

METODOLOGIA PARA O CRESCIMENTO DE ESFERAS MONOCRISTALINAS DE METAIS NOBRES

Luiz H. Dall'Antonia, Joelma Perez, Germano Tremiliosi-Filho e Ernesto R. Gonzalez
Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 2/7/98; aceito em 14/4/99

A METHODOLOGY FOR THE GROWING OF SINGLE CRYSTAL SPHERES OF NOBLE METALS. This paper describes in detail a technique employed to grow quasi-spherical single crystals of noble metals for electrochemical applications, using platinum as an example. The metal beads were formed by melting the extremity of a wire in an oxygen / butane flame. X-ray techniques were used to check the crystallization and to determine the orientation of the crystals. Treatment with a pure hydrogen flame followed by a cooling procedure in a hydrogen / argon atmosphere were used for conditioning the well-defined platinum single crystal surfaces. Finally, electrochemical characterization of the Pt(111), Pt(110) and Pt(100) surfaces was done in diluted sulfuric acid solution in the hydrogen adsorption / desorption potential region.

Keywords: single crystal electrodes; electrocatalysis; platinum electrodes.

INTRODUÇÃO

Os metais nobres desempenham um importante papel na catálise em fase gasosa e/ou líquida, bem como na eletrocatalise, por serem materiais que apresentam uma alta capacidade de adsorção superficial de espécies orgânicas e inorgânicas facilitando assim sua decomposição ou a reação com outras espécies.

As reações eletrocatalíticas são muito importantes em tecnologia eletroquímica e, por este motivo, são amplamente estudadas a nível fundamental. Do ponto de vista macroscópico se caracterizam pela dependência da cinética da reação, e as vezes até mesmo dos produtos formados, com o material do eletrodo. A nível molecular, a característica é uma forte interação da espécie reagente com a superfície do eletrodo, o que tem como consequência facilitar a transferência eletrônica e/ou a interação com outras espécies que participam da reação. A natureza do material eletrodico tem assim importância, por possuir uma estrutura eletrônica que favorece a interação com as espécies reagentes. Um exemplo clássico deste fenômeno é a reação de desprendimento de hidrogênio, para a qual a corrente de troca obtida sobre diferentes materiais eletrodicos pode variar em até onze ordens de grandeza¹.

Por outro lado, os aspectos estruturais a nível molecular são também importantes, já que a adsorção é dependente da distribuição de átomos na superfície. Por sua vez, esta distribuição depende da orientação cristalográfica que determina o empacotamento superficial de átomos do substrato. Assim, resulta que especificar simplesmente o material do eletrodo como variável não é suficiente para caracterizar uma determinada reação eletrocatalítica.

Para se entender profundamente uma reação eletrocatalítica é necessário poder descrever a interação das espécies com a superfície do substrato tanto a nível eletrônico como a nível estrutural, o que não pode ser feito quando se trabalha com policristais. Uma superfície policristalina apresenta um alto grau de indefinição que, para tornar a situação mais complexa, depende dos tratamentos prévios aos quais a mesma foi submetida. O máximo que se pode esperar quando se trabalha com uma superfície policristalina é obter resultados reprodutíveis, através da aplicação dos mesmos pré-tratamentos. Porém, quase com certeza serão detectadas discrepâncias entre os resultados obtidos em diferentes laboratórios. O trabalho com policristais não permite que seja estabelecida uma correlação entre a cinética de um processo eletrodico e a estrutura superficial, o que é de grande importância em eletrocatalise².

O trabalho com eletrodos monocristalinos ainda não é de uso suficientemente generalizado. Apesar de que os monocristais podem ser adquiridos comercialmente, são relativamente caros e o condicionamento de um monocristal para experimentos eletroquímicos envolve procedimentos artesanais que devem ser implementados em várias etapas que precisam ser executadas cuidadosamente. De posse de um monocristal, o objetivo é produzir uma superfície limpa e altamente ordenada, que deverá ser transferida para uma célula eletroquímica sem contaminação, e colocada em contato com uma solução eletrolítica preparada de acordo com elevados critérios de pureza. Apesar do reconhecimento generalizado destes fatores não é raro detectar discrepâncias entre resultados experimentais obtidos por diferentes pesquisadores, que podem ter sua origem na qualidade da superfície, na natureza do eletrólito suporte empregado e/ou na presença de impurezas²⁻⁵.

