



Ana Isabel Oliveira Pereira

Desenvolvimento de membranas com revestimentos de Pd-Ag para a seletividade de hidrogénio atómico

Universidade do Minho  
Escola de Engenharia







Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Ana Isabel Oliveira Pereira

Desenvolvimento de membranas com  
revestimentos de Pd-Ag para a  
seletividade de hidrogénio atómico

Tese de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor Carlos José Macedo Tavares

## DECLARAÇÃO

Nome: Ana Isabel Oliveira Pereira

Número de aluno: 55650

Endereço Eletrónico: [a55650@alunos.uminho.pt](mailto:a55650@alunos.uminho.pt)

Telemóvel: 912184188

Cartão de Cidadão: 13759943 9ZZ1

Título da Dissertação/Tese:

**Desenvolvimento de membranas com revestimentos de Pd-Ag para a seletividade de hidrogénio atómico**

Orientador:

Doutor Carlos José Macedo Tavares

Ano de conclusão da dissertação: 2013

Designação de mestrado:

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Declaro que concedo à Universidade do Minho e aos seus agentes uma licença não-exclusiva para arquivar e tornar acessível, nomeadamente através do seu repositório institucional, nas condições abaixo indicadas, a minha dissertação/trabalho de projeto, em suporte digital.

Concordo que a minha dissertação/trabalho de projeto seja colocada no repositório da Universidade do Minho com o seguinte estatuto:

Disponibilização imediata do trabalho para acesso universal.

Universidade do Minho, \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_\_

Assinatura:

---

## **AGRADECIMENTOS**

Após a realização deste trabalho, não podia deixar de mostrar a minha sincera gratidão ao Professor *Carlos Tavares*, meu orientador, pela sua presença excepcional ao longo do trabalho e acompanhamento, mas também por toda a ajuda nas dificuldades enfrentadas neste trabalho. Ainda agradeço por todo o conhecimento partilhado que sem dúvida, fizeram de mim uma pessoa com um maior desenvolvimento intelectual.

À *Patrícia Perez*, aluna de Doutoramento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por toda a prontidão e disponibilidade na colaboração deste trabalho, bem como toda ajuda dada no seu desenvolvimento.

Ao Professor *Luís Madeira*, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela ajuda dada ao longo do trabalho.

Ao Professor *Adélio Mendes*, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela disponibilização dos seus laboratórios e instalações para a fase de preparação dos suportes de alumina e para a realização dos testes de permeação.

À *Cláudia Mota*, do SEMAT, pela ajuda na obtenção e análise das imagens obtidas por MEV e na análise dos difratogramas obtidos por difração de raios X.

À *Maria Castro*, minha colega de gabinete, pela paciência e sugestões dadas ao longo deste trabalho.

Aos *meus pais* e à *minha irmã* pela paciência e por me terem apoiado sempre ao longo deste caminho todo.

Agradeço por fim aos *meus amigos*, pelo companheirismo dado ao longo destes anos, principalmente nesta reta final. Neste contexto, agradeço particularmente à *Joana Oliveira* pela amizade e ajuda dada ao longo do trabalho com as suas sugestões.



**Desenvolvimento de membranas com revestimentos de Pd-Ag para a seletividade de hidrogénio atómico**

**RESUMO**

As membranas à base de paládio-prata podem ser aplicadas na indústria de produção e purificação de hidrogénio, através da sua introdução num reator onde ocorrem as reações de formação de hidrogénio a partir hidrocarbonetos. Através desta membrana é possível fazer a separação do hidrogénio dos restantes gases da reação, que traz bastantes vantagens, principalmente a nível de controlo de custos. O paládio entre todos os metais é aquele que tem maior capacidade para permear hidrogénio bem como é o que mais estanca os restantes gases. Ao formar uma liga de paládio-prata (Pd-Ag), é possível aumentar a permeância do hidrogénio na membrana pelo facto de se melhorar as propriedades mecânicas e seletividade ao hidrogénio.

O objetivo deste trabalho é a produção de membranas, na forma de filmes finos, à base de Pd-Ag através da técnica de pulverização catódica por magnetron (*sputtering*), com a deposição da membrana num suporte poroso de alumina. Este suporte poroso tem como função dar estabilidade mecânica à membrana devido à sua pequena espessura. Com a utilização desta técnica torna-se possível a produção de membranas com pouco mais de 500 nm de espessura que, ao comparar com outras técnicas comumente usadas, possuem espessuras mais elevadas. A diminuição da espessura da membrana traduz-se num aumento da permeância ao hidrogénio, bem como num aumento do potencial económico devido à redução de matéria-prima.

Neste trabalho foram estudados dois tipos diferentes de suportes porosos para a deposição da membrana, bem como foram estudados os parâmetros de deposição da técnica de *sputtering*. Todos estes fatores foram importantes para a obtenção de uma membrana com boas propriedades de permeação, nomeadamente na sua seletividade ao hidrogénio. Foram ainda realizados tratamentos térmicos em atmosfera de ar e em alto vácuo de modo a avaliar o efeito nas propriedades de permeação das membranas. Ao longo do trabalho foram realizados vários testes de permeação de modo a analisar inicialmente a capacidade das membranas serem estanques, sendo posteriormente medido a permeância das membranas ao hidrogénio. Foi utilizada a microscopia ótica para analisar a superfície dos suportes de alumina e posteriormente da membrana. A microscopia electrónica de varrimento foi usada para analisar a microestrutura obtida nas membranas. Por fim, a difração de raios X foi usada para o estudo das fases cristalinas encontradas nas membranas, bem como para avaliar o efeito dos diferentes tratamentos térmicos realizados.





**Development of membranes with coatings of Pd-Ag for the selectivity of atomic hydrogen**

**ABSTRACT**

Palladium-Silver based membranes can be used in industrial production and purification of hydrogen. By introducing this membrane into a reactor, the reaction for hydrogen formation occurs by using hydrocarbons as a source. Through the membrane, it is possible to separate hydrogen from the other gases. The introduction of a selective membrane for hydrogen in this kind of reactors brings many benefits, especially in the economic potential of the process.

Palladium among all metal, yields the highest permeation towards hydrogen and is able to stanch other gases. When we use a palladium-silver alloy, it is possible to increase the hydrogen permeance in the membrane, as well the mechanical and chemical stability. Furthermore, it reduces raw material usage and production cost.

The purpose of this work is the production of Pd-Ag based thin films membranes by magnetron sputtering technique, where the result is a deposition of a membrane in an alumina porous support. This porous support has the function of giving mechanical stability to the membrane due to its sub micrometer thickness. By using this technique it is possible to obtain membranes with a thickness of 500 nm, which is very thin comparing with other techniques that commonly used, that have a higher thickness. The reduction of the membrane thickness results in an increased hydrogen permeance and the increase of economic potential due to the reduction in materials cost.

In this work, two different types of alumina porous supports were studied. For the membrane deposition by magnetron sputtering technique, the deposition parameters were studied, in order to obtain a membrane with good permeation properties, especially towards hydrogen selectivity. Heat treatments were performed in air and in vacuum, in order to evaluate the effect of change in the Pd-Ag film microstructure, on membrane permeation properties.

The membranes were subjected to several permeation tests to analyze the membrane ability to stanch other gases than hydrogen, such as nitrogen. Subsequently the hydrogen permeance was measured in the membrane to estimate the selectivity ( $H_2/N_2$ ). Optical microscopy was used to examine the surface of the porous supports and thereafter the membrane surface. Scanning electron microscopy was used to analyze the membrane microstructure. Finally, X-ray diffraction was used to study the crystalline phases present in the membrane microstructure and to evaluate the effect of different heat treatments.



## **ÍNDICE DE CONTEÚDOS**

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
1.1 A economia do hidrogénio .....	5
1.1.1 Métodos de produção e purificação de hidrogénio.....	7
1.1.2 Mecanismo de separação de gás.....	9
1.2 Membranas para a separação de hidrogénio.....	10
1.2.1 Membranas à base de paládio.....	14
1.2.2 Métodos de produção de membranas à base de paládio.....	18
1.2.3 Análise da performance de membranas à base de paládio.....	20
1.3 Métodos de produção de membranas – Pulverização catódica assistida por magnetron em fonte dc.....	24
1.3.1 Princípio de funcionamento.....	24
1.3.2 Nucleação e crescimento de um filme .....	26
1.3.3 Parâmetros que afetam a morfologia do filme.....	28
CAPÍTULO 2 : PROCESSO EXPERIMENTAL .....	35
2.1 Preparação dos suportes.....	36
2.2 Deposição da membrana - <i>Sputtering</i> por magnetron.....	39
2.3 Tratamentos térmicos.....	42
2.4 Testes de permeação .....	43
2.5 Caracterização da membrana.....	44
2.5.1 Microscopia ótica .....	44
2.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios X (EDS) .....	44
2.5.3 Difração por raios X (DRX).....	46
CAPÍTULO 3 : APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....	49
3.1 Série 1 – Efeito da pressão de trabalho e tempo de deposição .....	49

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A  
SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

3.1.1 Parâmetros da deposição PVD .....	49
3.1.2 Testes de permeação .....	50
3.1.3 Microscopia ótica .....	55
3.1.4 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) .....	58
3.2 Série 2 - Efeito da temperatura e tempo de deposição.....	61
3.2.1 Parâmetros de deposição .....	61
3.2.2 Testes de permeação .....	62
3.2.3 Microscopia ótica .....	63
3.2.4 Microscopia electrónica de varrimento.....	64
3.3 Efeito de tratamento térmico .....	67
3.3.1 Parâmetros do tratamento térmico .....	68
3.3.2 Microscopia electrónica de varrimento.....	68
3.3.3 Difração de raios X.....	68
3.4 Análise e comparação de diferentes suportes.....	81
CAPÍTULO 4 : CONCLUSÕES FINAIS.....	83
4.1 Considerações finais e perspectivas de trabalhos futuros .....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 0.1 Mecanismo de produção e purificação de hidrogénio através de um reator com membrana. Adaptado de [4]. ..... 2

### **Capítulo 1**

Figura 1.1 Esquema de funcionamento de uma PEMFC. Adaptado de [10]. ..... 6

Figura 1.2 Esquema do processo de produção e purificação de hidrogénio tendo como exemplo o processo de reformação por vapor de gás natural: (a) convencional, e (b) utilizando membranas seletoras. Adaptado de [11]. ..... 7

Figura 1.3 Funcionamento do reator com membrana para produção e purificação de hidrogénio. Adaptado de [2]. ..... 9

Figura 1.4 Tipos de mecanismos de permeação utilizados para membranas porosas. Adaptado de [14]. ..... 11

Figura 1.5 Interação do hidrogénio com a membrana de paládio ao longo da sua permeância. Adaptado de [15]. ..... 12

Figura 1.6 Ilustração da passagem de hidrogénio pelo mecanismo de sorção-difusão e a passagem de hidrogénio por defeitos. Adaptado de [18]. ..... 14

Figura 1.7 Diagrama de fases em condições NTP do sistema paládio-hidrogénio. Adaptado de [5]. ..... 15

Figura 1.8 Comportamento da permeabilidade de membranas à base de paládio com a adição de diferentes percentagens em peso de determinados elementos. Adaptado de [15]. ..... 16

Figura 1.9 Estrutura atómica formada pela liga de paládio-prata. Adaptado de [1]. ..... 17

Figura 1.10 Ilustração da deposição da camada intermédia no suporte poroso seguida da deposição da membrana de paládio por cima. Adaptado de [5]. ..... 18

Figura 1.11 Comparação da técnica de *sputtering* convencional (esquerda) e técnica de *sputtering* assistida por magnetron (direita). Adaptado de [48]. ..... 25

Figura 1.12 Eventos que ocorrem na superfície do alvo quando este é bombardeado com partículas energéticas. Adaptado de [48]. ..... 26

Figura 1.13 Modelos básicos de crescimento de filmes. Adaptado de [9]. ..... 27

Figura 1.14 Morfologia obtida em diferentes revestimentos consoante o modelo de *Thornton*. Adaptado de [8]. ..... 29

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

Figura 1.15 Influência da cobertura da superfície de substratos com diferentes formatos e formação de pinholes [8].	31
Figura 1.16 Formação de regiões de sombra atômica durante o crescimento de revestimentos, onde $\alpha$ é a inclinação do substrato em relação ao alvo e $\beta$ a inclinação das colunas de átomos formados [51].	32

### **Capítulo 2**

Figura 2.1 Esquema das principais etapas realizadas ao longo do trabalho.	35
Figura 2.2 Demonstração da constituição do suporte utilizado para a deposição das membranas.	36
Figura 2.3 Esquemas dos diferentes suportes de alumina utilizados para a deposição das membranas ao longo do trabalho: (a) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com YSZ + <i>seeding</i> de paládio e (b) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	37
Figura 2.4 Esquema da técnica de <i>dip-coating</i> utilizada para a produção da camada intermédia.	38
Figura 2.5 Esquema das etapas principais para a produção dos suportes com camada intermédia dopada com <i>seeding</i> de paládio [53].	38
Figura 2.6 Sistema de deposição pela técnica de <i>sputtering</i> por magnetrão usado para a deposição das membranas.	40
Figura 2.7 (a) Configuração relativa dos alvos de paládio e prata em relação do suporte de alumina utilizado para a deposição da membrana; (b) Configuração dos vários componentes da câmara de deposição.	40
Figura 2.8 Equipamentos utilizados para a realização dos tratamentos térmicos: (a) Tratamento térmico em alto vácuo; (b) Tratamento térmico ao ar.	42
Figura 2.9 Esquema da montagem do sistema de medição do caudal permeado.	43
Figura 2.10 Sistema de microscopia electrónica de varrimento com sistema integrado de microanálise por raios-X.	45
Figura 2.11 Esquema bidimensional da difração dos raios-X por dois planos paralelos de um cristal separados pela distância $d$ [54].	47
Figura 2.12 Sistema da difração de raios X.	48

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE Pd-Ag PARA A  
SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

**Capítulo 3**

Figura 3.1 Fluxo permeado de N <sub>2</sub> para diferentes membranas de Pd-Ag. ( $\Delta P$ entre 100 e 500 kPa; teste realizado à temperatura ambiente).....	51
Figura 3.2 Permeância ao N <sub>2</sub> de diferentes membranas de Pd-Ag. ( $\Delta P$ entre 100 e 500 kPa; teste realizado à temperatura ambiente) .....	52
Figura 3.3 Permeância para azoto e hidrogénio na membrana M49 em função da diferença de pressão. (teste realizado à temperatura ambiente) .....	53
Figura 3.4 Observação da delaminação da membrana M49 ocorrido após teste de seletividade. ....	54
Figura 3.5 Análise microscópica da superfície da membrana M49: (a) antes da deposição; (b) após deposição. ....	55
Figura 3.6 Análise microscópica da superfície da membrana M50: (a) antes da deposição; (b) após deposição. ....	56
Figura 3.7 Análise microscópica de alguns defeitos superficiais encontrados após a deposição das membranas: (a) zona central; (b) interface com vidro. ....	57
Figura 3.8 Micrografia da superfície na membrana M48 a diferentes ampliações. (a) 5.000x; (b) 100.000x. ....	58
Figura 3.9 Micrografia da superfície na membrana M50 a diferentes ampliações. (a) 5.000x; (b) 100.000x. ....	59
Figura 3.10 Análise microscópica da superfície das membranas de Pd-Ag. (a) M67; (b) M68... ..	63
Figura 3.11 Micrografia da superfície obtida para diferentes membranas a 5.000x de ampliação. (a) M67; (b) M68 e (c) M69. ....	64
Figura 3.12 Micrografia da superfície obtida para diferentes membranas de Pd-Ag a 100.000x de ampliação: (a) M67; (b) M68 e (c) M69. ....	64
Figura 3.13 Secção de corte obtida para diferentes membranas de Pd-Ag à mesma ampliação. (a) M67; (b) M68 e (c) M69. ....	66
Figura 3.14 Micrografia obtida na superfície da M50 a diferentes tratamentos térmico (TT). (a) sem TT; (b) TT ar e (c) TT vácuo. ....	69
Figura 3.15 Micrografia obtida na superfície na M69 a diferentes tratamentos térmicos (TT). (a) sem TT; (b) TT ar e (c) TT vácuo. ....	69
Figura 3.16 Difractogramas relativos à membrana M50 com diferentes tratamentos térmicos. ( $\alpha$ corresponde à fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).....	71

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A  
SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

Figura 3.17 Difractogramas relativos à membrana M69 com diferentes tratamentos térmicos. ( $\alpha$  corresponde à fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )..... 72

Figura 3.18 Difractograma relativo à membrana M50 com tratamento térmico ao ar com diferentes tempos de integração durante a análise por DRX..... 76

Figura 3.19 Difractograma relativo à membrana M50 com tratamento térmico ao ar através da técnica de incidência rasante ( $\theta_1 = 0,5^\circ$ )..... 77



## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1.1 Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de deposição de membranas à base de paládio [5].	20
Tabela 1.2 Dados obtidos e condições de operação para permeância de diferentes tipos de membranas à base de paládio.	23
Tabela 2.1 Principais parâmetros de deposição utilizados para a deposição das membranas de paládio-prata.	41
Tabela 3.1 Parâmetros de deposição utilizados pela técnica de <i>sputtering</i> por magnetrão para as membranas de Pd-Ag da série 1.	49
Tabela 3.2 Caudal permeado de N <sub>2</sub> para as membranas de Pd-Ag da série 1, a uma diferença de pressão ( $\Delta P$ ) de 300 kPa e realizado à temperatura ambiente.	50
Tabela 3.3 Resultados gerais obtidos de permeância para a membrana M49.	55
Tabela 3.4 Resultados obtidos para a adição de prata [%wt.] e espessura média das membranas M48 e M50.	60
Tabela 3.5 Parâmetros de deposição utilizados pela técnica de <i>sputtering</i> por magnetrão para as membranas Pd-Ag da série 2.	61
Tabela 3.6 Caudal permeado de N <sub>2</sub> para as membranas da série 2, a um $\Delta P$ de 300 kPa e realizado à temperatura ambiente.	62
Tabela 3.7 Resultados obtidos para a adição de prata [%wt.] e espessura média das membranas M67, M68 e M69.	66
Tabela 3.8 Dados gerais sobre as membranas de Pd-Ag usadas para o estudo do efeito do tratamento térmico.	68
Tabela 3.9 Parâmetros utilizados para cada tratamento térmico.	68
Tabela 3.10 Dados gerais obtidos através dos difratogramas para as membranas M50 e M69 através do programa de simulação <i>Bruker AXS Topas Versão 3</i> .	79

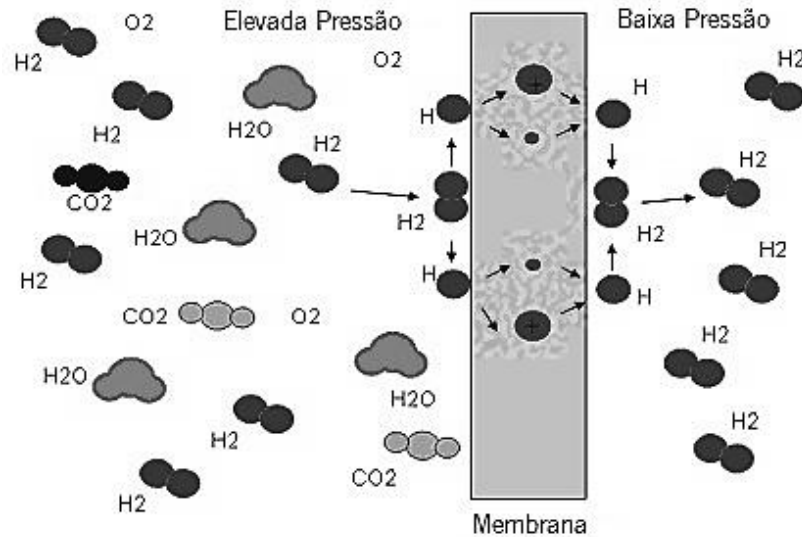


## **INTRODUÇÃO**

Tendo em conta a crise energética pelo qual a humanidade passa nos dias de hoje, devido essencialmente à dependência de energias não renováveis tais como os derivados do petróleo, torna-se cada vez mais necessário encontrar energias alternativas e amigas do ambiente. A economia do hidrogénio tem vindo ao longo dos últimos anos a mostrar-se como uma economia com potencial, devido essencialmente ao facto de ser amiga do ambiente [1]. O hidrogénio pode ser aplicado como fonte de alimentação em células de combustível para a produção de energia elétrica, onde o produto desta combustão é vapor de água, o que torna o processo amigo do ambiente no que diz respeito à libertação de gases [2]. Embora o hidrogénio seja o elemento químico mais abundante no planeta, dificilmente é encontrado na forma de gás livre ( $H_2$ ). Este aparece mais frequentemente sob forma de composto como  $H_2O$  ou hidrocarbonetos (ex:  $CH_4$ ). Devido a este problema, é necessário encontrar métodos de produção e purificação de hidrogénio para aplicação deste em células de combustível. Assim, ao longo dos últimos anos tem vindo a ser desenvolvido diferentes tipos de processos de produção e purificação de hidrogénio, onde a partir de matérias-primas como a biomassa, o gás natural e o carvão é produzido  $H_2$  [3].

Um dos métodos de produção e purificação de hidrogénio mais comum é o processo de reformação por vapor de gás natural. Este processo pode possuir diferentes tipos de reatores que são responsáveis de produzir  $H_2$  através de  $CH_4$ . Num processo comum, este método de produção e purificação de hidrogénio é constituído por três reatores principais onde ocorrem diferentes reações de formação de hidrogénio. No entanto, ao utilizar um reator com uma membrana seletiva ao hidrogénio este processo pode ser simplificado e reduzir-se apenas a dois reatores ou apenas um [2]. Num reator à base de membranas é possível ocorrer produção e purificação de hidrogénio através de processos físicos de separação. Tal como se observa na Figura 0.1, de um lado da membrana existe uma mistura de gases onde ocorre a reação de produção de  $H_2$ . O hidrogénio produzido é permeado através do mecanismo de sorção-difusão pela membrana permitindo assim obtenção de hidrogénio com elevada pureza [2].

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO



**Figura 0.1 Mecanismo de produção e purificação de hidrogénio através de um reator com membrana. Adaptado de [4].**

Existem vários tipos de membranas que têm vindo a ser estudadas ao longo dos últimos anos. Nesta dissertação serão estudadas membranas à base paládio, nomeadamente a liga paládio-prata. O paládio, de todos os metais, é aquele que possui maior permeabilidade ao hidrogénio, mas também possui elevada capacidade de estancar outros gases. Além disso usufrui de grande capacidade de dissociar e dissolver o hidrogénio na sua estrutura metálica [5]. Ao adicionar ao paládio um elemento como a prata, é formada uma liga em que a sua permeabilidade aumenta relativamente à do paládio puro, permitindo assim uma maior passagem de hidrogénio pela membrana [5]. As membranas à base de paládio podem classificar-se em dois grupos: auto-suportadas e compósitos. As auto-suportadas, consistem em membranas que não estão depositadas sobre nenhum suporte e normalmente possuem uma elevada espessura. Já as compósito, são membranas que são depositadas sobre suportes porosos tais como o vidro, alumina ou aço. Estas membranas possuem menor espessura, o que resulta numa maior permeabilidade e menor custo em material, no entanto a rugosidade provocada pela porosidade pode levar à formação de fugas de gases [6].

As membranas à base paládio podem ser produzidas através de várias técnicas. Estas são a laminagem, deposição física de vapores, na qual se inclui a pulverização catódica assistida por magnetão (*sputtering*), deposição química de vapores e *electroless plating*. Todas estas técnicas possuem as suas vantagens e desvantagens, no entanto a mais comum utilizada nos últimos anos é *electroless plating*. Para a produção da membrana pretende-se sempre a obtenção de uma membrana livre de fugas que levam à passagem de outros gases que não o

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

hidrogénio e a obtenção de uma elevada seletividade e permeabilidade de hidrogénio [7]. A técnica de *sputtering* por magnetron é uma técnica de várias aplicações, sendo possível a produção de membranas à base de paládio através desta técnica. Esta possui uma elevada capacidade de cobertura, um bom controlo de espessura, um elevado controlo de composição química e elevado potencial económico. O processo acontece numa câmara de alto vácuo, onde possui-se alvos com os materiais que se pretende depositar e um substrato, que neste trabalho irá corresponder ao suporte poroso. Através de uma descarga de alta voltagem, os átomos do alvo são arrancados e depositam-se na superfície do suporte [8].

O crescimento da membrana ocorre pelas etapas de condensação e nucleação dos adátomos na superfície do suporte, crescimento do núcleo, formação da interface e crescimento do filme até à espessura desejada. Existem vários tipos de parâmetros que afectam a nucleação e o crescimento do filme [9]. A morfologia da membrana obtida pode variar segundo o modelo de *Thornton*, através da variação dos parâmetros de deposição (temperatura do substrato e pressão de trabalho), formando diferentes morfologias que podem ser mais favoráveis para a produção de uma membrana com boas propriedades. Além disso, existem outros parâmetros tais como as características do substrato que podem condicionar igualmente a morfologia obtida na membrana [8].

Neste trabalho foram produzidas membranas à base de paládio-prata através da técnica de pulverização catódica assistida por magnetron em suportes porosos de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), onde os principais objetivos do trabalho foram:

- A produção de filmes finos de paládio-prata num suporte poroso de alumina, para o desenvolvimento de uma membrana seletora de hidrogénio, para aplicação posterior num reator de *water-gas shift*;
- Estudo da qualidade do suporte usado quanto à sua constituição em tamanho médio de poro e a sua qualidade superficial, nomeadamente rugosidade superficial e defeitos superficiais;
- Otimização dos parâmetros de deposição da membrana através da técnica de deposição física de vapores – pulverização catódica assistida por magnetron (*sputtering*), para a obtenção de uma elevada seletividade ao hidrogénio;
- Estudo da influência do tratamento térmico a ar e em alto vácuo realizado às membranas.

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÊNIO ATÓMICO**

---

- Relacionar a influência da morfologia microestrutural, espessura, qualidade do suporte e composição química com a seletividade e permeância da membrana.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos, correspondendo cada um deles a diferentes etapas do trabalho realizado. No **Capítulo 1**, é feita uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos do trabalho bem como a revisão sobre trabalhos feitos por outros autores. O **Capítulo 2** descreve o procedimento experimental utilizado ao longo do trabalho. No **Capítulo 3**, encontra-se a apresentação e a respectiva discussão dos resultados obtidos no trabalho. Por fim, no **Capítulo 4** são apresentadas as conclusões finais do trabalho, bem como a sugestão de futuros trabalhos para a continuação deste estudo.

## **CAPÍTULO 1 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1 A economia do hidrogénio**

Não há dúvidas de que uma das maiores prioridades de uma nação é a energia e os assuntos relacionados com esta. Isto acontece porque a energia é a força motriz da maioria dos sectores económicos, sendo esta influenciada pelo desenvolvimento do país e pela qualidade de vida. Nos dias de hoje, há cada vez uma maior exigência de produção de energia devido essencialmente ao aumento da população e do aumento da industrialização. No último século, o aumento da população passou de um fator de crescimento de 4 para um fator de 24 [1].

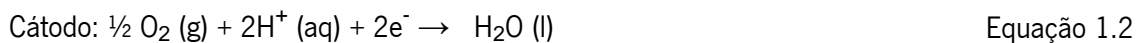
A principal fonte de energia utilizada mundialmente é o petróleo e tem vindo a ser utilizado nos últimos 150 anos, fornecendo energia essencialmente a componentes móveis. O combustível fóssil satisfaz cerca de 80 % das exigências energéticas dos dias de hoje. No entanto, foi descoberto que as reservas à base de petróleo são finitas, ou seja, são recursos que um dia poderão esgotar-se. De acordo com o Instituto Mundial do Carvão, o carvão, o petróleo e as reservas de gás natural irão esgotar-se nos próximos 133, 42 e 60 anos respectivamente, tendo em conta os níveis de produção dos dias de hoje. Além disso, os combustíveis fósseis provocam mudanças climáticas, quando ocorre a sua queima ao ar livre, com libertação de CO e CO<sub>2</sub>, que leva ao aumento da concentração de gases que provocam o efeito estufa. A maioria dos veículos e edifícios industriais, de cuja fonte de energia são os combustíveis fósseis, libertam elevadas quantidades de gases tóxicos, tais como o monóxido de carbono, o óxido nitroso e sulfatos que poluem o ar e põe em risco a saúde humana [1].

Estes problemas à volta do combustível levam a que seja necessário encontrar novas fontes de energia. Surge então, o conceito da economia do hidrogénio, onde com a produção de hidrogénio é possível a aplicação deste em células de combustível [1].

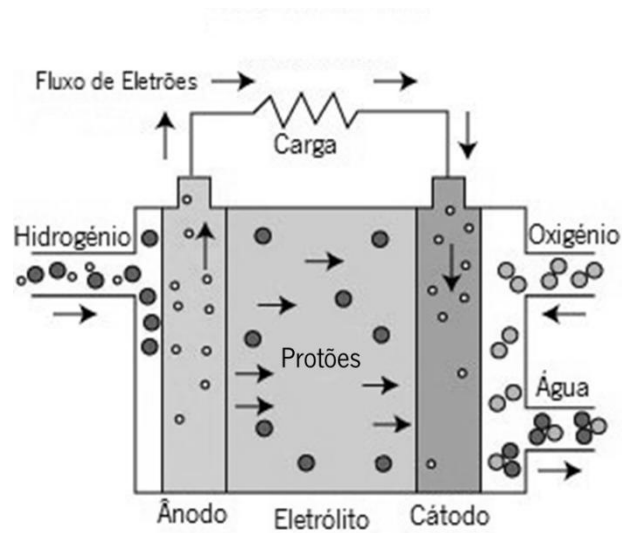
As células de combustível são um dispositivo electroquímico que converte energia química em energia eléctrica e funciona sem combustão interna. Estes dispositivos combinam o hidrogénio (combustível) com o oxigénio (oxidante) do ar para a produção de eletricidade, calor e água. Aqui ocorre um processo inverso da electrólise da água, o que torna esta tecnologia atrativa no diz que respeito a emissões de produtos poluentes, pois apenas liberta vapor de água. Adicionalmente em termos de eficiência global, as células de combustível são superiores às soluções comuns tais como os motores de combustão interna [2].

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

As células de combustível mais comuns são do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) e têm apresentado vários progressos e novas aplicações ao longo dos últimos anos. A sua elevada eficiência, temperatura de operação baixa e o facto das emissões gasosas serem baixas, fazem com que esta nova tecnologia seja atrativa como uma nova alternativa. Nas células de combustível, o hidrogénio é fornecido ao eléctrodo negativo, onde ocorre a libertação dos electrões dos átomos de hidrogénio, que se transformam em protões (íões  $H^+$ ), na presença de um catalisador de platina. Os electrões libertados são utilizados para a formação de corrente eléctrica. Os protões são conduzidos do eléctrodo negativo (ânodo) para o eléctrodo positivo (cátodo) através de uma membrana de permuta de protões que constitui o electrólito da célula [2]. Nessa zona, é combinado o oxigénio formando-se água. As reações que ocorrem numa PEMFC são:



O esquema de funcionamento de uma célula de combustível do tipo PEMFC encontra-se esquematizado na Figura 1.1.



**Figura 1.1** Esquema de funcionamento de uma PEMFC. Adaptado de [10].

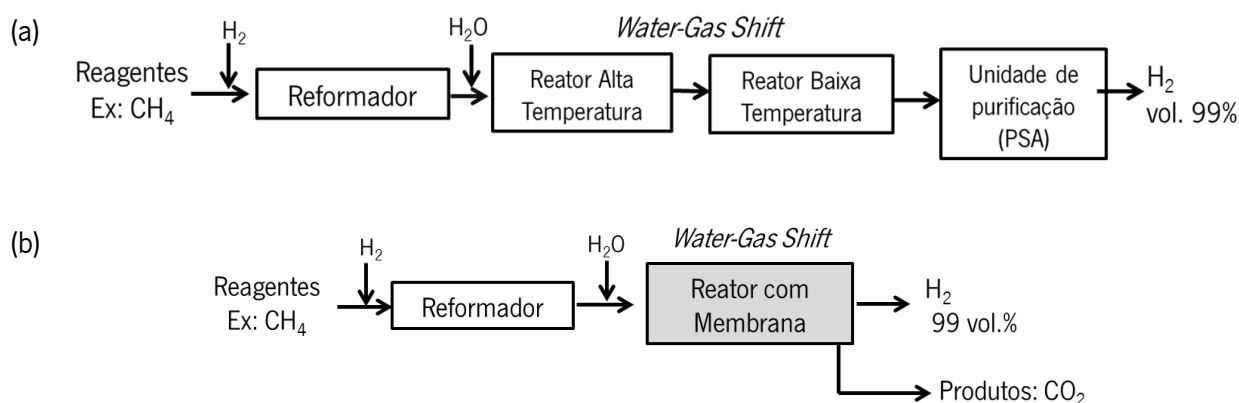
Apesar de todas as vantagens que as células de combustível têm, a fonte para a produção deste tipo de energia, o hidrogénio, possui um elevado preço.



