

Estudio de absorción de hidrógeno en nano y micromateriales que involucran Ag, Rh y Pd

Por

Felipe Eduardo Vega Solari

Tesis presentada a la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile, para optar al grado académico de Magíster en Física.

Profesor Guía : Dr. Alejandro Cabrera Comité Evaluador : Dr. Donovan Díaz Dr. Roberto Rodríguez

> Enero, 2022 Santiago, Chile

©2022, Felipe Eduardo Vega Solari. Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, siempre que sea incluida la cita bibliográfica del documento aquí presentado.

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a mi familia, Paola, Sergio y Roccio, que me han brindado todo el apoyo desde el minuto uno. Este logro en gran parte es gracias a ustedes, y espero siempre dar lo mejor de mí como siempre me lo han inculcado. También un especial agradecimiento a mi profesor guía Dr. Alejandro Cabrera por la gran oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo y en especial, por la paciencia y la gran disponibilidad al momento de solucionar dudas y consultas que fueron surgiendo a lo largo de este proceso. Agradecer a todo el equipo de trabajo del laboratorio de física de materiales, Sebastián, José y Smiljan, quienes fueron muy importantes en el compañerismo y desarrollo de la práctica, brindando el conocimiento, experiencia y consejos necesarios de gran utilidad. Un fraternal agradecimiento a J.M. González por su incondicional apoyo y, por su noble y sincera amistad. Finalmente, agradecer al proyecto Interdiciplinario VRI: "Hydrogen absorption Studies of films made from nano and meso clusters of Pd or Ag-based alloys.", A. L. Cabrera, Claudio Terraza, Emanuele Cavalieri & Luca Gavioli, por el financiamiento y la oportunidad.

Resumen

El presente trabajo de investigación, se basa en el estudio de absorción de hidrógeno en dos grandes ejes. En primer lugar, en películas de aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅ crecidas sobre sustratos de cristales de cuarzo con espesores de 12.5 nm, 20 nm, 31 nm, 40.5 nm y 50 nm. Por otro lado, para el segundo método, se usaron los mismos sustratos, pero con 100 nm de paladio y dos polímeros distintos en su superficie: poliamida y poliuretano. Para esto, se utilizó una microbalanza de cuarzo para obtener diferencias de frecuencias de resonancia de los cristales en función del tiempo, y con ello, fue posible calcular la masa de H₂ absorbido por cada muestra, y relaciones atómicas entre el gas absorbido y la masa depositada en ellos, para encontrar una alternativa a la utilización de paladio como metal de excelencia para almacenar hidrógeno. Los cristales con aleación Ag₇₅Rh₂₅, fueron fabricados mediante un método gaseoso, en donde el material de interés se atomiza mediante descarga de plasma, y se neutraliza mediante la entrada de gas portador de He pulsado en la cámara de ablación, en dirección al sustrato objetivo. Por otro lado, para la segunda parte, el paladio fue depositado mediante un método de deposición de láser pulsado (PLD), logrando espesores de películas de 100 nm medidas por microbalanza, con tasas de deposición de alrededor 0.3 - 0.5 Å/s. Poliamida y poliuretano, fueron disueltos en Dimetil Sulfóxido, en concentraciones de $10.7 \pm 0.1 \text{ mg} \times 1 \text{ ml}$, y $10.1 \pm 0.1 \text{ mg} \times 1 \text{ ml}$, respectivamente, logrando deposiciones de 0.7 ± 0.2 mg para el cristal conductor con poliamida, y un cambio de 1.1 ± 0.2 mg para el cristal con poliuretano. Los cristales con aleación $Ag_{75}Rh_{25}$, poseen shift de frecuencias de alrededor -1.3 hz hasta -1.5 hz a presiones de saturación de 25 torr de H_2 . No se observa un cambio notable en el corrimiento de la frecuencia de resonancia en la absorción de H_2 para los cristales con 12.5 nm, 31 nm y 50 nm de aleación, demostrando la poca capacidad de almacenar hidrógeno. Mismo análisis se realizó con argón, obteniendo resultados esperados. Por otro lado, para el cristal con poliamida no hubo cambios en el corrimiento de la frecuencia de resonancia, manteniéndose en -70 Hz, atribuible a la superficie porosa luego de la deposición del polímero. Para poliuretano, el corrimiento cambió desde -55 Hz hasta -35 Hz, por lo que el polímero reacciona con el paladio, bloqueando el acceso de hidrógeno a la red.

Índice general

1.	1. Introducción1		
	1.1.	Motivación	1
		1.1.1. Paladio	3
		1.1.2. Rol del paladio	4
		1.1.3. Microbalanza de cristal de cuarzo	5
	1.2.	Objetivos y descripción de la investigación realizada	10
2.	Cor	sideraciones previas	11
	2.1.	Calculando la constante \mathbf{C}_f para cristales de cuarzo con películas de	
		paladio	11
	2.2.	Proceso de absorción de hidrógeno	12
	2.3.	Corrimientos de frecuencias de sustratos	13
3.	Ale	ación de Plata y Rodio	15
	3.1.	Plata y Rodio	15
		3.1.1. Plata	16
		3.1.2. Rodio	17
	3.2.	Calculando la constante C_f para aleación	
		$Ag_{75}Rh_{25}$	18
	3.3.	Frecuencias de resonancia en aleaciones de cluster $Ag_{75}Rh_{25}$	19
		3.3.1. Corrimientos de frecuencia de resonancia para aleaciones de	
		cluster $Ag_{75}Rh_{25}$	22
4.	Poli	ímeros: Poliamida y Poliuterano sobre Paladio	28

	4.1.	Poliamida	28
	4.2.	Poliuretano	29
	4.3.	Polímeros sobre sustratos conductores	29
	4.4.	Análisis y resultados para cristales con polímeros	32
5.	Con	clusiones generales	38
А.	Cán	nara de absorción de hidrógeno	41
в.	Dep	osición de láser pulsado PLD	42
C. SEM aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ 43			45
D.	EDS	${f S}$ para aleación cluster ${f Ag}_{75}{f Rh}_{25}$	47
Е.	SEN	I cristales con polímeros	51
F.	EDS	o para cristales con polímeros	52
Bi	bliog	rafía	53

Índice de figuras

1.1.	Estructura fcc del paladio. En color azul se representan los átomos	
	de Pd, y en verde los sitios octaédricos en donde se ubican los átomos	
	de hidrógeno.	4
1.2.	(A) Circuito controlador del cristal de cuarzo simplificado, donde se	
	observa la representación de un cristal de cuarzo entre dos electrodos.	
	(B) Circuito eléctrico equivalente de un cristal de cuarzo, donde la	
	elasticidad mecánica es modelada por una capacitancia variable C, la	
	masa vibrante con una inductancia eléctrica L, y la pérdida de energía	
	por una resistencia R.	6
1.3.	En (A) se puede observar el diagrama de cristales de cuarzo usados	
	en sistema de microbalanza, con perspectiva frontal y posterior de los	
	cristales. En (B) la propiedad pizoeléctrica del cuarzo, generando un	
	voltaje cuando este se deforma	7
2.1.	En (a) se observa el gráfico de frecuencia de resonancia vs tiempo	
	para un cristal puro de cuarzo. En (b) se representa el corrimiento de	
	la frecuencia de resonancia en función de la presión de H_2 al interior	
	de la cámara, donde C1, C3, C4, C5, C6, C7, C8 y C9 representan	
	distintos cristales puros.	13
3.1.	Frecuencia de resonancia vs espesores de muestras para aleaciones	
	$Ag_{75}Rh_{25}$ sobre cristales de cuarzo	19

3.2.	Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo con aleación	
	cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ vs. la presión de hidrógeno a la que se somete la	
	cámara	20
3.3.	Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo con 50 nm	
	de aleación cluster ${\rm Ag}_{75}{\rm Rh}_{25}$ vs. la presión de hidrógeno a la que se	
	somete la cámara.	21
3.4.	Frecuencia de resonancia en función del tiempo, para distintas presio-	
	nes de H_2 al interior de la cámara de vació. En (a) se observa el gráfico	
	para la muestra de 12.5 nm de aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$, mientras que	
	en (b) para la de 31 nm	21
3.5.	Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo con 12.5,	
	30 y 50 nm de aleación cluster ${\rm Ag}_{75}{\rm Rh}_{25}$ vs. la presión de hidrógeno	
	a la que se somete la cámara.	22
3.6.	En (a) se aprecia la masa absorbida de H_2 v s la presión a la que	
	se somete la cámara. En (b) el gráfico de la relación atómica entre	
	$\rm H/Ag_{75}Rh_{25}$ vs la presión de hidrógeno en la cámara	24
3.7.	En (a) se aprecia la masa absorbida de ${\rm H}_2$ v s la presión a la que se	
	somete la cámara, para películas de 10 y 100 nm de paladio. En (b) el	
	gráfico de la relación atómica entre los átomos de hidrógeno y paladio,	
	para distintas presiones en la cámara	24
3.8.	Frecuencia de resonancia en función del tiempo, para distintas presio-	
	nes de H_2 y Ar, al interior de la cámara de vació. En (a) se observa el	
	gráfico para la muestra de 12.5 nm de aleación cluster ${\rm Ag_{75}Rh_{25}}$ para	
	distintas presiones de H_2 , mientras que en (b) la misma muestra, pero	
	sometida a distintas presiones de Ar	25
3.9.	Frecuencia de resonancia en función del tiempo, para distintas presio-	
	nes de ${\rm H}_2$ y Ar, al interior de la cámara de vació. En (a) se observa	
	el gráfico para la muestra de 50 nm de aleación cluster ${\rm Ag_{75}Rh_{25}}$ para	
	distintas presiones de H_2 , mientras que en (b) la misma muestra, pero	
	sometida a distintas presiones de Ar	26