Adicionalmente, o preparo de monocristais envolve um enorme número de detalhes técnicos, sendo que muitos deles não estão claramente estabelecidos na literatura e muitos outros estão apenas dispersamente descritos. Então, neste trabalho foi agrupado as informações disponíveis sobre a preparação, orientação e purificação de superfícies monocristalinas, bem como foram introduzidas novas informações detalhadas para se obter com sucesso monocristais de metais nobres.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é descrever um procedimento detalhado para a preparação de esferas monocristalinas de platina, um eletrocatalisador amplamente utilizado, que pode ser estendido aos outros metais nobres. Posteriormente, descrevem-se os procedimentos para obter a partir das esferas uma face de orientação bem definida e livre de impurezas e sua utilização em experimentos eletroquímicos.

PRINCIPAIS MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DE MONOCRISTAIS METÁLICOS: TÉCNICAS DE CRESCIMENTO

É possível obter um sólido monocristalino a partir das fases existentes nos diferentes estados físicos: diretamente da fase sólida, da líquida, e mesmo da fase vapor supersaturado. Se for admitido que o cristal seja obtido com a mesma composição que a fase de partida, pode-se citar cinco métodos essenciais de crescimento de monocristais⁶

- crescimento por recristalização a partir de uma fase sólida (método de crescimento crítico);

- crescimento a partir do estado fundido;
- crescimento por transporte químico em fase vapor (Chemical Vapor Transport, CVT, e Chemical Vapor Deposition, CVD);
- crescimento a partir de soluções (soluções aquosas ou sais fundidos);
- crescimento por transporte físico ou sublimação;

Os métodos mais empregados para a elaboração de monocristais metálicos se fundamentam principalmente nos três primeiros métodos mencionados. Dentre estes, o crescimento a partir do estado fundido é de interesse direto deste trabalho. Assim, as principais rotas de obtenção de monocristais via o estado fundido⁶, estão descritas na Tabela 1.

A GOTA MONOCRISTALINA: UMA ROTA ALTERNATIVA DE PREPARAÇÃO DE MONOCRISTAIS VIA FUSÃO DA EXTREMIDADE DE UM FIO METÁLICO

Esta rota alternativa de preparação de monocristais, via estado fundido, já é conhecida e será descrita aqui bem como serão enfocados os problemas e as dificuldades encontradas neste processo, assim como as diretrizes tomadas para contornar os mesmos. É importante destacar que os procedimentos não estão claramente detalhados na literatura especializada.

A configuração mais conveniente de um monocristal metálico

para estudos eletroquímicos é possivelmente uma gota crescida diretamente na extremidade de um fio por fusão localizada. Nesta configuração, as operações experimentais ficam muito facilitadas e simplificadas. Adicionalmente, diferentes faces cristalinas podem ser visualmente observadas na superfície arredondada da gota, o que ajuda a diagnosticar se houve efetivamente a formação de um monocristal.

Esta configuração quase esférica do monocristal também pode ser usada como um modelo ideal de superfície policristalina, uma vez que a distribuição superficial de sítios cristalinos obedece uma mesma lei independente do diâmetro da gota, desde que a formação da mesma ocorra sob condições idênticas.

Como em qualquer monocristal, a natureza cristalina da gota é definitivamente determinada por técnicas de raios-X, e a face desejada pode ser orientada por medidas geométricas da simetria cristalina, através de um adequado posicionamento dos eixos principais do cristal. Uma vez definidas as posições espaciais dos eixos do cristal, é possível gastar parcialmente a gota cristalina, por lixamento, até atingir um plano diametral com a orientação desejada. Alcançada por desgaste a superfície de interesse, a mesma é cuidadosamente polida até se obter um acabamento especular.

A técnica de crescimento de gotas cristalinas, que já é conhecida desde meados da década de 50¹⁴, foi aperfeiçoada por Clavilier e colaboradores¹⁵⁻²¹ e posteriormente melhorada por

Tabela 1. Diferentes métodos de preparação de monocristais via estado fundido.

