

**CORRELAÇÃO ENTRE A ESTRUTURA ATÔMICA SUPERFICIAL E O PROCESSO DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO REVERSÍVEL DE HIDROGÊNIO EM ELETRODOS MONOCRISTALINOS Pt(111), Pt(100) E Pt(110)****Valderi Pacheco dos Santos e Germano Tremiliosi Filho\***

Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 1/8/00; aceito em 4/4/01

THE CORRELATION BETWEEN THE ATOMIC SURFACE STRUCTURE AND THE REVERSIBLE ADSORPTION-DESORPTION OF HYDROGEN ON SINGLE CRYSTAL Pt (111), Pt (100) AND Pt (110) ELECTRODES. Platinum is widely used as electrode in electrocatalytic processes, however the use of polycrystalline electrodes introduces a series of variables in the electrochemical system due to the aleatory contribution of all the crystallographic orientations with different surface packing of atoms. Single crystal platinum electrodes of low Miller index present surface structure of high regularity and serve as model to establish a correlation among the macroscopic and microscopic properties of the electrochemical interface. Therefore, the main aim of this work is the study of the voltammetric profiles of the reversible adsorption-desorption of hydrogen on Pt(100), Pt(110) and Pt(111), in order to correlate the electrochemical properties of each different orientation with the surface atomic structure.

Keywords: platinum single crystal electrodes; hydrogen adsorption-desorption; cyclic voltammetry; surface atomic structure.

**INTRODUÇÃO**

A platina é extensivamente utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um metal nobre que além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos, possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas<sup>1</sup>, sua principal vantagem em relação a outros metais nobres.

Um dos grandes interesses de se estudar a platina em processos eletroquímicos, é viabilizar sua aplicação como ânodo em sistemas denominados *células a combustível*. Nas células específicas com oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas, energia elétrica é gerada a partir das reações de decomposição destas moléculas a CO<sub>2</sub> no ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido a H<sub>2</sub>O no cátodo<sup>2</sup>.

As reações associadas à célula a combustível que ocorrem sobre a superfície da platina são processos eletrocatalíticos e envolvem espécies adsorvidas. Esta classe de reações é amplamente estudada em nível macro e microscópico, principalmente no que diz respeito à determinação de espécies adsorvidas e correlação entre o processo de adsorção e a estrutura superficial do eletrodo. Assim, é necessário conhecer os aspectos estruturais do eletrodo em nível atômico, uma vez que a adsorção, assim como outros fenômenos eletroquímicos, depende do tipo de distribuição de átomos na superfície<sup>1,3</sup>. Esta, por sua vez, depende da orientação cristalográfica que determina o empacotamento atômico superficial do eletrodo<sup>4</sup>.

Desta forma, tem-se trabalhado em nível fundamental, com superfícies monocristalinas devido às mesmas apresentarem distribuição superficial de átomos altamente ordenada<sup>5</sup>. Esta propriedade é de grande importância em estudos eletroquímicos, já que permite estabelecer uma estreita relação entre a estrutura superficial do eletrodo e suas propriedades eletroquímicas<sup>1,4</sup>.

Os eletrodos monocristalinos de platina foram vastamente estudados por Clavilier *et al.*<sup>6-12</sup> a partir da década de 80, os quais deram principal atenção ao processo de adsorção-desorção reversível de hidrogênio. Durante esta mesma década foi desenvolvida a técnica de STM (Scanning Tunneling

Microscopy) por Binnig *et al.*<sup>13</sup>, a qual, desde então, passou a ser utilizada como uma poderosa ferramenta para obtenção de imagens de superfícies eletroquímicas em espaço real com resolução atômica. Esta técnica, que em português significa *microscopia de varredura por tunelamento*, tem como princípio o tunelamento de elétrons entre a superfície do eletrodo e uma ponta metálica<sup>14</sup> e atualmente tem sido amplamente aplicada no estudo de superfícies metálicas monocristalinas associadas a processos eletroquímicos, tais como fenômenos de reconstrução superficial, adsorção de ânions e eletrodeposição de outros metais, particularmente sobre platina, ouro ou prata<sup>15-17</sup>.

Preferencialmente, estudos já desenvolvidos com eletrodos monocristalinos de platina utilizam as orientações cristalográficas de *baixos índices de Miller* (111), (100) e (110). As duas primeiras faces possuem empacotamentos mais densos de átomos superficiais, simulando superfícies lisas em nível atômico<sup>1,16</sup>, enquanto a última apresenta empacotamento superficial de átomos menos denso e pode simular uma superfície ordenada, porém com defeitos regulares em forma de *degraus*<sup>12,16</sup>. Também são utilizadas no estudo de superfícies monocristalinas as orientações de *altos índices de Miller*, uma vez que estas combinam diferentes arranjos atômicos (*terraços* e *degraus* de simetrias conhecidas) de acordo com a orientação da face<sup>1,10</sup>.

O presente trabalho tem como principais objetivos dar uma breve idéia das propriedades eletroquímicas da platina, através do estudo dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos policristalino e monocristalinos de baixos índices de Miller, dando ênfase principalmente aos perfis voltamétricos característicos de cada face cristalina na região de potenciais de adsorção-desorção reversível de hidrogênio e estabelecer uma correlação entre a estrutura microscópica superficial dos eletrodos e os voltamogramas obtidos, a fim de se determinar as contribuições das faces Pt(100), Pt(111) e Pt(110) nos perfis voltamétricos dos planos cristalinos de altos índices de Miller.

Apesar de vários aspectos abordados aqui já serem conhecidos na literatura, neste trabalho eles foram agrupados e juntamente com informações detalhadas sobre as transformações que ocorrem na estrutura atômica superficial em função do tipo de processo eletroquímico que está ocorrendo, podem conduzir o leitor a visualizar a complexa dinâmica superficial que acontece

\*e-mail: germano@iqsc.sc.usp.br

durante as excursões voltamétricas de eletrodos de platina poli e monocristalinos entre os potenciais que definem a região de estabilidade da molécula de água, empregada como solvente.

### IDENTIDADE VOLTAMÉTRICA DA PLATINA POLICRISTALINA

Para se ter uma idéia das propriedades da platina como superfície eletródica, observa-se o voltamograma cíclico de um eletrodo policristalino de platina em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  na ausência de qualquer outra espécie eletroativa. O voltamograma pode ser visto na Figura 1 e foi obtido com velocidade de varredura de 100  $\text{mV s}^{-1}$  entre o intervalo de potenciais que define a região de estabilidade da molécula de água, a qual se estende desde o valor que antecede imediatamente o desprendimento de hidrogênio por redução do próton (em torno de 50  $\text{mV vs. ERH}$ , Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH)), até valores de potenciais que precedem a formação de oxigênio através da oxidação da água (aproximadamente 1450  $\text{mV vs. ERH}$ )<sup>18</sup>.