3.10	. Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo de 12.5 y	
	50 nm de aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ vs. la presión de H_2 y Ar a la que	
	se somete la cámara.	26
4.1.	Estructura química del polímero poliamida. En color, se observa en	
	enlace tipo amida.	28
4.2.	Estructura química del polímero poliuretano.	29
4.3.	En (a) se observa la fórmula estructural del solvente, y en (b) una	
	representación gráfica de (a).	30
4.4.	Masas para sustratos con deposición de paladio y polímeros. $\ .\ .\ .$	31
4.5.	Representación del proceso de deposición de polímeros sobre cristales	
	de cuarzo, con 100 nm de P d en su superficie, sobre la plancha térmica	
	-IKA C-MAG-HP10- a 90 °C. El cristal a la izquierda esta depositado	
	con poliamida y, el de la derecha con poliuretano. En (a) se observan	
	los cristales a 2 minutos de la deposición de los polímeros. En (b), el	
	proceso después de 2 hrs en la plancha térmica. En (c) 2 hrs después	
	de de la imagen (b) y, finalmente en (d) el proceso terminado, 42 hrs	
	después de la imagen (c). \ldots	32
4.6.	Corrimiento de frecuencias v s presión de ${\rm H}_2$ para un cristal de cuarzo	
	con 100 nm de paladio depositado en su superficie. \ldots \ldots \ldots \ldots	33
4.7.	Corrimiento de frecuencias v s presión de H_2 . Dos mediciones para	
	cristales con 100 nm de paladio en la superficie, con etiquetas $\rm M_1$ y $\rm M_2$	34
4.8.	Corrimiento de frecuencias v s presión de ${\rm H}_2,$ para cristal ${\rm M}_1$ mas de-	
	posición de poliamida en la superficie.	35
4.9.	Corrimiento de frecuencias v s presión de H_2 , para cristal M_2 mas de-	
	posición de poliuretano en la superficie	35
4.10	. Corrimiento de frecuencias v s presión de ${\rm H}_2,$ para cristal ${\rm M}_2$ mas de-	
	posición de poliuretano en la superficie.	36

A 1	Esquema de la cámara utilizada para alto vacío (1) Bomba turbomo-	
	locular TPU 061 Pfoiffor (2) Bomba mocénica 2005 Alcatol (3) Bosi	
	dual gas Analyzar (PCA) (4) Cámara da acore inevidable (5) Sensor	
	dual gas Analyser (KGA). (4) Camara de acero moxidable. (5) Sensor	
	de presion Baratron. (6) Valvula de aguja. (7) Monitor de espesor	
	SQM-160. (8) Sistema y cañerías de refrigeración de la microbalanza	
	de cuarzo, y finalmente (9) que corresponde al Chiller	41
B.1.	Representación esquemática de PLD utilizado en la investigación. $\ .$	43
C.1.	Típica imagen SEM para muestras ${\rm Ag}_{75}{\rm Rh}_{25}.$ En (a) se observa la	
	la imagen SEM para la muestra de 12.5 nm de aleación $Ag_{75}Rh_{25}$,	
	con amplificaciones de 1.00 K X y 5.00 K X, mientras que en (b) las	
	mismas dimensiones pero para la muestra de 50 nm. \ldots	46
D.1.	Análisis EDS para un cristal de cuarzo puro	48
D.2.	Composiciones químicas y elementales, para cristal de cuarzo puro.	48
D.3.	Imágenes EDS para dos muestras distintas. En (a) el análisis EDS	
	para la muestra de 12.5 nm de $Ag_{75}Rh_{25}$, y en (b) para la de 50 nm	49
D.4.	Cuadro resumen de composiciones químicas para muestras de 12.5 nm	
	y 50 nm de aleaciones de clusters de $Ag_{75}Rh_{25}$	49
E.1.	Típica imagen SEM para muestras M_1 y M_2 . En (a) se observa la la	
	imagen SEM para la muestra M_1 con poliamida, con amplificaciones	
	de 3.00 K X y 1.00 K X, mientras que en (b) las mismas dimensiones	
	pero para la muestra de M_2 con poliuretano	51
F.1.	Análisis EDS para un cristal de cuarzo más polímero poliamida	52
F.2.	Composiciones químicas y elementales, para cristal de cuarzo con po-	
	liamida	53
F.3.	Análisis EDS para un cristal de cuarzo con poliuretano	53
F.4.	Composiciones químicas y elementales, para cristal de cuarzo con po-	
	liuretano.	54
		~ +

Índice de cuadros

1.1.	Propiedades físicas del paladio.	3
3.1.	Propiedades físicas de la plata	17
3.2.	Propiedades físicas del rodio	17

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

La producción de energía a bajos costos, siempre ha sido y será un tema importante en el desarrollo y sustentabilidad de la especie humana, por lo que buscar emplear y construir métodos eficientes para la obtención de estos recursos es fundamental en un mundo contemporáneo. Hoy en día, la economía y la tecnología global funcionan en base a combustibles fósiles, como por ejemplo: gases naturales, carbón y petróleo, siendo este último, nuestro principal recurso energético [1]. Sin embargo, es de vital importancia recalcar el hecho de que estos bienes son limitados, y que en algún momento finalizará su obtención debido a la sobre explotación actual. Otro factor importante a considerar, es el incremento del conocido efecto invernadero, debido al aumento de gases como el dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, que surgen como residuos de la utilización de implementos y tecnologías a base de hidrocarburos [2]. Todo esto ha desencadenado una serie de importantes cambios climáticos visibles en la actualidad, a nivel mundial, por lo que se deben buscar energías alternativas para combatir esta problemática.

Siguiendo esto último, es importante el desarrollo y búsqueda de nuevos métodos y técnicas para la generación, almacenamiento y transporte de estas energías alternativas. El hidrógeno es un excelente candidato para reemplazar los combustibles fósiles mencionados con anterioridad [3]. Es el elemento más abundante en el universo, siendo un gas no tóxico, incoloro e inodoro. Tanto la electricidad como el hidrógeno pueden ser producidos a partir de todos los recursos energéticos disponibles (incluyendo el gas natural, los productos petrolíferos, el carbón y otros), y además a partir de fuentes neutrales de gases de efecto invernadero, sumado a recursos energéticos domésticos y renovables sostenibles como la electrólisis eólica o solar, abordando los problemas del cambio climático y la calidad del aire urbano, para así mejorar nuestra seguridad energética a largo plazo [2, 3].

El hidrógeno pareciera ser una solución para el problema energético en base a combustibles fósiles, sin embargo, en la práctica es difícil de obtener, ya que para producirlo se requiere de un gasto de tiempo y energía mayor a la que finalmente se puede aprovechar. De esta manera, se realizan un sin fin de estudios para obtener hidrógeno a partir de radiación solar y agua (siendo esta última la fuente más cercana y accesible de hidrógeno), para así lograr replicar el proceso de fotosíntesis [4].

No obstante, la utilización de este elemento químico presenta una serie de problemas y dificultades al momento de emplearlo como fuente de combustible, esto se debe a la falta de tecnología necesaria para la producción, transporte, detección, implementación y almacenamiento de hidrógeno, siendo este último, un campo muy activo de investigación y avances científicos en el mundo contemporáneo.

Los problemas radican en tres grandes conjuntos: el primero corresponde a la generación de hidrógeno de manera limpia, segura y eficiente, teniendo en cuenta que la concentración de hidrógeno molecular H_2 es menor al 1 % en nuestra atmósfera [5]; el otro punto es el almacenamiento y transporte de hidrógeno, considerando que los métodos actuales para realizar dichas actividades poseen un gran costo de energía y grandes problemas de seguridad (como lo son los tanques de alta presión); y finalmente, como último inconveniente se encuentra la detección de hidrógeno. Aunque existen una serie de sensores capaces percibir este elemento químico, poseen rangos de operación bastante específicos y acotados [6]. Según todo lo comentado con anterioridad, el paladio cumple un papel fundamental en lo que concierne el almacenamiento y detección de hidrógeno, esto se debe a la alta solubilidad del hidrógeno en este material, y a la alta selectividad en la absorción. Sin embargo, debido a su alto costo y a la escasez de este elemento, se buscan materiales alternativos (tanto a nivel de los nano cómo micro materiales), capaces de replicar las propiedades de absorción y almacenamiento de hidrógeno, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, pero obviamente a menor costo, tanto energético cómo humano.

1.1.1. Paladio

El paladio es un metal de transición, de manera que pertenece al grupo d de la tabla periódica. Posee un color blanco plateado. Su número atómico es 46, tiene una estructura cristalina fcc, y su constante de red es de $a_0 = 3,89$ Å. Al igual que los otros elementos del grupo platino, el paladio posee importantes propiedades catalíticas, y muchas aplicaciones en tecnologías basadas en el uso de hidrógeno. Además posee una gran resistencia a la corrosión, de manera que, se usa habitualmente en joyería y como conductor eléctrico. Sin embargo, al ser un metal escaso, tiene un alto costo en el mercado.

Densidad	12.02 g/cm^3
Peso atómico	106.42 g/mol
Resistividad eléctrica	$1.08 \times 10^{-5} \ \Omega \ \mathrm{cm}$
Estructura electrónica	$[\mathrm{Kr}]4\mathrm{d}^{10}$
Constante de red	3.89 Å

Cuadro 1.1: Propiedades físicas del paladio.

1.1.2. Rol del paladio

El paladio es un material único con una fuerte afinidad con el hidrógeno debido a sus propiedades catalíticas y de absorción de este elemento químico, como se mencionó con anterioridad. Fácilmente, es posible conseguir razones atómicas de 2 átomos de hidrógeno por cada 4 átomos de paladio, a presiones de 1 atm (o incluso menor) y a temperatura ambiente, siendo un elemento muy interesante de estudiar. Sumado a esto, el paladio posee el potencial de jugar un papel importante en varios aspectos relacionados con su afinidad con hidrógeno, cómo la purificación, almacenamiento, detección y pilas de combustible, entre otros.

Para poder utilizar el hidrógeno como fuente de combustible en el futuro, es necesario de un material que posea una serie de propiedades fundamentales, como por ejemplo: propiedades termodinámicas apropiadas, temperaturas bajas de descomposición o disociación [5], siendo el paladio el que mejor cumple cada una de ellas. Cuando una molécula de H₂ llega a la superficie del paladio, se disocia en hidrógeno atómico. Esta reacción es levemente exotérmica, al igual que la disolución al interior del paladio [7]. Una vez disociado, el hidrógeno se desplaza entre los sitios favorables por efecto túnel, situándose en lugares como se representa en la Fig.(1.1), en donde estructuralmente, el hidrógeno tiende a ocupar sitios octaédricos en la red del paladio.



Figura 1.1: Estructura fcc del paladio. En color azul se representan los átomos de Pd, y en verde los sitios octaédricos en donde se ubican los átomos de hidrógeno.

Producto de esta absorción de hidrógeno, es posible apreciar una serie de cambios físicos y químicos en el paladio. La presión de hidrógeno produce un cambio en la estructura de la red, aumentando este parámetro hasta aproximadamente un 3 % [3] (sumado a que aumenta la resistencia del material), de manera que la conductividad eléctrica se ve disminuida para todas las frecuencias alcanzando un valor constante cuando se saturan películas delgadas de paladio con hidrógeno, como fue demostrado por A. L. Cabrera y R. Aguayo-Soto [8].

