



---

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN**

**“MEMBRANAS SELECTIVAS A HIDRÓGENO  
PREPARADAS POR CVD”**

**TESIS**

**Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias con  
Especialidad en Ingeniería Metalúrgica**

**Presenta**

**Cecilia Encarnación Gómez**

**Director de tesis:**

**Dr. Jorge Roberto Vargas García**

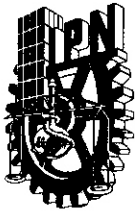
**Co-Director de Tesis:**

**Dr. Javier Castro Arellano**



**México, D.F.**

**Febrero 2006**



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

## ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 15 del mes de Febrero 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:  
"MEMBRANAS SELECTIVAS A HIDROGENO PREPARADAS POR CVD"

Presentada por el alumno:

ENCARNACION  
Apellido paterno

GOMEZ  
materno

CECILIA  
nombre(s)

Con registro: B 

0	3	1	2	6	7
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

Co-Director

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCIA

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

DRA. LUCIA TELLEZ JURADO

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. VICTOR MANUEL LOPEZ HIRATA



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA  
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCION DE ESTUDIOS DE

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

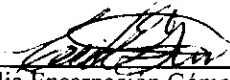


**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 20 del mes Febrero del año 2006, el (la) que suscribe Cecilia Encarnación Gómez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B031267, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Jorge Roberto Vargas García y cede los derechos del trabajo intitulado "Membranas selectivas a hidrógeno preparadas por CVD", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/ o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección ceci\_egomez@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Cecilia Encarnación Gómez  
Nombre y firma

# INDICE

## CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS	I
LISTA DE FIGURAS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVO	3
3. ANTECEDENTES	4
3.1 El Paladio y aleaciones base Paladio	4
3.2 Técnicas de depósito de películas delgadas	5
3.3 Reactores de membrana catalítica para purificación de hidrógeno	7
4. CONSIDERACIONES TEORICAS	9
4.1 Concepto de membrana	9
4.2 Clasificación de membranas	10
4.2.1 Membranas inorgánicas densas	11
4.2.2 Membranas inorgánicas porosas	12
4.2.3 Membranas compuesto	14
4.3 Efecto del espesor de la película base Pd en las propiedades de permeación	15
4.4 Técnicas de preparación de membranas catalíticas	16
4.5 Aspectos Teóricos del proceso CVD	16
4.5.1 Etapas del proceso CVD	17
4.5.2 Tipos de reactores CVD	19
4.5.3 Tipos de precursores	20
4.5.4 Ventajas del proceso CVD	21

4.6	Medición precisa del parámetro reticular, tamaño de cristalita y microdeformaciones	22
4.6.1	Medición precisa del parámetro reticular	22
4.6.2	Tamaño de cristalita y microdeformaciones	23
4.6.2.1	Tamaño de cristalita	23
4.6.2.2	Microdeformaciones	24
4.6.2.3	Determinación del tamaño de cristal y microdeformaciones	24
4.7	Relación entre el parámetro reticular y la composición (Ley de Vegard)	29
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
5.1	Depósito de películas base paladio por MOCVD	32
5.2	Caracterización de las películas mediante DRX, MEB y EDS	35
5.2.1	Caracterización por DRX	35
5.2.2	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de energía de R-X	35
5.3	Evaluación de las propiedades de permeación y selectividad de la membrana	35
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
6.1	Efecto de las variables del proceso CVD en las características estructurales y morfológicas de las películas base Pd	37
6.2	Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	38
6.3	Determinación de la composición mediante la ley de Vegard	51
6.3.1	Variación de la composición con la temperatura de depósito	52
6.3.2	Variación de la composición con la temperatura de evaporación de los precursores	53
6.4	Determinación del tamaño de cristalita y microdeformaciones	54
6.5	Caracterización por MEB Y EDS	57
6.5.1	Morfología de las películas de Pd y Ag puros preparados por CVD	57
6.5.2	Efecto de la temperatura de depósito en las características morfológicas de las películas de Pd-Ag	57
6.5.3	Efecto de la temperatura de evaporación de los precursores en las características morfológicas de las películas Pd-Ag	58
6.6	Determinación del espesor de película depositada por CVD	62
6.7	Permeación y selectividad	64

7. CONCLUSIONES	66
8. REFERENCIAS	67

# LISTA DE TABLAS

Tabla	Título de tabla	Página
1	Membranas de Pd utilizadas en reacciones catalíticas	12
2	Membranas inorgánicas porosas comerciales	13
3	Velocidades de permeación de H <sub>2</sub> para membranas compósito	14
4	Condiciones de depósito para el depósito de películas de Pd y Pd-Ag	33
5	Temperaturas de evaporación del Pd(acac) <sub>2</sub> y el Ag(acac) mezclados y no mezclados	34
6	Resultados de la exploración de las condiciones de depósito de películas base Pd	37
7	Variación de la posición 2θ con la temperatura de depósito	44
8	Variación de la posición 2θ con la temperatura de evaporación de los precursores en la condición de mezclados	47
9	Variación de la posición 2θ con la temperatura de evaporación de Ag en la condición de precursores no mezclados	50
10	Variación de la composición con el parámetro reticular a diferentes temperaturas de depósito	52
11	Variación de la composición con el parámetro reticular	53
12	Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes temperaturas de depósito	55
13	Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de mezclados	55
14	Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de no mezclados	56

# Lista de figuras

<b>Figura</b>	<b>Título de figura</b>	<b>Página</b>
1	Representación esquemática del proceso básico de separación de una membrana. Un gradiente de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico, actúan como fuerza impulsora para lograr la permeación de un componente de interés.	10
2	Clasificación de materiales para la fabricación de membranas.	11
3	Etapas fundamentales involucradas en el proceso CVD de una molécula metal-orgánica.	18
4	Esquema del reactor CVD de paredes calientes.	20
5	Esquema del reactor CVD de paredes frías.	20
6	Efecto del tamaño de cristalita en el perfil de difracción.	24
7	Caracterización de las deformaciones.	26
8	Metodología recomendada por Langford.	28
9	Diagrama de fases del sistema Pd-Ag. Ejemplo de una solución sólida continua entre 0-100 % de Pd o Ag.	29
10	Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	32
11	Esquema del reactor CVD.	32
12	(a) Pd(acac) <sub>2</sub> y Ag(acac) colocados en recipientes por separado se evaporan a diferentes temperaturas. (b) Precursores mezclados en el mismo recipiente y evaporados a la misma temperatura.	34
13	Representación esquemática del sistema de permeación de hidrógeno. (a) Alimentación de gases; (b) Sistema de reacción. La membrana base Pd esta colocada en el centro del tubo del reactor; (c) Permeación de gases, se encuentra el H <sub>2</sub> y otros gases.	36
14	Difractogramas de las películas de Pd a diferentes temperaturas de depósito y una presión de 1 Torr.	38
15	Difractogramas de las películas de Pd depositadas a diferentes presiones de depósito y una temperatura de 400°C.	39
16	Difractogramas de las películas de Pd a una temperatura de depósito de 400 °C y diferentes velocidades de flujo del gas de arrastre de N <sub>2</sub> .	40



<b>Figura</b>	<b>Título de figura</b>	<b>Página</b>
17	Difractogramas de las películas depositadas de Ag depositadas a diferentes temperaturas y una presión total de 1 Torr.	41
18	DTA-TGA de los precursores. (a) Ag(acac) y (b) Pd(acac) <sub>2</sub> + Ag(acac) 1:1.	42
19	Difractogramas de las películas depositadas a diferentes temperaturas y una presión total de 1 Torr. Los difractogramas inferior y superior muestran los depósitos de Ag y Pd puros.	43
20	Comparación de las posiciones angulares de las películas de Pd-Ag depositadas a diferentes temperaturas y una $P_{tot} = 1$ Torr.	45
21	Difractogramas de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C, una presión total de 1 Torr y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores Pd(acac) <sub>2</sub> y Ag(acac).	46
22	Comparación de las posiciones angulares de la reflexión correspondiente al plano (111) de las películas de Pd-Ag depositadas a una $T_{dep} = 400$ °C, $P_{tot} = 1$ Torr y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores para la condición de mezclados.	48
23	Difractogramas de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C 1 Torr de presión y diferentes temperaturas de evaporación de Ag,.	49
24	Comparación de las posiciones angulares de la reflexión correspondiente al plano (111) de las películas de Pd-Ag depositadas a una $T_{dep} = 400$ °C, $P_{tot} = 1$ Torr y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores para la condición de no mezclados.	51
25	Gráfico de composición vs. Parámetro reticular “a”.	52
26	Gráfico de composición vs. Parámetro reticular “a” para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores.	54
27	Morfología superficial de las películas CVD depositadas a una temperatura de 400 °C y 1 Torr de presión. (a) Pd y (b)Ag.	57
28	Morfología de las películas Pd-Ag a diferentes temperaturas de depósito. (a) 350 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C y (d) 600°C.	58

<b>Figura</b>	<b>Título de figura</b>	<b>Página</b>
29	Imágenes de MEB y microanálisis de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de mezclados. (a) 180 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C y (d) 400 °C.	59
30	Imágenes de MEB y microanálisis de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de no mezclados. (a) 250 °C, (b) 350 °C y (c) 450 °C	61
31	Imágenes de MEB del tubo de TiO <sub>2</sub> utilizado como material de soporte y su correspondiente difractograma en donde se observa la fase rutilo	62
32	Imágenes de MEB de las películas de Pd depositadas con un peso de precursor de: (a) 5 mg y (b) 20 mg.	63
33	Peso de precursor vs. Espesor de la película de Pd.	64

## RESUMEN

En este trabajo se prepararon membranas de Pd y Pd-5%Ag en solución sólida mediante la técnica Chemical Vapor Deposition (CVD). Las membranas están constituidas por un soporte poroso de titania de tamaño de poro de 75 nm y una película de Pd y Pd-Ag de 1-8  $\mu\text{m}$  de espesor. Se utilizaron dos precursores metal-orgánicos:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  y  $\text{Ag}(\text{acac})$  para lograr el depósito de la película metálica. Para cumplir este objetivo, se empleó un reactor CVD de paredes calientes en donde se exploraron las siguientes condiciones de depósito: temperatura de depósito 300-650°C; temperatura de evaporación de los precursores de 180-450°C en dos diferentes condiciones (precursores mezclados y no mezclados). Las características estructurales de las películas de Pd y Pd-Ag se estudiaron mediante difracción de rayos X. La morfología de las películas metálicas y el espesor de las mismas se determinó utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X (EDS) para obtener el análisis semi cuantitativo del sistema de aleación Pd-Ag. Estas membranas se utilizaron para la purificación de hidrógeno. Los resultados indican que a temperaturas de depósito bajas (300-350 °C), se favorecen aleaciones ricas en Ag. Mientras que a temperaturas relativamente mayores (400-600 °C), podemos obtener aleaciones ricas en Pd. Además, se determinó que la condición óptima para obtener aleaciones ricas en Pd se obtiene colocando ambos precursores por separado y evaporándolos en un intervalo de 300-400°C. Las variables que se evaluaron para determinar la efectividad de la membrana fueron permeación y selectividad. La afinidad del Pd por el hidrógeno se vio reflejada en los valores de permeación obtenidos los cuales están en un intervalo de  $1 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La selectividad de la membrana se determinó mediante la comparación de los flujos de permeación de diferentes gases como metano, propano, aire y nitrógeno. Con espesores de la película de Pd y Pd-Ag, cercanos a 1  $\mu\text{m}$  se tiene mayor selectividad a hidrógeno, aunque los valores de permeación son bajos. Sin embargo, con espesores mayores, se obtuvieron altos valores de permeación pero baja selectividad de hidrógeno.

# ABSTRACT

I

In this work membranes of Pd and Pd-5%Ag in solid solution were prepared by Chemical Vapor Deposition. The membranes are constituted by titania porous support with a pore size of 75 nm and thin films based Pd of 1-8  $\mu\text{m}$  of thickness. Two metal-organic precursors  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  and  $\text{Ag}(\text{acac})$  was used to obtain the deposit of thin film. In order to fulfill this objective, use a reactor CVD of hot walls in where the following conditions of deposit were explored: temperature of deposit 300-650°C; temperature of evaporation of the precursors of 180-450°C in two different conditions (precursory mixed and not mixed). The structural characteristics of Pd and Pd-Ag alloy films was studied by means of X-ray diffraction. The morphology of the metallic films and the thickness of the same ones were determined using electronic microscopy of sweeping (MEB) and spectroscopy of X rays (EDS) to obtain the quantitative analysis semi of the alloy system PS-Ag. These membranes were used for the hydrogen purification. The results indicate that to low temperatures of deposit (300-350 °C), rich alloys in Ag. are favoured Whereas to relatively greater temperatures (400-600 °C), we can obtain rich alloys in PS. In addition, one determined that the optimal condition to obtain rich alloys in PS is obtained separately placing both precursors and evaporating them in an interval of 300-400°C. The variables that were evaluated to determine the effectiveness of the membrane were permeación and selectivity. The affinity of the PS by hydrogen was reflected in the obtained values of permeación which are in an interval of  $1 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . The selectivity of the membrane was determined by means of the comparison of the flows of permeación of different gases like methane, propano, air and nitrogen. With thicknesses of the film of PS and PS-Ag, near 1mm greater selectivity to hydrogen is had, although the values of permeación are low. Nevertheless, with greater thicknesses, values of permeación but low hydrogen selectivity were obtained stops.

# I. INTRODUCCIÓN

La tecnología de membranas inorgánicas catalíticas se ha acelerado desde la década de 1970 por la necesidad de la desalinización del agua y ha avanzado con las aplicaciones de separación líquido-gas y en algunos casos ha llegado a ser una operación unitaria económicamente viable<sup>[1]</sup>. El incremento en la cantidad de trabajos sobre membranas permeables de hidrógeno, específicamente, se ha dado debido a sus prometedoras aplicaciones en la producción de hidrógeno ultrapuro y en la fabricación de membranas con propiedades catalíticas.

Los materiales empleados en la fabricación de membranas catalíticas son diversos. El uso de materiales que formen membranas compósito eleva las propiedades de permeabilidad selectiva. Las membranas compósito son combinaciones de metales y cerámicos o vidrios. Por ejemplo, una película metálica delgada, la cual es comúnmente fabricada de aleaciones base paladio el cual es reconocido por sus propiedades catalíticas y de permeación de hidrógeno, se deposita sobre un soporte cerámico de diferente morfología para formar una membrana catalítica compósito.

Existen diversas técnicas para el depósito de películas metálicas sobre sustratos porosos. No obstante, la técnica de MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) presenta fuertes ventajas sobre técnicas tales como: pirólisis de spray, sputtering, electroplatinizado y recubrimientos electrolíticos en general. La principal desventaja de estas técnicas es el difícil control del espesor y la uniformidad en el depósito.

Un gran número de publicaciones sobre CVD de paladio han sido reportadas<sup>[2]</sup>. En estos trabajos se muestran importantes ventajas sobre otras técnicas de depósito, tales como:

- Altas velocidades de depósito.
- Mayor control del espesor de la película.
- Uniformidad en el depósito de formas complejas.
- Adecuada adherencia de la película al sustrato.

Por lo que la técnica de CVD en este sentido, es muy atractiva de emplear en la tecnología de fabricación de membranas catalíticas. En efecto, estudios diversos han sido enfocados al depósito de películas base paladio con aplicaciones en membranas catalíticas porosas. Específicamente de aleaciones paladio-plata, en las cuales se han obtenido mejores características de permeación de hidrógeno como mayor velocidad de permeación y resistencia mecánica de la membrana. Adicionalmente, la formación de una solución sólida formada entre Pd-Ag es factible de ser obtenida mediante CVD, mediante el control de las condiciones de depósito, principalmente las temperaturas de depósito y evaporación de los precursores.

Para medir y cuantificar los niveles de hidrógeno permeado a través de la membrana catalítica de cerámico-metal, se han reportado estudios realizados en equipos específicos<sup>[5-11]</sup>. Estos equipos permiten determinar y controlar el flujo de gas o líquido suministrado a la entrada y salida de un reactor. Posteriormente, se determinan la permeación y selectividad de la membrana de diferentes gases provenientes de alguna reacción de interés. La literatura sugiere que un espesor menor a  $1\mu\text{m}$ , es conveniente para maximizar la velocidad de permeación y disminuir los esfuerzos internos intrínsecos en la película, que pueda llevar a una pronta degeneración. Sin embargo, los espesores alcanzados hasta ahora en las películas de paladio que conforman membranas compuesto han sido mayores o iguales a  $1\mu\text{m}$ , ya sea depositada por CVD o por cualquier otra técnica de depósito. Adicionalmente, los estudios sobre membranas catalíticas base paladio han sido enfocadas a determinar la eficiencia de la membrana, para la conversión de algún compuesto orgánico y son pocos los trabajos que tiene el propósito de determinar la eficiencia en la permeación de hidrógeno.

Por lo tanto, en el presente trabajo se fabricaron membranas catalíticas compuesto constituidas por una película de paladio y paladio-plata depositadas sobre un soporte de titanio de tamaño de poro de aproximadamente 75 nm. El espesor de la película obtenida por CVD varía desde  $60\text{-}1\mu\text{m}$ . Además, se realiza un análisis estructural y morfológico de la solución sólida formada entre Pd-Ag y su relación con las propiedades de permeación y selectividad de hidrógeno.

## II. OBJETIVOS

- 1. Preparar películas de Pd y Pd-Ag en solución sólida mediante la técnica CVD.**
- 2. Investigar la composición química de la aleación Pd-Ag.**
- 3. Preparar películas de Pd y Pd-Ag sobre un sustrato de TiO<sub>2</sub> cuyo espesor sea menor a 1  $\mu\text{m}$  para fabricar una membrana selectiva a hidrógeno.**
- 4. Relacionar la propiedades de permeación de hidrógeno con las características estructurales y morfológicas de la membrana.**

## III. ANTECEDENTES

### 3.1 El Paladio y aleaciones base Paladio.

El paladio (Pd) es reconocido principalmente por su elevada capacidad de absorber hidrógeno, observada por Graham en 1866. Es también un poderoso catalizador y se han encontrado importantes aplicaciones como agente reductor en química orgánica ya que es particularmente eficaz para reducir el triple enlace de carbono en los hidrocarburos, ácidos y alcoholes.<sup>[191]</sup> En el año 1931, la compañía Alemana Heraus desarrolló una serie de aleaciones de Pd-Au y Pd-Ag, a las cuales denominaron Alba. Estas aleaciones encontraron importantes aplicaciones para odontología y en la década de los 80 fue cuando su empleo tuvo mayor auge. Sin embargo, cuando se introdujeron los estándares de emisión de gases provenientes de los automóviles, la utilización del Pd fue clave en el desarrollo de convertidores catalíticos, gracias a sus notables propiedades para conversión de gases perjudiciales para la salud en inofensivos. En los años noventa la demanda de Pd creció exponencialmente y en 2002, la mitad del mercado de Pd se debió a la venta de convertidores catalíticos.

Las cualidades químicas del Pd, lo hacen un catalizador muy utilizado para la producción de productos químicos y farmacéuticos. En la industria de la joyería es un importante elemento de aleación usado para blanquear el oro y mejorar las características de la joyería de platino. En diversos componentes electrónicos, las excelentes propiedades físicas y mecánicas del Pd lo han llevado a sustituir al Au debido a su durabilidad y eficiencia, particularmente en recubrimientos de capacitores multicapa para los teléfonos móviles, las cámaras fotográficas digitales y otros dispositivos electrónicos.

La producción de hidrógeno ha sido una materia de gran importancia en décadas recientes. A pesar de que solamente una pequeña fracción es utilizada como fuente alterna de energía, la creciente demanda de combustibles no contaminantes tiende a incrementar su utilización mediante el empleo de membranas catalíticas<sup>[2]</sup>. En estas membranas fabricadas principalmente de Pd, se ha aprovechado su característica inusual de absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno a temperatura ambiente<sup>[int]</sup>. Sin embargo, el uso de Pd puro en membranas se ve restringido a causa de la transición de la fase  $\alpha$  (pobre en hidrógeno), a la fase  $\beta$  (rica en hidrógeno) a temperaturas por debajo de 300°C y presiones por debajo de 2 Mpa. Esta transición causa la fragilización del metal. Aleando Pd con metales del grupo IB, especialmente Ag, se reduce el problema de



fragilización y permite incrementar la permeabilidad de hidrógeno<sup>[1]</sup>. Otras sistemas de aleación con alta permeabilidad de hidrógeno son: Pd-Y, Pd-Ce, Pd-Rh, Pd-Ag-Ru, entre otros.

### 3.2 Técnicas de depósito de películas delgadas.

La técnica de preparación de películas delgadas influye fuertemente en las propiedades morfológicas y superficiales obtenidas. Las técnicas de preparación de películas delgadas y en particular de membranas compósito base paladio incluyen:

- Sputtering
- Electroless Plating
- Impregnation
- Spray Pyrolysis
- Sol-Gel
- Physical Vapor Deposition
- **Chemical Vapor Deposition**

La técnica dual-Sputtering fue empleada por H. D. Tong y colaboradores<sup>[1]</sup> para sintetizar películas de la aleación Pd-Ag de alta densidad (no porosas), libre de defectos y una microestructura policristalina fina. El espesor de la película depositada mediante esta técnica fue de 200-1000 nm. La membrana preparada por sputtering presenta una alta selectividad, altas velocidades de permeación y una buena estabilidad química. La principal desventaja de esta técnica es la contaminación originada durante el proceso.<sup>[1]</sup>

Ferreira-Aparicio y colaboradores<sup>[2]</sup>, utilizaron la técnica de electroless plating para obtener una membrana de Pd depositada sobre la superficie externa de un soporte de acero inoxidable 316L. Esta membrana fue aplicada en la reformación de CH<sub>4</sub> para la producción de hidrógeno puro en pequeña escala. El espesor de la película de Pd es de 12-35 μm y una permeabilidad de 6.4x10<sup>-5</sup> y 28.6x10<sup>-5</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-0.5</sup>. Yanglong Huo et al. Sintetizaron una membrana compósito de la aleación Pd-Ag mediante electroless plating, obteniendo altos flujos de permeación de hidrógeno. Sin embargo, el espesor de la membrana obtenida por esta técnica es de difícil control debido a que el depósito de ambos metales se realiza en etapas diferentes y un posterior tratamiento térmico para lograr la solución sólida de ambos.

Li et al.<sup>[172]</sup>, desarrollaron una membrana no porosa de Pd-Ag por spray pyrolysis. La membrana fabricada por esta técnica es permeoselectiva a hidrógeno debido a la interacción de

hidrógeno y el material catalítico. No obstante, la permeabilidad de  $H_2$  no es tan alta en comparación con una membrana porosa. Este mismo grupo de investigadores prepararon una membrana de Pd de 1.5 - 2  $\mu m$  de espesor sobre la superficie de un soporte de  $\gamma$   $Al_2O_3$  por spray pyrolysis de una solución  $Pd(NO_3)_2$  y  $AgNO_3$  en una flama de  $H_2-O_2$ . La permeabilidad de  $H_2$  de esta membrana es alta pero la membrana es fácilmente abradable. Uemiya et al<sup>[1]</sup> sintetizaron una membrana de Pd de aproximadamente 5  $\mu m$  de espesor, sobre la superficie de tubos porosos mediante una técnica de platinizado químico. Posteriormente, se formó la aleación con Ag mediante calentamiento a una temperatura de 800°C. Los principales inconvenientes de esta técnica son los complicados procedimientos de depósito y la fragilidad mecánica de la membrana. Mediante la impregnación de una membrana porosa, Uhlhorn et al<sup>[6]</sup>, observaron que era difícil controlar el espesor de la película obtenida por esta técnica y que los valores de permeabilidad eran bajos.

Seung-Jin Lee et al. Utilizaron la técnica de sol-gel para impregnar Pd sobre un soporte de  $Al_2O_3$ . Los resultados muestran que la impregnación de pequeñas partículas de Pd puede incrementar la selectividad de  $H_2$ . La impregnación de Pd no modificó la estructura de la membrana. En este estudio se comprobó la importancia de controlar el espesor de la película metálica ya que de ello dependía la velocidad de permeación de hidrógeno. La velocidad de permeación es inversamente proporcional al espesor de la película metálica.

La técnica **Chemical Vapor Deposition (CVD)** de películas delgadas a partir de precursores metal-orgánicos, se llevó a cabo con los primeros estudios desarrollados por Manasevit desde hace más de tres décadas<sup>[11]</sup>. El depósito de membranas de Pd y Pd-Ag mediante CVD de  $PdCl_2$  en soportes mesoporosos fue estudiado primero por Xomeritakis et al<sup>[3]</sup> incorporando Ag por sputtering.