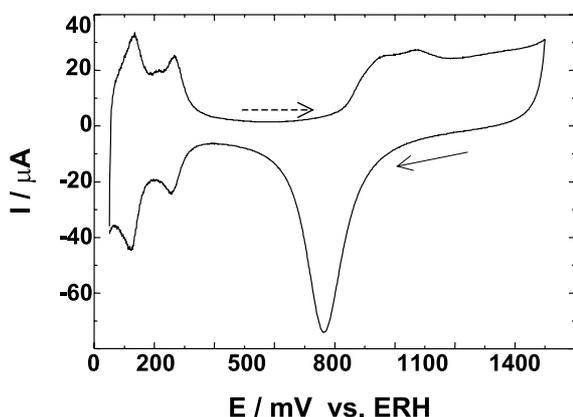
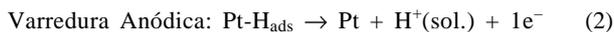
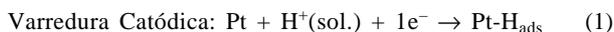


Figura 1. Voltamograma cíclico da platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  entre 50 e 1500  $\text{mV vs. ERH}$ , a 100  $\text{mV s}^{-1}$ . ( - - - > ) Varredura Anódica. ( — > ) Varredura Catódica.

Na região do voltamograma entre os potenciais de 50 e 400  $\text{mV vs. ERH}$  ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) formado pela redução dos íons  $\text{H}^+$  presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica).



Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio nas varreduras catódica e anódica respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura. Nesta região de potenciais o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio<sup>18</sup>.

Os picos reversíveis nesta região entre 50 e 400  $\text{mV}$  correspondem à adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina, que ocorre em proporção atômica 1:1 (um átomo de hidrogênio adsorvido para cada átomo de platina)<sup>8</sup>, logo, a área ativa do eletrodo pode ser estimada a partir das cargas destes picos.

Na região entre 400 e 800  $\text{mV vs. ERH}$  (varredura anódica), o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica nesta região é de corrente constante em função do potencial (vide Figura 1).

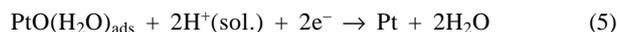
Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre os potenciais de 800 e 1450  $\text{mV vs. ERH}$ , correspondente ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que inicia em torno de 800  $\text{mV vs ERH}$  corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie  $\text{OH}^-$ <sup>18</sup>:



Os outros picos que ocorrem nesta região entre 800 e 1450  $\text{mV vs ERH}$ , correspondem à formação da espécie  $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})$  na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina<sup>18</sup>:



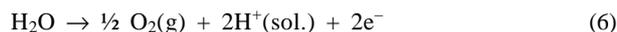
Diferentemente do processo de adsorção de hidrogênio, este processo não é reversível, enquadrando-se no que se denomina como processo quase-reversível, uma vez que são observados deslocamentos nos picos de máximo de corrente anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, porém as cargas de oxidação e redução da platina são idênticas<sup>18</sup>. A principal evidência deste fato é que repetidos voltamogramas cíclicos do eletrodo na região de potenciais de adsorção das espécies oxigenadas não alteram os perfis dos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a platina policristalina, indicando que a mesma se reduz totalmente ao final do acentuado pico catódico que ocorre em 750  $\text{mV vs ERH}$ , através do processo:



Entretanto, é comum observar em superfícies monocristalinas de platina de baixos índices de Miller, conforme será abordado mais à frente, um efeito de reconstrução superficial quando o eletrodo é levado a condições de potenciais em que a formação de óxido superficial é favorecida. Na verdade, ocorre sobre o eletrodo um rearranjo das espécies carregadas adsorvidas, através da alternância no sentido dos dipolos da ligação Pt-O, resultando em uma troca alternada de posição entre as espécies Pt e O superficiais<sup>18</sup>. Este processo é responsável pela reestruturação do eletrodo e pelo caráter não totalmente reversível da reação, evidenciado nos diferentes potenciais de máximo dos picos de oxidação e redução da platina.

A representação dos processos eletródicos superficiais correspondentes a cada região característica do voltamograma cíclico da platina entre 50 e 1450  $\text{mV vs. ERH}$ , é mostrada mais adiante (Figura 4), na interpretação do perfil voltamétrico da Pt(100).

Em potenciais acima de 1450  $\text{mV vs. ERH}$ , ocorre um grande acréscimo na corrente anódica, proveniente da formação de  $\text{O}_2$  sobre o eletrodo, a partir da oxidação de  $\text{H}_2\text{O}$ :



Nos potenciais menores que 50  $\text{mV vs. ERH}$ , também ocorre um grande acréscimo na corrente catódica, devido ao processo de formação de  $\text{H}_2$  sobre o eletrodo, a partir da redução dos íons  $\text{H}^+$  em solução:



Os mecanismos de formação de  $O_2$  e  $H_2$  sobre o eletrodo não serão abordados aqui por estarem além do objetivo maior deste trabalho.

## ELETRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINA

Eletrodos monocristalinos apresentam arranjos atômicos altamente ordenados e servem como modelos para se estabelecer uma correlação entre a estrutura microscópica e os fenômenos eletroquímicos que ocorrem em sua superfície<sup>5</sup>. Estudos com eletrodos monocristalinos têm sido cada vez mais freqüentes, uma vez que eletrodos policristalinos introduzem um grande número de variáveis no sistema eletroquímico devido à contribuição aleatória de diferentes planos cristalográficos em sua superfície.

Na verdade, os estudos com macrosuperfícies monocristalinas ainda são um desafio, já que monocristais de dimensões milimétricas ou maiores dificilmente podem ser introduzidos em sistemas de interesse tecnológico por apresentarem alto custo e envolverem uma série de cuidados experimentais, tais como manuseio e condicionamento adequados do eletrodo para que o mesmo não perca sua orientação cristalográfica durante a utilização e necessidade de alto grau de pureza da solução eletrolítica e dos reagentes. Estes critérios são de extrema importância em trabalhos com macromonocristais, uma vez que os fatores citados acima podem alterar significativamente o perfil voltamétrico de cada face cristalina na região de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio<sup>19,20</sup>.

