M.Boudart and D.C.Ptak-J. Catal.,21,151(1970).
- (90) J.W.May-Advan. Catal.,21,151(1970).
- (91) H.G.Rushford and D.A.Vhan-Trans.Faraday Soc.,67,3577(1971).
- (92) L.Whalley,D.H.Thomas and R.L.Moss-J. Catal.,22,302(1971).
- (93) B.M.W.Trapnell-Proc. Roy.Ser.A,218,566(1953).
- (94) P.C.Richardson and D.R.Rossington-J. Catal.,20,420(1971).
- (95) W.R.Macdonald and K.E.Hayes-J. Catal.,18,115(1970).
- (96) J.J.Burton and G.Jura-J. Phys. Chem.,71,1937(1967).
- (97) The Palladium Hydrogen System-F.A.Lewis,Academic,New York,1967.
- (98) A.J.Maeland-Plat. Metals Rev.,10,20(1966).
- (99) A.J.Maeland-Abstracts of Papers,153rd Meeting of the American Chemical Society, April 1967,R189.
- (100) G.Nelin-Phys. Status Solidi,45,527(1971).
- (101) A.Sieverts,E.Jurish and A.Metz-Anorg. Allgem. Chem.,92,329(1915).
- (102) A. Sieverts and H.Hagen-Z. Phys. Chem.,147A,247(1935).
- (103) H. Brodowsky and E.Poeschel-Z. Phys. Chem.,Neue Folge,44,143(1965).
- (104) S.D.Axelrod and A.C.Makrides-J. Phys. Chem.,68,2154(1964).
- (105) A.Maeland and T.B.Flanagan-J.Phys. Chem.,69,3575(1965).
- (106) T.Tsuchida-J. Phys. Soc. Japan,18,1016(1963).
- (107) A.Maeland and T.B.Flanagan-Abstracts of Papers,148th Meeting of the American Chemical Society,1964,12V-30.
- (108) I.A.Mosevich,I.P.Tverdovskii and Zh.L.Vert-Sb. Tr. Gos. Inst. Priklad. Khim.,42,182(1959), Chem. Abstr.,55,12240e(1961).
- (109) M.Uhara,T.Yamabe and S.Susuki-Kogyo Kagasu Zasshi,73,252(1970).
- (110) A.Maelan and T.B.Flanagan-J. Phys. Chem.,71,1950(1967).
- (111) B.Tardy and S.J.Teichner-J. Chim. Phys.,67,1968(1970).
- (112) M.J.Faron and S.J.Teichner-Rev. Hautes Temp et Réfract.,1,201(1964).
- (113) T.J.Gray,R.B.Rozelle and M.L.Soeder-Nature,202,181(1964).

- (114) K.Allard,A.Maeland,J.W.Simons and T.B.Flanagan-J. Phys. Chem.,72,136(1968).
- (115) T.B.Flanagan-J. Res. Inst. Catal.,Hokkaido Univer.,16,377(1968).
- (116) R.Burch-Solid State Commun.,7,1313(1969).
- (117) R.Burch and F.A.Lewis-Plat. Metals Rev.,15,21(1971).
- (118) K.D.Allard-Dissertation Abstr.B,30,2626(1969).
- (119) R.Burch and F.A.Lewis-Trans. Faraday Doc.,66,727(1970).
- (120) R.Burch-Trans. Faraday Soc.,66,736,749(1970).
- (121) Atlantic Richfield Co.,British Patent 1,179,033(1970).
- (122) P.L.Read and H.H.Glascock-J. Vacuum Sci. Technol.,2,307(1966).
- (123) H.Zuchner-Z.Naturforsch.,A,25,1490(1970).
- (124) A.A.Rhodina,M.A.Gurevich,V.A.Stroeva and N.I.Doronicheva-Russ. J. Phys. Chem.,40,1104(1966).
- (125) A.A.Rhodina,M.A.Gurevich,V.A.Stroeva and N.I.Doronicheva-Russ. J. Phys. Chem.,45,621,(1971).
- (126) P.G.Dickens,J.W.Linnet and W.Palczewska-J. Catal.,4,140(1965).
- (127) Catalysis by Metals-G.C.Bond,Academic,New York,1962,p.170.
- (128) B.J.Wood and Wise-J. Phys. Chem.,65,1976(1961).
- (129) A.Couper and D.D.Eley-Nature,164,578(1949).
- (130) D.A.Cadenhead and N.G.Masse-J. Phys. Chem.,70,3558(1966).
- (131) J.G.Firth-Trans. Faraday Soc.,62,2566(1966).
- (132) Gulf Research and Development Co.,U.S.Patent 3,534,093(1970).
- (133) N.W.Cant and W.Keith Hall-J.Phys. Chem.,75,2914(1971).
- (134) A.G.Daglish and D.D.Eley-Actes de Deuxième Congrès International de catalyse,Editions Technip,2,1615(1961).
- (135) D.D.Eley and P.Luetic-Trans. Faraday Soc.,53,1483(1957).
- (136) D.D.Eley and C.F.Knights-Proc. Roy. Soc..Ser.A,294,1(1966).
- (137) J.P.Redmond-J. Catal.,7,297(1967).
- (138) Damjanovic,V.Brusic and J.O'M.Bockris-J. Phys. Chem.,71,2741(1967).

