

## LIGAS DE PALÁDIO E OURO POR XPS

Pedro A. P. Nascente, Sandra G.C. de Castro

Rita C.G. Vinhas e John D. Rogers,

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

13.100 - Campinas - SP - Brasil

Uma série de ligas catalíticas de PdAu foram analisadas através de XPS (x-ray photoelectron spectroscopy).

Foram medidas as energias de ligação dos níveis de caroço de Pd e de Au, sendo observada a presença de deslocamentos químicos.

Estes deslocamentos químicos são descritos e alguns efeitos que os provocam são discutidos neste trabalho.

Ligas Catalíticas, PdAu

### 1- INTRODUÇÃO

XPS é uma técnica valiosa no estudo da estrutura eletrônica dos sólidos; na identificação da composição superficial de camadas estreitas - 5 a 20 Å; e na informação sobre a natureza química da ligação.

O sistema PdAu é um bom exemplo de ligas randomicamente monofásicas, constituindo soluções sólidas com estrutura FCC, com parâmetros de rede variando monotonicamente entre 3,8896 Å, para Pd puro e 4,0782 Å, para Au puro (1).

De modo geral, o acréscimo de Au na matriz Pd causa uma diminuição da atividade catalítica da liga PdAu, verificada em vários trabalhos (2 - 12).

## 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Fabricamos quatro ligas  $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ , com concentrações no minais  $x$  de Pd:  $x = 0,25$ ;  $x = 0,60$ ;  $x = 0,75$ ;  $x = 0,90$ ; obedecendo às seguintes etapas:

- foram pesadas quantidades estequiométricas dos metais constituintes em uma balança de precisão;
- estes metais foram fundidos em um forno de arco, cuja temperatura atinge  $3.000^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de gás inerte (argônio);
- a liga resultante foi deformada plasticamente;
- foi homogenizada através de tratamento térmico, à temperatura de  $1.000^\circ\text{C}$ , sob vácuo, por quatro dias;
- a liga foi laminada até ficar na forma de folha, com aproximadamente  $0,2\text{ mm}$  de espessura e  $10\text{ cm}^2$  de área;
- foi, então, polida até ter uma de suas faces espelhada;

As ligas foram caracterizadas através de microsonda, que dá a composição em porcentagem atômica.

As medidas de XPS foram feitas com um espectrômetro McPherson ESCA-36. Este espectrômetro de fotoelétrons consiste em uma fonte de raios X, para fotoionização das amostras e um analisador da energia de elétrons. Para controle do espectrômetro e obtenção dos dados, é usado um computador PDP8 da DEC. Um sistema de vácuo é acoplado ao espectrômetro composto por bombas turbomolecular e criogênica. A pressão base, quando as medidas foram feitas, era da ordem de  $10^{-8}$  Torr. As amostras foram analisadas usando raios X  $K\alpha$  de Al. Para limpar as amostras na câmara, foi feito bombardeamento com íons de argônio. Depois foi feito recozimento ("annealing"), para que a liga retornasse ao seu estado cristalino.

## 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros obtidos das linhas Au  $4f$  são mostrados na figura 1 e os espectros da linha Pd  $3d$ , na figura 2.

Em nosso estudo das linhas dos níveis de caroço, vamos nos ater às linhas Au 4f 7/2 ( a mais intensa de Au) e a Pd 3d 3/2. Embora a linha Pd 3d 5/2 seja mais intensa, é superposta à linha Au 4d 5/2 em 335,0 eV (figura 2). Nesta mesma figura o pico visto a 353,0 eV, nas ligas com maior concentração de Au, resulta do estado 4d 3/2 do Au.