Entretanto, há uma clara conexão entre o emprego de macromonocristais de platina em estudos fundamentais e sistemas de interesse prático, como em células a combustível. Isto porque a oxidação do combustível orgânico ocorre sobre catalisadores onde o metal está disperso como minúsculas partículas monocristalinas de dimensões microscópicas, suportadas sobre um substrato de grafite<sup>21</sup>. Estas pequenas partículas monocristalinas apresentam distintas estruturas cristalográficas superficiais que conduzem a propriedades catalíticas diversas, podendo exibir sítios de baixa e/ou alta reatividade, dependendo da distribuição de partículas com as diferentes orientações cristalográficas. Então, ambos os tipos de sítios, de alta e baixa reatividade, podem ser reproduzidos com os macromonocristais que aqui serão enfocados. Esta aproximação é viável, uma vez que os processos eletrocatalíticos são extremamente sensíveis à ordem cristalográfica superficial<sup>4</sup>, independentemente de sua dimensão.

Eletrodos monocristalinos apresentam como principal característica, a natureza periódica de sua estrutura, a qual apresenta arranjo espacial ordenado. Este arranjo é denominado *rede* e relaciona um conjunto de pontos no espaço, cujas coordenadas referem-se ao sistema de eixos do cristal. Estes eixos, no sistema cúbico, constituem os lados de um paralelepípedo mínimo, chamado *cela unitária*<sup>5</sup>. A cela unitária possui um arranjo definido de átomos (ou pontos na rede), os quais estão localizados nos vértices e em alguns casos podem estar também nos centros das faces (sistema cúbico de face centrada) ou no corpo da cela (sistema cúbico de corpo centrado). Um cristal é formado por repetições tridimensionais deste arranjo definido de átomos<sup>5</sup>.

Muitos dos metais cristalizam-se sob a forma cúbica. Particularmente, quase todos os metais do grupo da platina, exceto rutênio e ósmio, cristalizam-se na forma cúbica de face centrada<sup>5</sup>, cuja cela unitária está representada na Figura 2 através do modelo de esferas rígidas.

O sistema de notação aceito universalmente para especificar as faces de um cristal consiste em estabelecer a orientação do plano de uma face cristalina relativamente aos eixos do cristal, através da utilização de três números pequenos e inteiros que recebem a denominação de *índices de Miller*<sup>5</sup>. Os índices de Miller de uma face cristalográfica são determinados da seguinte forma:

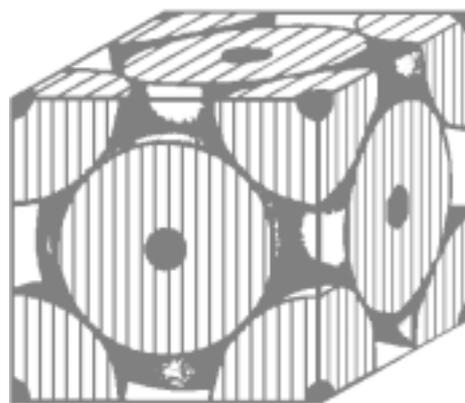


Figura 2. Modelo de esferas rígidas da cela unitária em um cristal do sistema cúbico de face centrada.

- 1 - Encontram-se as interseções do plano cristalográfico com os eixos.
- 2 - Tomam-se os recíprocos destes valores obtidos.
- 3 - Reduzem-se estes números a valores inteiros pequenos.
- 5 - Os valores inteiros obtidos são escritos entre parênteses, como  $(h, k, l)$ .

A Figura 3 ilustra a representação das faces de baixos índices de Miller (111), (100) e (110), no sistema cúbico de face centrada. Nesta figura os átomos nos cubos estão representados apenas por pontos claros (átomos fora do plano de interesse) e enegrecidos (átomos que fazem parte do plano de interesse). O modelo de esferas rígidas também foi utilizado para representar as diferentes distribuições atômicas correspondentes a cada uma das três orientações cristalográficas superficiais. Para fins de ilustração, as esferas com pontos escuros correspondem aos pontos escuros nas celas unitárias, pertencentes aos referidos planos cristalográficos.

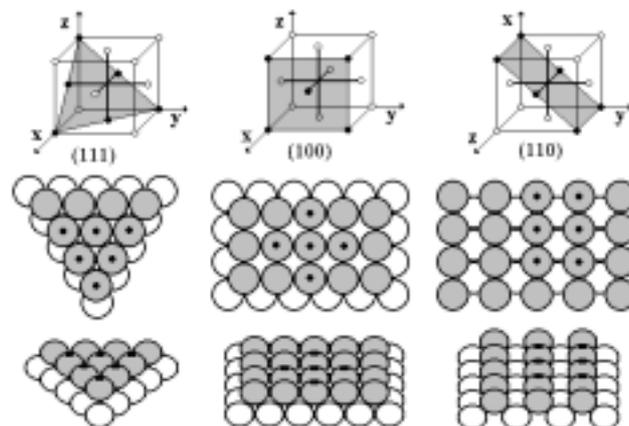


Figura 3. Representação das faces de baixos índices de Miller (111), (100), (110) e modelos de esferas rígidas destas faces em um cristal do sistema cúbico de face centrada.

Interpretando-se os índices de Miller, pode-se dizer que a face (111) corta os três eixos de simetria  $(x, y, z)$  em distâncias iguais com relação ao centro de simetria do cristal, a face (100) corta um dos eixos de simetria e é paralela a outros dois e a face (110) corta dois eixos em distâncias iguais e é paralela ao terceiro, no sistema de coordenadas.

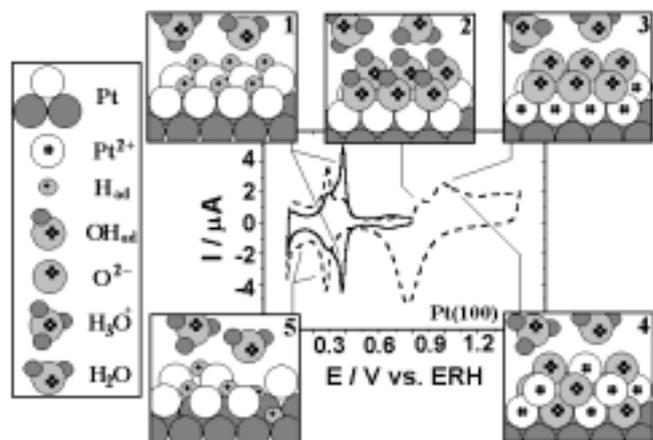
Através do modelo de esferas rígidas ilustrado na Figura 3, é possível observar que a face (111) em um cristal do sistema cúbico de face centrada, como por exemplo a platina, apresenta maior empacotamento superficial de átomos (empacotamento

hexagonal). Em contrapartida, a (110) é a face com estrutura superficial menos compacta, a qual apresenta defeitos regulares em forma de degraus.