**1.1.1 Métodos de produção e purificação de hidrogénio**

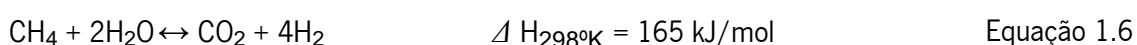
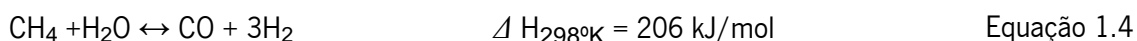
O hidrogénio representa cerca de 90 % de todos os átomos e 75 % da massa existente no universo. Apesar de ser o elemento mais abundante no planeta Terra, este não se encontra na sua forma de gás livre (H<sub>2</sub>), mas sim sobre forma de compostos tais como a água (H<sub>2</sub>O) e hidrocarbonetos [1].

Existem vários métodos de extrair o hidrogénio deste tipo de componentes, sendo a reformação por vapor de gás natural o mais comum. Na Figura 1.2(a) é possível observar o esquema relativo a este processo de produção e purificação de hidrogénio, sendo este o processo convencional [1]. No processo convencional existem vários reatores. O hidrogénio é produzido através de hidrocarbonetos resultantes da extração de gás natural, principalmente o metano (CH<sub>4</sub>), visto que este é encontrado à escala mundial. Este é um processo termoquímico baseado em reações endotérmicas de um hidrocarboneto. Assim o processo inclui três etapas: o reformador, o reator de transferência (*water-gas shift reaction*) e a unidade de purificação, constituído por um sistema PSA (*Pressure Swing Adsorption*) [2].



**Figura 1.2 Esquema do processo de produção e purificação de hidrogénio tendo como exemplo o processo de reformação por vapor de gás natural: (a) convencional, e (b) utilizando membranas seletoras. Adaptado de [11].**

As principais reações que ocorrem ao longo do sistema são:



A primeira etapa é constituída por longos reatores tubulares que contém um catalisador à base de níquel. Aqui ocorre uma reação endotérmica, Equação 1.4 e Equação 1.6. As temperaturas utilizadas são elevadas, na ordem dos 800-900 °C e a pressão pode variar entre

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

os 10 e os 40 bar. À saída deste reformador é obtido hidrogénio com cerca de 75 % de pureza, sendo a maioria das impurezas constituídas por CO. Em seguida, os gases são encaminhados para o reator de *water-gas shift*. Nesta etapa ocorre a conversão adicional de monóxido de carbono em hidrogénio, Equação 1.5, esta reação é favorecida a temperaturas mais baixas. Aqui são utilizados dois reatores em série, de alta e de baixa temperatura. O reator de alta temperatura opera a cerca de 350 °C com uma pressão entre 10 e 60 bar, enquanto que o reator de baixa temperatura opera a 250 °C com pressões que variam entre os 10 e os 40 bar. O gás resultante destes dois reatores é maioritariamente constituído por H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e ainda algumas impurezas tais como metano e monóxido de carbono não convertido. A etapa final consiste na purificação final do hidrogénio através de um processo em que as impurezas sofrem adsorção ao entrarem em contacto com óxido de zinco. Este processo consiste numa unidade de purificação PSA. A partir desta unidade de purificação é possível obter hidrogénio com pureza de 99 % [2], [3].

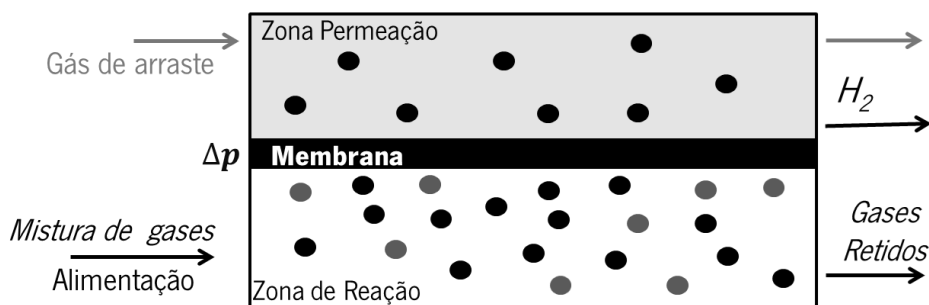
Este processo tradicional possui algumas limitações, tais como a reversibilidade das reações no processo, que limitam a produção do hidrogénio até ao limite de equilíbrio termodinâmico. A formação de carbono provoca a desativação do catalisador, baixando a eficiência do reformador. Tendo em conta que as reações para produção de hidrogénio são endotérmicas, as operações são conduzidas a temperaturas extremamente elevadas, o que leva à necessidade da utilização de fontes de calor externas (fornalhas) que possuem consumos energéticos elevados [2].

De modo a melhorar o desempenho da produção e purificação de hidrogénio, obter condições de operação menos extremas e possuir processos mais amigos do ambiente, nasce então, o conceito da aplicação de membranas em reatores para a produção e purificação de hidrogénio [11]. Tal como se pode observar na Figura 1.1(b), é possível aplicar um reator com membrana para que ocorra a reação de *water-gas shift* com a formação de hidrogénio. Ao introduzir um reator com membrana, há uma simplificação do processo, levando a que haja um potencial económico devido à redução dos custos de operação, à minimização das unidades de operação e menor consumo energético [5].

**1.1.2 Mecanismo de separação de gás**

Tomando como exemplo o processo de reformação por vapor de gás natural referido para a produção de hidrogénio (ex.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), onde a aplicação de uma membrana seletiva nos reatores observados anteriormente, faz com que ocorra os fenómenos descritos a seguir e que se podem observar na Figura 1.3. A membrana é dividida em duas zonas: a zona de reação e a zona de permeação. Na zona de reação é introduzido a alimentação que consiste uma mistura de gases contendo os reagentes da reação. Na presença de um catalisador, ocorre a reação. A reação no reator pode ser qualquer uma das referidas anteriormente (Equações 1.4 a 1.6). À medida que o hidrogénio vai sendo produzido, este é permeado pela membrana da zona de reação para a zona de permeação através de mecanismos de sorção-difusão que serão referidos mais à frente. Existe uma diferença de pressão entre a zona de reação e a zona de permeação, sendo esta a força motriz para a passagem do hidrogénio pela membrana. O hidrogénio quando permeado vai fazer com que no lado da reação, esta ocorra sempre no sentido da formação de produtos segundo o princípio de *Le Chatelier*. Isto leva a que o equilíbrio térmico da reação ocorra mais tarde. À medida que o hidrogénio é permeado pela membrana e chega ao lado de permeação, existe um gás de arraste que circula na zona em corrente ou co-corrente responsável por transportar o hidrogénio para a zona de armazenamento [2].

Com a aplicação de uma membrana no reator é possível obter uma simplificação do processo, bem como uma maior conversão de hidrogénio. Com o evoluir da tecnologia, é possível obter-se o processo de reformação por vapor de gás natural em apenas um reator com membrana, englobando três etapas num só único reator. Assim, aumenta-se o potencial económico deste método de produção de hidrogénio [12].



**Figura 1.3 Funcionamento do reator com membrana para produção e purificação de hidrogénio. Adaptado de [2].**

## **1.2 Membranas para a separação de hidrogénio**

Existem vários tipos de membranas que permitem a separação de hidrogénio. Uma membrana pode ser definida como uma estrutura que possui dimensões laterais muito maiores do que a sua espessura, onde há transferência de massa através de diferentes forças motriz. Há sempre dois lados na membrana, ao qual se chamam de lado da alimentação e lado do permeado. No caso da separação do hidrogénio, a membrana necessita de alguns requisitos tais como: elevada seletividade, elevada permeância, estabilidade térmica, química e mecânica; resistência ao envenenamento por certos compostos; potencial económico e simplicidade na operação de produção da membrana [13]. Neste trabalho, de todos os tipos de membranas existentes, serão estudados membranas metálicas à base de paládio.

São vários os mecanismos de permeância que podem ocorrer nas membranas e aqui, podem ser classificadas em três tipos: porosas, não porosas e de troca de iões. Neste trabalho serão estudadas membranas densas (não porosas) [7]. Os mecanismos possíveis de permeância serão enumerados a seguir, consoante cada tipo de membranas. Na Figura 1.4 apresenta-se os tipos de permeância por membranas porosas.

No caso de membranas porosas os mecanismos são:

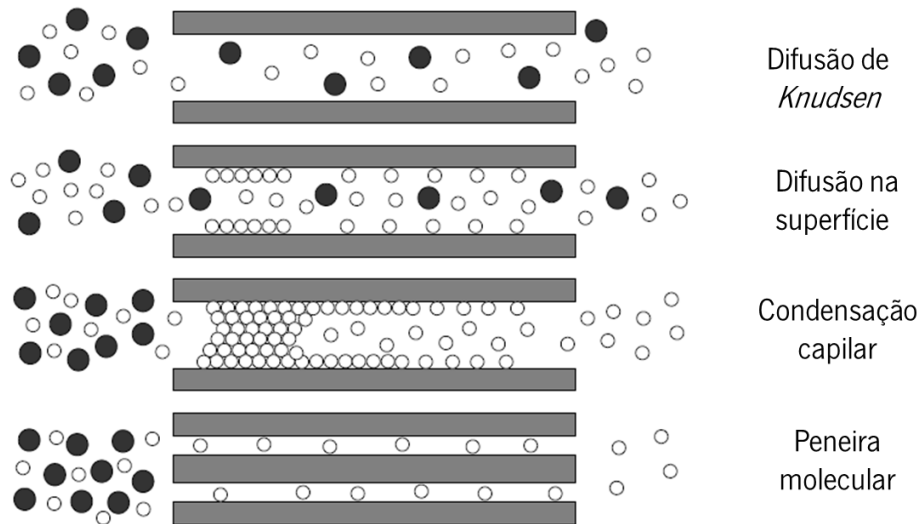
- *Poiseuille* (fluxo viscoso) – este mecanismo ocorre quando o diâmetro médio do poro é maior do que o caminho livre médio das moléculas que estão a ser permeadas.
- Difusão de *Knudsen* – ocorre quando o diâmetro de poro médio é similar ao caminho livre médio das moléculas. Aqui, a colisão das moléculas com as paredes do poro é muito frequente. Fluxo permeado pela membrana neste mecanismo é dado pela equação:

$$J_i = \frac{G}{\sqrt{2 M_i R T}} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad \text{Equação 1.7}$$

Onde  $J$  é fluxo permeado pelas espécies,  $G$  é um fator geométrico,  $M_i$  é o peso molecular,  $R$  é a constante universal dos gases,  $\Delta p_i$  é a diferença de pressão e  $\delta$  é a espessura da membrana.

- Difusão na superfície – é alcançada quando as moléculas permeadas são adsorvidas na parede do poro devido a sítios ativados que existem na membrana. Este mecanismo pode ocorrer também na presença da difusão de *Knudsen*.

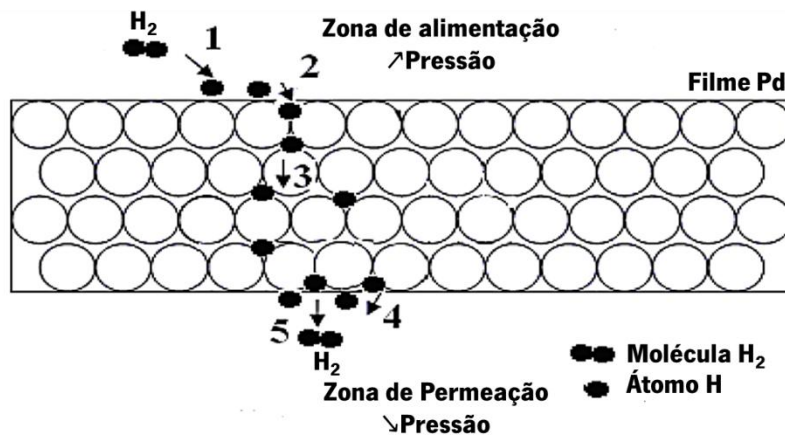
- Condensação capilar – ocorre quando um dos componentes condensa dentro dos poros devido a forças capilares, que apenas têm forças a baixas temperaturas na presença de pequenos poros.
- Peneira molecular - ocorre quando os diâmetros são muito pequenos e apenas permeiam moléculas pequenas [1].



**Figura 1.4 Tipos de mecanismos de permeação utilizados para membranas porosas. Adaptado de [14].**

No caso das membranas densas o mecanismo de transporte do hidrogénio é feito pelo mecanismo de sorção-difusão e é caracterizado pelas seguintes etapas observadas na Figura 1.5: (1) adsorção física das moléculas de hidrogénio; (2) dissociação das moléculas em átomos e sorção química; (3) difusão dos átomos de hidrogénio pela estrutura do metal; (4) recombinação dos átomos na superfície e (5) dessorção das moléculas de hidrogénio. Quando se obtém um filme de membrana com uma organização estrutural semelhante à observada na Figura 1.5 verifica-se a passagem de hidrogénio por estas etapas [2].

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**



**Figura 1.5 Interação do hidrogénio com a membrana de paládio ao longo da sua permeância. Adaptado de [15].**

Nuria Lopez *et al.*, [16] estudaram a dissociação do hidrogénio ao longo do plano atómico (111) no paládio. O estudo mostrou que para o hidrogénio se dissociar na estrutura atómica do paládio necessita de encontrar determinados sítios na estrutura criados pela falta de átomos na sua organização ou então em defeitos estruturais que se encontrem ao longo da estrutura atómica da membrana [16]. O paládio possui uma elevada permeabilidade ao hidrogénio, mas é impermeável a outros gases, o que origina uma perfeita seletividade para uma membrana [12].

A permeância do hidrogénio depende da temperatura, da pressão, da composição do gás de mistura e da espessura da membrana. Cada um destes fatores controla a permeância do hidrogénio através de uma membrana densa [7]. Como resultado, o fluxo permeado,  $J$ , pode ser expresso pelas seguintes equações:

$$J = \frac{P (p_{alimentação}^n - p_{permeado}^n)}{L} = F (p_{alimentação}^n - p_{permeado}^n) \quad \text{Equação 1.8}$$

Onde  $J$  é o fluxo de hidrogénio ( $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ );  $P$  é a permeabilidade ( $\text{mol.m.m}^{-2}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-n}$ );  $L$  a espessura da membrana de paládio;  $F$  a permeância ( $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-n}$ );  $p_{alimentação}$  e  $p_{permeado}$ , representam a pressão no lado da alimentação e no lado do permeado respetivamente e  $n$  é uma variável que varia entre 0,5 e 1 e é um factor dependente do fluxo de hidrogénio para a pressão parcial de hidrogénio [7].

A Equação 1.8 mostra que o fluxo permeado pela membrana é inversamente proporcional à espessura da membrana. O papel da espessura é muito importante pois quanto menor for a espessura da membrana, maior irá ser a sua permeabilidade. Por outro lado quanto mais espessa a membrana for, maior será a sua estabilidade mecânica e resistência, mas

também maior será a resistência à passagem do hidrogénio. É necessário chegar a um compromisso entre os dois critérios [17].

Quando a pressão usada é relativamente baixa, a difusão do hidrogénio é assumida como passo limitante e o factor  $n$  é assumido como 0,5. Neste caso, a Equação 1.8, torna-se na lei de *Sieverts-Fick* [7] :

$$J_{\text{Sieverts-Fick}} = \frac{P}{L} (p_{\text{alimentação}}^{0,5} - p_{\text{permeado}}^{0,5}) \quad \text{Equação 1.9}$$

Ao contrário, a elevadas pressões ocorrem interações hidrogénio-hidrogénio na membrana de paládio, sendo o  $n$  igual a 1 [7]:

$$J = \frac{P}{L} (p_{\text{alimentação}} - p_{\text{permeado}}) \quad \text{Equação 1.10}$$

A relação entre a permeabilidade ao hidrogénio e a temperatura é dada pela equação de *Arrhenius*, onde o  $n$  não depende da pressão [7]:

$$P = P^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 1.11}$$

Onde  $P^0$  é um fator pré-exponencial;  $E_a$  a energia de ativação;  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. Quando a lei de *Sieverts-Fick* é válida, o fluxo de hidrogénio é escrito pela equação de *Richardson's* [7]:

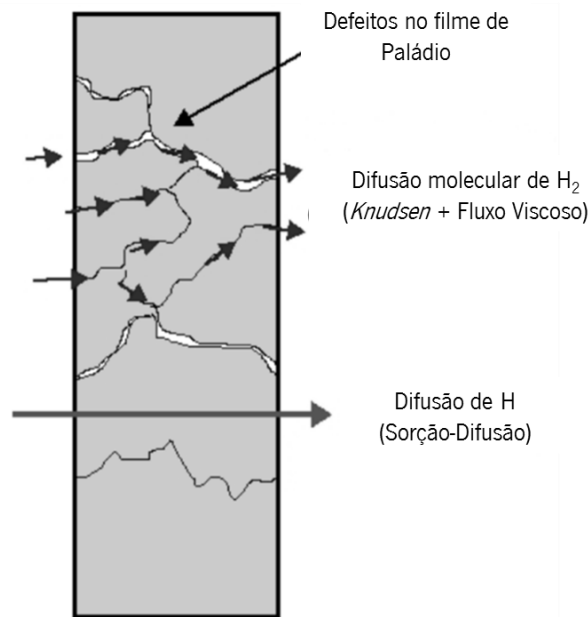
$$J = \frac{P^0 \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right] (p_{\text{alimentação}}^{0,5} - p_{\text{permeado}}^{0,5})}{L} \quad \text{Equação 1.12}$$

No entanto, as membranas de paládio não conseguem promover a passagem de hidrogénio totalmente por estas condições o que torna a sua comercialização difícil. Adicionalmente a maioria destas apresenta baixa permeabilidade ao hidrogénio e possuem elevados custos.

As membranas à base de paládio são seletivas ao hidrogénio apenas caso se forme uma membrana livre de vazios e defeitos. Estes podem levar à fuga de outros gases além do hidrogénio através do modelo apresentado na Figura 1.6. O modelo de fugas em membranas demonstra possíveis fugas que as membranas podem ter e que levam à saída de gases na sua forma molecular. No caso de existirem vazios, microfissuras ou zonas sem material, existe fuga de gases através de mecanismos já descritos. Estes podem ser do tipo de fluxo viscoso para fugas com grande diâmetro ou então de difusão de *Knudsen* para microporos. O tipo de fugas

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

mais comum é o de difusão de *Knudsen* pois existe uma maior tendência para a formação de fugas com dezenas de nanómetros. A importância da contribuição deste mecanismo varia consoante a espessura da membrana e a diferença de pressões dos dois lados da membrana. Quanto maior for a diferença de pressão maior irá ser a passagem gases por este mecanismo afetando assim a pureza com que o hidrogénio é permeado [18].



**Figura 1.6 Ilustração da passagem de hidrogénio pelo mecanismo de sorção-difusão e a passagem de hidrogénio por defeitos. Adaptado de [18].**

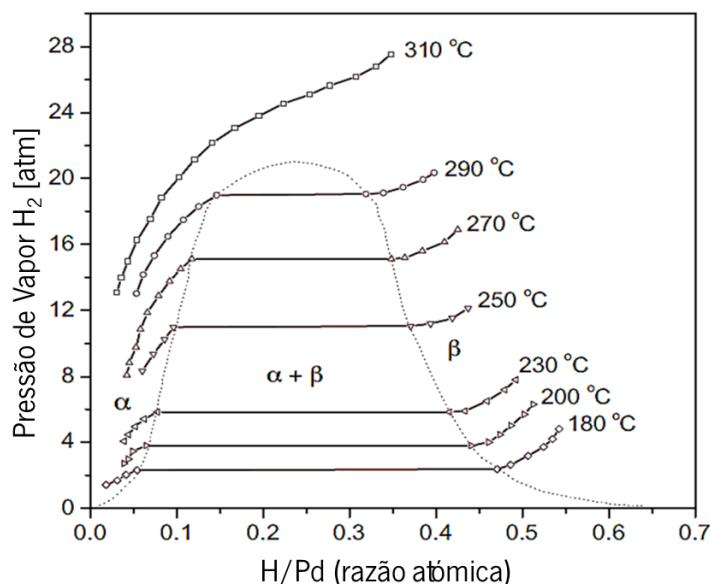
### 1.2.1 Membranas à base de paládio

O paládio é um metal valioso desde que foi descoberto por *Hohenheim* artificialmente com a mistura de metais e ácidos fortes. Hoje em dia ele é consumido na ordem dos bilhões de metros cúbicos por dia em vários tipos de indústria [13]. De todos metais, o paládio é aquele que possui maior permeabilidade ao hidrogénio. Além disso, apresenta uma elevada capacidade de dissociação e dissolução do hidrogénio, oferecendo ainda a menor resistência à passagem pela sua estrutura metálica. Ao comparar com outros metais que possuem estas características, o paládio é o único que possui uma elevada estabilidade no seu estado puro [5].

Apesar da elevada capacidade do paládio para permear hidrogénio, existem algumas limitações. O primeiro problema está relacionado com a absorção de hidrogénio abaixo do ponto crítico de 298 °C e de 2 MPa que leva a formação de duas fases diferentes ( $\alpha$  e  $\beta$ ). Ambas as fases são constituídas por puro paládio com uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC), no entanto os parâmetros de rede passam de 0,3890 nm para paládio livre de hidrogénio, para a



fase  $\alpha$  de 0,3895 nm e a fase  $\beta$  de 0,410 nm. A fase  $\alpha$  é obtida a baixas razões atômicas de H/Pd e torna-se dominante a altas temperaturas. A fase  $\beta$  é formada a elevadas razões de H/Pd e coexiste com a fase  $\alpha$  a baixas temperaturas. A mudança de volume na membrana acompanhada com a transformação das fases pode levar ao aumento da tensão e ocorrer recristalização conduzindo à formação de defeitos nas fronteiras de grão.



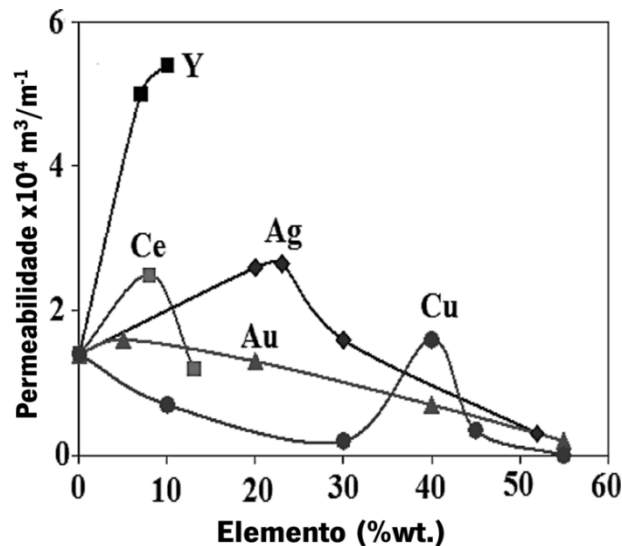
**Figura 1.7 Diagrama de fases em condições NTP do sistema paládio-hidrogénio. Adaptado de [5].**

O segundo problema reside no facto que os metais perderem a ductilidade ao serem expostos ao hidrogénio, processo que é chamado de fragilização do hidrogénio, que causa a rotura da membrana. A natureza metálica do paládio provoca fortes interações com compostos de carbono o que faz desativar a superfície da membrana, especialmente quando exposto a hidrocarbonetos insaturados, sulfuretos e monóxido de carbono. Por fim, deve-se ter em conta que o paládio é um metal com um elevado custo, o que em termos económicos pode dificultar a aplicação deste tipo de membranas [7].

De modo a prevenir a fase de transição falada anteriormente, aliviar o efeito de perda de ductibilidade e problemas de envenenamento, o paládio pode ser ligado a outros elementos tais como Ag, Cu, Fe, Ni, Pt e Y [5]. De um modo geral a temperatura crítica para a transformação da fase  $\alpha$  e  $\beta$  pode baixar consideravelmente ao formar ligas com estes materiais [5]. Por exemplo, a temperatura crítica da liga Pd-Ag (23 %wt.), que irá ser estudada neste trabalho, e a liga Pd-Pt (19 %wt.), baixaram para a temperatura ambiente [19], [20]. Em vários estudos a permeância ao hidrogénio em ligas aumenta em relação às membranas de paládio puro. Estas

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

ligas são o ítrio, o cério, a prata, o cobre e o ouro. Na Figura 1.8, observa-se o comportamento da permeabilidade da liga em função da sua percentagem de adição em peso na membrana. Este estudo permite avaliar qual a composição ideal para cada uma das ligas [15]. Ao produzir uma liga à base de paládio promove-se o aumento do parâmetro de rede que por sua vez aumenta a capacidade de difusão atômica do hidrogénio pela sua estrutura e por fim aumenta a permeância de hidrogénio [5].

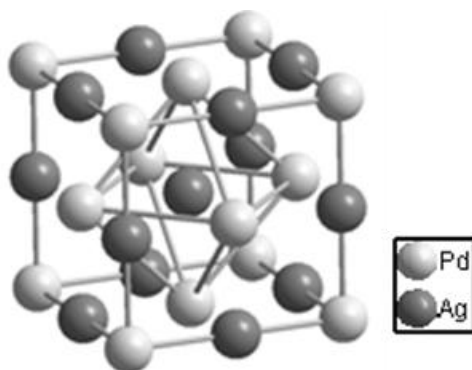


**Figura 1.8 Comportamento da permeabilidade de membranas à base de paládio com a adição de diferentes percentagens em peso de determinados elementos. Adaptado de [15].**

A permeabilidade é dada através do produto da difusividade e solubilidade. É importante a investigação da difusividade e da solubilidade das membranas à base de ligas de paládio de modo a entender a melhoria das propriedades de permeância nas membranas [5]. No caso da liga de Pd-Ag, a solubilidade do hidrogénio aumenta com a percentagem de prata na liga até cerca de 20 a 40 % de peso de adição, enquanto que a difusividade ao hidrogénio diminui com o aumento da prata. Estas mudanças da solubilidade e da difusividade resultam num aumento da permeância ao hidrogénio na razão de 1,7 vezes em relação a membranas de paládio puro. Neste caso o teste de permeação foi realizado numa liga com adição de 23 %wt. de prata a uma temperatura de 350 °C [21].

Ao utilizar a liga Pd-Ag, verifica-se através do diagrama de fases, que há a formação de uma solução sólida substitucional resultante da formação de uma fase única com uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), tal como se observa na Figura 1.9. Com esta adição, é possível evitar a formação de distorções e fases híbridas, obter um maior valor de permeância

ao hidrogénio, uma maior estabilidade química e mecânica e, por fim, a redução de custo no material utilizado, visto que a prata tem um menor custo associado [1], [7].



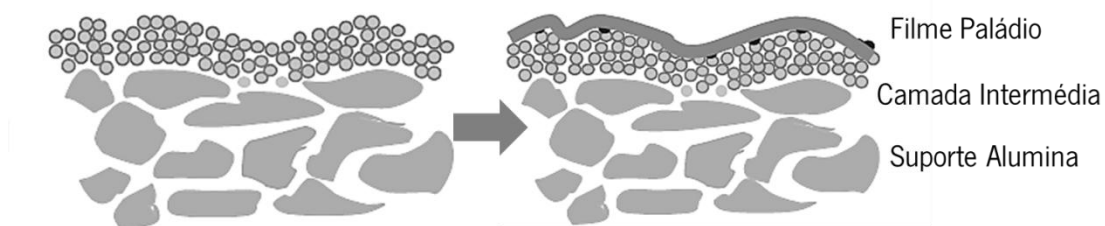
**Figura 1.9 Estrutura atômica formada pela liga de paládio-prata. Adaptado de [1].**

Estruturalmente, as membranas podem ser classificadas em dois grupos: auto-suportadas e compósitos. Em ambos os grupos podem existir membranas à base de paládio puro ou ligas. As membranas auto-suportadas não utilizam qualquer tipo de suporte para dar estabilidade mecânica à membrana, ou seja, apresentam-se de uma forma sozinha, sob forma de folhas ou tubos sem nenhum componente auxiliar a sustentar a camada de metal [5]. As membranas auto-suportadas são normalmente aplicadas em membranas de maior espessura ( $>10 \mu\text{m}$ ) [6], [22]. Os compósitos normalmente são constituídos por um suporte poroso de alumina, vidro ou aço onde no seu topo é colocada a membrana através de diferentes técnicas. O suporte dá estabilidade mecânica e térmica à membrana e é usado principalmente em membranas de pouca espessura (0,5 a  $10 \mu\text{m}$ ). Estas membranas têm menor custo associado por utilizarem menos paládio em quantidade comparando com as auto-suportadas além de que possuem uma maior permeância ao hidrogénio [5]. Os suportes porosos possuem elevada rugosidade superficial e imperfeições devido à porosidade, levando à formação de vazios que se irão reproduzir no filme da membrana que irá ser depositada por cima [5].

A alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tem sido reportada como um dos suportes porosos mais utilizados. Este material possui boa estabilidade térmica e mecânica e pode ser modificada através de camadas intermédias, como se irá descrever mais à frente. A geometria mais utilizada é a tubular, mas também são utilizados na forma de discos. Os defeitos e rugosidade no suporte produzem defeitos e buracos (*pinholes*) na membrana depositada por cima [23]. Os suportes devem possuir características superficiais homogêneas, distribuição de tamanho de poro apertada, além de que o tamanho de poro necessita de ser menor do que a espessura da

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

camada depositada por cima. *A. L. Mejdell et al*, verificou que a razão entre a espessura da membrana e o tamanho de poro médio deve ser maior do que 100, de modo a que os poros sejam completamente cobertos pela membrana [24]. Ainda no suporte poroso, pode ser depositada uma camada fina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  através de deposição por imersão e emersão do substrato, doravante chamado de *dip-coating*, que irá melhorar a deposição e aderência da membrana que, por sua vez irá melhorar o fluxo de permeância do hidrogénio e a seletividade. Através desta camada obtém-se uma modificação da superfície ficando esta com menor rugosidade e livre de vazios, tal como se observa na Figura 1.10 [25],[26]. Recentemente, *Tanaka et al*. observou que ao dopar a camada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com zircónia estabilizada com ítria (YSZ), preparado por *dip-coating*, esta pequena camada no suporte de alumina melhora a adesão e uniformidade da membrana que irá ser produzida. Além disso, o coeficiente de expansão térmica da zircónia situa-se entre o coeficiente do paládio e da alumina, e ainda possui uma excelente resistência mecânica à fratura e à fadiga [26].



**Figura 1.10 Ilustração da deposição da camada intermédia no suporte poroso seguida da deposição da membrana de paládio por cima. Adaptado de [5].**

### 1.2.2 Métodos de produção de membranas à base de paládio

Existem vários métodos de produção deste tipo de membranas, podendo ser utilizado um suporte poroso ou não. As membranas podem ser produzidas através de vários métodos, dependendo de alguns fatores como a natureza do metal, da facilidade de manufatura, espessura pretendida, área superficial, forma e pureza da membrana pretendida. No entanto, não existe nenhum método que combine vantajosamente todos estes fatores. A tendência nos últimos anos tem sido para a produção de membranas através de técnicas que reduzam a espessura da membrana obtida [7].

Assim, os métodos de produção de membranas à base de paládio são descritos a seguir:

- Laminagem (*Cold Rolling* - CR): esta técnica é aplicada para a produção de membranas auto-sustentadas e é utilizada na forma de placas ou folhas. Na sua produção inclui as

seguintes etapas: fusão dos materiais com a composição desejada; lingotamento; tratamento de homogeneização a alta temperatura e forjamento ou pressurização a quente seguido de laminagem alternada a frio até à espessura desejada. Esta técnica produz membranas com elevada espessura.