Método	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Ref.
<i>Rota de Bridgman-Stockbarger</i>	O material puro é fundido, em gradiente térmico cuja variação depende da condutividade térmica do material a ser cristalizado, em atmosfera inerte dentro de um cadinho cilíndrico (usualmente de grafite) terminado por uma ponta cônica.	- crescimento de grandes massas	- contaminação pelo material do cadinho	7
<i>Rota de Czochralski (também denominada Rota de Tração)</i>	Esta rota consiste em descer um germe monocristalino, animado por um movimento de rotação, até tocar a superfície do material fundido. A seguir o germe é retirado lentamente na vertical, arrastando parte do material aderido que se solidifica adquirindo a orientação cristalográfica do germe.	- elevada velocidade de crescimento	- contaminação pelo material do cadinho - grande massa mínima de material fundido	8, 9, 10
<i>Rota de Kyriopoulos</i>	A aparelhagem aqui empregada é praticamente a mesma usada na Rota de Tração. Neste caso o germe é levado ao contato com o banho fundido e a seguir imobilizado. Após, o banho é rapidamente resfriado, o que provoca a solidificação da massa fundida na mesma orientação cristalográfica do germe, obtendo-se assim o cristal.	- elevada velocidade de crescimento - crescimento de grandes massas	- contaminação pelo material do cadinho - taxa de crescimento não constante	11
<i>Rota de Fusão de Zona Vertical ou Horizontal</i>	Uma zona fundida de pequena espessura é obtida entre um germe monocristalino e uma barra policristalina. A zona fundida é lentamente deslocada na direção do material policristalino, ou pelo movimento da fonte de calor ou pelo movimento do sistema germe/barra policristalina	- não contaminação pelo cadinho	- baixa velocidade de crescimento.	12, 13

Hamelin²²⁻²³. Tal técnica vem sendo empregada por vários pesquisadores²⁴⁻²⁷, principalmente para preparar monocristais de Pt. A técnica consiste em fundir uma das extremidades de um fio de metal nobre (Pt, Rh, Ir, etc) com as seguintes características: comprimento: 15 cm, diâmetro: 0,5 - 1 mm e pureza mínima: 99,99%. O posicionamento do fio deve ser na vertical sendo que uma chama mista de oxigênio/butano é utilizada para fundir a extremidade inferior deste. O crescimento da gota de metal fundido aderida ao fio pode ser monitorado através da sua projeção em uma tela branca, depois que a luz brilhante e alaranjada emitida pela massa fundida é amplificada por um sistema de lentes com zoom (Projection Zoom Ektanar Lens, Kodak), como mostrado na Figura 1. A distância entre a massa fundida e a tela de projeção resulta da ordem de 1,5 a 2 m. O diâmetro máximo, $2 R_{\max}$, que a gota fundida de geometria quase esférica poderá atingir, esta diretamente relacionado com o diâmetro do fio, $2 r$, através de uma igualdade entre o peso da gota fundida e a tensão superficial ao longo da circunferência na interface sólido-líquido, dada pela equação¹⁶.

$$\frac{4}{3} \pi R_{\max}^3 \mu g = 2 \pi r \sigma \quad (1)$$

onde: R_{\max} é o raio máximo da gota fundida; r é o raio do fio metálico; μ é a massa do metal fundido; σ é a tensão superficial do metal fundido e g é a aceleração da gravidade.

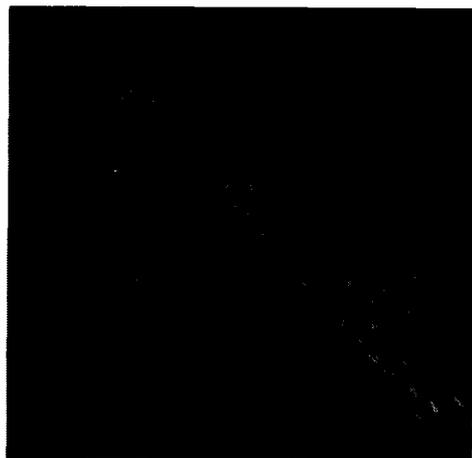


Figura 1. Montagem empregada na obtenção de esferas monocristalinas de metais nobres: (a) fio de platina; (b) sistema de lentes com zoom e (c) chama mista de oxigênio/butano.