## IDENTIDADE VOLTAMÉTRICA DOS ELETRODOS MONOCRISTALINOS Pt(100), Pt(111) E Pt(110)

### Pt(100)

Os voltamogramas cíclicos da Pt(100) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após tratamento térmico em chama de hidrogênio e resfriamento em atmosfera mista de  $\text{H}_2$ :Ar, estão apresentados na Figura 4. O tratamento térmico é realizado para reorientação e purificação superficial do eletrodo<sup>19, 20</sup>. O controle da atmosfera de resfriamento é de grande importância, uma vez que esta, como será enfocado adiante, pode ou não provocar reconstrução superficial na face monocristalina<sup>1,4,15,16</sup>.



**Figura 4.** Voltamogramas cíclicos da Pt(100) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . (—) Entre  $0,05$  e  $0,8 \text{ V}$  (---) Entre  $0,05$  e  $1,45 \text{ V}$  vs. ERH (2º ciclo). (1) Adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a Pt(100); (2) Adsorção de OH; (3) Formação de óxidos superficiais PtO; (4) Rearranjo superficial devido à orientação de dipolos das espécies carregadas; (5) Adsorção de hidrogênio sobre o eletrodo reconstruído após a redução total da platina (pico catódico em  $0,75 \text{ V}$ ).

Os voltamogramas presentes na Figura 4 foram obtidos em duas regiões de potenciais: (i) na região de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio (linha cheia); e (ii) um segundo ciclo voltamétrico na região de potenciais que se estende até  $1,45 \text{ V}$  vs. ERH (linha tracejada). Apesar da excelente qualidade do eletrodo monocristalino revelada em seu voltamograma cíclico característico, é impossível se obter uma superfície  $100 \%$  perfeita, que exiba em toda sua extensão uma única orientação cristalográfica. É comum observar em nível atômico, através do emprego da técnica de STM, a existência de defeitos mesmo em superfícies de altíssima qualidade. Estes defeitos apresentam-se como *degraus* monoatômicos aleatórios, os quais delimitam grandes *terraços* com a orientação desejável. Quanto melhor for a qualidade da superfície, menor é o número de degraus presentes na mesma, portanto, maior será a dimensão dos terraços<sup>1</sup>.

A Pt(100) apresenta picos característicos entre os potenciais de  $0,2$  e  $0,45 \text{ V}$  vs. ERH, os quais são completamente diferentes dos existentes no voltamograma da Pt policristalina (vide Figura 1 para comparação). Os picos da Pt(100) apresentam máximos em potenciais de  $0,26$  e  $0,37 \text{ V}$  e segundo Clavilier *et al.*<sup>1, 8-11</sup> o pico intenso em  $0,37 \text{ V}$  é atribuído ao processo de dessorção de hidrogênio fortemente adsorvido sobre as plataformas formadas pelo plano atômico (100). A Figura 4 (qua-

dro 1) ilustra o processo de adsorção forte de hidrogênio sobre estas plataformas, nas quais o hidrogênio interage com 4 átomos de platina.

A integração da carga do pico anódico ou catódico obtido no voltamograma entre  $0,2$  e  $0,45 \text{ V}$ , resulta em um valor em torno de  $208 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Este corresponde à carga teórica de adsorção de uma monocamada de hidrogênio sobre a Pt(100), calculada a partir da evidência de que o hidrogênio se adsorve sobre platina em proporção de (1:1) e que o eletrodo apresenta um empacotamento superficial de  $1,3 \times 10^{15}$  átomos por centímetro quadrado<sup>8</sup>.

No voltamograma da Pt(100) referente ao 2º ciclo entre  $0,05$  e  $1,45 \text{ V}$  vs. ERH, apresentado na Figura 4, pode-se observar uma mudança significativa nos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio, principalmente uma diminuição drástica no pico em  $0,37 \text{ V}$  e o aumento do pico em  $0,26 \text{ V}$ . Também se observa o surgimento de um pico largo entre  $0,05$  e  $0,2 \text{ V}$ , que corresponde à dessorção de hidrogênio fracamente adsorvido sobre os degraus existentes entre as ilhas formadas no eletrodo após reconstrução superficial, quando aplicados potenciais maiores que  $0,8 \text{ V}$ <sup>10,22</sup>. A partir deste potencial ocorre a formação de óxidos superficiais sobre a Pt(100).

Segundo Conway *et al.*<sup>18</sup>, as espécies oxigenadas responsáveis pela reconstrução superficial do eletrodo são  $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$  e  $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$ . Este efeito sofrido pela Pt(100) após adsorção das espécies oxigenadas pode ser visto na Figura 4, na qual estão representados os processos eletródicos correspondentes a cada região do voltamograma cíclico da platina entre  $0,05$  e  $1,45 \text{ V}$  vs. ERH, através do modelo de esferas rígidas.

Os quadros representativos dos processos eletródicos que ocorrem na superfície da platina durante o ciclo voltamétrico entre  $0,05$  e  $1,45 \text{ V}$ , incluídos na Figura 4, ilustram: (1) o processo de adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a face (100); (2,3) adsorção da espécie OH e posterior formação de uma monocamada de PtO sobre a superfície do eletrodo; (4) rearranjo superficial que ocorre devido à reorientação dos dipolos formados pelas espécies carregadas sobre o eletrodo, provocando uma alternância no sentido dos dipolos Pt-O. O resultado deste fenômeno é a troca alternada de posição entre as espécies Pt e O, responsável pela reestruturação superficial sofrida pelo eletrodo<sup>18</sup>; (5) processo de adsorção de hidrogênio sobre o eletrodo reconstruído superficialmente devido à formação da monocamada de óxido, após a redução total da platina (pico catódico em  $0,75 \text{ V}$ ).

Nestes quadros, a camada superficial de átomos da platina, que fica em contato direto com a solução, está representada por esferas brancas, enquanto a segunda camada de átomos, que não sofre qualquer tipo de modificação durante o ciclo voltamétrico, apresenta cor preta.

A partir do segundo ciclo até potenciais em torno de  $1,45 \text{ V}$ , o perfil voltamétrico da Pt(100) torna-se constante e assemelha-se muito ao da Pt(310)<sup>10,22,23</sup> (conforme pode ser visto adiante, na Figura 9). Esta face pertence ao grupo de planos cristalinos da platina conhecido como faces escalonadas, cuja característica principal é a presença de defeitos superficiais em forma de degraus entre os planos atômicos de baixos índices de Miller (100) e (111)<sup>1,5,10,21</sup>.

A semelhança entre o voltamograma da Pt(310) e da Pt(100) após o primeiro ciclo voltamétrico até  $1,45 \text{ V}$ , é uma forte evidência da formação de degraus sobre esta última, após a reestruturação superficial provocada pela adsorção das espécies oxigenadas.