1.1.3. Microbalanza de cristal de cuarzo

Un gran desafío de utilizar hidrógeno como principal fuente de energía, radica en explorar materiales capaces de almacenar este elemento, de manera eficiente y óptima. La presión de carga termodinámicamente favorable para el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente sería inferior a 40 bars (ó 30000 torr)[9]. Se han realizado esfuerzos para sintetizar varios materiales capaces de almacenar hidrógeno, pero la evaluación de estos materiales se ha visto obstaculizada por la falta de métodos de medición eficientes. Por ejemplo, los métodos volumétricos requieren de la necesidad de grandes cantidades de muestra, sumado a la inevitable fuga de H₂ debido a la alta presión, y las variaciones de temperatura durante la expansión adiabática del gas. Los métodos gravimétricos convencionales requieren que una celda de muestra y una balanza estén en contacto directo, lo que afecta la precisión resultante.

Por este motivo, se ha utilizado una microbalanza de cristal de cuarzo QCM (Quartz Crystal Microbalance) en diversas áreas de investigación, debido a su alta sensibilidad a los cambios de masa ($< 1 \text{ ng/cm}^2$). Por lo tanto, la QCM puede proporcionar de manera precisa la masa de absorción de hidrógeno en materiales de almacenamiento con una cantidad mínima de muestra y un costo relativamente bajo, siendo así, uno de los mecanismos más eficientes a la hora de estudiar nano y micro materiales con capacidades de almacenar gases, como el hidrógeno u otros, siendo uno de los métodos más eficientes dentro de esta área de investigación. La microbalanza de cristal de cuarzo, es un sistema que se basa en el cambio de frecuencia de resonancia de un cristal cuando la superficie de este se ve afectada por cambios en su masa. El cuarzo es un material piezoeléctrico, es decir, presenta expansiones y contracciones en ciertas direcciones, cuando se aplica un campo eléctrico. Al momento de aplicar un voltaje oscilatorio a un cristal entre dos electrodos, se forman ondas que disipan energía, creando un sistema similar a un oscilador armónico, permitiendo obtener el valor de la frecuencia de resonancia en los sustratos [10]. Desde un punto de vista eléctrico, el circuito que mejor representa lo descrito previamente, se muestra en Fig.(1.2).



Figura 1.2: (A) Circuito controlador del cristal de cuarzo simplificado, donde se observa la representación de un cristal de cuarzo entre dos electrodos. (B) Circuito eléctrico equivalente de un cristal de cuarzo, donde la elasticidad mecánica es modelada por una capacitancia variable C, la masa vibrante con una inductancia eléctrica L, y la pérdida de energía por una resistencia R.

Estos cristales poseen frecuencias de resonancia iniciales muy cercanas a 6 MHz. Los sustratos se encuentran cubiertos por electrodos de oro en ambas caras, en donde una cara esta completamente cubierta, siendo esta, la expuesta al material depositado (Pd o Ag/Rh), mientras que la otra cara tiene dibujados electrodos solo en ciertas zonas, como se observa en Fig.(1.3.A). Además los cristales van sujetos por los bordes, de tal manera que puedan oscilar libremente en el centro.



Figura 1.3: En (A) se puede observar el diagrama de cristales de cuarzo usados en sistema de microbalanza, con perspectiva frontal y posterior de los cristales. En (B) la propiedad pizoeléctrica del cuarzo, generando un voltaje cuando este se deforma.

Para estos cristales de cuarzo, existe una relación entre el cambio de masa y la frecuencia de resonancia, la que corresponde a un método para correlacionar los cambios en la frecuencia de oscilación de un cristal piezoeléctrico, con la masa depositada en él. Esta metodología continúa siendo utilizada como la herramienta principal en experimentos de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) para la conversión de frecuencia de resonancia a masa, y es válido para casi todas las aplicaciones [11]. Una ecuación importante a considerar, es la siguiente:

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_\eta + \Delta f_r. \tag{1.1}$$

De (1.1), la variable Δf_m es el cambio de frecuencia debido a la masa depositada en el cristal, Δf_p representa el cambio de frecuencia resultante de la presión del gas en el cristal, Δf_η refleja el cambio de frecuencia de la viscosidad del gas y Δf_r es la contribución adicional del gas viscoso al cambio de frecuencia causado por la rugosidad de la superficie del cristal. Δf_m es directamente proporcional al cambio de masa del cristal, es decir, se obtiene tratando la masa depositada como si fuera una extensión del espesor del cuarzo subyacente. Esta relación se describe por la fórmula obtenida en 1959, por Sauerbrey [12],

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho \times \mu}}\Delta m,\tag{1.2}$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia del modo fundamental del cristal en el vacío, ρ es la densidad del cuarzo 2.648 (g cm⁻³), μ es el módulo de corte o módulo de rigidez del cristal (que relaciona el esfuerzo y tensión de corte), con un valor de 2.947×10¹¹ (g cm⁻¹s⁻²), Δm es el cambio de masa por unidad de área (g cm⁻²), y finalmente, A es área de cuarzo entre los electrodos. Así de la ecuación (1.2), se define la constante:

$$C_f = \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho \times \mu}},\tag{1.3}$$

de manera que,

$$\Delta f_m = -C_f \Delta m, \tag{1.4}$$

donde C_f corresponde a una constante que depende del tipo de cristal, y viene incluida en la electrónica del sistema. También es posible dividir la constante por el área de deposición, obteniendo el valor de la constante por unidad de área C_f^* .

Algo importante a mencionar, es que la ecuación (1.2) es válida para pequeños cambios en la frecuencia de resonancia del cristal (< 5%) [11], sumado a que la masa depositada debe ser distribuida uniformemente. Para cambios mayores, se debe tomar en cuenta los efectos del estrés, de manera que, la ecuación que describe el cambio en la masa del cristal se complica. Para este caso, hay que considerar los efectos de viscosidad del gas y rugosidad de la superficie, mencionados anteriormente.

Siguiendo con las componentes, Δf_p aumenta linealmente la frecuencia al aumentar la presión. Esto se describe por Stockbridge como:

$$\Delta f_p = 11,2528 \times 10^{-10} f_0 P,\tag{1.5}$$

donde P es la presión absoluta (mbar) del gas. Para un gas Newtoniano, Δf_{η} se expresa como:

$$\Delta f_{\eta} = -\frac{n f_0^2 \sqrt{\rho \eta}}{\sqrt{\pi f_0 \mu_q \rho_q}},\tag{1.6}$$

donde ρ (g cm⁻³) y η (Pa s) son la densidad y la viscosidad del gas, respectivamente.

Urbakh y Daikhin formularon un modelo ideal para la rugosidad de la superficie caracterizado por la altura promedio (h) y la longitud lateral (a) de las inhomogeneidades de la superficie, y el intervalo promedio (l) entre las inhomogeneidades vecinas. Una relación general para Δf_r es:

$$\Delta f_r = \Delta f_\eta \Psi\left(\frac{a}{\delta}, \frac{a}{l}, \frac{h}{a}\right),\tag{1.7}$$

donde Ψ es una función de escala, relacionada con tres factores adimensionales, $\frac{a}{\delta}, \frac{a}{l}, \frac{h}{a}, \delta$ es la longitud de decaimiento de las velocidades del gas, un espesor efectivo del gas que es impulsado a moverse por el cristal vibrante con un desplazamiento que decae exponencialmente. δ se expresa como:

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\rho \pi f_0}}.$$
(1.8)

La ecuación (1.1) indica que la determinación del desplazamiento de frecuencia debido a la absorción de masa de hidrógeno requiere el conocimiento de Δf_r , que es significativo a alta presión. Sin embargo, como se verá a lo largo de la investigación, las presiones bajo las que se someterán los cristales, van desde los 5 hasta los 40 torr de H₂, de manera que, los cambios en la frecuencia de resonancia son muy inferiores al 5%, por ende, los efectos de viscosidad y presión del gas, sumado a la rugosidad de superficie, no serán considerados.

1.2. Objetivos y descripción de la investigación realizada

En este trabajo de investigación, lo que se busca es encontrar nano y micromateriales que sean una alternativa en el proceso de almacenamiento de hidrógeno. Para ello se utilizaron cristales de cuarzo, sobre los que se depositó una aleación de cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ con espesores de películas: 12.5 nm, 20.5 nm, 31 nm, 42 nm y 50 nm, donde el RMS de la rugosidad de la superficie en las películas es de alrededor de 3 nm, medida por AFM. Investigaciones como [13] han realizado estudios de aleaciones con composiciones de $Ag_{50}Rh_{50}$ y $Ag_{40}Rh_{60}$, a través de una fabricación por reducción química, demostrando comportamientos similares en la absorción de H_2 , en muestras con paladio puro. Sin embargo, Rh es un metal escaso y poco asequible, por lo que estudiar composiciones $Ag_{75}Rh_{25}$, mediante un método de fabricación en fase gaseosa, podría ser una buena opción, si desea aplicar esto a gran escala.

Se pretende comparar los distintos espesores de los clusters Ag/Rh para distintas presiones de hidrógeno molecular H₂, y ver las curvas de frecuencias de resonancia vs tiempo, para con ello, obtener relaciones atómicas vs presión y verificar si hay o no absorción de hidrógeno en estos clusters. Por otro lado, se estudiarán polímeros de tipo Poliamida y Poliuretano, ya que en investigaciones previas, se ha demostrado que ambos polímeros son capaces de encapsular en esferas, de no mas de 1 μ m, a metales como oro (Au) y cobre (Cu) [14], por lo que, tratar de verificar si se logra esta reacción con paladio (Pd), sumado a una mejora en las propiedades de absorción de H₂, es uno de los objetivos de esta investigación.

Capítulo 2

Consideraciones previas

2.1. Calculando la constante C_f para cristales de cuarzo con películas de paladio

Como primera instancia, es fundamental obtener de manera eficiente el valor de la constante (C_f) para la realización de cálculos importantes para esta investigación. Lo que se hace es fabricar distintas muestras, con distintos espesores de película, y realizar un gráfico de frecuencia de resonancia vs espesor de películas.

Luego, a través de un ajuste lineal de espesor vs frecuencia de resonancia, se puede calcular la pendiente del gráfico, la que resulta ser de -98.4285 Hz/nm [15], al dividir esta constante por la densidad del paladio 12.02 g/cm^3 se obtiene,

$$C_f^* = 8.18 \, \left(\frac{\mathrm{Hz} \cdot \mathrm{cm}^3}{\mathrm{g} \cdot \mathrm{nn}}\right). \tag{2.1}$$

De esta manera, haciendo transformación de unidades, para dejar el resultado expresado en sistema internacional, resulta

$$C_f^* = 8.18 \times 10^6 \left(\frac{\text{hz} \cdot \text{m}^2}{\text{kg}}\right).$$
 (2.2)

Para la otra constante, simplemente dividimos la ecuación anterior (2.2) por el área de deposición del paladio, la cual, es un círculo de 8 milímetros de diámetro aproxi-

madamente, entonces se obtiene,

$$C_f = \frac{8.18 \times 10^6}{\pi (4)^2 \times 10^{-6}} \left(\frac{\text{hz} \cdot \text{m}^2}{\text{m}^2 \cdot \text{kg}} \right).$$
(2.3)

Luego,

$$C_f = 1.627 \times 10^{11} \, (\text{Hz/kg}),$$
 (2.4)

logrando el resultado obtenido de R. El far et. al. [15].