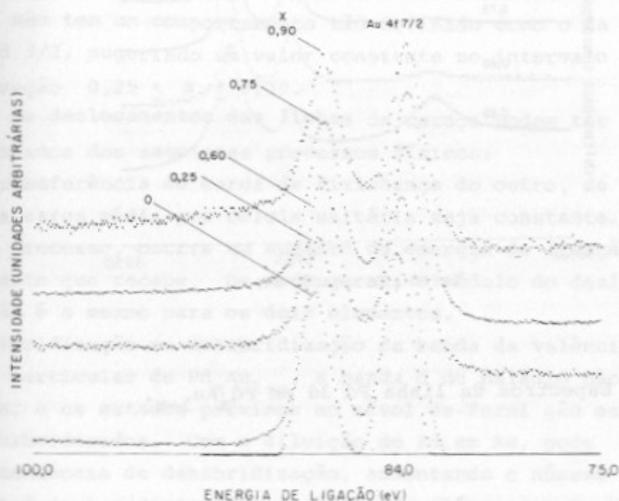


FIG. 1- Espectros da linha Au 4f em Pd<sub>x</sub> Au<sub>1-x</sub>

Na Tabela I são dadas as energias de ligação das linhas Pd 3d 3/2 e Au 4f 7/2, bem como a diferença entre a energia de ligação na liga e a energia de ligação no metal puro.

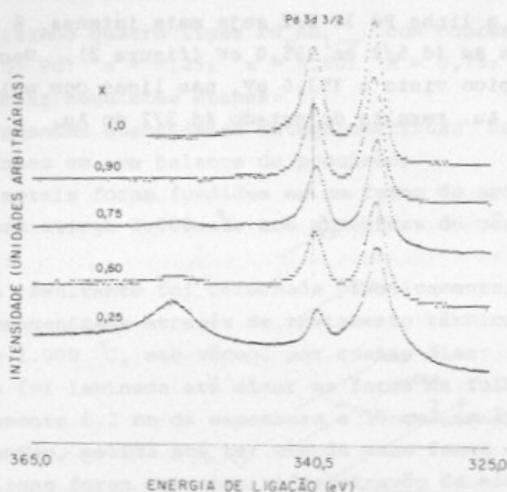


FIG. 2- Espectros da linha Pd 3d em  $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ .

X	$E_{\text{Pd}3d3/2}^{\text{e}}(\text{eV})$	$\Delta E_{\text{Pd}3d3/2}^{\text{e}}(\text{eV})$	$E_{\text{Au}4f7/2}^{\text{e}}(\text{eV})$	$E_{\text{Au}4f7/2}^{\text{e}}(\text{eV})$
0	-	-	84,0	0
0,25	339,9	-0,6	83,7	-0,3
0,60	340,2	-0,3	83,6	-0,4
0,75	340,1	-0,4	83,5	-0,5
0,90	340,4	-0,1	83,6	-0,4
1,0	340,5	0	-	-

Tabela I - Energia de ligação e diferença entre esta energia na liga e no metal puro ( $\Delta E_{\text{e}}^{\text{e}} = E_{\text{e}}^{\text{e}}(\text{liga}) - E_{\text{e}}^{\text{e}}(\text{padrão})$ )

O erro das medidas da energia de ligação é da ordem de 0,1 eV, devido à resolução do espectrometro.

A figura 3 mostra os deslocamentos químicos das energias de ligação conforme varia a concentração. Observamos nesta figura que o deslocamento químico da linha Pd 3d 3/2 fica cada vez mais negativo à medida que a concentração de Pd diminui. Já o deslocamento químico da linha Au 4f 7/2, embora se torne menos negativo quando a concentração de Au diminui, não tem um comportamento tão definido como o da linha Pd 3d 3/2, sugerindo um valor constante no intervalo de concentração  $0,25 \leq x \leq 0,90$ .

Os deslocamentos das linhas de carço podem ter sido originados dos seguintes processos físicos:

1) Transferência de carga de vizinhança do outro, de forma que a carga média por célula unitária seja constante. Com este processo, ocorre um aumento da energia de ligação no elemento que recebe. De modo geral, o módulo do deslocamento não é o mesmo para os dois elementos.

2) Hibridização ou dehibridização da banda da valência. No caso particular de  $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$ , a banda d do paládio não é cheia, e os estados próximos ao nível de Fermi são estados s-d hibridizados. Com a diluição de Pd em Au, pode haver uma tendência de dehibridização, aumentando o número de elétrons d ( $n_d$ ) e diminuindo o número de elétrons s ( $n_s$ ) sendo que, não ocorrendo transferência de carga,  $n_s + n_d$  se mantém constante. A transferência de elétrons do estado s para o estado d na banda de valência faz com que a energia de ligação dos elétrons de carço diminua. O mesmo processo não é esperado para o Au, porque a banda d de Au é cheia.

