

ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DAS FASES INTERMETÁLICAS Pt-M.

Leandro Moreira de Campos Pinto, Antonio Carlos Dias Ângelo. – Engenharia de Materiais e Metalurgia - Química - Departamento de Química – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru.

O Brasil é um país que depende quase exclusivamente da produção de energia elétrica gerada pelas usinas hidrelétricas. Há diversos fatores negativos na produção de energia por meio de mega-usinas (alagamento de uma ampla área florestal, má distribuição da rede), que causam impacto ambiental e ameaçam o abastecimento da população, onde as hidrelétricas são concentradas em poucas regiões favoráveis. A solução é o planejamento de distribuição energética na forma de mini-usinas de produção de energia, que poderão ser difundidas de acordo com a disponibilidade de fonte primária local (água, sol, vento, combustível, etc.) ocasionando numa distribuição mais homogênea pelo território nacional [01].

Dentro desta perspectiva, inserem-se as células a combustível, que são dispositivos eletroquímicos que vem a produzir 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, alta eficiência, mínimo, quando não nulo, potencial de emissão de poluentes ao ambiente e operação silenciosa, que permite sua instalação em hospitais, escolas, instalações militares ou similares [02, 03]. 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 desempenho satisfatório, além desse eletrocatalisador ser fácil e irreversivelmente bloqueado por intermediários e/ou produtos das reações [04].

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 convencionou 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 compõem e com uma estruturação cristalográfica diferenciada [05, 06]. Pela 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. Assim, essa classe de materiais pode ser utilizada para planejar a síntese de fases intermetálicas ordenadas de platina e outros metais de transição que venham a permitir a aquisição de conhecimento científico de relevância (devido à característica de ordenação que possibilitam alterar, sob controle, a distância entre os sítios de adsorção e sua densidade eletrônica superficial, a partir da natureza e estequiometria dos metais componentes) e a possibilidade de aplicação destas como material eletrocatalítico em eletrodos de células a combustíveis. 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 [07].

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. A técnica de Difração de Raios-X (DRX), pelo método de pó, utilizada neste trabalho, é uma formidável ferramenta para a caracterização de materiais policristalinos. A DRX baseia-se na dispersão de um feixe de raios-X pelos átomos que constituem a rede cristalina das amostras analisadas. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a fase cristalina e sua composição. Essa é uma técnica que responde à cristalinidade de substâncias permitindo a identificação de materiais quanto as suas características cristalinas e a quantificação dos elementos que os compõem, desde que em determinadas faixas de concentração [08].

As análises realizadas por DRX apresentadas neste trabalho tiveram como objetivo obter informações a cerca da validade do método de preparação dos intermetálicos desejados, caracterizar a natureza dos materiais obtidos e conseguir informações a respeito da estrutura geométrica e densidade eletrônica superficial dos materiais preparados em relação à Platina.

As fases intermetálicas ordenadas e estáveis PtSn_2 , Pt_3Sn , PtMn_3 e Pt_3Mn foram obtidas através da fusão dos metais de alta pureza, misturados em proporção estequiométrica, prevista nos respectivos diagramas de fases [09, 10]. Os metais puros foram fundidos primeiramente em forno a arco voltaico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio e com cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Para se obter o formato cilíndrico almejado as ligas foram refundidas em um forno de Indução em tubo de Alumina de alta pureza, com ≈ 7 mm de diâmetro interno. As amostras sofreram tratamento térmico por 24h na temperatura de estabilização da fase para cada intermetálico (informação obtida nos respectivos diagramas de fase [09, 10]), em um forno resistivo, sendo os materiais resfriados rapidamente em água no final do processo para manutenção da fase. Todos os processos para síntese das fases intermetálicas foram realizados com controle da atmosfera através da injeção de argônio de alta pureza.

As fases intermetálicas obtidas foram submetidas à caracterização através da técnica de DRX, pelo método do pó, em 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 assim obtidos são apresentados nesse trabalho após correções 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.

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.