- Deposição física de vapores (*Physical Vapor Deposition* - PVD): Esta é uma técnica de deposição através de vaporização que envolve a transferência de material a nível atómico através de bombardeamento atómico. Neste caso é necessário um alvo do material a depositar com o auxílio de uma fonte de elevada energia como um feixe de electrões numa câmara de alto vácuo. Nesta técnica há um bom controlo da composição do filme e espessura.
- Pulverização catódica assistida por magnetron (*Magnetron Sputtering* - MS): Esta técnica é uma das variantes da deposição física de vapores. É necessário uma câmara de alto vácuo com um alvo (onde é arrancado material) e um substrato (onde é depositado o material). É aplicada uma determinada voltagem entre o alvo e o ânodo que irá formar um plasma (através da ionização do árgon introduzido). As partículas do plasma são responsáveis por remover o material do alvo de modo a depositar no substrato. Esta técnica será a utilizada ao longo deste trabalho e será abordada em pormenor mais à frente.
- Deposição química de vapores (Chemical Vapor Deposition - CVD): Aqui são obtidos filmes num determinado substrato através da decomposição térmica de um ou mais precursores voláteis. A reacção química ocorre perto do substrato e o seu funcionamento é semelhante ao PVD, no entanto ocorre uma reacção química. Esta técnica é atrativa pois permite um bom controlo da espessura.
- *Electroless plating* (ELP): É um método de galvanização metálica de filmes num substrato através de redução de iões do metal numa solução com o auxílio de um agente redutor mas sem a aplicação de uma corrente externa. Aqui utiliza-se um metal como catalisador. Esta é a técnica mais comum para a preparação de membranas à base de paládio. [27]

Na Tabela 1.1 apresentam-se as principais vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de produção de membranas à base de paládio faladas anteriormente.

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

Tabela 1.1 Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de deposição de membranas à base de paládio [5].

Técnica	Vantagens	Desvantagens
<b>Laminagem (CR)</b>	Baixo custo e equipamento simples Bom controlo da espessura do filme	Impossível para membranas de baixa espessura $t_{\min} = 25 \mu\text{m}$
<b>Deposição Física de Vapores (PVD)</b>	Bom controlo da espessura e da composição química	Equipamento caro Elevada perda de Pd
<b>Pulverização Catódica assistida por Magnetron (MS)</b>	Bom controlo da espessura Elevada capacidade de cobertura	Elevado custo
<b>Deposição Química de Vapores (CVD)</b>	Fácil deposição do metal dentro dos poros do substrato	Equipamento caro Elevada perda de Pd
<b>Electroless Plating (ELP)</b>	Baixo Custo Equipamento Simples	Consumo de tempo

### 1.2.3 Análise da performance de membranas à base de paládio

Nesta secção do trabalho será feita uma revisão sobre trabalhos realizados por outros autores ao longo destes anos e os resultados obtidos com as suas membranas. Será dada maior atenção a membranas com suportes à base de alumina onde a deposição da membrana é feita através de *sputtering* por magnetron. Também será analisado a performance das membranas quando testada a permeância com diferentes gases.

Os primeiros estudos iniciaram-se com V. Jayaraman *et al.*, que produziu membranas de paládio puro ultrafinas com uma espessura entre 250 e 500 nm depositadas num substrato de alumina recoberto por uma camada intermédia depositada por sol-gel de  $\gamma$ -alumina, que origina um tamanho de poro de cerca de 3 nm. O fator de seletividade do hidrogénio em relação ao azoto foi de cerca de 5,7 a 250 °C e concluiu-se que esta aumentava com a temperatura. Aqui mostrou-se ser necessário a obtenção de um suporte de alumina livre de *pinholes* de modo a garantir que a membrana se tornasse estanque a outros gases que não o hidrogénio, de modo a obter-se uma elevada seletividade. Mais tarde o mesmo autor mostrou a importância da obtenção da uma superfície de  $\gamma$ -alumina depositada por sol-gel com baixa rugosidade [28]. O autor também estudou o efeito da temperatura de deposição por *sputtering* por magnetron chegando à conclusão que membranas depositadas à temperatura ambiente possuíam uma baixa adesão, ao contrário daquelas depositadas a altas temperaturas, apontando os 400°C como a temperatura ideal [29].

Kenneth J. Bryden *et al.*, mostrou que a diminuição da espessura da membrana aumenta o fluxo de hidrogénio permeado através do aumento da difusividade. Nanoestruturas de paládio possuem maior difusividade devido à maior fração de volume de fronteiras de grão. Neste trabalho foi registado a delaminação das membranas quando expostas ao hidrogénio à temperatura ambiente devido à transição da fase  $\alpha \rightarrow \beta$  referida anteriormente [30]. Já ao utilizar ligas de paládio-prata (25 %wt.) com alguns microns de espessura foi obtido valores de permeância entre  $3 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> a 300 °C e seletividades do hidrogénio em relação ao hélio de 4-4000 [25]. O mesmo autor estudou o efeito do tamanho médio da cristalite nas propriedades de permeância das membranas e concluiu que este parâmetro é o que mais afeta a permeância ao hidrogénio no caso de membranas nanoestruturadas de Pd-Ag. O aumento de tamanho médio da cristalite de 20 nm para 60 nm resultou num aumento da permeância ao hidrogénio, apresentando uma maior energia de ativação entre os 100 e os 300 °C [6].

Zhao Hongbin *et al.*, otimizou os parâmetros de deposição pela técnica de *sputtering* por magnetrão para a obtenção de uma membrana constituída por Pd-Ag compacta, chegando à conclusão que estas teriam que ser depositadas a uma pressão de 2,7 Pa e a uma temperatura do substrato de 400°C. A seletividade obtida H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> variou entre 51,5-1000 [31]. Com o objetivo da produção de membranas de paládio com 23 %wt. de prata, estas foram produzidas através de co-pulverização por magnetrão resultando na adição entre 21-22 %wt. de prata. As membranas apresentaram uma estrutura fina, tendo-se obtido elevados fluxos de separação de hidrogénio (4 mol.m<sup>-2</sup>) com uma seletividade de mais de 1500 para o hidrogénio em relação ao hélio. É importante a obtenção de filmes com elevada densidade (sem porosidade), com uma fina microestrutura policristalina [32].

David A. Pacheco Tanaka *et al.*, depositou membranas de paládio em suportes constituídos por  $\alpha$ -alumina e através de técnica de *dipping* depositando um sol-gel misto de boémite ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com zircónia estabilizada com ítria (YSZ), seguida de secagem e calcinação. A adição de boémite no sol-gel de YSZ promove uma boa adesão e uniformidade na deposição da membrana, bem como no seu desempenho quando avaliada em testes de permeância. O número de defeitos foi minimizado através da adição de 50 % de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta camada contribui para o aumento da resistência à fratura, aliado com um melhor ajuste do coeficiente de expansão térmica, que se encontra entre o do paládio e o da alumina, ajudando assim na relaxação de tensões entre o suporte e a membrana [26].

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

Wakshum Mekonnen *et al.*, estudou a microestrutura de membranas de Pd/23 %wt.Ag auto-suportadas e depositadas pela técnica de *sputtering* por magnetirão. Estas membranas foram testadas numa mistura de gases semelhantes à da reação *water-gas shift* a diferentes temperaturas, tendo-se obtido o maior valor de permeância a 400 °C. Verificou-se aqui que a estrutura da membrana obtida tinha uma elevada rugosidade após o teste de permeação. Assim concluiu-se que tanto o tamanho médio da cristalite como a rugosidade aumentaram com o aumento da temperatura do teste permeância. O fluxo de hidrogénio permeado é favorecido por tamanhos médios de cristalite maiores [33]. Membranas com a mesma composição química que as anteriores, mas com espessura entre 1,3 e 5 µm foram preparadas pela mesma técnica. A permeância ao hidrogénio foi medida antes e depois de um tratamento térmico em ar a 300 °C. O fluxo de hidrogénio permeado aumentou para o dobro. Foi obtido uma permeância de  $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0.5}$  para uma espessura de 1,7 µm, sendo o maior reportado. As membranas tratadas termicamente foram analisadas superficialmente verificando-se que com o tratamento térmico há a formação de rugosidade superficial levando, a maiores tamanhos de cristalites e a uma maior área superficial específica da membrana [34]. No tratamento térmico ao ar a membrana é oxidada, o que traz benefícios para o fluxo de hidrogénio permeado. Vários autores usam o tratamento térmico para a remoção de impurezas da membrana mas também para reativar as membranas que perderam o seu desempenho e eficácia com o tempo de operação. Com o aumento da rugosidade na superfície, aumenta o número de sítios ativos para a dissociação do hidrogénio aumentando assim a permeância ao hidrogénio. Tem vindo a ser estudado a influência do tempo do tratamento e da temperatura de oxidação na melhoria das propriedades da permeância [35], [36], [37].

No âmbito deste tema de trabalho, foi realizado anteriormente um estudo acerca da influência da pressão de trabalho na técnica de *sputtering* por magnetirão em membranas de Pd-Ag, depositadas sob um suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com uma deposição de sol-gel de  $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na sua superfície. Verificou-se que diferentes pressões de trabalho originam diferentes morfologias na estrutura colunar da membrana. Pressões de deposição mais baixas favorecem o crescimento de membranas com uma estrutura colunar compacta e com poucos ou muito pequenos vazios entre os grãos colunares.

Na Tabela 1.2 encontra-se um resumo de vários estudos e os seus resultados através de diferentes métodos de produção.



**CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**Tabela 1.2** Dados obtidos e condições de operação para permeância de diferentes tipos de membranas à base de paládio.

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>T [°C]</b>	<b>ΔP [kPa]</b>	<b>Espessura [μm]</b>	<b>Fluxo H<sub>2</sub> [mol. m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>]</b>	<b>H<sub>2</sub> Permeância [mol. m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>]</b>	<b>α<sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub></b>	<b>Método de produção</b>	<b>Referência</b>
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd</b>	370	400	1	4,0 × 10 <sup>-3</sup>	-	3000-8000	ELP	[38]
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd</b>	300	290	1	2,1	3,8 × 10 <sup>-3</sup>	-	MOCVD	[39]
<b>PNS/Pd</b>	500	358	-	8,3 × 10 <sup>-2</sup>	-	3,7	MS	[40]
<b>PSS/Pd-Ag</b>	400-500	100	2-3	3,0 × 10 <sup>-3</sup>	3,0 × 10 <sup>-6</sup>	-	ELP	[41]
<b>Ti-Ni-Pd</b>	450	300	45	3,3 × 10 <sup>-3</sup>	-	∞	Laminagem	[42]
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd-Ag</b>	550	400	11	7,0 × 10 <sup>-2</sup>	5,0 × 10 <sup>-4</sup>	1000	EPL	[11]
<b>PSS/Pd</b>	500	350	3,5	0,33	-	-	EPL	[43]
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd</b>	450	120	1	0,45	5 × 10 <sup>-6</sup>	9000	EPL	[44]
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd-Ag</b>	300	300	0,5	-	1 × 10 <sup>-7</sup>	4000	MS	[25]
<b>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd-Ag</b>	400	300	5	-	3,6 × 10 <sup>-7</sup>	51,5	MS	[45]
<b>Ti-Pd-Ag</b>	450	83	0,5	4	-	1500	MS	[32]

**EPL**, Electroless Plating; **MOCVD** Metalorganic Chemical Vapor Deposition; **MS**, Magnetron Sputtering; **PNS**, Porous Nickel Support; **PSS**, Porous Steel Support

### **1.3 Métodos de produção de membranas – Pulverização catódica assistida por magnetron em fonte dc**

Existem vários métodos de produção de membranas à base de paládio. Os principais já foram referidos anteriormente. Espera-se que com os diferentes métodos de produção seja possível obter-se uma membrana com elevada seletividade ao hidrogénio bem como uma elevada permeabilidade a este gás. No caso de a membrana ser do tipo compósito, é necessário que a deposição da membrana resulte num revestimento compacto, livre de defeitos e *pinholes* ou vazios [46].

A deposição física de vapores (PVD) consiste na deposição atómica de um determinado material que é vaporizado de uma fonte na forma sólida ou líquida, que ao transformar-se em átomos ou moléculas, são transportados na forma de vapor em vácuo para um determinado substrato onde condensa. As principais categorias do processamento por PVD são a deposição por evaporação, a deposição por arco catódico, a deposição assistida por feixe de electrões, a deposição por ablação laser e, por fim, a pulverização catódica assistida por magnetron. Neste trabalho será estudada a técnica de PVD de pulverização catódica assistida por magnetron [8]. Nesta secção da dissertação será abordado o principio de funcionamento desta técnica e os vários parâmetros que afectam o crescimento e a morfologia do revestimento obtido.

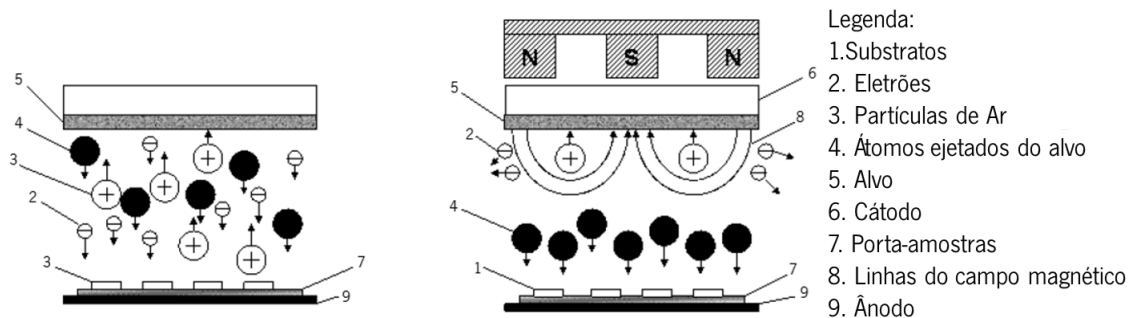
A técnica de pulverização catódica assistida por magnetron, daqui em diante designada por *sputtering*, envolve a vaporização (não térmica) dos átomos de uma superfície através do bombardeamento energético com determinadas partículas. As partículas energéticas são usualmente iões de um gás que é acelerado por um campo elétrico [8]. O *sputtering* foi observado pela primeira vez por *Grove* em 1852 e por *Pulker* em 1858, mas apenas nos anos 60 do século XX começaram as primeiras experiências que levaram ao desenvolvimento desta técnica. Hoje em dia a deposição de filmes finos é feita para a produção de vários componentes, tais como na ótica (refletores e lentes), optoeletrónica (células solares e fotodíodos), eletrónica (microchips), proteção de superfícies (ferramentas, partes de máquinas) entre outras aplicações [47].

#### **1.3.1 Princípio de funcionamento**

Nesta técnica há a aplicação de uma diferença de potencial entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo), o que provoca uma descarga elétrica. Na presença de um gás inerte (por exemplo: argon) ocorre a formação de um plasma gasoso. O alvo, composto pelo material que

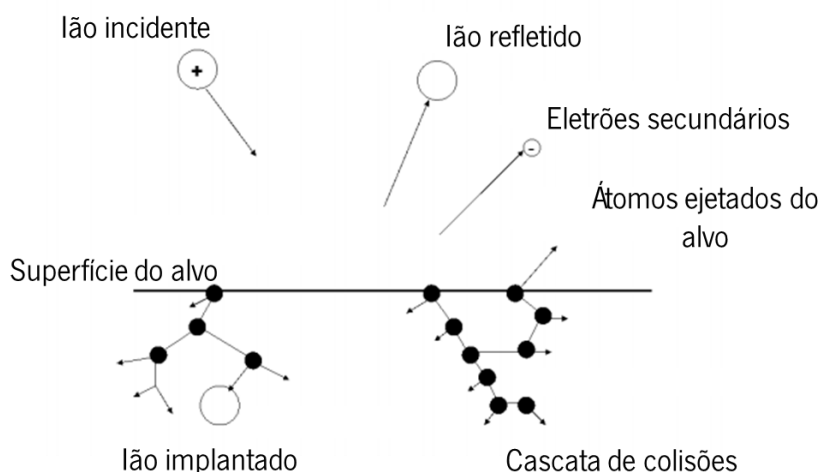
se pretende depositar, é bombardeado com partículas energéticas, tais como, iões acelerados provenientes do plasma gasoso. Os átomos da superfície do alvo são arrancados, devido à colisão das partículas ionizadas com uma elevada energia, e são pulverizadas para o substrato, onde vão ser depositados [8]. Para esta técnica é necessário uma câmara de deposição de baixas pressões (alto vácuo), de modo a que o percurso livre médio das partículas seja da ordem de grandeza da distância entre o cátodo e o ânodo, evitando assim a incorporação de gases contaminantes no revestimento obtido.

A colocação de um magnetão sob o suporte do alvo durante o processo de deposição tal como se observa Figura 1.11, faz com que os eletrões descrevam trajetórias em torno das linhas do campo magnético e se coloquem em posições mais próximas do alvo devido à sua trajetória helicoidal/ciclocoidal. Deste modo, há um aumento da ionização do argon e do subsequente bombardeamento iónico no alvo, o aquecimento do substrato devido à colisão das partículas é menor e ainda é possível obter taxas de deposição mais elevadas [8].



**Figura 1.11 Comparação da técnica de *sputtering* convencional (esquerda) e técnica de *sputtering* assistida por magnetão (direita). Adaptado de [48].**

Ao observar-se a Figura 1.12 é possível estudar os eventos que ocorrem na superfície do alvo quando este é bombardeado pelas partículas energéticas. Neste caso podem ocorrer várias interações entre o alvo e as partículas do plasma. As partículas ao colidirem com os átomos na superfície do material do alvo podem sofrer reflexão, sendo algumas vezes neutralizadas no processo. O impacto pode gerar a ejeção de electrões secundários que auxiliam na manutenção do plasma. Algumas das partículas podem implantar-se no alvo, e ainda o impacto das partículas com a superfície do alvo pode transferir um momento linear a estes, o que resulta numa série de colisões entre átomos do alvo, provocando a ejeção destes [48].



**Figura 1.12** Eventos que ocorrem na superfície do alvo quando este é bombardeado com partículas energéticas. Adaptado de [48].

### 1.3.2 Nucleação e crescimento de um filme

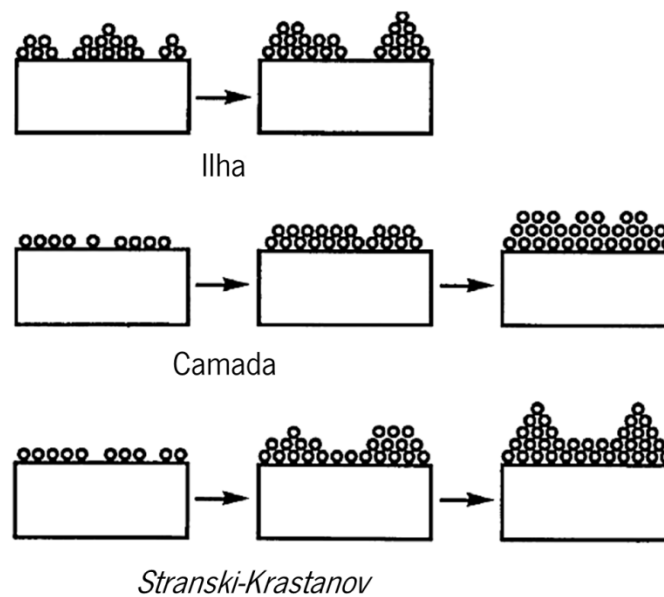
O crescimento de um filme é dado pelos seguintes etapas: condensação e nucleação dos adátomos na superfície, crescimento do núcleo, formação da interface e crescimento do filme [9].

Os átomos que chocam contra a superfície do substrato, podem ser refletidos imediatamente (reevaporados) ou então condensam, na sua superfície. Se os átomos não reagirem imediatamente com a superfície do substrato, estes poderão possuir alguma mobilidade (adátomos) antes de serem condensados na superfície. Estes fenômenos dependem da energia da ligação entre o adátomos e a superfície do substrato, a temperatura da superfície e do fluxo de átomos [9].

Os átomos condensam na superfície por perda de energia e ligam-se a outros átomos. Esta perda de energia deve-se à reação química entre os átomos e a superfície do substrato. Normalmente são procurados locais de nucleação preferencial (defeitos na rede e impurezas). Uma elevada nucleação, ou seja, um número elevado de núcleos por unidade de área, leva ao crescimento de um filme denso, originando uma superfície completamente recoberta mesmo que possua baixa espessura e ainda uma boa adesão entre o filme e o substrato. É possível modificar a densidade de nucleação através de vários parâmetros. O aumento da temperatura de deposição aumenta a mobilidade atômica levando a maior densidade de nucleação. O aumento da taxa de deposição, aumenta a probabilidade de colisões dos adátomos, aumentando a

densidade de nucleação. Por fim, a alteração química da superfície com a limpeza da superfície do substrato cria locais preferenciais de nucleação. Estes locais preferenciais de nucleação podem ser produzidos através do bombardeamento com partículas energéticas de modo a produzir defeitos de rede, incorporação de espécies na superfície por implantação iônica e bombardeamento com elétrons de modo a produzir zonas carregadas em materiais isolantes [9].

O núcleo cresce por reunião de adátomos que ou colidem diretamente com o núcleo ou migram através de superfície para o núcleo. Dependendo da natureza da interação entre átomos depositados e o substrato, existem três mecanismos básicos de crescimento do filme que podem ser observados na Figura 1.13.



**Figura 1.13 Modelos básicos de crescimento de filmes. Adaptado de [9].**

O crescimento de filme do tipo ilha, ou *Volmer Webber*, ocorre quando o aglomerado (núcleo) estável mais pequeno nucleia no substrato e cresce tridimensionalmente formando ilhas. Isto ocorre quando os átomos ou moléculas depositados têm maior afinidade para se ligarem uns com os outros do que com o substrato. Geralmente, metais e semicondutores depositados sobre óxidos têm inicialmente este tipo de crescimento. No crescimento do tipo camada ou *Frank-Van der Merwe*, o aglomerado é estável e mais pequeno crescendo por esmagamento em duas dimensões (terraços), resultando em camadas planas. Este crescimento ocorre quando os átomos possuem uma maior afinidade para se ligarem com o substrato. Aqui a primeira monocamada é coberta por uma segunda camada não tão fortemente ligada. Isto resulta num crescimento epitaxial de cristais simples em filmes semicondutores, que

normalmente ocorrem por este mecanismo. O crescimento do tipo *Stranski-Krastanov* consiste na combinação dos dois mecanismos descritos anteriormente. Depois de se formar uma ou mais monocamadas, torna-se mais favorável o crescimento de ilhas. Este tipo de crescimento é o mais comum e neste caso a natureza do substrato é a que afeta mais o tipo de crescimento.

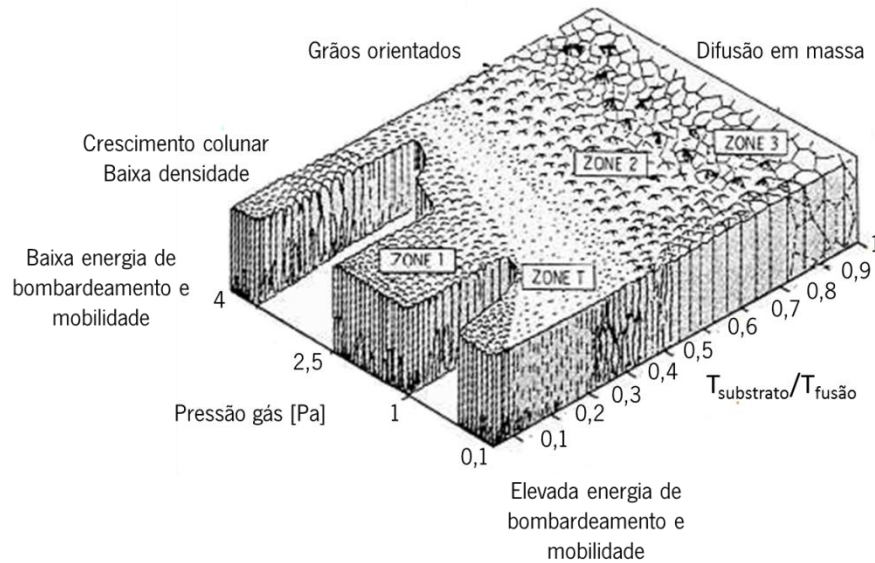
Entre o substrato e o filme ocorre a formação da interface onde há uma reação entre o substrato e o filme. Por vezes pode haver formação de compostos intermédios. As propriedades da interface são importantes para as propriedades do sistema substrato-filme, tais como a adesão e propriedades elétricas. A interface pode ocorrer por interface abrupta, onde existe uma diferença significativa entre as propriedades do filme e do substrato; difusão, onde há uma alteração gradual na composição ao longo do filme sem formação de composto, ou então por interface com formação de compostos, onde ocorre difusão e reação entre o substrato e o filme.

A nucleação contínua conduz ao crescimento do filme, sendo a interface coberta pelo material que vai chegando à superfície. O modo como cresce e o modo como ocorre a nucleação, é determinante para as propriedades obtidas no filme tais como a densidade, a morfologia e o tamanho médio da cristalite [49].

### **1.3.3 Parâmetros que afetam a morfologia do filme**

#### ***Morfologia do filme e modelos de crescimento***

Existem vários fatores que podem afetar a morfologia do revestimento, o que pode resultar em diferentes tipos de crescimento. A morfologia dos filmes obtidos é afetada pelo tipo de crescimento do filme tal como foi referido anteriormente, mas também pode ser afetada pelos diferentes parâmetros de processamento através das técnicas de deposição por PVD [8]. Esta variação é ilustrada Figura 1.14, onde se observa o modelo de zona estrutural, também conhecido por modelo de *Thornton*.



**Figura 1.14 Morfologia obtida em diferentes revestimentos consoante o modelo de Thornton. Adaptado de [8].**

Tal como é mostrado na Figura 1.14, a morfologia de um filme pode ter várias categorias através de 4 regimes de crescimento que levam a diferentes modelos. Estes regimes de crescimento, tal como se observa na figura dependem essencialmente da pressão do gás de trabalho e da razão entre a temperatura do substrato e a temperatura fusão do material depositado. Os quatro modelos de crescimento denominam-se pelo nome de zona 1, zona T, zona 2 e zona 3. A zona T corresponde a uma zona intermediária entre os modelos de crescimento 1 e 2. Os modelos estão associados às condições físicas da deposição do filme. Os principais mecanismos que afetam estas zonas são: 1) o efeito sombra durante o transporte de átomos; 2) a difusão na superfície; 3) a difusão dos átomos no interior da estrutura e 4) a energia de bombardeamento das partículas [50].

A zona 1 corresponde ao tipo de crescimento de filme a baixas temperaturas de deposição ou a elevada pressão de gás de trabalho. A baixa temperatura pode ser definida como  $T_{sub}/T_{fusão} < 0,3$ . Normalmente filmes com estas condições de deposição originam morfologias colunares. A estrutura é constituída por grãos colunares, cujas unidades grãos são definidas por vazios entre elas levando a elevada porosidade do filme obtido. Os limites do grão são abertos levando a uma elevada rugosidade e elevada área superficial do filme. Estes vazios que se encontram entre os grãos devem-se essencialmente à baixa energia de bombardeamento, baixa difusão atômica e ao elevado efeito de sombra que provoca uma baixa mobilidade atômica na deposição do filme [8].

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

A zona T corresponde ao regime de transição entre a zona 1 e zona 2. Esta zona localiza-se na mesma zona de trabalho de temperatura e pressão de gás de trabalho que a zona 1. Esta resulta da competição entre o efeito da energia de bombardeamento de partículas que quando elevado, tende à produção de microestruturas densas, enquanto que o efeito da sombra tende a produzir estruturas abertas. Esta zona é caracterizada por uma estrutura fibrosa resultando numa estrutura pouco colunar, com grande compactação e livre de vazios [8].

A zona 2 diz respeito a uma regime médio onde a temperatura varia entre  $0,3 < T_{\text{sub}}/T_{\text{fusão}} < 0,5$ . A estrutura colunar básica mantém-se mas neste caso, as fronteiras entre grãos são metalúrgicas, ou seja, iguais ao tipo de fronteiras encontrado no caso de metais fundidos. Devido à elevada difusão superficial há uma maior densificação da estrutura nomeadamente nas fronteiras intercolunares. Esta estrutura evita vazios e permite a produção de grãos de maior dimensão [8].

A zona 3 é a de elevada temperatura e ocorre para  $T_{\text{sub}}/T_{\text{fusão}} > 0,5$ . O aumento de energia disponível, obtendo-se energias típicas da difusão no interior da estrutura. Aqui domina o crescimento de grão e densificação. Os grãos tornam-se equiaxiais e existe energia para que ocorra recristalização que altera o crescimento colunar. Ao mesmo tempo que o filme é depositado sofre um tratamento térmico que alivia tensões internas que podem ser originadas a baixas temperaturas. Assim obtém-se uma estrutura equiaxial e compacta [8].

Segundo estudos, a temperatura de deposição ideal de membranas de paládio-prata corresponde aos 400 °C [29]. Tendo em conta que o paládio possui um ponto de fusão de 1550 °C e a prata de 961 °C, para uma solução sólida de paládio-prata com adição de 23%wt. de Ag, através do diagrama de fases é possível determinar que a liga Pd-Ag irá ter um ponto de fusão de cerca de 1414 °C. Assim a razão obtida entre a temperatura de deposição e a temperatura de fusão corresponde a 0,28. Esta razão através da análise da Figura 1.14 verifica-se que se encontra na zona T onde a estrutura é fibrosa e caracterizada por possuir elevada compactação.

### ***Características do substrato e ângulo de incidência***

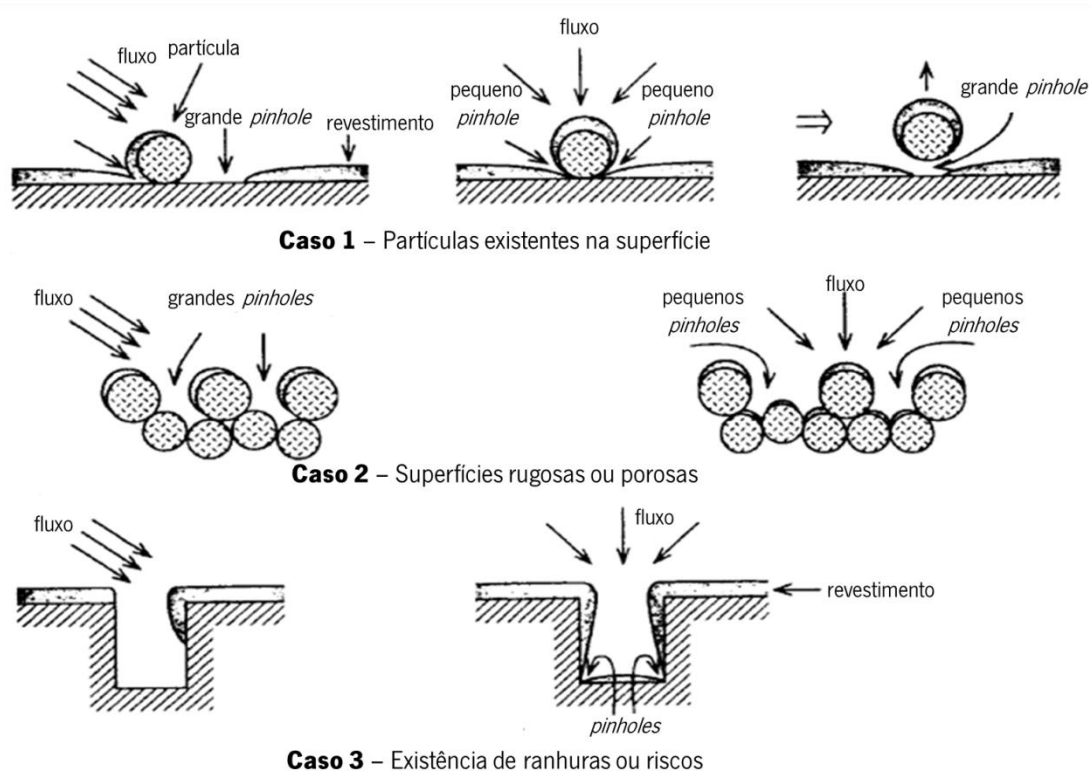
Se a superfície do substrato não for homogénea, por exemplo possuir rugosidade superficial, haverá reprodutibilidade no crescimento do revestimento, conduzindo assim, a diferentes morfologias. A utilização de substratos com elevada rugosidade superficial, bem como a de ângulos de incidência durante a deposição, pode originar efeito sombra durante o



crescimento do revestimento. Como consequência, a nível da superfície coberta pelo revestimento, pode ocorrer de formação de nódulos e buracos (*pinholes*) [8].

A cobertura da superfície corresponde à capacidade do filme de cobrir a superfície sem deixar qualquer tipo de áreas sem deposição ou *pinholes*. Estes *pinholes* podem ser formados devido ao efeito de sombra provocado pelo ângulo de incidência do fluxo do material a depositar. Também a presença de contaminações na superfície do substrato podem levar à formação de nódulos. Todas estas alterações podem ser observadas na Figura 1.15, onde se observa a influência do tipo de substrato e do ângulo de incidência na cobertura do filme formado.

O ângulo de incidência depende da geometria utilizada no processo de deposição, que irá ditar o tipo de fluxo de átomos que chegará ao substrato. É sempre necessário garantir que não existe nenhum componente entre o alvo e o substrato que provoque sombra durante a deposição [50].