Shengchun Yan y colaboradores, desarrollaron una membrana de Pd depositada dentro de los poros del soporte de  $\alpha$   $Al_2O_3$  por CVD. El precursor utilizado fue  $Pd(ac)_2$ . La permeabilidad alcanzada por esta membrana fue  $0.1 \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . El espesor de la película de Pd es de 2  $\mu m$ . Se determinó que el espesor de la película es inversamente proporcional a la velocidad de permeación de  $H_2$ .

L. Huang y Z. D. He<sup>[10]</sup>, fabricaron una membrana de Pd sobre un soporte cerámico poroso por CVD, mediante la reducción  $PdCl_2$ . En este estudio determinaron que la morfología de la superficie y la microestructura de la película de Pd, dependía fuertemente del tamaño de poro y la

naturaleza del soporte. El tamaño de grano de Pd era más pequeño que el tamaño de poro del soporte, permitiendo así que el Pd penetrara en el interior de los poros del soporte, incrementando la resistencia mecánica de la membrana.

El trabajo realizado por Shih-Yuan Lu y Yu Zen Lin<sup>[7]</sup>, demostró la factibilidad de controlar la composición de una película Pd-Ag depositada por CVD, mediante la variación de las condiciones de depósito. El contenido de Ag en la solución sólida incrementaba mientras se incrementaba la temperatura de evaporación de los precursores y la forma de colocarlos dentro del interior del reactor CVD.

### **3.3 Reactores de membrana catalítica para purificación de hidrógeno.**

El desarrollo de membranas inorgánicas inicio desde 1940 y son en la actualidad las más utilizadas debido a su estabilidad química y térmica y elevada permeabilidad. Gracias al aprovechamiento de estas propiedades se logró la innovación de los reactores de membrana catalítica (CMRs), los cuales tiene el potencial para incrementar el desempeño de una reacción y el proceso de separación. El uso de un CMRs, por lo tanto, incorpora las dos etapas de reacción y separación en una sola, dando como resultado beneficios tales como ahorro de energía y mayor grado de conversión de productos químicos de interés. Un gran número de ejemplos de estos beneficios se han visto reflejados mediante la aplicación de los CMRs en reacciones de deshidrogenación<sup>[28]</sup>.

Los primeros CMRs usando Pd y aleaciones base Pd fueron construidos por Gryaznov y colaboradores en 1989. Obtuvieron favorables resultados en varias reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, a causa de que el Pd es permeable a H<sub>2</sub>, pero no a otros gases. Los CMRs de Pd y sus aleaciones han encontrado una gran cantidad de aplicaciones. Algunas de las primeras aplicaciones involucran el empleo de vidrio Vycor con buenos resultados en la descomposición de HI y la deshidrogenación de ciclohexano<sup>[28]</sup>. Los principales problemas con las membranas de vidrio son la estabilidad térmica y propiedades mecánicas. Las recientes aplicaciones de los CMRs involucran el uso de membranas cerámicas porosas de alúmina, titanía y zirconia; o bien membranas densas fabricadas de Pd y Ag. Sin embargo, la baja resistencia mecánica de las membranas porosas y el alto costo de la fabricación de una membrana densa de Pd o Ag, han llevado a buscar alternativas que permitan superar estos problemas. Una manera es mediante la fabricación de CMRs compósito las cuales están constituidas de una película delgada depositada

sobre un soporte poroso. La versatilidad de estos CMRs se ha visto reflejado en la gran cantidad de trabajos de investigación aplicados en diversos procesos químicos<sup>[1-20]</sup>.

## IV. CONSIDERACIONES TEORICAS

### 4.1 Concepto de membrana.

Los procesos de separación basados en membranas se han estudiado ampliamente en la actualidad y se ha incrementado su uso en la industria petroquímica, alimenticia y farmacéutica; en biotecnología y en una variedad de aplicaciones ambientales, incluyendo el tratamiento de agua y aire contaminado. Las ventajas directas de los procesos de separación utilizando membranas sobre sus contrapartes convencionales (adsorción, absorción, destilación, etc.), es el ahorro de energía y la reducción en el capital inicial de inversión requerido<sup>[1]</sup>.

Una **membrana** es una barrera capaz de realizar selectivamente la permeación de los componentes de una mezcla (gaseosa y/o líquida). Una membrana es por lo tanto, una fase permeable o semipermeable (a menudo en forma de una película delgada), fabricada de una gran variedad de materiales desde sólidos inorgánicos hasta diferentes tipos de polímeros. El papel principal de una membrana es controlar el intercambio entre dos fases adyacentes como se muestra esquemáticamente en la figura 1. La acción de una membrana se ve reflejada en un fluido (definido como retenido), el cual se ve disminuido de sus componentes originales por acción de la membrana. El otro fluido (definido como permeado), esta concentrado en estos componentes. Los procesos de transporte a través de la membrana son resultado de una fuerza impulsora, la cual es comúnmente asociada con un gradiente de concentración, presión, temperatura, potencial eléctrico, etc. La habilidad de una membrana para efectuar la separación de mezclas es determinada por dos parámetros: **permeación y selectividad**.

La **permeación** es definida como el flujo molar o volumétrico por unidad de área de la membrana (con respecto a la fuerza impulsora). Para el caso donde el transporte es debido, por ejemplo, a un gradiente de presión parcial las unidades de la permeación son  $\text{mol (o m}^3\text{) m}^{-2}\text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

La **selectividad** es la habilidad de la membrana para separar dos especies moleculares dadas en una mezcla (gaseosa o líquida). y es comúnmente definida como la proporción de las permeaciones individuales de dos especies diferentes involucradas en el sistema de reacción.

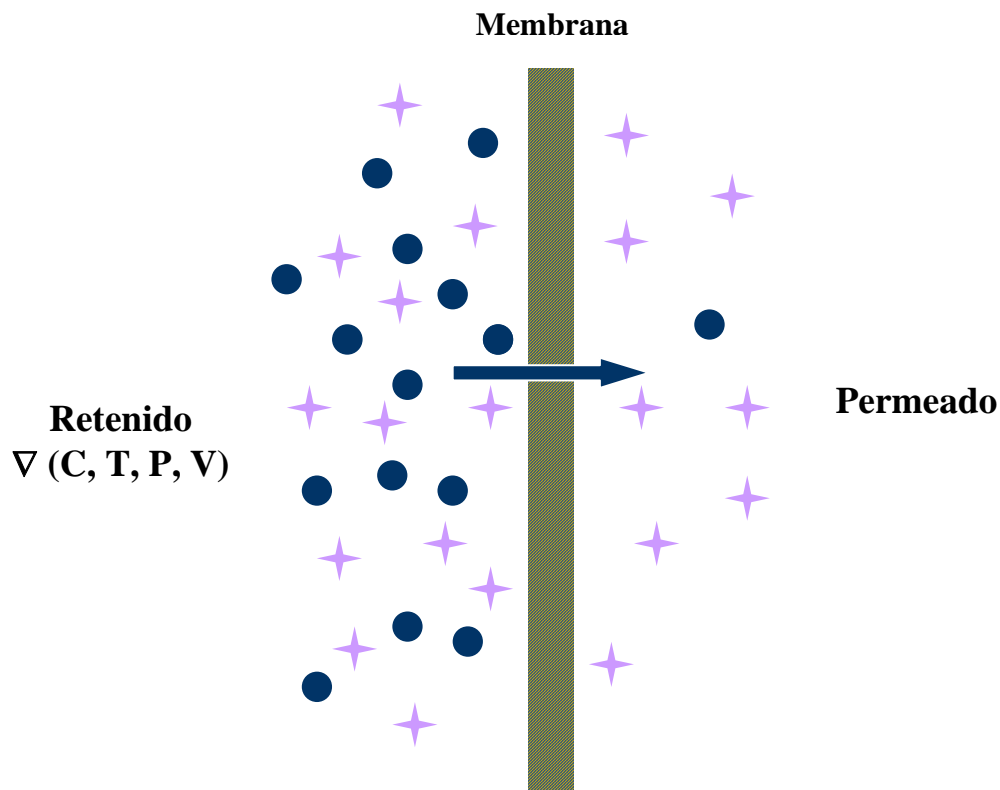


Figura 1. Representación esquemática del proceso básico de separación de una membrana. Un gradiente de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico, actúan como fuerza impulsora para lograr la permeación de un componente de interés.

#### 4.2 Clasificación de membranas.

Las membranas se clasifican de manera general de acuerdo al tipo de película permeoselectiva, en porosa o densa y por el tipo de material del cual esta fabricado (orgánico, inorgánico, polimérico, metálico, etc.), figura 2. Las membranas inorgánicas ofrecen ventajas considerables sobre las membranas orgánicas debido a su relativamente alta estabilidad a altas temperaturas ( $>373$  K) y se buena resistencia química y mecánica. El avance logrado en los últimos diez años en la síntesis de materiales microporosos estables o materiales densos inorgánicos en la preparación de membranas ha sido el factor clave para la aplicación de membranas en el área de catálisis.

La selección de un material denso o poroso, dependerá del proceso de separación deseado, la temperatura de operación y la fuerza impulsora empleada para la separación. Por lo tanto, la

selección del material dependerá de la permeación y selectividad deseada, y de los requerimientos de estabilidad química y térmica.

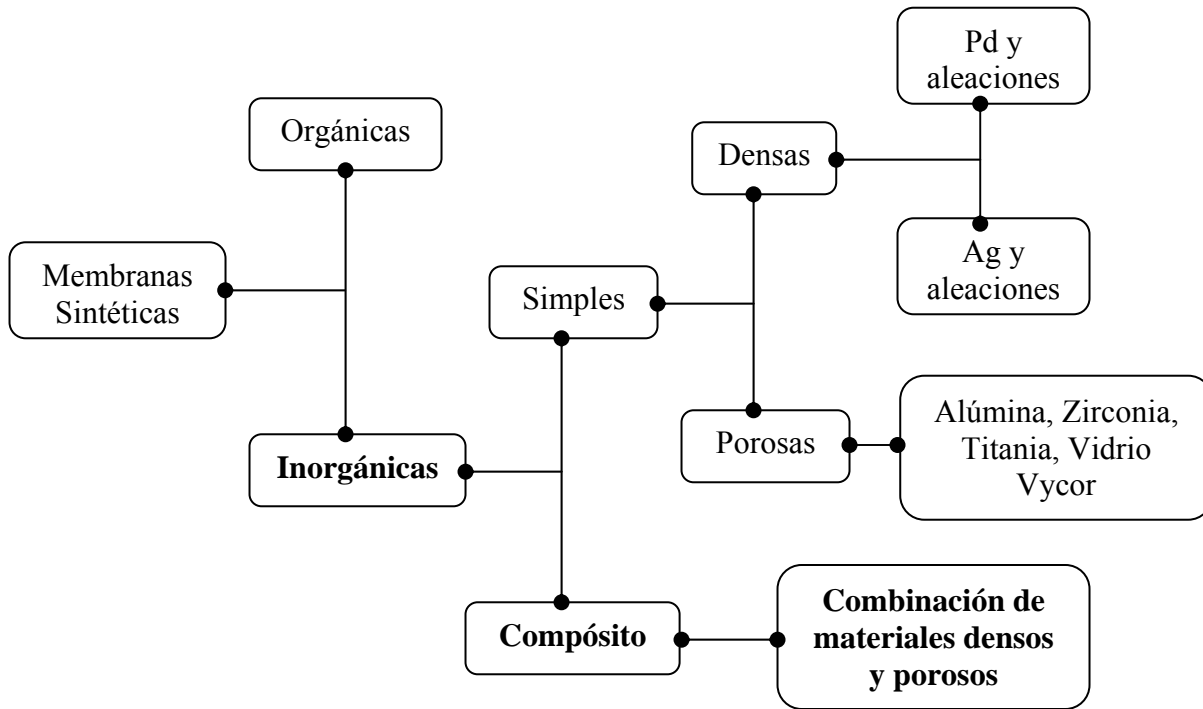


Figura 2. Clasificación de materiales para la fabricación de membranas.

#### 4.2.1 Membranas inorgánicas densas.

La mayoría de los estudios realizados en membranas inorgánicas densas, han sido enfocados en aplicaciones que involucran la separación de gases en reacciones catalíticas a alta temperatura, tales como la hidrogenación y deshidrogenación de diversos hidrocarburos. El paladio y sus aleaciones binarias o ternarias han sido utilizadas para la fabricación de membranas catalíticas. En la tabla 1, se muestran algunos ejemplos de reacciones que involucran el empleo de membranas de paladio.

Tabla 1. Membranas de Pd utilizadas en reacciones catalíticas<sup>[149]</sup>.

Material de la membrana	Reacción Catalítica
Pd	Descomposición de H <sub>2</sub> O a hidrógeno Producción de hidrógeno
Pd-Ag	Deshidrogenación de Etano Producción y/o purificación de hidrógeno
Pd-Rh	Deshidrogenación de heptano a benceno y tolueno
Pd-Sb	Hidrogenación de butano
Pd-Ru	Hidrogenación de pentadieno

La amplia variedad de aplicaciones de las membranas de Pd y aleaciones, se debe a su característica inusual de absorber una gran cantidad de hidrógeno. El hidrógeno permea a través de la membrana base Pd en forma de hidrógeno atómico, altamente activo. Además, puede reaccionar con otros componentes absorbidos en la superficie del catalizador. En muchos de los casos, son preferidas las aleaciones base Pd por dos razones; la primera es que presentan mayor permeación de hidrógeno que el Pd puro. La segunda es que puede llegar a fragilizarse después de ciclos repetidos de absorción y desorción de hidrógeno. Esto es debido a la transición de la fase  $\alpha$  (la cual es estable a alta temperatura), a la fase  $\beta$ . El parámetro de red de la fase  $\beta$ , es 3% mayor que el de la fase  $\alpha$ . Esta transición de fases, ocasiona una deformación en la red y consecuentemente la distorsión del parámetro de red del metal y finalmente la fragilización. Algunos metales utilizados como componente de aleación secundario o ternario para la fabricación de membranas base Pd son: Ru, Rh, Ni, Cu y Ag<sup>[1,149]</sup>.

Actualmente, una aplicación importante de las membranas densas de Pd es la producción de hidrógeno de alta pureza, la cual es debida a su alta selectividad, razón por la cual se han propuesto las membranas de Pd para producción de hidrógeno a gran escala. Sin embargo, la limitación más importante es el alto costo de fabricación y la relativamente baja permeación de H<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Membranas inorgánicas porosas.

Generalmente, los materiales inorgánicos porosos poseen una relativa estabilidad química y térmica en comparación con los materiales poliméricos los cuales no son aptos para altas<sub>12</sub>



temperaturas. Sin embargo, se han utilizado en la fabricación de membranas para aplicaciones a temperatura ambiente. El uso de materiales inorgánicos porosos se ha incrementado por la utilización en procesos de microfiltración y ultrafiltración de alimentos y en separaciones de gas a altas temperaturas<sup>[10]</sup>. Las membranas porosas han sido investigadas más ampliamente que las membranas densas en reacciones de deshidrogenación. En este caso, la permeación de una membrana porosa depende del tamaño de poro, tortuosidad de la estructura de la membrana y temperatura de separación.

En la actualidad existen diferentes tipos de membranas porosas comerciales clasificadas por el tamaño de poro. En la tabla 2, se muestra una clasificación de las principales membranas porosas comerciales:

Tabla 2. Membranas inorgánicas porosas comerciales

Fabricante	Nombre comercial	Material de la membrana	Diámetro de poro de la membrana	Geometría de la membrana	Diámetro interior del tubo o canal (mm).
Alcoa SCT	Membralox	ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-100nm 0.2-5µm	Monolito/Tubo	4 y 6
Norton	Ceraflo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2-1µm	Monolito/Tubo	3
NGK		TiO <sub>2</sub>	0.2-5µm	Tubo	7 y 22
Du Pont	PRD-86	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mulita Cordierita	0.06-1 µm	Tubo	0.5-2.0
Alcan/Anotec	Anapore	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20nm 0.1 µm 0.2µm	Placa	
TDK	Dynaceram	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	10nm 8nm-10µm	Tubo	≤5
Fuji Filters		Vidrio	4-90nm		
Ceramic-Filtre	FITAMM	SiC	0.1-8µm	Monolito	25

### Membranas de Titania.

Las membranas de titania han sido investigadas por diferentes autores (Burggraaf et al. 1989, Zaspalis et al. 1989, Cot, Guizard y Larbot 1988). Presentan una excelente resistencia a diversos

compuestos químicos e interesantes propiedades fotoquímicas y catalíticas.

#### 4.2.3 Membranas compósito.

Recientemente, se ha incrementado el interés en el estudio de las membranas inorgánicas compósito, debido a su potencial aplicación en la producción de hidrógeno como una fuente de energía alterna o en la síntesis de hidrocarburos a través de reacciones de hidrogenación-deshidrogenación<sup>[1]</sup>. Las membranas inorgánicas compósito presentan una alternativa tecnológica de mayor interés, debido a la ventajosa combinación de propiedades de los componentes. A causa del fenómeno de fragilización causado por el hidrógeno, una membrana muy delgada puede tener la desventaja de una baja resistencia mecánica. Un camino para superar esta dificultad, es fabricar membranas compósito, las cuales consisten de una película metálica depositada sobre un sustrato poroso. Particularmente, el paladio y aleaciones disminuyen la fragilidad e incrementan las propiedades de permeación.

Para el caso de membranas compósito titania-paladio, se sabe que permea selectivamente al hidrógeno, debido a la alta solubilidad de hidrógeno en paladio. Se dice que la selectividad de hidrógeno sobre otros elementos es virtualmente infinita<sup>[24]</sup>.

La permeación de hidrógeno a través de una membrana compósito, es un proceso complejo en tres etapas<sup>[10]</sup>:

1. Quimisorción disociativa reversible de hidrógeno en la superficie de la membrana.
2. Disolución reversible de hidrógeno atómico en el volumen de la película metálica.
3. Difusión de hidrógeno atómico en la membrana.

Los pasos 1 y 2 tienen lugar en ambas caras de la membrana. Una limitante en la velocidad de permeación en el caso de membranas de paladio es la difusión<sup>[13]</sup>.

La difusión de hidrógeno a través de la película depositada de paladio sobre la alúmina, procede por disociación y transporte de hidrógeno intermolecularmente a través de la membrana densa.

De esta manera, se necesita siempre comprometer la permeación y la selectividad para modificar la estructura del poro mediante la impregnación de materiales que incrementen la selectividad de hidrógeno. Varios métodos de modificación del poro han sido estudiados. Lee et al<sup>[9]</sup>, impregnaron partículas de paladio en una membrana de titania, donde determinaron que estas membranas exhiben una alta selectividad de hidrógeno en comparación con una membrana de alúmina porosa comercial, la selectividad disminuye hasta un valor dado por la difusión ideal de Knudsen conforme la diferencia de presión se incrementa<sup>[9]</sup>.

### 4.3 Efecto del espesor de la película base Pd en las propiedades de permeación.

Una de las propiedades más importantes de una membrana es la velocidad de permeación de hidrógeno, es decir, la velocidad que tarda en difundirse el hidrógeno a través de la película metálica base Pd. La velocidad de producción o purificación de hidrógeno es por lo tanto determinante en la eficiencia de la membrana.

La velocidad de permeación de hidrógeno es inversamente proporcional al espesor de la membrana de acuerdo a la relación:

$$k_H = \frac{A}{h} DC_o \quad (2)$$

Donde:

$k_H$  es un parámetro llamado constante de velocidad de permeación y depende del tipo de elemento permeado de interés;  $h$  es el espesor de la película de la membrana;  $A$  es el área de la membrana;  $D$  y  $C_o$  son la difusividad y solubilidad de hidrógeno en paladio, respectivamente. Existen valores de  $D$  y  $C_o$  reportados en la literatura<sup>[41]</sup>. Por ejemplo, para un valor de  $D = 9.23 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $C_o = 1280 \text{ mol m}^{-3}$ , la constante de velocidad de permeación es de  $4.47 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$  para una membrana cuyo espesor es de 0.2mm; para una membrana de espesor 0.001mm, la constante de velocidad es de  $9.94 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}$ , se puede observar que se incrementa 20 veces más el valor de la constante.

De esta manera se deduce de la ecuación 2, que cuando el espesor de la membrana se reduce de 0.2 mm a 0.001 mm, la productividad de la membrana se incrementa 20 veces más, por lo que el espesor de la película juega un papel importante en las propiedades de permeación de la membrana base paladio, ver tabla 3. Se concluye que la técnica de preparación de la membrana es determinante en la eficiencia de una membrana.

Para disminuir el espesor de la membrana e incrementar la velocidad de permeación de hidrógeno sin comprometer demasiado la selectividad para la separación, Uemiya et al, prepararon una membrana compósito constituida por una película metálica soportada en la superficie externa de un cilindro de alúmina porosa. El hidrógeno permeado a través de esta membrana (con una película de Pd de 8.6  $\mu\text{m}$  de espesor) fue 15 veces mayor que el obtenido a través de una membrana de 100  $\mu\text{m}$  de espesor.

[Uemiya, S, Koike, I, Kikuchi, E. Appl. Catal. 1991, 76, 171.]

Tabla 3. Velocidades de permeación de  $\text{H}_2$  para membranas compósito<sup>[24]</sup>.

Material de la Membrana	Espesor de la película de la membrana ( $\mu\text{m}$ )	Velocidad de permeación de $\text{H}_2$ $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{min})$
Pd 150	150	$\sim 1$
Pd/Ag	150	$\sim 3$
Película de Pd en vidrio	18.9	$\sim 15$
Película de Pd-7Ag en vidrio	21.6	$\sim 9$
Película de Pd en alúmina	4.5	43.9
Película de Pd/23Ag en alúmina	5.8	23.9
Película de Pd/7Ag en alúmina	21.6	63.6

#### 4.4 Técnicas de preparación de membranas catalíticas.

Las membranas compósito pueden ser fabricadas por una gran variedad de técnicas, la selección depende de factores como: la naturaleza del metal de la película; la disponibilidad del equipo; los requerimientos de espesor, uniformidad y porosidad; área superficial y geometría. Entre las técnicas más importantes para la preparación de membranas compósito se encuentran:

- ☑ Pirolisis de spray.
- ☑ Métodos de recubrimiento químico y electrolítico
- ☑ Sputtering.
- ☑ Electroplatinizado.
- ☑ **Chemical Vapor Deposition (Depósito químico en fase vapor - CVD).**

#### 4.5 Aspectos Teóricos del proceso CVD.

El proceso CVD es un proceso donde uno o más compuestos volátiles inorgánicos, metal-orgánicos u organometálicos se transfieren en fase vapor, algunas veces utilizando un gas de arrastre, a una cámara de reacción donde se descomponen sobre un sustrato caliente. La descomposición produce un sólido y productos volátiles.

El gas de arrastre puede ser un gas inerte como Ar o  $\text{N}_2$  que se utiliza para incrementar la velocidad de transporte de los precursores sólidos o líquidos a la cámara de reacción. Sin embargo, también se utilizan otros gases, tales como:  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ , los cuales son reactivos y participan en el depósito actuando como agentes reductores u oxidantes. Se pueden depositar sólidos amorfos, epitaxiales y policristalinos, dependiendo de las condiciones del depósito y del sustrato<sup>[20]</sup>.

#### 4.5.1 Etapas del proceso CVD.

En general, el proceso de crecimiento de la película puede describirse de la siguiente manera:

1. Adsorción-desorción. Una partícula o molécula incide sobre la superficie del sustrato, ésta pierde velocidad en la dirección normal al sustrato quedando adsorbida físicamente sobre la superficie del sustrato. El átomo se equilibra térmicamente con el sustrato y queda adsorbido químicamente (anclado) sobre la superficie del sustrato.
2. Difusión: En este caso las superficies adsorbidas no están en equilibrio térmico con el sustrato y se mueve sobre su superficie. En este proceso de difusión los átomos pueden interactuar entre si para formar pares, o bien, agregados de átomos. Simultáneamente, en esta etapa los átomos sobre la superficie buscan sitios cristalográficos favorables que minimicen la energía total del sistema.
3. Nucleación: Si los parámetros de depósito son tales que favorecen que otras especies adsorbidas se difundan y se agreguen a los cúmulos pequeños antes de que se resorban, éstos comienzan a crecer en tamaño. Después de que se alcanza un cierto tamaño crítico, los cúmulos se vuelven termodinámicamente estables y se dice que han superado la barrera de para la nucleación. A los núcleos crecidos se les llaman islas.
4. Maduración y coalescencia: Una vez que se forman las islas, éstas pueden crecer ya sea por maduración, que es un proceso donde islas más grandes crecen gradualmente a expensas de islas más pequeñas, es decir, hay un flujo neto de átomos desde las islas pequeñas hacia las grandes que se transportan de una a otra por difusión superficial, o por coalescencia, proceso en el cual las islas se juntan otras con otras en un intento de reducir su área superficial. Esta tendencia a formar islas más grandes es llamada aglomeración y se activa aumentando la movilidad de las especies adsorbidas.
5. Crecimiento: Finalmente, las islas más grandes crecen juntas, dejando canales y huecos del sustrato sin cubrir. La estructura de la película en esta etapa cambia del tipo de islas discontinuas al tipo de una red porosa. Se forma una película continua cuando se llenan los canales y huecos. Durante el crecimiento de la película continua, especialmente en la etapa de coalescencia ocurren cambios considerables en la orientación de las islas.

