

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS Pt-M

L.M.C. Pinto; A.C.D. Ângelo*

UNESP, Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, 17033-360, Bauru, SP

Recebido: 2 de Março, 2007; Revisado: 22 de Junho, 2007

Palavras-chave: fases intermetálicas ordenadas; difração de raios-x; célula a combustível.

RESUMO

Fases intermetálicas ordenadas de platina têm sido recentemente propostas como materiais promissores na oxidação de compostos orgânicos em células a combustíveis. Estas fases intermetálicas apresentam estrutura cristalográfica constante por todo o corpo do material e acaba se configurando como um material de características bem definidas e com uma acentuada estabilidade, com reprodutibilidade de suas propriedades. O estudo das fases intermetálicas é de fundamental importância para a ampla e eficiente disseminação das células a combustível, visto que o ânodo comumente utilizado, Platina, é fácil e irreversivelmente bloqueado por intermediários e/ou produtos das reações. A profunda e detalhada caracterização desses materiais é de primordial importância na eletrocatalise, permitindo o mapeamento da estrutura geométrica, bem como da distribuição da densidade eletrônica na superfície destes. A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é uma formidável ferramenta para a caracterização de materiais policristalinos, baseada na dispersão de um feixe de raios-X pelos planos de átomos que constituem a rede cristalina da amostra. Os resultados da caracterização das fases intermetálicas PtSn₂, PtSn, Pt₃Sn, PtMn₃, PtMn e Pt₃Mn pela técnica de DRX atestam a característica cristalina destes e mostram que foi alcançada a variação das distâncias entre os sítios de adsorção.

ABSTRACT

Ordered intermetallic platinum phases have been recently proposed as promising materials in the oxidation of organic compounds in fuel cells. These intermetallic phases present constant crystallographic structure for the whole body of the material and they configure in a class of materials with very well defined physical-chemical characteristics and with an accentuated stability with consequent reproducibility of their properties. The study of the intermetallic phases has fundamental importance for the wide and efficient spread of the fuel cells because the anode commonly used, Platinum, is easy and irreversibility blocked by intermediates and/or products of the reactions. The proper characterization of the electrode material assumes crucial importance in the electrocatalysis, allowing the investigation of the geometric structure, as well as the distribution of the electronic density at the surface as determining parameters of the electrocata-

lysis. X-Ray Diffraction (XRD) technique is a powerful tool for the characterization of crystalline materials, based on the dispersion of an x-ray beam by the atom planes that constitute the crystalline lattice of the sample. The results of the characterization of the intermetallic phases PtSn₂, PtSn, Pt₃Sn, PtMn₃, PtMn and Pt₃Mn by the XRD technique attested their crystalline characteristics and confirmed that the variation of the distances among the sites of adsorption was achieved.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que depende em grande extensão da energia elétrica gerada pelas usinas hidroelétricas. Há diversos fatores negativos na produção de energia por meio de mega-usinas que causam impactos ambientais e ameaçam o abastecimento da população (alagamento de uma ampla área florestal, ineficiente distribuição da energia gerada, etc), e ainda considerando-se que as hidrelétricas são concentradas em poucas regiões favoráveis. A solução para esse problema seria o planejamento de distribuição energética na forma de mini-usinas de produção de energia, que poderiam ser difundidas de acordo com a disponibilidade de fonte primária local (água, sol, vento, combustível, etc.) ocasionando numa distribuição pelo território nacional mais homogênea, socialmente justa e ambientalmente menos agressiva [1].

Dentro desta perspectiva, inserem-se as células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos que produzem energia elétrica através da reação eletroquímica entre um combustível (hidrogênio, metano, metanol, etanol, etc.) e um comburente (normalmente o oxigênio do ar). Esses dispositivos destacam-se por suas características de versatilidade de instalação e utilização, operação silenciosa, alta eficiência de conversão e mínimo (quando não nulo) potencial de emissão de poluentes ao ambiente, o que permite sua instalação em hospitais, escolas, instalações militares ou similares [2,3]. Uma das barreiras a ser superada para a ampla e eficiente disseminação das células a combustível reside no fato de se empregar materiais catalíticos muito caros (como a platina, que é considerada o melhor eletrocatalisador) para que o dispositivo apresente desempenhos satisfatórios, além de que esse eletrocatalisador pode ser fácil e irreversivelmente bloqueado por intermediários e/ou produtos das reações [4].