3) Deslocamento do nível de Fermi. A energia de ligação experimental é medida referente ao nível de Fermi, que é propriedade do cristal como um todo. A energia de ligação do estado  $\alpha$  é dada por:  $E_k^\alpha(x) = E_f(x) - E^\alpha(x)$ .

Então todo deslocamento do nível de Fermi acarretará diretamente num deslocamento da energia de ligação, igual para os dois componentes da liga.

Um exemplo dos efeitos de dehibridização pode ser vista no caso da liga  $\text{Pt}_x\text{Cu}_{1-x}$  (figura 4), onde ocorre um des-

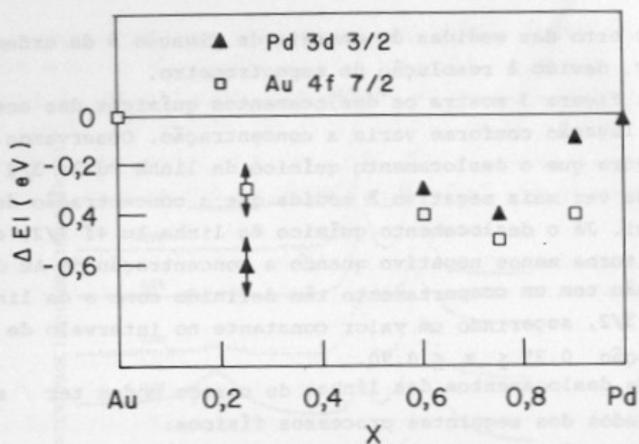


FIG. 3- Deslocamentos de Energia de Ligação em função de  $x$ , em  $Pd_xAu_{1-x}$ .

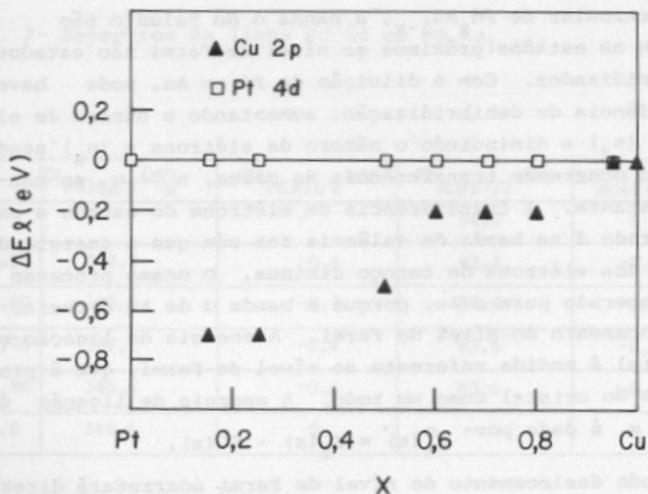


FIG. 4- Deslocamentos de Energia de Ligação em função de  $x$ , em  $Cu_xPt_{1-x}$ .

locamento da linha de Cu, enquanto a energia do nível de Pt se mantém constante. Este efeito é explicado na referência (13) como sendo resultado da dehibridização da banda d do Cu quando diluído em Pt.

Os deslocamentos químicos das linhas de carvão de Pd e Cu na liga  $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$  são vistos na figura 5. O deslocamento paralelo das energias das linhas Pd e Cu na região  $0 \leq x \leq 0,7$  foi interpretado na referência (14) como consequência do deslocamento do nível de Fermi, sem transferência de carga ou dehibridização.