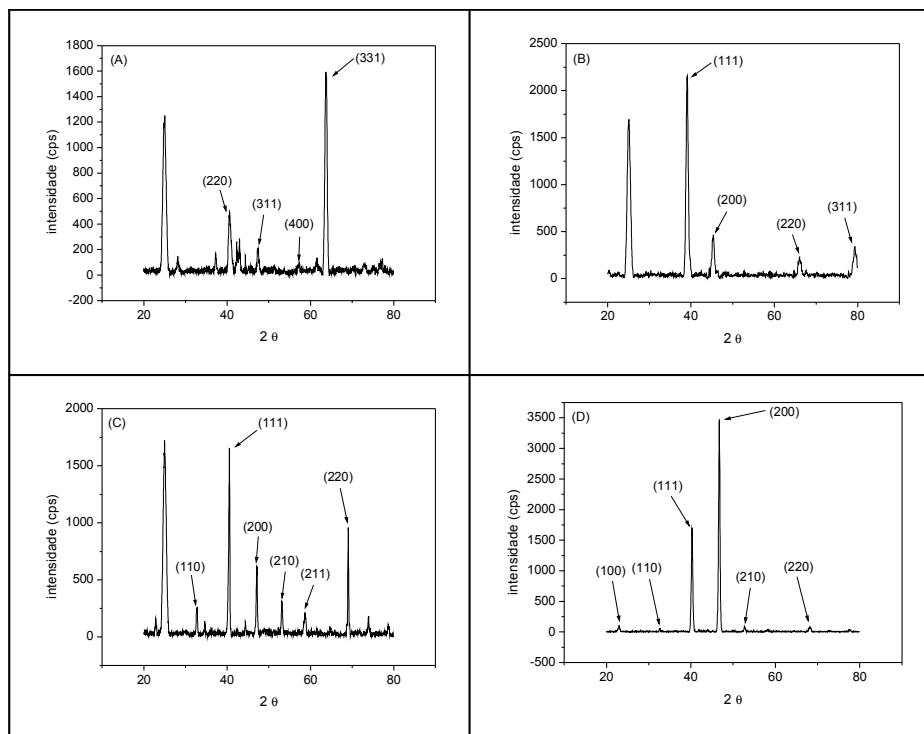


Figura 1: - Difratogramas dos materiais (A) PtSn_2 ; (B) Pt_3Sn ; (C) PtMn_3 ; (D) Pt_3Mn , obtidos a partir do método do pó (Cu, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas.

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 analisados como sendo, respectivamente: (A) PtSn_2 ; (B) Pt_3Sn ; (C) PtMn_3 ; (D) Pt_3Mn , com ausência de impurezas que pudessem ser detectadas através da técnica de DRX. Na Tabela I 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, em uma etapa futura, pode-se realizar estudos teóricos, através de simulação computacional, que permitirão obter informações da estrutura superficial eletrônica destes materiais, chegando à confirmação de que os resultados experimentais realizados inicialmente estão de acordo com o que se alcançou empiricamente. O plano de cada material intermetálico é apresentado na Tabela I.

Material	Sistema	Grupo	Parâmetros (Å)	Plano
			<i>a</i>	
Pt	Cúbico	Fm-3m/ (225)	3,920	-
PtSn₂	Cúbico	Fm-3m/ (225)	6,433	(331)
Pt₃Sn	Cúbico	Pm-3m/ (221)	4,000	(111)
PtMn₃	Cúbico	Pm-3m/ (221)	3,833	(220)
Pt₃Mn	Cúbico	Pm-3m/ (221)	3,900	(200)

Tabela I: - Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos materiais sintetizados com os dados da literatura e orientação preferencial dos cristais.

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 [11]. Através desta comparação foi possível a obtenção, por meio do software Carine Crystallography 3.1, das correspondentes estruturas cristalinas e distâncias entre os átomos nas respectivas estruturas cristalinas. Os cristais representativos das fases intermetálicas podem ser observados na Figura 2.