No caso específico da platina, $R_{\max} = 3,8 r$. Porém, na prática obtêm-se crescimentos da gota entre 3 e 3,5 vezes o raio do fio. Estas dimensões podem ser acompanhadas *in loco*, diretamente da projeção na tela da gota em crescimento, como mostrado na Figura 2. O controle da quantidade de material fundido, definindo as dimensões da gota, pode ser feito aproximando-se ou afastando-se a chama da mesma. Após a formação da gota nas dimensões desejadas, esta é lentamente resfriada, afastando-se gradualmente a chama da massa fundida. Adicionalmente, este afastamento lento e gradual da chama, permite que a parte fundida se solidifique de forma controlada, o que pode ser acompanhado pelo lento deslocamento do plano de fusão (interface sólido/líquido), visualmente observado na imagem projetada da gota. Esta visualização se dá devido as diferenças de densidade entre as fases líquida e sólida, gerando colorações com tonalidades ligeiramente diferentes*.

* Nunca a gota fundida deve ser olhada com os olhos desprotegidos uma vez que a intensa radiação alaranjada pode danificar irreversivelmente a visão.

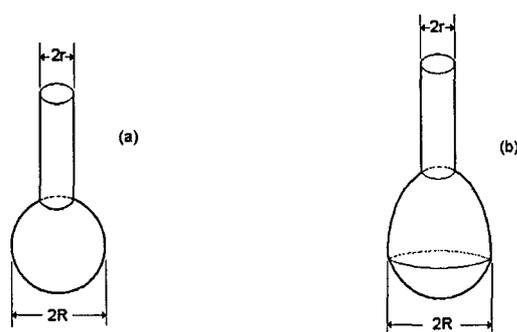


Figura 2. Influência do diâmetro de partida na obtenção de monocristais de metais nobres: (a) diâmetro útil de 3 a 4 mm; (b) diâmetro útil de 6 mm

Durante o processo de solidificação as impurezas (material estranho) migram naturalmente para a superfície da gota. Assim, procedimentos de dissolução destas devem ser adotados para a purificação da superfície do cristal recém-formado. O tratamento químico geralmente adotado para os metais do grupo da platina, consiste em imergir o cristal durante alguns segundos em água-régia a 60°C. Isto deve ser repetido por mais de uma vez, dependendo da pureza do fio de partida, o que garante uma boa qualidade em termos de purificação química do cristal.

Uma vez que o cristal foi crescido e purificado, inicia-se a fase de orientação e preparação da superfície de interesse. Para isto o cristal é fixado por colagem, com cola epoxi, em um goniômetro dotado de quatro graus de liberdade com ajustes precisos. A seguir a cabeça goniométrica é fixada frontalmente a uma fonte de raios-X e a orientação é feita empregando-se a técnica de "Back-Reflection Laue Photograph". Nesta técnica, o feixe de raios-X incide perpendicularmente sobre a superfície do monocristal e sua reflexão é registrada em um filme polaroid (fotografia Laue) colocado a uma distância de 3 cm do monocristal. A Figura 3 ilustra as fotografias obtidas para as superfícies de baixo índice na platina.

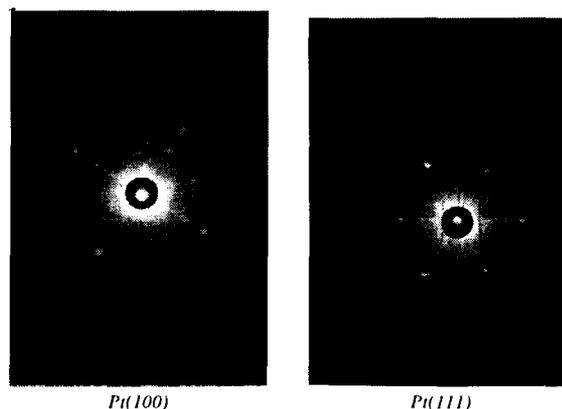


Figura 3. Fotos da difração de raios-X obtidas pelo método de Laue sobre as faces principais de um cristal de platina.