Da mesma forma que a Pt(310), a Pt(511) possui plataformas com orientação (100) e também apresenta perfil voltamétrico parecido com o da Pt(100) após reestruturação superficial<sup>10</sup>, porém, a segunda face apresenta degraus com orientação (111) entre as plataformas, enquanto a primeira possui degraus com orientação (110)<sup>1,5,10</sup>. A resposta voltamétrica de ambas as faces é semelhante, exceto pelo perfil do pico largo entre  $0,05$  e

0,2 V, correspondente à adsorção de hidrogênio sobre as microfacetas (111) ou (110), mostradas nos degraus<sup>10</sup>. Este ponto será melhor compreendido na seção “*faces de altos índices de Miller*”, durante a explicação das Figuras 8 e 10.

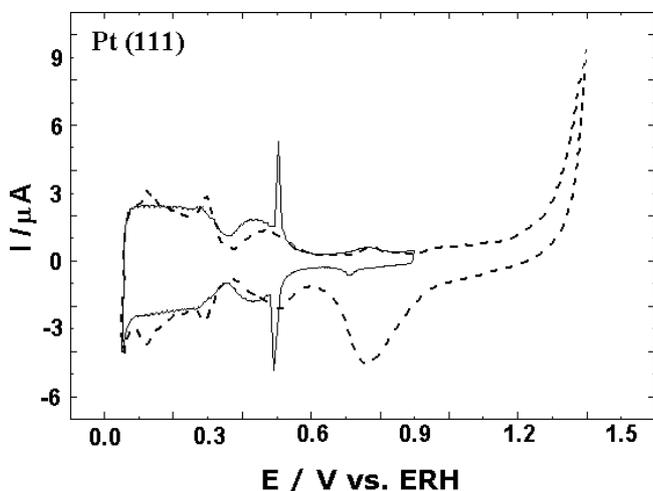
Devido à estrutura relativamente aberta da Pt(100), esta normalmente sofre reestruturação superficial e passa a apresentar empacotamento hexagonal compacto, energeticamente mais favorável que sua estrutura original (1x1)<sup>1</sup>. Desta forma, a atmosfera de resfriamento do eletrodo após tratamento térmico é de extrema importância, uma vez que a pré adsorção de alguns gases (por exemplo: CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou ar) pode evitar ou favorecer o processo de reconstrução superficial desta face<sup>1,4,16</sup>.

A adsorção de CO ou H<sub>2</sub> ocorre mais fortemente sobre a estrutura (1x1) da Pt(100) que sobre a estrutura hexagonal compacta resultante do processo de reestruturação. Esta adsorção diminui a mobilidade dos átomos de platina superficiais e evita o processo de aglomeração dos mesmos, interrompendo portanto a reconstrução da face<sup>4,15,16</sup>.

Por outro lado, a pré adsorção de N<sub>2</sub> não evita o processo de reconstrução superficial da Pt(100) e o resfriamento em contato com o ar favorece ainda mais a reestruturação do eletrodo por ação direta do oxigênio<sup>16</sup>.

### Pt(111)

Os voltamogramas cíclicos da Pt(111) ilustrados na Figura 5, foram obtidos nas mesmas condições já citadas acima para a face (100). Esta última não apresenta a mesma facilidade de sofrer reconstrução superficial, como ocorre com a Pt(100). Desta forma, diferentes atmosferas de resfriamento, tais como CO, H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, podem evitar o processo de reestruturação da Pt(111)<sup>1</sup>.



**Figura 5.** Voltamogramas cíclicos da Pt(111) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup>.  
(—) Entre 0,05 e 0,9 V vs. ERH.  
(---) Entre 0,5 → 1,5 → 0,05 V (1<sup>o</sup> ciclo) e 0,05 → 0,5 V vs. ERH (2<sup>o</sup> ciclo)

Entretanto, Kolb *et al.*<sup>15,16</sup> alegam que o contato desta face com o ar durante o resfriamento provoca a formação de defeitos superficiais que aumentam a rugosidade do eletrodo.

O voltamograma obtido entre os potenciais 0,05 e 0,90 V vs. ERH apresenta dois picos distintos entre 0,05 e 0,35 V. O primeiro é uma onda larga, quase quadrada, entre 0,05 e 0,35 V, a qual corresponde ao processo de adsorção de hidrogênio sobre as plataformas formadas pelo plano atômico (111)<sup>1</sup>. A ausência de picos nesta região (nos potenciais de 0,125 e 0,265 V vs. ERH, relacionados à adsorção de hidrogênio sobre sítios ativos com orientação (110) e (100), respectivamente<sup>16</sup>) sugere

que a Pt(111) apresenta estrutura superficial isenta de defeitos. Na verdade isto é reflexo da estrutura hexagonal compacta desta face (vide Figura 3), na qual o hidrogênio se adsorve principalmente sobre sítios com três átomos de platina<sup>24</sup>.

A carga do pico de adsorção de hidrogênio sobre a Pt(111) apresentou valor em torno de 240 μC cm<sup>-2</sup>. Esta carga está em acordo com o valor teórico de carga de adsorção de hidrogênio sobre o referido plano atômico, calculado a partir do número de átomos de platina por centímetro quadrado do eletrodo (1,5 x 10<sup>15</sup> át./cm<sup>2</sup>) e da evidência de que a adsorção se dá em proporção de um átomo de hidrogênio por átomo de platina<sup>7</sup>.

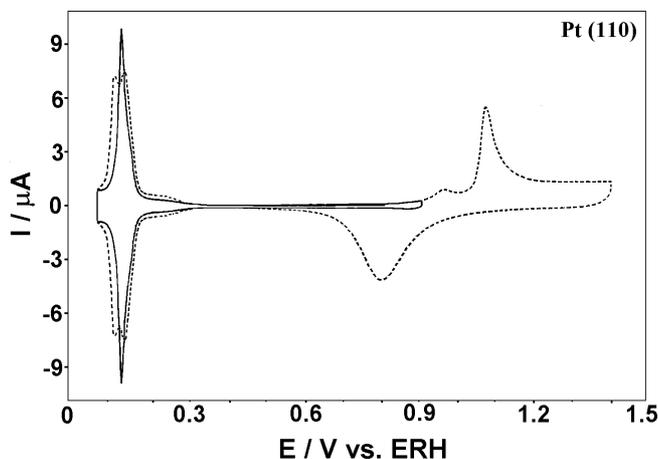
O outro pico ocorre entre 0,35 e 0,5 V, sobreposto a um pico agudo em 0,5 V. Segundo Clavilier *et al.*<sup>25,26</sup> este pico está associado à adsorção específica de sulfato, a qual é favorecida pela estrutura altamente compacta e regular da Pt(111)<sup>4</sup>. A adsorção específica deste ânion sobre platina é uma característica peculiar do plano atômico (111) e não ocorre sobre as plataformas (100) ou degraus (110).