2.2. Proceso de absorción de hidrógeno

Para realizar el proceso de absorción de hidrógeno, se debe tener una serie de consideraciones previas. Primero, hay que realizar una limpieza en la cámara y en las muestras, para eliminar cualquier tipo de impureza que afecte los resultados. Para ello, se inyectan 5 torr de hidrógeno, en peldaños de 10 minutos, haciendo 2 repeticiones. Finalmente, se debe sacar el hidrógeno de la cámara, y observar que la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo se estabilice a presión base, es decir, $\sim 5 \times 10^{-6}$ torr.

Así, tras realizar lo descrito previamente, se registra la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo durante aproximadamente 2 minutos en vacío y sin la presencia de ningún gas, luego se cierra la válvula neumática, y se procede a aumentar la presión de hidrógeno a través de la válvula aguja. Este procedimiento se realiza en saltos de 5 torr de H_2 , desde los 5 torr hasta los 40 torr de presión, esperando 10 minutos por cada medición, para finalmente sacar el hidrógeno de la cámara, y esperar que la frecuencia se estabilice. De esta manera, se obtienen 8 curvas de frecuencia de resonancia vs tiempo, por cada cristal, correspondiente a las ocho presiones distintas de hidrógeno.

2.3. Corrimientos de frecuencias de sustratos

Para obtener una referencia del proceso de absorción de hidrógeno en los cristales al momento de depositar paladio, alguna aleación bi-metal o incluso polímeros, primero es necesario registrar la absorción de hidrógeno de los cristales puros (sin ningún elemento en su superficie), a través del corrimiento de frecuencia de resonancia para distintas presiones de hidrógeno. Para ello, se utilizaron nueve cristales marca Fil-Tech Inc., que alcanzan frecuencias de 6 MHz, en estado puro. Cristales similares a los que se utilizará a lo largo de la investigación, tanto para deposición de la aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅, cómo en polímeros poliamida y poliuretano.



Figura 2.1: En (a) se observa el gráfico de frecuencia de resonancia vs tiempo para un cristal puro de cuarzo. En (b) se representa el corrimiento de la frecuencia de resonancia en función de la presión de H_2 al interior de la cámara, donde C1, C3, C4, C5, C6, C7, C8 y C9 representan distintos cristales puros.

De este modo, los cristales fueron llevados a la cámara de absorción de hidrógeno, y a través de una microbalanza de cuarzo se pudo obtener los gráficos de frecuencia vs tiempo para cada uno de ellos, y luego, se realizó el gráfico de corrimiento de frecuencia de resonancia vs presión, con la finalidad de tener una referencia del comportamiento de cristales puros bajo distintas presiones de hidrógeno. Logrando resultados como se observa en la Fig.(2.1). De este último, es posible apreciar claramente que estos cristales de cuarzo tienen corrimientos de frecuencia que van des
de -1.5 hasta -2.0 Hz, con saturaciones de alrededor de los 20 torr de presión de
 hidrógeno.

Capítulo 3

Aleación de Plata y Rodio

3.1. Plata y Rodio

Las aleaciones a niveles atómicos son un gran campo de investigación en el mundo contemporáneo, permitiendo estudios continuos en el control físico y químico de propiedades por cambios en la composición de los elementos constituyentes [16]. Sin embargo, las fases de solución sólida en las aleaciones están limitadas a combinaciones específicas de elementos. Además, la mayoría de las combinaciones tienen fases de solución sólida en regiones limitadas de composición y temperatura. Por ejemplo, en los sistemas de solución-sólida que tienen completa solubilidad, la permeabilidad del hidrógeno es mejorada cuando las relaciones de composición son entre Ag:Pd = 24:76 [17], para el caso de la plata y paladio.

El paladio (Pd), el rodio (Rh) y la plata (Ag) son metales nobles vecinos pertenecientes a metales de transición del grupo 4d en la tabla periódica. Cada uno de ellos es conocido por sus excelentes propiedades en varios procesos de catálisis de reacciones químicas [18]. Si fuera posible mezclar estos metales en una relación deseada, sus propiedades físicas y químicas podrían incluso mejorar. Siguiendo con las aleaciones, por ejemplo Pd-Rh y Ag-Rh, la fase de separación ocurre con completa insolubilidad a temperatura ambiente [19, 20]. Para el caso de las aleaciones Ag-Rh, incluso en fase líquida alrededor de los 2000° C, Ag y Rh no se mezclan, de manera que crean clusters aislados de cada elemento.

Según autores como D. Papaconstantopoulo et. al., en solución-sólida las aleaciones de $Ag_{50}Rh_{50}$ se esperan que tengan una estructura electrónica similar a las del Pd, adoptando similitudes en términos de propiedades físicas y químicas, puesto que el Pd está localizado entre Rh y Ag en la tabla periódica. Una de las bien conocidas (y más importantes) propiedades del Pd es la habilidad de almacenar hidrógeno, el cual es atribuido a su estructura electrónica [21]. Sin embargo, se sabe que Ag y Rh no poseen la habilidad de almacenar hidrógeno. En base a esto, la pregunta radica en: ¿Serán las aleaciones Ag/Rh capaces de absorber y almacenar hidrógeno, sabiendo que son metales adyacentes al Pd, con configuraciones electrónicas similares?. Kusada et. al. [13] reportó el primer ejemplo de una aleación Ag/Rh, utilizando un método de reducción química, con capacidades de almacenamiento de hidrógeno. Utilizando un microscopio de transmisión electrónica (TEM), Espectro-fotometría de absorción atómica (AAS), Dispersión de rayos X (EDX), entre otros, logró caracterizar nano-partículas de $Ag_{50}Rh_{50}$ con tamaños de distribución estrecha, con diámetros medios estimados de 12.5 ± 1.6 nm, logrando la formación de aleaciones Ag-Rh a niveles atómicos, aseguran.

3.1.1. Plata

La plata es un metal de noble de transición blanco, brillante, blando, dúctil y maleable. Al igual que el paladio, pertenece al grupo d de la tabla periódica, con estructura fcc. Su resistencia a los agentes corrosivos la hace idónea para la fabricación de algunos recipientes especiales o como recubrimiento de otros metales. Además, es un elemento químico de número atómico 47 situado en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Ag. En la mayor parte de sus aplicaciones, la plata se mezcla (alea) con uno o más metales. La plata, que posee las más altas conductividades térmica y eléctrica de todos los metales, se utiliza en puntos de contacto eléctricos y electrónicos. También se emplea mucho en joyería y piezas diversas. Entre la aleaciones en que es un componente están las amalgamas

Densidad	10.49 g/cm^3
Peso atómico	107.87 g/mol
Estructura electrónica	$[Kr]4d^{10}5s^{1}$
Radio atómico	1.44 Å

dentales y metales para cojinetes y pistones de motores.

Cuadro 3.1: Propiedades físicas de la plata.

3.1.2. Rodio

El rodio es un elemento químico de número atómico 45 situado en el grupo 9 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Rh. Es un metal de transición, poco abundante, del grupo del platino. Se encuentra normalmente en minas de platino y se emplea como catalizador en algunas aleaciones de platino. Es un metal blanco, duro, considerablemente menos dúctil que el platino o el paladio, pero mucho más dúctil que cualquier otro metal de este grupo. Es un excelente catalizador para la hidrogenación y es activo en la reformación catalítica de hidrocarburos. El rodio se emplea también en aplicaciones para contactos eléctricos. Es galvanizado fácilmente para formar superficies duras, resistentes al desgaste y de brillo permanente, utilizadas tanto en contactos eléctricos estacionarios como corredizos, en espejos y reflectores, y como acabado en joyería.

Densidad	12.45 g/cm^3
Peso atómico	102.91 g/mol
Estructura electrónica	$[Kr]4d^85s^1$
Radio atómico	1.34 Å

Cuadro 3.2: Propiedades físicas del rodio.

3.2. Calculando la constante C_f para aleación Ag₇₅Rh₂₅

Para el cálculo de esta variable, es importante notar que la composición de las muestras es 75 % plata y 25 % rodio. Como se comentó en la subsecciones anteriores, la constante C_f , relaciona el cambio de frecuencia de resonancia del cristal, con el cambio de masa en la superficie, por lo que tiene unidades de Hz/kg. Por ende, del gráfico de la Fig.(3.1), notamos que la pendiente resulta -248.64984 Hz/nm, de manera que, dividiendo este resultado por la densidad del material, es decir, 75 % plata y 25 % rodio, de las tablas 3.1 y 3.2, respectivamente:

$$\frac{248.64984}{\rho_{Ag} \times 0.75 + \rho_{Rh} \times 0.25} \left(\frac{\mathrm{Hz} \cdot \mathrm{cm}^3}{\mathrm{g} \cdot \mathrm{nn}}\right) = 22.65 \left(\frac{\mathrm{Hz} \cdot \mathrm{cm}^3}{\mathrm{g} \cdot \mathrm{nn}}\right).$$
(3.1)

Realizando transformación de unidades, resulta

$$C_f^* = 2.265 \times 10^{11} \left(\frac{\text{Hz} \cdot \text{cm}^2}{\text{kg}}\right) = 2.265 \times 10^7 \left(\frac{\text{Hz} \cdot \text{m}^2}{\text{kg}}\right).$$
 (3.2)

Ahora bien, considerando que el área de deposición de la aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅, es justamente toda el área superficial del cristal y, como es posible observar en la Fig.(1.3) los cristales poseen un diámetro de $d = (1.4 \pm 0.002)$ cm, de manera que se obtiene,

$$\frac{2.265 \times 10^7 \times 10^4}{\pi (0.7)^2} \left(\frac{\mathrm{Hz} \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{cm}^2}{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{kg}} \right), \tag{3.3}$$

finalmente,

$$C_f = 1.471 \times 10^{11} \, (\text{Hz/kg}) \,.$$
 (3.4)



Figura 3.1: Frecuencia de resonancia v
s espesores de muestras para aleaciones $Ag_{75}Rh_{25}$ sobre cristales de cuarzo.