A simetria do padrão de reflexão do cristal obviamente deve ser consistente com a simetria interna do cristal. Assim, por ajustes angulares na posição do goniômetro é possível deslocar o eixo de simetria desejado do cristal para o centro da fotografia "Laue", alinhando-o com o feixe de raios-X. Nesta condição, pode ser feita uma interpretação dos pontos claros que aparecem na foto, utilizando-se a carta de Greninger^{23,28} e consequentemente determinar a orientação do cristal, perpendicular ao feixe de raios-X. A orientação final de uma superfície preparada de acordo com este procedimento apresenta desvios angulares menores que um grau com relação a orientação nominal, o que é satisfatório para aplicações eletroquímicas.

PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

O goniômetro empregado, mostrado na Figura 4, foi especialmente desenhado para permitir o desgaste e polimento do cristal na orientação ajustada, após adapta-lo em um cilindro externo metálico. Assim, uma vez que a face cristalográfica de interesse foi orientada, o cristal previamente fixado ao goniômetro pode ser mecanicamente desgastado até atingir uma forma hemisférica pela remoção de aproximadamente meio diâmetro de material, utilizando-se papel esmeril (Microcut 1200, Buehler). Posteriormente, um polimento mais cuidadoso deve ser feito, neste caso empregando-se materiais (abrasivos, panos, lubrificantes, etc.) apropriados à dureza e outras propriedades do metal. Os abrasivos usados nesta fase são usualmente a pasta de diamante, entre 6 e 1 μm , e alumina entre 0,3 e 0,05 μm , e o polimento é feito até se obter uma superfície de aspecto especular. Muito cuidado deve ser despendido nesta etapa a fim de que as bordas do cristal não sejam danificadas.

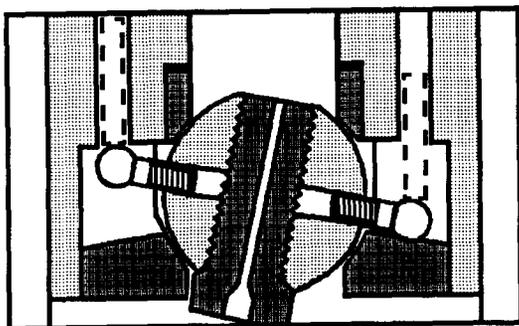


Figura 4. Esquema indicando o goniômetro utilizado no alinhamento de um monocristal.

Depois de polido, a orientação do cristal tem que ser novamente verificada. No caso específico da platina, que é um metal relativamente duro, os danos causados pelo polimento mecânico nas camadas superficiais mais externas não são suficientes para alterar o espectro de difração de raios-X do metal, considerando que há uma boa penetração da radiação. Entretanto, para se utilizar estes monocristais como eletrodos é necessário eliminar, ou minimizar, as distorções que surgem nas camadas mais externas da rede cristalina. Adicionalmente, é necessário considerar que a superfície polida se torna contaminada pelos produtos usados no processo de polimento. Para platina, uma forma eficiente tanto para descontaminar como para definir uma boa ordem atômica superficial é o tratamento térmico em chama de hidrogênio. Este tratamento é realizado aquecendo-se o cristal com uma chama de hidrogênio puro (temperatura entre 1000 e 1200°C), até o cristal adquirir uma coloração alaranjada brilhante, ponto no qual a temperatura é da ordem de 2/3 da temperatura de fusão do metal. A temperatura favorece uma termo-desorção das impurezas e fornece aos átomos nas camadas mais superficiais mobilidade suficiente para se organizarem progressivamente segundo a ordem existente no seio do metal. Isto pode ser verificado pela melhoria na definição dos pontos observados nos diagramas de raios-X. Uma superfície estabilizada pode ser obtida fazendo-se o tratamento térmico por 15 min, o resfriamento da amostra deve ser feito em uma atmosfera inerte (hidrogênio e argônio, 1:1).