* acangelo@fc.unesp.br

De forma a evitar a passivação da superfície eletródica das células a combustíveis foi proposto o uso de fases intermetálicas ordenadas de platina. As fases intermetálicas ordenadas são consideradas uma classe especial do que se convenção chamar de ligas metálicas, formadas por dois ou mais elementos metálicos que constituem um material de estequiometria simples dentro de determinadas faixas de composição e que possuem características que as tornam totalmente distintas dos materiais originais que as compõe e com uma estrutura cristalográfica diferenciada [5,6]. Por sua estrutura cristalográfica se manter constante por todo o corpo do material, este acaba se configurando como um material de características bem definidas e uma acentuada estabilidade, com reprodutibilidade de suas propriedades. Não menos importante, deve-se salientar que a partir da apropriada escolha dos metais participantes e sua estequiometria pode-se alterar, controladamente, as características geométricas e eletrônicas dos materiais. Assim, essa classe de materiais pode ser utilizada para planejar materiais eletrocatalíticos de platina e outros metais de transição que venham a permitir a aquisição de conhecimento científico de relevância e a possibilidade de aplicação destes em eletrodos de células a combustíveis, como previsto em alguns trabalhos da literatura [7-10]. Estes materiais devem ser menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários e/ou produtos da reação de oxidação de álcoois, ou mesmo por impurezas geradas quando o hidrogênio empregado provém da reforma catalítica de compostos orgânicos [11].

A caracterização de materiais tem extrema importância na eletrocatalise, permitindo o mapeamento da estrutura geométrica, bem como da distribuição da densidade eletrônica na superfície destes. Essa caracterização proporciona o estudo da relação existente entre a variação estrutural do material e sua atividade eletrocatalítica. Desta forma, um dos parâmetros de análise da atividade eletrocatalítica dos materiais frente à oxidação de combustíveis orgânicos, qual seja, a distância entre os sítios de adsorção, poderá ser efetivamente avaliado a partir dos materiais obtidos. A técnica de Difração de Raios-X (DRX), pelo método de pó, é uma formidável ferramenta para a caracterização de materiais policristalinos. A DRX baseia-se na dispersão de um feixe de raios-X pelos planos de átomos que constituem a rede cristalina das amostras analisadas. As análises realizadas por DRX apresentadas neste trabalho tiveram como objetivo obter informações a cerca da eficácia do método de obtenção dos intermetálicos, caracterizar a natureza dos materiais e conseguir informações a respeito da estrutura geométrica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As fases intermetálicas ordenadas PtSn₂, PtSn, Pt₃Sn, PtMn₃, PtMn e Pt₃Mn foram obtidas através da fusão em forno a arco voltaico dos metais de alta pureza, misturados em proporção estequiométrica, prevista nos respectivos diagramas de fases [8,9]. O forno a arco é equipado com um eletrodo não consumível de tungstênio e com cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Depois, as amostras foram refundidas em um forno de Indução térmica (Inducto-heat) em tubo de Alumina, para que se chegasse a um for-

mato cilíndrico. Essas amostras sofreram tratamento térmico por 24h na temperatura de estabilização da fase para cada intermetálico (obtida nos respectivos diagramas de fase [12,13]), em um forno resistivo, sendo os materiais resfriados rapidamente em água no final do processo para manutenção da fase. Todos os processos acima descritos foram realizados em atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza.

As fases intermetálicas obtidas foram submetidas à caracterização através da técnica de DRX, pelo método do pó, no equipamento RINT Ultima X-Ray Diffractometer, da Rigaku, utilizando como fonte de radiação um cátodo de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Pela média de três varreduras entre os ângulos de 20 a 80° obteve-se um registro final. Os difratogramas obtidos são apresentados nesse trabalho após correções de ruídos de fundo de escala e radiações secundárias. Os picos apresentados foram demarcados e comparados aos resultados encontrados na literatura, permitindo atestar as características cristalográficas dos materiais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas obtidos através da análise de DRX dos materiais estudados segundo a metodologia descrita na parte experimental deste trabalho. Como se pode observar, todos os materiais apresentam excelente perfil de difração, atestando a característica cristalina dos mesmos.

A partir da obtenção destes dados foi possível a comparação destes com as informações encontradas na literatura (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD). Verificou-se a natureza dos materiais como sendo, respectivamente: (A) PtSn₂; (B) PtSn; (C) Pt₃Sn; (D) PtMn₃; (E) PtMn; (F) Pt₃Mn, com ausência de impurezas que pudessem ser detectadas através da técnica de DRX.