Una representación esquemática de las etapas involucradas en el proceso CVD se ilustra en la figura 3.

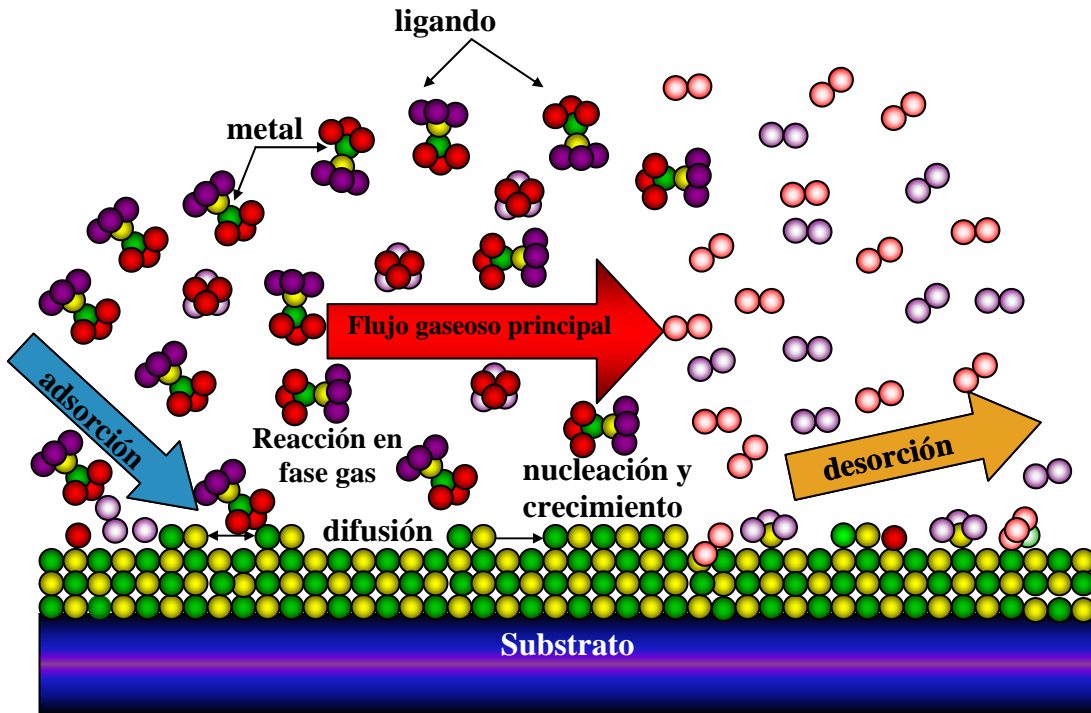


Figura 3. Etapas fundamentales involucradas en el proceso CVD de una molécula metal-orgánica<sup>[20]</sup>.

Las reacciones químicas también se pueden llevar a cabo en la fase gas dependiendo de la reactividad de las especies participantes y del régimen de presión.

Estas reacciones homogéneas son indeseables y producen la nucleación de partículas que pueden contener impurezas, defectos, pérdida de selectividad o adhesión pobre.

Para minimizar las reacciones en fase gaseosa se disminuye la presión de operación y se modifica la distribución de los gases en el reactor. Una vez que los reactantes alcanzan la superficie se quimisorben y ocurre la reacción química formando un depósito y productos volátiles. Estos últimos se desorben de la superficie y se difunden a través de la capa límite al fluido global, y se expulsan de la cámara de reacción. Las velocidades de estas etapas individuales son importantes y la más lenta determina la velocidad total de depósito.

La velocidad de transporte de la fase gaseosa y la velocidad de reacción en la superficie son importantes en el proceso CVD y cualquiera puede ser la velocidad controlante. Si la temperatura de la superficie del sustrato está a un valor elevado, la reacción procederá más<sup>18</sup>

rápido que el transporte de los reactantes al sustrato. Este es un proceso en el cual controla el transporte de masa. Si el transporte de los reactantes es suficientemente rápido, entonces la velocidad de depósito estará limitada por la velocidad a la cual los reactantes se alimentan al reactor. En este caso será un proceso de depósito limitado por la alimentación de los gases.

En ambos casos, cuando se controla el transporte de masa y la alimentación de los gases, la velocidad de depósito es independiente de la temperatura. Por otra parte, si el proceso está limitado por la reacción, entonces la velocidad se incrementa exponencialmente con la temperatura, tal como lo expresa la ecuación de Arrhenius<sup>[20]</sup>.

El amplio uso de la técnica de CVD en la industria, se debe a sus múltiples ventajas:

1. Los reactantes gaseosos son más fáciles de manejar y se conservan más puros que los reactantes líquidos.
2. El sustrato se puede limpiar antes de efectuar el depósito.
3. El depósito se forma a temperaturas inferiores a su punto de fusión.
4. Los parámetros de red cambian poco en la interfase de dos materiales
5. Las concentraciones en el depósito se pueden controlar variando la composición de la fase gaseosa.

#### **4.5.2 Tipos de reactores CVD.**

El crecimiento de películas delgadas por CVD se lleva a cabo en un reactor que consta de manera simple de una cámara de reacción en la cual se encuentra el sustrato conectado a un sistema de alimentación de gases o vapores y a un sistema de extracción de gases. La cámara de reacción puede ser de cuarzo o de acero inoxidable con ventanas de cuarzo.

##### **(a) Reactor de paredes calientes.**

En los reactores de paredes calientes, la temperatura del sustrato es comparable con la temperatura del reactor. Estos reactores por lo general tienen forma tubular y el calentamiento se lleva a cabo mediante un horno de resistencias eléctricas que rodea al reactor. En este caso el depósito también se presenta en las paredes del reactor, sin embargo, son muy utilizados debido a la facilidad de diseño y a que se pueden depositar un gran número de muestras simultáneamente cuando se tiene una zona de temperatura amplia y homogénea. figura 4.

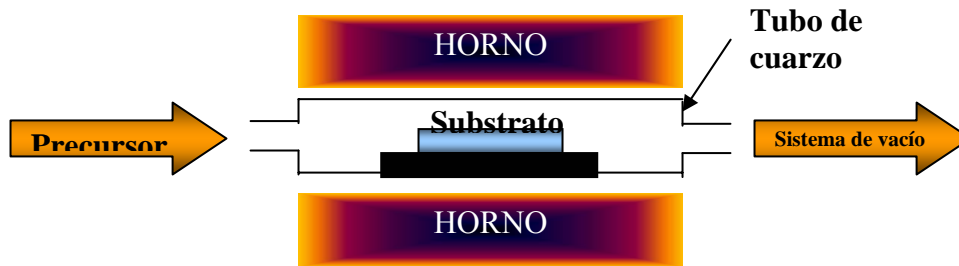


Figura 4. Esquema del reactor CVD de paredes calientes

### (b) Reactor de paredes frías.

En los reactores de paredes frías, el sustrato se calienta a la temperatura del proceso y las paredes se mantienen a temperatura ambiente o a cierta temperatura que impida la condensación de los reactantes gaseosos, figura 5. Los reactores de paredes frías tienen la ventaja de que permiten adaptar el flujo de gas sobre la superficie del sustrato y el reactante no se desperdicia en las paredes del reactor. Sin embargo, el rendimiento de los reactores de paredes frías es menor que el de los reactores de paredes calientes. Los reactores de paredes frías solo permiten utilizar un sustrato.

Las reacciones homogéneas no se favorecen y se obtienen velocidades de depósito mayores que en los reactores de paredes calientes. Los reactores de paredes frías son más adecuados para estudios de depósito selectivo, también se utilizan para medir parámetros cinéticos ya que se pueden operar en régimen diferencial.

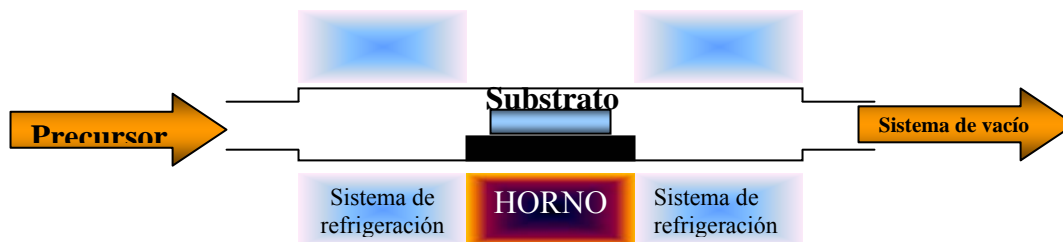


Figura 5. Esquema del reactor CVD de paredes frías.

### 4.5.3 Tipos de precursores

El precursor es la sustancia o reactivo químico, orgánico o inorgánico que proporciona el material a depositar. Los precursores utilizados en CVD se pueden clasificar en tres categorías: precursores inorgánicos, los cuales no contienen carbono; precursores metal-orgánicos, los cuales contienen ligandos orgánicos pero no tienen enlaces metal-carbono; y precursores<sup>20</sup>



organometálicos los cuales tienen ligandos orgánicos y enlaces metal-carbono. Los precursores inorgánicos no producen partículas puras a temperaturas inferiores a 600°C y requieren la presencia de agentes reductores. Por otra parte, los precursores metal-orgánicos y organometálicos tienen presiones de vapor mayores y se descomponen térmicamente a temperaturas bajas. Sin embargo, estos últimos tienen la desventaja de que los depósitos se contaminan de carbono y oxígeno y requieran un agente oxidante o reductor para producir depósitos puros.

Existen tres maneras de descomponer el compuesto metálico volátil (precursor): reducción, descomposición térmica y desplazamiento. En la reducción se utiliza un gas reductor como el hidrógeno el cual reacciona con el precursor durante o después de depositar sobre el sustrato. El hidrógeno reacciona con la parte no metálica del precursor para dar lugar a un gas orgánico y al metal sobre el sustrato. En la descomposición térmica el sustrato se calienta y el precursor reacciona para formar el metal y un compuesto no metálico que abandona el sustrato. En el desplazamiento, un material presente en la superficie del sustrato intercambia con el metal a ser depositado.

En cada una de estas técnicas la pureza del metal depositado se puede afectar por otros componentes del precursor o por cualquier contaminante presente en el sistema.

El uso de compuestos metal-orgánicos tiene las siguientes ventajas<sup>[20]</sup>:

1. Altas velocidades de crecimiento del depósito.
2. Fácil control del proceso.
3. Purezas mayores que los otros compuestos volátiles.
4. Se descomponen a temperaturas relativamente bajas.

#### **4.5.4 Ventajas del proceso CVD.**

Las principales ventajas del proceso CVD son las siguientes:

- I. Son posibles altas velocidades de depósito (~ 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ )
- II. En general, requieren de sistemas de bajo vacío, así que su montaje es relativamente simple y económico, y es posible una rápida repetición del proceso.
- III. Es posible depositar compuestos con estequiometría fácilmente controlable.
- IV. Se puede depositar aleaciones multicomponentes.
- V. Se pueden crecer fácilmente capas epitaxiales de alta perfección y bajo contenido de impurezas.
- VI. Se pueden recubrir objetos de formas y geometrías complejas.
- VII. Es posible limpiar in situ los sustratos previo al depósito mediante un ataque químico en fase vapor.

#### 4.6 Medición precisa del parámetro reticular, tamaño de cristalita y microdeformaciones

El esclarecimiento de estructuras cristalinas hasta el nivel de conocer todas las posiciones atómicas en una celda elemental es la principal aplicación de la difracción de rayos X. No obstante existen otras aplicaciones importantes de esta técnica entre las que podemos mencionar:

- Análisis cualitativo de fases
- Análisis cuantitativo de fases
- Textura
- **Medición precisa del parámetro reticular.**
- **Tamaño pequeño de cristalito. Tensiones.**

##### 4.6.1 Medición precisa del parámetro reticular

El poder de resolución de las mediciones difractométricas aumenta cuando el ángulo de dispersión crece. Utilizando adecuadamente la información contenida en los picos de ángulos grandes de un patrón de DRX dado es posible medir con buena precisión las distancias interplanares  $d$ , y de éstas, calcular los parámetros reticulares. Tomando como caso de estudio los cristales de simetría cúbica, el cual es nuestro caso, el método de medición precisa es el siguiente:

En un cristal cúbico la distancia interplanar  $d$  correspondiente a cualquier familia de planos satisface la ecuación

$$d = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (x)$$

la cual relaciona los índices de Miller ( $hkl$ ) con el parámetro reticular ( $a$ ) que se desea determinar.

Midiendo las  $\theta$  correspondientes a varios picos de ángulo grande, se obtienen las  $d$  correspondientes a estos picos. De las  $d$  se hallan los valores del parámetro  $a$ . Los valores experimentales de  $a$ , aunque parecidos, no resultan matemáticamente iguales. Esto sucede debido a los errores experimentales. Se puede encontrar una regularidad entre los  $a$  calculados: ellos tienden a una asíntota cuando  $\theta$  tiende a  $90^\circ$ . Este valor asíntótico representa el valor de  $a$  sin error sistemático. Un método para determinar el parámetro consiste entonces en graficar  $a$  vs.  $f(\theta)$  adecuada, y extrapolar al límite  $\theta \rightarrow 90$  para hallar el intercepto, que se toma como mejor valor de  $a$ . Una función  $f(\theta)$  conveniente es:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (\text{x})$$

Siguiendo este procedimiento no es difícil medir  $a$  para cristales cúbicos con  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ . Mediciones mejores requieren precauciones particulares, como mantener constante la temperatura de la muestra, colocar la muestra completamente horizontal al porta muestras, etc.

#### 4.6.2 Tamaño de cristalita y microdeformaciones.

El grado de perfección cristalina se caracteriza por varios efectos: las dimensiones y morfología del dominio coherente de difracción, variación de distancias interatómicas debido a tensiones internas o falta de estequiometría, micromaclas, fallas de apilamiento y dislocaciones entre otras; lo que aleja al material de la perfección (dominio coherente infinito). Una aplicación importante de la difracción de rayos X es el uso del ensanchamiento del perfil para la evaluación del tamaño de cristalita y microdeformaciones en materiales. Las propiedades de los sólidos son influenciadas por el tamaño de las cristalitas y por las microdeformaciones, ambas debidas a desviaciones de perfección cristalina. La caracterización de los sólidos en términos de estas propiedades microestructurales es importante en diversos campos de trabajo de la ciencia de materiales; como por ejemplo en relación al estudio de reactividad en sólidos, catálisis, sinterizado y reacciones de estado sólido. El tamaño de cristalita influye por ejemplo en polvos cerámicos que consisten de pequeñas cristalitas de tamaño nanométrico (1-100 nm) las cuales presentan una gran dureza como  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , un incremento en la actividad catalítica como en el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o en la coercitividad magnética de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  así como en el ancho de banda en el  $\text{CdSe}$  y  $\text{CdS}$  obtenido en películas delgadas, comparando estas propiedades con materiales de dimensiones de cristalita mayores<sup>[Hesiquio Garduño Miguel, Síntesis y caracterización microestructural de  $\text{ZnO}$ , Tesis de grado de maestría, ESFM-IPN, México, D.F. (2001), pp. 5-40].</sup>

##### 4.6.2.1 Tamaño de cristalita.

El tamaño de cristalita es el tamaño de un microdominio coherente, esto es, el volumen donde es posible aplicar la operación de simetría ligada a la traslación. En la óptica de los difractómetros de polvos generalmente esta magnitud se aprecia como un ensanchamiento en el perfil de difracción si el cristal es de un tamaño menor a  $1000 \text{ \AA}$ <sup>[Cullity]</sup>.

Si la diferencia de caminos entre los haces dispersados por los dos primeros planos de una cristalita difiere ligeramente de un número entero de longitudes de onda, se tiene que el ángulo de incidencia es ligeramente mayor o menor que el de la condición exacta de Bragg y el plano<sup>23</sup>

que dispersará un haz exactamente fuera de fase con el rayo del primer plano se ubicará en un valor determinado de profundidad dentro de la cristalita. Sin embargo, si la cristalita no es infinitamente grande, sino del orden de  $1000 \text{ \AA}$  o menor, entonces los planos que cancelarían al haz fuera de fase generado por dicha variación, puede no existir, de tal forma que se tiene un perfil con una intensidad de cierto valor para ángulos cercanos a la condición exacta de Bragg, generando un perfil ensanchado, debido al tamaño pequeño de cristalita. Lo anterior se ilustra en la figura 6.

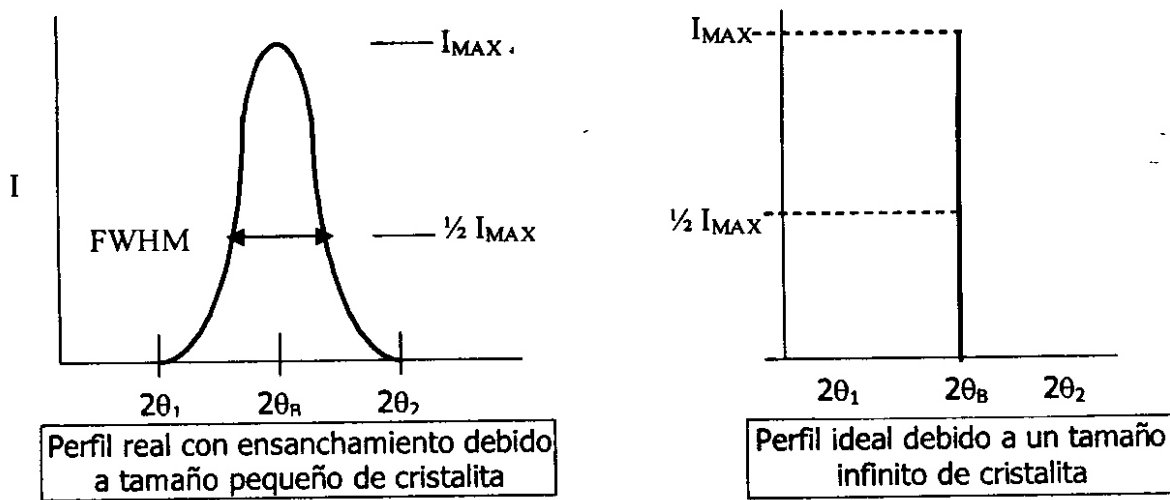


Figura 6. Efecto del tamaño de cristalita en el perfil de difracción.

#### 4.6.2.2 Microdeformaciones.

La deformación residual es aquella que existe en el material cuando las fuerzas externas de deformación han dejado de ser aplicadas. La tensión residual se clasifica en tipos denominados órdenes<sup>[Hesiquio]</sup>.

- ☑ Primer orden o macrodeformación: Ocurre en un gran número de granos y origina un corrimiento uniforme en los picos.
- ☑ Segundo orden o mesodeformación: Ocurre en varios granos o en una fase.
- ☑ Tercer orden o microdeformación: Ocurre en el interior de una cristalita.

En general, el término microtensión se aplica a las tensiones de segundo y tercer orden, debido a que no es posible distinguir fácilmente entre estas dos. No hay un método directo para medir las tensiones en una muestra, pero se estiman a partir de medidas de la deformación. La deformación de los planos cristalinos ocurre por tanto a dos escalas: macroscópica debida a tensiones de primer orden y<sub>24</sub>

microscópica debido a tensiones de segundo y tercer orden. En el caso de la macroscópica, la deformación es homogénea y origina simplemente un corrimiento del pico de difracción.

A nivel microscópico la deformación no es uniforme y origina un ensanchamiento en el perfil de difracción. Estas microdeformaciones son resultado de defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento, entre otros.

La caracterización de las tensiones a través de la difracción de rayos X se basa en la evaluación de la deformación reticular “e”, a la cual denominaremos microdeformación. Dada por la siguiente expresión:

$$e = \frac{d - d_0}{d_0}$$

Donde:

d = distancia interplanar del plano (hkl) con deformación.

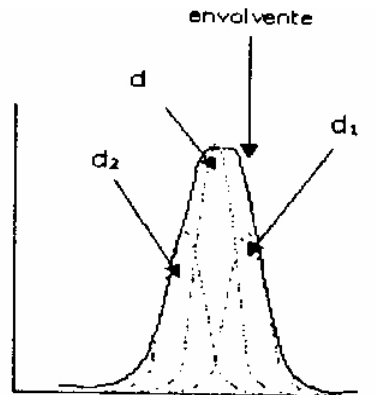
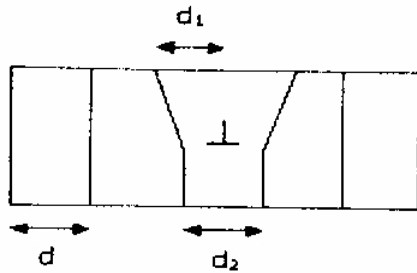
d<sub>0</sub> = distancia interplanar del plano (hkl) sin deformación.

El perfil de difracción de un difractograma experimental h(2θ) es el producto de la convolución de dos contribuciones principales: la debida al instrumento g(2θ) y la debida a difracción pura f(2θ). En el perfil de difracción pura f(2θ) se manifiestan los aspectos microestructurales, en particular presenta dos tipos de contribuciones al ensanchamiento:

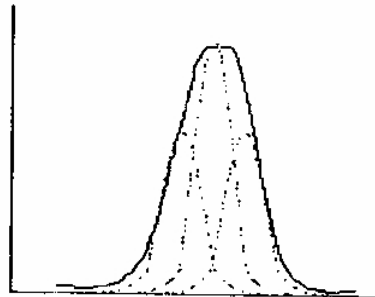
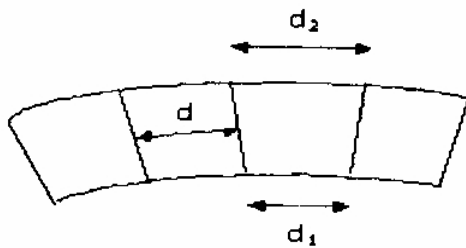
- a. Contribución por tamaño de cristalita
- b. Contribución por microdeformación.

Debido a que las magnitudes que son de interés están en f(2θ) es fundamental el obtener ésta a partir de h(2θ), por lo que se necesita determinar g(2θ) para realizar la deconvolución, para ello se emplea un material denominado estándar instrumental. La figura 7, muestra la caracterización de las deformaciones.

Tensiones no uniformes



Dislocaciones de borde



4.6.2.3 Determinación del tamaño de cristal y microdeformaciones.

El uso de los perfiles de difracción como herramienta para el estudio de las características microestructurales se inicia en 1918 cuando P. Scherrer mostró que el ancho de una línea de difracción variaba inversamente con el tamaño del cristal en la muestra analizada, estableciendo la formula de Scherrer:

$$\beta_{TC} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$

Donde:

$\beta_{TC}$  es el ensanchamiento del pico en radianes;  $\lambda$  es la longitud de onda;  $D$  es el tamaño de cristalito y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

El ensanchamiento debido a microdeformaciones es reportado por Van Arkel en 1925, sin embargo, son Stokes y Wilson quienes en 1944 plantean una metodología donde se adiciona el efecto de micortensiones al ensanchamiento del perfil tratado mediante la transformada de Fourier:

$$\beta_{MD} = 4e \tan \theta$$

En 1949 W. H. Hall propuso un método para separar los efectos de tamaño de cristalita y microdeformación, el cual mejoró en conjunto con G. K. Williamson en 1953<sup>[art Hesiquio]</sup>. Este método consiste en suponer que el ensanchamiento total del difractograma  $\beta_f$  es la suma de los ensanchamientos debidos a tamaño de cristalita  $\beta_{TC}$  y por microdeformaciones  $\beta_{MD}$ . Lo cual es una aproximación de tipo Lorentziano.

$$\beta_f = \beta_{TC} + \beta_{MD}$$

Donde:

$\beta_{TC}$ : es la contribución al ancho integral por tamaño de cristal y

$\beta_{MD}$ : es la contribución al ancho integral por microtension evaluada como microdeformación.

