

# **ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DAS FASES INTERMETÁLICAS Pt-M. CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF THE INTERMETALLIC PHASES Pt-M.**

**Leandro Moreira de Campos Pinto e Antonio Carlos Dias Ângelo.**

**Engenharia de Materiais e Metalurgia – Química – Departamento de Química – Faculdade de  
Ciências – Campus de Bauru – caixa postal 473 – CEP 17033-360.**

**lmoreira@fc.unesp.br**

**acangelo@fc.unesp.br**

## **RESUMO**

Uma das barreiras a ser superada para a ampla e eficiente disseminação das células a combustível reside no fato do ânodo ser fácil e irreversivelmente bloqueado por intermediários e/ou produtos das reações. De forma a evitar a passivação da superfície anódica das células a combustíveis foi proposto o uso de fases intermetálicas ordenadas de Platina, que são compostos homogêneos de elementos metálicos que constituem um material de estequiometria simples em determinadas faixas de composição, com estrutura cristalográfica diferente daquela encontrada nos metais originais que os compõe. A profunda e detalhada caracterização de materiais assume 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) é uma formidável ferramenta para a caracterização de materiais policristalinos, baseada na dispersão de um feixe de raios-X pelos átomos que constituem a rede cristalina da amostra. Os resultados da caracterização das fases intermetálicas ordenadas  $\text{PtSn}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ,  $\text{PtMn}_3$  e  $\text{Pt}_2\text{Mn}$  pela técnica de DRX atestam a característica cristalina destes e mostram que foi alcançada a variação das distâncias entre os átomos com conseqüente alteração da densidade eletrônica entre os sítios de adsorção.

**Palavras-chave:** fases intermetálicas; difração de raios-x; platina; células a combustível.

## **ABSTRACT**

One of the barriers to be overcome for the wide and efficient use of fuel cells is the blocking of the anode surface by the irreversible adsorption of intermediates or products of the reaction. In order to minimize or avoid the passivation of the anodic surface of the fuel cells the use of ordered intermetallic Platinum phases was proposed. Ordered intermetallic phases are homogeneous compounds of metallic elements that constitute a material of simple stoichiometry in certain composition ranges with distinct crystallographic structure as compared to those found in the original metals. The characterization of materials assumes crucial importance in the electrocatalysis, allowing the investigation of the geometric structure, as well as of the distribution of the electronic

density in the surface of these. The technique of X-Ray Diffraction (XRD) is a formidable tool for the characterization of polycrystalline materials, based on the dispersion of a x-ray beam by the atoms that constitute the crystalline lattice of the sample. The results of the characterization of the ordered intermetallic phases  $\text{PtSn}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ,  $\text{PtMn}_3$  and  $\text{Pt}_2\text{Mn}$  by the XRD technique attest the crystalline characteristic of these and they show that the variation of the distances among the atoms with consequent alteration of the electronic density among the sites of adsorption was reached .

**Keywords:** intermetallic phases; x-ray diffraction; platinum; fuel cells.

## 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 impacto ambiental e ameaçam o abastecimento da população (alagamento de uma ampla área florestal, má distribuição da rede 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 poderão 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 [01].

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, 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 desempenhos satisfatórios, além de que esse eletrocatalisador pode 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 compõe e com uma estruturação cristalográfica diferenciada [05, 06]. 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. 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<sup>1</sup> e a possibilidade de aplicação destes 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 respondem à disposição de átomos em planos dos retículos cristalinos dos materiais permitindo a identificação de materiais quanto as suas características cristalinas e à 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.

---

<sup>1</sup> Devido à característica de ordenação que possibilitam alterar, sob controle adequado, a distância entre os sítios de adsorção e sua densidade eletrônica superficial, a partir da natureza e estequiometria dos metais componentes.

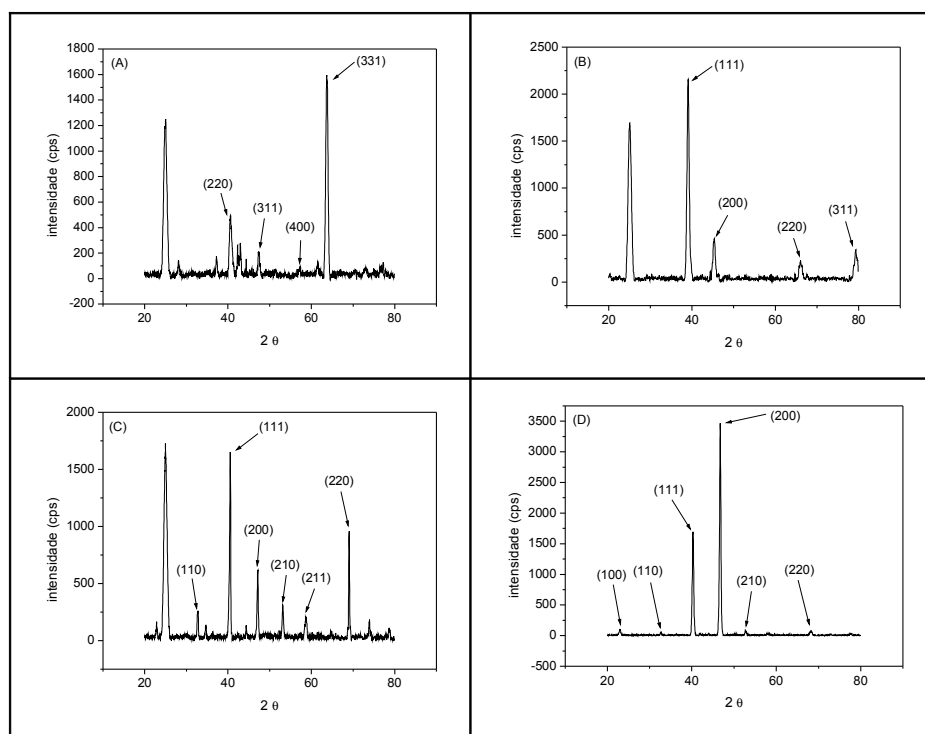
## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As fases intermetálicas ordenadas e estáveis  $\text{PtSn}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ,  $\text{PtMn}_3$  e  $\text{Pt}_3\text{Mn}$  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  $\approx 7$  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 obtenção 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  $80^\circ$  obteve-se um registro final. Os difratogramas assim 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.