Na Tabela A estão reunidos os parâmetros cristalográficos relativos à platina e a cada fase intermetálica formada. Através dos difratogramas comparados com os dados da literatura foi possível chegar ao conhecimento do plano cristalográfico preferencial em que estes cristais crescem. Desta forma, futuramente, pode-se realizar estudos teóricos, através de simulações computacionais, que permitirão obter informações da estrutura eletrônica superficial destes materiais, permitindo estabelecer adequada correlação entre as características físico-químicas dos materiais e sua atividade eletrocatalítica nas reações de interesse.

Como mencionado anteriormente, os materiais obtidos apresentam excelente perfil de difração, o que permite atestar a característica cristalina dos mesmos. Os dados obtidos foram comparados, então, àqueles armazenados nas bases de dados Crystmet [14]. Através desta comparação foi possível a obtenção, por meio do software Carine Crystallography 3.1, das correspondentes estruturas cristalinas e das distâncias entre os átomos nas respectivas estruturas cristalinas. Os cristais representativos das fases intermetálicas podem ser observados na Figura 2. As distâncias interatômicas envolvidas em cada um desses intermetálicos encontram-se reunidas na Tabela B. E pelos dados apresentados na Tabela

B foi possível verificar que a desejada variação estrutural do material em relação à platina policristalina foi alcançada.