3.3. Frecuencias de resonancia en aleaciones de cluster $Ag_{75}Rh_{25}$

Similar a como se realiza en estudios de absorción de hidrógeno en microbalanza de cristales de cuarzo, tanto para sustratos limpios, como para aquellos con deposición de algún metal o aleación a fin, se busca obtener el cambio de la frecuencia de resonancia en función del tiempo. A continuación, en la Fig.(3.2) se puede apreciar -a modo de ilustración- el proceso completo de absorción para una de las muestras, donde a medida que la presión de H_2 aumenta en la cámara de vacío, mayor es el corrimiento de la frecuencia de resonancia, percibido por el sistema QCM, donde además se puede observar que en el proceso de desorción, la frecuencia de resonancia tiende a volver al estado base (frecuencia fundamental), es decir, a la frecuencia de resonancia previa a la inyección de gas al interior de la cámara de vacío.



Figura 3.2: Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo con aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ vs. la presión de hidrógeno a la que se somete la cámara.

Se comienza la medición de la frecuencia del cristal durante 2 minutos aproximadamente en vacío (sin la presencia de ningún gas en la cámara), luego se cierra la válvula neumática, y se procede a aumentar la presión de H_2 a través de la válvula aguja, al interior de la cámara. De esta manera, se busca observar como varía la frecuencia de resonancia del cristal, para presiones desde 5 torr hasta los 40 torr de H_2 , similar al procedimiento anterior de los cristales puros.

Como se observa en la Fig.(3.3) de referencia para los 50 nm de aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅, el comportamiento es similar al proceso de estudiar películas de paladio sobre cristales de cuarzo, es decir, mientras mayor es la presión al interior de la cámara, más disminuye la frecuencia de resonancia del cristal (en comparación a la frecuencia fundamental), siendo un punto muy importante a considerar. Así, es posible observar el mismo comportamiento para las muestras de 12.5 nm y 31 nm, como se grafica en la Fig.(3.4).



Figura 3.3: Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo con 50 nm de aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ vs. la presión de hidrógeno a la que se somete la cámara.



Figura 3.4: Frecuencia de resonancia en función del tiempo, para distintas presiones de H_2 al interior de la cámara de vació. En (a) se observa el gráfico para la muestra de 12.5 nm de aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$, mientras que en (b) para la de 31 nm.

3.3.1. Corrimientos de frecuencia de resonancia para aleaciones de cluster $Ag_{75}Rh_{25}$

Tras obtener los gráficos de frecuencia de resonancia vs tiempo, lo que se busca obtener es el corrimiento "*Shift*" de la frecuencia en función del tiempo, así es posible calcular la masa de H₂ absorbido en en cada muestra de interés, para distintas presiones al interior de la cámara de vacío. En base a esto último, se realizó el análisis de los corrimientos para las muestras de 12.5, 31 y 50 nm de aleaciones de cluster Ag₇₅Rh₂₅, como es posible observar en la Fig.(3.5).



Figura 3.5: Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo con 12.5, 30 y 50 nm de aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ vs. la presión de hidrógeno a la que se somete la cámara.

Es posible apreciar los corrimientos de frecuencia vs la presión que para la muestra de 12.5 nm de la aleación se ven corrimientos de frecuencia de resonancia de alrededor de -1.3 Hz, alcanzando una saturación en la muestra a los 25 torr de H₂. Para la de 31 nm, con saturaciones de 22 torr de hidrógeno y corrimientos de frecuencia de -1.5 Hz. Finalmente, para la muestra de 50 nm, una saturación próxima a los 25 torr de hidrógeno, con corrimientos de aproximadamente -1.4 Hz, muy parecida a la curva obtenida para la muestra con 12.5 nm.

A pesar de los resultados obtenidos, se observa que sin importar que tan gruesa sea la aleación de cluster depositadas sobre los sustratos de cuarzo, los corrimientos de las frecuencias de resonancia no parecen variar con el espesor del film, como si lo es en el caso de las muestras con paladio, en donde mientras más gruesas son las películas, mayor es el corrimiento de las frecuencias de resonancia, por lo que aumenta la cantidad de hidrógeno absorbido por unidad de área. Es decir, estos cluster tienen una baja capacidad de almacenar hidrógeno, ya que los cambios en la frecuencia de resonancia son muy similares a cristales puros, de manera que, el shift en la frecuencia de resonancia es atribuible aumento de presión de gas al interior de la cámara.

Con el corrimiento de la frecuencia de resonancia del cristal, es posible realizar un análisis más específico. En primer lugar, al dividir estos corrimientos por la constante C_f , se puede obtener la cantidad de masa de hidrógeno molecular absorbido en la muestra de 12.5 nm, 31 nm y 50 nm de la aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅ como se observa en la Fig(3.6.a). Con este resultado, es posible graficar la relación atómica entre el hidrógeno y la aleación AgRh, como se observa en la Fig.(3.6.b).

Algo muy interesante a considerar, es que si bien la masa de hidrógeno absorbido por las tres muestras es muy similar, es decir, entre los 9×10^{-12} kg y 1×10^{-11} kg a presiones de saturación de 25 torr de H₂, al analizar el gráfico Fig.(3.6.b) se observa que mientras mayor es el espesor de la película, menor será la relación atómica en las muestras, esto se debe fundamentalmente a que las tres muestras poseen un comportamiento similar con respecto a los corrimientos en la frecuencia de resonancia, como se observa en el gráfico de la Fig.(3.5), es decir, sin importar el espesor de la película de aleación Ag₇₅Rh₂₅, las capacidades de absorción de las muestras serán similares.



Figura 3.6: En (a) se aprecia la masa absorbida de H_2 vs la presión a la que se somete la cámara. En (b) el gráfico de la relación atómica entre $H/Ag_{75}Rh_{25}$ vs la presión de hidrógeno en la cámara.

De esta manera, estas aleaciones de cluster Ag/Rh, no cumplen una de las relaciones fundamentales de las películas de paladio e hidrógeno: mientras mayor es el espesor de la película (más paladio se deposita en la superficie), mayor será la cantidad de hidrógeno absorbido, alcanzando absorber 3.5×10^{-10} kg para films de 100 nm, con relaciones atómicas que van desde H/Pd~0.5 hasta H/Pd~0.6 inclusive, como se observa a continuación en Fig.(3.7), en estudios previos realizados en el laboratorio, para films de paladio con 10 nm y 100 nm de espesor.



Figura 3.7: En (a) se aprecia la masa absorbida de H_2 vs la presión a la que se somete la cámara, para películas de 10 y 100 nm de paladio. En (b) el gráfico de la relación atómica entre los átomos de hidrógeno y paladio, para distintas presiones en la cámara.

Debido al bajo corrimiento en las frecuencias de resonancia de las muestras de 12.5 nm, 31 nm y 50 nm para las aleaciones $Ag_{75}Rh_{25}$ bajo presiones de H_2 , se buscó realizar el mismo análisis pero con Argón (Ar), ya que, como es sabido, es un gas inerte que no debería reaccionar con las muestras (no se debería absorber), salvo en un corrimiento de frecuencia de resonancia, ya que es un gas casi 40 veces más pesado que el hidrógeno, por lo que el resultado esperado es un shift mayor, en comparación a las muestras sometidas a presiones de H_2 , sin una saturación específica de las muestras.

En base a esto último, se estudió el cambio en frecuencia de resonancia en el tiempo, al aumentar la presión de Ar al interior de la cámara de vacío. Esto se realizó para las muestras de 12.5 nm y 50 nm, es decir, la película más delgada y la más gruesa que estaban a disposición, para observar un cambio más notable, en caso de existir.



Figura 3.8: Frecuencia de resonancia en función del tiempo, para distintas presiones de H_2 y Ar, al interior de la cámara de vació. En (a) se observa el gráfico para la muestra de 12.5 nm de aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅ para distintas presiones de H_2 , mientras que en (b) la misma muestra, pero sometida a distintas presiones de Ar.

Así, como se observa en la Fig.(3.8) y Fig.(3.9) al comparar ambas curvas, se nota que tanto con H₂ cómo con Ar, mientras mayor es la presión del gas al interior de la cámara de vacío, mayor es el cambio en la frecuencia de resonancia del cristal, para saltos de 5 torr en ambos gases.



Figura 3.9: Frecuencia de resonancia en función del tiempo, para distintas presiones de H_2 y Ar, al interior de la cámara de vació. En (a) se observa el gráfico para la muestra de 50 nm de aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅ para distintas presiones de H₂, mientras que en (b) la misma muestra, pero sometida a distintas presiones de Ar.



Figura 3.10: Gráfico de corrimiento de frecuencia de cristales de cuarzo de 12.5 y 50 nm de aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$ vs. la presión de H_2 y Ar a la que se somete la cámara.

De esta forma, también se analizó el cambio de la frecuencia de resonancia en las muestras sometidas a Argón, obteniendo un gráfico como se observa en la Fig.(3.10). Así al compararlo con la absorción de H_2 , se logra apreciar que para el caso del Ar, no hay una saturación de las muestras al aumentar la presión de la cámara de vacío, a diferencia del caso con hidrógeno, donde tanto para la de 12.5 nm cómo para la 50 nm, al rededor de los 20 torr de H_2 el corrimiento de frecuencia comienza a estabilizarse y mantenerse constante hasta los 40 torr de presión, demostrando que el hidrógeno reacciona con las muestras, aunque la capacidad de absorción sea baja. Así, se descarta cualquier error en las muestras, ya que el argón al ser un gas más pesado que el hidrógeno, su corrimiento de frecuencia relacionado, debería ser mayor, que es justamente lo que se observa en la imágen anterior.

Capítulo 4

Polímeros: Poliamida y Poliuterano sobre Paladio

4.1. Poliamida

La poliamida es un tipo de polímero que contiene enlaces de tipo amida. Las poliamidas se pueden encontrar en la naturaleza, como la lana o la seda, y también puede ser sintética, como el nylon o el Kevlar. Este polímero es un termoplástico que ofrece una combinación optima de resistencia mecánica, desgaste, rigidez y la tenacidad. También es bien considerada por ser un buen aislante eléctrico y poseer una buena resistencia química. Ideal para la fabricación de elementos mecánicos y para el mantenimiento industrial.



Figura 4.1: Estructura química del polímero poliamida. En color, se observa en enlace tipo amida.

4.2. Poliuretano

El poliuretano es un polímero que se obtiene de bases hidroxílicas combinadas con diisocianatos (en general se utiliza TDI o MDI). Los poliuretanos se clasifican en dos grupos, definidos por su estructura química, diferenciados por su comportamiento frente a la temperatura. De esta manera pueden ser de tipo: Poliuretanos termoestables o poliuretanos termoplásticos (según si degradan antes de fluir o si fluyen antes de degradarse, respectivamente). Los poliuretanos termoestables más habituales son espumas, muy utilizadas como aislantes térmicos y como espumas resilientes (el término resiliencia hace referencia a los materiales que combinan las propiedades de flexibilidad, resistencia y amortiguación). Entre los poliuretanos termoplásticos más habituales destacan los empleados en elastómeros, adhesivos selladores de alto rendimiento, suelas de calzado, pinturas, fibras textiles, sellantes, embalajes, juntas, preservativos, componentes de automóvil, en la industria de la construcción, del mueble y múltiples aplicaciones más.