**Sustituyendo las dos ecuaciones anteriores** en la última se obtiene la siguiente expresión para el ensanchamiento por tamaño de cristal y microdeformación:

$$\beta = \frac{K}{D \cos \theta} + \frac{4e \tan \theta}{\lambda}$$

Langford y colaboradores<sup>[M Hesiquio]</sup> proponen una metodología, conocida como el Método de dos etapas, donde una parte corresponde al ajuste del perfil y la otra al tratamiento de datos del ancho integral y deconvolución del ensanchamiento instrumental para obtener detalles microestructurales. Para el ajuste del perfil, se puede trabajar una de las siguientes variantes:

- Por descomposición del patrón, donde se asigna una función al perfil el análisis se hace para cada uno de los picos (software Winplotr).
- Por ajuste total del difractograma donde se asigna una función de perfil y se hace un ajuste simultáneo de todos los picos, ajustando simultáneamente algunos parámetros estructurales como los parámetros de red, incluyendo a todos los picos presentes en el difractograma.

En la primer etapa del ajuste del perfil se obtienen datos del FWHM,  $\beta$  y los parámetros que caracterizan a la función del perfil. Se deben realizar mediciones tanto de la muestra como del estándar instrumental.

El diagrama que describe la metodología general recomendada por Langford se muestra en la figura 8. Se considera que el ensanchamiento del perfil se compone de contribuciones lorentzianas y gaussianas, lo cual es válido para las funciones de Pearson VII y pseudo Voigt.

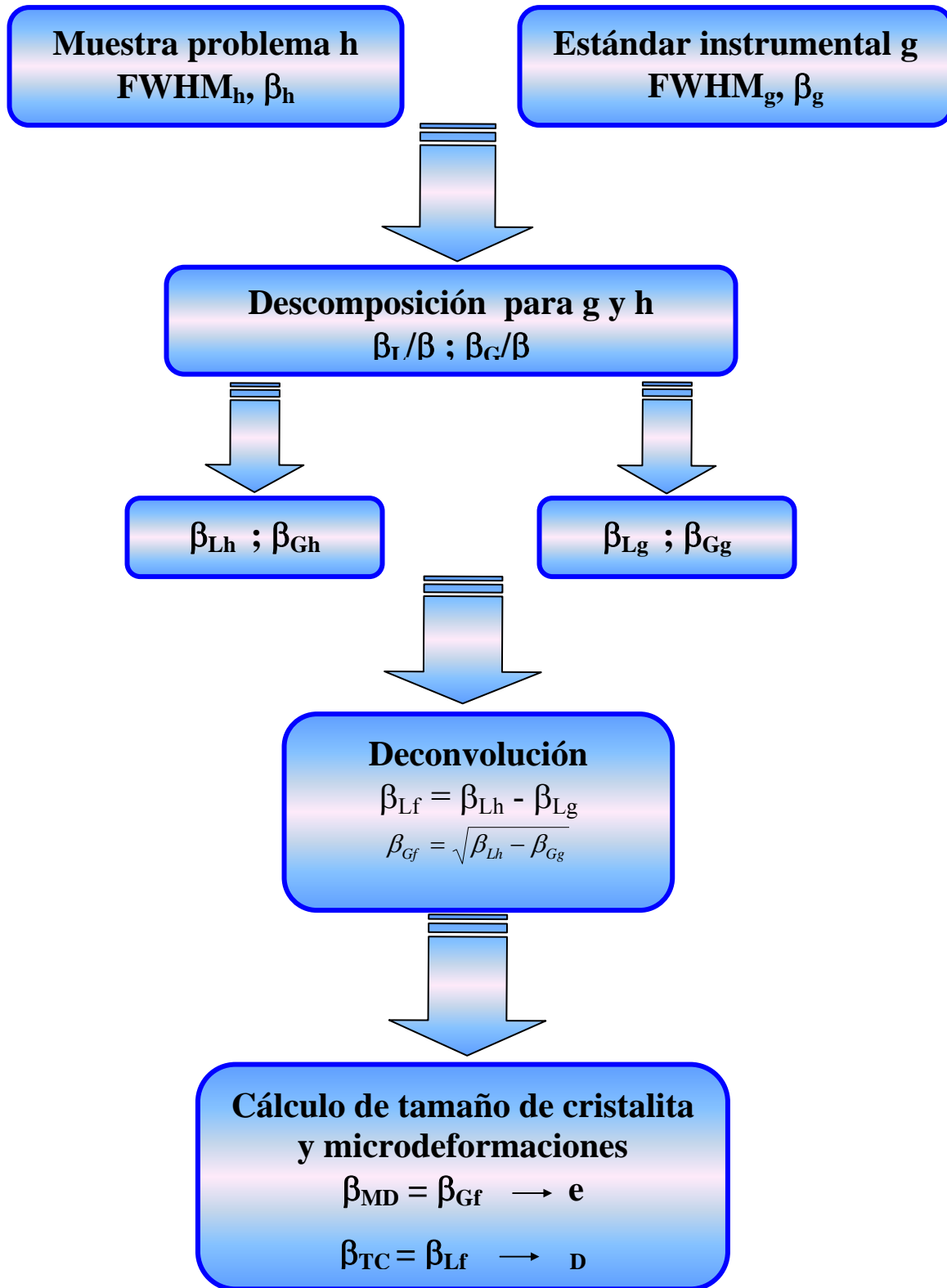


Figura 8. Metodología recomendada por Langford.



#### 4.7 Relación entre el parámetro reticular y la composición (Ley de Vegard).

*Soluciones sólidas sustitucionales.- Ley de Vegard.* Este tipo de soluciones sólidas se originan siempre que los átomos de un metal, A, se alojan en la red cristalina de otro metal, B, sustituyéndolo en las posiciones o coordenadas cristalográficas que éste ocupa en la misma. Generalmente, esta sustitución se realiza de una forma fortuita o desordenada, es decir, sin que el soluto A, se sitúe en nudos sistemáticamente privilegiados de la red cristalina del disolvente, B. Este tipo de solución sólida, como es lógico, se produce entre elementos con similares volúmenes atómicos. La miscibilidad o capacidad de intercambio de un átomo por otro en función de la temperatura, puede llegar a ser del 100 por 100, en cuyo caso se dice que la solución sólida es isomorfa o continua (Figura 9). En un sistema isomorfo solamente se encuentra un tipo de estructura cristalina, sean cuales sean las proporciones de los componentes. En este caso, las estructuras cristalinas de los metales A y B han de ser necesariamente iguales y sus diámetros atómicos relativos (factor de tamaño) no pueden diferir en más del 15%, aproximadamente, debiendo cumplirse, además ciertas condiciones en los estados de valencia de los metales (reglas de Hume-Rothery).

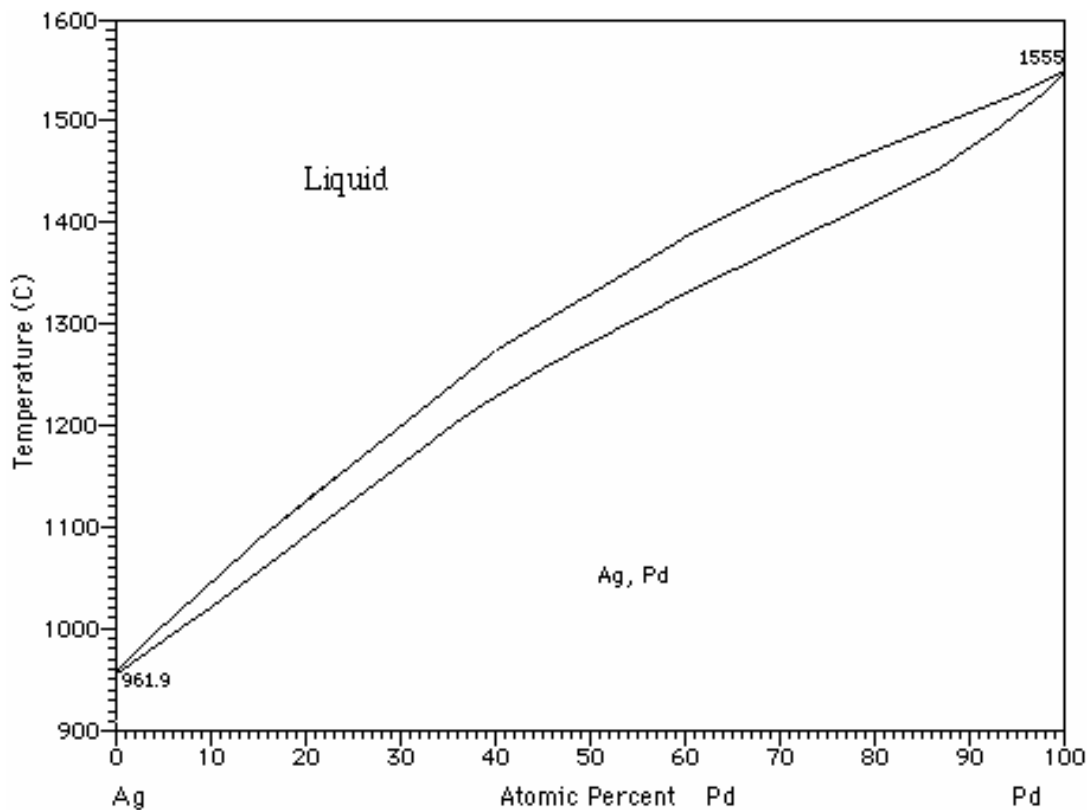


Figura 9. Diagrama de fases del sistema Pd-Ag. Ejemplo de una solución sólida continua entre 0-100 % de Pd o Ag.

En el intervalo de concentraciones donde la solución sólida es continua, no se originan cambios de fases o estructuras intermedias; la única modificación que experimenta la red cristalina básica es una ligera variación en el valor de sus parámetros cristalográficos, en función de la diferencia existente entre los radios atómicos y de las concentraciones relativas del disolvente y del soluto. Obviamente, si el radio de B es mayor que el de A, el volumen de la celda unitaria de este último aumenta con la concentración de aquél, y viceversa, siempre que no existan circunstancias particulares que modifiquen las características de los enlaces interatómicos. La correspondiente variación de los valores de la celda unitaria en función de la composición atómica porcentual, es casi lineal en los sistemas binarios de una sola fase de tipo sustitucional homogénea, sobre todo en las redes iónicas o metálicas de tipo cúbico, como pone de manifiesto la llamada *Ley de Vegard*. Pero en general, todos los sistemas muestran desviaciones más o menos notorias respecto al comportamiento teórico; en la mayoría de los casos estas desviaciones tienden hacia la dirección de la contracción de la red.

La Ley de Vegard proporciona un método bastante directo para determinar teóricamente la composición de una solución sólida continua; para ello basta con medir muy precisamente el valor del parámetro reticular de la celda unitaria y referirlo a una curva de calibración análoga a cualquiera de las representadas en la figura 10. Supongamos, por ejemplo, la solución formada por el sistema Pd-Ag; ambos metales son cúbicos centrados en las caras con parámetros de red de 3.8898 Å y 4.0862 Å, respectivamente; siendo  $a_x$  el valor del parámetro medido en una aleación conteniendo X por ciento de Ag, el valor de X se deduce de la relación:

$$\frac{a_x - 3.8898}{4.0862 - 3.8898} = \frac{X}{100}$$

El caso más frecuente, cuando se solubilizan entre sí dos metales, no es la formación de una sólida completamente continua, sino que una vez que se ha alcanzado un cierto límite de saturación de un metal en otro, se segregan una o varias fases sólidas, cuyas estructuras pueden ser iguales o, más generalmente, distintas de las de los dos metales de partida. Las fases sólidas formadas en la gran mayoría de los sistemas, pueden clasificarse en dos tipos básicos:

- a) *Soluciones sólidas terminales o extremas*, cuyas estructuras cristalinas están basadas en las de los componentes mayoritarios que intervienen en su composición.
- b) *Soluciones sólidas intermedias*, con estructuras distintas de las de sus componentes básicos, dentro de ciertos intervalos de concentraciones, intermedias entre las de los metales<sub>30</sub>

puros. La diferencia estructural distingue las fases intermedias de las terminales, las cuales, como hemos señalado, están basadas en las estructuras de los metales puros. El intervalo de concentraciones abarcado por algunas fases intermedias puede ser muy reducido, definiendo incluso una determinada estequiometría. Estas fases se identifican más convenientemente como compuestos intermetálicos.

## V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 10, se muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental realizado en este trabajo.

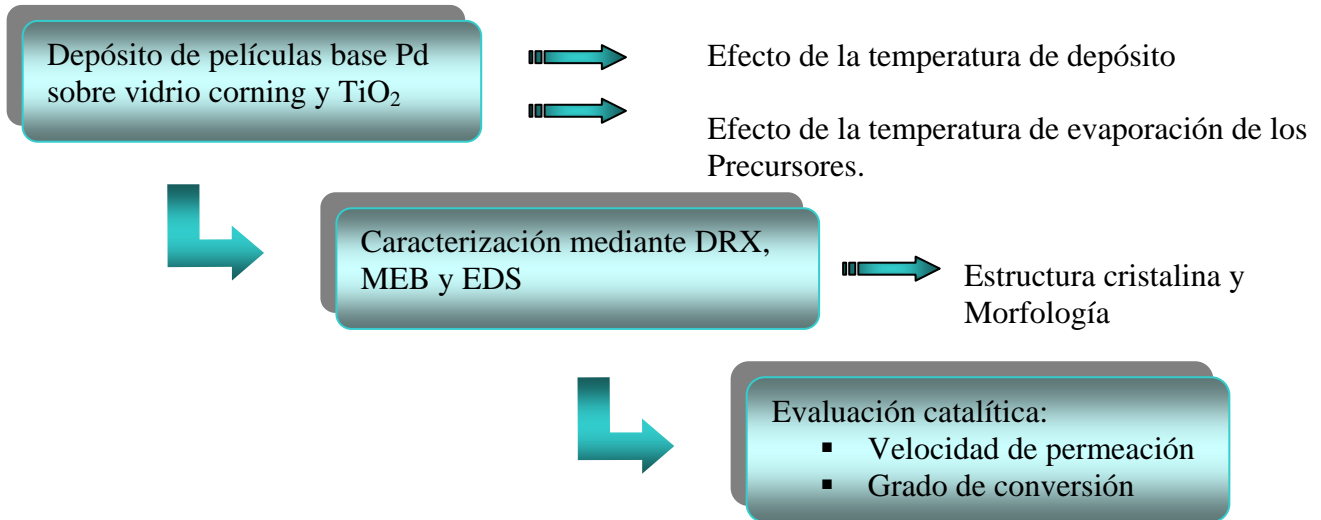


Figura 10. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

### 5.1 Depósito de películas base paladio por MOCVD

El equipo utilizado para el depósito de películas base paladio fue un reactor CVD de paredes calientes, el cual se muestra en la figura 11. Se describen las partes principales.

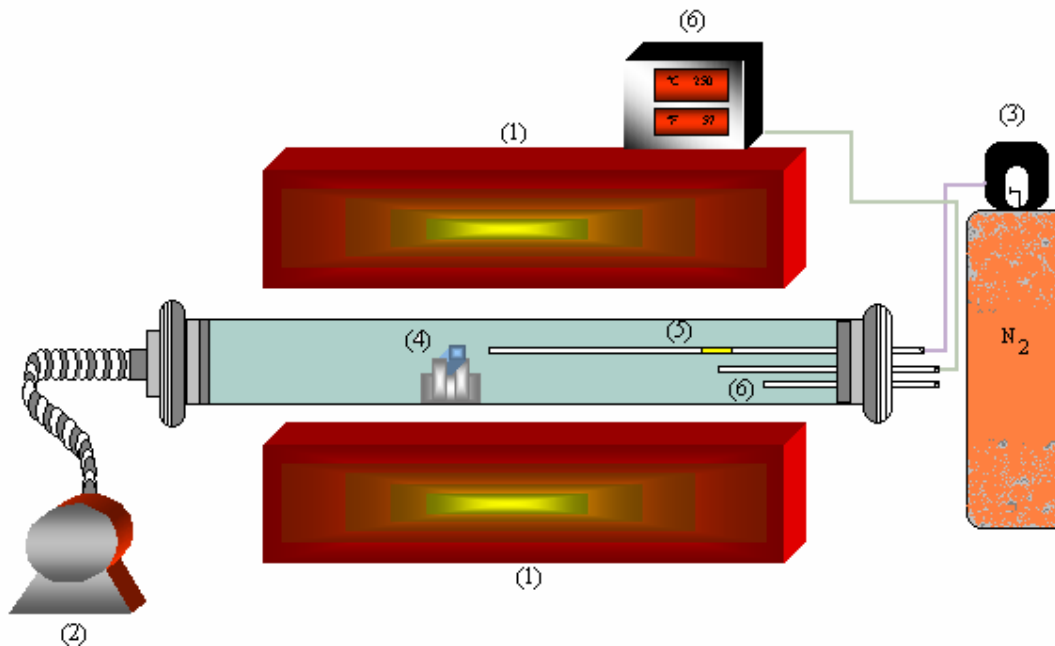


Figura 11. Esquema del reactor CVD.

- (1) Horno de resistencias
- (2) Sistema de vacío
- (3) Gas de arrastre (Nitrógeno)
- (4) Substrato (vidrio corning y tubos de titania de 1 cm de diámetro y 1 cm de longitud)
- (5) Precursor [Pd(acac)<sub>2</sub> y Ag(acac)]
- (6) Termopar

Las películas depositadas sobre el substrato se obtuvieron mediante la exploración de las siguientes variables con la finalidad de determinar las condiciones a las cuales se tenía el depósito de Pd y Pd-Ag en solución sólida:

- Temperatura de depósito
  - **Temperatura de evaporación de los precursores**

Las condiciones de depósito se detallan en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de depósito para el depósito de películas de Pd y Pd-Ag.

<b>Sistema</b>	<b>T de depósito (°C)</b>	<b>T de evaporación (°C)</b>	<b>Presión total del sistema (Torr)</b>	<b>Velocidad de flujo del gas de arrastre (sccm)</b>
<b>Pd</b>	300-600	180	10-400	10-300
<b>Pd-Ag</b>	350-600	180-450	1	100

Los precursores utilizados para el depósito de películas base Pd fueron:

- Acetilacetato de paladio: [CH<sub>3</sub>COCH=C(O-)CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> Pd
- Acetilacetato de plata: [CH<sub>3</sub>COCH=C(O-)CH<sub>3</sub>] Ag

#### ***Temperatura de evaporación de los precursores.***

Una de las variables más importantes en este trabajo es la temperatura de evaporación de los precursores debido a que de esta temperatura dependerá la composición final de la película. Se exploraron dos formas de colocar los precursores dentro del reactor CVD, los cuales se muestran a continuación:

**Caso I. Precursores no mezclados.** Los precursores de Pd(acac)<sub>2</sub> y Ag(acac) se colocaron en recipientes por separado para ser evaporados a diferentes temperaturas según la tabla x. La temperatura de evaporación de Pd se mantuvo constante en 180 °C para este caso, mientras que el de Ag, se fue variando.

**Caso II. Precursores mezclados.** Las sales de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  y  $\text{Ag}(\text{acac})$  se mezclaron dentro un recipiente de vidrio (fig. x) para ser evaporadas a la misma temperatura, tabla x.

Ambos precursores se adicionaron en una proporción 1:1.

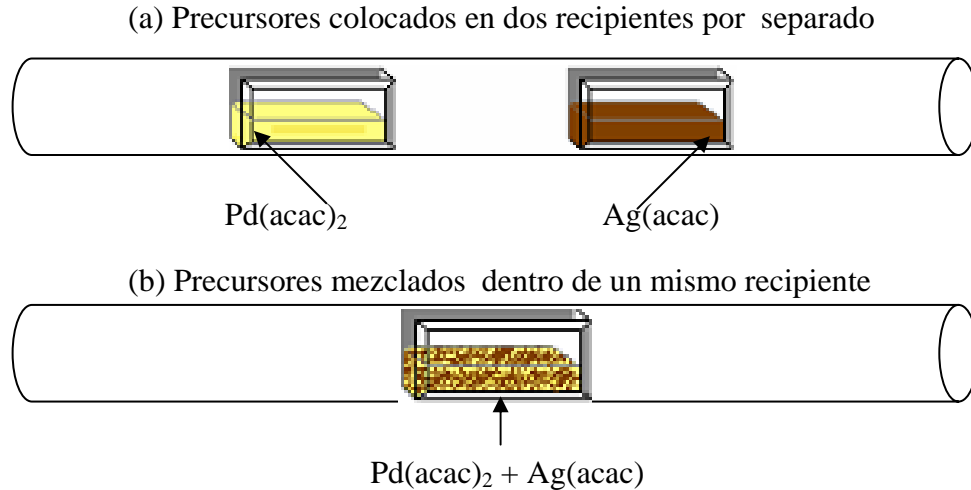


Figura 12. (a)  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  y  $\text{Ag}(\text{acac})$  colocados en recipientes por separado se evaporan a diferentes temperaturas. (b) Precursores mezclados en el mismo recipiente y evaporados a la misma temperatura.

Tabla 5. Temperaturas de evaporación del  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  y el  $\text{Ag}(\text{acac})$  mezclados y no mezclados.

	Precursores no mezclados	Precursores mezclados
T de evaporación de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (°C)	180	180-450
T de evaporación de $\text{Ag}(\text{acac})$ (°C)	250-450	180-450

### Substratos

Los sustratos que se emplearon son de tres tipos:

- Vidrio corning. Se utilizó para encontrar condiciones óptimas de depósito.
- Alúmina. Se utilizó para encontrar condiciones óptimas de depósito.
- **Titania.** En forma de tubos es el material soporte de la membrana. Las dimensiones son: Longitud = 1 cm; Diámetro externo = 1 cm; Diámetro interno = 0.55 cm. Fabricante: Con un tamaño de poro de 750 Å.

### Gas de arrastre

El gas de arrastre que se utilizó es  $\text{N}_2$ . Este gas es inerte y no provoca ninguna contaminación durante el depósito, sirve para transportar al precursor dentro del reactor CVD.

## 5.2 Caracterización de las películas mediante DRX, MEB y EDS

### 5.2.1 Caracterización por DRX.

La cristalografía de las películas base Pd y el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases, así como la medición precisa de las posiciones angulares fueron investigadas mediante difracción de rayos X (DRX).

Los equipos utilizados fueron:

- Difractómetro Siemens D-500 con de Co  $K\alpha$ .
- Difractómetro Siemens D-5000 con radiación de Cu  $K\alpha$ .

Las muestras fueron analizadas sin preparación previa, cuidando únicamente que se colocaron horizontal al portamuestras. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Intervalos de 30-120°
- Velocidad de barrido: 0.02° en un tiempo de 10 segundos. Modo de análisis: paso a paso.

Para lograr la medición precisa del parámetro reticular se asumió una función pseudo-Voigt para ajustar los perfiles de difracción medidos. El fondo se ajustó mediante una función polinomial utilizando el software Fullprof<sup>[xxxx]</sup>.

### 5.2.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de energía de R-X.

La morfología superficial y el análisis químico cualitativo y semi cuantitativo de las películas base Pd sobre vidrio corning y TiO<sub>2</sub> se estudiaron mediante MEB y EDS. El equipo utilizado fue un microscopio JEOL-6300. Las condiciones de operación son: una distancia de trabajo de 15mm y un voltaje de 20KV. Las condiciones para realizar el análisis químico cualitativo y semi cuantitativo fueron:

## 5.3 Evaluación de las propiedades de permeación y selectividad de la membrana.

Las propiedades de permeación de la membrana se determinaron mediante la medición de los flujos a la entrada y a la salida del reactor de los siguientes gases: hidrógeno, nitrógeno, metano, propano y aire. La membrana de Pd y Pd-Ag se colocó en un reactor como se muestra en la figura X. La alimentación de los gases se controló mediante una válvula micrométrica para cada gas, posteriormente el flujo en la salida del permeado se midió mediante el uso de un flujómetro. La permeación de la membrana está dada por la siguiente relación:

$$P = \frac{n}{A \cdot (\Delta P) \cdot t}$$

Donde:

P = Permeación [ $\text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]

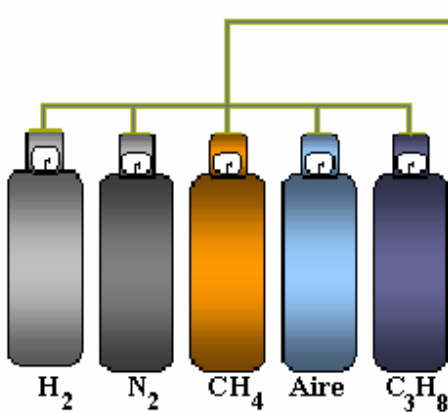
n = Número de moles de gas en el permeado [moles];       $\Delta P$  = Diferencia de Presión [Joules]

A = Área de la membrana [ $\text{m}^2$ ];      t = Tiempo [s]

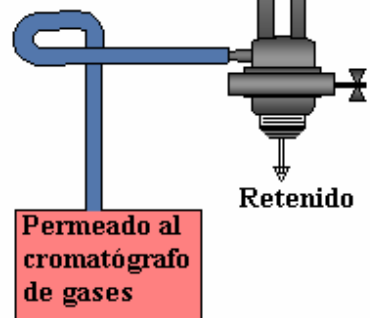
**Selectividad.** Para determinar la selectividad de la membrana, se alimentó una mezcla de hidrógeno y metano equimolares. En este caso, se utilizó un cromatógrafo de gases para poder identificar y cuantificar los elementos presentes en el permeado. La selectividad esta definida por la relación:

$$S = \sqrt{\frac{PM(CH_4)}{PM(H_2)}}$$

(a) Alimentación de gases



(b) Sistema de reacción o área de permeación



(c) Permeación de gases

Figura 13. Representación esquemática del sistema de permeación de hidrógeno. (a) Alimentación de gases; (b) Sistema de reacción. La membrana base Pd esta colocada en el centro del tubo del reactor; (c) Permeación de gases, se encuentra el  $H_2$  y otros gases.



## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Efecto de las variables del proceso CVD en las características estructurales y morfológicas de las películas base Pd

La exploración de las condiciones de depósito (temperatura, presión y velocidad de flujo del gas de arrastre), generalmente se realiza utilizando sustratos económicos y comercialmente disponibles, por ejemplo el vidrio corning. En este trabajo, se realizó la exploración de las condiciones de depósito sobre vidrio corning. La determinación del espesor de la película base paladio, se realizó utilizando tubos de titania, el cual es el material soporte de la membrana ya que este material presenta una mayor penetración de la película que el vidrio. En la tabla 6 se muestran las condiciones de depósito exploradas para películas de Pd y Pd-Ag.

Tabla 6. Resultados de la exploración de las condiciones de depósito de películas base Pd.

Tipo de película	Temperatura de depósito (°C)	Temperatura del precursor (°C)	Presión (Torr)	Velocidad de Flujo del gas de arrastre N2 (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Depósito
Pd	300	180	1	100	No
	350-450	180	1-350	100-180	Si
Ag	300	180	1	100	No
	350-600	180	1	100	Si
Pd-Ag mezclados	400-600	180-450	1	100	Si
	300-600	180 Pd 250 Ag	1	100	Si
Pd-Ag no mezclados	400	180-450	1	100	Si

De la tabla 6 se puede observar que el Pd y Ag presentan un amplio intervalo de temperaturas de depósito. Debido a la variación en composición que presenta la aleación Pd-Ag con la temperatura de evaporación de los precursores se exploró un intervalo amplio de temperaturas en donde se observó que si existe depósito desde 180°C hasta 450°C en las dos condiciones: precursores mezclados y no mezclados.

## 6.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

### I. Películas de Paladio sobre vidrio corning

#### (a) Efecto de temperatura.

En la figura 14, se muestran los difractogramas de las películas de Pd depositadas a diferentes temperaturas de depósito: 350-450°C, una presión total de 1 Torr y una velocidad de flujo del gas de arrastre de N<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Las reflexiones observadas a un ángulo 2θ de 40.11°, 46.66°, 68.08°, 82.09° y 86.6°, demuestran la presencia del Pd con estructura fcc (JCPDS carta n°. 050681). Las películas tienen una naturaleza policristalina sobre todo a una temperatura de depósito de 450°C. A una temperatura de 450 °C presentan una orientación preferencial en el plano (111). Además, a bajas temperaturas las películas son más delgadas como puede observarse a una temperatura de 300°C.

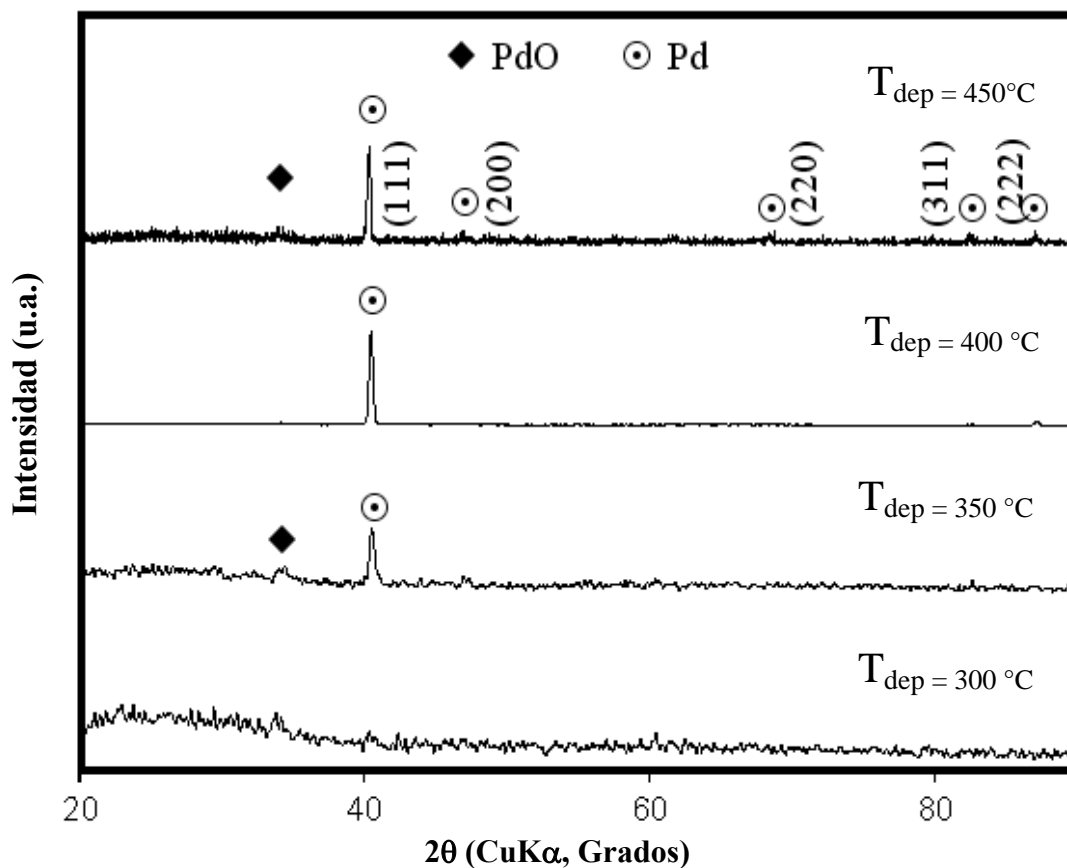


Figura 14. Difractogramas de las películas de Pd a diferentes temperaturas de depósito y una presión de 1 Torr

(b) Efecto de la presión total del sistema

Los difractogramas de la figura 15, muestran las películas depositadas a una temperatura de 400 °C y presiones de 1 a 350 Torr. A una presión de 1 Torr se observa únicamente la reflexión correspondiente al plano (111) en un ángulo  $2\theta$  de 40.11°. Esto indica que la película muestra una fuerte orientación preferencial en el plano (111). A una presión de 350 Torr, la película muestra la aparición de la reflexión correspondiente al plano (200) en una posición  $2\theta$  de 46.66 ° y la formación del PdO cuyas reflexiones corresponden a un ángulo  $2\theta$  de 35° y 70°. De manera general las películas presentan una orientación preferencial en el plano (111) a presiones de depósito de 1 a 50 Torr.

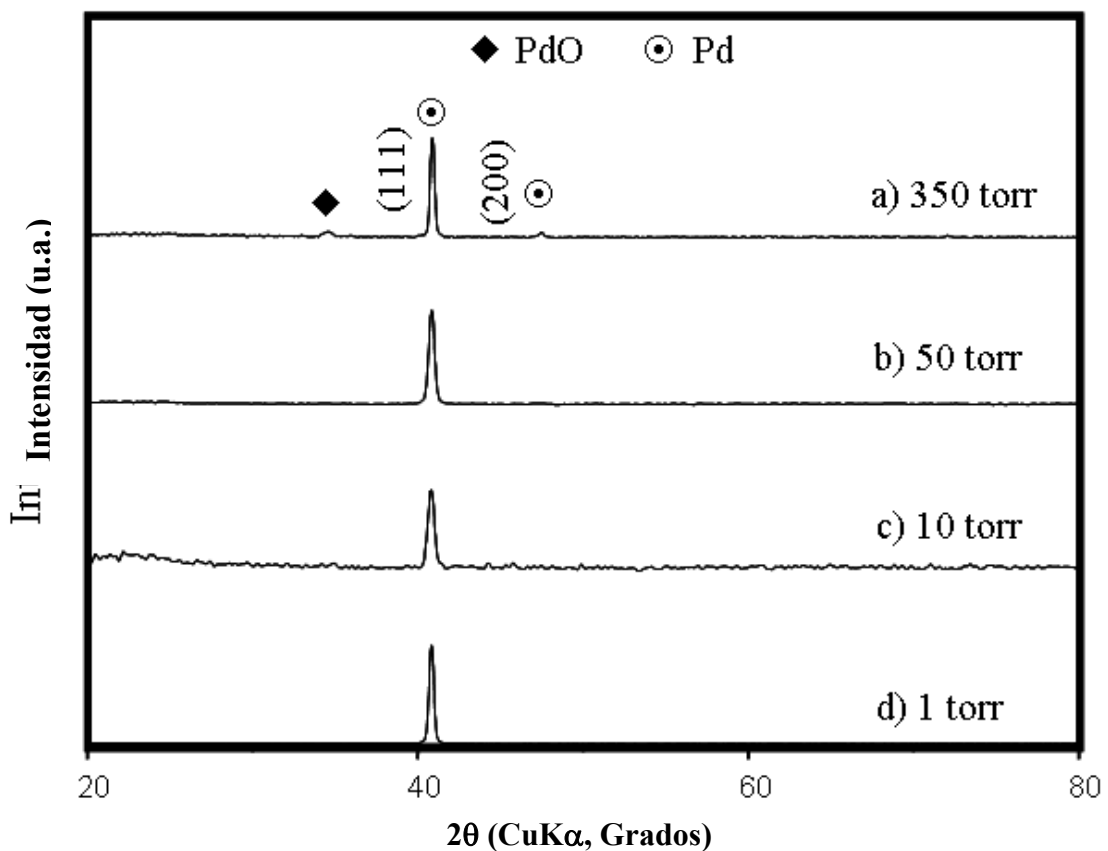


Figura 15. Difractogramas de las películas de Pd depositadas a diferentes presiones de depósito y una temperatura de 400°C.

(c) Efecto de la velocidad de flujo del gas de arrastre.

La figura 16 muestra los difractogramas de las películas de Pd a una temperatura de depósito de 400°C y velocidades de flujo de N<sub>2</sub> de 100, 120, 140 y 180 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. El flujo del gas de arrastre influye principalmente en las características morfológicas de la película. A una velocidad de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, la película muestra una orientación preferencial en el plano (111) en un ángulo 2θ de 40.11 correspondiente al Pd. A medida que aumentamos la velocidad de flujo, la película se vuelve más policristalina. No obstante, se observa la aparición de las reflexiones (111) y (220) correspondientes al PdO.

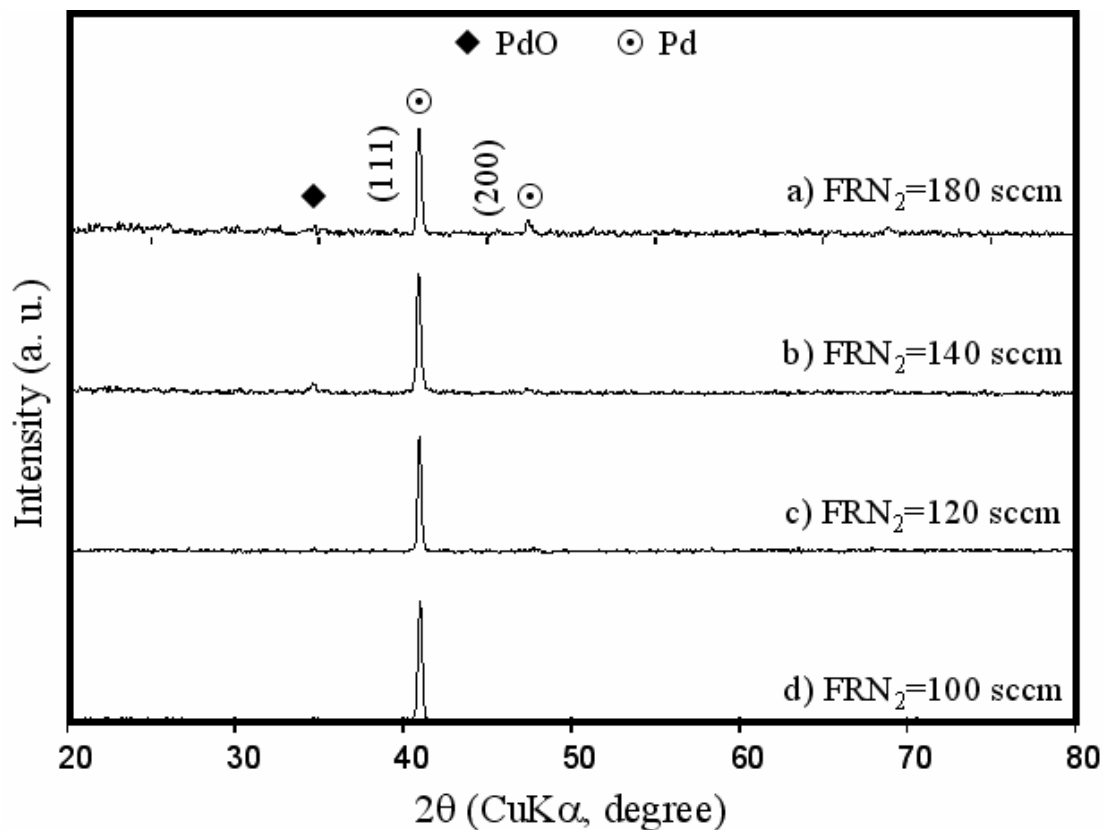


Figura 16. Difractogramas de las películas de Pd a una temperatura de depósito de 400 °C y diferentes velocidades de flujo del gas de arrastre de N<sub>2</sub>.

## II. Películas de Plata sobre vidrio corning

Para el caso del depósito de películas de Ag solo se exploró la variable de temperatura, debido a que los elementos del grupo del Pd, presentan propiedades similares. La figura 17, muestra los difractogramas de las películas depositadas a una presión total de 1 Torr y diferentes temperaturas de depósito. En un intervalo de temperatura de 350-450 °C, se observa la condición de depósito óptima para el depósito de Ag metálica. La policristalinidad de las películas en el intervalo de temperatura de 350 a 600 °C es evidente en ángulos  $2\theta$  de 38.52° (111), 44.82 (200), 64.86 (220), 77.87 (311) y 82.02 (222).

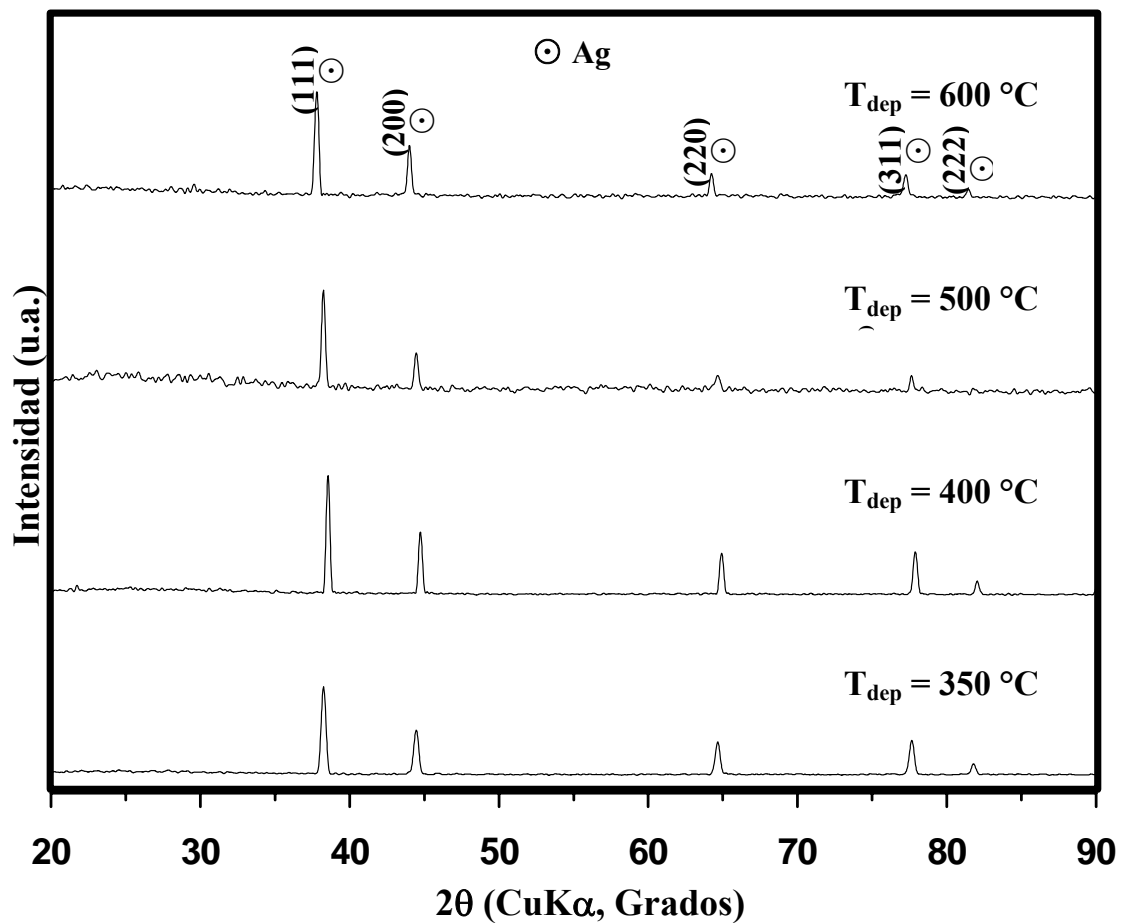


Figura 17. Difractogramas de las películas depositadas de Ag depositadas a diferentes temperaturas y una presión total de 1 Torr.

### III. Películas de Pd-Ag sobre vidrio corning

#### (a) Efecto de la temperatura de depósito

Como se mencionó en la sección 4.1, las películas Pd-Ag fueron depositadas en dos condiciones: precursores mezclados y precursores no mezclados según el trabajo desarrollado por Shih – Yuan Lu y Y – Zen Lin<sup>[7]</sup>. En este estudio determinaron que la composición del sistema de aleación Pd-Ag, dependía de dos factores principalmente: (1) la temperatura de depósito; (2) temperatura de evaporación de los precursores y de la forma en que estos eran colocados, ya sea de manera separada o mezclados mecánicamente. Por esta razón, se realizaron los análisis termogravimétricos de los precursores Pd(acac)<sub>2</sub>, Ag(acac) y Pd(acac)<sub>2</sub> mezclado con Ag(acac) en una proporción 1:1. La figura 18, muestra los gráficos correspondientes a los análisis de pérdida de peso y temperatura para ambos precursores.

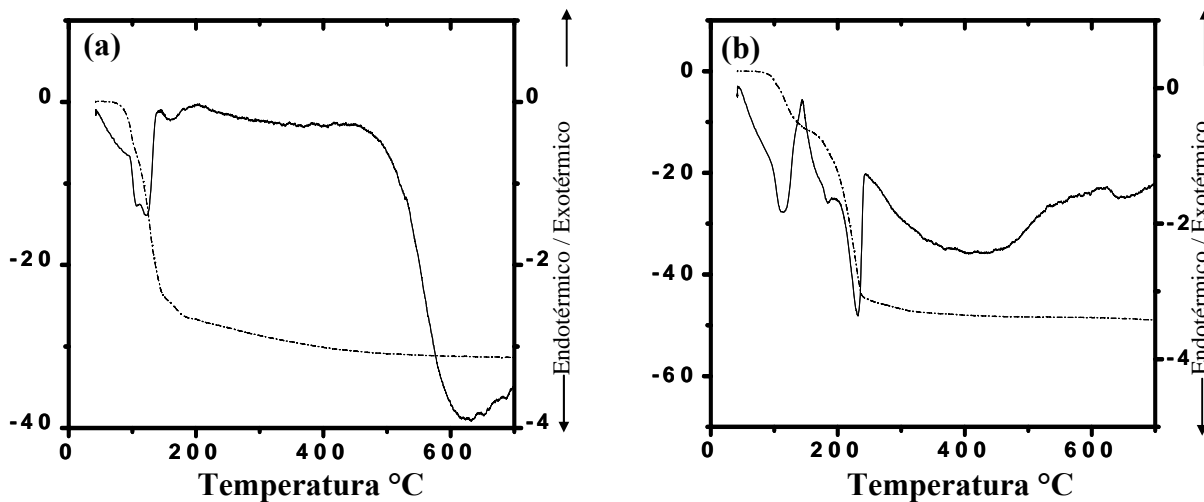


Figura 18. DTA-TGA de los precursores. (a) Ag(acac) y (b) Pd(acac)<sub>2</sub> + Ag(acac) 1:1.

Para determinar el efecto de la temperatura de depósito en la composición del sistema Pd-Ag, se evaluó la condición de precursores no mezclados. La Figura X, muestra los difractogramas de las películas de Pd-Ag a diferentes temperaturas de depósito y una temperatura de evaporación de 180 °C para el Pd y 250 °C para la Ag.

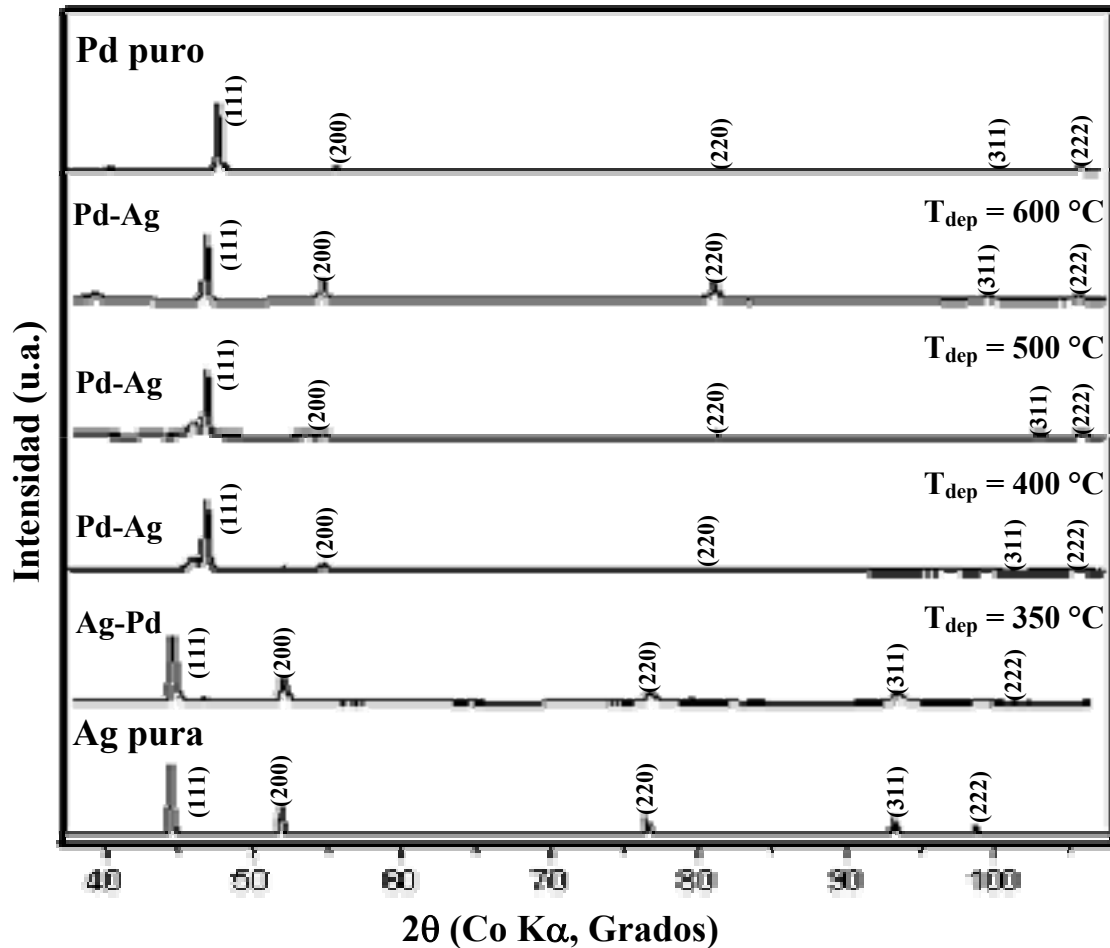


Figura 19. Difractogramas de las películas depositadas a diferentes temperaturas y una presión total de 1 Torr. Los difractogramas inferior y superior muestran los depósitos de Ag y Pd puros.