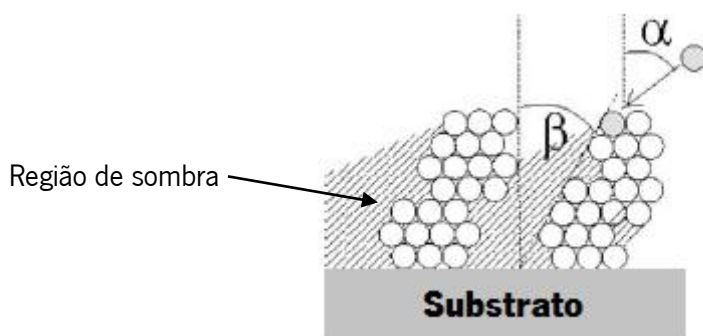
**Figura 1.15** Influência da cobertura da superfície de substratos com diferentes formatos e formação de pinholes [8].

Ao observar o caso 1 da Figura 1.15, é possível observar a cobertura obtida num revestimento no caso de se encontrarem na superfície partículas contaminantes, que posteriormente irão originar diferentes tipos de *pinholes* (zonas não depositadas). Ainda no caso de revestimentos depositados em superfícies rugosas ou porosas, tal como se observa no caso

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÊNIO ATÓMICO

2, dependendo do ângulo do fluxo de átomos, há a formação de *pinholes* com diferentes tamanhos. Por fim, quando na superfície a depositar há a existência de ranhuras ou riscos com profundidade, ocorrem novamente dificuldades na cobertura com o material do revestimento devido ao efeito sombra (caso 3) [8].

O efeito de sombra atômico pode ocorrer no substrato tal como se observa na Figura 1.16, provocando a formação de fronteiras com vazios grandes. Existem pontos que recebem mais fluxo de átomos formando vales de átomos. Adicionalmente, no caso de o substrato possuir elevada rugosidade, pode-se observar um crescimento típico da zona 1 do modelo de *Thornton*, independentemente das condições utilizadas na deposição, caracterizado por um crescimento colunar. Caso ainda exista um elevado ângulo de incidência durante a deposição, maior será a tendência para o crescimento colunar típico da zona 1 [50].



**Figura 1.16** Formação de regiões de sombra atômica durante o crescimento de revestimentos, onde  $\alpha$  é a inclinação do substrato em relação ao alvo e  $\beta$  a inclinação das colunas de átomos formados [51].

### ***Pressão de deposição e termalização***

O fenômeno da termalização das partículas corresponde à redução do seu estado de energia devido à colisão com outras partículas. Assim, a termalização irá depender do livre percurso médio e da pressão de trabalho. Normalmente, ocorre termalização das partículas antes de estas chegarem ao substrato acima de uma pressão de trabalho de cerca de 0,6 Pa. Quando as partículas chegam ao substrato, possuem pouca energia e assim menor mobilidade atômica, o que tem como consequência a baixa compactação do revestimento [8]. Caso a pressão de trabalho seja abaixo de 0,6 Pa, as partículas chegam ao substrato com elevada energia de bombardeamento, o que aumenta a mobilidade dos átomos quando chegam à superfície, originando assim um revestimento mais compacto.

No caso da utilização de baixas pressões de trabalho, as partículas são transportadas com elevada energia de bombardeamento visto que não colidem com outras durante o percurso.

Isto provoca uma maior mobilidade atômica quando os átomos chegam ao substrato e como consequente obtém-se um filme com maior densidade. No entanto, uma elevada energia bombardeamento pode fazer com que as partículas cheguem ao substrato com elevada energia, provocando o efeito de repulverização, ou seja, os átomos chegam ao substrato e são refletidos. Já no caso de deposição de filmes a elevadas pressões de trabalho, irá haver um maior número de colisões entre as partículas, diminuindo a energia com que estas chegam ao substrato. Isto provocará uma menor mobilidade dos átomos quando chegam ao filme, levando à formação de uma estrutura colunar mais aberta e com menor densidade [50].

### ***Rendimento de Pulverização***

O rendimento de pulverização é dado pela razão entre número de átomos ejetados do alvo e o número de iões incidentes no alvo. Este rendimento é usado como uma medida de eficiência da pulverização catódica. Existem vários fatores que podem afetar o rendimento de pulverização durante a deposição, sendo estes a energia dos iões do gás de pulverização, as massas dos iões e dos átomos constituintes do alvo, a energia de ligação dos átomos do sólido (material do alvo) e do ângulo de incidência dos iões do gás de pulverização [52].



## CAPÍTULO 2 : PROCESSO EXPERIMENTAL

Ao longo do processo experimental desta dissertação foram realizadas diferentes tarefas que serão descritas em pormenor ao longo deste capítulo. Tendo em conta que o título deste trabalho se refere ao desenvolvimento de membranas de Pd-Ag através de técnica de *sputtering* por magnetrão, será dado maior ênfase ao processo de desenvolvimento da técnica para otimizar os parâmetros desta, de modo a conduzir à produção de membranas com elevada seletividade e permeância ao hidrogénio. Assim, as principais etapas do trabalho passam pela preparação de suportes onde em seguida foi depositada a membrana de Pd-Ag (*sputtering* por magnetrão). Após a conclusão da produção da membrana foram realizados testes de permeação do modo a avaliar a seletividade e permeância das membranas e por fim, estas foram caracterizadas através das técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV) e difração por raios X (DRX). De modo a otimizar e estudar as diferentes variáveis da técnica de *sputtering* por magnetrão foi utilizado um método rotativo tal como se observa na Figura 2.1. O processo experimental foi repetido várias vezes, de forma a se chegar às condições que permitiram a produção de membranas com boas propriedades. É de referir que este trabalho foi feito com a colaboração da aluna de Doutoramento Patricia Pérez da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, nomeadamente nas fases de preparação dos suportes e nos testes de permeação, que foram realizados no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia. As restantes tarefas do trabalho foram realizadas no Departamento de Física da Universidade do Minho.

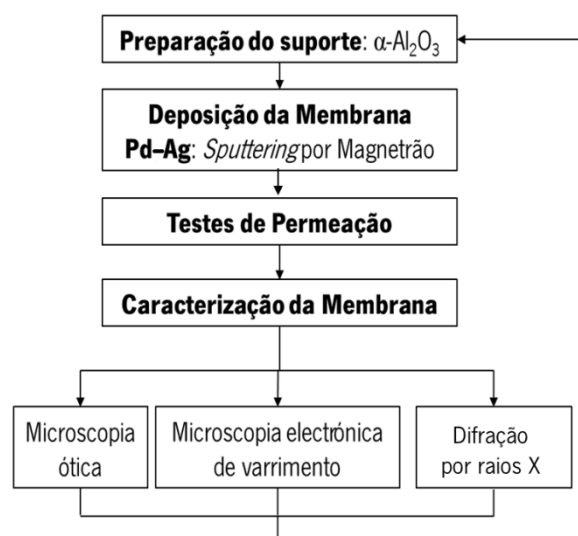


Figura 2.1 Esquema das principais etapas realizadas ao longo do trabalho.

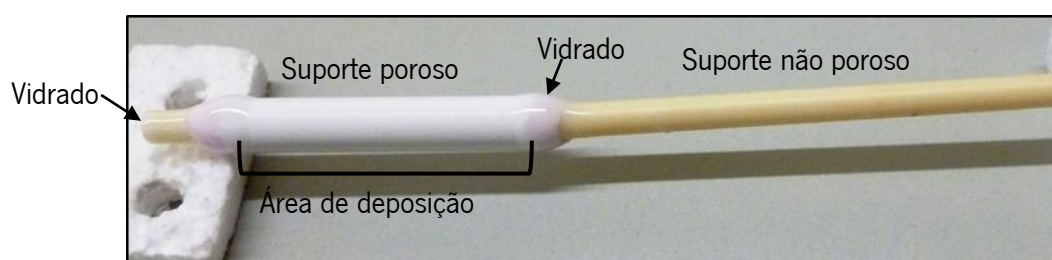
## 2.1 Preparação dos suportes

A preparação dos suportes é uma etapa importante, pois é o suporte que irá dar estabilidade mecânica para os testes de permeância. Além disso, esta etapa envolve a preparação da superfície do suporte para receber a membrana na sua superfície externa. Tal como se observa na Figura 2.2, os suportes são constituídos por um tubo de  $\alpha$ - alumina porosa e duas extremidades de um tubo de *Omegatite® 450* não poroso. As duas extremidades de tubo não poroso são coladas de cada lado ao tubo poroso e na interface destes é colocado um vidrado, de modo a prevenir a fugas de gases. A zona de deposição corresponde à área branca da Figura 2.2, sendo a superfície de um cilindro com 50 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro, o que faz uma área de deposição de cerca de 1570,8 mm<sup>2</sup>.

A preparação dos suportes da alumina envolveu as seguintes etapas:

- a) Corte dos tubos de  $\alpha$ -alumina nas dimensões e forma desejadas;
- b) Colagem do tubo poroso às duas extremidades do tubo não poroso;
- c) Selagem das interfaces com pasta de vidro (previamente preparada);
- d) Vitrificação dos suportes a 1150 °C;
- e) Teste de fugas com hélio.

Os passos *c*, *d* e *e* são repetidos diversas vezes até que os suportes não apresentem qualquer tipo de fuga. Quando nenhuma fuga é detectada, os suportes consideram-se como prontos para as seguintes fases.

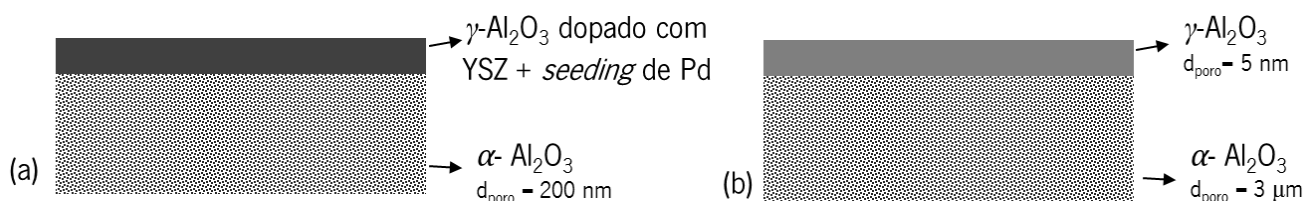


**Figura 2.2 Demonstração da constituição do suporte utilizado para a deposição das membranas.**

Após esta primeira parte do procedimento relativo à preparação dos suportes, procedeu-se à preparação da camada intermédia que irá ficar entre o suporte de alumina e a membrana (filme fino de Pd-Ag). Ao longo deste trabalho foram utilizados dois tipos de suportes que irão ser descritos em seguida. Tal como se observa na Figura 2.3, foram utilizados diferentes suportes de alumina com constituições diferentes de modo a avaliar qual destes seria o mais ideal para a obtenção de uma membrana com boas propriedades de permeação, bem como o processo que fosse menos complexo, porém mantendo as mesmas propriedades da membrana. De seguida

## CAPÍTULO 2 PROCESSO EXPERIMENTAL

serão descritos a constituição dos diferentes suportes. Os suportes foram todos previamente preparados na Faculdade de Engenharia do Porto pela aluna de Doutoramento Patrícia Pérez.

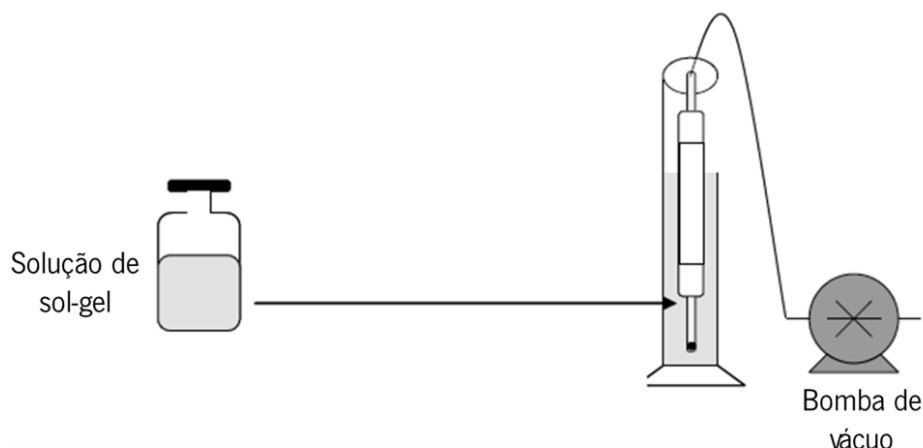


**Figura 2.3** Esquemas dos diferentes suportes de alumina utilizados para a deposição das membranas ao longo do trabalho: (a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopado com YSZ + *seeding* de paládio e (b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

O primeiro suporte utilizado ao longo deste trabalho pode ser observado na Figura 2.3 (a) e este é constituído por  $\alpha$ -alumina com um diâmetro de poro médio de 200 nm. No topo da  $\alpha$ -alumina é depositado pela técnica de *dip-coating* uma camada de cerca de 3 a 5  $\mu\text{m}$  de espessura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopada com zircónia estabilizada com ítria (YSZ) (50:50 %wt.). Esta camada reduz o tamanho de poro para cerca de 5 nm e permite o aumento da adesão da membrana ao suporte, bem como alisar a superfície do suporte para a obtenção de uma membrana mais uniforme. O YSZ possui um coeficiente de expansão linear térmica que se encontra entre o coeficiente da alumina e do paládio, aliviando assim qualquer tipo de tensões que possam existir entre camadas [26].

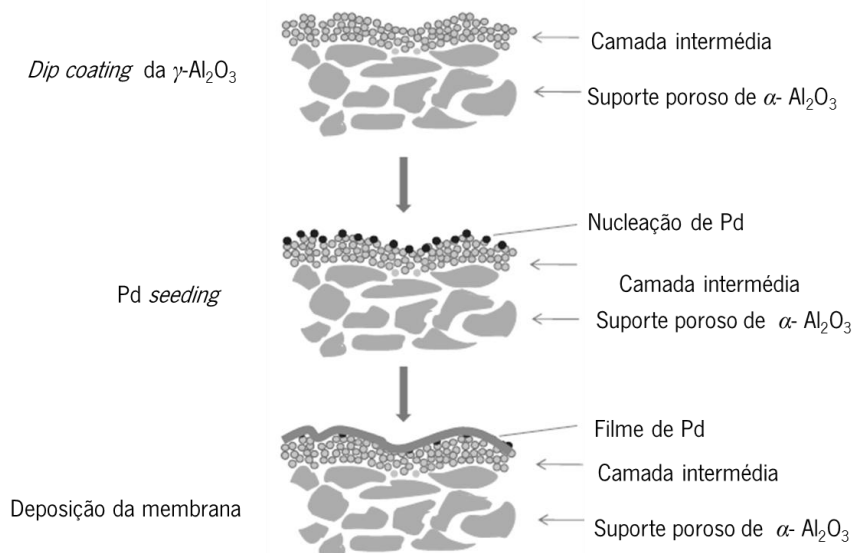
A preparação desta camada intermédia é feita por um processo onde é obtido um sol-gel, que depois é depositado na superfície do suporte de alumina, pela técnica de *dip-coating*. A preparação do sol-gel, é feita uma solução constituída por polivinil álcool (PVA) com polietileno glicol (PEG), zircónia estabilizada com ítria (YSZ) a 2,4 %, boémite ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) e água. A solução de sol-gel foi depositada nos suportes de alumina preparados anteriormente, pela técnica de *vacuum dip-coating*. A Figura 2.4 representa o processo de *dip-coating* utilizado para a produção da camada intermédia. Após a deposição, os suportes são colocados a secar na estufa a 40 °C durante 4 horas. No fim, o sol-gel é levado a calcinar a 550 °C durante 3 horas [26].

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO



**Figura 2.4** Esquema da técnica de *dip-coating* utilizada para a produção da camada intermédia.

Após a realização do sol-gel é depositado através de um mergulho químico numa solução, doravante chamado de *seeding*, de nanopartículas de paládio que irão dopar a  $\text{YSZ-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este *seeding* de paládio tem como propósito depositar vários núcleos de paládio no sol-gel anterior, tal como se observa na Figura 2.5. A utilização desta técnica permite melhorar a adesão da membrana durante a deposição e a aumentar a sua resistência a elevadas pressões de operação [53].



**Figura 2.5** Esquema das etapas principais para a produção dos suportes com camada intermédia dopada com *seeding* de paládio [53].

Os segundos suportes estudados neste trabalho, Figura 2.3(b), são suportes assimétricos cuja superfície é constituída por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com um diâmetro de poro médio de 5 nm. O nome assimétrico vem do facto de no interior do suporte tubular o tamanho médio de poro ser



de 3  $\mu\text{m}$  e ser constituído por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . À medida que se dirige para a superfície do suporte, o tamanho médio de poro vai diminuindo até atingir um tamanho médio mínimo de 5 nm, sendo a superfície constituída pela fase gama da alumina. Embora seja financeiramente mais caro, há que ter em conta que este tipo de suporte permite a deposição direta da membrana na sua superfície, sem utilização de camada intermédia de sol-gel ou *seeding*. Isto torna o processo total da produção da membrana mais simples comparativamente com o outro tipo de suporte usado neste trabalho.

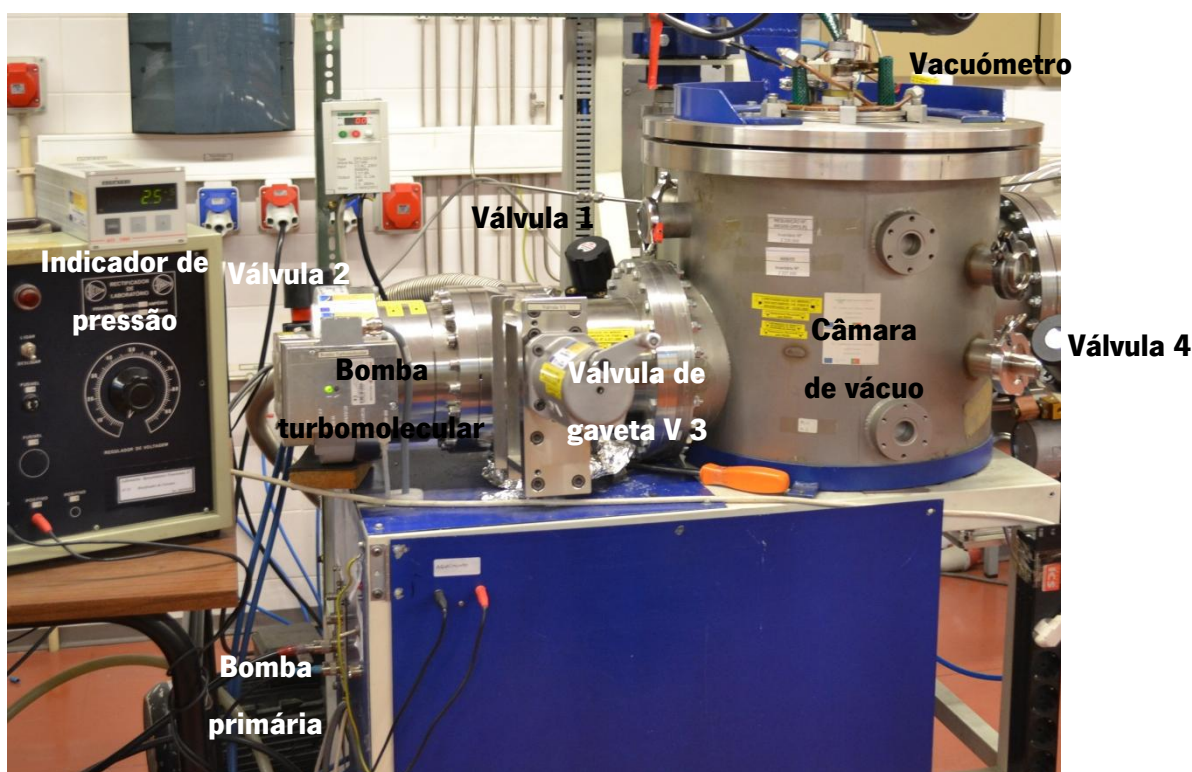
### 2.2 Deposição da membrana - *Sputtering* por magnetrão

O objetivo desta etapa de trabalho é a obtenção de um filme constituído por uma liga de Pd-Ag cuja adição de prata ideal é de 23 %wt. [15]. Além disto também é necessário a obtenção de um filme com boa adesão ao substrato, bem como uma elevada capacidade de cobertura da área de deposição de modo a que não haja qualquer tipo de fugas de outros gases na membrana. Os filmes foram depositados por pulverização catódica assistida por magnetrão em fonte dc (*sputtering* por magnetrão), sendo esta etapa realizada no departamento de Física da Universidade do Minho – pólo de Azurém.

Os substratos utilizados para a deposição das membranas consistem nos suportes tubulares falados na secção anterior. Para a co-deposição das membranas foram usados 2 alvos. O primeiro é constituído por paládio (99,9 % pureza) com 50 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. O segundo é constituído por prata (99,99 % pureza) com um diâmetro de 100 mm e uma espessura de 5 mm.

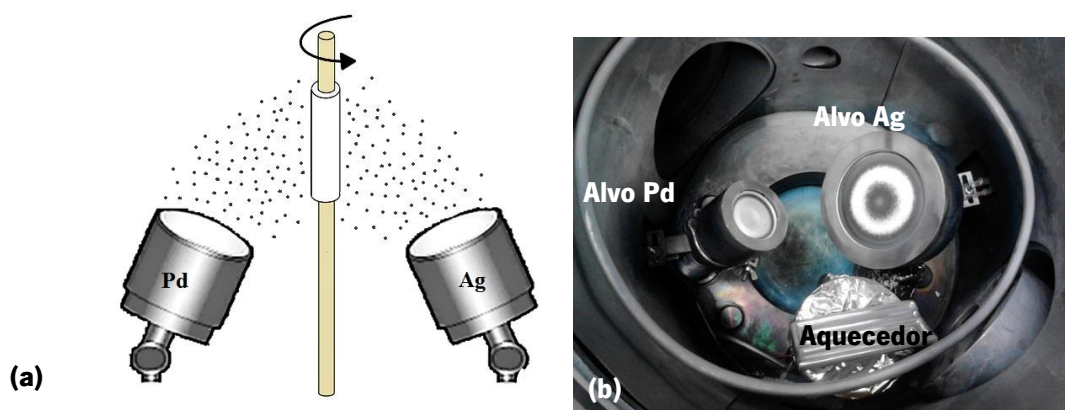
O sistema de deposição utilizado para a deposição das membranas pode ser observado na Figura 2.6. Este sistema é constituído por uma câmara de vácuo onde se encontram os alvos e os suportes onde se depositou as membranas. Além disso, o sistema é constituído por uma bomba primária, responsável pela realização do vácuo primário; uma bomba turbomolecular que permite a obtenção de uma pressão de base de  $\sim 10^{-4}$  Pa. Ainda existem outros componentes, tais como válvulas, medidor de pressão e tubagens importantes no sistema.

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO



**Figura 2.6** Sistema de deposição pela técnica de *sputtering* por magnetron usado para a deposição das membranas.

Na Figura 2.7(a) é possível observar a posição relativa dos alvos de paládio e prata, bem como do suporte de alumina onde pretende-se depositar a membrana. Os alvos estão ligeiramente inclinados entre eles e opostos um ao outro. Ao longo das deposições foi utilizado um aquecedor constituído por duas lâmpadas de halogénio, onde neste era aplicado uma determinada potência de aquecimento. O aquecedor foi posicionado de modo a garantir a maior irradiação de calor possível no suporte.



**Figura 2.7** (a) Configuração relativa dos alvos de paládio e prata em relação do suporte de alumina utilizado para a deposição da membrana; (b) Configuração dos vários componentes da câmara de deposição.

## CAPÍTULO 2 PROCESSO EXPERIMENTAL

Na Tabela 2.1 observa-se os principais parâmetros de deposição utilizados para a co-deposição das membranas de Pd-Ag. Nesta tabela encontram-se parâmetros importantes como a pressão base na câmara antes da deposição, a pressão de trabalho, tempo de deposição, densidade de corrente nos alvos, entre outros parâmetros inerentes ao processo PVD.

Para a deposição da membrana é necessário atingir previamente dentro da câmara uma pressão de base de cerca de  $10^{-4}$  Pa (alto vácuo). Antes da deposição foi realizado uma pulverização de limpeza iônica (*etching*) com árgon ao suporte, com o objetivo de eliminar impurezas que se encontrem na superfície do substrato e criar defeitos atomísticos que permitam uma maior nucleação durante a deposição e melhorem a adesão da membrana que é formada. O *etching* é realizado com potencial de cerca de 830 V aplicada no porta-substratos, a uma pressão de 1,2 Pa.

Durante a deposição da membrana foi utilizada uma voltagem de polarização (*bias*) do suporte, através da aplicação de uma polarização negativa. Esta tem como função atrair os iões de gás de trabalho ( $Ar^+$ ), de modo a aumentar o fluxo de iões a atingir substrato. A polarização aplicada em todas membranas foi de -60 V, com uma voltagem bipolar que varia entre +16V e -60V, com uma frequência de 100 Hz. Já a densidade de corrente aplicada nos dois alvos durante a deposição das membranas foi sendo ajustada ao longo do trabalho de modo a atingir a composição química ideal (23 %wt. de adição de Ag).

**Tabela 2.1 Principais parâmetros de deposição utilizados para a deposição das membranas de paládio-prata.**

Parâmetros de deposição	
Pressão base da câmara [Pa]	$\approx 10^{-4}$
Pressão de trabalho [Pa]	0,29 a 0,45
Tempo de deposição [min]	20 a 40
Densidade de corrente (Pd) [ $mA.cm^{-2}$ ]	7,6
Densidade de corrente (Ag) [ $mA.cm^{-2}$ ]	1,7
Polarização do suporte ( <i>bias</i> ) [V]	-60; +16 (100 Hz)
Fluxo de Árgon [sccm]	30 a 35
Potência de Aquecimento [W]	0 a 80
Pulverização de limpeza ( <i>Etching</i> ) [min]	10

\*sccm – centímetros cúbicos por minuto padrão

Numa fase inicial do trabalho estudou-se essencialmente os parâmetros de deposição das membranas tais como a pressão de trabalho, a temperatura e o tempo de deposição de modo a determinar quais os parâmetros mais indicados para a obtenção de uma membrana

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

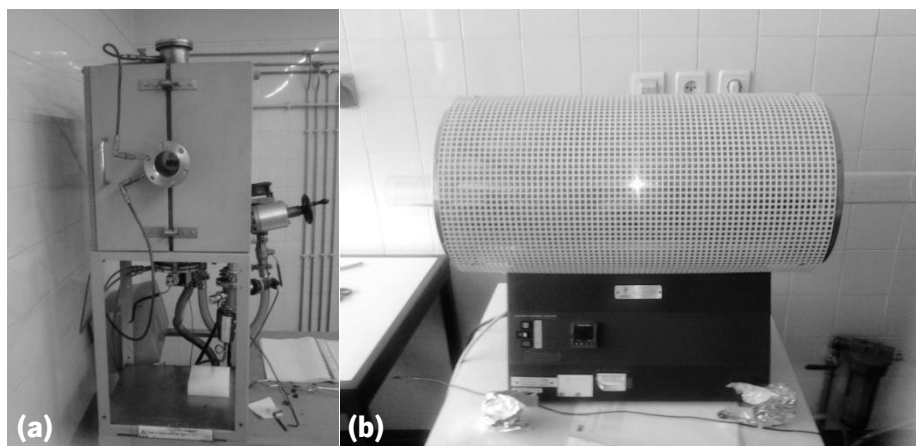
livre de defeitos, tais como microfissuras, uniforme e com a composição ideal. Estes três parâmetros são os mais importantes, pois tal como foi referido anteriormente a pressão de trabalho e a temperatura de deposição irão afetar a mobilidade atômica e a energia de bombardeamento durante a deposição. Já para o tempo de deposição, sabe-se que uma elevada espessura origina uma membrana mais estável mecanicamente e com menos defeitos. Tendo em conta que a espessura é inversamente proporcional à permeância, o aumento da espessura irá afetar a permeância da membrana. O objetivo desta parte do trabalho é essencialmente obter uma membrana com a capacidade de permear hidrogénio atômico pela sua estrutura atômica e de estancar outros gases que não o hidrogénio.

### 2.3 Tratamentos térmicos

Numa segunda fase do trabalho, foi realizado um tratamento térmico. Neste trabalho serão estudados dois tipos de tratamentos térmicos, em atmosfera de ar e em alto vácuo. O principal objetivo deste tratamento é analisar o efeito do tratamento na estrutura na membrana, bem como o efeito na permeância. Os tratamentos térmicos possuíram as seguintes condições:

- *Tratamento térmico em atmosfera de ar:* aquecimento a uma velocidade de 30 °C/min até 400 °C, estabilização durante 2 horas a 400 °C e arrefecimento natural até à temperatura ambiente.
- *Tratamento térmico em alto vácuo:* obtenção de vácuo até  $10^{-4}$  Pa, aquecimento a uma velocidade de cerca de 1,6 °C/min até 400 °C, estabilização durante 2 horas e arrefecimento natural até à temperatura ambiente.

Na Figura 2.8 é possível observar os equipamentos utilizados para a realização dos tratamentos térmicos.

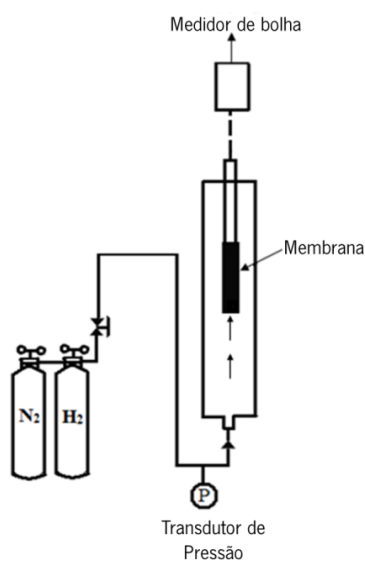


**Figura 2.8 Equipamentos utilizados para a realização dos tratamentos térmicos: (a) Tratamento térmico em alto vácuo; (b) Tratamento térmico ao ar.**

### 2.4 Testes de permeação

Após a deposição da membrana, procedeu-se para à realização dos testes de permeação. O objetivo destes testes é avaliar determinadas propriedades da membrana tais como a sua seletividade, permeância e permeabilidade. Para isso, foi medido o caudal permeado de diferentes gases. Através destes testes é possível avaliar a potencialidade da membrana de ser aplicada num reator onde ocorrem as reações para a formação de hidrogénio.

Para medir o caudal permeado, é utilizado um sistema semelhante ao que se encontra na Figura 2.9, o mesmo pode ser observado no Anexo I. No início do teste é introduzida a membrana na câmara onde se realiza o teste, sendo posteriormente esta completamente selada para que não haja fuga de gases. De seguida, é introduzido o gás que se pretende analisar na câmara. Através de um transdutor de pressão é aplicada a pressão de alimentação desejada para o teste. A pressão de alimentação no teste pode variar entre os 100 e 500 kPa. Esta pressão é a força motriz para a passagem de gás pela membrana. Assim, a quantidade de gás que passar pela membrana, irá dirigir-se para o interior do suporte e seguirá até à saída do suporte onde se encontra um medidor de bolha (*Horiba STEC VP-3*) que irá medir o caudal permeado. Há que ter em conta que durante o teste a pressão mantida do lado permeado da membrana é igual à pressão atmosférica de modo a garantir uma diferença de pressão. O caudal permeado é medido em  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , sendo posteriormente convertido para unidades de fluxo  $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$  e unidades de permeância  $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}]$ , de modo a avaliar as propriedades de permeação da membrana.



**Figura 2.9** Esquema da montagem do sistema de medição do caudal permeado.

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

Nesta etapa do trabalho, iniciou-se o teste de permeação com azoto de modo a avaliar a capacidade da membrana estancar gases que não o hidrogénio. Este teste é realizado à temperatura ambiente. Casos os valores obtidos neste teste sejam relativamente baixos, significando que a membrana possui uma boa capacidade de estancar azoto na forma molecular, procede-se a testes de permeação com hidrogénio. No entanto, quando se verifica que o caudal permeado de azoto é muito elevado, é realizado um teste de fugas à membrana. Este teste consiste em introduzir a membrana numa proveta com água destilada, onde em seguida é introduzido pelo interior da membrana o gás para testar as fugas, sendo este o azoto. No caso de existir fugas na membrana observa-se na água bolhas de gás a sair, podendo-se assim localizar as fontes da fuga. No caso de a membrana possuir poucas fugas, estas podem ser cobertas com um selante (*Araldite*), de modo a obter-se o valor real permeado de azoto. No entanto, ao utilizar este material, torna-se impossível a realização de testes a altas temperaturas.