- (139) A. Damjanovic, V. Brusic and J. O'M. Bocris-Electrochim. Acta, 12(9), 1171 (1967).
- (140) J. F. Fishman and J. F. Henry-Extended Abstracts of Electrochemical Aspects - of Bioengineering, Fall Meeting, Atlantic City, New Jersey, October 4-8, 1970, Abstracts 79 and 83.
- (141) S. Schuldiner and J. P. Hoare-J. Phys. Chem., 61, 705 (1957).
- (142) G. L. Holleck and T. B. Flanagan-Trans. Faraday Soc., 65, 3064 (1969).
- (143) B. J. Wood and H. Wise-Surface Sci., 52, 151 (1975).
- (144) A. Jablonsky, S. H. Overbury and G. A. Somorjai-Surface Sci., 65, 578 (1977).
- (145) Y. Kawasaki and S. Ino-J. Phys. Soc. Japan, 30, 1758 (1971).
- (146) L. Hilaire, P. Légare, Y. Holl and G. Maire-Surface Sci., 103, 125 (1981).
- (147) Thin Solid Films, 25 (1975).
- (148) Metals Handbook, 8a. ed. vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio-USA, 1977.
- (149) E. Kirkendall-Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs., 147, 104 (1942).
- (150) R. L. Fogel'son, I. M. Voronina and T. I. Somova-Phys. Met. Metall., 46, 190 (1978).
- (151) Z. W. Jost-Phys. Chem., B16, 123 (1932).
- (152) S. Maestas and T. B. Flanagan-J. Phys. Chem., 77(6), 850 (1973).
- (153) H. Zuchner-Z. Naturforsch. A, 25, 1490 (1970).
- (154) W. Eichenaver and D. Liebscher-Z. Naturforsch. A, 17, 355 (1962).
- (155) L. S. Palatnik, B. T. Boiko and M. V. Lebedeva-Izv. Akad. Nauk Ser. Fiz., 38(11), 2367 (1974).
- (156) P. M. Hall, J. M. Morabito and J. M. Poate-Thin Solid Films, 33(1), 107 (1976).
- (157) J. M. Poate, P. A. Burner and W. J. DeBonte-J. Appl. Phys., 46(10), 4275 (1975).
- (158) R. T. P. Wipple-Philos. Mag., 45, 1225 (1954).
- (159) R. Smoluchowsky-Phys. Rev., 87, 482 (1952).
- (160) O. Neukam-Galvanotechnik, 61, 626 (1970).
- (161) M. Murakami, B. de Fontaine and J. Fodor-J. Appl. Phys., 47(7), 2850 (1976).
- (162) C. R. Houska-J. Appl. Phys., 41(1), 69 (1970).
- (163) D. R. Tenney, J. A. Carpenter and C. R. Houska-J. Appl. Phys., 41(11), 4485 (1976).

- (164) J.Unnam, J.A.Carpenter and C.R.Houska-J. Appl. Phys., 47(7), 2850(1976).
- (165) B.T.Boyko, L.S.Palatnik and M.V.Lebedeva-Fiz. Met. Metalloved., 25, 845(1968).
- (166) L.S.Payne-Chem. Eng., 87 (15), 77 (1980).
- (167) M.L.B.Rao, A.Damjanovic and J.O'M.Bockris-J. Phys. Chem., 67, 2508, (1963)
- (168) D.A.Rand and R. Woods- J. Electroanal. Chem., 36, 57.(1972).
- (169) Fundamentos de Electrónica- J.M.Costa, Alhambra, España 1980.
- (170) Química Electroanalítica- P.Sánchez Batanero, Alhambra, España 1981.
- (171) M.E.Gamboa- Características Electrocatalíticas de Electrodos Formados por la Deposición de Oro Sobre Sustratos de Paladio, Tesis de Lic., Facultad de Química, U.N.A.M. , 1983.