Los patrones de difracción correspondiente a Pd puro, Ag pura y Pd-Ag depositados por CVD son policristalinos como se observó en la figura X. Para el sistema Pd-Ag se observa que conforme se incrementa la temperatura de depósito existe un desplazamiento de los picos. En la tabla X, se muestra la variación del ángulo  $2\theta$  a medida que se incrementa la temperatura de depósito.

Tabla 7. Variación de la posición  $2\theta$  con la temperatura de depósito.

Sistema	Temperatura de depósito (°C)	Plano	$2\theta$ (Grados)
Ag	400	(111)	44.5224
		(200)	51.8899
		(220)	76.5004
		(311)	93.1138
		(222)	98.6361
Ag-Pd	350	(111)	44.6360
		(200)	52.0357
		(220)	76.7087
		(311)	93.3606
		(222)	98.8887
Pd-Ag	400	(111)	46.8757
		(200)	54.7423
		(220)	81.0635
		(311)	99.4663
		(222)	105.6303
Pd-Ag	500	(111)	46.8922
		(200)	54.7603
		(220)	81.2049
		(311)	99.4504
		(222)	105.6676
Pd-Ag	600	(111)	46.8164
		(200)	54.6953
		(220)	81.1748
		(311)	99.5203
		(222)	105.6490
Pd	400	(111)	46.9079
		(200)	54.78.25
		(220)	81.1601
		(311)	99.4516
		(222)	105.6580

Se tomaron como referencia los difractogramas de Pd y Ag puros depositados a una temperatura de 400 °C debido a que en esta condición se tiene una película policristalina. Para observar con mayor claridad el desplazamiento de los picos correspondientes al sistema Pd-Ag en relación al Pd y Ag puros se muestra un intervalo más pequeño del ángulo  $2\theta$ . Como puede observarse de la tabla X y de la secuencia de difractogramas de la figura X y X, a una temperatura de 350 °C se tiene un mayor contenido de Ag, según la Ley de Vegard, la cual se discutirá en la sección 4.1.2.



A medida que incrementamos la temperatura a partir de 400 °C, podemos observar la transición de la fase rica en Ag a una fase rica en Pd. El desplazamiento de las reflexiones correspondientes al sistema de aleación Pd-Ag es evidente, y esta relacionado con el cambio en composición<sup>[Cullity]</sup>.

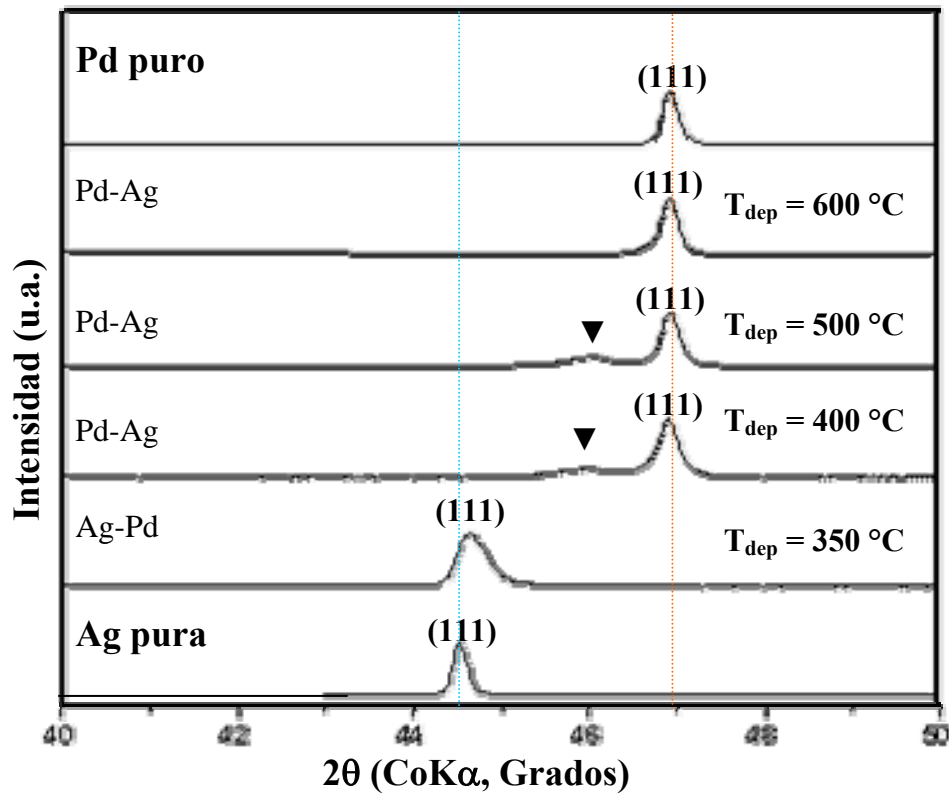


Figura 20. Comparación de las posiciones angulares de las películas de Pd-Ag depositadas a diferentes temperaturas y una  $P_{\text{tot}} = 1$  Torr.

### (b) Efecto de la temperatura de evaporación de los precursores

- *Precursores mezclados*

En esta condición los precursores  $\text{Pd}_{(\text{acac})}$  y  $\text{Ag}_{(\text{acac})}$  se mezclaron mecánicamente en un recipiente para ser evaporados a la misma temperatura. La figura X, muestra los difractogramas de las películas depositadas a una temperatura de 400 °C, 1 Torr de presión y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores Pd-Ag.

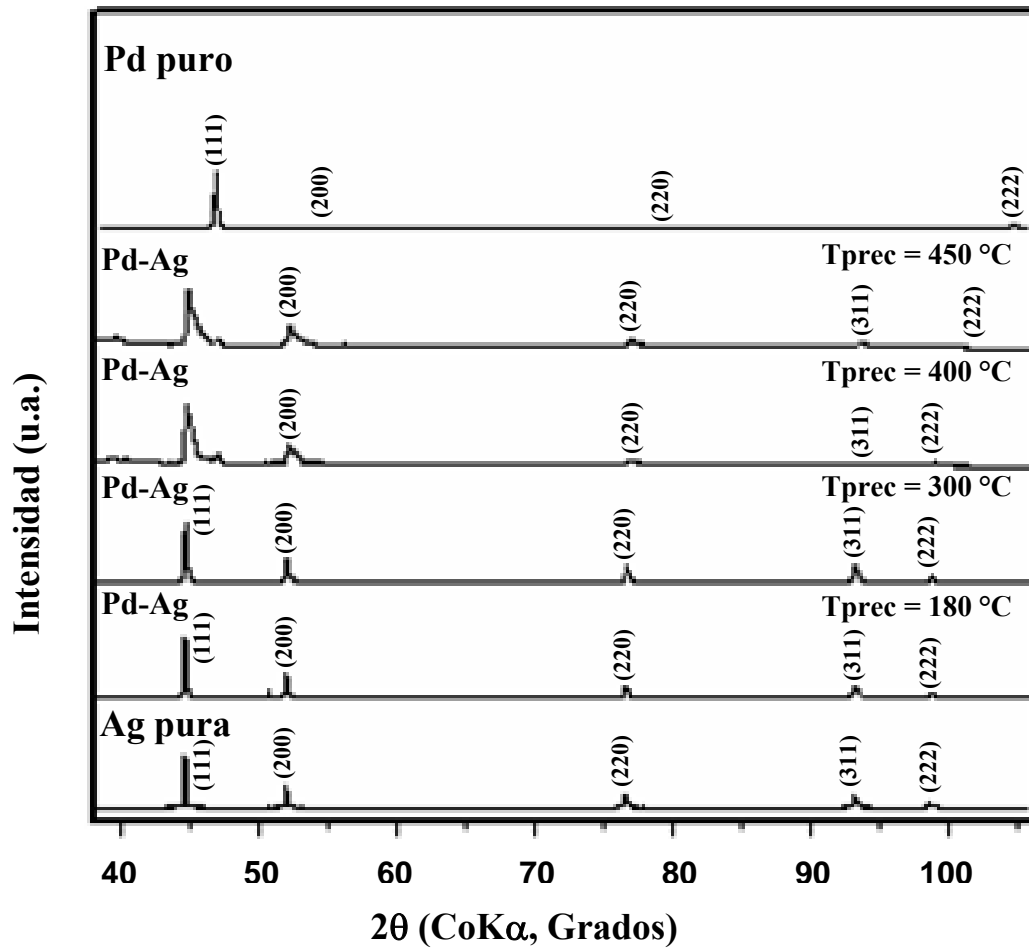


Figura 21. Difractogramas de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C, una presión total de 1 Torr y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores Pd(acac)<sub>2</sub> y Ag(acac).

En la condición de precursores mezclados desde 180 hasta 450 °C de temperatura de evaporación del precursor, se observan las reflexiones correspondientes a la solución sólida formada entre Pd y Ag. Existe un ligero desplazamiento de los picos de difracción a medida que incrementamos la temperatura de evaporación de los precursores, hacía la posición del pico correspondiente al plano (111) de Pd puro. En la figura X, se muestra una comparación de las reflexiones correspondientes al plano (111). Además, se puede observar un pico correspondiente a una fase de transición entre Ag y Pd en una posición  $2\theta$  de 45.2°.

Para observar con detalle el desplazamiento de los picos correspondientes a la aleación Pd-Ag con respecto al Pd y la Ag puros, en la tabla X se muestran los valores de  $2\theta$  para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de mezclados.

Tabla 8. Variación de la posición  $2\theta$  con la temperatura de evaporación de los precursores en la condición de mezclados.

Sistema	Temperatura de evaporación de los precursores (°C)	Plano	$2\theta$ (Grados)
Ag	180	(111)	44.5224
		(200)	51.8899
		(220)	76.5004
		(311)	93.1138
		(222)	98.6361
Ag-Pd	180	(111)	44.5250
		(200)	51.9047
		(220)	76.5383
		(311)	93.1747
		(222)	98.7043
Ag-Pd	300	(111)	44.5467
		(200)	51.9564
		(220)	76.5639
		(311)	93.1942
		(222)	98.7155
Ag-Pd	400	(111)	44.8260
		(200)	52.1435
		(220)	76.8704
		(311)	93.4351
		(222)	99.2251
Ag-Pd	450	(111)	44.7922
		(200)	52.1902
		(220)	76.9199
		(311)	93.5613
		(222)	99.1964
Pd	180	(111)	46.9079
		(200)	54.78.25
		(220)	81.1601
		(311)	99.4516
		(222)	105.6580

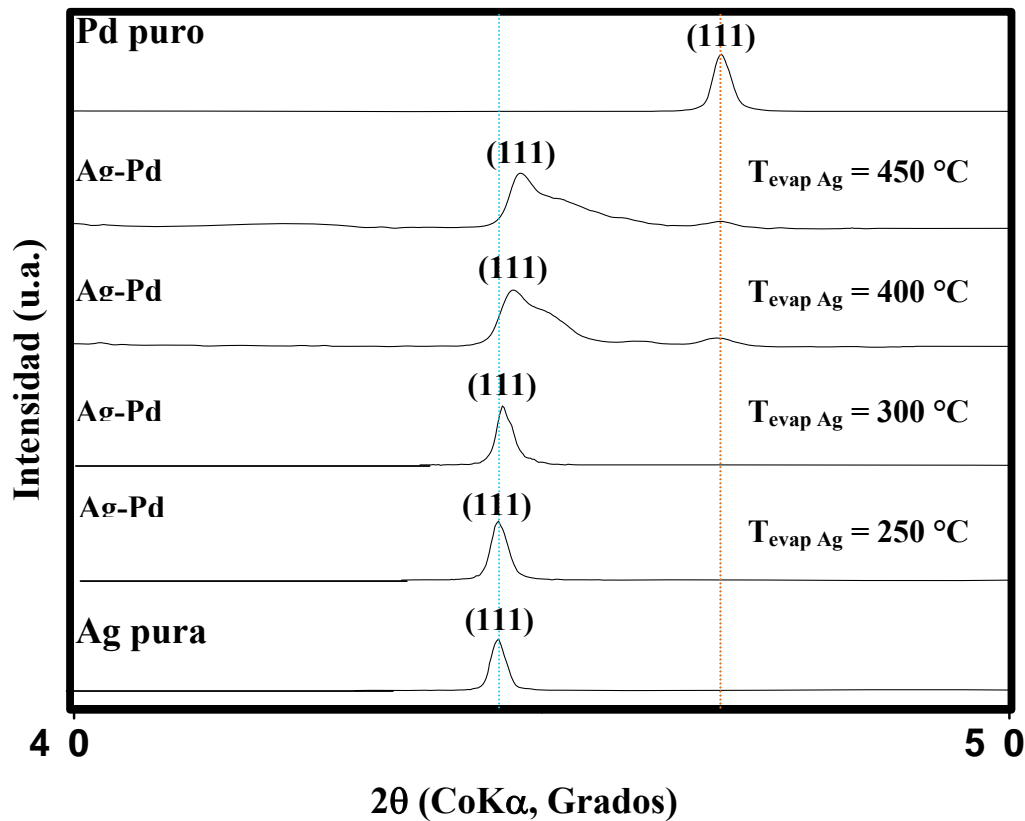


Figura 22. Comparación de las posiciones angulares de la reflexión correspondiente al plano (111) de las películas de Pd-Ag depositadas a una  $T_{\text{dep}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{tot}} = 1 \text{ Torr}$  y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores para la condición de mezclados.

De la figuras 20 y 21 y la tabla 8, podemos concluir que en la condición de precursores mezclados tenemos aleaciones ricas en Ag, debido a que la reflexiones correspondientes al sistema de aleación de Ag-Pd, se encuentra más cercano a la posición de la Ag pura. No obstante, se observa un corrimiento del plano (111) desde una temperatura de 250 hasta 450  $^{\circ}\text{C}$ , y además se observa los picos correspondientes a la fase de transición de Ag a Pd.

- *Precursores no mezclados.*

En esta condición, se colocaron los precursores de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  y  $\text{Ag}(\text{acac})$  en recipientes independientes para ser evaporados a diferentes temperaturas de acuerdo a la tabla X. La figura 22 muestra los difractogramas de las películas depositadas a una temperatura de 400  $^{\circ}\text{C}$ , una presión de 1 Torr y diferentes temperaturas de evaporación de Ag. Cabe mencionar que la temperatura de evaporación de Pd se mantuvo constante en 180  $^{\circ}\text{C}$  y la temperatura de evaporación de Ag se fue variando desde 250  $^{\circ}\text{C}$  hasta 450 $^{\circ}\text{C}$ . Esto debido al análisis termogravimétrico realizado al precursor  $\text{Ag}(\text{acac})$  y la mezcla de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  y  $\text{Ag}(\text{acac})$ , el cual se muestra en la figura X. De la figura 22, podemos observar que a una temperatura de

evaporación de Ag de 250 °C, aparecen las reflexiones correspondientes a la Ag y conforme aumentamos la temperatura de evaporación, se favorece el depósito de Pd. Sin embargo, a una temperatura de evaporación de Ag de 450 °C se tiene la aparición de las reflexiones correspondiente al PdO.

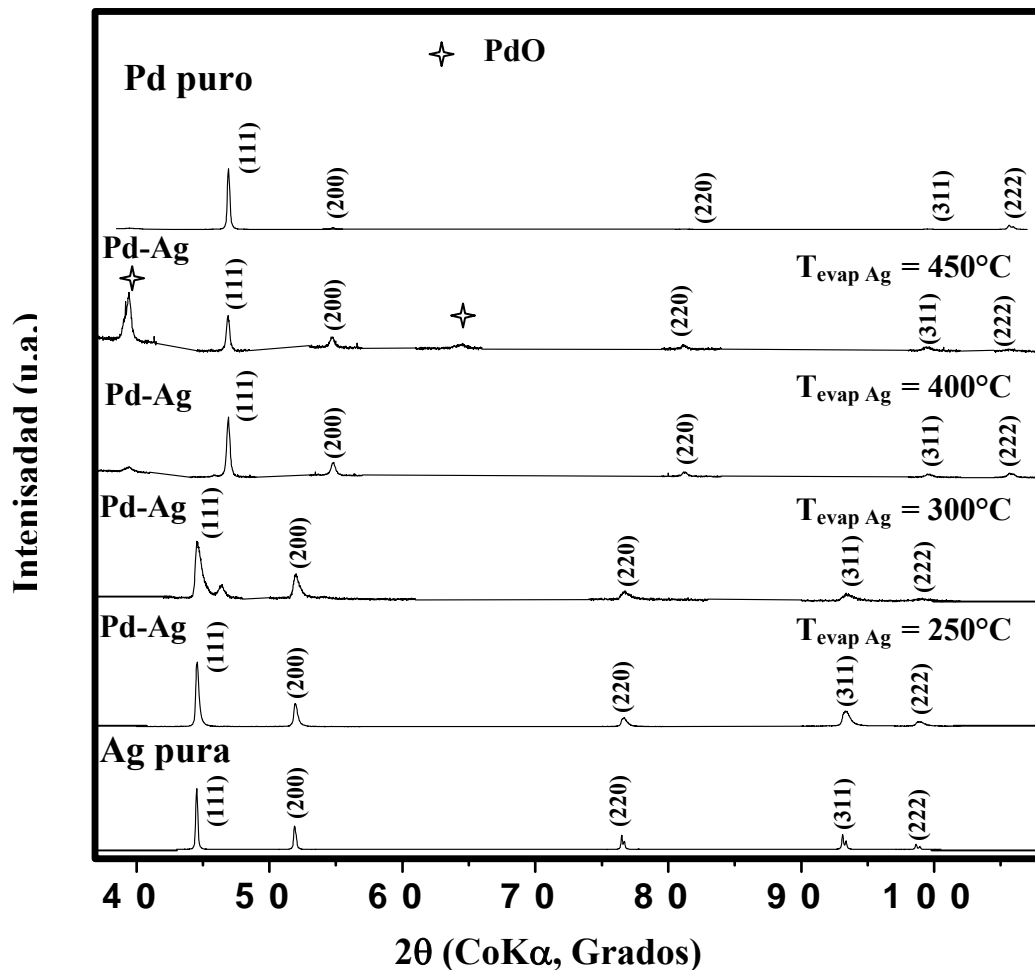


Figura 23. Difractogramas de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C 1 Torr de presión y diferentes temperaturas de evaporación de Ag,.

Para observar con mayor detalle el cambio en la posición  $2\theta$  a medida que incrementamos la temperatura de evaporación de Ag, en la tabla 9, se muestra las reflexiones correspondientes a los planos de Pd y Ag puros y la aleación formada entre Pd y Ag.

Tabla 9. Variación de la posición  $2\theta$  con la temperatura de evaporación de Ag, en la condición de precursores no mezclados.

Sistema	Temperatura de evaporación de Ag (°C)	Plano	$2\theta$ (Grados)
Ag	180	(111)	44.5224
		(200)	51.8899
		(220)	76.5004
		(311)	93.1138
		(222)	98.6361
Ag-Pd	250	(111)	44.5549
		(200)	51.9455
		(220)	76.6149
		(311)	93.2830
		(222)	98.8027
Ag-Pd	300	(111)	44.5703
		(200)	51.9681
		(220)	76.6192
		(311)	93.4245
		(222)	99.0027
Ag-Pd	350	(111)	46.8653
		(200)	54.7617
		(220)	81.1441
		(311)	99.5072
		(222)	105.5747
Ag-Pd	400	(111)	46.8879
		(200)	54.7601
		(220)	81.1362
		(311)	99.5073
		(222)	105.6546
Pd-Ag	450	(111)	46.8425
		(200)	54.6564
		(220)	81.1337
		(311)	99.3493
		(222)	105.6485
Pd	180	(111)	46.9079
		(200)	54.78.25
		(220)	81.1601
		(311)	99.4516
		(222)	105.6580

En la condición de precursores no mezclados podemos obtener una aleación rica en Pd a partir de una temperatura de evaporación de Ag de 350 °C. Sin embargo, podemos observar la variación del ángulo  $2\theta$  sobretodo a ángulos altos desde una temperatura de 300 °C.

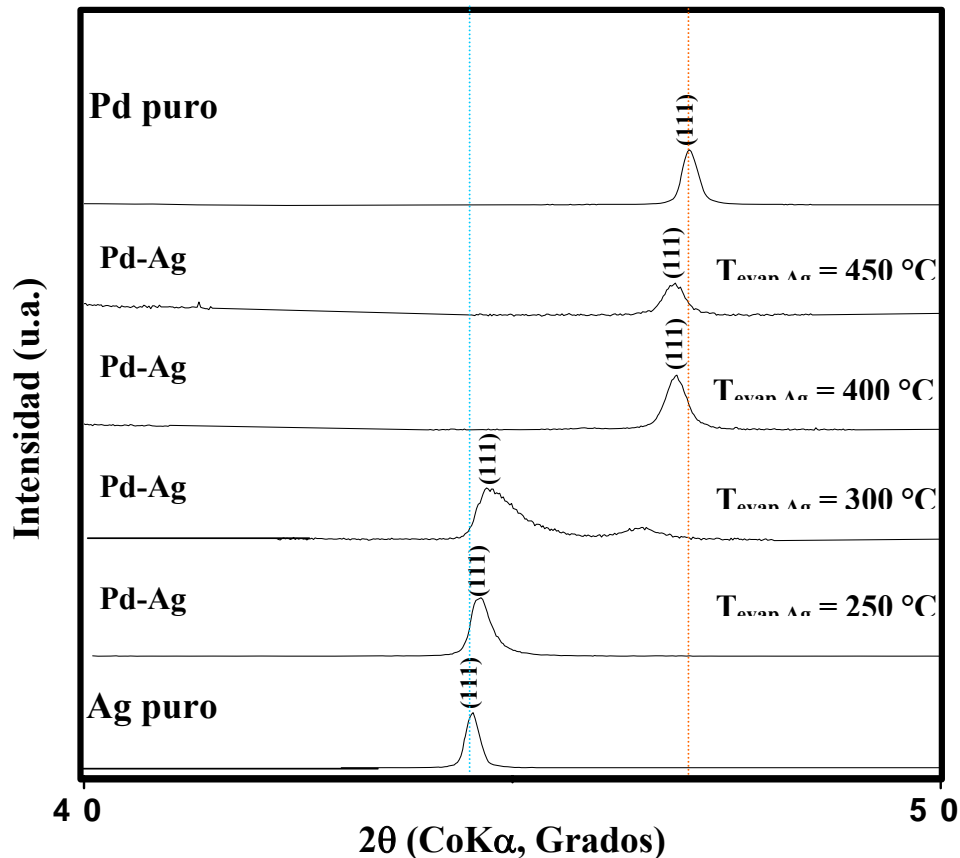


Figura 24. Comparación de las posiciones angulares de la reflexión correspondiente al plano (111) de las películas de Pd-Ag depositadas a una  $T_{\text{dep}} = 400$  °C,  $P_{\text{tot}} = 1$  Torr y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores para la condición de no mezclados.

Podemos concluir de esta sección, que para obtener una aleación rica en Pd, la condición óptima la podemos obtener a una temperatura de depósito de entre 400-600 °C. La temperatura de evaporación de 300 °C en la condición de precursores no mezclados.

### 6.3 Determinación de la composición mediante la ley de Vegard

Como se mencionó en la sección 4.7, la determinación de la composición se realizó mediante la Ley de Vegard. Para cumplir este objetivo, se realizaron los cálculos para la determinación del parámetro reticular preciso detallado en el apéndice 8 (b).

### 6.3.1 Variación de la composición con la temperatura de depósito.

En la tabla 10, se muestran los valores de composición y parámetro reticular cuando se varía la temperatura de depósito de acuerdo a la tabla 6 de la sección 4.1

Tabla 10. Variación de la composición con el parámetro reticular a diferentes temperaturas de depósito.

Sistema	Temperatura de depósito (°C)	a (Å)	Composición %Pd
Ag	400	4.08171	0
Ag-Pd	350	4.07177	5.22
Pd-Ag	400	3.8825	95.37
Pd-Ag	500	3.8828	95.53
Pd-Ag	600	3.8838	96.06
Pd	400	3.89131	100

A una temperatura de depósito de 350 °C podemos obtener una aleación rica en Ag con un contenido de Pd de 5.22%. A partir de 400 °C tenemos aleaciones ricas en Pd con un 95-96 % de Ag. La figura 25 muestra gráficamente esta relación entre la composición y el parámetro reticular a diferentes temperaturas de depósito.