Os testes de permeação com hidrogénio foram realizados neste trabalho à temperatura ambiente. Este teste permite avaliar a quantidade hidrogénio permeado em relação ao azoto, permitindo assim determinar fatores de seletividade ( $\alpha_{H_2/N_2}$ ).

### **2.5 Caracterização da membrana**

#### **2.5.1 Microscopia ótica**

Ao longo deste trabalho foi utilizada a microscopia ótica para inspecionar as membranas ao longo da sua superfície. A utilização do microscópio ótico de reflexão permite-nos uma observação com maior ampliação da superfície da membrana. Assim, é possível avaliar a qualidade da membrana no que diz respeito à superfície do sol-gel depositado por *dip-coating* e quanto à deposição da membrana. Para a observação das superfícies dos suportes e das membranas foi utilizado um microscópio ótico *Nikon OPTIPHOT-100* localizado no Departamento de Física da Universidade do Minho. Neste passo podem ser detectados alguns defeitos que possam existir na membrana ou zonas que não foram completamente cobertas na deposição da membrana e que podem afectar os testes de permeação.

#### **2.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise por raios X (EDS)**

De modo a caracterizar as membranas obtidas durante o trabalho, foi utilizada a técnica de microscopia electrónica de varrimento (MEV). Este sistema tem acoplado um sistema de microanálise por dispersão de energias de raios X (EDS). A utilização desta técnica tem como

## CAPÍTULO 2 PROCESSO EXPERIMENTAL

---

objetivo a análise a microestrutural da superfície da membrana, secção de corte e composição química.

A microscopia electrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às obtidas por microscopia ótica, mas numa gama da ampliação muito maior, desde 10x até 180.000x. Associado a esta técnica está também a técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície das amostras [54].

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de eletrões num determinado ponto da superfície da amostra, onde de seguida há a recolha dos sinais electrónicos emitidos pela amostra. O feixe de eletrões é acelerado por uma tensão que pode variar entre 0 e 30 kV. A focagem da imagem é feita por um sistema de lentes eletromagnéticas. A interação do feixe com a amostra resulta na emissão de diversos tipos de radiação e eletrões, como por exemplo os eletrões secundários (ES) que são utilizados para a formação da imagem da amostra, mostrando o contraste topográfico. Já os eletrões retrodifundidos (ER), permitem a distinção de regiões de diferentes átomos (leves e pesados) [54]. A caracterização das amostras através desta técnica foi realizada nos Serviços de Caracterização de Materiais de Universidade do Minho (SEMAT/UM), com o equipamento NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD) (Figura 2.10).



**Figura 2.10 Sistema de microscopia electrónica de varrimento com sistema integrado de microanálise por raios X.**

Na análise por microscopia electrónica de varrimento (MEV) foi observado a superfície da membrana bem como a sua secção de corte. Na observação da superfície da membrana foi

dada atenção ao tipo de microestrutura obtida e ainda aos defeitos microestruturais, tais como vazios e zonas não cobertas pela membrana que possam afetar os valores nos testes de permeação descritos anteriormente. Para a análise da secção de corte da membrana, antes da análise, foi feita uma preparação das amostras através de embutimento da amostra em resina epoxi (*Struers VersoFit-2*), onde de seguida se realizou um polimento. Com a observação da secção de corte pretendeu-se analisar a adesão do filme e a espessura respetiva deste.

A espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) foi utilizada para a determinação da composição química da membrana. Nesta análise foi utilizado um tempo de aquisição de 70 segundos, numa área de cerca de  $50 \mu\text{m}^2$ . Deste modo a composição química pode ser obtida, de modo a ajustar os parâmetros da deposição para uma adição de 23 %wt. de prata na membrana.

### **2.5.3 Difração por raios X (DRX)**

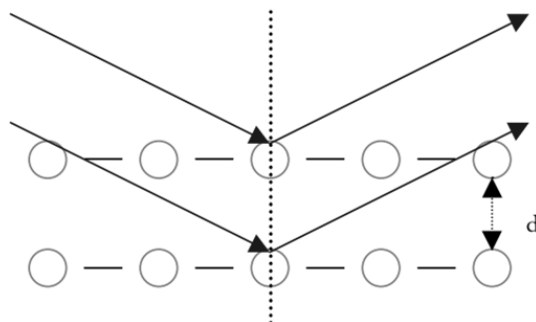
De modo a estudar a cristalinidade das membranas de Pd-Ag, procedeu-se à análise por difração por raios X (DRX). O principal objetivo desta análise foi o da identificação das fases cristalinas e o estudo das mudanças estruturais que possam ocorrer nas membranas.

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva, importante para a caracterização cristalográfica e permite: a identificação de fases presentes no material analisado; obter informação acerca da orientação cristalina, analisar as tensões e o estado policristalino da amostra [54].

Os raios X podem ser difratados por átomos de diferentes planos de difração de um cristal, separados pela distância interplanar  $d$  (Equação 2.1). A colisão dos raios X com os átomos na amostra em análise é inelástica. Assim, parte da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos. A restante radiação é penetrada na estrutura, sendo refletida pelos restantes planos atômicos interiores. Os percursos percorridos pelos raios refletidos dos planos atômicos interiores são superiores aos dos planos atômicos exteriores [54]. Sempre que a diferença do percurso entre os raios difratados ( $2d\sin\theta$ ), se igualar a um múltiplo inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente, ocorre uma interferência construtiva, verificando-se a lei de *Bragg* [54]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \qquad \text{Equação 2.1}$$





**Figura 2.11 Esquema bidimensional da difração dos raios X por dois planos paralelos de um cristal separados pela distância  $d$  [54].**

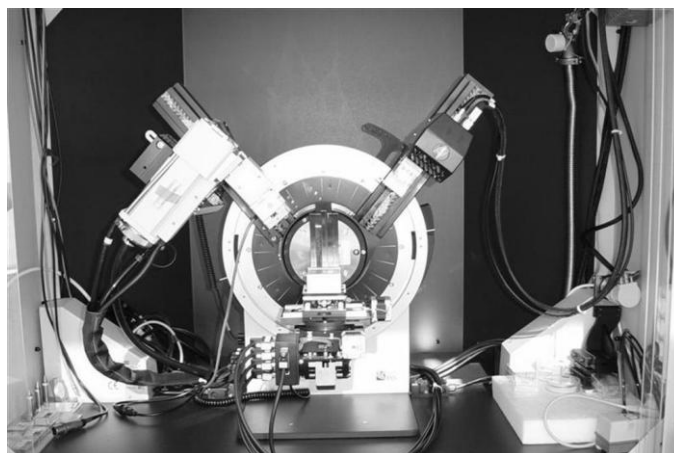
Para cada distância interplanar, está associado um conjunto de ângulos  $hkl$  (Índices de *Miller*) da estrutura cristalina e ao  $\theta$ , ângulo de incidência dos raios X. Um espectro típico de difração por raios X consiste numa sequência de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades relativas e larguras. Existem fatores que afetam o alargamento dos padrões de difração tais como o tamanho médio da cristalite e tensões uniformes e não uniformes. A largura do pico de difração também é influenciada pelo número de átomos, ou seja, pelo volume do cristal. Quanto menor for o tamanho da cristalite, maior será o alargamento do pico de difração [54].

No caso de filmes finos policristalinos, devido à interação/restrrição das cristalites vizinhas, a estrutura atômica do filme não deforma do mesmo modo que um cristal isolado. Quando o filme está sujeito a tensões uniformes como de compressão, no plano biaxial da superfície, ocorre um aumento da distância interplanar nos planos atômicos paralelos à superfície do filme. Como resultado, no difratograma ocorre um deslocamento do pico de difração para a esquerda [55].

A técnica de DRX é utilizada para a identificação das fases cristalinas formadas na membrana durante a deposição. Neste trabalho pretende-se a obtenção de uma solução sólida de paládio-prata e não a formação de paládio e prata isolados. Também se pretende analisar a cristalinidade das membranas obtidas, a textura cristalina e o tamanho médio das cristalites. A análise por difração de raios X foi realizada num difratómetro *Bruker AXS D8 Discover* com uma geometria  $\theta$ - $2\theta$  (Figura 2.12), localizado no SEMAT/UM. Nesta técnica, o ângulo  $2\theta$  variou entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , com um intervalo de  $0,02^\circ$  e um tempo de integração que variou de 1,5 a 5 s durante a medição. Utilizou-se um feixe de radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , com um comprimento de onda de  $1,5406 \text{ \AA}$ . Para uma melhor análise estrutural da membrana (filme fino), foi utilizado uma variante da técnica de DRX, designada por incidência rasante (GIXRD). Esta variante foi usada

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

para analisar filmes finos, evitando a contribuição do substrato no difratograma resultante. Neste caso o ângulo de incidência é rasante, entre 0.5 até 1°.



**Figura 2.12 Sistema da difração por raios X.**

A identificação das fases obtidas nos difratogramas foi feita através do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*) contendo várias informações sobre as fases cristalinas com ajuda do programa *EVA Bruker AXS*.

O tamanho médio das cristalites ( $D$ ) foi determinado através da equação de *Sherrer* (Equação 2.2), através da relação entre a largura a meia altura e a posição, do pico mais intenso do difratograma.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde  $k$ , é o fator de forma assumindo como 0,89;  $\lambda$ , é o comprimento de onda usado no difactómetro (Å);  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso e  $\theta$ , o ângulo de difração de *Bragg* em radianos. Já a distância interplanar foi determinada através da lei de *Bragg* (Equação 2.1). O parâmetro de rede foi determinado através da distância interplanar ( $d_{hkl}$ ), tendo em conta que solução sólida de Pd-Ag é composta por uma estrutura cúbica:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Equação 2.3}$$

Nesta equação,  $a$  é o parâmetro de rede e  $h, k$  e  $l$  são os índices de *Miller*. Posteriormente foi utilizado o programa de simulação *Bruker AXS Topas Versão 3*. Este programa utiliza os dados dos difratogramas, onde estes são refinados pelo programa de *Rietveld*. O programa também fornece dados sobre as quantidades relativas de cada fase, bem como informação sobre tamanho médio das cristalites, parâmetro de rede, distância interplanar, densidade e volume de célula, relativos a uma determinada fase cristalina em análise.

## **CAPÍTULO 3 : APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

Neste capítulo da dissertação serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Assim, as membranas produzidas ao longo do trabalho serão organizadas em diferentes secções, sendo denominadas pelo nome de séries. Em cada série foram usados diferentes suportes. Os tipos de suportes usados foram especificados anteriormente no Capítulo 2.

### **3.1 Série 1 – Efeito da pressão de trabalho e tempo de deposição**

Nesta série de membranas foi depositada num conjunto de suportes previamente produzidos, com o objetivo de otimizar os parâmetros de deposição da membrana pela técnica de *sputtering* por magnetrão. O suporte utilizado consiste num suporte tubular de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com um diâmetro de poro médio na superfície de 200 nm. De seguida nestes suportes foi depositado através da técnica de *dip-coating*, uma camada de sol-gel constituída por YSZ- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo posteriormente realizado um *seeding* de nano partículas de paládio.

#### **3.1.1 Parâmetros da deposição PVD**

O objetivo deste conjunto de membranas que foram produzidas foi otimizar os parâmetros de deposição, dos quais alguns já foram estudados anteriormente. Um dos casos é a pressão de trabalho durante a deposição, que pode ser alterada por dois fatores: o fluxo de argon introduzido na câmara e o fecho da válvula de gaveta (V3), que limita a quantidade de gás removida pela bomba turbomolecular, levando a que haja uma maior quantidade de argon na câmara. Neste caso em estudo, a válvula de gaveta foi mantida completamente aberta e o fluxo introduzido na câmara variou entre 30 e 35 sccm (Tabela 3.1). Duas membranas foram depositadas com os mesmos parâmetros de modo a avaliar a reprodutibilidade dos suportes usados e por fim variou-se o tempo de deposição de modo a avaliar o efeito deste parâmetro.

**Tabela 3.1 Parâmetros de deposição utilizados pela técnica de *sputtering* por magnetrão para as membranas de Pd-Ag da série 1.**

<b>MB</b>	<b>Tempo de deposição [min]</b>	<b>Fluxo de argon [sccm]</b>	<b>Pressão de trabalho [Pa]</b>	<b>J<sub>Pd</sub>/J<sub>Ag</sub> [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Temperatura no substrato [°C]</b>	<b>Polarização do suporte [V]</b>
<b>M48</b>	20	30	0,41	7,6/1,7	80	-60
<b>M49</b>	20	35	0,45			
<b>M50</b>	20	35	0,45			
<b>M51</b>	30	35	0,45			

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

Nestas deposições foi utilizado para o aquecimento da câmara duas lâmpadas de halogénio com uma potência de aquecimento de 40 W. Através do termopar foi possível determinar que a temperatura no substrato era cerca de 80 °C. No entanto, há que ter em conta que a temperatura varia durante o tempo de deposição devido ao aumento do bombardeamento atómico que faz com que haja transferência de calor por parte das partículas que chegam ao substrato.

### **3.1.2 Testes de permeação**

Inicialmente foram realizados testes de permeação com azoto a todas as membranas de modo a avaliar a capacidade destas em estancar gases que não o hidrogénio. Neste teste pretende-se que o caudal permeado de azoto seja o mais baixo possível.

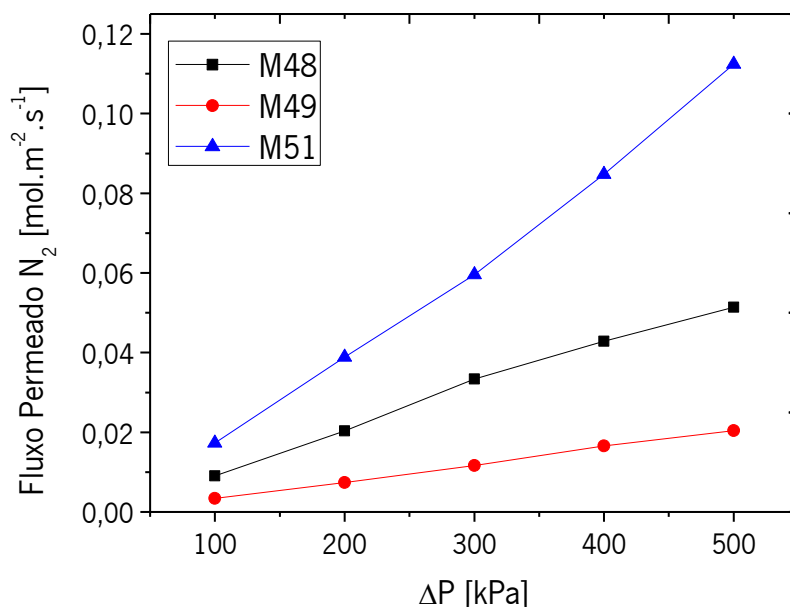
**Tabela 3.2 Caudal permeado de N<sub>2</sub> para as membranas de Pd-Ag da série 1, a uma diferença de pressão ( $\Delta P$ ) de 300 kPa e realizado à temperatura ambiente.**

<b>MB</b>	<b>M48</b>	<b>M49</b>	<b>M50</b>	<b>M51</b>
<b>Caudal Permeado [mL.min<sup>-1</sup>]</b>	74,5	26,1	336,1	133,0

Na Tabela 3.2, observa-se o caudal permeado de N<sub>2</sub> para as diferentes membranas, cujos parâmetros de medição no teste foram iguais entre elas. Os resultados obtidos para o caudal permeado são bastante dispersos entre si. Embora a M49 e M50 tenham os mesmos parâmetros de deposição, o caudal permeado de azoto por estas foi muito diferente. A M49 obteve o valor mais baixo e a M50 o valor mais elevado, entre todas analisadas. Há vários fatores que serão analisados mais à frente que podem afetar estes valores, mas o principal que mais pode afetar o caudal permeado de N<sub>2</sub> é a quantidade de defeitos e fugas que a membrana pode ter. Ao realizar o teste de fugas à M50, foi verificado que existiam vários defeitos que levaram à formação de fugas de gases. Devido à elevada quantidade de fugas não foi possível cobrir essas zonas todas. O teste de fugas foi realizado às restantes membranas sendo estas fugas seladas, resultando nos valores obtidos na Tabela 3.2.

De seguida é apresentado os resultados obtidos para o fluxo permeado das membranas M48, M49 e M51, pois foram as que revelaram menores caudais permeados de azoto. O fluxo permeado é obtido em unidades de mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, que demonstra a quantidade de gás permeado em função da área da membrana e do tempo. Na Figura 3.1 é apresentado o fluxo permeado para as diferentes membranas. O teste foi realizado à temperatura ambiente e a diferença de

pressão ( $\Delta P$ ) na membrana variou entre 100 e 500 kPa. Os valores foram calculados através do caudal permeado de  $N_2$ .

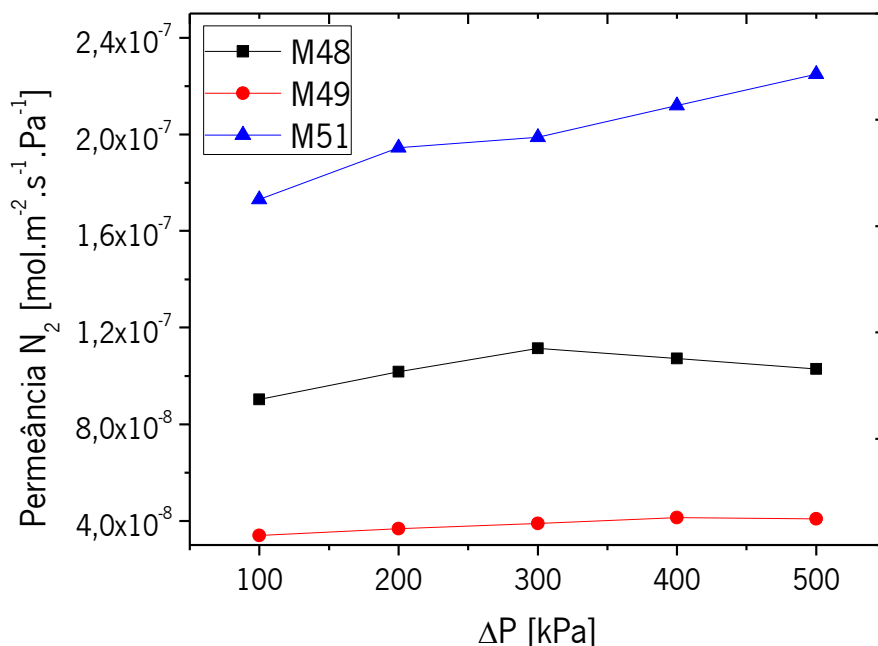


**Figura 3.1 Fluxo permeado de  $N_2$  para diferentes membranas de Pd-Ag. ( $\Delta P$  entre 100 e 500 kPa; teste realizado à temperatura ambiente).**

Ao analisar o fluxo permeado para diferentes membranas verifica-se que este varia em função da diferença de pressão, ou seja, quanto maior o  $\Delta P$ , maior é o fluxo permeado pela membrana. Este fenómeno está relacionado com a passagem de gás pela difusão de *Knudsen* ou por fluxo viscoso. Quando uma membrana não é totalmente estanque, esta deixa passar gases como o azoto por defeitos que existem ao longo da membrana. Normalmente, nestes defeitos o mecanismo de passagem de gás ocorre pela difusão de *Knudsen* ou por fluxo viscoso. O tipo de mecanismo irá depender essencialmente do diâmetro do defeito e do caminho livre das moléculas que estão a passar. Ao analisar o comportamento do fluxo permeado da M51, verifica-se através do declive acentuado que esta tem uma capacidade de estancar gases muito baixa. Os valores de fluxo permeado variam entre 0,01 e 0,11 mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, tendo o pior comportamento entre as três membranas em análise. Já a M49 tem um ligeiro aumento de fluxo permeado com o aumento do  $\Delta P$  (variação entre 0,003 e 0,020 mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), no entanto este não é tão acentuado como nas outras membranas. Há que ter em conta que estes fluxos permeados dependem essencialmente da quantidade de defeitos e poros que as membranas possuem. Quanto mais defeitos existirem, maior será o fluxo permeado.

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÊNIO ATÓMICO

Na Figura 3.2, é apresentado os valores obtidos para a permeância ao azoto. A permeância é uma unidade comum em testes de permeação e é dada em  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , onde o valor é dado em função do  $\Delta P$ . O teste foi realizado à temperatura ambiente e a diferença de pressão variou entre 100 e 500 kPa. Os valores foram calculados novamente através do caudal permeado.

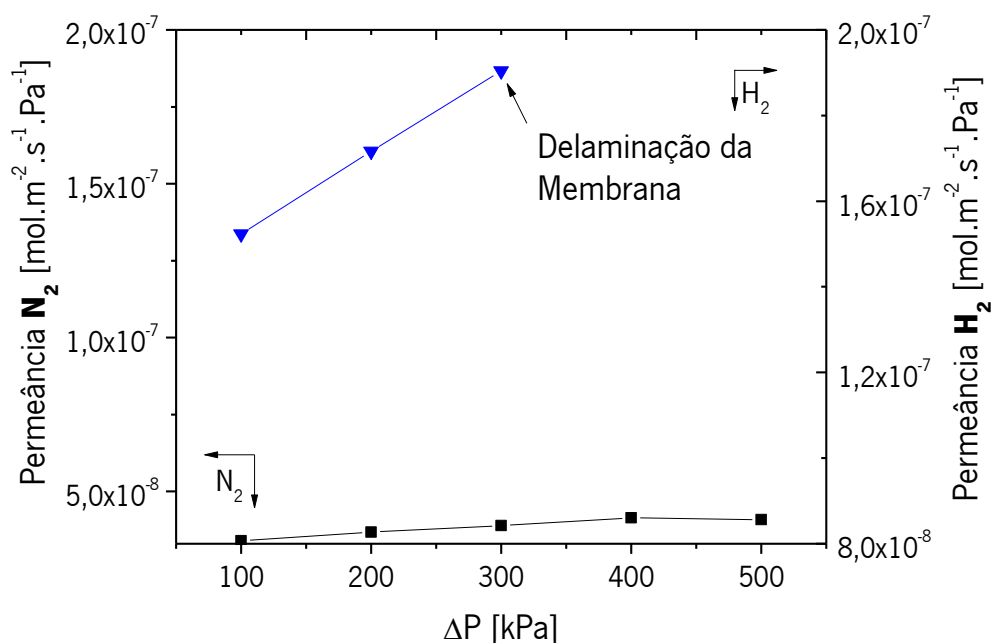


**Figura 3.2 Permeância ao N<sub>2</sub> de diferentes membranas de Pd-Ag. ( $\Delta P$  entre 100 e 500 kPa; teste realizado à temperatura ambiente)**

Através da análise da permeância ao azoto das diferentes membranas continua-se a verificar que a membrana que possui maior capacidade de ser estanque é a M49, com uma permeância de  $3,89 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , seguida da M48 com  $1,11 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  e por fim a M51 com  $1,89 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ , que possui a maior permeância (valores a um  $\Delta P$  de 300 kPa). A membrana M49 possui o comportamento mais desejável visto que os seus valores de permeância além de serem os menores, também são os mais estáveis embora se verifique um ligeiro aumento dos valores com o aumento do  $\Delta P$ . Tanto a M48 como M51, possuem valores de permeância de quase uma ordem de grandeza acima da M49, bem como os valores de permeância em função do  $\Delta P$  oscilam muito. Isto pode estar relacionado com a existência de um número elevado de defeitos e zonas porosas ao longo da membrana que levam a este tipo de valores.

### CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tendo em conta que a membrana M49 é a que apresenta melhor capacidade de estanquidade, procedeu-se à realização do teste de seletividade entre hidrogénio e azoto. Na Figura 3.3 é apresentado a permeância obtida para o azoto e hidrogénio. O teste foi realizado à temperatura ambiente, visto que nesta membrana foi necessário selar algumas fugas com *Araldite*, levando a que não fosse possível realizar o teste a altas temperaturas como seria ideal.



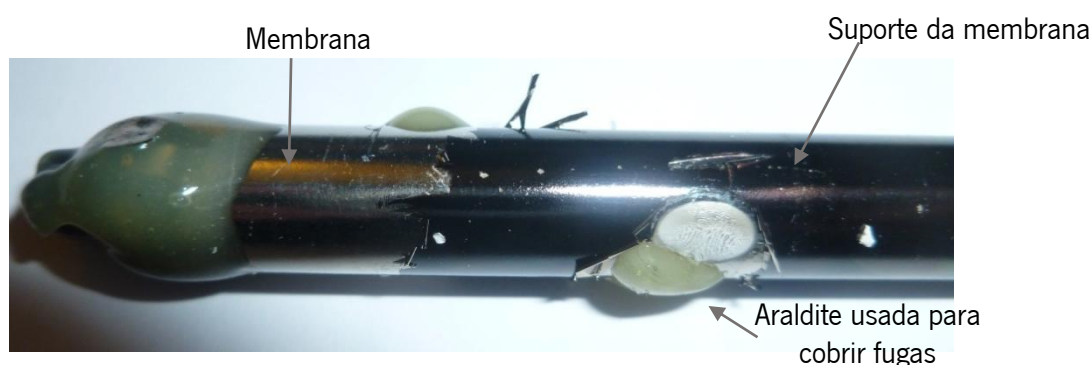
**Figura 3.3 Permeância para azoto e hidrogénio na membrana M49 em função da diferença de pressão. (teste realizado à temperatura ambiente)**

Ao analisar a permeância obtida na membrana M49 para azoto e hidrogénio é possível observar que para um  $\Delta P$  de 300 kPa foi obtido para o  $N_2$  uma permeância de  $3,89 \times 10^{-8} mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$  e para o hidrogénio uma permeância de  $1,90 \times 10^{-7} mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ . Através destes valores verifica-se que existe uma maior passagem de hidrogénio na membrana do que azoto, demonstrando a seletividade da membrana em relação a estes dois gases. Na Tabela 3.3 observa-se que a seletividade obtida foi de um fator de cerca de 4,4, o que ao comparar com resultados apresentados anteriormente se verifica que este valor é relativamente baixo. Esta baixa seletividade pode estar relacionada com dois fatores: em primeiro, pode dever-se à quantidade de defeitos que a membrana possui ainda ser elevado, sendo necessário melhorar a capacidade da membrana estancar gases que não o hidrogénio. O segundo relaciona-se com a temperatura a que se realizou o teste. A temperaturas mais baixas como a utilizada, o mecanismo de sorção-difusão pode não estar ativado. É necessário realizar este tipo de teste a temperaturas acima de 200 °C de modo a fornecer à membrana a energia de ativação

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

necessária para que haja passagem de hidrogénio. Também acima destas temperaturas é possível evitar fenómenos como a fragilização do hidrogénio que provoca a delaminação da membrana. A delaminação da membrana ocorre devido à tensão provocada pela formação da fase Pd-H durante o teste de permeação com hidrogénio [25]. Este fenómeno foi observado na membrana M49, tendo o teste sido interrompido a um  $\Delta P$  de 300 kPa, como se pode observar na Figura 3.3. A referida delaminação após o teste pode ser observado na Figura 3.4, onde a membrana depositada delaminou, deixando à vista o suporte onde esta foi depositada.

Ao analisar os valores obtidos de permeância ao hidrogénio, pode-se observar que estes variam entre  $1,50 \times 10^{-7}$  e  $1,90 \times 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>, mostrando que com o aumento do  $\Delta P$ , a permeância aumenta. Este fenómeno pode estar relacionado com o aumento de passagem H<sub>2</sub> pelos defeitos existentes na membrana. Embora exista uma seletividade por parte da membrana em relação ao hidrogénio e ao azoto, há que ter em conta que o azoto apenas é permeado pelos mecanismos de difusão de *Knudsen* e fluxo viscoso. No entanto, o hidrogénio pode ser permeado por vários mecanismos. Seria desejado que o hidrogénio apenas fosse permeado pelo mecanismo de sorção-difusão, mas também existe passagem de gás pelos mecanismos de difusão de *Knudsen* e fluxo viscoso, existindo assim diferente contribuições destes para a passagem do hidrogénio. Tendo em conta que a seletividade obtida e que a permeância do hidrogénio aumenta com o aumento do  $\Delta P$ , há a possibilidade de que a contribuição dos mecanismos de fluxo viscoso e de difusão de *Knudsen* seja dominante no processo de permeância do hidrogénio através de defeitos e porosidade da membrana.



**Figura 3.4 Observação da delaminação da membrana M49 ocorrido após teste de seletividade.**

Na tabela seguinte, observa-se os resultados finais obtidos de permeância para a membrana M49. Aqui apresentam-se as características gerais da membrana, sendo que a



### CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

espessura desta foi estimada através de uma membrana depositada com os mesmos parâmetros.

**Tabela 3.3 Resultados gerais obtidos de permeância para a membrana M49.**

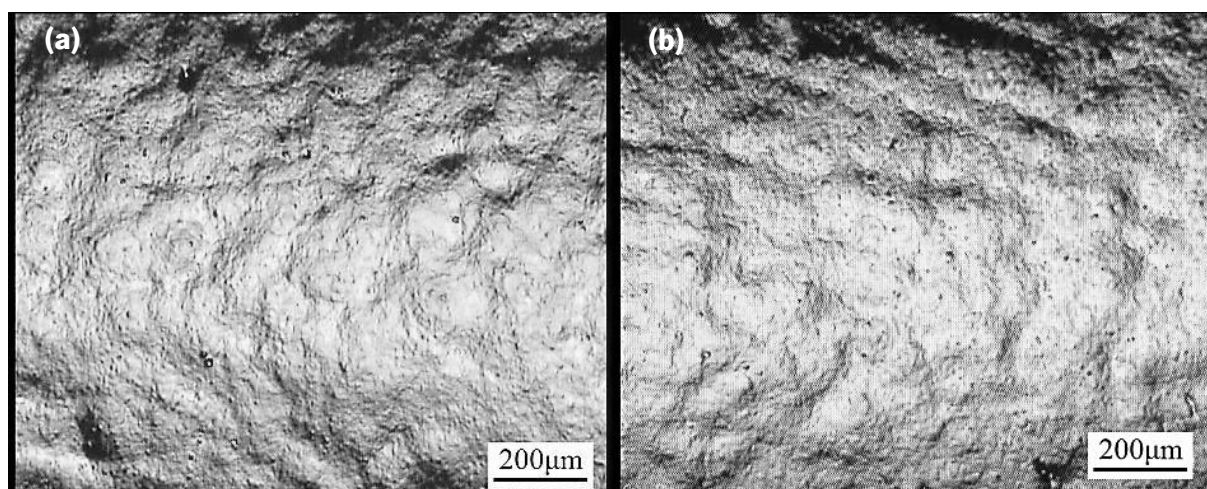
<b>Tipo de Membrana</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b><math>\Delta P</math> [kPa]</b>	<b>Espessura [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Fuxo <math>\text{H}_2</math> [<math>\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}</math>]</b>	<b>Permeância <math>\text{H}_2</math> [<math>\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}</math>]</b>	<b><math>\alpha</math> (<math>\text{H}_2/\text{N}_2</math>)</b>
Pd-Ag/Pd-YSZ- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Ambiente	300	0,6	0,06	$1,9 \times 10^{-7}$	4,4

De um modo geral verifica-se que o fluxo permeado de hidrogénio necessita de aumentar, tal como a seletividade da membrana de modo a alcançar membranas com melhores resultados. Nos seguintes subcapítulos as membranas serão estudadas e caracterizadas de modo a encontrar métodos de melhorar a sua performance.

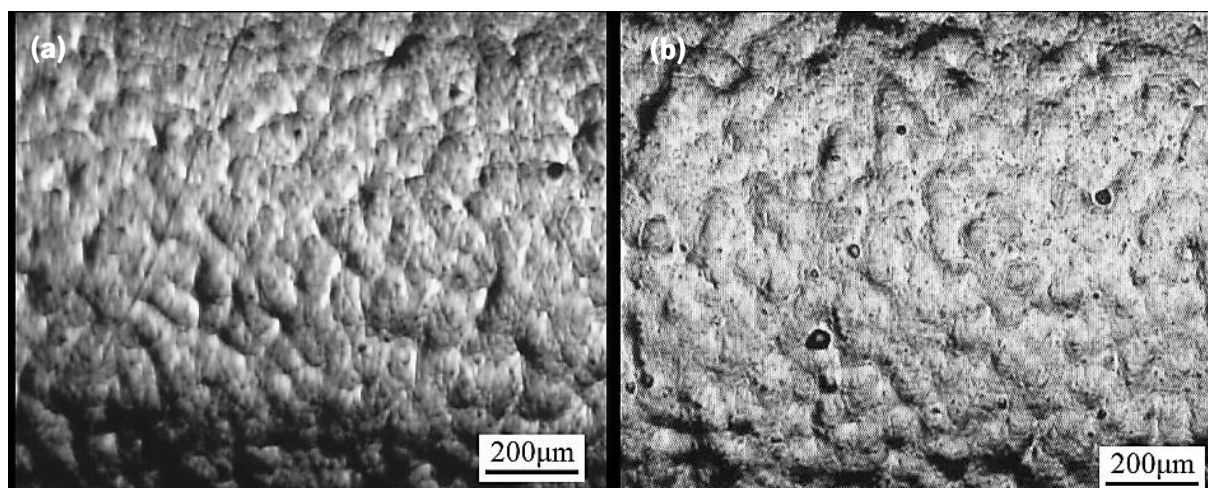
#### 3.1.3 Microscopia ótica

De seguida serão apresentados os resultados obtidos com a análise da superfície das membranas ao microscópio ótico. A análise foi efetuada antes e depois da deposição da membrana de Pd-Ag. O estudo destas superfícies foi feito como método de controlo e avaliação da qualidade da superfície dos suportes, nomeadamente quanto à quantidade defeitos e rugosidade.