Figura 4.2: Estructura química del polímero poliuretano.

4.3. Polímeros sobre sustratos conductores

En el proceso de deposición de polímeros sobre cristales de cuarzo, lo que se utilizó, fueron sustratos conductores cubiertos con oro-cromo, sobre los que, se depositó paladio de 100 nm de espesor, a través de un proceso de PLD, como se observa en la Fig(B.1). Tras realizar la deposición de Pd, se utilizó un solvente para lograr disolver los polímeros poliamida y poliuretano. El solvente utilizado fue Dimetil Sulfóxido -marca Emplura-. Este solvente de fórmula estructural C_2H_6SO , fue utilizado en la preparación de las muestras a estudiar, ya que tiene la capacidad de actuar de igual forma en ambos polímeros (pese a que son de distinta naturaleza), es decir, no rompe las cadenas de polímeros, ya que, solamente las solubiliza venciendo la interacción entre estas, evitando además, utilizar un solvente distinto para ambos cristales.



Figura 4.3: En (a) se observa la fórmula estructural del solvente, y en (b) una representación gráfica de (a).

Luego, se procedió a masar ambos polímeros, previo a ser disueltos en el solvente, mediante una balanza analítica, obteniendo 10.7 ± 0.1 mg para el polímero Poliamida, y 10.1 ± 0.1 mg para el polímero Poliuretano. Tras esto, los polímeros poliamida y poliuretano, fueron disueltos bajo las concentraciones de 10.7 ± 0.1 mg × 1 ml, y 10.1 ± 0.1 mg × 1 ml, respectivamente. Este proceso fue realizado a temperatura ambiente, durante 2 hrs. Tras tener la solución de cada polímero, y por medio de una pipeta y un gotario, se utilizaron tres gotas sobre cada uno de los sustratos con 100 nm de paladio.

Sabiendo que el Dimetil Sulfóxido posee una temperatura de ebullición de alrededor 189° C, se utilizó una plancha térmica -IKA C-MAG-HP10- con la capacidad de controlar la velocidad de calentamiento. De esta manera, ambas muestras fueron posicionadas sobre el calentador térmico a 90° C durante 46 hrs. Todo esto, con la finalidad de lograr que el deposito sobre los cristales de cuarzo con Pd, sea lo más homogéneo y parejo posible, aprovechando la alta temperatura de ebullición del solvente.

Luego de este proceso, se enfriaron las muestras a temperatura ambiente, durante 24 horas. Tras observar cambios de color en las muestras, se procedieron a masar para corroborar que hayan depositado los polímeros sobre los sustratos. Esto se puede apreciar en la tabla resumen a continuación, en donde, la muestra M_1 es el cristal con 100 nm de paladio, sobre el cual fue depositado poliamida, mientras que en M_2 , fue depositado poliuretano.

Cod.Muestra	Cristal+100nm Pd	Cristal+100nm Pd+Polímero	Masa depositada
M_1	$88.9\pm0.1~\mathrm{mg}$	$89.6\pm0.1~{\rm mg}$	$0.7\pm0.2~{ m mg}$
M_2	$88.8\pm0.1~\mathrm{mg}$	$89.9\pm0.1~{\rm mg}$	$1.1\pm0.2~{\rm mg}$

(a) Tabla resumen de masas en sustratos conductores.

Figura 4.4: Masas para sustratos con deposición de paladio y polímeros.

De esta manera, y observando los datos recopilados de la Fig.(4.4), se ve un cambio de masa de aproximadamente 0.7 ± 0.2 mg para el cristal conductor con poliamida, y un cambio de 1.1 ± 0.2 mg para el cristal con poliuretano, demostrando efectivamente un cambio en la masa, logrando depositar exitosamente los polímeros sobre las muestras a fin, como se muestra en la Fig.(4.5) con imágenes reales obtenidas del proceso de fabricación en laboratorio.

CAPÍTULO 4. POLÍMEROS: POLIAMIDA Y POLIUTERANO SOBRE PALADIO



Figura 4.5: Representación del proceso de deposición de polímeros sobre cristales de cuarzo, con 100 nm de Pd en su superficie, sobre la plancha térmica -IKA C-MAG-HP10- a 90 °C. El cristal a la izquierda esta depositado con poliamida y, el de la derecha con poliuretano. En (a) se observan los cristales a 2 minutos de la deposición de los polímeros. En (b), el proceso después de 2 hrs en la plancha térmica. En (c) 2 hrs después de de la imagen (b) y, finalmente en (d) el proceso terminado, 42 hrs después de la imagen (c).

4.4. Análisis y resultados para cristales con políme-

\mathbf{ros}

Para esta sección, y como ya se ha comentado anteriormente, se utilizaron cristales de cuarzo, depositados con 100 nm de paladio en su superficie, más los polímeros respectivos. Tras obtener los polímeros depositados, tanto en la muestra M_1 con poliamida, cómo M_2 con poliuretano, se procedió a estudiar el cambio en la frecuencia de resonancia de los cristales al interior de la cámara de vacío, similar al proceso de las muestras $Ag_{75}Rh_{25}$. De esta manera, se midió la frecuencia de resonancia en el tiempo, con la finalidad de ver los corrimientos -Shift- bajo distintas presiones de H₂ en la cámara de vacío.

En primer lugar, se estudió la absorción de H_2 de ambos cristales con 100 nm de pd en la superficie. Así, como se grafica en la Fig.(4.6) es posible observar como a medida que la presión del gas aumenta, mayor será el cambió en la frecuencia de resonancia del cristal. Tras realizar esto, tanto con las muestras M_1 y M_2 (previo



Figura 4.6: Corrimiento de frecuencias v
s presión de H_2 para un cristal de cuarzo con 100 nm de paladio de
positado en su superficie.

a depositar los polímeros), se obtuvo el corrimiento de frecuencia vs la presión al interior de la cámara, como se observa en la Fig.(4.7) (donde se realizaron dos mediciones para cada cristal), el comportamiento es muy similar entre ambos cristales, con corrimientos que van desde los -60 hasta -75 hz. Tras realizar este experimento, se procedió a realizar el mismo estudio, pero para los cristales con polímeros en las superficies, es decir, poliamida en M_1 y poliuretano en M_2 .

De los resultados obtenidos, se puede apreciar que el cristal M_1 + poliamida, como se aprecia en la Fig.(4.8), no sufre cambios en los corrimientos de las frecuencias de resonancia, con respecto a los resultados obtenidos previo a la deposición del polímero, donde los rangos de corrimientos de frecuencias se mantienen en los -70



Figura 4.7: Corrimiento de frecuencias v
s presión de H_2 . Dos mediciones para cristales con 100 nm de paladio en la superficie, con etiquetas M_1 y M_2

hz, de manera que, pareciera que el polímero no reacciona con el paladio.

Por otro lado, para el cristal M_2 + poliuretano (Fig.(4.9)), se observa que en el estudio de absorción previa a la deposición de polímero, tuvo shift de aproximadamente -55 hz, mientras que tras la deposición del polímero, el cambio en la frecuencia de resonancia disminuyó hasta los -35 hz, de manera que, hubo menor absorción de H_2 , por lo que se perdió la capacidad de absorción.

Se puede apreciar que con poliamida, no hay mayores cambios en la frecuencia de resonancia, una de las causas es por la deposición como película porosa sobre el cristal, como se puede observar en las imágenes SEM Fig.(E.1.a), de manera que, el paladio no se ve bloqueado por el polímero, evitando que se pierdan propiedades de absorción de hidrógeno. Por otro lado, la baja en el corrimiento de frecuencia de la



Figura 4.8: Corrimiento de frecuencias v
s presión de H_2 , para cristal M_1 mas deposición de poliamida en la superficie.



Figura 4.9: Corrimiento de frecuencias v
s presión de H_2 , para cristal M_2 mas deposición de poliuretano en la superficie.

muestra M_2 +poliuretano se debe a que la película es más gruesa (y/o sólida), evitando el acceso de H_2 al paladio, ya que como se observa en la imagen SEM Fig.(E.1.b) la deposición del polímero sobre el paladio no pareciera realizar mayores cambios en la superficie del cristal, es más, es muy similar a imágenes SEM de cristales solamente con paladio en la superficie, por lo que se deposita como una película sobre el paladio, bloqueando el acceso de hidrógeno en la red.

Para realizar un análisis más en profundidad, como se observa en el análisis EDS de la Fig.(F.1) y Fig.(F.3), los polímeros poseen una gran cantidad de elementos químicos en sus composiciones, por lo que, buscar relaciones atómicos entre el H_2 absorbido, con cada uno de los elementos, resulta complejo. Por esta razón, se buscó una relación entre la masa de hidrógeno absorbida y la masa de pd más polímeros depositada en cada cristal de cuarzo.



Figura 4.10: Corrimiento de frecuencias vs presión de H_2 , para cristal M_2 mas deposición de poliuretano en la superficie.

Como se grafica en la Fig.(4.10.a), se observa la masa absorbida por cada una de las muestras, a través del procedimiento descrito ya, en las secciones anteriores. Luego, al tener la masa absorbida por cada muestra, se procede a dividir este valor, por la cantidad de masa en cada muestra, es decir, la masa relacionada con los 100 nm de paladio, más la masa depositada de cada polímero depositada en la superficie del paladio. Así, se obtiene un gráfico masa/masa, relacionado las cantidades ya mencionadas con anterioridad. Así, se aprecia una baja capacidad de absorción en ambas muestras, con los polímeros poliamidas y poliuretano

Capítulo 5

Conclusiones generales

En primer lugar, fue posible estudiar aleaciones de cluster tipo $Ag_{75}Rh_{25}$, y fabricar muestras con 100 nm de paladio, por medio de un método PLD, más una deposición exitosa de polímeros en su superficie, según análisis EDS y SEM. Para el caso de los corrimientos de frecuencia vs las presiones expuestas de hidrógeno al interior de la cámara de vacío, tanto para las muestras con la aleación, cómo las con polímeros, mientras la presión de H₂ al interior de la cámara aumenta, mayor será el cambio de la frecuencia en los cristales. Sin embargo, al analizar los corrimientos en las frecuencias, y relaciones atómicas, es posible comprobar la poca capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en ambos casos.