Como reflexo direto da forte interação de Sulfato sobre a Pt(111), a adsorção de oxigênio sobre esta face é bastante dificultada e só ocorre em potenciais maiores que 1,2 V<sup>1</sup>, conforme pode-se observar na Figura 5 (curva tracejada). Em contrapartida, as faces Pt(100) e Pt(110) apresentam picos associados à adsorção das espécies oxigenadas em potenciais imediatamente maiores que 0,8 V vs. ERH, conforme é observado nos voltamogramas destas faces presentes nas Figuras 4 e 6, respectivamente.

A Pt(111) também sofre reestruturação superficial, embora de forma mais sutil que a Pt(100), após um primeiro ciclo voltamétrico do eletrodo até potenciais em que a adsorção de oxigênio é favorecida (acima de 1,2 V)<sup>1</sup>. A curva tracejada presente na Figura 5 evidencia a alteração do perfil voltamétrico desta face após a adsorção de oxigênio, principalmente o surgimento dos picos em 0,125 e 0,265 V, correspondentes à adsorção de hidrogênio sobre os defeitos superficiais formados no eletrodo<sup>16</sup>.

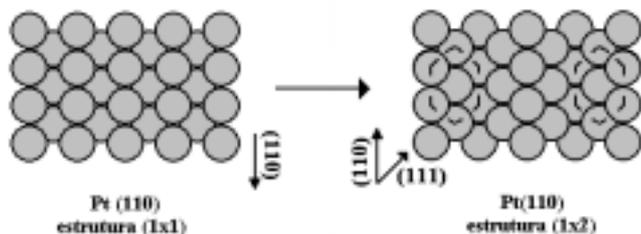
### Pt(110)

O voltamograma cíclico da Pt(110) na região de potenciais de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio é apresentado na Figura 6 (linha cheia) e possui apenas um pico intenso em 0,125 V vs. ERH, correspondente ao hidrogênio fracamente adsorvido sobre os sítios em forma de degraus, comuns a esta face<sup>12,16,27</sup> (vide Figura 3), nos quais o hidrogênio se coordena com três átomos de platina<sup>27</sup>.



**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos da Pt(110) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup>.  
(—) Entre 0,05 e 0,9 V (---) Entre 0,05 e 1,40 V vs. ERH (2<sup>o</sup> ciclo).

A Pt(110), quando colocada em condições de potencial em que a adsorção de espécies oxigenadas é favorecida (entre 0,8 e 1,45 V), sofre reconstrução superficial típica de estrutura (1x1) para (1x2) através da perda de fileiras intercaladas de átomos na direção (110)<sup>4,16,27,28</sup>. Esta transição de estrutura forma microfacetas com orientação (111) sobre o eletrodo, conforme mostra a Figura 7.



**Figura 7.** Reconstrução superficial típica, sofrida pela face (110) após um primeiro ciclo voltamétrico do eletrodo até potenciais em que a adsorção de oxigênio é favorecida.

Portanto, após tratamento térmico a Pt(110) deve ser resfriada em atmosfera de gás livre de oxigênio, para que a mesma não sofra alteração em sua estrutura original. Segundo Kolb *et al.*<sup>16</sup>, a adsorção de CO ou H<sub>2</sub> sobre o eletrodo ainda quente, evita o processo de reestruturação (1x1) → (1x2). Por outro lado, Markovic *et al.*<sup>27</sup> demonstraram que a adsorção de CO sobre Pt(110) (1x2) (resfriada em ultra alto vácuo ou atmosfera de N<sub>2</sub>), não recupera a estrutura original (1x1).

A resposta voltamétrica do eletrodo após a reestruturação superficial está na Figura 6 (linha tracejada), na qual se pode observar que ocorre um alargamento do pico em 0,125 V vs. ERH. Esta alteração no perfil voltamétrico da Pt(110) é característica da adsorção de hidrogênio sobre as microfacetas (111) formadas no eletrodo<sup>27</sup>. Se a reconstrução ocorrer de forma mais severa, gerando estruturas (1x4) ou (1x.n, n.>.4), as dimensões das microfaces (111) aumentam<sup>4</sup>, alterando ainda mais o perfil voltamétrico do eletrodo na região do pico de adsorção de hidrogênio.

A carga teórica de adsorção de uma monocamada de hidrogênio sobre a Pt(110) com estrutura (1x1) é igual a 147 μC cm<sup>-2</sup> (valor correspondente à adsorção de um átomo de hidrogênio por átomo de platina, sobre uma superfície com 9,2 x 10<sup>14</sup> át./cm<sup>2</sup>), levando-se em conta apenas a primeira camada superficial de átomos do eletrodo<sup>27</sup>. Entretanto, Kolb *et al.*<sup>16</sup> encontraram um valor de carga de adsorção de hidrogênio igual a 280 μC cm<sup>-2</sup> sobre Pt(110) após resfriamento em atmosfera de CO, evidenciando que o hidrogênio interage também com a segunda camada de átomos de platina exposta na superfície do eletrodo.

Os valores de cargas de adsorção de hidrogênio sobre Pt(110) citados acima, correspondem à estrutura não reconstruída (1x1), portanto, outros valores correspondentes a estruturas reconstruídas (1.x.n, n.>.1) desta face podem ser encontrados na literatura.

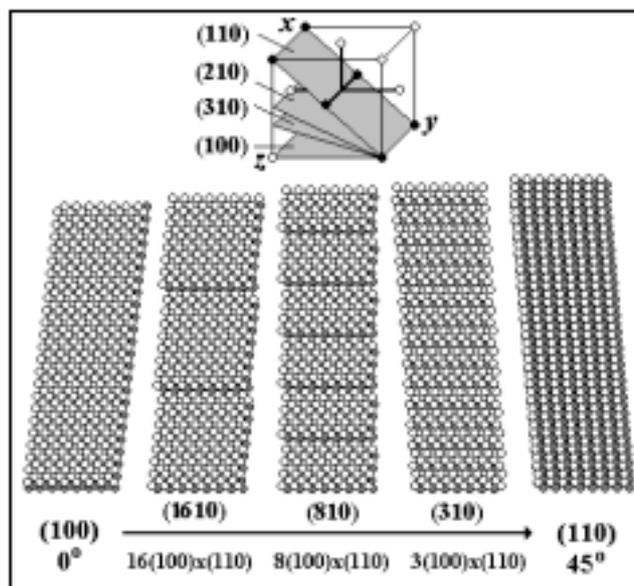
## FACES DE ALTOS ÍNDICES DE MILLER

As faces de altos índices de Miller, conhecidas no sistema cúbico de face centrada como faces escalonadas ou “stepped faces”, são planos intermediários às faces (100), (111) e (110) que apresentam como característica comum a existência de degraus monoatômicos entre as plataformas formadas pelos planos atômicos de baixos índices de Miller<sup>1,5,10,22,29</sup>.