## 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.



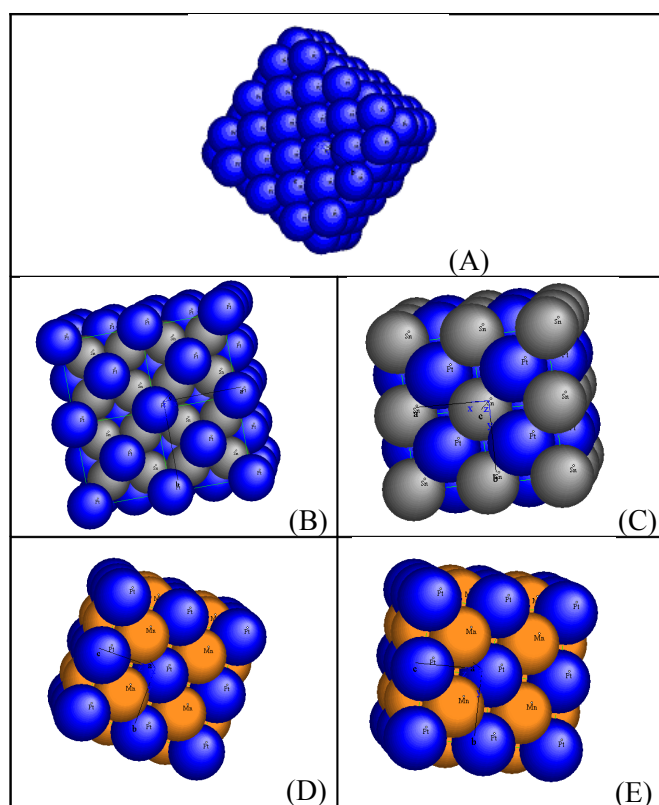
**Figura 1:** - Difratomogramas dos materiais (A)  $PtSn_2$ ; (B)  $Pt_3Sn$ ; (C)  $PtMn_3$ ; (D)  $Pt_3Mn$ , obtidos a partir do método do pó (Cu,  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ). Registro da média de três varreduras sucessivas.

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.

**Tabela I:** - 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	Parâmetros (Å)	Plano
			<i>a</i>	
<b>Pt</b>	Cúbico	Fm-3m/ (225)	3,920	-
<b>PtSn<sub>2</sub></b>	Cúbico	Fm-3m/ (225)	6,433	(331)
<b>Pt<sub>3</sub>Sn</b>	Cúbico	Pm-3m/ (221)	4,000	(111)
<b>PtMn<sub>3</sub></b>	Cúbico	Pm-3m/ (221)	3,833	(220)
<b>Pt<sub>3</sub>Mn</b>	Cúbico	Pm-3m/ (221)	3,900	(200)

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) PtSn<sub>2</sub>; (C) Pt<sub>3</sub>Sn; (D) PtMn<sub>3</sub>; (E) Pt<sub>3</sub>Mn.

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.

**Tabela II:** - Distâncias interatômicas nos intermetálicos.

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

A escolha desses elementos metálicos, componentes das fases intermetálicas, 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, levando a uma conseqüente alteração na configuração eletrônica, sendo que agora os sítios de adsorção se encontram a uma distância diferenciada, e apresentando características distintas das encontradas nos metais puros. Deve-se notar que todos os materiais apresentam um sistema de empacotamento do tipo cúbico, como o encontrado na Platina e no Manganês, diferindo apenas do Estanho que é tetraédrico, não havendo, portanto, relacionamento do tipo de empacotamento com a estequiometria utilizada.

## CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização pela técnica de DRX mostram que a metodologia experimental empregada permitiu a obtenção das fases intermetálicas ordenadas  $\text{PtSn}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ,  $\text{PtMn}_3$  e  $\text{Pt}_3\text{Mn}$ , na proporção atômica desejada e com características cristalinas efetivamente distintas daquelas encontradas nos metais puros envolvidos. 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 átomos com conseqüente alteração da densidade eletrônica entre os sítios de adsorção, que tem como fator preponderante o tamanho e a natureza do átomo. A estrutura cristalográfica para todos os materiais é do tipo cúbica, independentemente da estequiometria utilizada, sendo o Estanho o único metal puro que teve sua estrutura alterada quando agora na configuração de uma fase intermetálica ordenada. Com base nesse estudo, estes materiais podem ser investigados quanto à sua atividade eletrocatalítica frente à oxidação de algumas substâncias orgânicas em meio ácido, para sua futura utilização em sistemas reais como as células a combustível.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/PIBIC pela bolsa de Iniciação Científica (Processo nº 103649/2004-2) e ao CNPq pelo apoio no financiamento do projeto: Desenvolvimento de Eletrocatalisadores para Células a Combustível e Estudo da Eletrocatalise das Reações (Processo nº 481441/2004-2).

## 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/Detalhe.jsp?id=3003> (acessado em 23/09/2006).
- [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.