Em contraste com os casos de PtCu e PdCu, os deslocamentos químicos observados em Pd e em Au possuem o mesmo sinal. Nenhum dos processos físicos discutidos anteriormente resultam neste tipo de comportamento. Porém podemos tecer alguns argumentos qualitativos para explicar os resultados:

- 1) Não deve haver efeitos de hibridização significantes na banda de valência de Au, estando a banda d de Au localizada sensivelmente abaixo do nível de Fermi, sendo essencialmente cheia. Assim, o principal efeito em Au deve ser devido ao deslocamento do nível de Fermi, variando de zero (Au puro) até  $-0,4$  eV (Pd puro).
- 2) Em contrapartida, a banda d de Pd é parcialmente cheia, podendo haver significantes efeitos de dehibridização. Se o efeito total fosse um deslocamento químico da ordem de  $-1$  eV, para ligas diluídas, resultaria num deslocamento líquido da ordem de  $-0,6$  eV, consistente com o valor máximo observado.

Can. J. Phys., 32, 1354 (1954)

J. E. D. Allison and W. C. Bond

Canad. Rev., 57, 231 (1972)

J. W. M. N. Koster and R. A. Van Santen

Nucl. Instr. Meth., 16, 87 (1957)

J. A. Cowley and S. D. Eley

Discussions Far. Soc., 55, 172 (1950)

J. W. M. N. Koster

J. Phys. Chem., 70, 525 (1966)

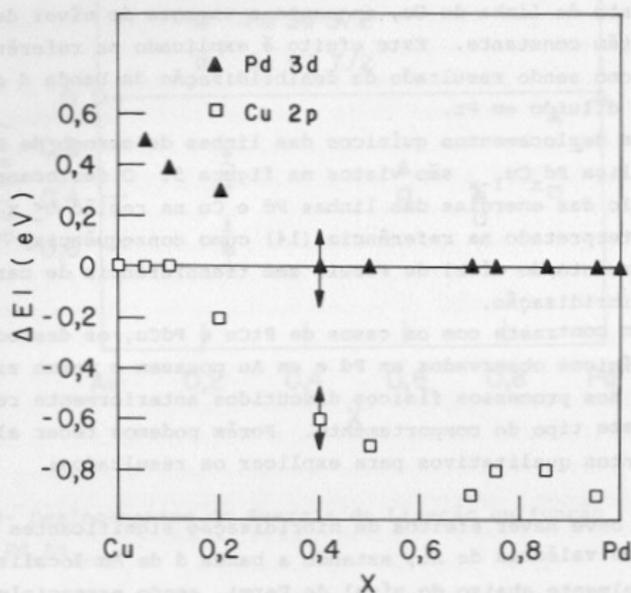


FIG. 5- Deslocamentos de Energia de Ligação em função de  $x$ , em  $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ .

#### REFERÊNCIAS

- 1) A. Meland and T. B. Flanagan  
Can. J. Phys., 42, 2364 (1964)
- 2) E. G. Allison and G. C. Bond  
Catal. Rev., 07, 233 (1972)
- 3) W. M. H. Sachtler and R. A. Van Santen  
Advan. Catal., 26, 69 (1977)
- 4) A. Coupes and D. D. Eley  
Discuss. Far. Soc., 08, 172 (1950)
- 5) D. W. McKee  
J. Phys. Chem., 70, 525 (1966)

- 6) J. G. Firth  
Trans. Far. Soc., 62, 2566 (1966)
- 7) B. J. Joice, J. J. Rooney, P. B. Wells and G. R. Wilson  
Discuss. Far Soc., 41, 223 (1966)
- 8) D. A. Cadenhead and N. G. Masse  
J. Phys. Chem., 70, 3558 (1966)
- 9) S. H. Inami and H. Wise  
J. Catal., 26, 92 (1972)
- 10) A. D. Cinneide and J. K. A. Clarke  
J. Catal., 26, 233 (1972)
- 11) C. Visser, J. G. P. Zvidwijk and V. Ponc  
J. Catal., 35, 407 (1974)
- 12) D. D. Eley and P. B. Moore  
Surface Sci., 111, 325 (1981)
- 13) V. S. Sundaram, M. A. B. de Moraes, J. D. Rogers and  
G. G. Kleiman  
J. Phys. F.: Metal Phys., 11, 1151 (1981)
- 14) G. G. Kleiman, V. S. Sundaram, J. D. Rogers and M. A. B.  
Moraes  
Phys. Rev. B. 23, 3177 (1981)