Para metais como a platina, é de consenso geral que apenas o tratamento térmico em chama é suficiente para eliminar o dano superficial provocado pelo polimento mecânico, como sugerido originalmente por Clavilier.¹⁵⁻²¹

Este mesmo tratamento em chama de hidrogênio e resfriamento em mistura gasosa de hidrogênio e argônio deve ser posteriormente repetido várias vezes antes do uso do cristal em

qualquer medida eletroquímica, para eliminar as impurezas ambientais adsorvidas na superfície do mesmo durante o armazenamento. Um procedimento empregado para proteger a superfície monocristalina contra a tendência natural de contaminação ambiental, é imergir o cristal ainda quente em água ultrapura, depois de um resfriamento parcial na mistura gasosa. Ao retirar o cristal, uma gota de água ficará aderida a superfície plana orientada, permitindo que o cristal seja transferido a célula eletroquímica sem risco de contaminação superficial.

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS DA PLATINA

Como discutido na Introdução, o objetivo dos estudos sobre eletrodos monocristalinos é estabelecer uma correlação entre a cinética da reação eletroquímica e a estrutura superficial orientada do cristal. Assim, antes de qualquer estudo, é necessário verificar que a superfície do eletrodo esteja efetivamente limpa e o comportamento eletroquímico da superfície monocristalina corresponda ao da estrutura nominal. Em alguns monocristais metálicos, tais como platina, ouro, ródio, etc, esta verificação pode ser feita utilizando-se da técnica de voltametria cíclica.

Uma problemática associada que deve ser considerada no trabalho com eletrodos monocristalinos de metais nobres é o efeito da presença de impurezas no eletrólito (substâncias orgânicas, íons estranhos, etc.) já que concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-6} - 10^{-7} mol dm^{-3} , são suficientes para apresentar resposta eletroquímica. O cuidado no preparo das soluções, escolha de reagentes de alto grau de pureza e ultra-limpeza do sistema é de fundamental importância para os experimentos eletroquímicos.

Durante todas as medidas eletroquímicas deve-se tomar o cuidado especial para que a solução fique em contato somente com a superfície monocristalina plana orientada, e para tanto só se trabalha com a configuração de menisco. O menisco é formado tocando a solução com a superfície orientada e levantando o cristal para formar um menisco. A partir do momento que a superfície monocristalina é colocada em contato com a superfície do eletrólito e o menisco formado, o potencial tem que estar sob total controle para se evitar que ocorram reações indesejáveis.

A Figura 5 mostra os voltamogramas cíclicos na região de adsorção/desorção de hidrogênio, para os dois planos de baixo índice da platina, Pt(111) e Pt(100), em H_2SO_4 0,05 mol dm^{-3} . Os perfis voltamétricos permaneceram essencialmente os mesmos no segundo e subsequentes ciclos, com apenas uma ligeira diferença notada no primeiro processo de adsorção/desorção de hidrogênio. Nas regiões de potenciais empregadas neste trabalho, a superfície apresenta máxima atividade para a adsorção de hidrogênio, ou seja um átomo de hidrogênio se adsorverá sobre cada átomo superficial de platina, indicando que a superfície está limpa. Nesta condição de superfície limpa a carga para a formação de uma monocamada de H_{ads} na superfície é de 243 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para Pt(111), 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para Pt(100) e 149 $\mu\text{C cm}^{-2}$ para Pt(110).

Outro critério, bastante sensível de limpeza superficial, é dado pela altura dos picos agudos e reversíveis, observados nos voltamogramas cíclicos. Traços de impurezas fazem diminuir o tamanho dos picos chegando a desaparecer em alguns casos de contaminação superficial significativa.

O excelente acordo entre os resultados aqui obtidos e aqueles existentes na literatura^{2,15-21,29}, indica que os cristais preparados e condicionados segundo os procedimentos detalhados neste trabalho foram de muito boa qualidade, ou seja, estavam apropriadamente orientados e as respectivas superfícies além de estruturalmente bem definidas estavam limpas. Isto mostra a eficiência da metodologia de preparação e condicionamento das superfícies monocristalinas, segundo o procedimento descrito neste trabalho.