Logo, quando conhecidos os perfis voltamétricos de adsorção-dessorção de hidrogênio sobre as faces Pt(100), Pt(111) e Pt(110), é possível estabelecer as contribuições des-

tes nos voltamogramas cíclicos dos planos atômicos de altos índices de Miller, uma vez que existe uma estreita relação entre a estrutura microscópica de eletrodos monocristalinos e os processos eletroquímicos que ocorrem em sua superfície<sup>1,4</sup>.

A Figura 8 mostra o modelo de esferas rígidas de um grupo de faces de altos índices de Miller pertencentes a uma mesma zona cristalina (não necessariamente paralelas entre si, mas paralelas a um eixo comum<sup>5</sup>) no sistema cúbico de face centrada. Estas faces são intermediárias aos planos atômicos (100) e (110). No caso da platina, algumas das faces que fazem parte deste grupo são: Pt(16,1,0), Pt(8,1,0) e Pt(3,1,0)<sup>5,22</sup>, as quais são exemplificadas na Figura 8.



**Figura 8.** Modelos de esferas rígidas das faces de altos índices de Miller, pertencentes a uma mesma zona cristalina e intermediárias aos planos (100) e (110) em um cristal do sistema cúbico de face centrada. (\*) O grau de inclinação das faces é relativo ao plano (100).

Neste grupo, a dimensão das plataformas (100) é cada vez menor de acordo com o aumento gradativo de degraus com orientação (110)<sup>5</sup>. Como pode ser visto na Figura 8, o número de degraus (110) aumenta com o acréscimo do grau de inclinação da face em relação ao plano atômico (100). A resposta voltamétrica deste aumento do número de degraus pode ser observada na Figura 9, na qual estão os voltamogramas cíclicos (varreduras anódicas) das faces Pt(100), Pt(310) e Pt(110).

Os voltamogramas cíclicos da Figura 9 evidenciam as alterações nos perfis voltamétricos de dessorção de hidrogênio das faces entre a Pt(100) e a Pt(110), principalmente a diminuição drástica do pico intenso em 0,37 V e o aumento do pico em 0,125 V, relacionados à redução da dimensão das plataformas (100)<sup>1,8-11</sup> e ao aumento do número de degraus (110)<sup>12</sup>, respectivamente. A 45° da Pt(100) tem-se a orientação (110), a qual deixa de apresentar contribuição das plataformas (100) em sua superfície (vide Figura 8). O perfil voltamétrico desta face é apenas um pico intenso em 0,125 V vs. ERH, correspondente à dessorção de hidrogênio dos degraus comuns à Pt(110)<sup>12,16,27</sup>.

Nas Figuras 10 e 11 estão presentes outros dois grupos de faces que pertencem a uma mesma zona cristalina no sistema cúbico de face centrada. A primeira mostra as faces intermediárias aos planos atômicos (100) e (111), na qual se observa o acréscimo do número de degraus com orientação (111) e a consequente diminuição do tamanho das plataformas (100) na superfície do eletrodo, com o aumento do grau de inclinação em relação à face (100).

As faces de platina exemplificadas na Figura 10 (intermediárias aos planos (100) e (111)) são: Pt(17,1,1), Pt(911) e Pt(511), as quais apresentam como característica comum a combinação entre plataformas (100) e degraus (111) em sua superfície<sup>1,5,22</sup>. Quando a inclinação da face alcança 45° em relação à Pt(100), as plataformas (100) deixam de existir sobre o eletrodo e dão lugar somente à orientação (111) (vide Figura 10). A Pt(111) apresenta empacotamento hexagonal e corresponde a uma superfície altamente compacta<sup>1,16</sup>.

O próximo grupo, apresentado na Figura 11, mostra os planos cristalinos intermediários às faces (111) e (110), os quais apresentam em comum a contribuição de plataformas com orientação (111) e degraus também com orientação (111) em sua superfície<sup>1,5,22,30</sup>. As faces de platina exemplificadas na Figura 11 são: Pt(111), Pt(554), Pt(332) e Pt(221) e Pt(110). Nelas podemos observar um acréscimo gradativo do número de degraus, com o aumento do grau de inclinação em relação à Pt(100).

Os perfis voltamétricos de dessorção de hidrogênio (varreduras anódicas) deste grupo de faces são dados na Figura 12 e mostram principalmente o surgimento do pico em 0,125 V e o decréscimo do pico entre 0,35 e 0,50 V, os quais correspondem aos processos de dessorção de hidrogênio das microfaces (111)

que surgem como degraus sobre o eletrodo<sup>10,27</sup> e adsorção de sulfato sobre as plataformas (111)<sup>25,26</sup>, respectivamente.

Quando a face em questão está a 90° do plano (100), esta deixa de apresentar contribuição das plataformas (111) (vide Figura 11). Seu perfil voltamétrico, portanto, deixa de apresentar o pico de adsorção específica de sulfato e passa a mostrar apenas um pico intenso em 0,125 V vs. ERH, correspondente ao processo de dessorção de hidrogênio dos degraus característicos da Pt(110)<sup>12,16,27</sup>.

## CONCLUSÕES

Em eletrodos monocristalinos de platina, pode-se observar que os perfis voltamétricos na região de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio apresentam uma estreita relação com a estrutura atômica superficial. O conhecimento dos voltamogramas cíclicos das faces de baixos índices de Miller favorece a determinação das contribuições destas no perfil voltamétrico das faces de altos índices de Miller, intermediárias aos planos (100), (111) e (110) no sistema cúbico de face centrada.

Os diferentes arranjos atômicos em cada orientação cristalográfica apresentam distintas energias de interação com o

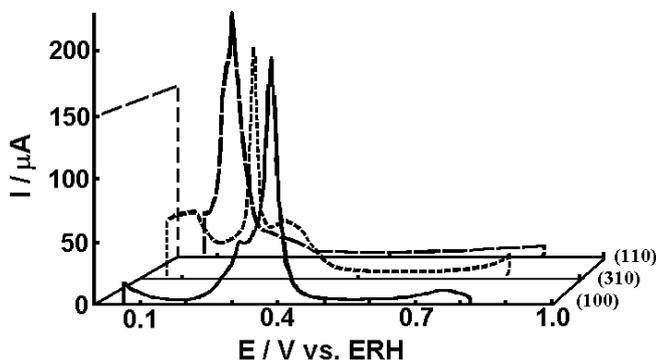


Figura 9. Voltamogramas cíclicos (varreduras anódicas) das faces Pt(100), Pt(310) e Pt(110) na região de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio, em  $H_2SO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$  a 50  $mV s^{-1}$ , 10.