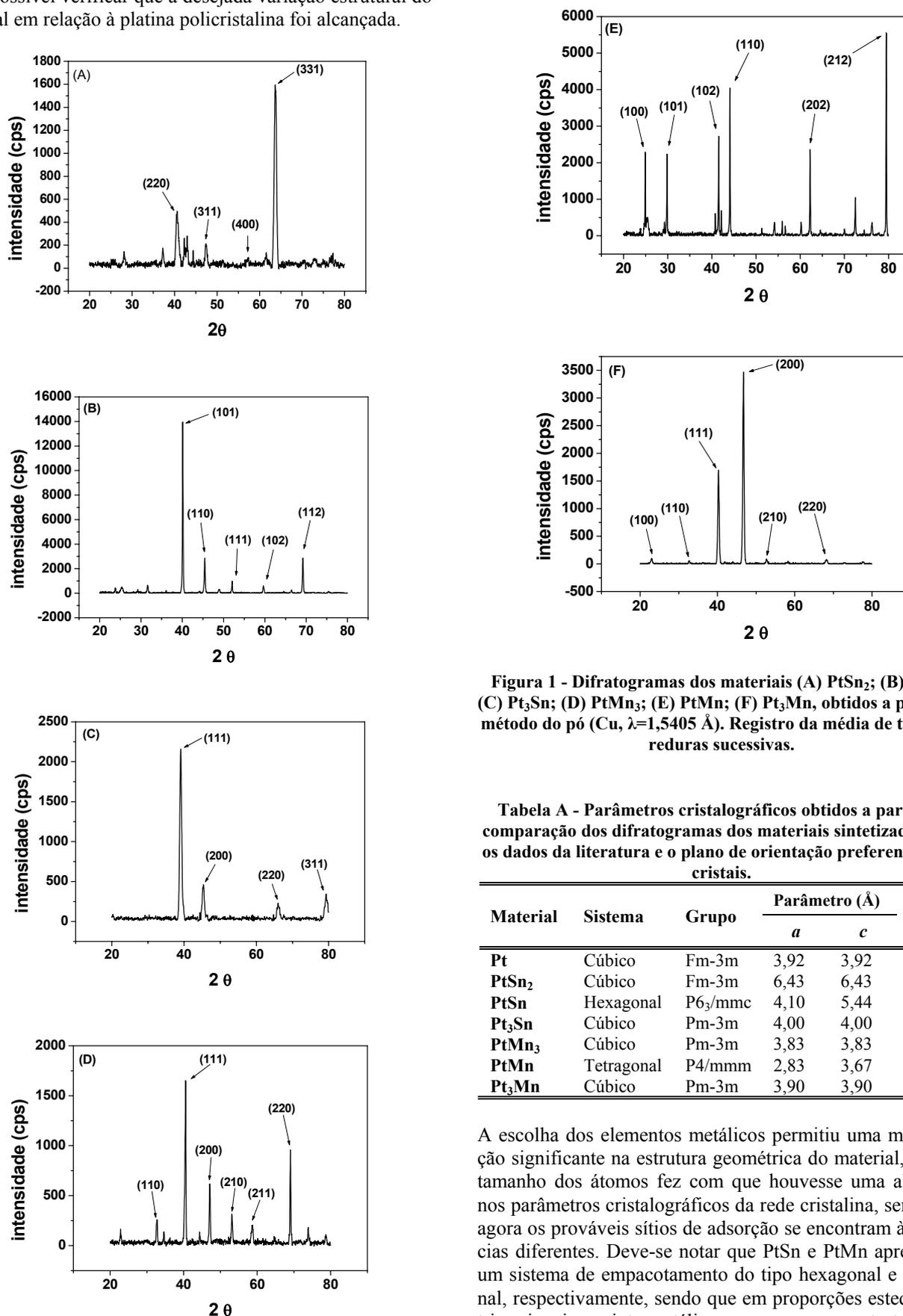


Figura 1 - Difratomogramas dos materiais (A) PtSn₂; (B) PtSn; (C) Pt₃Sn; (D) PtMn₃; (E) PtMn; (F) Pt₃Mn, obtidos a partir do método do pó (Cu, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas.

Tabela A - Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos materiais sintetizados com os dados da literatura e o plano de orientação preferencial dos cristais.

Material	Sistema	Grupo	Parâmetro (Å)		Plano
			<i>a</i>	<i>c</i>	
Pt	Cúbico	Fm-3m	3,92	3,92	-
PtSn ₂	Cúbico	Fm-3m	6,43	6,43	(331)
PtSn	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	4,10	5,44	(212)
Pt ₃ Sn	Cúbico	Pm-3m	4,00	4,00	(111)
PtMn ₃	Cúbico	Pm-3m	3,83	3,83	(220)
PtMn	Tetragonal	P4/mmm	2,83	3,67	(112)
Pt ₃ Mn	Cúbico	Pm-3m	3,90	3,90	(200)

A escolha dos elementos metálicos permitiu uma modificação significativa na estrutura geométrica do material, onde o tamanho dos átomos fez com que houvesse uma alteração nos parâmetros cristalográficos da rede cristalina, sendo que agora os prováveis sítios de adsorção se encontram à distâncias diferentes. Deve-se notar que PtSn e PtMn apresentam um sistema de empacotamento do tipo hexagonal e tetragonal, respectivamente, sendo que em proporções estequiométricas iguais, os intermetálicos assumem uma estrutura cristalográfica distinta daquela encontrada nos metais puros.

Todos os demais materiais apresentam um sistema do tipo cúbico, como o encontrado na platina, no estanho e no manganês na sua forma pura prevalecendo a estrutura do metal em maior proporção na formação da fase intermetálica.