Na Figura 3.5 e Figura 3.6 é apresentado a análise microscópica feita à superfície das membranas M49 e M50 à mesma ampliação (50x). Deve ser relembrado que a membrana M49 apresentou um caudal permeado de azoto de  $26,06 \text{ mL.min}^{-1}$  e a M50 um caudal de  $336,1 \text{ mL.min}^{-1}$ .



**Figura 3.5 Análise microscópica da superfície da membrana M49: (a) antes da deposição; (b) após deposição.**



**Figura 3.6 Análise microscópica da superfície da membrana M50: (a) antes da deposição; (b) após deposição.**

Assim, é possível observar nestas figuras anteriores a superfície de duas membranas que tiveram valores de permeância muito distintos, no que diz respeito à sua capacidade de estancar azoto. Além disso há que ter em conta que ambas membranas foram depositadas com parâmetros iguais.

Na Figura 3.5(a) relativa à membrana M49 pode-se observar o resultado obtido na superfície do suporte (antes deposição), ou seja, após o processo de deposição de sol-gel e o *seeding* de paládio. Ao observar a figura verifica-se que esta consiste numa superfície de um modo geral uniforme e lisa, embora exista alguma ondulação na superfície, porém suave. Já ao observar a superfície da membrana M50 (antes da deposição), verifica-se que o processo de deposição de sol-gel não foi tão uniforme, o que fez com a superfície revelasse uma rugosidade maior.

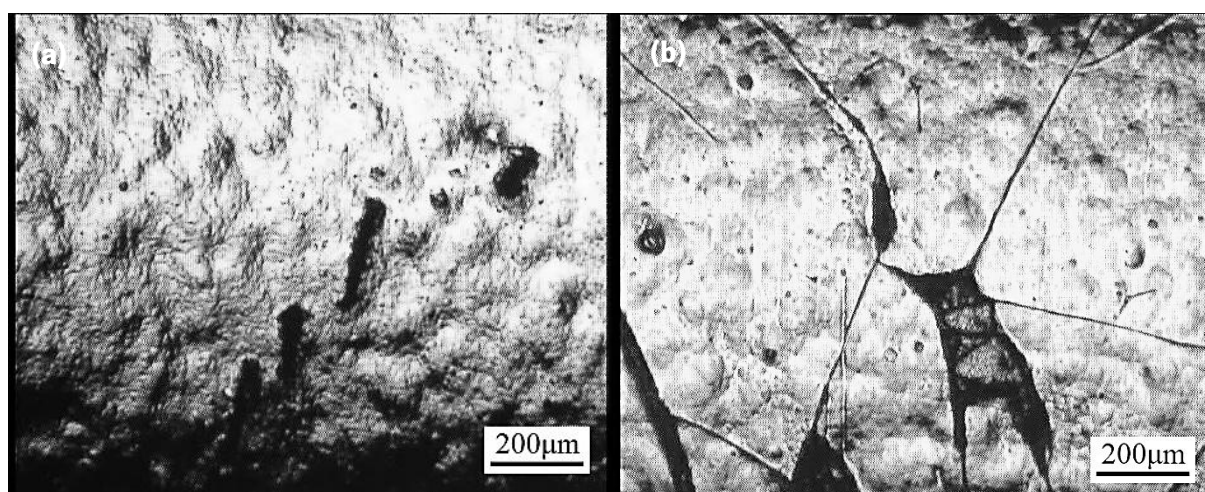
Com a observação das Figuras 3.5(b) e 3.6(b) relativas a ambas membranas depois da deposição é possível verificar que a imagem obtida é muito semelhante em relação à imagem obtida antes da deposição. Isto revela que a técnica de *sputtering* por magnetrão permite a deposição de uma membrana capaz de reproduzir a superfície que lhe antecede. Neste caso a superfície obtida após a deposição do sol-gel. Isto pode ser vantajoso ou não, dependendo do tipo de superfície em que pretendemos depositar.

De um modo geral, ao comparar as membranas M49 e M50, verifica-se que a membrana M49 é mais lisa e uniforme. Isto pode afetar diretamente os valores obtidos no caudal permeado de azoto. Uma superfície mais rugosa pode acentuar o efeito sombra durante

### CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

a deposição da membrana que levará a que a esta, não seja completamente coberta através da formação de porosidade no material que está a ser depositado. Isto pode explicar a discrepância entre os valores de caudal permeado de azoto nestas membranas, no entanto existe outro fator que pode afetar a capacidade da membrana estancar gases, os defeitos ao longo da superfície.

Na Figura 3.7 é apresentado alguns defeitos superficiais encontrados em membranas analisadas após a sua deposição. Seria mais preciso detetar este tipo de defeitos e quantifica-los ao longo das diferentes membranas, no entanto devido ao formato tubular destas e à sua extensão, não foi possível realizar a tarefa.



**Figura 3.7 Análise microscópica de alguns defeitos superficiais encontrados após a deposição das membranas: (a) zona central; (b) interface com vidro.**

Na figura anterior encontra-se duas imagens de exemplos de defeitos encontrados através da análise das membranas no microscópio ótico. Na imagem da esquerda é possível observar um defeito superficial comum encontrado em várias membranas. Este defeito consiste em pequenas zonas, que podem ter diferentes áreas e formas onde não houve material depositado. Este defeito já existia antes da deposição, estando na superfície do sol-gel. Tendo em conta que o defeito possui alguma profundidade, a técnica utilizada para a deposição não foi capaz de cobrir o defeito, originando um defeito onde ocorre fuga de gases. Tal como foi observado anteriormente, a técnica de *sputtering* por magnetron possui a limitação de cobrir áreas com geometrias complexas como é o presente caso [8].

Outro tipo de defeitos encontrados relaciona-se com a interface entre suporte de alumina com o vidro usado nas bordas da membrana. A interface entre estes dois materiais, deve ser suave e é necessário evitar a formação de zonas no suporte de alumina onde a superfície estala deixando fissuras na superfície do sol-gel. Este fenómeno pode ser observado na Figura

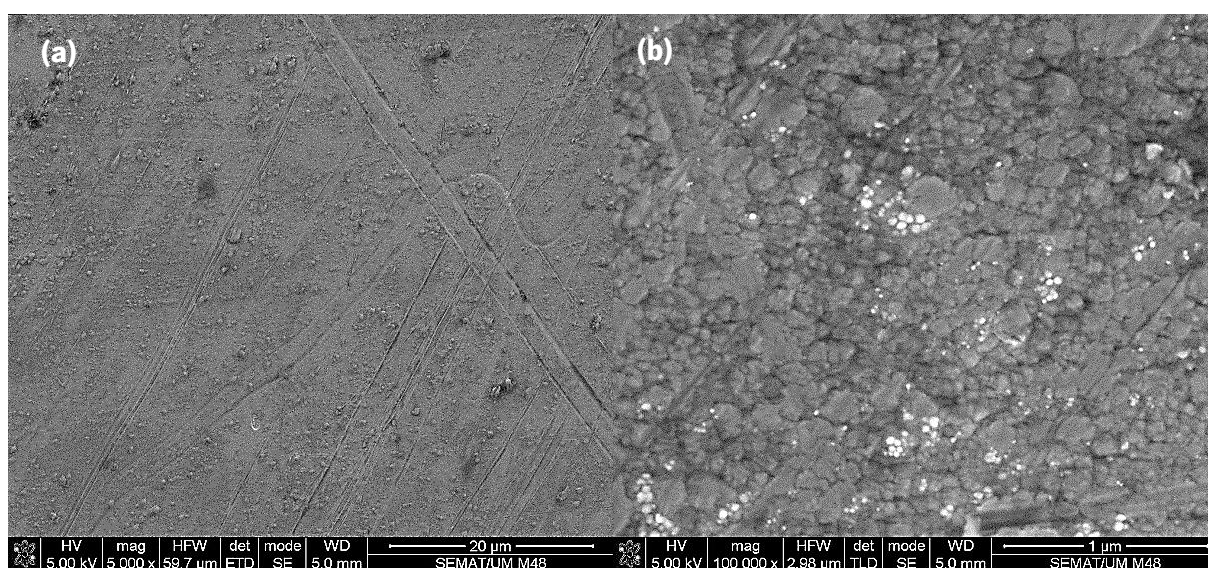
## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

3.7(b), onde se observam várias fissuras que originam várias fugas ao longo da membrana. Mais uma vez a técnica de deposição da membrana não consegue cobrir estes defeitos que provém de etapas anteriores.

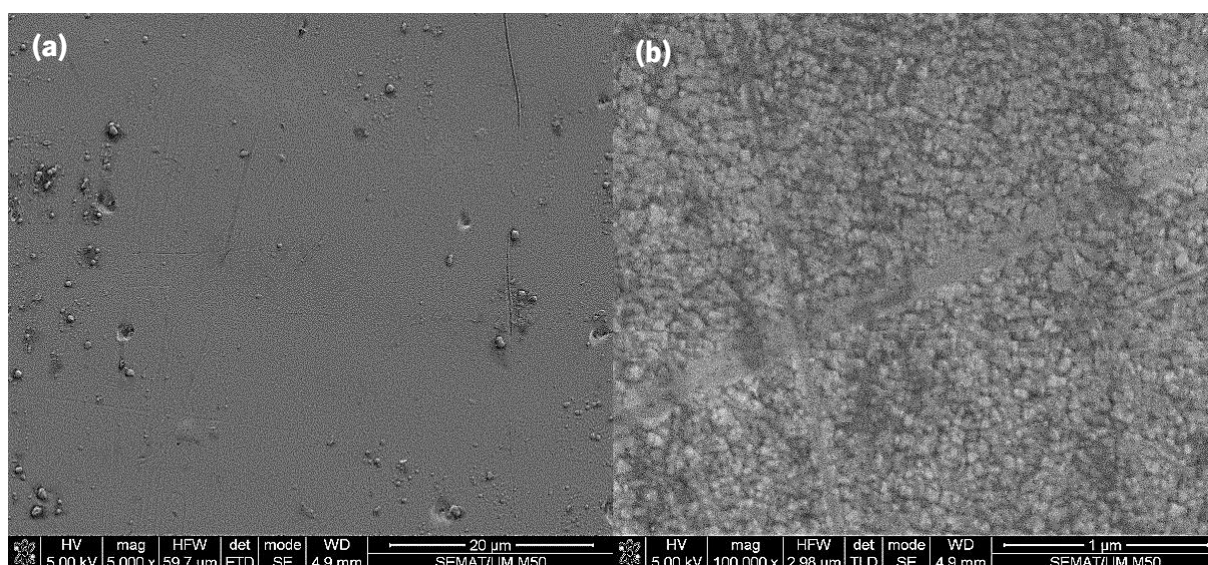
### 3.1.4 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Neste trabalho foi utilizada a técnica de microscopia electrónica de varrimento de modo analisar com maior pormenor o tipo de crescimento e morfologia obtida nas membranas. Com esta técnica é possível alcançar ampliações maiores em comparação com a microscopia ótica usada anteriormente. Foi ainda determinado a composição química das membranas analisadas bem como a sua espessura através da secção de corte.

Na Figura 3.8 e Figura 3.9 são apresentados os resultados relativos às membranas M48 e M50, depositadas com pressões de trabalho 0,41 e 0,45 Pa, respetivamente. A membrana M48 apresentou um caudal permeado de azoto a um  $\Delta P$  de 300 kPa de  $74,52 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e a M50 um caudal permeado de  $336,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 3.8** Micrografia da superfície na membrana M48 a diferentes ampliações. (a) 5.000x; (b) 100.000x.



**Figura 3.9** Micrografia da superfície na membrana M50 a diferentes ampliações. (a) 5.000x; (b) 100.000x.

Existem dois fatores que podem afetar a morfologia obtida na membrana. O primeiro está relacionado com os parâmetros de deposição utilizados, sendo os mais importantes a temperatura do substrato e pressão de trabalho, tal como foi visto anteriormente pelo modelo *Thornton* [8]. Outro fator importante é a superfície do substrato usado. Tal como foi visto nos resultados obtidos por microscopia ótica, a técnica de *sputtering* por magnetrão consegue replicar a textura do substrato.

Ao analisar a Figura 3.8, onde se encontram imagens da superfície da membrana M48, a uma ampliação de 5.000x. Verifica-se que existe uma elevada rugosidade da membrana e vários defeitos pontuais. Ao analisar a uma ampliação de 100.000x é possível observar o tipo de crescimento colunar que é obtido. Este é caracterizado por ser razoavelmente compacto, o crescimento dos grãos é muito heterogêneo, levando a que estes possuam tamanhos e formas diferentes ao longo da área em análise.

Já ao analisar a morfologia obtida para a membrana M50, na Figura 3.9, verifica-se um crescimento diferente. A superfície da membrana a uma ampliação de 5.000x é mais lisa, comparativamente com a M48. No entanto, ainda se verificam alguns defeitos pontuais ao longo da superfície. Ao observar a superfície com maior ampliação, é possível observar um crescimento colunar bastante densificado, com grãos colunares relativamente pequenos e com tamanho e forma homogênea, típico da zona T do modelo de *Thornton*. Uma estrutura compacta, homogênea e com baixa rugosidade é importante para a obtenção de uma membrana estanque. O aparecimento de defeitos pontuais na superfície da membrana, bem



## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

como o efeito sombra provocado pela rugosidade podem levar à formação de zonas não completamente cobertas na membrana causando fugas. Estes tipos de fugas, comparativamente com as fugas observadas ao microscópio ótico, são diferentes, pois possuem tamanho menor (alguns nanómetros). O efeito sombra durante a deposição é causado pelos “montes e vales” que existem na superfície do suporte leva a formação de vazios ou *pin-holes*.

Pela análise dos crescimentos colunares obtidos seria de esperar que fosse a M50 aquela que tivesse maior capacidade de estancar gases, no entanto esta membrana possui muitas fugas devido a defeitos superficiais de maior tamanho que contribuíram para um maior caudal permeado de azoto. Já a M48, embora possua um crescimento colunar mais heterogéneo, conseguiu ter uma maior capacidade de ser estanque ao azoto. Foi impossível observar o efeito da pressão de trabalho durante a deposição de filmes de Pd-Ag na morfologia obtida nestas membranas visto que a variação da pressão não foi o suficiente para que se observasse alterações relevantes.

Na Tabela 3.4 encontram-se os resultados obtidos para a adição de prata na composição química da membrana em relação ao paládio, bem como a espessura média obtida ao longo do comprimento das membranas M48 e M50.

**Tabela 3.4 Resultados obtidos para a adição de prata [%wt.] e espessura média das membranas M48 e M50.**

<b>MB</b>	<b>Pressão de Trabalho [Pa]</b>	<b>Adição de Ag [%wt.]</b>	<b>Espessura Média [µm]</b>
<b>M48</b>	0,41	18,9(18)	Não medido
<b>M50</b>	0,45	15,2(29)	0,56(8)

Ao analisar a composição química obtida nas membranas M48 e M50, verifica-se que a M48 obteve uma maior adição de prata comparativamente à M50. Isto pode estar relacionado com a taxa de pulverização dos materiais que são depositados. A taxa de pulverização varia consoante a pressão utilizada durante a deposição, existindo a possibilidade de que com uma maior pressão de trabalho haja um maior rendimento de pulverização de paládio, aumentando a sua quantidade relativa à prata. Também é necessário ter em conta que menores pressões de trabalho como na M48, podem fazer com que as partículas ao chegar ao suporte possuam elevada energia, ocorrendo o fenómeno de repulverização. Aqui as partículas chegam ao suporte e são novamente arrancadas devido à sua elevada energia. De um modo geral será necessário

## CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

umentar a adição de prata nas próximas membranas produzidas de modo a alcançar a adição ideal (23 %wt.).

Por fim, obteve-se uma espessura média na membrana M50 de cerca de 0,56  $\mu\text{m}$ . Já na M48 não foi possível efetuar a medição da espessura.

### 3.2 Série 2 - Efeito da temperatura e tempo de deposição

Nesta parte do trabalho será apresentado uma nova série de membranas, com um tipo de suporte diferente. Este consistia num suporte assimétrico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com um diâmetro de poro médio de 5 nm. Neste caso de suporte não há nenhuma pré-deposição de sol-gel ou *seeding*, pelo que pode simplificar o processo todo da preparação da membrana. No entanto, após uma pesquisa verificou-se que a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que é uma fase metastável da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apenas é estável até cerca de 527 °C. Acima de 1100 °C ocorre a transformação da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sendo esta irreversível. Neste processo de transformação ocorre coalescência das partículas. Tendo em conta que o suporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sofreu um processo de vitrificação a 1150 °C, suspeita-se que com isso possa ter ocorrido uma transição de fase na alumina. Tendo em conta que há coalescência das partículas nesta transição, pode levar a um aumento do tamanho do poro na superfície, sendo necessário ter em conta este fator na discussão da apresentação dos próximos resultados [56].

#### 3.2.1 Parâmetros de deposição PVD

Na deposição deste conjunto de membranas pretendeu-se essencialmente estudar o efeito do tempo de deposição e da temperatura no substrato durante a deposição. Sabe-se que um aumento no tempo de deposição vai aumentar diretamente a espessura da membrana pelo que pode influenciar a capacidade da membrana em estancar o azoto. Já a temperatura de deposição pode afetar a difusão atômica durante o crescimento da membrana, originando morfologias diferentes. Na Tabela 3.5 são apresentados os parâmetros utilizados durante a deposição das membranas pela técnica de *sputtering* por magnetrão.

**Tabela 3.5 Parâmetros de deposição utilizados pela técnica de *sputtering* por magnetrão para as membranas Pd-Ag da série 2.**

MB	Tempo de Deposição [min]	Fluxo de Árgon [sccm]	Pressão de Trabalho [Pa]	$J_{\text{Pd}}/J_{\text{Ag}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	Temperatura no Substrato [°C]	Polarização do Suporte [V]
M67	20	35	0,29	7,6/1,7	150	-60
M68	40	35	0,29		Ambiente	
M69	20	35	0,29		Ambiente	

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

Para estas deposições, apesar do fluxo de árgon ser igual às membranas depositadas na série 1, o medidor de pressão neste conjunto de membranas encontrava-se descalibrado. Este problema levou a que a pressão lida no medidor fosse mais baixa. A membrana M67 foi depositada com uma temperatura do substrato mais elevada em relação às anteriores. Já as membranas M68 e M69 foram depositadas à temperatura ambiente. No entanto, durante uma deposição utilizando a técnica de *sputtering* por magnetron, mesmo à temperatura ambiente, facilmente se atinge temperaturas no substrato à volta dos 100 °C. Isto devido ao bombardeamento energético das partículas que libertam energia, aquecendo o suporte onde está a ser depositada a membrana.

### 3.2.2 Testes de permeação

De seguida são apresentados os resultados obtidos para os testes de permeação às membranas. Neste caso apenas foi medido o caudal permeado de azoto de modo a avaliar a estanquidade das membranas. Na Tabela 3.6 são apresentados os resultados obtidos para os testes de permeação das membranas M67, 68 e 69. O teste foi realizado a uma diferença de pressão de 300 kPa à temperatura ambiente.

**Tabela 3.6 Caudal permeado de N<sub>2</sub> para as membranas da série 2, a um  $\Delta P$  de 300 kPa e realizado à temperatura ambiente.**

<b>MB</b>	<b>M67</b>	<b>M68</b>	<b>M69</b>
<b>Caudal Permeado [mL.min<sup>-1</sup>]</b>	963,3	356,4	1190

Ao analisar os resultados obtidos para o caudal permeado de azoto às diferentes membranas, pode-se verificar que de um modo geral os valores são mais elevados comparativamente com a série 1. Por esta razão o caudal permeado apenas foi medido a um  $\Delta P$  de 300 kPa e não às restantes diferenças de pressão. Em todas as membranas procedeu-se ao teste de fugas com azoto de modo a encontrar possíveis fugas de gás, mas não foram reveladas fugas.

É possível observar o efeito do tempo de deposição na capacidade das membranas estancar gases. No caso da M69 que teve um tempo de deposição de 20 minutos, foi obtido um caudal permeado de azoto de 1190 mL.min<sup>-1</sup>. Já na M68 que teve um tempo de deposição de 40 minutos, obteve-se um caudal permeado de 356,4 mL.min<sup>-1</sup>. Com estes valores, é possível observar que com o aumento do tempo de deposição é possível melhorar a capacidade da



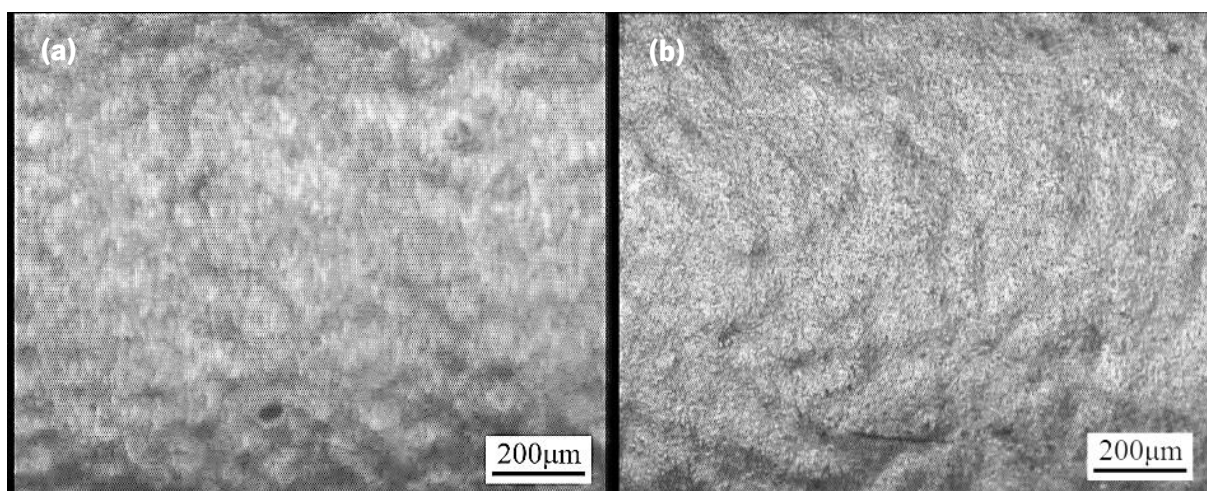
### CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

membrana estancar o azoto, embora o valor atingido não seja tão baixo como os valores da série 1.

Ao comparar a M67 que foi depositada com uma temperatura de cerca de 150 °C e a M69 onde a deposição foi feita à temperatura ambiente, é possível verificar o efeito da temperatura. Assumindo que não existe qualquer influência dos suportes de alumina nos resultados de permeação, verifica-se que na M67 foi obtido um caudal permeado de azoto de 963,3 mL.min<sup>-1</sup>, que é menor em relação ao caudal permeado da M69 (1190 mL.min<sup>-1</sup>). Isto pode estar relacionado com o efeito da temperatura aplicada no suporte durante a deposição, onde o aumento da temperatura durante a deposição aumenta a difusão e a mobilidade atômica. O aumento da difusão atômica permite um aumento na mobilidade dos átomos que chegam à superfície do suporte, que por sua vez irão originar uma membrana mais compacta e também mais estanque a gases como o N<sub>2</sub>. No entanto, o efeito que a temperatura provoca na estanquidade da membrana não é tão elevado como o efeito que o tempo de deposição tem.

#### 3.2.3 Microscopia ótica

Mais uma vez foi utilizada a microscopia ótica para a análise da superfície das membranas. Neste caso apenas foi observada a membrana após a deposição. O objetivo desta análise é encontrar defeitos superficiais que pudessem afetar a estanqueabilidade da membrana ao azoto. Na Figura 3.10 são apresentadas imagens da superfície das membranas M67 e M68. É de lembrar que os caudais permeados de azoto nestas membranas foram de 963,3 mL.min<sup>-1</sup> e 356,4 mL.min<sup>-1</sup>, respetivamente.



**Figura 3.10 Análise microscópica da superfície das membranas de Pd-Ag. (a) M67; (b) M68.**

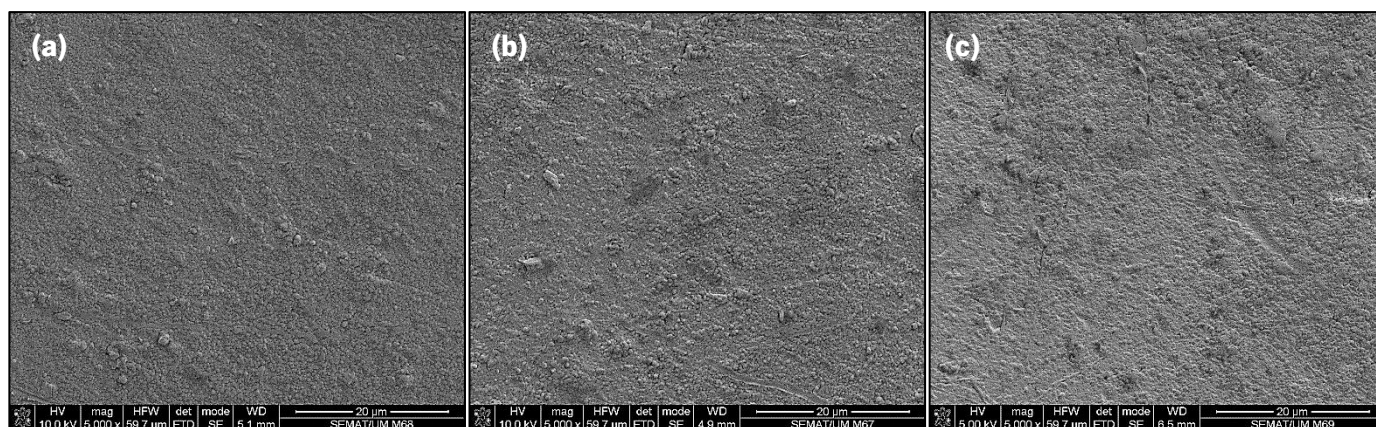
Ao analisar as imagens obtidas pela microscopia ótica nestas duas membranas, verifica-se que ambas possuem uma superfície semelhante após a deposição. Tanto a M67 como a M68

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

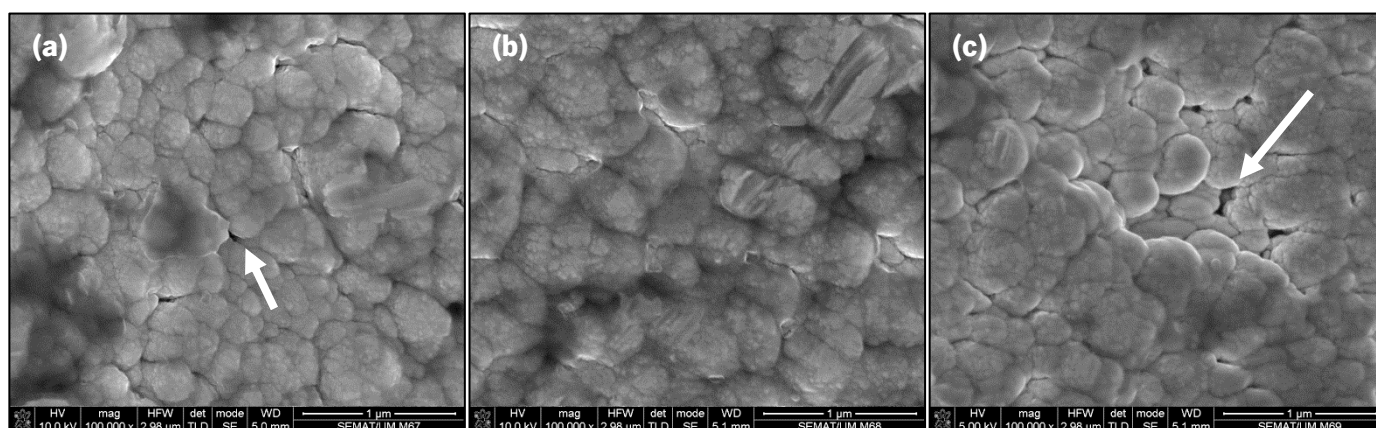
resultaram em deposições uniformes sem qualquer tipo de defeitos superficiais. Isto vai de encontro com o facto de ao ser realizado o teste fugas, não ter sido detetada nenhuma fuga. No entanto, continua por justificar o facto de estas membranas terem uma menor capacidade em estancar gases como o azoto, relativamente às membranas da série 1.

### 3.2.4 Microscopia electrónica de varrimento

Foi novamente utilizada a técnica de microscopia electrónica de varrimento de modo a analisar a maior ampliação a morfologia obtida nas membranas formadas. Existe novamente vários parâmetros que podem afetar o crescimento da membrana visto que o suporte onde esta é depositada é diferente da série 1, bem como os parâmetros de deposição que foram estudados. De seguida é apresentado um conjunto de resultados obtidos nas Figura 3.11 e Figura 3.12 relativos à morfologia das membranas.



**Figura 3.11** Micrografia da superfície obtida para diferentes membranas a 5.000x de ampliação. (a) M67; (b) M68 e (c) M69.



**Figura 3.12** Micrografia da superfície obtida para diferentes membranas de Pd-Ag a 100.000x de ampliação: (a) M67; (b) M68 e (c) M69.

### CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

---

Com esta análise feita à morfologia da superfície das membranas pretende-se estudar três efeitos. O primeiro será a influência do tipo de suporte utilizado na deposição da membrana, que influencia o tipo de defeitos obtidos, tais como a rugosidade da membrana e a densificação desta. O segundo e terceiro correspondem aos parâmetros de deposição da membrana onde neste caso se pretendeu estudar o efeito da temperatura no substrato e do tempo de deposição.

Ao analisar a Figura 3.11 é possível observar a superfície das três membranas à mesma ampliação de 5.000x. De um modo geral, as três superfícies são semelhantes entre si, não havendo grandes diferenças. Ao analisar a superfície de todas as membranas, verifica-se que estas possuem o mesmo nível de rugosidade. Esta rugosidade na membrana está relacionada diretamente com o tipo de suporte usado. A rugosidade que o suporte de alumina tem, afeta o crescimento do filme. Além disso, observa-se que o crescimento não é muito compacto, pois a esta ampliação já é possível observar algum crescimento colunar.

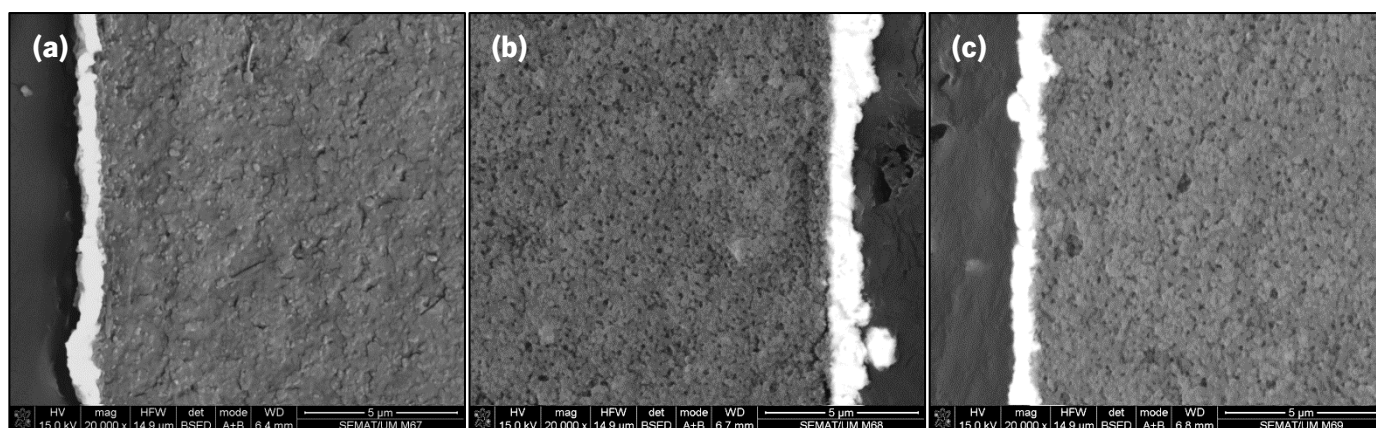
Na Figura 3.12, observa-se as mesmas superfícies das membranas a uma ampliação maior (100.000x). Esta ampliação permite observar com mais pormenor o crescimento colunar obtido nas membranas e a sua morfologia. Ao analisar a Figura 3.12(a) verifica-se que esta possui um crescimento colunar caracterizado por colunas razoavelmente densificadas. No entanto, verifica-se que em alguns pontos da estrutura colunar existem vazios entres as colunas. Estes vazios com apenas algumas dezenas de nanómetros de diâmetro, podem dar origem a fugas que afetam o caudal permeado de azoto, diminuindo a estanquidade da membrana. Estes pequenos vazios ou poros podem formar-se por dois métodos. A rugosidade que o suporte de alumina possui pode acentuar o efeito sombra que ocorre no crescimento da membrana deixando vazios por preencher. O outro fator pode estar relacionado com a transição da fase da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , onde pode ter ocorrido coalescência das partículas e aumento do tamanho de poro médio. Este aumento de tamanho de poro, faz com que durante o crescimento da membrana não haja cobertura completa dos poros do suporte, que consequentemente causará porosidade na membrana obtida.