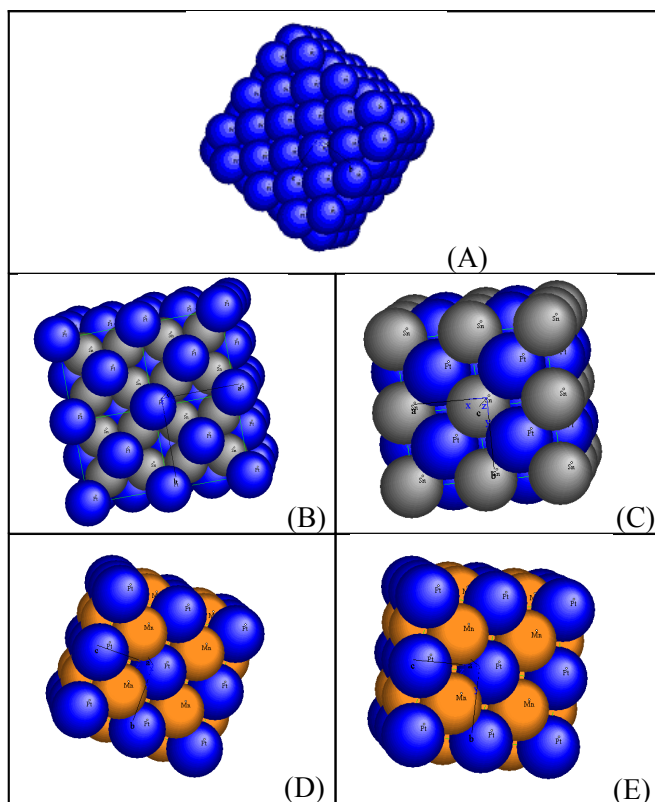


Figura 2: - Cristais dos materiais: (A) Pt; (B) PtSn₂; (C) Pt₃Sn; (D) PtMn₃; (E) Pt₃Mn.

As distâncias interatômicas envolvidas em cada um desses intermetálicos encontram-se reunidas na Tabela II. E pelos dados apresentados na Tabela foi possível verificar que a desejada variação estrutural do material em relação à Platina policristalina foi alcançada.

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

Tabela II: - Distâncias interatômicas nos intermetálicos.

Os resultados da caracterização pela técnica de DRX mostram que a metodologia experimental empregada permitiu a obtenção das fases intermetálicas ordenadas PtSn₂, Pt₃Sn, PtMn₃ e Pt₃Mn, na proporção atômica desejada e com características cristalinas efetivamente distintas daquelas encontradas nos metais puros envolvidos. Atestando a identidade dos materiais pretendidos e mostrando que foi alcançada, por meio da seleção dos elementos, a variação das distâncias entre os átomos com conseqüente alteração da densidade eletrônica entre os sítios de adsorção. E com isto estes materiais podem ser investigados quanto à atividade eletrocatalítica frente à oxidação de substâncias orgânicas em meio ácido.

Referências Bibliográficas

- [01] Ângelo, A. C. D. Micro-produção de Energia Elétrica: Solução para o Brasil?. Jornal da Ciência, Brasil. v. 2060, 2002. Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.jsp?id=3003>.
- [02] Vielstich, W. Fuel Cells. Wiley: London, 1970.
- [03] Kordesch, K.; Simader, G. Fuel Cells and Their Applications. VCH: Weinheim, 1996.
- [04] Beden, B.; Léger, J. M.; Lamy, C. Em Modern Aspects of Electrochemistry. v. 22, Ed. J. O. M Bockris et al, Plenum Press: New York, p. 97, 1992.
- [05] Alavi, A.; Lozovoi A. Y.; Finnis M. W. Pressure-Induced Isostructural Phase Transition in Al-Rich NiAl Alloys. Physical Review Letters, v. 83, n. 5, p. 979-982, 1999.
- [06] Sauthoff, G. Intermetallics. Weinheim. VCH., New York, 1 ed., p. 165, 1995.
- [07] Pinto, L. M. C.; da Silva E. R.; Ângelo A. C. D. Obtenção e Caracterização de Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M. Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, v. 19, p. 55-55, 2005.
- [08] Técnicas Disponíveis. Central Analítica. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Disponível em: <http://www.iqm.unicamp.br/ca/difracao.htm> (acessado em 23/09/2006).
- [09] Massalski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International: The Materials Information Society, v. 3, 2 ed., 1990.
- [10] Moffatt, W. G. Binary Phase Diagrams Handbook. General Electric Co., 1976.
- [11] White, P. S.; Rodgers, J. R.; Le Page, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. Acta Cryst. v. B58, p. 343-348, 2002.

Bolsa: CNPq/PIBIC.