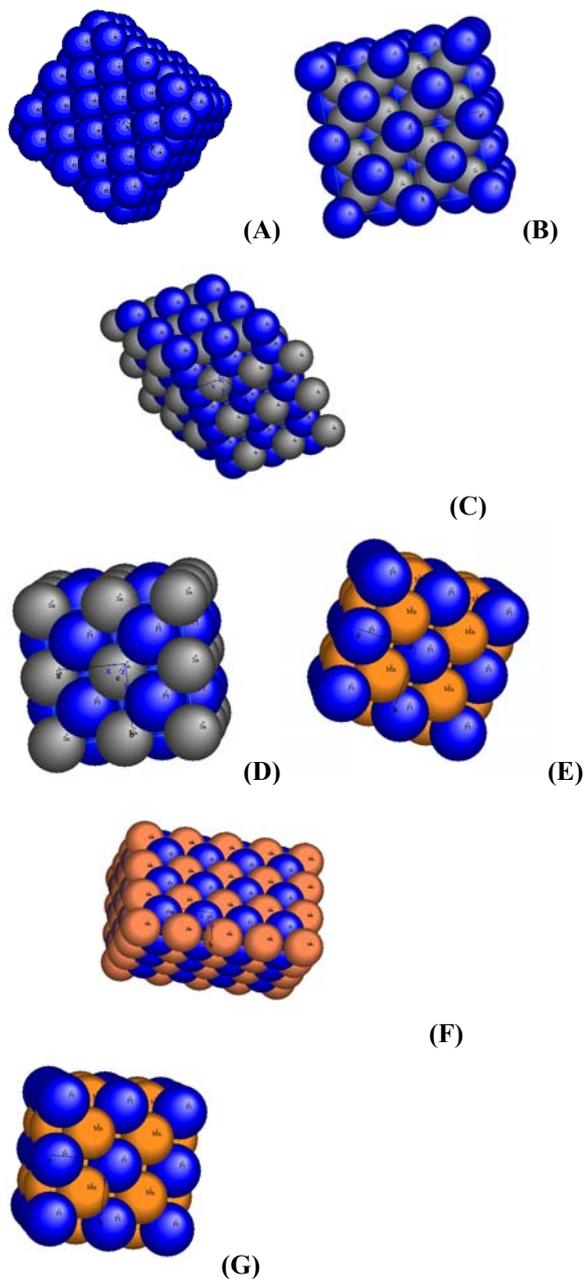


Figura 2 - Cristais dos materiais: (A) Pt; (B) PtSn₂; (C) PtSn; (D) Pt₃Sn; (E) PtMn₃; (F) PtMn; (G) Pt₃Mn.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização por DRX mostraram que a metodologia experimental empregada permitiu a obtenção das fases intermetálicas ordenadas PtSn₂, PtSn, Pt₃Sn, PtMn₃, PtMn e Pt₃Mn, na proporção atômica desejada. Estes resultados atestaram a identidade dos materiais como sendo os pretendidos e mostraram que foi alcançada, por meio da seleção dos elementos, a variação das distâncias entre os sí-

tios de adsorção, que tem como fator preponderante o tamanho e a natureza do átomo. Em proporções iguais os intermetálicos assumem uma estrutura distinta daquela encontrado nos metais puros e quando há formação de uma fase intermetálica prevalece a estrutura do metal em maior proporção. Com base nesse estudo, estes materiais podem ser investigados quanto à sua atividade eletrocatalítica frente à oxidação de alguns compostos orgânicos em meio ácido, para sua futura utilização em dispositivos de geração de energia como as células a combustível.

Tabela B - Distâncias interatômicas nos intermetálicos.

Material	Distância (Å)		
	Pt-Pt	Pt-M	M-M
Pt	2,81	-	-
PtSn ₂	4,55	2,79	3,22
	6,43		4,55
PtSn	2,72	2,73	3,60
	4,10		
	2,83		
Pt ₃ Sn	4,00	2,83	4,00
	4,90		
	5,66		
PtMn ₃			2,71
	3,83	2,71	3,83
	5,42		4,69
			5,42
	2,00		
PtMn	2,00	2,32	2,00
	2,83		2,83
	3,67		3,67
Pt ₃ Mn			2,76
	3,90	2,76	3,90
	5,52		4,78
			5,52

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/PIBIC e à FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ÂNGELO, A.C.D. *Jornal da Ciência*, 2060 (2002). Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detailhe.jsp?id=3003> (acessado em 27/02/2007).
2. VIELSTICH, W., *Fuel Cells: Modern Processes for the Electrochemical Production of Eenergy*, Wiley: London, 1970.
3. KORDESCH, K.; SIMADER, G., *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
4. BEDEN, B.; LÉGER, J.M.; LAMY, C., *In: Modern Aspects of Electrochemistry*. v. 22, Ed: J.O.M BOCKRIS, B.E. CONWAY, R.E. WHITE, Plenum Press: New York, 1992, p. 97.
5. ALAVI, A.; LOZOVIOI, A.Y.; FINNIS, M.W., *Phys. Rev. Letters* 83 (1999) 979.

6. SAUTHOFF, G., *Intermetallics*, VCH, New York, USA., 1995, p. 165.
7. CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ÂNGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D., *Chemphyschem* 4 (2003) 193.
8. CASADO-RIVERA; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VAZQUEZ-ALVAREZ, T.; ÂNGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D., *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 4043.
9. ZHANG, L.; XIA, D., *Applied Surface Science* 252 (2006) 2191.
10. INNOCENTE, A.F.; ÂNGELO, A.C.D., *Journal of Power Sources* 162 (2006) 151.
11. PINTO, L.M.C.; DA SILVA, E.R.; ÂNGELO, A.C.D., *Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo* 19 (2005) 55.
12. MASSALSKI, T.B., *ASM International: The Materials Information Society*, v. 3, 2nd edn., Pensylvania, USA, 1990.
13. MOFFATT, W.G., General Electric Co., USA, 1976.
14. WHITE, P.S.; RODGERS, J.R., LE PAGE, Y., *Acta Cryst..B* 58 (2002) 343.