Ao comparar a estrutura colunar obtida na membrana M67 com a M69, sendo que a diferença entre estas é a temperatura utilizada no suporte durante a deposição, não se verifica alterações. A membrana M69 possui alguns vazios entre os grãos colunares, tal com a M67. Assim, a utilização de uma temperatura de 150 °C durante a deposição não afeta substancialmente a estrutura colunar obtida na membrana para este caso. Já ao comparar a membrana M68 com a M69, onde a diferença entre estas está no tempo de deposição, verifica-

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE Pd-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

se que na M68 há a diminuição de porosidade na estrutura colunar da membrana formada. Isto pode estar relacionado com tempo de deposição que influencia diretamente a espessura da membrana. Uma maior espessura da membrana leva a que um maior número de poros ou vazios sejam cobertos pelo filme, resultando numa melhor eficiência a estancar o azoto. No entanto, este aumento do tempo de deposição parece não ter sido o suficiente para originar uma membrana completamente estanque. Assim, pensa-se que ainda possa existir ao longo da superfície da membrana M68 poros ou vazios com dimensões muito pequenas que afetam os valores da permeância.

Ao analisar a Figura 3.13, onde pode ser observada a secção de corte das diferentes membranas depositadas nesta série, verifica-se a boa adesão da membrana de Pd-Ag ao suporte. Nota-se que a espessura da membrana não é igual em toda a sua secção. Isto pode estar novamente relacionado com o efeito sombra provocado pela rugosidade do suporte alumina.



**Figura 3.13** Secção de corte obtida para diferentes membranas de Pd-Ag à mesma ampliação. (a) M67; (b) M68 e (c) M69.

Por fim, é apresentado na Tabela 3.7 os resultados relativos à análise de composição química destas membranas, bem como a espessura média obtida em cada uma.

**Tabela 3.7** Resultados obtidos para a adição de prata [%wt.] e espessura média das membranas M67, M68 e M69.

MB	Tempo	Temperatura Substrato [°C]	Adição de Ag [%wt.]	Espessura Média [µm]
<b>M67</b>	20	150	22,87(19)	0,55(15)
<b>M68</b>	40	Ambiente	Não medido	0,83(13)
<b>M69</b>	20	Ambiente	17,83(119)	0,54(9)

Relativamente à composição química na adição de prata em relação ao paládio, obtida para as membranas M67 e M69 verifica-se uma diferença percentual de 5 pontos entre estas. Para a M67, que foi depositada a uma temperatura maior, foi obtida uma adição de 22,87 %wt. de prata. Já para a M69 que foi depositada à temperatura ambiente verificou-se uma descida na adição de prata para 17,83 %wt.. Assim, observa-se que para uma maior temperatura usada no processo de deposição ocorre um aumento de adição de prata na membrana formada. Isto pode estar relacionado novamente com o rendimento de pulverização da prata que aumentou com a temperatura. Com o aumento da temperatura durante a deposição, a energia dos iões incidentes do gás de pulverização aumenta, provocando um aumento do rendimento de pulverização, sendo este mais notado na prata.

Relativamente à espessura média obtida nas membranas em análise, verificou-se que a M67 e M69 com tempos de deposição semelhantes possuem espessuras aproximadamente iguais, 0,55  $\mu\text{m}$  e 0,54  $\mu\text{m}$ , respetivamente sendo que a utilização de temperatura não influencia a espessura da membrana. Já a M68 que possui um tempo de deposição duas vezes maior do que as restantes, obteve uma espessura média de 0,83  $\mu\text{m}$ , sendo este valor mais elevado comparativamente com as restantes.

### **3.3 Efeito de tratamento térmico**

O efeito da realização de tratamentos térmicos em membranas relativamente à permeância ao hidrogénio tem vindo a ser estudado por vários autores. No tratamento térmico realizado ao ar pode ocorrer um aumento da rugosidade da membrana, promovendo o aumento da permeância ao hidrogénio, devido à maior área superficial disponível [34].

Nesta etapa foram utilizados segmentos das membranas estudadas anteriormente na série 1 e 2, que foram anteriormente cortadas para análise em MEV, tendo sido reutilizados para o tratamento térmico. Assim, foram escolhidas para o estudo as membranas M50 da série 1 e a M69 da série 2. Estas possuem diferentes suportes de alumina, que originaram diferentes crescimentos nas membranas. Na Tabela 3.8 é possível observar os dados obtidos destas duas membranas.

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE Pd-Ag PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

**Tabela 3.8 Dados gerais sobre as membranas de Pd-Ag usadas para o estudo do efeito do tratamento térmico.**

<b>MB</b>	<b>Tipo de suporte</b>	<b>Tempo de deposição [min]</b>	<b>Fluxo de árgon [sccm]</b>	<b>Temperatura do substrato [°C]</b>	<b>Caudal permeado de azoto [min.mL<sup>-1</sup>]</b>	<b>Adição de Ag [%wt.]</b>
<b>M50</b>	Pd-YSZ- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	35	80	336,1	15,2
<b>M69</b>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	35	Ambiente	1190	17,8

Tal como se pode ver, as principais diferenças entre estas duas membranas reside na sua produção, no tipo de suporte usado e na temperatura do substrato durante a deposição. Em termos de caudal permeado de azoto, ambos são elevados, obtendo a M69 o maior caudal. A adição de prata nestas membranas possui uma diferença de dois pontos percentuais e a espessura média nelas é semelhante.

### 3.3.1 Parâmetros do tratamento térmico

Foram efetuados dois tipos de tratamento térmico às membranas em estudo. Sendo o primeiro realizado ao ar e o segundo em alto vácuo. Na Tabela 3.9 apresentam-se os parâmetros utilizados para cada tratamento térmico.

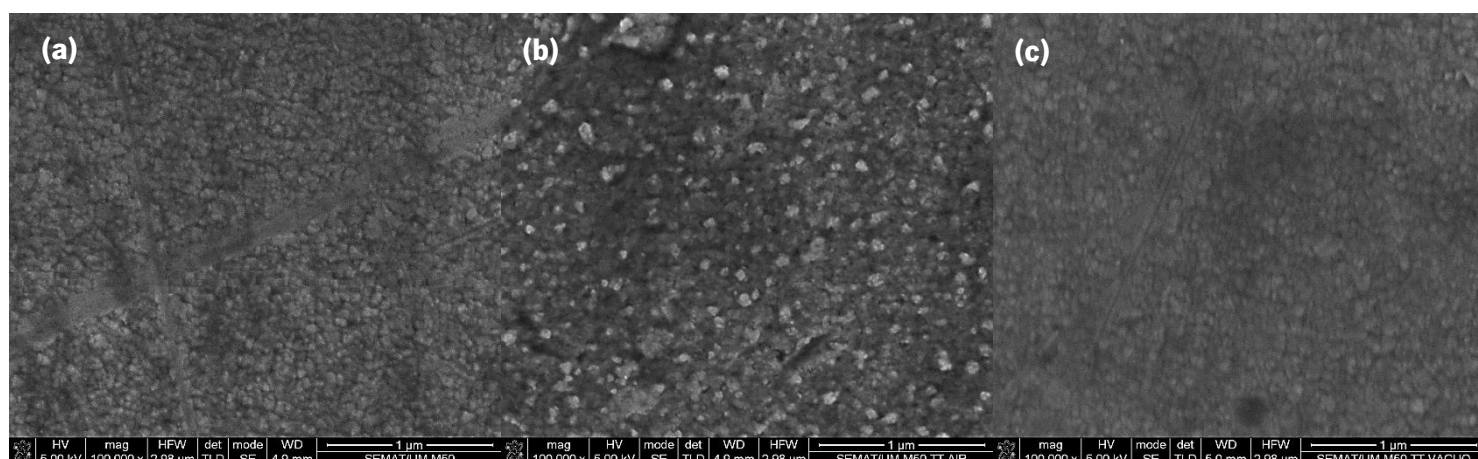
**Tabela 3.9 Parâmetros utilizados para cada tratamento térmico.**

<b>Tipo de Tratamento</b>	<b>Aquecimento</b>	<b>Estabilização</b>	<b>Arrefecimento</b>
<b>TT ao Ar</b>	30 °C/min	400 °C / 2 h	Arrefecimento Natural
<b>TT em Alto Vácuo</b>	1,6 °C/min	400 °C / 2 h	Arrefecimento Natural

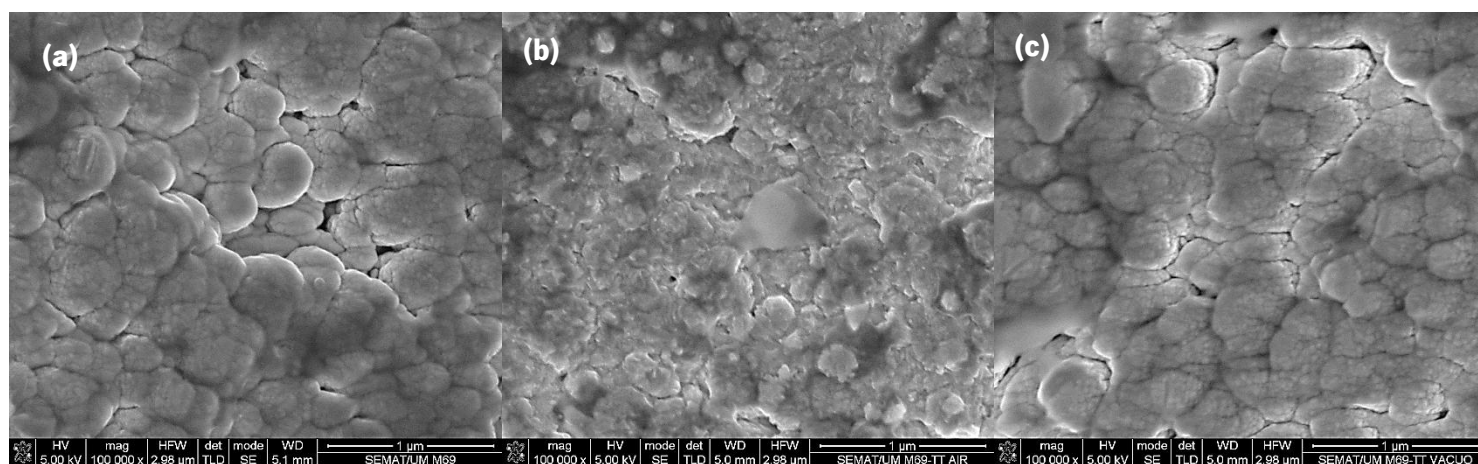
Como se pode verificar, ambos os tratamentos consistem num aquecimento da membrana até os 400 °C, seguida de uma estabilização nessa temperatura durante duas horas, finalizando o tratamento com um arrefecimento natural das membranas. A velocidade de aquecimento foi diferente nos tratamentos, tendo em conta que foram utilizados fornos diferentes. A pressão de base no tratamento térmico em vácuo foi de 10<sup>-4</sup> Pa.

### 3.3.2 Microscopia electrónica de varrimento

Na Figura 3.14 e Figura 3.15 são apresentados os resultados obtidos para cada tratamento térmico nas diferentes amostras. Esta técnica foi utilizada para estudar o efeito do tratamento térmico na superfície das membranas de modo a analisar se ocorreu alguma alteração na morfologia da membrana.



**Figura 3.14** Micrografia obtida na superfície da M50 a diferentes tratamentos térmico (TT). (a) sem TT; (b) TT ar e (c) TT vácuo.



**Figura 3.15** Micrografia obtida na superfície na M69 a diferentes tratamentos térmicos (TT). (a) sem TT; (b) TT ar e (c) TT vácuo.

Ao analisar a Figura 3.14, onde se encontram os resultados obtidos para os diferentes tratamentos térmicos realizados à membrana M50, pode-se observar a influência de cada tratamento térmico na morfologia da membrana. Ao efetuar um tratamento térmico ao ar (Figura 3.14(b)), verifica-se que ocorre uma mudança de morfologia da membrana, tendo ficado mais rugosa devido ao facto de ter ocorrido oxidação da superfície durante o tratamento. A oxidação foi observada a olho nu, tendo em conta a mudança de cor da membrana e foi comprovada posteriormente pela observação de um pico intenso relativo ao oxigénio na análise de composição química através da técnica de EDS. Já para o tratamento térmico em alto vácuo, não se verificou alterações na morfologia da membrana, pois continua a ser caracterizada por grãos colunares pequenos e compactos, quando comparado com a superfície sem tratamento.

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

Observando a Figura 3.15 relativa à membrana M69, verificam-se alterações na morfologia da membrana, semelhantes às obtidas na M50. Ao efetuar um tratamento térmico ao ar, ocorreu uma oxidação da membrana formando-se uma camada de óxido mais rugosa. Esta rugosidade pode ser favorável para a permeância de hidrogénio, visto que a área superficial específica da membrana aumenta, originando mais pontos de sorção de hidrogénio, aumentando assim a permeância da membrana ao hidrogénio. No entanto, isto não é provado neste trabalho. Porém, é possível que um tratamento térmico realizado em membranas como a M69 possa melhorar a sua capacidade de estancar azoto. Com a formação do óxido, não se observa na superfície vazios ou poros, como foi observando anteriormente entre os grãos colunares que foram formados. É possível que um tratamento térmico ao ar origine a formação de óxido que, por sua vez, cubra os defeitos que possam originar fugas. Por fim, o tratamento térmico realizado a alto vácuo, não originou qualquer mudança morfológica na membrana.

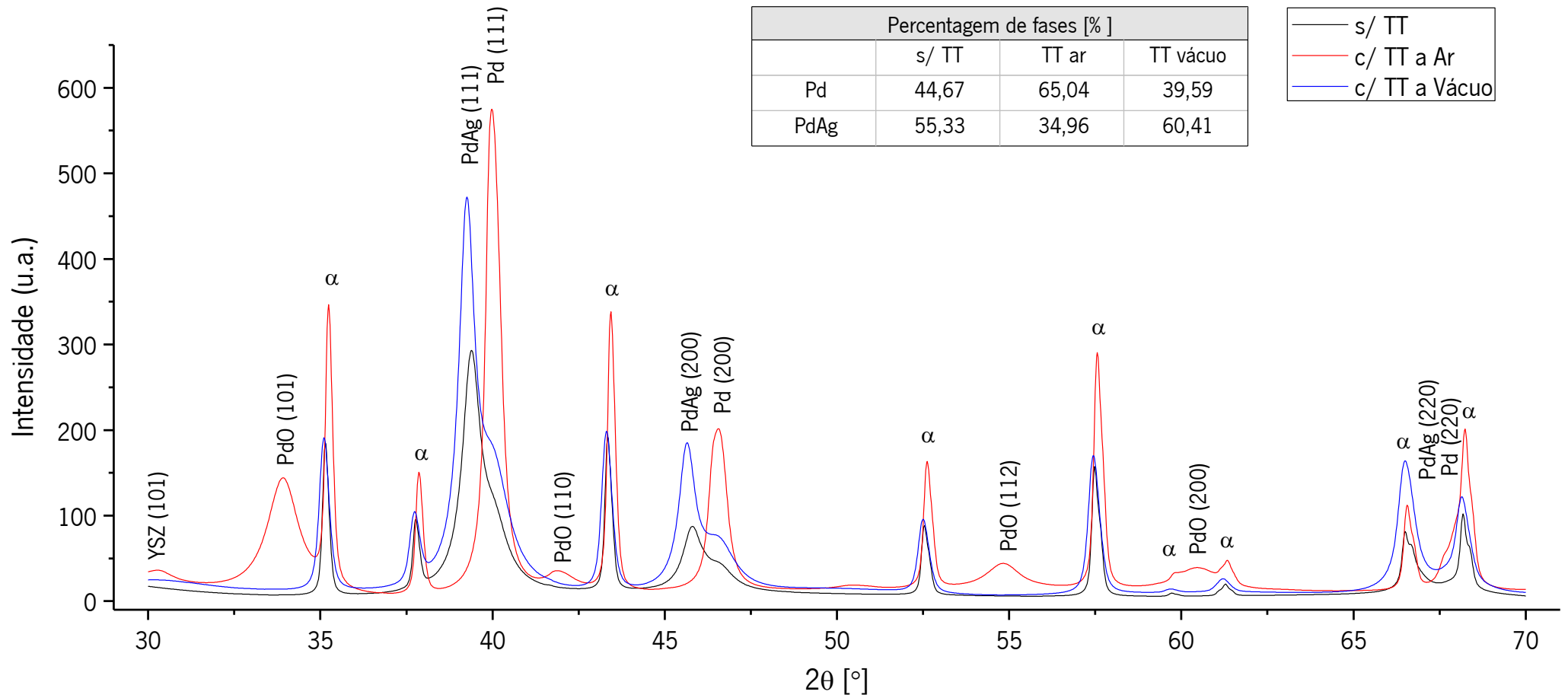
### **3.3.3 Difração de raios X**

Foi utilizado a técnica de difração de raios X de modo a identificar as fases cristalinas inerentes às membranas que foram produzidas, bem como estudar possíveis mudanças de fases ocorridas com os diferentes tipos de tratamentos térmicos realizados. Adicionalmente, também pretende-se analisar parâmetros o tamanho médio das cristalites, parâmetro de rede e percentagens de fases.

Os difratogramas apresentados de seguida sofreram um refinamento através do programa de simulação *Bruker AXS Topas Versão 3*. Os dados relativos ao tamanho médio de cristalites, parâmetros de rede, percentagem de fases, entre outros, foram calculados por este programa. Na Figura 3.16 e Figura 3.17 encontram-se os difratogramas relativos às membranas M50 e M69, com diferentes tratamentos térmicos.



**CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**



**Figura 3.16** Difratogramas relativos à membrana M50 com diferentes tratamentos térmicos. ( $\alpha$  corresponde à fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

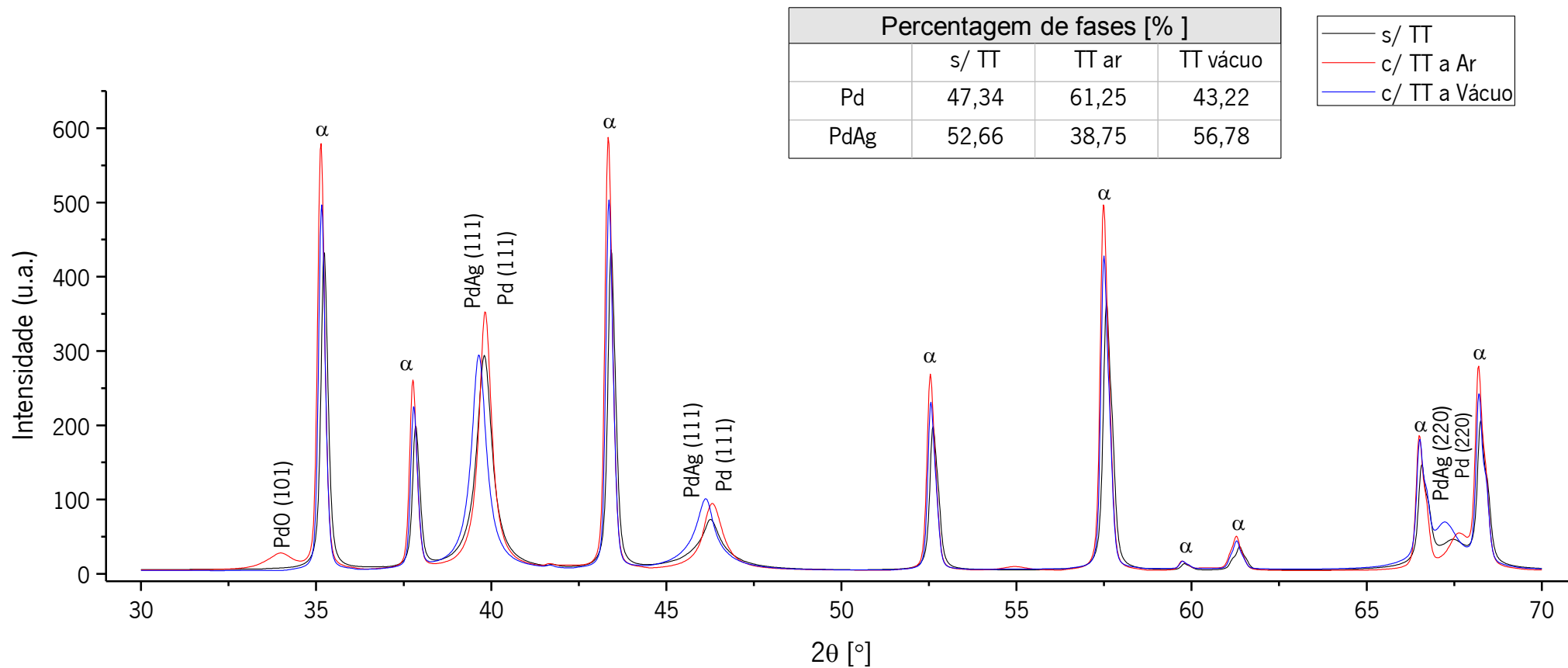


Figura 3.17 Difratomogramas relativos à membrana M69 com diferentes tratamentos térmicos. ( $\alpha$  corresponde à fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

### CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

---

Através dos difratogramas apresentados anteriormente é possível identificar as fases cristalinas, correspondentes aos materiais que se encontram no conjunto da membrana. Na análise por difração de raios X, o feixe de raios X analisa a membrana em toda a sua profundidade, atingindo também o suporte de alumina.

Assim, é possível analisar uma primeira fase nos difratogramas que é comum em ambos, sendo esta a fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta fase corresponde ao material usado no suporte onde é depositada a membrana e é caracterizada por possuir uma estrutura romboédrica. Ao analisar os picos relativos a esta fase verifica-se que, tanto na M50 como na M69 existe um aumento na intensidade dos picos com o tratamento térmico a ar. Isto pode estar relacionado com o facto de existir um ambiente rico em oxigénio que junto com a temperatura usada para o tratamento promove uma maior coalescência dos grãos, bem como o maior arranjo atómico, resultando num aumento de cristalinidade. Já para o tratamento térmico realizado em alto vácuo não se verificou alterações na fase.

É de notar que não foi identificado nenhuma fase relativa à fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se encontrava tanto no suporte da M50 (no sol-gel) como na M69 (no suporte). Isto pode dar evidências de que nos suportes da série 2 ocorreu transformação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já nos suportes da série 1, a quantidade da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existente no sol-gel podia não ser suficientemente cristalina para se detetar por difração por raios X.

Ainda para a membrana M50, observou-se com o tratamento térmico a existência de um pico relativo à zircónia estabilizada com itria. Com o tratamento térmico ao ar, a cristalinidade desta fase do sol-gel aumentou, sendo posteriormente detetada no difratograma.

Ao analisar os restantes picos de difração nos difratogramas, é possível encontrar as diferentes fases cristalinas encontradas na membrana. Inicialmente é possível observar-se duas fases cristalinas mais evidentes, sendo estas a solução sólida de paládio-prata e o paládio isolado. Em ambos difratogramas são observados picos de difração relativos à fase cristalina da solução sólida de paládio-prata. Esta fase é caracterizada por possuir uma estrutura atómica do tipo cúbica de faces centradas (CFC). Os planos atómicos observados são (111), (200) e (220).

Em ambos difratogramas há um crescimento preferencial da membrana no plano atómico (111), o que vai de acordo com o que era esperado. O hidrogénio é permeado preferencialmente por estruturas atómicas com crescimento preferencial em planos atómicos mais compactos, como o plano (111) [16]. Ainda é observado a fase cristalina relativa ao paládio

## **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO**

---

isolado. Esta fase também é caracterizada por possuir uma estrutura atômica cúbica de faces centradas (CFC). Os picos de difração observados correspondem aos planos atômicos (111), (200) e (220). Nesta fase também existe um crescimento preferencial na orientação do plano atômico (111).

Tendo em conta que as fases cristalinas de paládio-prata e de paládio possuem estruturas atômicas semelhantes, os seus picos de difração situam-me muito próximos, para os mesmos planos atômicos.

Ao analisar na Figura 3.16, o difratograma da membrana M50, nos picos de difração que se encontram entre o ângulo  $2\theta$   $39^\circ$  e  $41^\circ$ , pode-se ver as alterações a nível estrutural que ocorre na membrana com os diferentes tratamentos térmicos. Ao analisar esta área do gráfico para a membrana sem tratamento térmico, observa-se a existência de dois picos muito próximos relativos às fases de paládio-prata e paládio. Estes dois picos sobrepõem-se, sendo o pico resultante uma contribuição destas duas fases. Segundo a tabela que se encontra no gráfico com a percentagem de fases existentes, verifica-se que existe 44,7 % de fase de paládio e 55,3 % de fase de paládio-prata. Isto significa que ao longo da membrana é possível encontrar fases cristalinas relativas a cada uma das fases em diferentes quantidades.

Ao realizar um tratamento térmico ao ar, observa-se que o mesmo pico aumenta de intensidade e desloca-se para a direita. Neste caso, já não observa a sobreposição de dois picos, entre  $2\theta$   $39^\circ$  e  $41^\circ$ , apenas um bem definido. Para esta amostra, foi calculado uma percentagem de fase de paládio de 65,04 % e 34,96 % para a fase de paládio-prata. Estes dados demonstram que a fase de Pd-Ag diminui devido à falta de prata, concomitante com o aumento da quantidade da fase de paládio. Esta transformação do pico pode estar relacionada com vários fatores. Com o tratamento térmico podem ser originadas tensões de tração, devido ao relaxamento cristalino, que faz com que o pico se desloque para a direita. Assim, a relaxação das tensões provoca a diminuição da distância interplanar da estrutura atômica, que antes do tratamento térmico ao ar encontrava-se no estado de compressão, ou seja, com uma maior distância interplanar que provocava a deslocação do pico para a esquerda, relativo à amostra sem tratamento. Outro fator pode estar relacionado com a segregação da prata para fora da solução sólida, ficando possivelmente nas fronteiras de grãos da estrutura, o que resulta na redução da fase Pd-Ag. No entanto, não é detetado no difratograma fases cristalinas relativas à fase da prata isolada. Este assunto será detalhado mais à frente, de modo a entender o

### **CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

---

fenômeno ocorrido através de difração por raios X no modo de incidência rasante e através do aumento do tempo de integração na análise de DRX.

Para o tratamento térmico realizado a alto vácuo, verifica-se que a intensidade do pico aumentou, devido ao aumento da cristalinidade das fases existentes. No entanto, não se observa grandes variações na percentagem de fases obtidas e a forma do pico é semelhante, comparativamente com a membrana sem tratamento térmico.

Ao analisar a mesma área do difratograma (entre 39° e 41°) da membrana M69, é possível observar um comportamento diferente. O pico de difração relativo às duas fases paládio-prata e paládio, sem tratamento térmico apresenta-se sob a forma de apenas um pico, sendo na verdade a contribuição das duas fases. Com a realização do tratamento térmico ao ar, verifica-se novamente a deslocação do pico para a direita sugerindo o estado de relaxação de tensões na membrana, além disso há um aumento da intensidade do pico. Para o tratamento térmico a alto vácuo, não se verifica o aumento da intensidade do pico embora exista um ligeiro deslocamento do pico para a direita. Quanto às percentagens de fases calculadas, verifica-se novamente a diminuição da fase paládio-prata com o tratamento térmico ao ar, sugerindo novamente a segregação da prata. No entanto, este efeito não é tão acentuado como na membrana M50.

Por fim, existe ainda uma fase por identificar que se observa nas membranas que sofreram tratamento térmico ao ar, sendo esta a fase de óxido de paládio. Esta fase cristalina formou-se durante o tratamento térmico ao ar, sendo apenas detetada nestes difratogramas.

Nas Figura 3.18 e Figura 3.19 apresentam-se diferentes resultados relativos à membrana M50 com tratamento térmico ao ar. Estas análises foram realizadas de forma a entender o fenómeno que levou à diminuição da prata na estrutura cristalina da membrana, não sendo esta identificada. Para isso utilizou-se inicialmente a técnica de difração por raios X com um tempo de integração maior. O aumento o tempo de integração permite detetar fases cristalinas que existam em pouca quantidade, tal como pode ser o caso da prata. Adicionalmente, foi utilizado difração de raios X por incidência rasante de modo analisar apenas a membrana, evitando a contribuição do suporte de alumina.

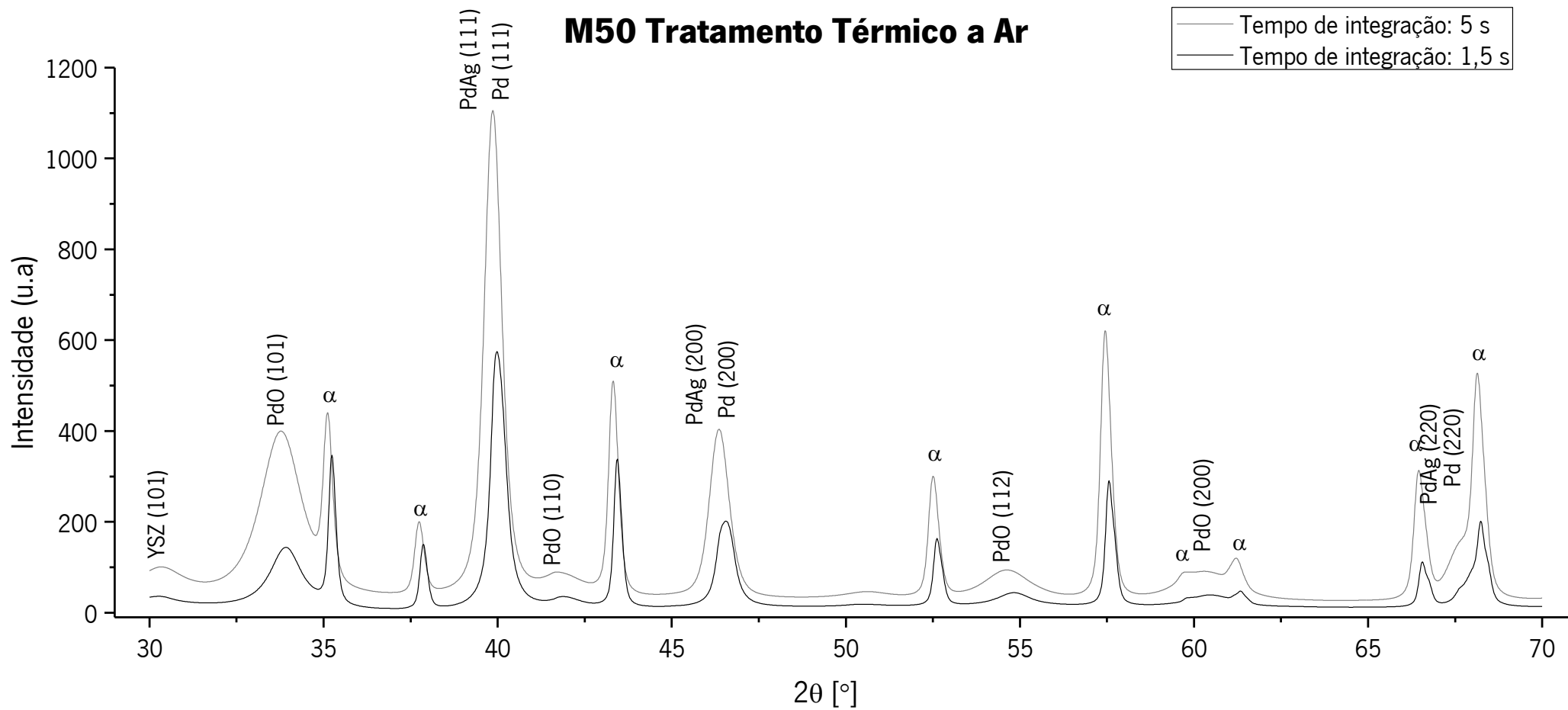


Figura 3.18 Difractograma relativo à membrana M50 com tratamento térmico ao ar com diferentes tempos de integração durante a análise por DRX.