Uno de los puntos importantes a remarcar, es el hecho que para los cristales con aleación, al relacionar los corrimientos en las frecuencias de resonancia, con respecto a la presión de hidrógeno en la cámara de vacío, estos poseen un comportamiento similar, es decir, un valor común para distintos los espesores de 12.5 nm, 31 nm y 50 nm, demostrando que no se cumple una de las propiedades bien conocidas del paladio, que mientras más espesor tiene la película, mayor es el corrimiento en la frecuencia de resonancia del cristal. Es más, si se observa la masa de hidrógeno absorbida por las muestras, es casi dos ordenes de magnitud menor a la del paladio, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión. Una consecuencia importante, debido al comportamiento similar en las frecuencias de resonancia, es que, al momento de realizar un análisis con respecto a la relación atómica entre cada muestra y la absorción de hidrógeno, se aprecia una baja en este valor mientras mayor es el espesor de la película, muy por el contrario a lo que se observa en películas de paladio, reportado por [8].

De esta manera, no se lo logra cumplir una de las hipótesis mencionadas al principio del trabajo de investigación, planteando que: ¿Serán las aleaciones Ag/Rh capaces de absorber y almacenar hidrógeno, sabiendo que son metales adyacentes al Pd, con configuraciones electrónicas similares?, es decir, estas aleaciones no demuestran absorción de hidrógeno, ni mucho menos propiedades similares al pd. Sin embargo, cabe en discusión lo logrado por autores como *Kusada et. al.* que a través de un método químico de fabricación, lograron aleaciones con composiciones $Ag_{50}Rh_{50}$ y $Ag_{40}Rh_{60}$, con propiedades similares al proceso de absorción de paladio puro.

Para el estudio de los cristales con 100 nm de paladio, más poliamida y poliuretano en sus superficies, en el caso de la poliamida, no hubo mayores cambios en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, con un comportamiento muy similar a la previa deposición del polímero, es decir, -70 hz a 25 torr de saturación. Esto se atribuye a la porosidad en la superficie del cristal, tras la deposición de poliamida, con huecos de aproximadamente 3-4 μ m, permitiendo el acceso y el contacto del gas con el paladio, evitando cambios en el shift.

Para el caso del cristal con poliuretano, el cristal presenta cambios en el corrimiento de la frecuencia de resonancia, que va desde los -55 hz previo a la deposición del polímero, hasta -35 hz tras el deposito de poliuretano. Como se mencionó con anterioridad, al observar las imágenes SEM, es posible ver que el polímero sobre el paladio se deposita como una película sólida y homogénea, de manera que, se bloquea el acceso de hidrógeno a la red cristalina del paladio, afectando en su proceso de absorción del H_2 , explicando de esta manera, el cambio en las mediciones de corrimientos de la frecuencia de resonancia. Así, no se logra observar un encapsulamiento del paladio debido a estos polímeros, como en el caso de oro y cobre reportado por [14], ni mucho menos una mejora en propiedades de absorción H_2 . Como trabajo a futuro, proponer la fabricación de muestras con composiciones de $Ag_{50}Rh_{50}$ y $Ag_{40}Rh_{60}$, con distintos espesores, a través de un método de fabricación gaseoso, como fueron realizas las muestras estudiadas durante esta investigación (con aleaciones de $Ag_{75}Rh_{25}$), con la finalidad de lograr replicar los resultados obtenidos por [13], investigando los cambios de frecuencias de resonancia en estos cristales, para así, obtener una mejor referencia con respecto a los cristales estudiados, y comparar si al modificar la composición de los cluster, las propiedades de absorción y almacenamiento de hidrógeno se ven mejoradas. Por otro lado, para el caso de los cristales con polímeros, buscar y estudiar polímeros que tengan algún tipo de afinidad con el paladio, para lograr algún tipo de reacción en donde las capacidades de absorción y almacenamiento del gas, se vean beneficiadas.

Apéndice A

Cámara de absorción de hidrógeno

Como uno de los objetivos fundamentales de la investigación radica en determinar la masa de hidrógeno absorbida y el efecto de este gas en la superficie de los cristales, es fundamental lograr un alto vacío para extraer el aire y toda la variedad de impurezas en ellas, para no tener la presencia de gases externos que dificulten el logro de este propósito. Es por esta razón que se utiliza una cámara de vacío de acero inoxidable, como se puede observar en la Fig.(A.1), con presiones que alcanzan valores de aproximadamente 5×10^{-6} torr.



Figura A.1: Esquema de la cámara utilizada para alto vacío. (1) Bomba turbomolecular TPU 061, Pfeiffer. (2) Bomba mecánica 2005, Alcatel. (3) Residual gas Analyser (RGA). (4) Cámara de acero inoxidable. (5) Sensor de presión Baratron. (6) Válvula de aguja. (7) Monitor de espesor SQM-160. (8) Sistema y cañerías de refrigeración de la microbalanza de cuarzo, y finalmente (9) que corresponde al Chiller.

Apéndice B

Deposición de láser pulsado PLD

La deposición de láser pulsado es una técnica de deposición física de vapor, en la que se utiliza un láser pulsado de alta energía para bombardear uno o más objetivos, a una cierta presión de vacío (~ 10^{-6} torr) [22]. El láser al incidir en el blanco (target), crea una pluma de plasma a alta temperatura, el que es depositado como una película delgada sobre el sustrato de cuarzo, como se observa en la Fig.(B.1). Esta técnica de crecimiento fue usada por primera vez por Smith y Turner en 1965 para la preparación de semiconductores y películas delgadas dieléctricas [23]. Hoy en día, ha sido ampliamente optimizado, investigado y utilizado en óxidos, carburos, metales, películas delgadas e incluso polímeros orgánicos [24].

El material expulsado forma una pluma de ablación luminosa dirigida hacia un sustrato situado delante del objetivo a una distancia de 4-6 cm, donde se vuelve a condensar para formar una película delgada. Normalmente la pluma (compuesta generalmente por iones y electrones) conserva la estequiometría del blanco, y la deposición puede ocurrir en ultra vacío, o en un gas de fondo (hasta varios mbar) como el oxígeno, que se utiliza comúnmente cuando se depositan óxidos.

Una característica principal del PLD es que el material sublimado sólo llega al sustrato durante unos pocos microsegundos después de cada pulso del láser. Un aspecto importante a remarcar es el hecho que los fenómenos físicos de la interacción



Figura B.1: Representación esquemática de PLD utilizado en la investigación.

láser-blanco, y el crecimiento de la película delgada depositada son bastante complejos. En parte, esto se debe a que en el momento que el pulso del láser es absorbido por el material objetivo, la energía se convierte primero en excitación electrónica y luego en energía térmica, química y mecánica, resultando en evaporación, ablación y formación de plasma [25].

Comparado a otras técnicas de evaporación física, el PLD presenta una importante ventaja, como por ejemplo e-beam. En primer lugar, una de las características más importantes de PLD es la capacidad de realizar la transferencia estequiométrica de material sublimado, de uno o más objetivos, sobre inclusive varios sustratos a la vez [26]. También, posee tasas de deposición de alrededor 0.3 - 0.5 Å/s, reduciendo enormemente el tiempo de formación de películas delgadas, por ejemplo, en e-beam toma alrededor de 2 horas realizar una deposición exitosa de 100 nm de paladio sobre sustratos de cuarzo (sin considerar que toma alrededor de 1 día tener un vacío óptimo para la deposición), mientras que en PLD el tiempo necesario para realizar lo mismo, no supera los 50 minutos. Sin embargo, una limitación del PLD es el área de deposición pequeña, generalmente menos de 1 cm² en configuraciones estándar [27]. Otro elemento a considerar, es que la pluma es altamente direccional, por lo tanto, para una adecuada deposición, es necesario que los sustratos sean planos, y estén ubicados correctamente en el lugar donde llegará la pluma.

Además, la ablación depende del coeficiente de absorción del material y, por lo tanto, depende de la longitud de onda. A medida que aumenta el flujo en el láser, ocurre la absorción por parte del material objetivo, resultando en la formación de un plasma en la superficie de este último. Así, con la elección adecuada de la longitud de onda de ablación, las altas densidades de energía son absorbidas por un pequeño volumen de material, resultando en vaporización, y posterior plasma [26].

Apéndice C

SEM aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, al aplicar un haz de electrones (en lugar de un haz de luz) para formar una imagen. SEM posee una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil, ya que la mayoría de los SEM solo requieren que estas sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor.

Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Como los sustratos son de por si conductores, es posible aplicar esta técnica para apreciar la superficie de los cristales que se están estudiando, por lo que fue posible realizar este análisis SEM para las muestras de 12.5 nm y 50 nm de aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅.



Figura C.1: Típica imagen SEM para muestras $Ag_{75}Rh_{25}$. En (a) se observa la la imagen SEM para la muestra de 12.5 nm de aleación $Ag_{75}Rh_{25}$, con amplificaciones de 1.00 K X y 5.00 K X, mientras que en (b) las mismas dimensiones pero para la muestra de 50 nm.

Así, como se puede apreciar en la Fig.(C.1) la superficie de ambas muestras es bastante homogénea y pareja, siendo un elemento importante a considerar al momento de realizar el análisis en microbalanza de cristales de cuarzo, debido a que, como ya se mencionó con anterioridad, la ecuación de Sauerbrey [12] es válida para pequeños cambios en la frecuencia de resonancia, sumado a la que el material depositado sobre los cristales tenga un distribución pareja y uniforme en la superficie, para evitar efectos de rugosidad en la superficie, que podrían complicar los resultados finales.

Apéndice D

EDS para aleación cluster $Ag_{75}Rh_{25}$

Un proceso importante a realizar, es un análisis elemental de las muestras, es decir, una espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Esta es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo.

Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

En primer lugar, se obtiene un análisis elemental de un cristal de cuarzo puro, es decir, sin ningun elemento, metal u óxido depositado en su superficie. Así, lo obtenido por análisis EDS se observa en la Fig.(D.1), en donde el detalle de los porcentajes de peso y porcentajes atómicos están tabulados en la tabla de la Fig.(D.2), donde claramente predomina el oxígeno, silicio y oro, siendo los elementos fundamentales en estos cristales.



Figura D.1: Análisis EDS para un cristal de cuarzo puro.

Elemento	%Peso	%Atómico
O K	17.40	45.89
Si K	24.35	36.58
$\operatorname{Cr} K$	2.80	2.27
Ni K	6.71	4.82
Au M	48.74	10.44
Total	100	100

(a) Tabla resumen EDS cristal puro.

Figura D.2: Composiciones químicas y elementales, para cristal de cuarzo puro.

Luego, se hace el mismo análisis, para corroborar que efectivamente, los cristales poseen los metales de ínteres para el estudio, es decir, Ag y Rh. Como se observa en la Fig.(D.3) y en el cuadro resumen de la Fig.(D.4), es posible apreciar que el oro, silicio y oxígeno, son los elementos más abundantes en las muestras, lo que coincide con la composición elemental de un cristal puro de cuarzo, conformado por óxido de silicio, cubierto de oro (y cromo) para la formación de electrodos, como se mencionó con anterioridad.