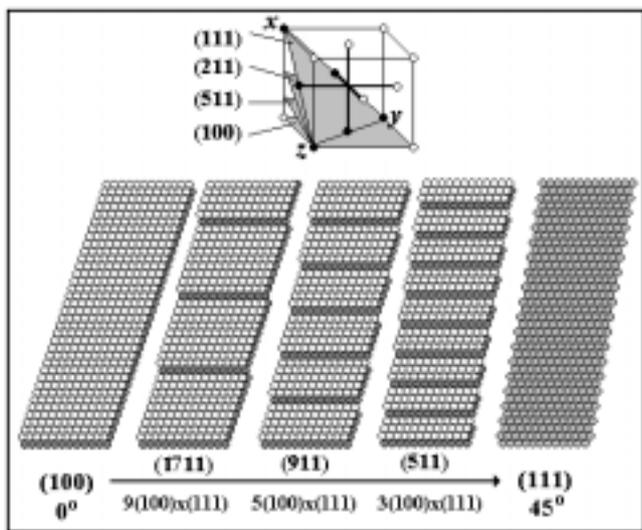


Figura 10. Modelos de esferas rígidas das faces de altos índices de Miller, intermediárias aos planos atômicos (100) e (111) em uma mesma zona cristalina, para um cristal do sistema cúbico de face centrada. (\*) O grau de inclinação das faces é relativo ao plano (100).

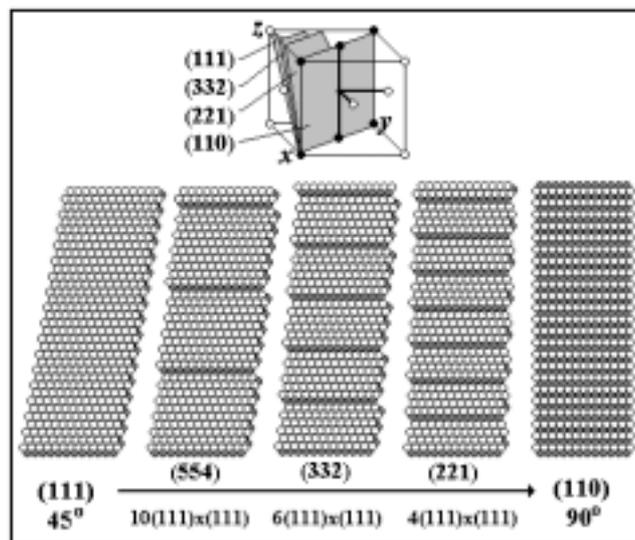


Figura 11. Modelos de esferas rígidas das faces de altos índices de Miller, pertencentes à mesma zona cristalina e intermediárias às faces (111) e (110) no sistema cúbico de face centrada. (\*) O grau de inclinação das faces é relativo ao plano (100).

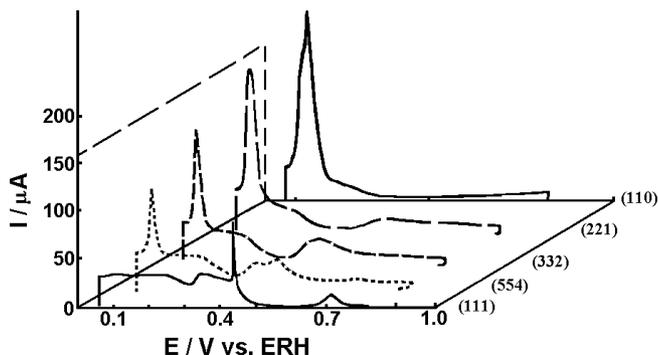


Figura 12. Voltamogramas cíclicos (varreduras anódicas) das faces de altos índices de Miller intermediárias aos planos cristalinos Pt(111) e Pt(110), em  $H_2SO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$  a 50  $mV s^{-1}$ .

hidrogênio, permitindo portanto, a correlação entre estas propriedades eletroquímicas e a estrutura atômica superficial do eletrodo, o que é de grande importância em estudos de processos eletródicos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de Mestrado concedida, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro e ao Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos - USP, pela infra-estrutura oferecida.

#### REFERÊNCIAS

1. Feliu, J. M.; Rodes, A.; Orts, J. M.; Clavilier, J.; *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 1575.
2. Vielstich, W.; *Fuel Cell*; Wiley; New York, 1970.
3. D'Agostino, A. T.; Ross, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *189*, 371.
4. Kolb, D. M.; *Prog. Surf. Sci.* **1996**, *51*, 109.
5. Hamelin, A. In *Moderns Aspects of Electrochemistry*; Bockris, J. O. M. et al., Eds.; Plenum Press; New York, 1985; p1.
6. Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205.
7. Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 211.
8. Clavilier, J.; Armand, D.; Wu, B. L.; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 159.
9. Clavilier, J.; Armand, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 187.
10. Clavilier, J.; Armand, D.; Sun, S. G.; Petit, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *205*, 267.
11. Rodes, A.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *338*, 317.
12. Gómez, R.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *354*, 189.
13. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, E.; *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *40*, 178.
14. Tersoff, J.; Hamann, D. R.; *Phys. Rev. B.* **1984**, *31*, 805.
15. Kolb, D. M.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2387.
16. Kibler, L. A.; Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D. M.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *484*, 73.
17. Kolb, D. M.; Ullmann, R.; Ziegler, J. C.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2751.
18. Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Sharp, B. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *43*, 9.
19. Perez, J.; Villulas, H. M.; Gonzalez, E. R.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 555.
20. Dall'Antonia, L. H.; Perez, J.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 760.
21. Radmilovic, V.; Gasteiger, H. A.; Ross Junior, P. N.; *J. Catal.* **1995**, *154*, 98.
22. Furuya, N.; Shibata, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 85.
23. Furuya, N.; Ichinose, M.; Shibata, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460*, 251.
24. Zinola, C. F.; Arvia, A. J.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2267.
25. Feliu, J. M.; Orts, J. M.; Gómez, R.; Aldaz, A.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 265.
26. Orts, J. M.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1519.
27. Markovic, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N.; *Surf. Sci.* **1997**, *384*, 805.
28. Speller, S.; Kuntze, J.; Rauch, T.; Bömermann, J.; Huck, M.; Aschoff, M.; Heiland, W.; *Surf. Sci.* **1996**, *366*, 251.
29. Silva, F.; Martins, A.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 919.
30. Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Van Santen, R. A.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *487*, 37.