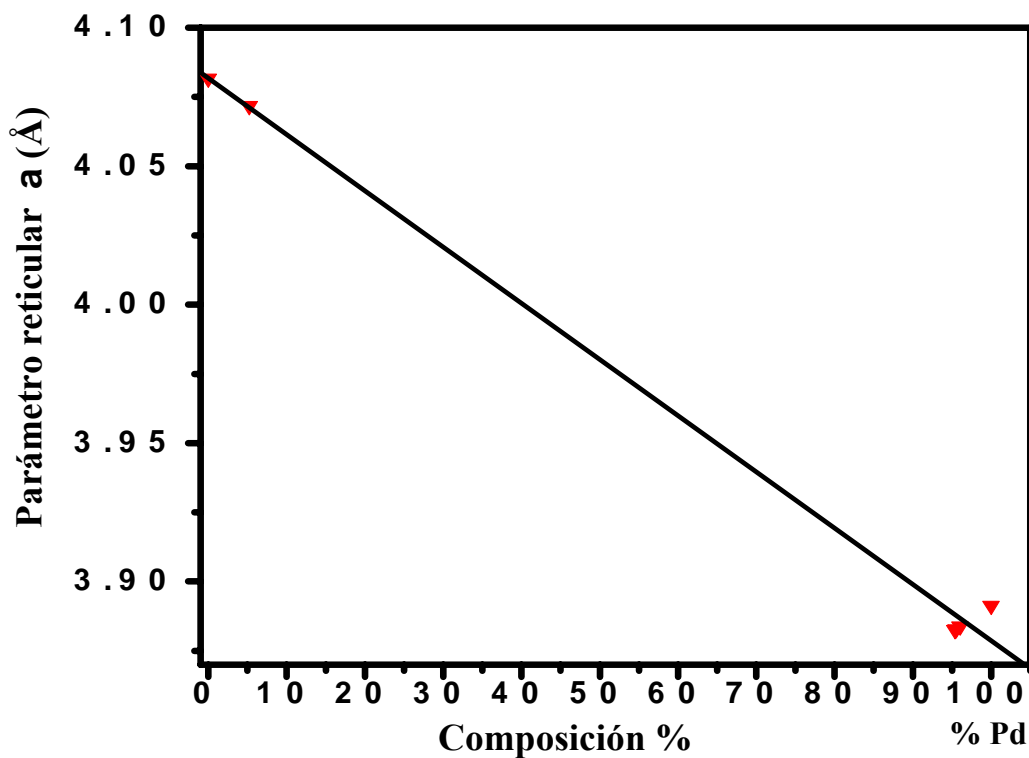


Figura 25. Gráfico de composición vs. Parámetro reticular "a".



Conforme el parámetro reticular se acerca hacia la posición correspondiente al  $2\theta$  de Pd puro observamos que la composición se hace más rica en Pd. Únicamente podemos obtener aleaciones ricas en Pd hasta un 5 % a temperaturas de depósito por arriba de 350 °C. Aunque la variación del parámetro reticular “a” es muy pequeña podemos decir que técnica de depósito CVD es útil para obtener soluciones sólidas ricas en Pd con bajo contenido de Ag. Además podemos obtener a menor temperatura de depósito (350 °C) aleaciones ricas en Ag, las cuales podrían ser útiles para la preparación de membranas base Ag selectivas a oxígeno.

### 6.3.2 Variación de la composición con la temperatura de evaporación de los precursores

La tabla 11, muestra la variación en composición cuando se varía la temperatura de evaporación de los precursores en la condición de mezclados y no mezclados.

Tabla 11. Variación de la composición con el parámetro reticular.

Condición	T dep (°C)	T evap	a (Å)	% Ag
<b>Precursores Mezclados</b>	<b>400</b>	<b>180</b>	<b>4.07826</b>	<b>98.98</b>
		<b>250</b>	<b>4.07805</b>	<b>98.8</b>
		<b>300</b>	<b>4.0774</b>	<b>98.6</b>
		<b>350</b>	<b>4.0674</b>	<b>93.51</b>
		<b>400</b>	<b>4.0646</b>	<b>92.1</b>
<b>Precursores No mezclados</b>	<b>400</b>	<b>450</b>	<b>4.0631</b>	<b>91.33</b>
		<b>250</b>	<b>4.0749</b>	<b>95.43</b>
		<b>300</b>	<b>4.0707</b>	<b>90.7</b>
		<b>350</b>	<b>3.8834</b>	<b>3.84</b>
		<b>400</b>	<b>3.8826</b>	<b>4.36</b>
		<b>450</b>	<b>3.8830</b>	<b>4.89</b>

Cuando tenemos la condición de precursores mezclados de acuerdo a la tabla 11, únicamente se tienen aleaciones ricas en Ag, esto es debido a que el radio atómico de la Ag es ligeramente mayor que el del Pd, 0.144 nm y 0.137 nm respectivamente, y al ser mezclados se ve favorecido el depósito de Ag. Mientras que en la condición de no mezclados, se obtuvieron depósitos ricos en Ag hasta una temperatura de evaporación de Ag de 300 °C. A temperaturas por arriba de 350 °C podemos obtener aleaciones ricas en Pd con un contenido de hasta 5% en Ag, En la figura 26, podemos observar la dependencia de la composición con el parámetro reticular “a” para ambas condiciones precursores mezclados y no mezclados.

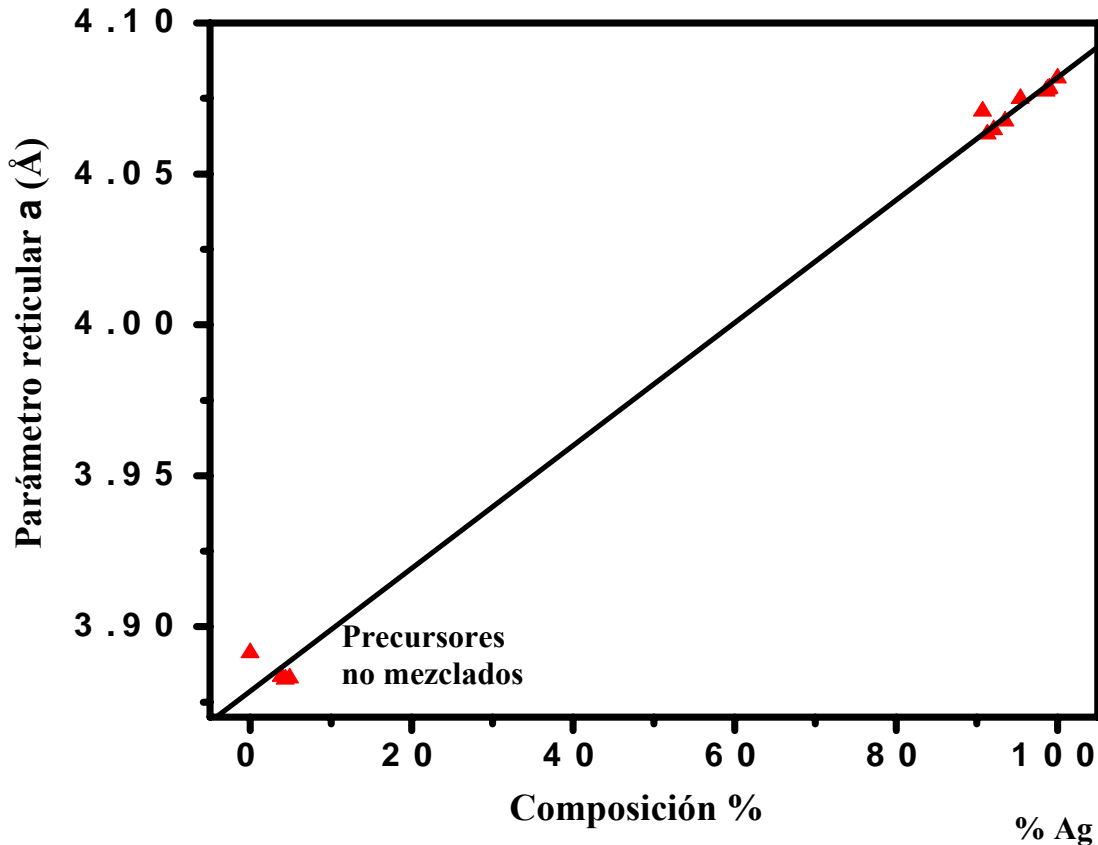


Figura 26. Gráfico de composición vs. Parámetro reticular “a” para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores

De la figura 26, podemos decir que la temperatura de evaporación de los precursores y la forma de colocarlos juegan un papel importante para lograr aleaciones ricas en Pd o Ag. Para la preparación de membranas selectivas a hidrógeno tenemos que depositar películas en un intervalo de temperatura de depósito de 500-600 °C y temperaturas de evaporación de los precursores de 350-450 °C para obtener una aleación rica en Pd.

#### 6.4 Determinación del tamaño de cristalita y microdeformaciones

Para realizar estos cálculos, dentro del software Fullprof<sup>[51]</sup> se encuentra una herramienta llamada WINPLOTR, en esta modalidad se pueden ajustar con precisión uno por uno los picos del patrón de difracción experimental y así obtener con precisión los valores de las posiciones de los máximos  $2\theta$ , sus anchos medios (FWHM), el tipo de perfil ( $\eta$ ) y la intensidad integrada. Una vez obtenidos los datos mencionados con anterioridad para realizar los cálculos de tamaño de cristalita y microdeformación, se midió en el difractómetro Siemens D-500 con radiación de Co  $K\alpha$  una muestra estándar de  $LaB_6$  con el fin de conocer la contribución instrumental en el ancho medio de los picos. Esta contribución instrumental se restó al ancho de los picos obtenidos por el ajuste pico por pico. La resta del efecto instrumental se realizó

considerando los perfiles de difracción como lorentzianos, lo cual es la condición de validez de este método. La metodología empleada para el cálculo de tamaño de cristalita y microdeformaciones fue mediante el método de dos etapas, recomendada por Langford, [sección 4.6.2.3]. En la tabla 12, 13 y 14 se muestran los resultados del cálculo del tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes condiciones de depósito y de evaporación de los precursores y la comparación con el Pd y Ag puros.

Tabla 12. Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes temperaturas de depósito

Sistema	T de depósito (°C)	Tamaño de cristalita (Å)					Microdeformacion				
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Ag	400	7969.48	2746.98	3006.58	2282.86	2465.39	0	0	0	0	0
Ag-Pd	350	537.55	381.09	732.98	607.84	633.23	0	2.3E-3	3.05E-3	2.93E-3	2.97E-3
Pd-Ag	400	497.94	1130.73	1945.29	11717.79	260.18	0	2.4E-3	2.2E-3	2.16E-3	5.54E-4
Pd-Ag	500	867.22	1003.94	1044.95	1.429	469.56	0	2.7E-3	1.56E-3	0.32	4.76E-4
Pd-Ag	600	698.79	278.04	1231.33	1563.49	1572.50	0	0	1.92E-3	2.67E-3	1.22E-3
Pd	400	1615.33	594.36	1026.38	539.58	1076.83	0	1.3E-3	7.6E-4	2.7E-4	4.8E-4

Tabla 13. Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de mezclados

Sistema	T evap de los precursores (°C)	Tamaño de cristalita (Å)					Microdeformacion				
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Ag-Pd	180	2043	1134.31	1329.31	1075.5	973.76	0	0	0	3.93E-4	2.56E-4
Ag-Pd	250	2166.21	1235.74	1675.41	1237.43	1258.74	0	0	0	1.67E-4	2.23E-4
Ag-Pd	300	975.92	700.06	918.23	777.74	1424.73	0	0	0	1.25E-4	7.82E-4
Ag-Pd	350	1060.66	704.14	549.35	562.22	413.33	0	0	0	1.04E-4	0.53E-4
Ag-Pd	400	472.20	191.58	1238.19	1369.34	1001.38	0	4.20E-3	3.26E-3	1.35E-3	3.29E-3
Ag-Pd	450	159.90	1168.98	1224.82	1398.26	1501.67	0	4.01E-3	2.87E-3	1.85E-3	1.88E-3

Tabla 14. Tamaño de cristalita y microdeformaciones para diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de no mezclados

Sistema	T evap de los precursores (°C)	Tamaño de cristalita (Å)					Microdeformacion				
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Ag-Pd	250	615.31	425.80	265.74	316.9	308.13	0	0	1.66E-4	4.75E-4	2.65E-4
Ag-Pd	300	366.91	213.19	4050.91	263.99	1844.49	0	1.13E-3	3.64E-3	3.12E-3	6.10E-3
Pd-Ag	350	431.39	269.66	375.52	1530.08	305.40	0	8.8E-3	1.37E-3	2.21E-3	2.15E-3
Pd-Ag	400	599.1	322.00	1214.54	404.36	405.60	0	3.8E-4	1.47E-3	7.6E-4	3.4E-4
Pd-Ag	450	647.53	342.82	1214.50	403.72	405.57	0	5.3E-4	1.47E-3	7.6E-4	3.4E-4

## 6.5 Caracterización por MEB Y EDS

### 6.5.1 Morfología de las películas de Pd y Ag puros preparados por CVD

Las características morfológicas de las películas de Pd y Ag puros se investigaron por MEB. La figura 27 muestra las imágenes de MEB de las películas de Pd y Ag depositados a una temperatura de 400 °C y una presión de 1 Torr.

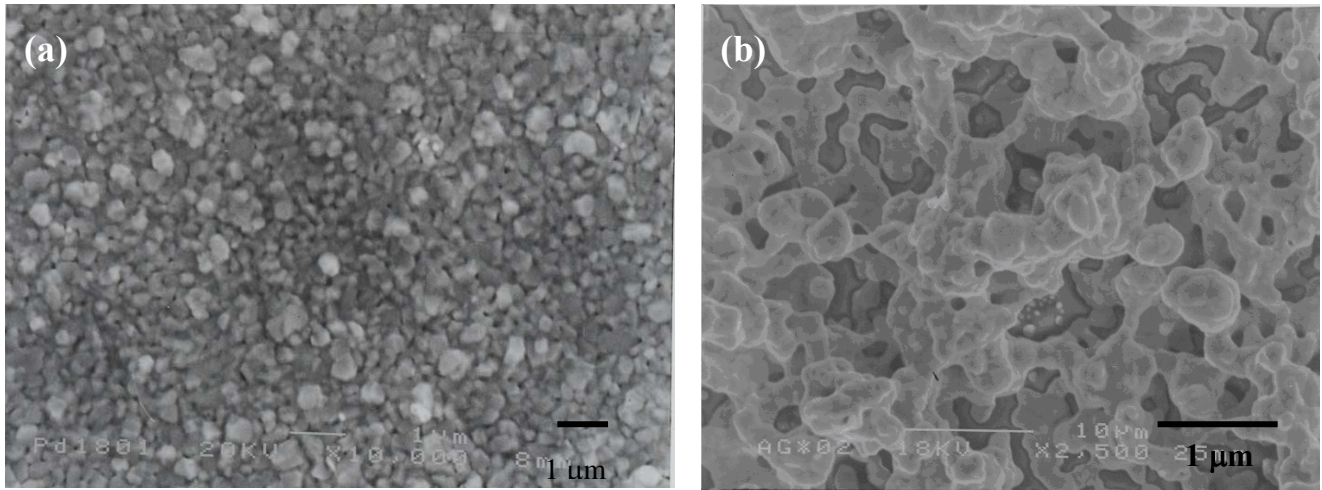


Figura 27. Morfología superficial de las películas CVD depositadas a una temperatura de 400 °C y 1 Torr de presión. (a) Pd y (b)Ag

Se puede observar que la película de Pd muestra pequeños granos individuales de tamaño menor a 1 μm. Mientras que para la película de Ag podemos observar aglomeraciones de granos de tamaño mayor. Ambas presentan morfologías diferentes asociadas al proceso de nucleación continua que se lleva a cabo durante el proceso de depósito y su subsecuente crecimiento de grano observado en películas policristalinas.

### 6.5.2 Efecto de la temperatura de depósito en las características morfológicas de las películas de Pd-Ag

La figura 28 muestra la morfología superficial de las películas de Pd-Ag depositadas sobre vidrio corning a diferentes temperaturas de depósito. La morfología de las películas cambia notablemente conforme aumentamos la temperatura de depósito. A una temperatura de 350 °C la película tiene una morfología altamente porosa y similar al la de Ag pura mostrado en la figura 27 (b). A esta temperatura la composición de la película tiene un alto contenido en Ag (95 %), según lo estimado por la ley de Vegard.

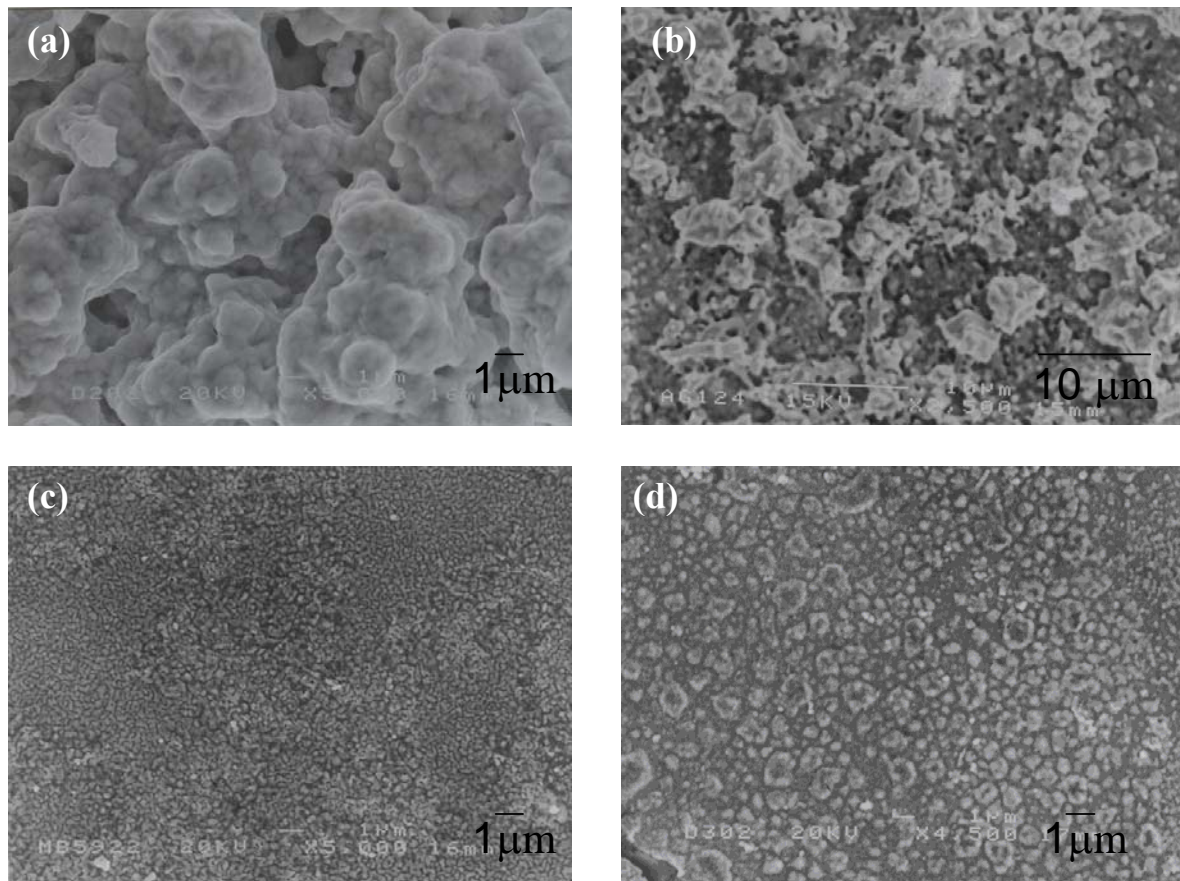


Figura 28. Morfología de las películas Pd-Ag a diferentes temperaturas de depósito. (a) 350 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C y (d) 600°C.

Conforme incrementamos la temperatura de depósito aumenta el contenido de Pd y a partir de 400 °C se observan granos de tamaño menor y a 600 °C la película es muy fina y con un tamaño de cristalita menor que el de las películas obtenidas a temperaturas menores a 600 °C. A medida que incrementamos la temperatura la morfología se vuelve más fina y podemos ver a 400 °C una combinación de ambas estructuras de Pd y Ag.

### 6.5.3 Efecto de la temperatura de evaporación de los precursores en las características morfológicas de las películas Pd-Ag

En la condición de mezclados y no mezclados se analizaron las características morfológicas de las películas a diferentes temperaturas de evaporación de los precursores. La figura 29, muestra las películas depositadas a una temperatura de 400 °C y 1 Torr de presión en la condición de precursores mezclados.

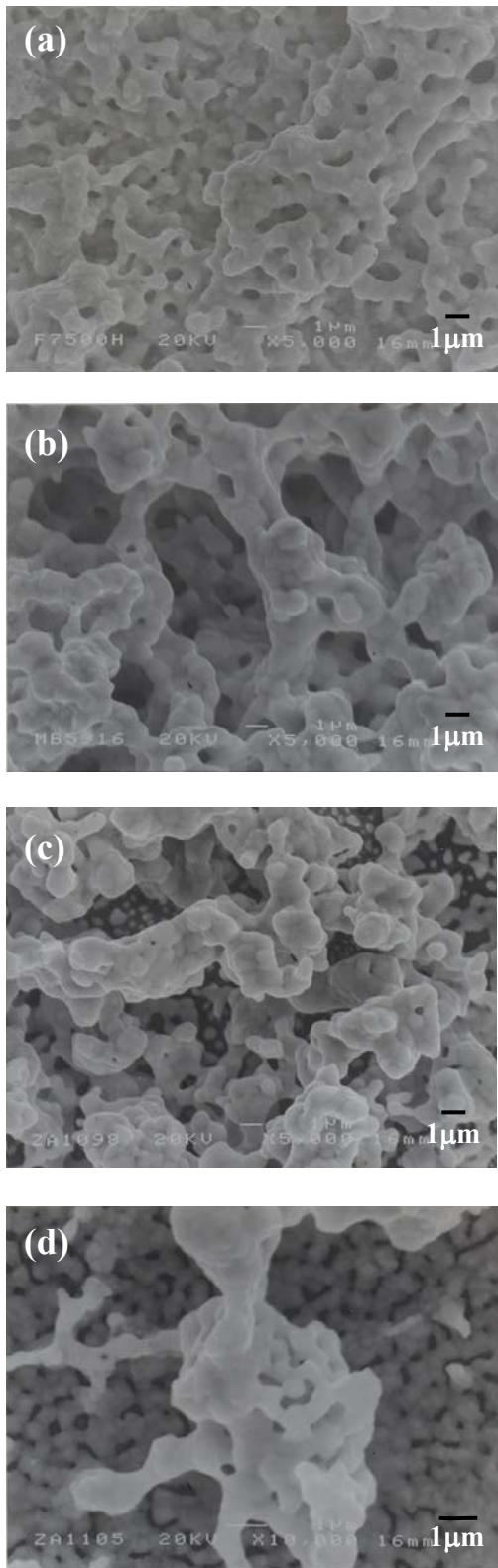


Figura 29. Imágenes de MEB y microanálisis de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de mezclados. (a) 180 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C y (d) 400 °C.



A temperaturas de evaporación desde 180 °C y hasta 400 °C, la morfología de las películas es similar. Observamos la morfología típica de la Ag, sin embargo, conforme aumentamos la temperatura de evaporación de los precursores el tamaño de partícula es mayor. A 400 °C los aglomerados crecen y podemos observar en el fondo cristalitas más pequeños resultado de la alta temperatura de evaporación de los precursores. De los resultados obtenidos en el cálculo de la composición podemos decir que en esta condición obtenemos aleaciones ricas en Ag, por lo tanto la morfología es muy similar a la de Ag pura.

En la figura 30, se observan las micrografías MEB de las películas depositadas a una temperatura de depósito de 400 °C, 1 Torr de presión y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores. Cabe señalar como se mencionó en la sección de desarrollo experimental, en esta condición los precursores se colocaron de manera independiente y se mantuvo constante la temperatura de evaporación de Pd, mientras se fue variando la temperatura de evaporación de Ag desde 250 hasta 450 °C.

A temperaturas bajas de evaporación (250 °C) tenemos películas ricas en Ag, y podemos observar la estructura característica de la Ag pura. Mientras incrementamos la temperatura, la morfología cambia drásticamente y podemos observar pequeños granos de tamaño menor a 0.5  $\mu\text{m}$ . El tamaño de los cristalitas continua disminuyendo hasta una temperatura de evaporación de 450 °C. Podemos concluir de esta sección que la temperatura de evaporación de los precursores y la forma en como estos son colocados en el reactor influye principalmente en la composición de las películas. La morfología de las películas ricas en Ag son conglomerados de partículas de tamaño entre 1-3  $\mu\text{m}$  muy similares a las correspondientes a Ag pura. Para composiciones ricas en Pd la morfología consiste de cristalitas pequeños y no de aglomerados como en el caso de la Ag.