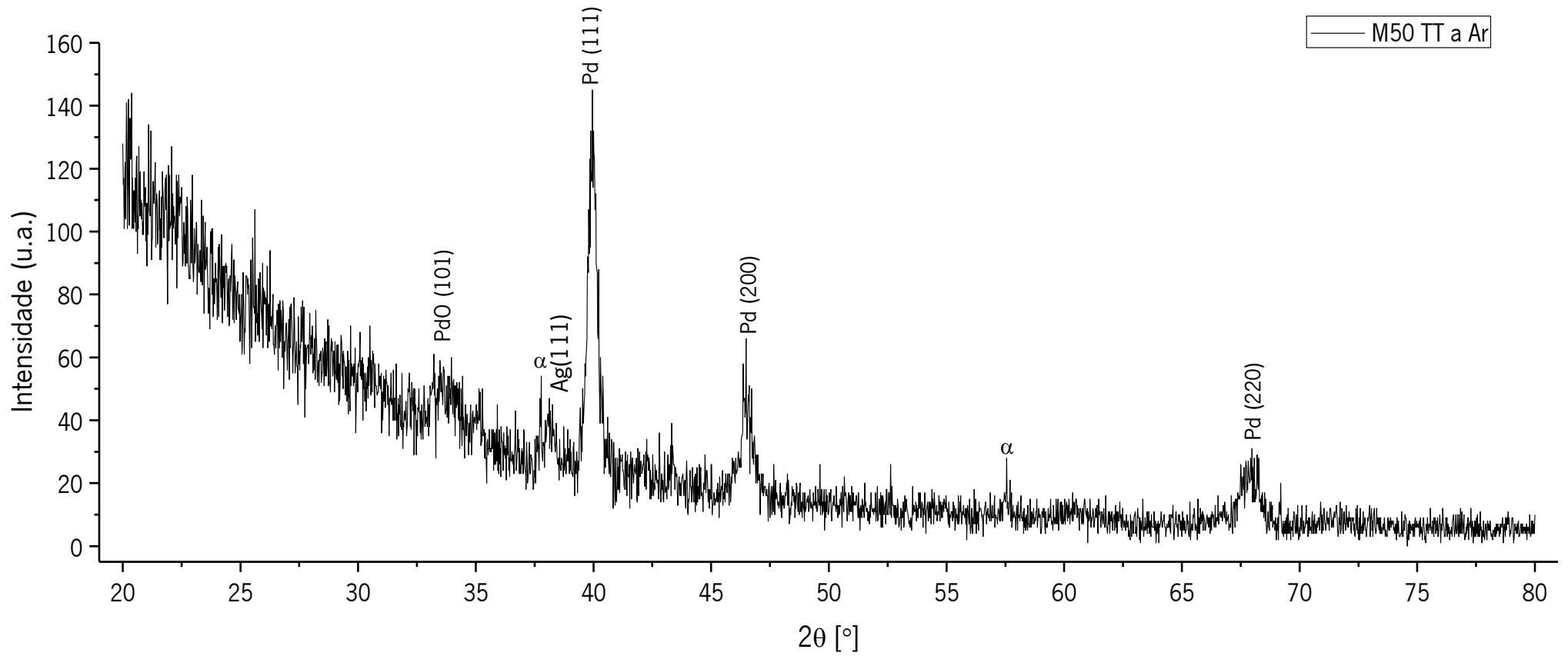


Figura 3.19 Difratoograma relativo à membrana M50 com tratamento térmico ao ar através da técnica de incidência rasante ( $\theta_i = 0,5^\circ$ ).

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

Na Figura 3.18 observa-se os difratogramas relativos à mesma amostra mas com tempos de integração diferentes na análise de DRX. Verifica-se no difratograma com um tempo de integração de 5 segundos que os picos agora identificados são os mesmos que foram identificados nos difratogramas analisados anteriormente, não existindo nenhuma nova fase cristalina. De modo geral, verifica-se que par um tempo de integração menor os picos de difração deslocam-se ligeiramente para a direita. Este fenómeno pode estar relacionado com a posição da amostra durante a análise. Assim, não foi detetado evidências de prata isolada nestas análises.

Já na Figura 3.19, onde se encontra o difratograma relativo à análise por incidência rasante à membrana M50 com tratamento térmico ao ar, observa-se que apenas foi possível identificar alguns picos de difração, os mais intensos na zona da membrana. Assim, é possível identificar a fase  $\alpha$ , relativo ao suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , porém com uma intensidade muito baixa. Verificam-se picos relativos à fases de paládio, com picos de difração relativos aos planos atômicos (111), (200) e (220). A fase cristalina do óxido de paládio também é identificada e por fim, é identificado um pico de difração relativo à fase cristalina da prata com o plano atômico (111). Isto comprova a existência da fase de prata isolada na membrana, embora a sua quantidade seja muito pequena para ser identificada pela técnica de difração de raios X. Deste modo, é possível mostrar que com o tratamento térmico ao ar, ocorre uma segregação da prata na estrutura cristalina, dirigindo-se esta para as fronteiras de grão.

Na Tabela 3.10 são apresentados os resultados relativos aos cálculos obtidos através do programa de simulação *Bruker AXS Topas Versão 3*. Aqui são apresentados os valores relativos ao tamanho médio das cristalites, o parâmetro de rede para cada fase, o volume de célula, densidade da membrana e percentagem de fases. Ainda nesta tabela é apresentado a percentagem de adição de prata relativa a cada amostra analisada através de EDS.



**CAPÍTULO 3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**

**Tabela 3.10** Dados gerais obtidos através dos difratogramas para as membranas M50 e M69 através do programa de simulação *Bruker AXS Topas Versão 3*.

	Tamanho de médio das cristalites [nm]		Parâmetro de Rede [Å]		Volume da Célula [Å <sup>3</sup> ]		Densidade relativa [g.cm <sup>-3</sup> ]	Percentagem de Fases [%]		Adição de Ag [%wt.](EDS)
	Pd	PdAg	Pd	PdAg	Pd	PdAg		Pd	PdAg	
<b>M50 s/ TT</b>	10,26 (85)	16,27(63)	3,8994(28)	3,9717(11)	59,25(13)	62,181(53)	11,4411(98)	44,67	55,33	15,85
<b>M50 TT ar</b>	33,7(25)	27,1(20)	3,9207(13)	3,9014(19)	60,270(69)	59,406(65)	11,980(13)	65,04	34,96	14,04
<b>M50 TT vácuo</b>	18,64(41)	18,87(63)	3,8977(21)	3,9719(9)	59,216(97)	62,659(41)	11,3378(74)	39,59	60,41	17,97
<b>M69 s/ TT</b>	20,7(16)	16,4(10)	3,9282(9)	3,9341(29)	60,616(40)	60,89(14)	11,688(26)	47,34	52,66	17,78
<b>M69 TT ar</b>	26,0(31)	24,3(26)	3,9165(6)	3,9153(10)	60,063(25)	60,019(46)	11,8574(91)	61,25	38,75	18,40
<b>M69 TT vácuo</b>	19,0(13)	20,9(22)	3,9437(29)	3,9367(9)	61,33(13)	61,008(39)	11,6651(75)	43,22	56,78	20,51

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE Pd-Ag PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

O tamanho médio das cristalites é um parâmetro importante a analisar, visto que tem vindo a ser reportado que tamanhos de cristalites maiores promovem uma maior permeância do hidrogénio [6]. Assim, verifica-se através da Tabela 3.10 que tanto na fase Pd-Ag como na fase Pd, o tratamento térmico ao ar, aumenta o tamanho das cristalites. No caso da fase Pd, o tamanho médio das cristalites aumentou de 10,26 nm para 33,7 nm, já para a fase Pd-Ag aumentou de 16,27 nm para 27,1 nm. Para o tratamento térmico realizado em alto vácuo, verifica-se também um aumento do tamanho médio das cristlites, mas não tão elevado como no tratamento térmico ao ar. Neste tratamento, na fase Pd o tamanho da cristalite aumentou para 18,64 nm e na fase Pd-Ag aumentou para 18,87 nm.

O parâmetro de rede e o volume da célula podem dar informações sobre o estado de compressão ou tração da membrana. Ao analisar a fase Pd-Ag verifica-se que com a realização do tratamento térmico ao ar na membrana M50, há uma diminuição do parâmetro de rede de 3,9717 nm para 3,9014 nm. Isto pode estar relacionado com a relaxação das tensões na membrana que provocam a diminuição do parâmetro e consequentemente, o volume da célula. Já na membrana M69, não ocorre grande variação do parâmetro de rede com o tratamento térmico ao ar. Ainda para o tratamento térmico ao ar, a fase do paládio não regista variações no seu parâmetro de rede. Por fim, no tratamento térmico em alto vácuo, tanto para a fase de Pd-Ag como para a fase de Pd, não existe alterações dos parâmetros de rede.

Tendo em conta que o paládio possui uma densidade relativa de  $12,004 \text{ g.cm}^{-3}$  e a prata  $10,502 \text{ g.cm}^{-3}$ , estima-se que a densidade da membrana é calculada através da contribuição da quantidade relativa do paládio e prata. A densidade da membrana M50 varia entre  $11,338 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $11,980 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ao comparar a coluna da densidade da membrana com a coluna da percentagem de adição de prata é possível verificar que se obtém maiores densidades quando a adição de prata na membrana é menor. Isto está relacionado com a menor quantidade de átomos de prata na liga em relação ao paládio, levando a que a densidade de aproxime mais do valor da densidade do paládio. O mesmo comportamento é observado para a membrana M69. Isto demonstra que a densidade da membrana está relacionada diretamente com a composição química obtida nesta. Ao verificar a adição de prata nas diferentes amostras verifica-se que as amostras com tratamento térmico ao ar possuem uma menor adição de prata na membrana, o que pode estar relacionado com o facto de nas percentagens de fases obtidas pelo programa de simulação, haja uma menor percentagem da fase Pd-Ag.

### 3.4 Análise e comparação de diferentes suportes

Ao longo deste trabalho foram apresentados diferentes suportes onde foram depositadas membranas. Foi observado que o tipo de suporte e a sua qualidade são muito importantes para a obtenção de uma membrana com boas propriedades de permeação. Para que uma membrana tenha boas propriedades de permeação e boa seletividade é necessário que esta seja compacta e não possua defeitos. Existem três fatores que influenciaram o crescimento da membrana através da técnica de *sputtering* por magnetron, que estão relacionados com o suporte utilizado. Estes são a rugosidade da superfície do suporte, os defeitos superficiais e o tamanho de poro.

Relativamente à rugosidade da superfície do suporte, verificou-se que no caso da série 1, a superfície originada pelo sol-gel resultou numa superfície lisa. Esta superfície lisa levou a uma deposição mais uniforme da membrana, com um crescimento colunar compacto e com grãos de pequena dimensão, tendo uma estrutura fibrosa. Já na série 2, a superfície do suporte possuía rugosidade mais distinta, tal como foi observado pelas imagens de MEV obtidas na secção de corte. Esta rugosidade é caracterizada por possuir ao longo da superfície vários “picos e vales”, o que faz com que durante o processo de deposição os átomos tenham preferência em ser depositados em zonas mais elevadas. Este tipo de deposição preferencial irá provocar um efeito sombra nas zonas mais baixas, ficando estas por preencher com material. O resultado são zonas com vazios ao longo da superfície como foi observado.

Quanto ao tipo de defeitos encontrados na membrana, observou-se dois tipos de defeitos consoante o seu tamanho. O primeiro tipo de defeitos foi observado na série 1 e é caracterizado por defeitos encontrados na superfície com grandes dimensões (alguns micrómetros). Estes defeitos não conseguem ser cobertos pela técnica de deposição devido à sua geometria. Eles originam-se a partir de defeitos já existentes na camada de sol-gel. O segundo tipo de defeitos encontrados nas membranas possui apenas dezenas de nanómetros de diâmetro. Estes foram observados ao longo da superfície das membranas da série 2, e contribuem para a capacidade da membrana ser estanque. A origem destes defeitos pode estar relacionada com a rugosidade do suporte ou com o tamanho de poro deste.

É sabido que quanto menor tamanho de poro médio na superfície do suporte, mais facilmente este é coberto pela técnica de deposição da membrana. No entanto, uma diminuição do tamanho de poro médio faz com que a área efetiva por onde é permeado o hidrogénio na membrana diminua. Os suportes da série 2 possuíam um tamanho de poro maior em relação aos suportes da série 1. Assim, foi observado ao longo da superfície das membranas da série 2, vários

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

poros com dezenas de nanómetros de diâmetro. Estes podem ter origem nos poros do suporte que não foram completamente cobertos deixando canais para eventuais fugas. No entanto com o aumento do tempo de deposição, estes poros podem acabar por ser completamente cobertos, mas isto resultaria num aumento da espessura da membrana e conseqüentemente o aumento do material usado.

Por fim, ao comparar a morfologia das membranas obtidas da série 1 e 2, verifica-se que estas são distintas, apesar de terem sido depositadas com parâmetros semelhantes. As membranas da série 1 possuem uma estrutura colunar mais densa e com grãos colunares mais pequenos (estrutura fibrosa). Já na série 2, observa-se o crescimento de uma estrutura colunar com grãos maiores e com vazios entre eles. Isto demonstra que o efeito do tipo de superfície utilizado para depositar a membrana afeta a morfologia da membrana obtida. Isto pode estar relacionado com o facto da rugosidade provocada pela superfície da série 2, ter aumentado o efeito sombra durante a deposição, criando assim uma estrutura colunar aberta independente dos parâmetros de deposição utilizados.

De modo a escolher o suporte ideal para a deposição de membranas pela técnica da *sputtering* por magnetrão, é necessário ter em conta a quantidade de processos utilizados para a obtenção de um suporte com uma boa superfície. No caso da série 1, há o processamento dos suportes tubulares, a deposição do sol-gel mais o *seeding* das partículas de paládio. Já para a série 2, o processo é mais simples pois a membrana é depositada no suporte sem qualquer tratamento. Outro fator que é preciso ter em conta é a espessura da membrana necessária para que esta seja estanque: se for muito elevada, vai originar um aumento de material de paládio e prata usado.

### CAPÍTULO 4 : CONCLUSÕES FINAIS

As principais conclusões retiradas sobre este trabalho estão relacionadas com o método de produção das membranas e com os parâmetros que mais afetam a qualidade destas ao longo do trabalho. Embora o trabalho inicialmente estivesse relacionado com o desenvolvimento de membranas através da técnica de *sputtering* por magnetron, acabou-se por se estudar também a influência de diferentes suportes porosos na deposição da membrana.

Relativamente ao processo completo para a produção das membranas, verifica-se que este é bastante complexo envolvendo várias etapas, necessitando de ser otimizado. A principal dificuldade na etapa de preparação dos suportes está relacionada com o tempo necessário para obter uma boa selagem na interface do suporte poroso e não poroso. Ainda na própria preparação dos suportes é necessário assegurar uma boa qualidade da superfície do suporte de alumina.

Uma ótima qualidade superficial dos suportes usados para a deposição pela técnica de *sputtering* por magnetron é crucial para a obtenção de uma membrana com boas propriedades. A superfície do suporte que neste trabalho era constituída por alumina, deve ter um tamanho de poro reduzido ( $< 5$  nm) com uma distribuição homogênea pela superfície. A superfície deve ser lisa e uniforme, de modo a que não haja rugosidade ou textura excessiva, que origine “picos e vales”, que posteriormente na deposição provocam o efeito sombra, deixando partes da superfície por cobrir. Além disso, a superfície deve ser livre de buracos, defeitos superficiais e riscos que também irão prejudicar a deposição da membrana.

Quanto ao processo de deposição das membranas que foi utilizado, verificou-se algumas limitações no que diz respeito à cobertura por material da membrana nos suportes usados para a deposição, devido essencialmente a defeitos ou rugosidade existentes. Já no controlo da composição química é necessário ter em conta que parâmetros como a pressão de trabalho e a temperatura do substrato durante a deposição podem afetar o rendimento de pulverização dos alvos e conseqüentemente afetar a composição química, sendo essencial esse controlo.

Os parâmetros de deposição que mais afetaram a morfologia das membranas foram a pressão de trabalho, a temperatura do substrato e o tempo de deposição. Ao utilizar pressões de trabalho baixas e temperaturas de substrato elevadas, é possível obter um elevado bombardeamento atômico e uma elevada difusão atômica dos átomos que chegam à superfície

## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM REVESTIMENTOS DE PD-AG PARA A SELETIVIDADE DE HIDROGÉNIO ATÓMICO

---

do suporte, provocando assim a formação de uma membrana com uma estrutura colunar densa e sem vazios entre as colunas. O tempo de deposição influencia diretamente a espessura da membrana, que por sua vez aumenta a capacidade de esta ser estanque a gases que não o hidrogénio.

Foi possível obter uma membrana relativamente estanque ao azoto, com apenas 20 minutos de deposição, resultando numa espessura de cerca de 600 nm. Esta possuía um fator de seletividade entre hidrogénio e azoto de 4,4, onde foi possível verificar a passagem de gases por três fenómenos, sorção-difusão, difusão de *Knudsen* e fluxo viscoso. Ao comparar com valores obtidos por outros autores verifica-se que a seletividade das membranas produzidas necessita de aumentar, nomeadamente através do aumento da estanquidade da membrana ao azoto e com a realização de testes de permeação a altas temperaturas de modo a ativar o mecanismo de sorção-difusão do hidrogénio.

Ao comparar as duas séries produzidas de membranas, verificamos que a série 1 foi a que obteve melhores resultados no que diz respeito às propriedades de permeação. No entanto a série 1, possui várias etapas e processos na sua produção, nomeadamente na preparação do suporte de alumina, embora o processo melhore a qualidade da superfície da membrana. Ainda nestes suportes foram observados vários defeitos ao microscópio ótico que provêm da preparação do suporte que devem ser evitados.

Já os suportes da série 2 tiveram resultados em termos de permeação piores embora o processo de produção seja mais simples. A preparação dos suportes da série 2 foi mais simples e rápida e deixou menos defeitos causados pelo procedimento como riscos. Porém, o tipo de suporte usado possuía uma elevada textura (rugosidade), que se reproduziu na membrana formada. Foram encontrados vários vazios com dezenas de nanómetros de diâmetro na membrana, causando fracas propriedades de permeação devido a microfugas. O aumento do tempo de deposição poderia corrigir este problema, mas iria ser gasto mais material para formar a membrana não compensando financeiramente.

Verificou-se estruturalmente que na membrana são encontradas essencialmente duas fases: a solução sólida de paládio-prata e o paládio sob forma isolada. Ao efetuar um tratamento térmico em atmosfera de ar, verificou-se o aumento da cristalinidade da membrana, bem como uma diminuição da fase cristalina paládio-prata, sugerindo a ocorrência da segregação da prata

durante este tratamento. Já ao efetuar tratamento térmico em alto vácuo, verificou-se apenas o aumento da cristalinidade das membranas que resultou num maior arranjo estrutural. Posteriormente irá levar a que a passagem do hidrogénio pela membrana seja maior, devido a este não encontrar defeitos estruturais pelo caminho durante a sua permeação.

Assim, conclui-se de um modo geral que para a obtenção de membranas com boas propriedades de permeação é necessário ter atenção a três fatores fundamentais, sendo estes o processo de produção da membrana, a superfície do suporte onde irá ser depositada e os parâmetros de deposição aplicados pela técnica de *sputtering* por magnetrão.

### 4.1 Considerações finais e perspetivas de trabalhos futuros

No fim deste trabalho foi possível tirar algumas conclusões a cerca da influência da técnica de *sputtering* por magnetrão na produção de membranas à base de paládio-prata para a separação seletiva de hidrogénio. No entanto, considera-se que este trabalho foi apenas o início de um estudo que necessita de ser aprofundado de modo a ser obtido melhores resultados sobretudo no que diz respeito a propriedades de permeação das membranas obtidas. Assim, são deixadas algumas sugestões de interesse para o trabalho:

- Otimização da preparação do suporte poroso de alumina. Seria sugerido a utilização de suportes porosos constituídos de alumina com a uma preparação semelhante aos utilizados na série 1, mas sem o processo de *seeding* de paládio, de modo a diminuir o tempo de preparação do suporte. Ainda seria necessário minimizar os defeitos que são originados nesta preparação que afetam consideravelmente os resultados.
- Na deposição da membrana, seria necessário realizar um estudo mais profundo sobre a influência da pressão de trabalho, temperatura de substrato na deposição e tempo de deposição. Além disso, existem outros parâmetros a ser estudados tais como como a voltagem de polarização, o efeito do *etching* e velocidade de rotação do suporte durante a deposição.
- Estudo mais aprofundado sobre o efeito do tratamento térmico nas propriedades da membrana, nomeadamente no aumento da passagem de hidrogénio durante os testes de permeação.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wakshum Mekonnen Tucho, "Self-supported, thin PdAg membranes for Hydrogen separation," Norwegian University of Science and Technology, (Tese de Doutorado) 2009.
- [2] P. Bento, "Modelação da reforamação catalítica de metano em reactor de membrana," Universidade de Aveiro, (Dissertação de Mestrado) 2008.
- [3] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catalysis Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, Jan. 2009.
- [4] "Palladium Membrane Purification." [Online]. Fonte: [http://pureguard.net/cm/Library/Palladium\\_Membrane\\_Purification.html](http://pureguard.net/cm/Library/Palladium_Membrane_Purification.html). [Acesso: 22-Abr-2013].
- [5] S. Yun and S. Ted Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 375, no. 1–2, pp. 28–45, Jun. 2011.
- [6] B. A. M. C. Cool and Y. S. Lin, "Nanostructured thin palladium-silver membranes : Effects of grain size on gas permeation properties," vol. 6, pp. 3221–3227, 2001.
- [7] A. Basile, A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, and M. De Falco, *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*. London: Springer London, 2011.
- [8] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing - Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. Albuquerque, New Mexico, 1998.
- [9] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films- Deposition and Structure*, 2ª edição. 2002.
- [10] "Ogniwa Paliwowe - Ogniwo PEMFC." [Online]. Fonte: <http://www.ogniwa-paliwowe.info/pemfc.php>. [Acesso: 01-Mar-2013].
- [11] S. Theme, "The water-gas shift reaction : from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors – a review Introduction : Historical Background," no, pp. 111–137, 2010.
- [12] D. Mendes, "Use of Pd-Ag Membrane Reactors in the Water-Gas Shift Reaction for Producing Ultra-Pure Hydrogen," Faculdade de Engenharia do Porto, (Tese de Doutorado) 2010.
- [13] B. Arstad, H. Venvik, H. Klette, J. C. Walmsley, W. M. Tucho, R. Holmestad, a. Holmen, and R. Bredesen, "Studies of self-supported 1.6  $\mu\text{m}$  Pd/23wt.% Ag membranes during

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- and after hydrogen production in a catalytic membrane reactor," *Catalysis Today*, vol. 118, no. 1–2, pp. 63–72, Out. 2006.
- [14] S. C. A. Kluiters, "Status review on membrane systems for hydrogen separation," 2004.
- [15] R. Bhandari, "The synthesis of Pd-Ag composite membranes for H<sub>2</sub> separation using electroless plating method," Worcester Polytechnic Institute, (Tese de Doutorado) 2010.
- [16] N. Lopez, Z. Łodziana, F. Illas, and M. Salmeron, "When Langmuir Is Too Simple: H<sub>2</sub> Dissociation on Pd(111) at High Coverage," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, pp. 1–4, Set. 2004.
- [17] L. Li and Amanda E. Young, "Composite Pd membranes for hydrogen separation," (Dissertação de Mestrado) 2009.
- [18] F. Guazzone, "Engineering of substrate surface for the synthesis of ultra-thin composite Pd and Pd-Cu membranes for H<sub>2</sub> Separation," Worcester Polytechnic Institute, (Tese de Doutorado) 2005.
- [19] N. I. Timofeev, F. N. Berseneva, and V. I. Gromov, "Influence of preliminary hydrogen impregnation on the mechanical properties of palladium and its alloys with silver," *Science Materials*, 1982.
- [20] H. Yoshida, K. Okuno, Y. Naruse, and T. Kashiwai, "Metallurgical considerations on Pd, Pd-alloy and their metal–hydrogen systems," *Fusion and Technology*, 1985.
- [21] Y. H. Ma, I. P. Mardilovich, and E. E. Engwall, "Thin composite palladium and palladium/alloy membranes for hydrogen separation.," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 984, pp. 346–60, Mar. 2003.
- [22] M. L. Bosko, J. B. Miller, E. a. Lombardo, A. J. Gellman, and L. M. Cornaglia, "Surface characterization of Pd–Ag composite membranes after annealing at various temperatures," *Journal of Membrane Science*, vol. 369, no. 1–2, pp. 267–276, Mar. 2011.
- [23] A. J. Burggraaf and L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Amesterdão, 1996.
- [24] A. L. Mejdell, T. a. Peters, M. Stange, H. J. Venvik, and R. Bredesen, "Performance and application of thin Pd-alloy hydrogen separation membranes in different configurations," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 40, no. 3, pp. 253–259, Mai 2009.
- [25] B. McCool, G. Xomeritakis, and Y. . Lin, "Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium–silver membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 161, no. 1–2, pp. 67–76, Ago. 1999.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [26] D. A. Pacheco Tanaka, M. a. Llosa Tanco, J. Okazaki, Y. Wakui, F. Mizukami, and T. M. Suzuki, "Preparation of 'pore-fill' type Pd-YSZ- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube for hydrogen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, no. 1–2, pp. 436–441, Jul. 2008.
- [27] "Electrochemistry Encyclopedia – Electroless deposition." [Online]. Fonte: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-d02-eless-dep.htm>. [Acesso: 14-Mar-2013].
- [28] V. Jayaraman and Y. S. Lin, "Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 104, no. 3, pp. 251–262, Ago. 1995.
- [29] V. Jayaraman, Y. S. Lin, M. Pakala, and R. Y. Lin, "Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition," *Journal of Membrane Science*, vol. 99, no. 1, pp. 89–100, Fev. 1995.
- [30] K. J. Bryden and J. Y. Ying, "Nanostructured palladium membrane synthesis by magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 204, no. 1–2, pp. 140–145, Dez. 1995.
- [31] H.-B. Zhao, G.-X. Xiong, and G. . Baron, "Preparation and characterization of palladium-based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering," *Catalysis Today*, vol. 56, no. 1–3, pp. 89–96, Fev. 2000.
- [32] H. D. Tong, a. H. J. vanden Berg, J. G. E. Gardeniers, H. V. Jansen, F. C. Gielens, and M. C. Elwenspoek, "Preparation of palladium–silver alloy films by a dual-sputtering technique and its application in hydrogen separation membrane," *Thin Solid Films*, vol. 479, no. 1–2, pp. 89–94, Mai 2005.
- [33] W. Mekonnen, B. Arstad, H. Klette, J. C. Walmsley, R. Bredesen, H. Venvik, and R. Holmestad, "Microstructural characterization of self-supported 1.6  $\mu$ m Pd/Ag membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 310, no. 1–2, pp. 337–348, Mar. 2008.
- [34] A. L. Mejdell, H. Klette, a. Ramachandran, a. Borg, and R. Bredesen, "Hydrogen permeation of thin, free-standing Pd/Ag<sub>23%</sub> membranes before and after heat treatment in air," *Journal of Membrane Science*, vol. 307, no. 1, pp. 96–104, Jan. 2008.
- [35] J. N. Keuler and L. Lorenzen, "Developing a heating procedure to optimise hydrogen permeance through Pd–Ag membranes of thickness less than 2.2  $\mu$ m," *Journal of Membrane Science*, vol. 195, no. 2, pp. 203–213, Jan. 2002.
- [36] P. A. Sanchez, T. Sintes, O. Piro, and J. H. E. Cartwright, "Effects of microstructures on mesoscopic morphological transitions in deposition growth models," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 465, no. 2112, pp. 3875–3884, Out. 2009.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [37] F. Roa and J. D. Way, "The effect of air exposure on palladium–copper composite membranes," *Applied Surface Science*, vol. 240, no. 1–4, pp. 85–104, Fev. 2005.
- [38] B. K. R. Nair and M. P. Harold, "Pd encapsulated and nanopore hollow fiber membranes: Synthesis and permeation studies," *Journal of Membrane Science*, vol. 290, no. 1–2, pp. 182–195, Mar. 2007.
- [39] K. Sato, T. Hanaoka, S. Niwa, C. Stefan, T. Namba, and F. Mizukami, "Direct hydroxylation of aromatic compounds by a palladium membrane reactor," *Catalysis Today*, vol. 104, no. 2–4, pp. 260–266, Jun. 2005.
- [40] S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, S.-H. Cho, J.-S. Park, and D.-W. Kim, "Development of a new porous metal support of metallic dense membrane for hydrogen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 279, no. 1–2, pp. 439–445, Ago. 2006.
- [41] J. Tong, R. Shirai, Y. Kashima, and Y. Matsumura, "Preparation of a pinhole-free Pd–Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 260, no. 1–2, pp. 84–89, Set. 2005.
- [42] A. Basile, F. Gallucci, a. Iulianelli, G. F. Tereschenko, M. M. Ermilova, and N. V. Orekhova, "Ti–Ni–Pd dense membranes—The effect of the gas mixtures on the hydrogen permeation," *Journal of Membrane Science*, vol. 310, no. 1–2, pp. 44–50, Mar. 2008.
- [43] Z. Shi, S. Wu, J. a Szpunar, and M. Roshd, "An observation of palladium membrane formation on a porous stainless steel substrate by electroless deposition," *Journal of Membrane Science*, vol. 280, no. 1–2, pp. 705–711, Set. 2006.
- [44] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nam, S.-K. Ihm, and K.-H. Lee, "Study on the variation of morphology and separation behavior of the stainless steel supported membranes at high temperature," *Journal of Membrane Science*, vol. 220, no. 1–2, pp. 137–153, Ago. 2003.
- [45] H. Zhao, G. Xiong, N. Stroh, and H. Brunner, "Preparation and characterization of Pd–Ag alloy composite membrane with magnetron sputtering," *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 42, no. 6, pp. 581–588, Dez. 1999.
- [46] S. N. Paglieri and J. D. Way, "Innovations in Palladium Membrane Research," *Separation & Purification Reviews*, vol. 31, no. 1, pp. 1–169, Jul. 2002.
- [47] "PT&B SILCOR GmbH + SilCor Coatings :: PDF Downloads." [Online]. Fonte: [http://www.silcor.eu/pdf/pdf\\_e.html](http://www.silcor.eu/pdf/pdf_e.html). [Acesso: 28-Mar-2013].
- [48] Carlos Manuel Sánchez Tasayco, "Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB<sub>2</sub> e Ti–B–N depositados por erosão catódica," Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (Tese de Doutorado) 2007.
- [49] C. J. Tavares, "Crescimento de Filmes," *Aulas de Ciências e Tecnologias de Filmes Finos*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [50] D. J. Gennardo, "Design, Construction, and Optimization of a Magnetron Sputtering System for Urania Deposition," University of Illinois at Urbana-Champaign, (Dissertação de Mestrado) 2010.
- [51] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, and R. De Gryse, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1229–1249, Dez. 2006.
- [52] C. J. Tavares, "PVD-Sputtering," *Aulas de Ciências e Tecnologias de Filmes Finos*, 2012.
- [53] D. A. Pacheco Tanaka, M. a. Llosa Tanco, T. Nagase, J. Okazaki, Y. Wakui, F. Mizukami, and T. M. Suzuki, "Fabrication of Hydrogen-Permeable Composite Membranes Packed with Palladium Nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 5, pp. 630–632, Mar. 2006.
- [54] A. J. dos S. C. Monteiro, "Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrômico," Universidade do Minho, (Dissertação de Mestrado) 2005.
- [55] L. V. Olivante, *Materials Science Research Trends*. Nova Science Publishers, 2008.
- [56] R. Castro and D. Gouvêa, "Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  da alumina (Study of the influence of the Mn ion on the  $\gamma \rightarrow \alpha$  alumina phase transition)," *Cerâmica*, vol. 49, pp. 55–60, 2003.



## ANEXO I



Figura 1 Sistema utilizado para a realização de testes de permeação.



Figura 2 Medido de bolha *Horiba STEC VP-3*.