(a) EDS para muestra $\rm Ag_{75}Rh_{25}$ de 12.5 nm de espesor.



(b) EDS para muestra ${\rm Ag}_{75}{\rm Rh}_{25}$ de 50 nm de espesor.

Figura D.3: Imágenes EDS para dos muestras distintas. En (a) el análisis EDS para la muestra de 12.5 nm de $Ag_{75}Rh_{25}$, y en (b) para la de 50 nm.

Elemento	%Peso	%Atómico	Elemento	%Peso	%Atómico
O K	11.41	34.27	O K	9.46	31.32
Si K	25.57	43.72	Si K	20.83	39.28
$\operatorname{Cr} K$	3.08	2.84	$\operatorname{Cr} K$	3.45	3.51
Ni K	6.97	5.70	Ni K	8.39	7.57
Rh L	0.37	0.17	Rh L	3.40	1.75
Ag L	2.29	1.02	Ag L	8.69	4.27
Au M	50.31	12.27	Au M	45.78	12.31
Total	100	100	Total	100	100
(a) EDS 12.5 nm $Ag_{75}Rh_{25}$.			(b) EDS 50 nm $Ag_{75}Rh_{25}$.		

Figura D.4: Cuadro resumen de composiciones químicas para muestras de 12.5 nm y 50 nm de aleaciones de clusters de $Ag_{75}Rh_{25}$.

Es de esperar que, la muestra de 50 nm tenga en su composición elemental, una mayor cantidad de plata y rodio, debido a que en la sección en donde se esta analizando, el espesor de la película depositada es superior a los 12.5 nm del otro cristal y, por ende, la composición de oro, silicio y oxígeno del cristal de 50 nm de espesor, debería ser menor al de 12.5 nm. Justamente es lo que se observa al comparar ambos análisis EDS de las tablas de la Fig.(D.4).

Apéndice E

SEM cristales con polímeros

De las imágenes SEM representadas en la Fig.(E.1) es posible apreciar que para el caso de la poliamida Fig.(E.1.a) se observa una superficie más poroza en comparación a la deposición de poliuretano Fig.(E.1.b), que es más homogénea y lisa. Esto es importante a considerar, ya que, para el poliuretano, pareciera lograr depositarte como una película sobre el paladio, sin reaccionar mayormente con el material, a diferencia de lo que se observa con la poliamida, donde parecieran formarse huecos, típicos de una superficie porosa.



Figura E.1: Típica imagen SEM para muestras M_1 y M_2 . En (a) se observa la la imagen SEM para la muestra M_1 con poliamida, con amplificaciones de 3.00 K X y 1.00 K X, mientras que en (b) las mismas dimensiones pero para la muestra de M_2 con poliuretano.

Apéndice F

EDS para cristales con polímeros

Similar a lo realizado para las muestras con aleación cluster Ag₇₅Rh₂₅, se realizó un análisis elemental para los cristales con deposición de polímeros en sus superficies. Para el caso de poliamida, se esperan elementos químicos tipo C, Si, O, N, H, S. Mientras que para el poliuretano deberá presentar C, Si, O, N, H; debido a la estructura química que estos representan.



Figura F.1: Análisis EDS para un cristal de cuarzo más polímero poliamida.

Tras los cuadros resumen del análisis EDS de la Fig(F.2) y Fig(F.4), se puede apreciar que los elementos químicos comentados con anterioridad, de manera que, fue una deposición exitosa de los polímeros sobre los cristales de cuarzo. Sin embargo, es posible observar la presencia de calcio (Ca) y cloro (Cl). La presencia de Cl podría

Elemento	%Peso	%Atómico
C K	18.31	32.71
O K	26.62	35.70
Si K	0.61	0.46
S K	1.43	0.96
Cl K	33.71	20.40
Ca K	16.26	8.70
$\operatorname{Cr} K$	0.12	0.05
Ni K	2.70	0.99
Au M	0.23	0.02
Total	100	100

(a) Tabla resumen EDS cristal con poliamida.

Figura F.2: Composiciones químicas y elementales, para cristal de cuarzo con poliamida.



Figura F.3: Análisis EDS para un cristal de cuarzo con poliuretano.

deberse al medio de reacción donde se preparó la poliamida, el cual emplea $CaCl_2$ como un desecante, DIACIDO + DIAMINA + $CaCl_2$ + TRIFENISLFOSFITO + N-METIL-2-PIRROLIDONA = PÓLIAMIDA. Este polímero, pese a ser lavado en aparato Soxhlet pueden aun contener trazas de impurezas, pues no fue redisuelto y reprecipitado como se hace con otro tipo de polímeros. Para el caso del poliuretano, la presencia de Cl podría explicarse por motivos similares, sumado a que uno de los monómeros contiene cloro BISCLOROFORMIATO + DIAMINA + CH_2Cl_2 +PIRI-DINA = POLIURETANO. Explicando de esta manera, la presencia de los elementos químicos que no se esperaban en el análisis EDS.

Elemento	%Peso	%Atómico
O K	17.28	33.82
Si K	11.07	12.34
S K	3.63	3.54
Cl K	37.05	32.73
Ca K	17.04	13.31
$\operatorname{Cr} K$	1.17	0.70
Ni K	3.50	1.87
Pd L	1.45	0.43
Au M	7.82	1.24
Total	100	100

(a) Tabla resumen EDS con poliuretano.

Figura F.4: Composiciones químicas y elementales, para cristal de cuarzo con poliuretano.

Bibliografía

- W. R. Cline, "Scientific basis for the greenhouse effect," *The Economic Journal*, vol. 101, no. 407, pp. 904–919, 1991.
- J. Andrews and B. Shabani, "Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1184–1203, 2012.
- [3] B. Baranowski, S. Majchrzak, and T. Flanagan, "The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 1, no. 3, p. 258, 1971.
- [4] N. Mota Toledo, M. C. Álvarez Galván, M. Poceiro, J. Arenales, R. M. Navarro Yerga, and J. L. García Fierro, "Producción de hidrógeno renovable mediante fotólisis de agua con luz solar," 2011.
- [5] B. D. Adams and A. Chen, "The role of palladium in a hydrogen economy," *Materials today*, vol. 14, no. 6, pp. 282–289, 2011.
- [6] P. Jena, "Materials for hydrogen storage: past, present, and future," The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 2, no. 3, pp. 206–211, 2011.
- [7] T. B. Flanagan and W. Oates, "The palladium-hydrogen system," Annual Review of Materials Science, vol. 21, no. 1, pp. 269–304, 1991.
- [8] A. L. Cabrera and R. Aguayo-Soto, "Hydrogen absorption in palladium films sensed by changes in their resistivity," *Catalysis Letters*, vol. 45, no. 1, pp. 79–83, 1997.

- [9] S. K. Bhatia and A. L. Myers, "Optimum conditions for adsorptive storage," *Langmuir*, vol. 22, no. 4, pp. 1688–1700, 2006.
- [10] P. Horowitz, W. Hill, and I. Robinson, *The art of electronics*, vol. 2. Cambridge university press Cambridge, 1989.
- [11] I. Kulchytskyy, M. G. Kocanda, and T. Xu, "Direct mass determination of hydrogen uptake using a quartz crystal microbalance," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 11, p. 113507, 2007.
- [12] G. Sauerbrey, "The use of quarts oscillators for weighing thin layers and for microweighing," Z. Phys., vol. 155, pp. 206–222, 1959.
- [13] K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, and Y. Kubota, "Hydrogen-storage properties of solid-solution alloys of immiscible neighboring elements with pd," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 45, pp. 15896–15898, 2010.
- [14] C. M. G. Henríquez, C. A. Terraza, L. H. Tagle, A. B. González, U. G. Volkmann, A. L. Cabrera, E. Ramos-Moore, and M. J. Retamal, "Inclusion effect of gold and copper particles in a poly (amide) matrix that contains a thiophene moiety and si or ge atoms in the main chain," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 14, pp. 6782–6791, 2012.
- [15] R. El Far, D. Diaz-Droguett, S. Rojas, J. Avila, C. Romero, P. Lievens, and A. Cabrera, "Quantitative determination of hydrogen absorption by pd clusterassembled films using a quartz crystal microbalance," *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 199–203, 2012.
- [16] P. Turchi, V. Drchal, and J. Kudrnovský, "Stability and ordering properties of fcc alloys based on rh, ir, pd, and pt," *Physical Review B*, vol. 74, no. 6, p. 064202, 2006.
- [17] G. L. Holleck, "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladiumsilver alloys," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 74, no. 3, pp. 503–511, 1970.

- [18] M. Bowker, "Automotive catalysis studied by surface science," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 10, pp. 2204–2211, 2008.
- [19] S. Pei, T. Massalski, W. Temmerman, P. Sterne, and G. Stocks, "Phase stabilities of the co/sub 3/ti and ni/sub 3/v alloys," *Phys. Rev. B: Condens. Matter;(United States)*, vol. 39, no. 9, 1989.
- [20] N. A. Zarkevich, T. L. Tan, and D. D. Johnson, "First-principles prediction of phase-segregating alloy phase diagrams and a rapid design estimate of their transition temperatures," *Physical Review B*, vol. 75, no. 10, p. 104203, 2007.
- [21] A. F. Kibria and Y. Sakamoto, "The effect of alloying of palladium with silver and rhodium on the hydrogen solubility, miscibility gap and hysteresis," *International journal of hydrogen energy*, vol. 25, no. 9, pp. 853–859, 2000.
- [22] K. Wang, "Laser based fabrication of graphene," Advances in Graphene Science, pp. 77–95, 2013.
- [23] H. M. Smith and A. Turner, "Vacuum deposited thin films using a ruby laser," *Applied Optics*, vol. 4, no. 1, pp. 147–148, 1965.
- [24] L. L. Dasallas, A. P. Lacaba, A. T. Gallentes, G. N. Santos, C. Jeffrey, and W. O. Garcia, "Femtosecond pulsed laser deposition of nd: Yag laser crystal,"
- [25] R. J. Martín-Palma and A. Lakhtakia, "Vapor-deposition techniques," in Engineered Biomimicry, pp. 383–398, Elsevier Inc., 2013.
- [26] C. Jeffrey, J. L. F. Gabayno, W. O. Garcia, and R. V. Sarmago, "Growth evolution of bi2sr2cacu2o8+ δ thin films deposited by infrared (1064 nm) pulsed laser deposition," *Physica C: Superconductivity*, vol. 470, no. 2, pp. 149–154, 2010.
- [27] D. Geohegan, D. Chrisey, and G. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films," Chrisey and GK Hubler (eds), Wiely, New York, pp. 59–69, 1994.