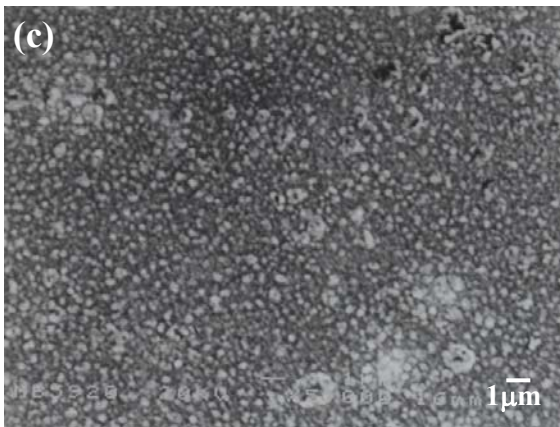
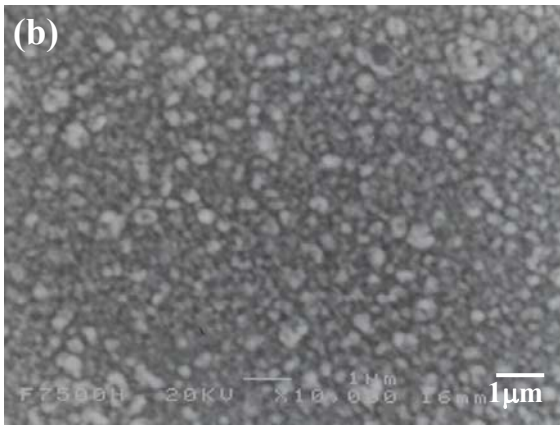
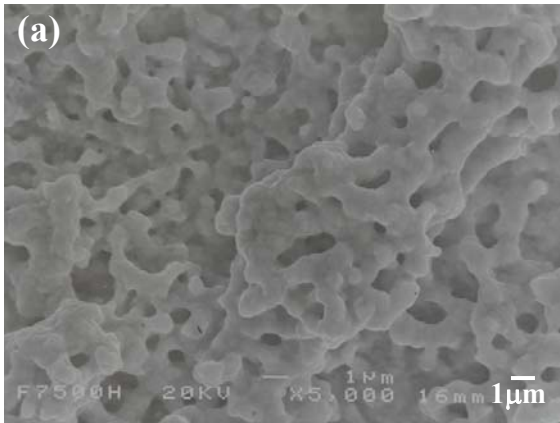


Figura 30. Imágenes de MEB y microanálisis de las películas de Pd-Ag depositadas a una temperatura de 400 °C y diferentes temperaturas de evaporación de los precursores en la condición de no mezclados. (a) 250 °C, (b) 350 °C y (c) 450 °C

## 6.6 Determinación del espesor de película depositada por CVD

El espesor de la película metálica juega un papel importante en las propiedades de permeación de una membrana ya que se ha demostrado que el espesor de la película es inversamente proporcional a la velocidad de permeación según estudios realizados por diferentes autores<sup>[5-20]</sup>.

Para observar el efecto de la película metálica sobre el sustrato, en la figura 31 se muestran las imágenes de MEB de los tubos de titania empleados como soporte para la preparación de una membrana selectiva a hidrógeno.

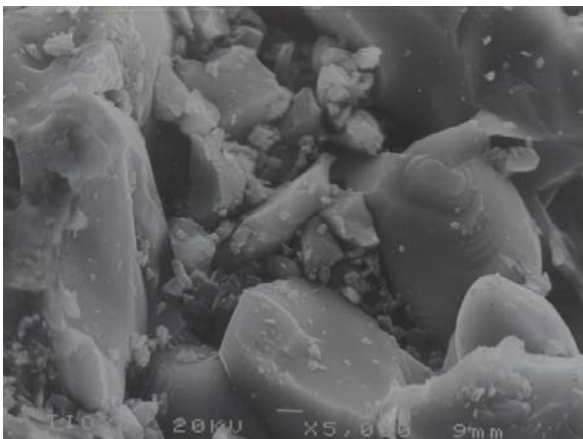
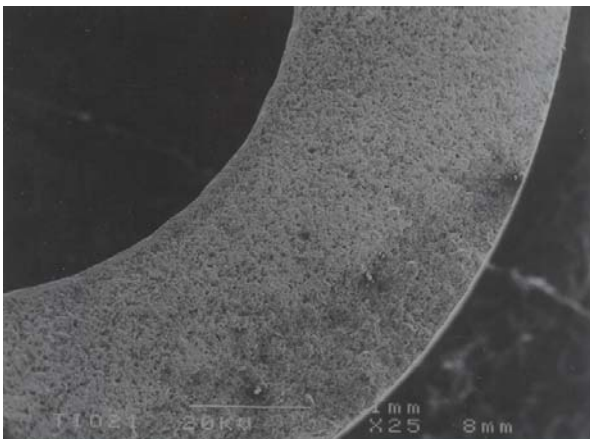


Figura 31. Imágenes de MEB del tubo de  $\text{TiO}_2$  utilizado como material de soporte y su correspondiente difractograma en donde se observa la fase rutilo

Podemos observar de la figura 31 una superficie altamente porosa. Como se mencionó en la sección 5.1, este soporte es de tamaño de poro controlado de aproximadamente  $750 \text{ \AA}$ . Además, por especificación del fabricante y de acuerdo a los análisis realizados podemos decir que estos tubos están constituidos por una capa más fina de  $\text{TiO}_2$  en la superficie interna del tubo de  $50 \mu\text{m}$  de espesor aproximadamente. Mientras que el resto del tubo está constituido por granos

más gruesos. El difractograma correspondiente al soporte de la figura 31, muestra la existencia de la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ .

Para determinar el espesor de la película de Pd sobre el sustrato se analizaron las micrografías de MEB para diferentes cantidades de precursor, en modo composicional (COMPO) y modo SEI para que la diferencia en contraste nos permitiera observar los cambios en la composición química.

La figura 32 muestra las micrografías de las películas de Pd obtenidas para diferentes cantidades de precursor. Además, podemos observar la morfología fina de la capa de  $\text{TiO}_2$  y el depósito de la película metálica.

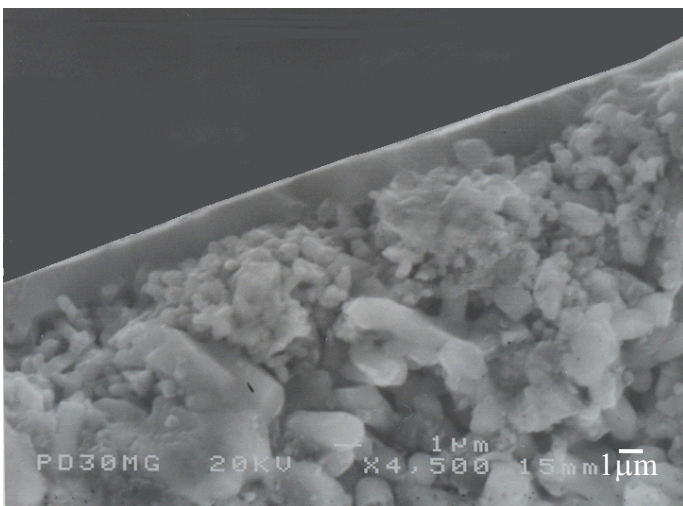


Figura 32. Imágenes de MEB de las películas de Pd depositadas con un peso de precursor de:  
(a) 5 mg y (b) 20 mg.

En este trabajo, se analizó la dependencia del espesor con el peso del precursor para poder obtener una película menor a  $1\ \mu\text{m}$  según la literatura. La figura 33 muestra la relación entre el peso del precursor y el espesor de la película determinado utilizando las imágenes de MEB.

Conforme incrementamos el peso de precursor podemos observar que el espesor de la película aumenta. Cuando adicionamos más de 20 mg de precursor obtenemos una película mayor a  $5\ \mu\text{m}$ , con un peso de precursor de 5 mg podemos obtener una película de espesor de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , de acuerdo a la literatura este valor es adecuado para la aplicación en membranas selectivas a hidrógeno.

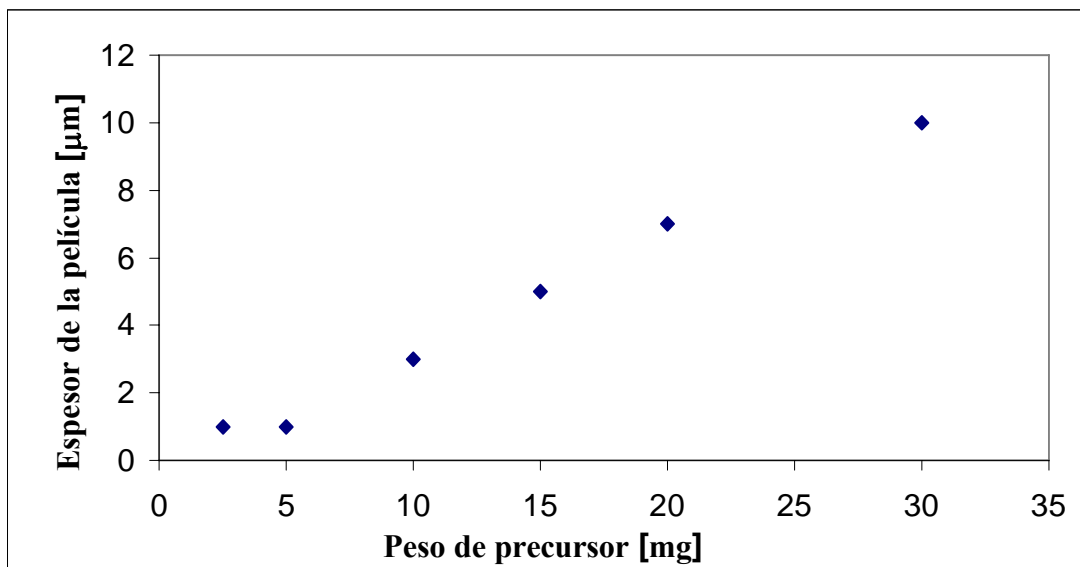
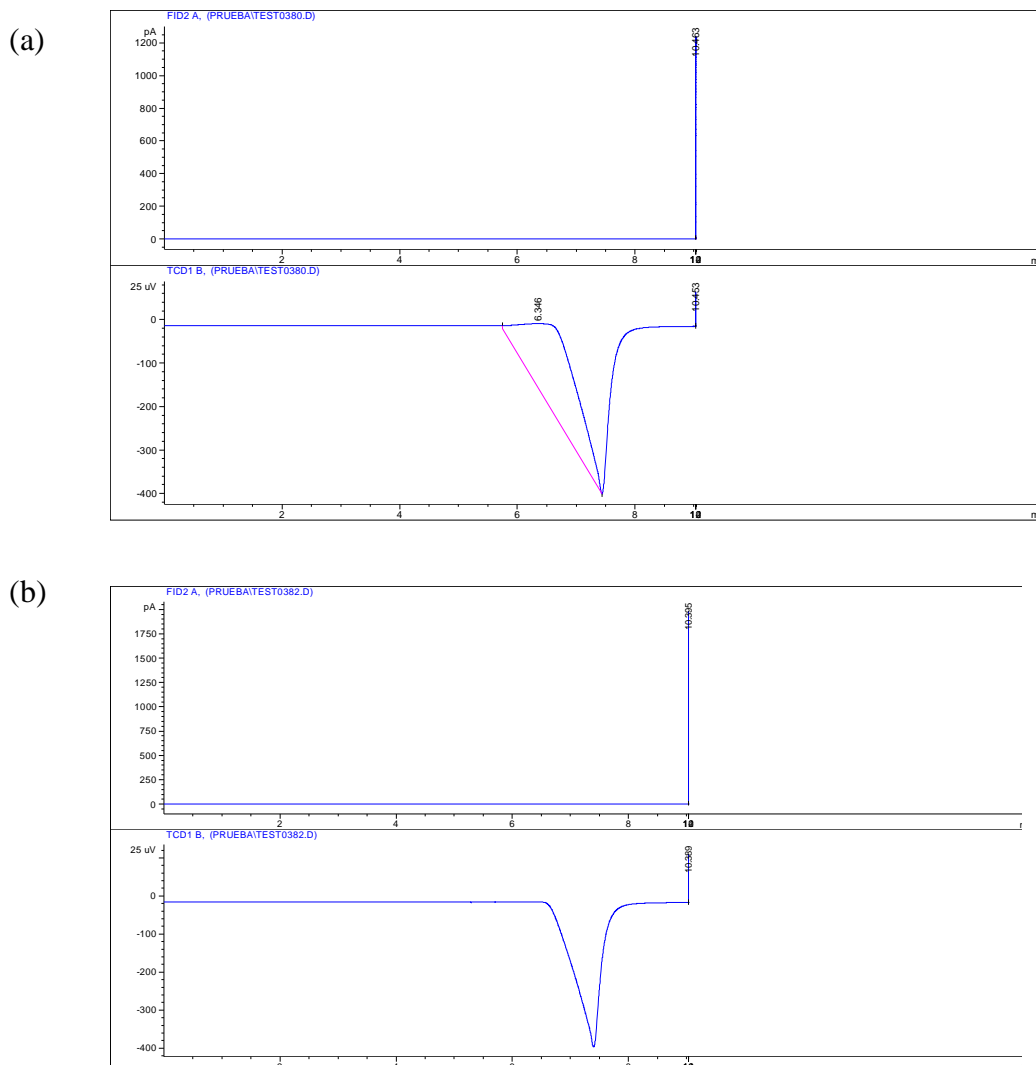


Figura 33. Peso de precursor Vs. Espesor de la película de Pd.

#### 4.4 Cromatografía de gases.

Para obtener el grado de conversión y la producción de hidrógeno a partir de los datos experimentales obtenidos en el cromatógrafo de gases, es necesario realizar la calibración del detector utilizado, esto se logra inyectando al cromatógrafo diferentes cantidades del reactivo en concentraciones conocidas.

En la figura 23, se muestran los cromatogramas correspondientes al sistema de aleación Pd-30%Pt a tres diferentes temperaturas. A una temperatura de reacción de 500°C. Se observa un tiempo de retención muy bajo de hidrógeno, lo cual indica que el catalizador se desactiva en un tiempo muy corto, mientras que a temperaturas de 550 y 580°C, ya no se observa la señal correspondiente al hidrógeno.



(c)

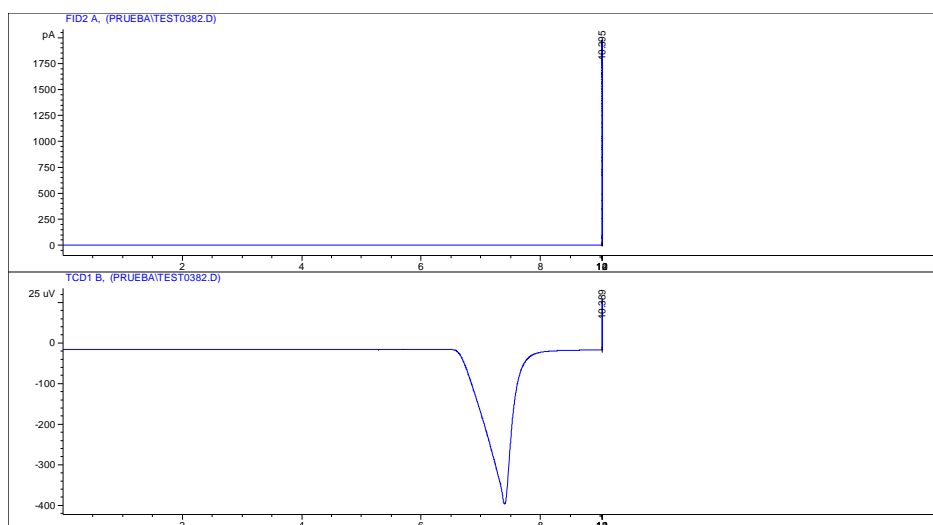


Figura 23. Cromatogramas de la membrana Pd-30-Pt a diferentes temperaturas de reacción:  
(a) 500° C, (b) 550°C y (c) 580°C

A las temperaturas de 550°C y 580°C, podemos observar que el catalizador ya no reacciona debido a que ya no se identifica el pico correspondiente al hidrógeno, posiblemente debido a que el contenido metálico es muy bajo y por esa razón se desactiva el catalizador en un tiempo muy bajo.

## VII. CONCLUSIONES

1. Preparación de películas Pd-Ag. Podemos decir que la técnica CVD es una ruta viable para obtener películas de Pd y Pd-Ag en solución sólida con un contenido de hasta 5 % Ag en la condición de precursores no mezclados y en un intervalo de temperaturas de depósito de 400-500 °C.
2. La morfología de las películas es altamente porosa, sobre todo cuando se tienen sistemas de aleación base Ag. El espesor de la membrana base Pd es óptimo para la aplicación en separación y producción de hidrógeno. El mínimo espesor alcanzado en este trabajo fue de 1  $\mu\text{m}$ , razón por la cual podemos afirmar que CVD es una alternativa importante para la preparación de membranas selectivas a hidrógeno.
3. Las velocidades de permeación de hidrógeno son inversamente proporcionales al espesor de la película metálica depositada sobre  $\text{TiO}_2$ , es decir cuando se tiene un espesor de 1  $\mu\text{m}$  podemos obtener la más alta velocidad de depósito, sin embargo la selectividad de estas membranas es muy baja.
4. El valor máximo de permeación alcanzado fue de  $77.11 \times 10^{-7}$ , el cual es comparable con trabajos realizados por otros autores para membranas selectivas a hidrógeno.
5. Las membranas fabricadas por CVD son altamente selectivas a hidrógeno, lo cual es comprobado mediante la adición de otros gases como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ , los cuales exhiben bajas propiedades de permeación comparadas con el hidrógeno.

## IX. REFERENCIAS

1. Guido Saracco y Vito Specchia. "Catalytic Inorganic-Membrane Reactors: Present Experience and Future Opportunities". *Catalysis Rev-Eng*. Politechnic Torino, Italy. 1994, pp. 305-384.
2. J.R. Vargas y Takashi Goto. "Chemical Vapor Deposition of Iridium, Platinum Rhodium and Palladium". *Acta Metalúrgica*, Vol. 44 N° 9, 2003. pp. 1717-1728.
3. George Xomeritakis, Y.S. Lin. "Fabrication of Thin Metallic Membranes by MOCVD and Sputtering". Elsevier, *Journal of Membrane Science* 133, 1997. pp. 217-230.
4. H. P. Hsieh. "Inorganic Membrane Reactors – A review". *AIChE Symposium Series*, Vol. 85, N° 268. 1992, pp. 53-62.
5. Ramesh R. Bhave, Ph. D. "Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications" Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, pp. 25-112.
6. Seung-Jin Lee, Seung-Man Yang, Seung Bin Park "Synthesis of palladium impregnated alumina membrane for hydrogen separation". *Journal of Membrane Science* 96, 1994. pp. 223-232.
7. G. Xomeritakis, Y.S. Lin. "Fabrication of a Thin Palladium Membrane Supported in a Porous Ceramic Substrate by Chemical Vapor Deposition". *Journal of Membrane Science* 120, 1996. pp. 261-272.
8. Hiroshi Ando, Takeshi Martsuda y Eiichi Kikuchi. "Steam Reforming of Methane in a Hydrogen-Permeable Membrane Reactor". Elsevier, *Applied Catalysis* 66, 1991. pp. 223-230.
9. Sang-Yon Lee, Seung-Jin Lee, Soon-Jong Kwon, Seung-Man Yang y SEung Bin Park. "Preparation of sol-gel Driven Alumina Membrane Modified by Soaking and Vapor-Deposition Method. Elsevier, *Journal of Membrane Science* 108, 1995. pp. 97-105.



10. H.P. Hesieh, R. R. Bhave y H. L Fleming. "Microporous Alumina Membranes". Elsevier, Journal of Membrane Science 39, 1988. pp. 221-241.
11. S. W. Nam y G. R. Gavalas. "Stability of H<sub>2</sub>- Permselective SiO<sub>2</sub> Films Formed by Chemical Vapor Deposition". AIChE Symposium Series, Vol. 85 N° 268, 1990. pp. 68-74.
12. Robert W Spillman, W.R Grace & Co. "Economics of Gas Separation Membranes" AIChE Symposium Series, Vol. 99, 1989. pp. 41-45.
13. J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste y S. Kaliaguine. "Catalytic Palladium-Based Membrane Reactors: A Review". The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 69, 199. pp. 1036-1057.
14. L. Huang, C. S. Chen, Z. D. He, D. K. Peng , G. Y. Meng. "Palladium Membranes Supported on Porous Ceramics Prepared by Chemical Vapor Deposition". Elsevier, Thin Solid Films 302, 1996. pp. 98-101.
15. Shih- Yuan Lu, Yu-Zen Lin. "Pd-Ag Alloy Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition Process". Elsevier, Thin Solid Films 376, 2000. pp. 67-72.
16. Y. S. Lin y A. J. Burggraaf. "CVD os Solid Oxides in Porous Substrates for Ceramic Membrane Modification" AIChE Journal, Vol. 38, N° 3, 1992. pp. 445-453.
17. Michael Tsapatsis y George R. Gavalas. "A kinetic Model of Membrane Formation by CVD of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". AIChE Journal, Vol. 38, N° 6, 1992. pp. 847-855.
18. Shigeyuki Uemiya, Isao Koike y Eiichi Kikuchi. "Promotion of the Conversion of Propane to Aromatics by Use of a Palladium Membrane". Elsevier, Applied Catalysts 76, 1991. pp. 171-181.

19. S. J. Lee, S. M. Yang y S. B: Park. "Sythesis of Palladium Impregnated Alumina Membrane for hydrogen separation. J. Membrane Sci..96. 1994. pp. 226.
20. T.T. Kodas y M. J. Hampden-Smith, "The Chemistry of Metal CVD". Editores VCH. 1994.
21. M. L. Hammond. "Solid State Technology", 1979. pp. 61-65.
22. J. .T. Richardson, "Principles of catalyst development " Plenum press, 1989.
23. José G. Sanchez Marcano y Theodore T. Tsotsis. "Catalytic Membranes and Membrane Reactors". Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2002. pp. 1-30.
24. Jhon N. Armor. "Challenges in membrane catalysis". CHEMTECH, septiembre 1992. pp. 557-560.
25. Shamsuddin Ilias y Rakesh Govind. "Development of High Temperature Membranes for Membrane Reactor: An overview". AIChE Symposium Series. N° 268 Vol. 85.
26. J. E. Gozum, D. M. Pollina, J. A. Jensen y G. S. Girolami: J. A. Chem. Soc. 110 (1988) 2688-2689.
27. J. C. Hierso, P. Serp, R. Feurer y P. Kalck: Appl. Org. Chem. 12 (1998) 161-172.
28. J. C. Hierso, R. Feurer, J. Poujardieu, Y. Khin y P. Kalck : J. Mol. Catal. A Chem. 135 (1998) 321-325.
29. L. Huang, C. S. Chen, Z. D. He, D. K. Peng y G. Y. Meng: Thin Solid Films 302 (1997) 98-101.
30. G. García, J. R. Vargas, M. A, Valenzuela, M. Rebollar y D. Acosta, MRS Symp. Proc ~~Advanced Catalytic Materials~~ 549 (1999) pp. 237-242.

31. W. Lin, T. H. Warren, R. G. Nuzzo y G. S. Girolami: *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11644-11645.
32. L. N. Jeon, W. Lin , K. M. Erhardt, G. S. Girolami y R. G. Nuzzo: *Langmuir* 13-14 (1997) 3833-3838.
33. J. C. Hierso, C. Satto, R. Feurer y P. Kalck: *Chem. Mater.* 8-10 (1996) 2481-2485.
34. E. Feurer y H. Suhr: *Thin Solid Films* 157 (1988) 81-86.
35. R. R: Thomas y J. M. Park: *J. Electrochem, Soc.* 136 (1989) 1661.
36. G. T. Stuaaf, y P. A. Dowben: *Thin Solid Films* 156 (1988) L31-L36
37. Z. Yuan y R. J. Puddephatt: *Adv. Mater.* 6 (1994) 51-54.
38. Z. Yuan, D. Jiang, S. J. Naftel, T. K. Sham y R. J. Puddephatt: *Chem. Mater.* 6 (1994) 151-2158.
39. K. Kusakabe, S. Yokohama, S. Morooka, J. I. Hayashi y H. Nagata: *Chem. Eng Sci* 51 (1996), 3027-3032.
40. S. Y. Lu y Y. Z. Lin: *Thin Solid Films* 376 (2000) 67-72.
41. V. Cominos y A. Gavriilidis: *Appl. Catal. A General* 210 (2001) 381-390.
42. K. Daub, G. Emig. M. J. Chollier , M. Callant y R. Dittmeyer : *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1577-1582.