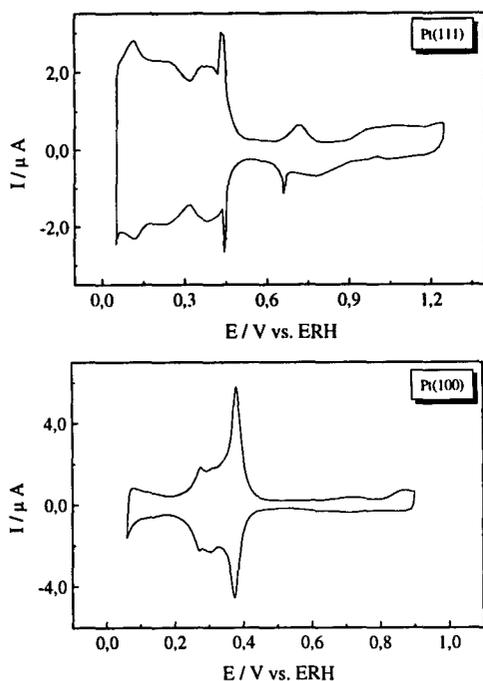


Figura 5. Voltamogramas cíclicos da Pt(111) e Pt(100), obtidos em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, entre $0,05$ e $0,80 \text{ V vs. ERH}$ (Pt (100)) e $0,05$ e $1,25 \text{ V vs. ERH}$ (Pt(111)), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, pré-tratadas por aquecimento térmico em chama (1000°C).

Caso o potencial aplicado ao eletrodo atinja valores onde ocorre a formação da espécie O_{ads} , o cristal sofrerá o fenômeno de reestruturação superficial, onde as primeiras camadas superficiais se desorientam, e a resposta voltamétrica toma a forma característica daquela de um eletrodo policristalino. Por repetidos tratamentos térmicos, como descrito na seção anterior, a superfície monocristalina pode ser novamente ordenada e reconstruída.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos no. 94/6067-7; 97/02471-6 e 95/0692-0), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e a Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Appleby, A. J.; Chemla, M.; Kita, H.; Bronoel, G.; em

- Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Vol. IX, Bard A. (Ed.); M. Dekker, New York 1982.
- Perez, J.; Villullas, H. M.; Gonzalez, E. R.; *Quím. Nova* **1997**, *20*, 555.
 - Cahan, B. H.; Villullas, H. M.; Yeager, E. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *306*, 213.
 - Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 175.
 - D'Agostino, A.; Ross, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *189*, 371.
 - Faure, R.; *These de Docteur*, Paris 1982.
 - Wilke, K. -Th.; *Kristallzüchtung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
 - Belyayev, L. M.; *Rubby and Sapphire*, Nauka, Moscow 1974.
 - Cockayne, B.; *J. Cryst. Growth* **1968**, *3/4*, 60.
 - Cockayne, B.; Chesswas, M.; Gasson, D. B.; *J. Mater. Sci.* **1969**, *4*, 450.
 - Schmidt, F.; Viechnicki, D.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, *53*, 528.
 - Pfann, W. G.; *Zone Melting*, Wiley, New York 1966.
 - Sterling, H. F.; Warren, R. W.; *Br. J. Met.* **1963**, *67*, 404.
 - Kaischew, R.; Mutaftschiew, Z.; *Z. Phys. Chem.* **1955**, *204*, 334.
 - Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205.
 - Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 211.
 - Clavilier, J.; Armand, D.; Wu, B. L.; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 159.
 - Clavilier, J.; Chauvineau, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *178*, 343.
 - Clavilier, J.; Rodes, A.; Achi, K. El; Zamakhchari, M. A.; *J. Chim. Phys.* **1991**, *88*, 1291.
 - Rodes, A.; Clavilier, J.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *338*, 317.
 - Gomez, R.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 189.
 - Hamelin, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 175.
 - Hamelin, A.; in Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; White, R. E. (Eds.); *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 16, Plenum Press, New York 1985, Chap. I.
 - Sung, Y.-E.; Chrzanowski, W.; Zolfaghari, A.; Jerkiewicz, G.; Wieckowski, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 194.
 - Chrzanowski, W.; Wieckowski, A.; *Langmuir*, **1997**, *13*, 5974.
 - Feliu, J. M.; Orts, J. M.; Gomez, R.; Aldaz, A.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 265.
 - Itaya, K.; Sugawara, S.; Higaki, K.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 674.
 - Wood, E. A.; *Crystal Orientation Manual*, Columbia University Press, New York 1963.
 - Feliu, J. M.; Rodes, A.; Orts, J. M.; Clavilier, J.; *Polish J. Chem.* **1994**, *68*, 1575.